



LUCAS VIEIRA DE SOUZA

CAPTURA DE CO₂ ATRAVÉS DA UTILIZAÇÃO DE ÓXIDOS METÁLICOS MISTOS DERIVADOS DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES, HDL-CO₃ MgAl.

Rio de Janeiro

2023

Captura de CO₂ através da utilização de óxidos metálicos mistos derivados dos hidróxidos duplos lamelares, HDL-CO₃ MgAl.

Lucas Vieira de Souza

Trabalho de conclusão de curso submetido ao corpo docente do Instituto de Química, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de bacharel em Químico com Atribuições tecnológicas.

Orientadoras: Luiza Cristina de Moura e Jussara Lopes de Miranda

Rio de Janeiro

Junho de 2023

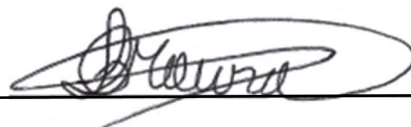
Folha de aprovação

Lucas Vieira de Souza

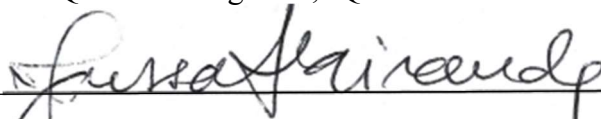
Captura de CO₂ através da utilização de óxidos metálicos mistos derivados dos hidróxidos duplos lamelares, HDL-CO₃ MgAl.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito à obtenção do título de bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas.

Aprovado em 16 de junho de 2023.



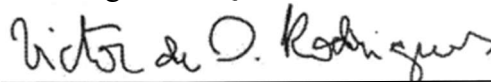
Luiza Cristina de Moura, doutora em Química Inorgânica, IQ/UFRJ.



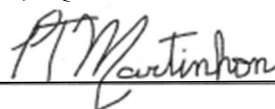
Jussara Lopes de Miranda, doutora em Química, IQ/UFRJ.



Elizabeth Roditi Lachter, doutora em Química Orgânica, IQ/UFRJ.



Victor de Oliveira Rodrigues, doutor em Ciências, IQ/UFRJ.



Priscila Tamiasso Martinhon, doutora em Físico-Química, IQ/UFRJ.

Rio de Janeiro

2023

Dedico este trabalho à minha família
e aos meus amigos que tornaram isto possível.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Rosani e Francisco, e minha avó Júlia pelo apoio irrestrito que depositaram em mim durante toda a minha vida.

A todos meus amigos, em especial à Carol, Gabriela, Guilherme, Leandro, Malu e Maria Clara.

À Suzane Oliveira, nossa incrível pós-doutoranda do Laboratório de Catálise e Química Ambiental, Instituto de Química (LACQUA) pela amizade, orientação e apoio.

Às minhas orientadoras Luiza e Jussara pela atenção e direcionamento.

Às mestras do grupo LACQUA Gabriela e Tatiana pelo treinamento nos equipamentos de análise para difração de raios-X e análise termogravimétrica.

Ao Rodrigo Bonfim pelo treinamento para análises de área superficial específica.

À coordenadora do curso de Química com Atribuições Tecnológicas Rosane San Gil e à secretária de graduação Sônia Bulhões.

Aos técnicos do Laboratório de Multiusuários do Instituto de Química pelas análises de Infravermelho.

Ao Laboratório de Tecnologia de Hidrogênio (LABTECH) pelas análises de difração raios X e por todo o carinho.

Ao Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos, Biomassa e Catálise (LARHCO) pelas análises termogravimétricas e por todo o carinho.

Ao Laboratório de Investigação de Estrutura Química e Nanotecnologia (INTERLAB) pelas análises de área superficial específica.

Ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) pelos recursos e suporte ao desenvolvimento e apresentação deste projeto à comunidade.

Odiei as palavras e as amei, e espero tê-las usado direito.

- *Liesel Meminger, A Menina que Roubava Livros*

RESUMO

SOUZA, Lucas Vieira de. **Captura de CO₂ através da utilização de óxidos metálicos mistos derivados dos hidróxidos duplos lamelares, HDL-CO₃ MgAl.** MOURA, Luiza Cristina de; MIRANDA, Jussara Lopes de, p.70. Trabalho de Conclusão de Curso, bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas - Laboratório de Catálise e Química Ambiental, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

O Aquecimento Global é causado pelo aumento de emissões de gases do efeito estufa, provocando diversas consequências como por exemplo as mudanças climáticas. Com isso, formas de combater este cenário vêm sendo estudadas e uma que se provou fundamental é a Captura de CO₂, sendo a captura por adsorção o enfoque deste trabalho. Para a adsorção ser eficiente o material analisado precisa possuir alta área superficial, estabilidade química e térmica e regenerabilidade, sendo dois exemplos os hidróxidos duplos lamelares (HDL) e os óxidos metálicos mistos (OMM). Os HDL e seus OMM são materiais que apresentam estabilidade térmica, alta área superficial e capacidade de reutilização, fácil e barata produção, além de ter seletividade ao CO₂ frente a outros gases da nossa atmosfera, sendo essas propriedades fundamentais para sua aplicação na captura de CO₂. Este trabalho tem como objetivo estudar diversos parâmetros de síntese dos HDL e OMM e seus efeitos na captura de CO₂ desses materiais. Foram realizadas sínteses de HDL-CO₃ MgAl pelo método de coprecipitação, com temperatura de 76°C e a ambiente, nas razões molares Mg/Al de 2 e 3 com e sem controle de pH. A calcinação dos HDL foi realizada nas temperaturas de 400, 450 e 500°C, sendo todos os materiais obtidos analisados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR, Fourier-transform Infrared), análise termogravimétrica (ATG). Os resultados obtidos demonstraram os efeitos causados pela variação dos parâmetros de síntese na estrutura dos materiais, sendo os HDL obtidos sob temperatura de 76°C, pH 10 e razão molar igual a 2 detentor dos melhores resultados de cristalinidade, apresentado pelo seu maior valor de tamanho de cristalito 160 Å. Também foi possível constatar o surgimento de modos vibracionais característicos da hidrotalcita e etapas de decomposição característica das hidrotalcitas em todos os HDL produzidos independente da condição utilizada. Após a calcinação dos HDL, observou-se colapso da estrutura lamelar da hidrotalcita em todas as temperaturas estudadas pelo desaparecimento das fases da hidrotalcita e o surgimento da periclase nos difratogramas, junto ao desaparecimento dos modos vibracionais referentes a matriz do HDL, devido a formação do OMM. As áreas superficiais destes materiais foram calculadas e apresentaram uma relação direta com a cristalinidade do material, sendo inversamente proporcional ao grau de organização do sólido. Com os materiais caracterizados, realizamos as análises de adsorção de CO₂ no HDL-CO₃ Mg₂Al obtido a 76°C e sem controle de pH, assim como com seu óxido misto de Mg₂Al após sua calcinação a 450°C. Neste ensaio, vemos uma capacidade de adsorção de CO₂ muito superior para o óxido misto devido a sua maior área superficial quando comparado ao seu HDL predecessor. Assim, este trabalho apresentou a otimização de parâmetros de síntese importantes na síntese desses materiais e seu comportamento na captura de CO₂, que demonstrou um ótimo desempenho para sua aplicação neste intuito.

Palavras-Chave: hidrotalcita; HDL; OMM; CO₂; captura.

ABSTRACT

SOUZA, Lucas Vieira de. **Capture of CO₂ employing mixed metallic oxides derivatives from double-layered hydroxides, HDL-CO₃ MgAl.** MOURA, Luiza Cristina de; MIRANDA, Jussara Lopes de, p.70. Monograph, bachelor in Chemistry with Technological Attributions - Laboratory of Catalysis and Environmental Chemistry, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

The global warming is provoked by the increase of greenhouse gases emissions, causing several consequences like the climate change. Therefore, several ways to deal with this scenario have been studied and one option that proved important is Carbon Capture, and adsorption is its preliminary study. The materials employed for adsorption should have high surface area, chemical and thermal stability and regenerability. The layered double hydroxides (LDH) and their mixed metallic oxide derivatives (MMO) present these favorable properties needed for CO₂ adsorption. This work aim to study and analyze the effect of several conditions of synthesis of LDH and MMO for CO₂ capture. The LDH-CO₃ MgAl compounds were synthesized by the coprecipitation method, at 76°C and room temperature, at the 2 and 3 molar ratios with and without pH kept constant. The LDH calcination was made at 400, 450 and 500°C, with all materials characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR, Fourier-transform Infrared), thermogravimetric analyze (TGA). The results acquired showed the effects caused by the use of different parameters, being the LDH synthesized at 76°C, pH 10 and molar ratio 2 with better results of crystallinity, with the highest value of particle size (160 Å). It Was also possible to observe the appearance of vibrational modes and steps of decomposition characteristic of the hydrotalcite on every LDH produced. After LDH calcination, the lamellar structure of the hydrotalcite collapsed at all studied temperatures. This behavior was observed by the disappearance of the hydrotalcite phases and the formation of periclase phases at the diffractograms, together with disappearance of vibrational modes belonging to the LDH matrix due to the MMO formation. The surface area of these materials was calculated and presented a direct relation with the solid crystallinity, being inversely proportional to their degree of organization. After all materials being characterized, CO₂ adsorption tests were done with LDH-CO₃ Mg₂Al obtained at 76°C and without pH control together with their MMO Mg₂Al produced at 450°C. In this assay, the CO₂ capacity for de MMO was 6-fold superior compared to its predecessor LDH due to the greater surface area of the former. This project presented the optimization of important synthesis parameters on production of these material and their behavior towards CO₂ capture, that showed a good performance to their employment as adsorbent for separation and storage of CO₂.

Keywords: hydrotalcite; LDH; mixed metallic oxide; CO₂ capture.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ação do Efeito Estufa no planeta.....	13
Figura 2. Emissões de CO ₂ por uso de terra no Brasil.	14
Figura 3. Emissões de CO ₂ por atividade econômica no Brasil.	15
Figura 4. Linha do tempo das conferências do clima até dias atuais.....	18
Figura 5. Esquema das tecnologias de captura de CO ₂	19
Figura 6. Representação da estrutura dos HDL.....	25
Figura 7. Interação ácido-base entre HDL e o CO ₂	27
Figura 8. Formação dos OMM.	29
Figura 9. Fluxograma do método de sínteses realizadas em pH > 14.	34
Figura 10. Esquema do método de sínteses realizadas em pH = 8,5 e 10.	35
Figura 11. Difrátogramas dos HDL-CO ₃ , Mg ₂ Al e Mg ₃ Al, em pH > 14.....	38
Figura 12. Difrátogramas da hidrotalcita (ICSD 81963) e dos HDL-CO ₃ sintetizados .	39
Figura 13. Difrátogramas do MgO e dos OMM Mg ₂ Al.....	41
Figura 14. Difrátogramas do MgO e dos OMM Mg ₃ Al.....	42
Figura 15. Isotermas de Adsorção de N ₂ a -77K dos OMM MgAl.....	44
Figura 16. Imagens de MEV do HDL-CO ₃ Mg ₂ Al e OMM Mg ₂ Al - 450°C.....	46
Figura 17. Espectros de infravermelho dos HDL-CO ₃ MgAl.....	47
Figura 18. Espectros de infravermelho dos OMM.	48
Figura 19. Análise Termogravimétrica dos HDL-CO ₃	49
Figura 20. Análise Termogravimétrica dos HDL-CO ₃ : a) Mg ₃ Al/76°C; b) Mg ₃ Al/TA	49
Figura 21. Análise Termogravimétrica do OMM Mg ₂ Al/450°C.	50
Figura 22. Difrátogramas dos HDL obtidos em pH 8,5.....	51
Figura 23. Difrátogramas dos HDL obtidos em pH 10.	52
Figura 24. Difrátograma dos OMM obtidos em pH 8,5 e 10.	54
Figura 25. Isotermas de Adsorção de N ₂ a -77K dos OMM Mg ₂ Al em pH 8,5 e 10.	55
Figura 26. Espectrogramas dos HDL-CO ₃ MgAl em pH 8,5.	56
Figura 27. Espectrogramas dos HDL-CO ₃ MgAl em pH 10.....	57
Figura 28. Espectrogramas dos OMM MgAl em pH 8,5 e 10.....	58
Figura 29. Análise Termogravimétrica dos HDL-CO ₃ Mg ₂ Al obtidos em pH 8,5.....	58
Figura 30. Análise Termogravimétrica dos HDL-CO ₃ Mg ₂ Al obtidos em pH 10.....	59
Figura 31. Isotermas de Adsorção do HDL-CO ₃ Mg ₂ Al.....	60
Figura 32. Isoterma de adsorção de CO ₂ do OMM Mg ₂ Al.	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Emissões de GEE mundiais.	15
Tabela 2. Resultados de adsorção de CO ₂ encontrados na literatura.....	30
Tabela 3. Comparativo entre os ânions utilizados na adsorção de CO ₂	32
Tabela 4. Identificação dos HDL-CO ₃ obtidos em pH > 14.....	35
Tabela 5. Identificação dos HDL obtidos em pH = 8,5 e 10.	36
Tabela 6. Posição dos picos e seus respectivos hkl obtidos dos HDL e da Hidrotalcita.	39
Tabela 7. Tamanhos de cristalito dos HDL Mg ₂ Al-CO ₃ e Mg ₃ Al-CO ₃	40
Tabela 8. Dados dos difratogramas dos OMM com a Periclase.....	41
Tabela 9. Valores calculados de tamanho de cristalito para os OMM- Mg _x Al.....	43
Tabela 10. Área superficial específica dos OMM MgAl.....	45
Tabela 11. Bandas de absorção dos HDL-CO ₃ MgAl e suas respectivas atribuições.	47
Tabela 12. % perdas de massa obtidos dos termogramas dos HDL-CO ₃ MgAl	49
Tabela 13. Comparação da posição dos picos para o HDL com a Hidrotalcita.	52
Tabela 14. Tamanho de cristalito dos HDL obtidos em pH 8,5 e 10.	53
Tabela 15. Comparativo do tamanho de cristalito dos OMM entre diferentes pH.....	54
Tabela 16. Área superficial específica dos OMM Mg ₂ Al	56
Tabela 17. Performance do OMM Mg ₂ Al/450°C na captura de CO ₂	61

SUMÁRIO

1. Introdução.....	13
2. Fundamentação Teórica	17
2.1 As Convenções do Clima e o Acordo de Paris	17
2.2 Captura e Estocagem de Carbono - CCS	18
2.2.1 Pós-Combustão	20
2.2.2 Pré-Combustão	20
2.2.3 Oxi-combustão	21
2.2.4 <i>Looping</i> Químico	21
2.3- Processos de Captura de CO ₂	22
2.3.1 Adsorção	22
2.3.2 Absorção	23
2.3.3 Criogenia.....	23
2.4. Importância da Captura de CO ₂ para a ANP.....	24
2.5. Hidróxidos Duplos Lamelares.....	25
2.6 Óxidos Metálicos Mistos (OMM).....	28
2.6.1 Óxidos Metálicos Mistos para a Captura de CO ₂	29
3. Objetivos	33
4. Metodologia	33
4.1 Síntese dos HDL Mg _x Al-CO ₃ , x= 2 e 3	33
4.1.1 pH não controlado (>14).....	34
4.1.2 pH= 8,5 e 10.	35
4.2 Obtenção dos OMM.	36
4.3 Caracterização dos HDL e dos OMM.	36
4.3.1 Difração de Raios X.	36
4.3.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	36
4.3.3 Análise Termogravimétrica.	37
4.3.4 Área Superficial Específica.	37
4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura	37
4.4 Teste de adsorção de CO ₂	37
5. Resultados e discussões.....	38
5.1 pH não controlado.....	38
5.2 pH controlado.	51
5.3 Adsorção de CO ₂	59

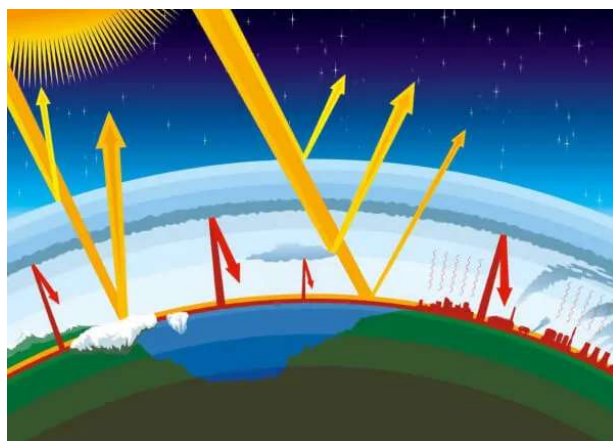
6. Conclusão	61
7. Projeções Futuras	62
8. Trabalhos Apresentados	62
Referências	64

1. INTRODUÇÃO

A primeira Revolução Industrial, iniciada no século XVIII inseriu diversas mudanças na sociedade da época, trazendo inovações para a produção industrial, energética e científica, promovendo transformações que ocorreram com o passar dos séculos, moldando o mundo que vivemos hoje. Apesar das vantagens que essas inovações proporcionaram à sociedade, suas consequências trazem ônus ao meio ambiente, sendo uma delas o aumento das emissões de gases estufa devido à crescente demanda energética (MIRANDA, 2018).

O aumento do consumo de energia, principalmente proveniente de combustíveis fósseis, proporcionou o aumento da concentração de gases do efeito estufa (GEE) na atmosfera, oriundos de ações antropogênicas. Contudo, ações como queimadas, mal gerenciamento de resíduos e outras atividades, também têm causado o aumento das emissões de GEE, intensificando o efeito estufa e provocando o aquecimento global. O efeito estufa é um fenômeno natural, responsável por manter a temperatura do planeta em equilíbrio e em níveis propícios à vida como conhecemos. Parte da radiação solar recebida é absorvida por nossa atmosfera devido a presença de gases capazes de absorver a radiação infravermelha, sendo o mais comum o CO_2 , conforme apresentado na Figura 1 (ABREU, 2016).

Figura 1. Ação do Efeito Estufa no planeta



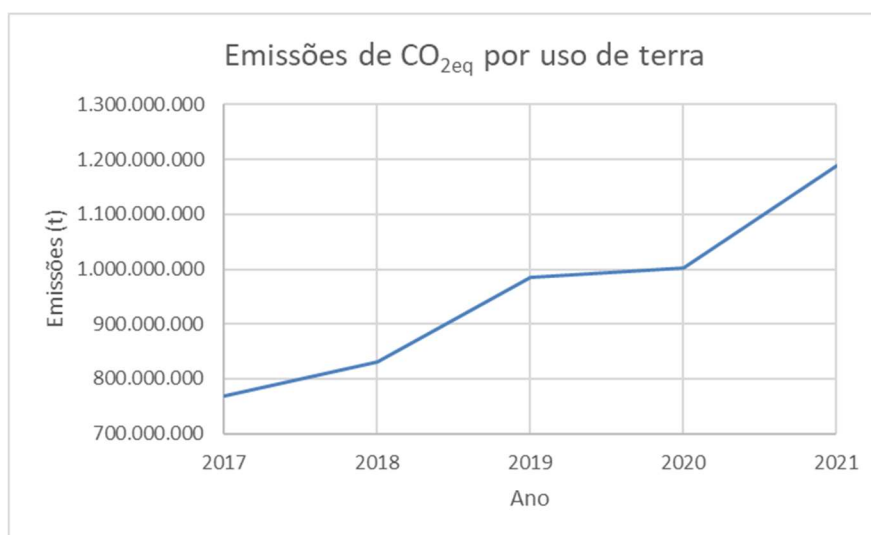
Fonte: Adaptado de Brasil Escola, 2022.

Devido ao aumento das emissões de GEE, a atmosfera terrestre está absorvendo mais calor do que deveria naturalmente, levando ao aumento da temperatura global e causando diversas consequências como o aumento do nível dos oceanos e mudanças climáticas. Os principais GEE emitidos pelo homem são o CO_2 , CH_4 e N_2O , em destaque

ao CO₂, por este ser liberado e estar presente em maior quantidade na atmosfera. (Tuckett, 2019)

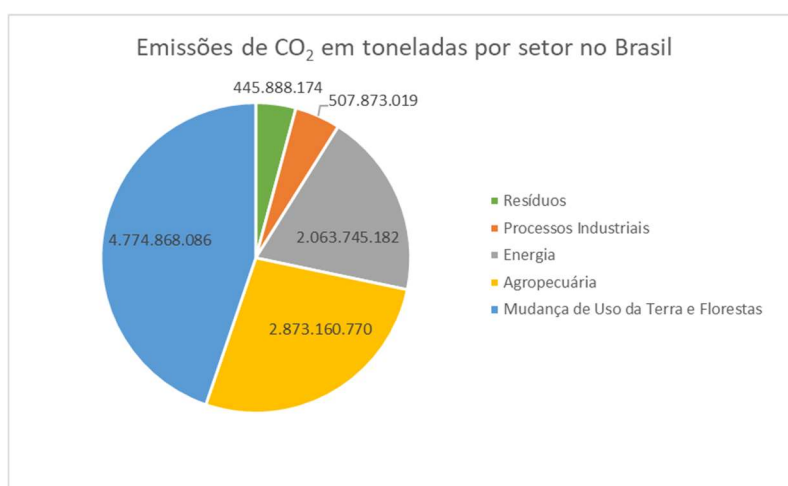
O Sistema de Estimativa de Emissão de Gases de Efeito Estufa (SEEG) avalia e quantifica as emissões de gases do efeito estufa no âmbito nacional, com base nos seguintes indicadores: energia, processos industriais, agropecuária, resíduos e mudança do uso da terra e florestas. Entre esses indicadores analisados, o Brasil possui uma grande participação nas emissões de GEE decorrentes do uso da terra e florestas, graças a forte atividade agropecuária e madeireira, apresentando um aumento das emissões de CO₂ de 768 milhões toneladas em 2017 para 1,188 bilhões de toneladas em 2021, conforme apresentado na Figura 2. (SEEG, 2021)

Figura 2. Emissões de CO₂ por uso de terra no Brasil.



Fonte: SEEG Brasil, 2021.

O uso da terra é o principal emissor de GEE no Brasil, contudo outros setores contribuem de maneira significativa conforme apresentado no gráfico abaixo (Figura 3). Vemos que a agropecuária vem logo em seguida devido a intensa atividade econômica do nosso país no setor secundário (SEEG, 2021).

Figura 3. Emissões de CO₂ por atividade econômica no Brasil.

Fonte: SEEG, 2021.

No contexto internacional, existem diversas agências monitorando as emissões globais de GEE que apresentam relatórios periódicos para órgãos intergovernamentais. Na Tabela 1 são apresentados os dados de GEE emitidos nos anos de 2019 e 2021 obtidos pela Agência Internacional de Energia (do inglês IEA - *International Energy Agency*).

Tabela 1. Emissões de GEE mundiais.

Anos	Emissões CO ₂ (Mt. CO _{2eq})	Emissões de CH ₄ (Mt. CO _{2eq})	Emissões de NO ₂ (Mt. CO _{2eq})	Emissões GEE totais (Mt.CO _{2eq})
2019	36.077	4.115	271	40.463
2020	34.221	3.893	253	38.367
2021	36.257	4.031	268	40.556

Fonte: IEA, 2022

De forma a combater o aquecimento global, uma das alternativas é o emprego de tecnologias de captura de GEE. Esses gases podem ser capturados de várias maneiras, entre elas a adsorção, processo que é realizado por meio de sorventes sólidos ou membranas. Dependendo do tipo de interação entre o adsorvente e o adsorvato, a adsorção pode ser classificada como física ou química (TEIXEIRA *et al.*, 2001; MIRANDA *et al.*, 2018). A adsorção física é causada por interações fracas, podendo ser um processo lento ou rápido e com a formação de multicamadas de adsorvato na superfície. Além disso, a

camada adsorvente pode ser removida causando pouca ou nenhuma alteração na estrutura do adsorvente. Na adsorção química, por outro lado, as interações são mais fortes levando a formação de ligações químicas entre o adsorvente e o adsorvato, propiciando alterações na superfície do adsorvente. (SINGH *et al.*, 2020).

Com isso, diversos materiais adsorventes para a captura de GEE vem sendo amplamente estudados, por exemplo as zeólitas, carvão ativado, estruturas metalorgânicas (do inglês MOF, *Metal-organic frameworks*), os hidróxidos duplos lamelares (HDL) e óxidos metálicos mistos (OMM). Esses materiais adsorventes são dotados de características específicas bastante atraentes para esta aplicação como estabilidade térmica e mecânica, capacidade de regeneração, alta área superficial e alta cinética de adsorção e dessorção (MIRANDA *et al.*, 2018).

Os HDL são compostos lamelares semelhantes às hidrotalcitas e são formados por cátions di e trivalentes em coordenação octaédrica com ânions hidroxila dispostos em folhas e intercalados por ânions e água. O método mais utilizado para produção dos HDL é o de coprecipitação (REICHLE, 1986).

Os HDL possuem propriedades fundamentais para aplicação na adsorção, possuindo grande potencial para a captura de CO₂, onde além de sua estabilidade térmica, alta área superficial e capacidade de reutilização, esses materiais são obtidos por um método simples e barato, somados a uma seletividade ao CO₂ frente a outros GEE. (SAKR, 2021; PULLUMBI, 2021).

Devido sua estabilidade térmica, esses materiais começam a se decompor em temperaturas a partir de 400 °C, levando a formação de um óxido metálico misto (OMM) (CAVANI, 1991; LÉON, 2010). Os OMM são obtidos a partir da calcinação dos HDL, formados da destruição de sua estrutura lamelar devido a eliminação da hidroxila e dos componentes presentes no seu espaço interlamelar. Sua nova estrutura mantém as propriedades do seu HDL precursor, no entanto, trazendo o aumento da área superficial e da estabilidade térmica (atingindo temperaturas superiores a 400 °C) (RAMIREZ-MORENO, 2014), sendo um outro material com grande potencial de aplicação para a captura de carbono.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 AS CONVENÇÕES DO CLIMA E O ACORDO DE PARIS

O aquecimento global tem atraído foco internacional desde a segunda metade do século XX, sendo o foco principal de debate pela primeira vez em contexto internacional em 1972 na Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente em Estocolmo (NØRGAARD, 2020). Desde então, países têm se reunido para debater a progressão dos efeitos do aquecimento global e linhas de ação na sua contenção, apresentando na Eco-92 (1992) no Rio de Janeiro à Agenda 21 contendo um plano de atividades para a proteção dos recursos naturais (NOVAES, 1992).

A partir da Eco-92, a Agenda 21 começa a ser instaurada nas políticas dos países signatários da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima, entretanto, novas conferências continuaram sendo realizadas para debater e estabelecer metas, além de apresentar a progressão das emissões de GEE a partir dos relatórios anuais do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas. Neste período, destaca-se a COP-3 (JAPÃO, 1997), conhecida pela elaboração e ratificação do Protocolo de Quioto em que estabelece a redução das emissões de gases do efeito estufa em no mínimo 5% em relação às emissões de 1990 no período de 2008 a 2012 (ONU, 1998).

O Protocolo de Quioto foi o primeiro dos acordos a implementar um calendário de metas para redução de emissões, com data de validade até 31 de dezembro de 2012. Sendo assim um novo acordo foi necessário para substituí-lo e expandir a questão para países em desenvolvimento, que foram isentos das metas acordadas pela COP-3. Com isso, foi realizada a COP-21 (PARIS, 2015) para apresentar e ratificar o novo acordo climático, chamado de Acordo de Paris, que estabelece a contenção do aumento da temperatura do planeta para no máximo 2 °C em relação a níveis pré-industriais até 2100, no entanto recomendando fortemente que este aumento seja de 1,5 °C de forma a reduzir drasticamente as chances de desastres naturais e mudanças climáticas (ONU, 2016).

O Acordo de Paris estabeleceu uma meta única e universal a todos os países, deixando metas de redução de GEE sob responsabilidade das próprias partes, contando que estas sejam ambiciosas e baseadas na capacidade dos Estados. O Brasil por exemplo ratificou o acordo em 2016 e apresentou como meta a redução das emissões de gases de efeito estufa em 43% até 2030 e atingir a neutralidade de carbono em 2050 (ONU, 2016).

Em 2021 ocorreu a COP26 em Glasgow (Escócia), apresentando avanços ao combate das emissões de metano com o Acordo de Metano e ao desmatamento com o

Acordo de Florestas, estabelecendo um corte de 30% nas emissões totais de CH₄ em relação a 2020 até 2030 e zerar o desmatamento até 2030, respectivamente (MODELLI, 2021). Na Figura 4 é apresentada uma linha do tempo demonstrando a construção deste assunto na comunidade internacional.

Figura 4. Linha do tempo das conferências do clima até dias atuais.



Fonte: Autoria Própria, 2021.

2.2 CAPTURA E ESTOCAGEM DE CARBONO - CCS

De forma a cumprir as metas estipuladas para o controle do aquecimento global, ações como a transição energética de fontes fósseis para fontes renováveis e a proteção das florestas têm sido amplamente promovidas para a redução das emissões de GEE, no entanto para evitar que a temperatura do planeta aumente em 2 °C antes de 2100 outras medidas precisam ser aplicadas, sendo uma delas e enfoque deste trabalho a captura de carbono.

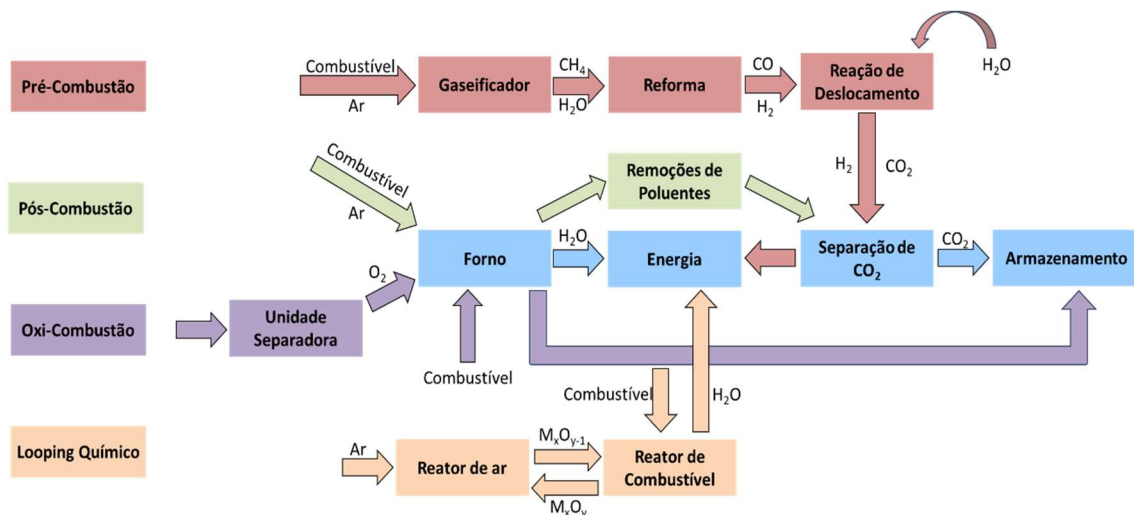
Os métodos de captura de carbono, conhecidos como Captura e Estocagem de Carbono (do inglês CCS - *Carbon Capture and Storage*) têm como objetivo separar e concentrar CO₂ oriundos de usinas de energia ou de processos industriais, transportá-los e armazená-los de uma forma segura para que não sejam liberados para a atmosfera. A estocagem do CO₂ pode ser realizada em reservatórios esgotados de petróleo e gás, em formações geológicas e em aquíferos salinos de forma a transformar o CO₂ capturado em um carbonato, permanecendo sólido e estável no subsolo (MIRANDA, 2018, DA COSTA, 2018).

Além de capturar o CO₂ com o objetivo de estocá-lo, também pode-se utilizá-lo em outros processos - conhecidos como Captura, Utilização e Armazenamento de Carbono (do inglês CCUS - *Carbon Capture, Utilization and Storage*) - visando obter produtos de maior valor agregado (SINGH, 2020). O CO₂ é utilizado para a produção de uréia,

metanol e polímeros, assim como é empregado no tratamento de água atuando em sua remineralização e controle de acidez, na conservação de alimentos e produção de refrigerantes, bem como, na aplicação direta em métodos de Recuperação Avançada de Óleo (do inglês EOR, *Enhanced Oil Recovery*). Neste método, o CO_2 é injetado em reservas de petróleo e gás de forma a aumentar a produção do poço empurrando o óleo e o gás de seus poros e aumentando sua fluidez (MIRANDA, 2018; CARPENTER, 2017).

Atualmente as tecnologias mais utilizadas para capturar o CO_2 são a Pré-Combustão, Pós-Combustão, Oxi-Combustão e o Looping Químico (Figura 5), com o objetivo de separar e purificar o gás capturado, com posterior aplicação em diversas áreas. (REGUFE, 2021; GUR, 2022; MIRANDA, 2018).

Figura 5. Esquema das tecnologias de captura de CO_2 .



Fonte: Autoria Própria, 2022

2.2.1 PÓS-COMBUSTÃO

A Pós-Combustão consiste na captura de CO₂ após a etapa de combustão, na presença do ar atmosférico (SHER, 2020; ZHAO, 2011). Como a atmosfera é uma mistura gasosa (com cerca de 78% de gás nitrogênio e 21% de gás oxigênio), outros gases são formados além de CO₂ e H₂O durante a combustão. Com isso, é necessário a realização de processos para purificar o CO₂ como a remoção de qualquer material particulado na mistura, a remoção de gases como NO_x e SO_x e a remoção de Hg. Após esses processos, o CO₂ capturado é estocado ou comercializado, enquanto o vapor d'água irá abastecer as turbinas para a produção de energia (GUR, 2022; AFZALI, 2018).

A Pós-Combustão é um processo bastante comum e utilizado mundialmente em plantas de captura (SHER, 2020). Este método possui vantagens atraentes para sua implementação como, por exemplo, ser facilmente adaptável (podendo ser aplicado a plantas já em atividade) e por possuir uma tecnologia mais madura e desenvolvida que as outras. No entanto, o CO₂ resultante estará em baixas concentrações (5 - 15%), prejudicando a eficiência do processo por lidar com o CO₂ mais diluído, tornando necessário etapas de separação e purificação (GUR, 2022; BALAT, 2009).

2.2.2 PRÉ-COMBUSTÃO

Os sistemas de captura de Pré-Combustão baseiam-se na captura de CO₂ antes da combustão, que consiste na realização da Reação de Deslocamento de Gás d'Água (do inglês WGS - Water Gas Shift), onde o combustível é submetido a altas pressões na presença de vapor de água com ar atmosférico ou oxigênio para a formação de uma mistura gasosa que consiste primariamente de CO e H₂ (gás de síntese) (SOHAIB, 2020; SCHOLE, 2013). O gás de síntese é então encaminhado para um segundo reator com vapor d'água que irá reagir com o CO para formar o CO₂ e mais H₂ (Equação 1). O CO₂ é separado da mistura e estocado ou comercializado, enquanto o H₂ será utilizado para a produção de energia (REGUFE, 2021; CARPENTER, 2017).



A Pré-Combustão tem como vantagem a produção de CO₂ em concentrações maiores (>15%) do que aquelas obtidas pelo método de Pós-Combustão e seu processo possui uma formação muito menor de poluentes, tendo também menos etapas de purificação. Contudo, é um sistema difícil de ser operado e de elevado custo, já que a sua instalação é complexa e a construção só pode ser realizada junto à usina e não permite adaptação da planta em funcionamento (REGUFE, 2021; FOLGER, 2013).

2.2.3 OXI-COMBUSTÃO

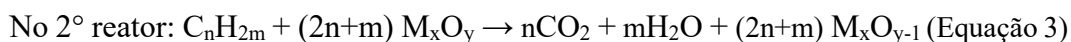
Os sistemas de captura de Oxi-combustão consistem em uma premissa semelhante à dos sistemas de Pós-Combustão, no entanto, a queima do combustível é realizada na presença de oxigênio puro ao invés do ar. Com esta substituição, muitos gases poluentes não são formados, sendo os produtos principais dessa reação CO₂ e água, gerando um gás com alto teor de pureza, enquanto o vapor d'água será usado para a produção de energia (GUR, 2022; BALAT, 2009).

A Oxi-Combustão possui algumas vantagens na sua aplicação como, por exemplo, uma alta concentração de CO₂ (> 90%) resultante da queima realizada com oxigênio puro, sendo necessário apenas a purificação desse CO₂ ao invés da sequência de etapas de retirada de contaminantes. Todavia, a obtenção do oxigênio é muito custosa devido a utilização de uma unidade de separação de ar e seu uso também acarreta a queda de eficiência da produção energética da usina (MIRANDA, 2018; REGUFE, 2021). Os sistemas de captura de Oxi-combustão consistem em uma premissa semelhante à dos sistemas de Pós-Combustão, no entanto, a queima do combustível é realizada na presença de oxigênio puro ao invés do ar.

2.2.4 LOOPING QUÍMICO

Assim como a Oxi-Combustão, o Looping Químico utiliza o oxigênio puro para a combustão, no entanto o oxigênio purificado não advém de uma usina separadora (purificação do oxigênio do ar atmosférico), este é obtido a partir de óxidos metálicos. Neste processo, um metal (ferro, níquel, cobre, entre outros) inserido no reator de ar é oxidado pelo oxigênio atmosférico, gerando um óxido deste metal (CARPENTER, 2017) (Equação 2). Posteriormente, o restante do oxigênio e dos outros gases presentes no ar, que não participam da reação, são encaminhados de volta à atmosfera. Em seguida, o óxido é encaminhado ao reator de combustível onde será reduzido a forma metálica, liberando o oxigênio para a realização da combustão (Equação 3), enquanto novamente é

encaminhado ao primeiro reator para que esse processo se repita. Após a separação da água, se obtém o CO₂ com alto grau de pureza (MIRANDA, 2018; GUR, 2022).



O *Looping* Químico apresenta a vantagem de ser mais barato que a Oxi-Combustão por não precisar de uma unidade separadora de ar, o que reduz a eficiência e aumenta os custos nas usinas que utilizam a Oxi-Combustão. Todavia, é necessário utilizar vapor d'água junto ao combustível para impedir a formação de coque no reator e reduzir a eficiência do processo. (REGUFE, 2021, GUR, 2022)

2.3 PROCESSOS DE CAPTURA DE CO₂

Como discorrido nos tópicos anteriores, existem distintas tecnologias que são empregadas nos processos de captura de CO₂, mas a captura em si pode ocorrer por meio de processos denominados artificiais e naturais, sendo eles os seguintes: adsorção, absorção, criogenia e biofixação.

2.3.1 ADSORÇÃO

A adsorção física é causada por ligações fracas, onde não há trocas de elétrons e formam-se multicamadas. Esse processo pode ser lento ou rápido, e, além disso, a camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção, o que facilita a dessorção - retirada do gás ou líquido - e a regeneração do material. De forma geral, o adsorvente sofre pouca ou nenhuma alteração. Diferente da adsorção química, onde as ligações são fortes e há troca de elétrons, levando o adsorvente a alterações. Sendo assim, a adsorção física é a mais indicada para os processos experimentais, pois permite com que diversos ciclos de adsorção sejam realizados com um mesmo material (BALAT, 2009).

A separação de gases por adsorção tem sido uma aplicação em potencial para a captura de CO₂ (ARORA, 2020; KOSTOGLU, 2017). Neste processo, o CO₂ (adsorvato) é adsorvido por um material (adsorvente) e separado dos outros gases. Com isso, o CO₂ pode ser recuperado posteriormente por meio de processos de regeneração do adsorvente que pode ocorrer por mudança de pressão, temperatura ou por corrente elétrica, os quais podem ser correlacionados com os seguintes métodos de adsorção: PSA (do inglês *Pressure Swing Adsorption*), TSA (do inglês *Temperature Swing Adsorption*)

e ESA (do inglês *Electric Swing Adsorption*), respectivamente. (GUR, 2022; GRANDE, 2009)

No entanto, o uso da técnica de adsorção na captura de CO₂, os adsorventes precisam atender determinados critérios para se obter bons resultados, tais como, alta capacidade de adsorção, alta área superficial, alta seletividade para o CO₂, rápida cinética de adsorção e dessorção, estabilidade física e química e boa regenerabilidade. Com isso, temos alguns materiais que vêm sendo estudados e utilizados para a sua captura, como por exemplo, as zeólitas, o carvão ativado, estruturas híbridas metal-orgânico (do inglês MOF, *Metal-organic frameworks*) e os hidróxidos duplos lamelares, por possuírem propriedades que satisfazem os requisitos citados acima. (GUR, 2022; CHOI, 2009)

2.3.2 ABSORÇÃO

A captura de CO₂ por absorção é um método bastante conhecido na área, em que um solvente absorve seletivamente o CO₂ de uma mistura gasosa e depois é regenerado para liberar o gás (SCHOLES, 2013; WEI, 2020). Dos solventes utilizados, os mais comuns são a monoetanolamina (MEA), a dietanolamina (DEA) e a metildietanolamina (MDEA) (JIANG, 2019; SHI, 2019; AHMAD, 2021). As plantas de captura de CO₂ que utilizam o método de absorção por aminas vêm sendo desenvolvidas há mais de 70 anos, podendo capturar de 85% a 95% de CO₂ presentes em uma mistura e resultar em um gás de até 99% de pureza (MIRANDA, 2018, REGUFE, 2021). Contudo, esta técnica, mesmo que desenvolvida, ainda apresenta alguns desafios, tais como, um alto gasto energético para a sua operação, a presença de contaminantes como SO_x e NO_x e a formação de produtos corrosivos durante o processo. (REGUFE, 2021)

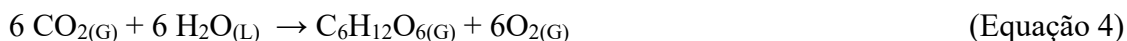
2.3.3 CRIOGENIA

A técnica de destilação criogênica é uma das formas de retirar o CO₂ presente de uma mistura gasosa (REGUFE, 2021; GUR, 2022). Ela consiste, no que também pode ser considerado uma de suas vantagens, na compressão e resfriamento de uma mistura gasosa de forma a causar a mudança de fase, tornando o CO₂ líquido ou sólido, sendo assim possível separá-lo da mistura sem a necessidade de produtos químicos para isso (REGUFE, 2021; CHOI, 2009). Dessa forma, o CO₂ pode ser facilmente transportado por navios ou carbonodutos. No entanto, há a necessidade de certa quantidade de água para a execução deste método, que precisa ser rigidamente controlado junto a outros fatores para

que se evite entupimentos e descontroles de pressão no decorrer do processo, o que torna este procedimento custoso. (BALAT, 2009; GUR, 2022)

2.3.4 BIOFIXAÇÃO

Além dos métodos comentados anteriormente, a captura de CO₂ também ocorre naturalmente onde organismos fotossintetizantes utilizam este gás junto com a luz solar para a produção de O₂ e açúcares (Equação 4) (YANG, 2018).



Fazendo uso desta propriedade, podemos acoplar a um sistema gerador de gases efluentes, sendo um deles o CO₂, um conjunto composto desses organismos de forma a capturar o CO₂ presente na mistura. Os mais utilizados para a realização destes métodos são as microalgas, por possuírem boa resistência às variações ambientais, alta taxa de crescimento em altas concentrações de CO₂ e baixos custos de manutenção, tornando uma alternativa em potencial para a captura e fixação do CO₂. (KLINTHONG, 2015; REGUFE, 2021)

2.4. IMPORTÂNCIA DA CAPTURA DE CO₂ PARA A ANP.

A captura de CO₂ se apresenta como uma das alternativas promissoras no combate ao Aquecimento Global, proporcionando a mitigação das emissões de CO₂ advindas do uso de combustíveis fósseis e do uso da terra, sendo este o maior motivo para contribuição das emissões de GEE do Brasil (SEEG, 2021). Como o Brasil é signatário do Acordo de Paris, se comprometendo em reduzir as emissões de GEE em 43% até 2030, é necessária a aplicação das tecnologias de captura para reutilização ou estocagem do CO₂ obtido.

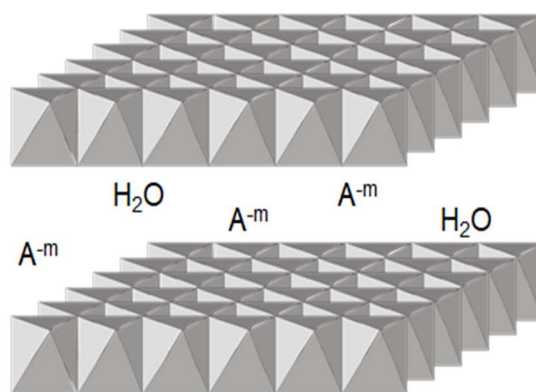
No entanto, para o uso eficaz dessas técnicas são necessários materiais com alta área superficial, estabilidade térmica e mecânica, boa afinidade com CO₂ e capacidade de reciclo, o que eleva os custos de operação devido aos seus valores de mercado, tornando o processo menos acessível (BHATTA, 2015). Com isso, o intuito deste trabalho é no desenvolvimento de materiais com propriedades necessárias para a captura de CO₂, economicamente favoráveis e não ser nocivo ao meio ambiente.

2.5. HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES.

Tendo em vista as preocupações anteriores, os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) apresentam grande potencial na sua aplicação para a captura e estocagem de CO_2 . Os HDL, assim como as hidrotalcitas, são compostos cujas estruturas são semelhantes à da brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, que é formada por lamelas compostas de cátions Mg^{2+} orientados octaédricamente com íons OH^- . A hidrotalcita é formada quando há uma substituição parcial de parte dos íons Mg^{2+} por íons Al^{3+} , gerando uma carga positiva adicional nas lamelas do sólido, sendo assim, há a necessidade da intercalação de um ânion para neutralizar esta carga positiva (CAVANI, 1991; MOURA, 2001; CRIVELLO, 2006).

Os HDL apresentam a seguinte fórmula geral: $[\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[(\text{A}^{m-})_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{x-}$, onde M^{2+} e M^{3+} são cátions divalente (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , etc.) e trivalente (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} etc.), A^{m-} é o ânion de compensação de carga intercalado (tais como NO_3^- , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Cl^- , etc.) e x é a razão molar $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ ($x=0,17$ a $0,5$) (Figura 6). Os cátions utilizados devem possuir coordenação octaédrica e raios iônicos próximos ao raio do íon Mg^{2+} (0,65 Å) (CAVANI, 1991; MOURA, 2001).

Figura 6. Representação da estrutura dos HDL.



Fonte: Adaptado de Moura, 2001.

Esses materiais são explorados para diversas aplicações, por exemplo na área ambiental (ROSSI, 2016), na área da catálise como um catalisador heterogêneo (HERNANDEZ et. al, 2017), na medicina (CUNHA, 2010) e como fertilizante (EVERAERT et. al, 2016), explorando a sua capacidade de troca iônica. Além disso, os HDL podem ser convertidos a óxidos duplos em temperaturas acima de $400\text{ }^\circ\text{C}$, contudo, estes podem, dependendo da temperatura utilizada, ser restaurados ao HDL original quando colocados em solução aquosa ou expostos a atmosfera, característica chamada de efeito memória dos HDL (MOURA, 2001; BUKHTIYAROVA, 2019).

Os HDL apresentam propriedades vantajosas para sua aplicação na captura de CO_2 , sendo elas as já citadas anteriormente: área superficial, estabilidade térmica, seletividade, capacidade de reciclo e uso menos custoso ao processo. Essas propriedades são relacionadas a própria estrutura e natureza do material, começando com a sua área superficial que para as hidrotalcitas apresentam um valor aproximado de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, graças a natureza porosa deste material, proporcionando inúmeros sítios de adsorção em sua superfície (KIM, 2018; LÉON, 2010). A seguir será apresentado como todos esses fatores estão relacionados com a natureza dos HDL

Área Superficial

Por ser relacionada a natureza do HDL, a área superficial pode sofrer variações dependendo da combinação de cátions (M^{2+} e M^{3+}), a sua razão molar (\underline{x}) e dos tipos de ânions intercalados. Alguns HDL possuem baixa área superficial específica ($<50 \text{ m}^2/\text{g}$) como o HDL- CO_3 de CaAl ou com áreas superiores a $100 \text{ m}^2/\text{g}$ como por exemplo os HDL-Cl de MgAl, apresentando uma área em torno de $220 \text{ m}^2/\text{g}$ (HUTSON, 2008).

Estabilidade Térmica

Os HDL trazem uma boa estabilidade térmica e possuem a capacidade de suportar altas temperaturas e pressões sem o colapso de sua estrutura, resistindo a processos de até $400 \text{ }^\circ\text{C}$, além disso, com o aumento da temperatura ocorre a expulsão de moléculas de água presentes no espaço interlamelar do material, gerando vacâncias na estrutura e aumentando sua área superficial (LEE, 2021; REDDY, 2006).

Com a aplicação de temperaturas superiores a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ocorre o início da decomposição do material, onde são eliminadas as hidroxilas presentes na lamela e o ânion intercalado, levando a formação do óxido metálico misto (OMM). No entanto, a decomposição do HDL leva a um material com uma área superficial específica muito maior ($>200 \text{ m}^2/\text{g}$), podendo suportar a temperaturas superiores a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, apresentando um desempenho maior dos óxidos para a captura de CO_2 . (RADHA, 2014; COLONNA, 2018)

Reciclo

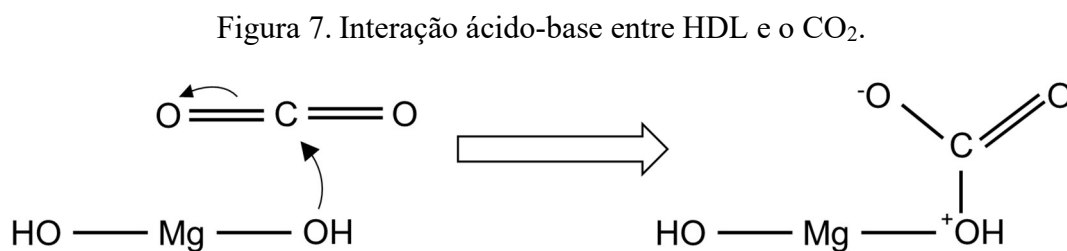
Segundo Bhatta (2015), os HDL podem ser utilizados sem perdas na sua capacidade de adsorção e numa ampla faixa de pressão de temperatura até 10 vezes, característica muito importante por evitar novas compras de material e paralisação do andamento do processo para troca do HDL saturado. A regeneração do material pode ser feita por variação de pressão utilizando o método PSA (do inglês *Pressure Swing Adsorption*) ou por variação de temperatura, submetendo o material a altas temperaturas de forma a liberar o CO₂ adsorvido. Neste caso existem dois métodos operando com a variação de temperatura, o TSA (do inglês *Temperature Swing Adsorption*) utilizando o excesso de calor produzido pelas máquinas para aquecer o material e o ESA (do inglês *Electric Swing Adsorption*) elevando a temperatura do HDL a partir do Efeito Joule causado por uma corrente elétrica passando pelo reator. (GRANDE, 2009)

Custo

Mesmo apresentando todas as características acima visando altos rendimentos na captura de CO₂, os materiais utilizados precisam ser pouco onerosos ao processo, sendo de baixo custo para sua produção ou compra e regeneração. Nesse sentido, os hidróxidos duplos lamelares apresentam uma grande vantagem, pois sua produção é simples, a partir de matéria-prima barata e sem a necessidade de tratamentos duradouros para sua utilização. (BHATTA, 2015)

Seletividade

Além das propriedades anteriores, os HDL possuem um ponto a mais em relação a captura de CO₂: A formação interações ácido-base. O HDL possui propriedades alcalinas, se comportando como uma base de Lewis na presença do CO₂, como ilustrado na Figura 7. (MACKENZIE, 1992; CLIMENT, 2004; ZHU, 2019)



Fonte: Autoria Própria, 2022.

Esta propriedade explica a maior facilidade da captura de CO₂ frente a outros gases presentes na mistura de exaustão, como por exemplo o NO₂, N₂ e SO₂. Além disso, os HDL apresentam potencial na separação do CO₂ do CH₄ em explorações de gás natural, tendo em vista a falta dessas interações com o metano, sendo apenas regidas por interações de Van der Waals. Além disso, o tamanho da molécula de metano é superior ao espaço interlamelar do material, dificultando seu acesso à superfície. (SAKR, 2018; HANIF, 2021)

Tendo em vista a vantagem que a alcalinidade dos HDL traz para a captura de CO₂, há a possibilidade do emprego de técnicas visando o aumento da basicidade do material, seja usando razões molares Mg/Al maiores, optando por cátions mais alcalinos como o Mg²⁺ e Ca²⁺ ou impregnando a matriz com semi-metais, como por exemplo Gálio, ou com carbonato de potássio. (SAKR, 2018; ROCHA, 2019)

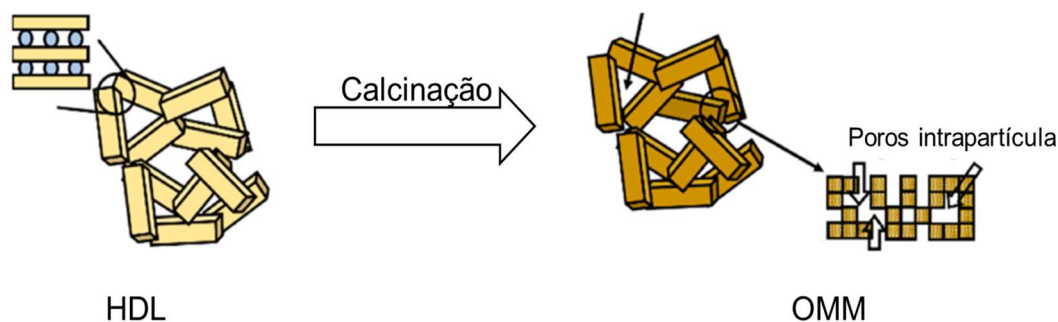
2.6 ÓXIDOS METÁLICOS MISTOS

Conforme explicado anteriormente, apesar de apresentar boa estabilidade térmica os HDL sofrem o colapso da sua estrutura a partir de 400 °C. Apesar da destruição da estrutura da hidrotalcita, ocorre a formação de um novo material apresentando maior área superficial e números de sítios para adsorção de gases, sendo esse novo material chamado de Óxido Metálico Misto, oriundos da calcinação dos Hidróxidos Duplos Lamelares.

A formação dos OMM ocorre em duas etapas: Desidratação e Desidroxilação (CAVANI, 1991; LÉON, 2010). A desidratação é associada a perda de água superficial e interlamelar, iniciando em torno de 100 °C e tendo o seu máximo por volta dos 200 - 250 °C, levando ao aumento da área superficial devido a vacância causada pela eliminação da água na estrutura (RODRIGUEZ, 2011; FENG, 2021).

Após a desidratação, a estrutura do HDL ainda é mantida até que temperaturas em torno de 400°C sejam atingidas, dando início a etapa de desidroxilação e formação do OMM. Nesta etapa, a estrutura dos HDL colapsa devido a eliminação das hidroxilas presentes nas lamelas sob forma de água e do ânion intercalado, movendo parte dos cátions trivalentes dos sítios octaédricos para sítios tetraédricos, contribuindo para a formação de poros no material. (LEE, 2021; BERNARD, 2022) (Figura 8)

Figura 8. Formação dos OMM.



Fonte: Adaptado de Lee, 2021

2.6.1 ÓXIDOS METÁLICOS MISTOS PARA A CAPTURA DE CO₂

Com a manutenção de propriedades vantajosas dos HDL para a captura de gases como o baixo custo, basicidade e a sua reutilização de até 10 vezes em ciclos de adsorção e dessorção (BHATTA, 2015), os OMM vem sendo extensivamente estudados para a captura de gases estufa e separação de misturas como por exemplo CO₂ e CH₄ e CO₂ e N₂ (SAKR, 2021; HANIF, 2021).

As mudanças na superfície dos óxidos mistos refletem em sua capacidade de adsorção, proporcionando resultados maiores em até 100% em comparação ao HDL devido a formação de uma estrutura porosa, apresentando comportamentos distintos de acordo com a composição do OMM em questão (ROCHA, 2019; LEE, 2021). Um exemplo deste caso é apresentado por Lee e colaboradores (2021), mostrando um levantamento bibliográfico entre os OMM de MgAl, ZnAl e MgFe, sobre diferenças em suas superfícies com a mudança dos cátions. Neste trabalho foi verificado que os OMM MgAl apresentam o menor diâmetro de poro entre os materiais, em média de 10,93 nm, e com o maior volume de poro no estudo, em média de 0,529 cm³/g.

Além da formação de uma superfície porosa, Rocha (2019) mostra que a calcinação também leva ao aumento de sítios M²⁺O na superfície, responsáveis pela maior parte da capacidade adsorção. Isto é devido a substituição parcial de íons M⁺² por íons M⁺³ na fase do óxido, levando a uma carga positiva adicional, no entanto neste caso a carga é neutralizada por íons O²⁻ adjacentes, formando assim mais sítios de M²⁺O e a migração dos íons trivalentes para sítios tetraédricos, gerando vacâncias na superfície. (RADHA, 2014; ROCHA, 2019)

Abaixo é apresentado em forma de tabela diversos OMM encontrados na literatura com suas respectivas áreas superficiais e capacidade de adsorção, demonstrando também o efeito causado pela razão, a natureza dos cátions utilizados, os ânions intercalados no HDL precursor e as condições de temperatura e pressão. (Tabela 2)

Tabela 2. Resultados de adsorção de CO₂ encontrados na literatura.

OMM M ²⁺ _x M ³⁺	Adsorção de CO ₂ (mmol/g)	Pressão (Bar)	Temp. (°C)	Área superficial (m ² /g)	Referências
Mg ₂ AlO (CO ₃)	0,74	1,0	25,0	182	Radha, 2014
Mg ₃ AlO (CO ₃)	0,97	1,0	25,0	143	Radha, 2014
Mg ₃ AlO (CO ₃)	2,29	~0,01	330	177	Hutson, 2008
Mg ₃ AlO (Cl)	0,440	~0,01	330	221	Hutson, 2008
Mg ₃ AlO (ClO ₄)	3,55	~0,01	330	26	Hutson, 2008
Ca ₃ AlO (CO ₃)	1,79	~0,01	330	22	Hutson, 2008
Mg ₃ AlO (CO ₃)	2,13	1,01	50,0	216	Rodriguez, 2011
Mg ₃ AlO (CO ₃)	1,15	1,01	50,0	124	Léon, 2010
Mg ₃ AlO (CO ₃)	0,231	1	100	167	Reddy, 2006
Mg ₃ AlO (CO ₃)	0,486	1	200	167	Reddy, 2006
Mg ₃ AlO (CO ₃)	0,249	1	300	167	Reddy, 2006

Mg ₃ AlO (CO ₃)	0,169	1	400	167	Reddy, 2006
Mg ₃ Al (CO ₃)	0,22	1	300	220	Garcés-Polo, 2018
Mg ₃ Al (CO ₃)	0,59	10	300	220	Garcés-Polo, 2018
Mg ₃ Al (CO ₃)	2,58	39	300	220	Garcés-Polo, 2018
Mg ₃ Al (CO ₃)	3,28	44	300	220	Garcés-Polo, 2018

Razão Molar

Vemos diferentes resultados de adsorção de CO₂ ao tratarmos diversos tipos de OMM, seja alterando a razão molar ou a natureza de seus componentes, devido a modificações causadas na sua superfície e basicidade, tornando o material mais ou menos propenso para a captura. Radha e seus colaboradores (2014) avaliaram como a razão de Mg²⁺/Al⁺³ influencia na capacidade de adsorção dos óxidos mistos em condições baixas de temperatura ($\leq 25^{\circ}\text{C}$) e pressão ($\leq 0,01$ bar). Neste estudo, observa-se uma capacidade de adsorção para os óxidos mistos de razão 3 cerca de 31% maior quando comparados com o OMM de razão 2, associado ao maior número de sítios MgO presentes na sua estrutura, conferindo maior basicidade. (RADHA, 2014; ASCHENBRENNER, 2010)

Ânion

O uso de diferentes cátions e ânions também desempenham um papel fundamental na aplicação desses materiais na captura de CO₂, modificando propriedades dos OMM como por exemplo a sua área superficial. Hutson e seus colaboradores (2008) avaliaram como esse efeito influenciou neste aspecto, realizando análises para OMM de MgAlO e CaAlO cujos HDL precursor foi intercalado com o ânion CO₃²⁻ e para os OMM MgAlO com os precursores intercalados com os ânions Cl⁻ e ClO₄⁻. Este estudo evidenciou que a mudança do ânion modifica a densidade de sítios básicos nas estruturas dos OMM após a calcinação, levando assim a alterações na capacidade de adsorção do material (Tabela 3).

Tabela 3. Comparativo entre os ânions utilizados na adsorção de CO₂.

OMM M²⁺_xM³⁺	Capacidade de Adsorção	Densidade de sítios básicos (umol/m²)	Tempo de Equilíbrio (min)
Mg ₃ Al(CO ₃)	2,29	3,90	64
Mg ₃ Al(Cl)	0,440	0,53	44
Mg ₃ Al(ClO ₄)	3,55	0,08	138
Ca ₃ Al(CO ₃)	1,79	0,28	229

No entanto, mesmo com baixa densidade de sítios básicos, observa-se que os OMM de CaAlO (CO₃) e MgAlO (ClO₄⁻) apresentando altos valores de adsorção. Tal efeito é justificado pelo maior tempo que esses materiais necessitam para atingirem o equilíbrio com o CO₂, conforme apresentado na Tabela 3.

Área Superficial

Entre diferentes propriedades, a área superficial desempenha um papel importante na adsorção de CO₂, refletindo o quanto da superfície está disponível para o contato com o adsorvato. Nos estudos de León (2010) e Rodriguez (2011) se evidencia que com o aumento da área superficial do material, também é notado o aumento da sua capacidade de adsorção, apresentando uma área superficial de 124 m²/g e uma capacidade de captura de 1,24 mmol/g para León (2010) e 216 m²/g com uma capacidade de captura de 2,13 mmol/g para Rodriguez (2011), conforme apresentado na Tabela 2.

Temperatura

Além de propriedades inerentes dos OMM, estes materiais se comportam de maneira diferente ao variar a temperatura e pressão de seus ensaios com o CO₂. Tomando o trabalho de Reddy (2006) como exemplo, vemos uma tendência inicial de aumento de capacidade de adsorção com a temperatura, de 0,231 mmol/g à 100°C para 0,486 mmol/g à 200°C, o que pode ser explicado pelo aumento de interações entre o CO₂ com a superfície do material. No entanto, ao continuar aumentando a temperatura, a capacidade de adsorção cai significativamente devido à adsorção ser um processo exotérmico, o que desloca o equilíbrio para favorecer a dessorção do adsorvato com o aumento da

temperatura, o que resulta na queda da capacidade de adsorção de 0,486 mmol/g à 200°C para 0,169 mmol/g à 400°C (Tabela 2).

Pressão

Em relação a pressão, o efeito é de aumento na capacidade de adsorção dos OMM com o aumento da pressão aplicada, visto a maior quantidade de gás disponível no meio e pela força os impelindo para a superfície do material, favorecendo assim a sua adsorção. Com isso, nota-se que ao manter a temperatura constante e aumentando a pressão, a quantidade de CO₂ adsorvida também aumenta. (Tabela 2) (GARCES-POLO, 2018)

3. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar o comportamento dos óxidos mistos obtidos a partir de hidrotalcitas e em diferentes temperaturas na adsorção de CO₂. Tendo este fim em mente, foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar os HDL-CO₃ MgAl nas razões molares 2 e 3 em pH iguais a 8,5, 10 e acima de 14 em temperatura ambiente (TA) e a 76 °C.
- Obter dos OMM a partir da calcinação dos HDL a 400, 450 e 500 °C.
- Avaliar a capacidade de adsorção de CO₂ por um sistema volumétrico e avaliação da capacidade de adsorção dos OMM obtidos.

4. METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentados os métodos de obtenção dos OMM e de seus HDL precursores, MgAl-CO₃, nas razões Mg/Al = 2 e 3. Foram utilizados os seguintes reagentes:

Nitrato de magnésio - Mg(NO₃)₂.6H₂O (97,0%, Sigma Aldrich), nitrato de alumínio - Al(NO₃)₃.9H₂O (98,0%, Vetec), hidróxido de sódio - NaOH (99,0%, Merck) e carbonato de sódio - Na₂CO₃ (99,0%, Reagen).

4.1 SÍNTESE DOS HDL MG_xAL-CO₃, X= 2 E 3

Os HDL estudados foram obtidos pelo método de coprecipitação seguindo a metodologia utilizada por Dredzon (1988) e Moura (2001). Esta consiste na adição de uma solução de cátions di e trivalentes em uma solução alcalina contendo o ânion a ser

intercalado. Os HDL estudados neste trabalho foram intercalados com o ânion carbonato, sendo obtidos em pH não controlado e controlando o pH nos valores de 8,5 e 10.

4.1.1 pH NÃO CONTROLADO (>14)

Em um funil de separação foram solubilizados $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, nas razões $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ iguais a 2 e 3, mantendo a quantidade de cátions Mg^{2+} e Al^{3+} totais de 0,015 mols, em 8 mL de água destilada. A solução de nitratos foi adicionada lentamente e sob agitação em um balão de fundo redondo contendo uma solução de NaOH 3M e de Na_2CO_3 0,36M. Após adição, a suspensão obtida foi submetida a um envelhecimento de 18 a 22 horas, sendo esta etapa realizada de duas formas: à 76 °C e a temperatura ambiente. Com o término do envelhecimento, a mistura foi filtrada à vácuo e o precipitado lavado com água destilada até pH 7. O sólido foi seco por 24 horas a 100 °C e em seguida por 4 horas a 120 °C (Figura 9). A tabela 4 mostra como os HDL obtidos são identificados neste trabalho.

Figura 9. Fluxograma do método de sínteses realizadas em pH > 14.

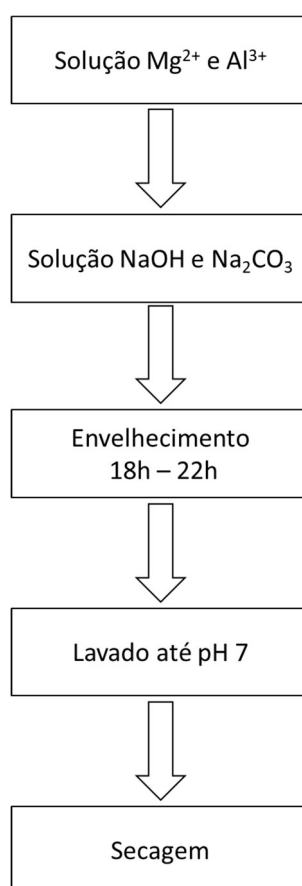


Tabela 4. Identificação dos HDL-CO₃ obtidos em pH > 14.

Amostra	Temperatura	Identificação
Mg ₂ Al	76°C	Mg ₂ Al/76°C
Mg ₂ Al	Ambiente	Mg ₂ Al/TA
Mg ₃ Al	76°C	Mg ₃ Al/76°C
Mg ₃ Al	Ambiente	Mg ₃ Al/TA

4.1.2 pH= 8,5 e 10.

Uma solução de Mg(NO₃)₂.6H₂O e Al(NO₃)₃.9H₂O preparada nas razões Mg²⁺/Al³⁺ 2 e 3 foi adicionada lentamente e sob agitação em um balão de fundo fundo contendo 20 mL de água destilada. Durante a adição dos nitratos foi adicionado simultaneamente uma solução alcalina de CO₃²⁻ (NaOH 1M e Na₂CO₃ 3M) com o auxílio do titulador automático 799 GPT Titrino (Metrohm) à temperatura ambiente e à 76 °C, de forma a manter o pH igual a 8,5 ou 10. Após adição, a suspensão obtida foi submetida ao envelhecimento de 18 a 22 horas, sendo esta etapa realizada de duas formas: à 76 °C e a temperatura ambiente. Com o término do envelhecimento, a mistura foi filtrada à vácuo e o precipitado lavado com água destilada até pH = 7. O sólido foi seco por 24 horas a 100 °C e em seguida por 4 horas a 120 °C (Figura 10). A tabela 5 mostra como os HDL obtidos são identificados neste trabalho.

Figura 10. Esquema do método de sínteses realizadas em pH = 8,5 e 10.

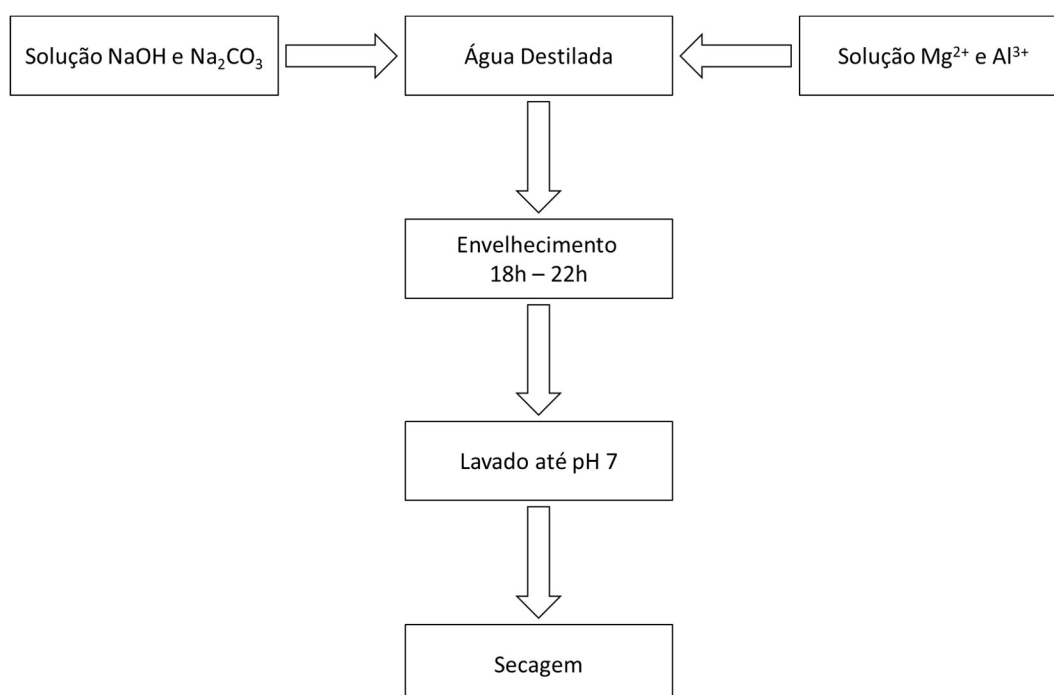


Tabela 5. Identificação dos HDL obtidos em pH = 8,5 e 10.

Amostra	Temperatura	Identificação
Mg ₂ Al	76°C	Mg ₂ Al/76°C
Mg ₂ Al	76°C apenas na etapa de envelhecimento	Mg ₂ Al/TAA
Mg ₂ Al	Ambiente	Mg ₂ Al/TA
Mg ₃ Al	76°C	Mg ₃ Al/76°C
Mg ₃ Al	76°C apenas na etapa de envelhecimento	Mg ₃ Al/TAA
Mg ₃ Al	Ambiente	Mg ₃ Al/TA

4.2 OBTENÇÃO DOS OMM.

Os OMM foram obtidos a partir da calcinação dos seguintes HDL: 1) Mg₂Al-CO₃ e Mg₃Al-CO₃ obtidos em pH > 14; 2) Mg₂Al-CO₃ obtidos com pH igual a 8,5 e 10. Eles foram calcinados a 400 °C, 450 °C e 500 °C por 6 horas com uma taxa de 5 °C/min sob ar atmosférico, utilizando o forno Thermolyne Type 48000 Furnace.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS HDL E DOS OMM.

Os HDL e OMM foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (ATG), área superficial específica (BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Rigaku modelo Ultima IV, pertencente ao Laboratório de Tecnologias do Hidrogênio (LABTECH - EQ/UFRJ), utilizando filtro de níquel com fonte de radiação CuK α (1,5406 Å), 35 kV em corrente de filamento de 15 mA, velocidade de varredura de 0,05 °/s e 2 θ de 2° a 70°.

4.3.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.

Os espectros de infravermelho foram obtidos no equipamento modelo Nicolet 6700, pertencente ao Laboratório de Multiusuário (IQ/UFRJ), na região do infravermelho de 400 a 4000 cm⁻¹ com resolução de 4,00 cm⁻¹. Antes das análises as amostras foram diluídas em KBr, prensadas hidraulicamente com cinco toneladas e as pastilhas obtidas foram analisadas.

4.3.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.

Os termogramas foram obtidos no equipamento modelo Shimadzu TA-60WS, pertencente ao Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos, Biomassa e Catálise (LAHRCO – IQ/UFRJ) utilizando um cadinho de platina, sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL/min e taxa de temperatura de 10 °C/min, 25 °C até 700 °C.

4.3.4 ÁREA ESPECÍFICA.

As determinações de área específica foram realizadas no equipamento Quantachrome Nova 2000E Surface Area Pore Analyser, pertencente ao Laboratório de Investigação de Estrutura Química e Nanotecnologia (INTERLAB – IQ/UFRJ), realizando um pré-tratamento em cada amostra de 120 °C sob vácuo por 12 horas. Para o cálculo da área, foi utilizado o método BET, medindo a adsorção de N₂ a 77 K na superfície do material.

4.3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.

O estudo morfológico dos HDL e OMM foi feito no microscópio eletrônico Quanta 250 FEG, pertencente ao Instituto Militar de Engenharia (IME/RJ), operando em 2 kV e *spot size* de 3,0; 3,5; 4,5. Antes de cada análise, as amostras foram revestidas em uma fina camada de ouro.

4.4 TESTE DE ADSORÇÃO DE CO₂

As análises de adsorção foram realizadas no equipamento Hiden Isochema V-01, pertencente ao Laboratório de Catálise e Química Ambiental (LACQUA – IQ/UFRJ), utilizando o sistema volumétrico IMI. Foi realizado um pré-tratamento para cada amostra de 280 °C por 4 horas em pressão reduzida, seguido pela análise em temperatura ambiente (~25 °C) e com o aumento gradual da pressão de CO₂ aplicada no material, sendo este de altíssima pureza (99,9992%). Para cálculo da quantidade de CO₂ foi utilizada pelo equipamento a lei dos gases reais, conforme apresentado abaixo:

$$n = pV/ZRT \quad \text{(Equação 5)}$$

Sendo Z o fator de compressibilidade estimado pelo equipamento, p a pressão, V o volume, R a constante de gases ideais e T a temperatura.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão discutidos os resultados das caracterizações dos OMM e dos HDL obtidos. Os HDL obtidos, pelo método de coprecipitação, foram separados em 2 grupos: pH não controlado (>14) e pH = 8,5 e 10. Também serão apresentadas as análises de adsorção de CO_2 realizadas para o HDL- CO_3 , Mg_2Al e o OMM MgAl em pH > 14 .

5.1 pH NÃO CONTROLADO

Difração de Raios - X

A figura 11 apresenta os difratogramas dos HDL- CO_3 Mg_2Al e Mg_3Al sintetizados em pH > 14 durante a etapa de precipitação, a temperatura ambiente e a 76°C . Os valores de 2θ e seus respectivos hkl dos $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$ e $\text{Mg}_3\text{Al-CO}_3$ são os seguintes: $11,6^\circ$ (003); $23,4^\circ$ (006); $34,4^\circ$ (009); $38,8^\circ$ (015); $46,0^\circ$ (018); $60,7^\circ$ (110), $62,1^\circ$ (113) e $66,1^\circ$ (116). Esses resultados foram comparados com os dados da hidrotalcita (ICSD 81963) e confirmam a formação dos HDL, apresentando o mesmo perfil cristalográfico das hidrotalcitas conforme apresentado na figura 12 e na tabela 6. Os difratogramas dos HDL obtidos à temperatura ambiente apresentaram valores de 2θ na mesma região, com picos mais largos e menos intensos, comparados com os produtos sintetizados à 76°C durante a etapa de envelhecimento, conforme apresentado por Souza (2019).

Figura 11. Difratogramas dos HDL- CO_3 , Mg_2Al e Mg_3Al , em pH não controlado: a-1) $\text{Mg}_2\text{Al}/76^\circ\text{C}$; a-2) $\text{Mg}_2\text{Al}/\text{TA}$; b-1) $\text{Mg}_3\text{Al}/76^\circ\text{C}$ e b-2) $\text{Mg}_3\text{Al}/\text{TA}$.

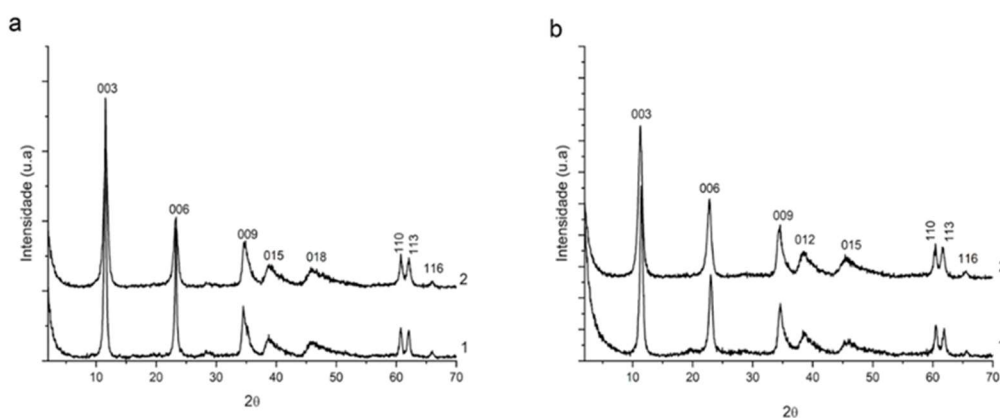


Figura 12. Difratomogramas da hidrotalcita (ICSD 81963) e dos HDL-CO₃ sintetizados: (1) Hidrotalcita; (2) Mg₂Al/76°C; (3) Mg₂Al/TA; (4) Mg₃Al/76°C; (5) Mg₃Al/TA.

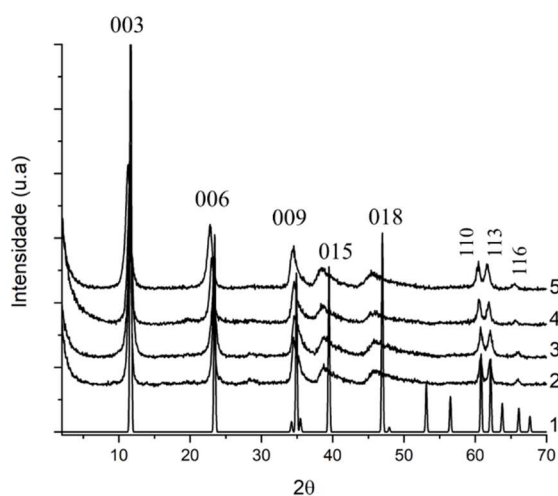


Tabela 6. Dados da posição dos picos e seus respectivos hkl obtidos dos difratogramas dos HDL e da Hidrotalcita.

hkl	Hidrotalcita 2θ (°)	HDL 2θ (°)
003	11,6	11,6
006	23,5	23,3
009	34,8	34,5
015	39,5	38,6
018	47,0	45,7
110	60,7	60,7
113	62,3	62,1
116	66,1	65,9

Foram calculados os tamanhos de cristalito para os HDL-CO₃ Mg₂Al/76°C, Mg₂Al/TA, Mg₃Al/76°C e Mg₃Al/TA, segundo a fórmula de Scherrer $D = K\lambda/\beta\cos\theta$, sendo λ o comprimento de onda da radiação utilizada, β a largura do pico a meia altura (FWHM), θ o ângulo de difração e K a constante relacionada ao tipo do material utilizando o valor de 0,9 correspondente a uma aproximação esférica da estrutura do

sólido (Souza, 2019). O valor do tamanho de cristalito está relacionado com a ordenação do material, significando quão longe o sólido mantém a sua organização cristalina, sendo assim quanto maior o valor de cristalito maior a organização do material. Nota-se que os HDL-CO₃ Mg₂Al e Mg₃Al, que foram submetidos a temperatura de 76 °C durante o envelhecimento, apresentaram maiores valores de cristalito do que os HDL sintetizados com envelhecimento a temperatura ambiente (Tabela 7). Estes resultados demonstram que a temperatura exerce significativa influência na organização do material.

Tabela 7. Tamanhos de cristalito dos HDL Mg₂Al-CO₃ e Mg₃Al-CO₃ calculados segundo a fórmula de Scherrer.

Amostra	Tamanho de Cristalito (Å)
Mg ₂ Al/76°C	142,2
Mg ₂ Al/TA	89,8
Mg ₃ Al/76°C	101,4
Mg ₃ Al/TA	86,5

Foram realizadas calcinações dos HDL-CO₃ Mg₂Al/76°C a 400, 450 e 500 °C e dos HDL-CO₃ Mg₃Al/76°C a 400 e 500°C. Os difratogramas dos OMM obtidos depois da calcinação do HDL-CO₃ Mg₂Al/76°C são apresentados na Figura 13. Nota-se o desaparecimento dos picos relacionados aos HDL e a formação de novos picos nas posições 35,2° (111), 43,2° (200) e 62,9° (220), indicando a degradação da estrutura lamelar da hidrotalcita e a formação do óxido metálicos misto, apresentando um perfil cristalográfico semelhante a fase periclase do MgO (ICSD 9863) (Figura 13, Tabela 8).

Figura 13. Difratogramas do MgO e dos OMM: (1) MgO; (2) OMM Mg₂Al/500°C; (3) OMM Mg₂Al/450°C; (4) OMM Mg₂Al/400°C.

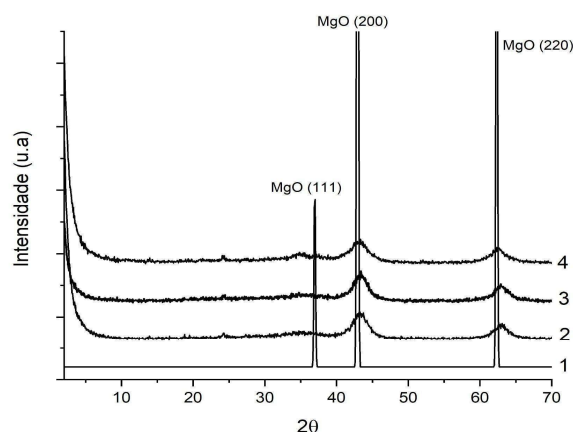
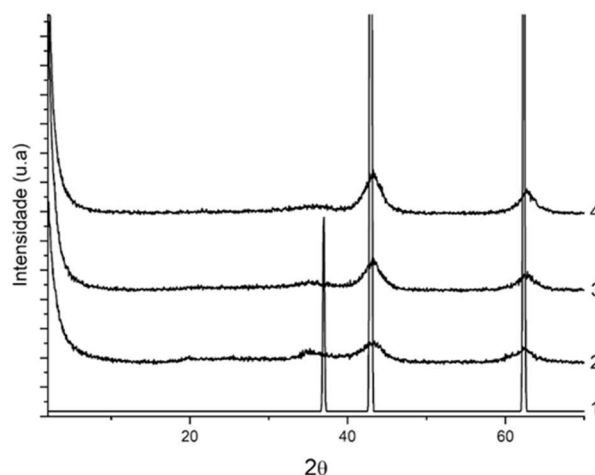


Tabela 8. Dados dos difratogramas dos OMM com a Periclase.

hkl	Periclase 2θ (°)	OMM 2θ (°)
111	36,9	35,2
200	42,8	43,2
220	62,2	62,9

A Figura 14 mostra os difratogramas dos OMM obtidos pela calcinação dos HDL-CO₃ Mg₃Al à 400 °C e 500 °C, sendo que a 500°C também foi realizada a calcinação do HDL sintetizado com envelhecimento a temperatura ambiente (TA). Semelhante aos HDL de razão 2, a calcinação causa o desaparecimento dos picos característicos da hidrotalcita devido a destruição da estrutura lamelar do HDL e conversão para o óxido misto de magnésio e alumínio, apresentando um perfil cristalográfico semelhante a fase periclase do MgO.

Figura 14. Difratomogramas do MgO e dos OMM: (1) MgO; (2) OMM-Mg₃Al /76°C/500°C; (3) OMM-Mg₃Al/TA/500°C; (4) OMM- Mg₃Al/76°C/400°C.



A alumina (Al_2O_3) também é formada junto com a periclase, no entanto não é possível detectá-la nos difratogramas devido às condições de temperatura utilizada ser onde a alumina se encontra amorfa, entretanto sua presença é destacada pela baixa cristalinidade da fase periclase nos materiais (Abdelsasek, 2022). Além disso, outro possível fator para a não visualização da fase de alumina nos resultados é devido à baixa quantidade de alumínio frente a de magnésio, sendo ela $\frac{1}{3}$ ou $\frac{1}{4}$ da quantidade total de cátions na matriz.

Os resultados da difração de raios X dos OMM possibilitam calcular o tamanho de cristalito dos óxidos formados, o que demonstrou o efeito da temperatura de calcinação e da própria razão molar (Tabela 9). Nota-se a redução significativa do tamanho de cristalito entre os OMM e os HDL, mostrando uma maior desorganização do sistema após a calcinação que é devido ao colapso da estrutura do HDL. Percebe-se este efeito para os OMM tanto na razão 2 quanto para a razão 3 quando comparados com seus HDL precursores, com a redução do tamanho de grão em até 77,21% entre os óxidos e HDL na razão 2 e de até 67,49% para a razão 3.

Tabela 9. Valores calculados segundo a fórmula de Scherrer de tamanho de cristalito para os OMM- Mg_xAl

Temperatura	Tamanho de Cristalito (Å)	
	Mg_2Al	Mg_3Al
400°C	49,11	32,97
450°C	36,84	-
500°C	32,41	42,13

Variando a temperatura de calcinação, observa-se dois efeitos distintos para os OMM em razão 2 e 3. Aumentar a temperatura de calcinação para os OMM Mg_2Al resulta na diminuição do tamanho de cristalito, efeito que se inverte para os OMM Mg_3Al devido a diferença entre as suas razões molares Mg^{2+}/Al^{3+} .

A relação da razão molar com o efeito na temperatura de calcinação sobre o tamanho de cristalito dos óxidos é explicada pelas quantidades de Periclase (MgO) e Alumina (Al_2O_3) formadas com a destruição da estrutura da hidrotalcita. Os OMM de razão molar 2 possuem um teor maior de alumínio, formando uma quantidade maior de alumina em sua matriz que se apresenta amorfa nessas condições de calcinação, com isso aumentando a temperatura também aumenta a formação do Al_2O_3 e ocorre a diminuição do tamanho de cristalito do OMM. O efeito contrário ocorre para os OMM de razão 3 por possuírem uma menor quantidade de alumínio, levando uma presença maior da Periclase frente a Alumina e nas condições de calcinação utilizadas a Periclase é cristalina conforme apresentado nos difratogramas, logo o aumento da temperatura nos OMM Mg_3Al resulta no aumento do tamanho de cristalito devido a formação maior de Periclase no material.

Área Superficial Específica

A calcinação dos HDL leva a geração de materiais com maior área superficial (LÉON, 2010; CAVANI, 1991), neste trabalho também foram realizadas análises para quantificar este parâmetro nos óxidos mistos obtidos pelo método BET. A partir das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 (Figura 15) vemos que as amostras apresentaram isotermas do Tipo IV, comum para materiais mesoporosos (LEE, 2021), apresentando uma histerese de tipo H3. Na tabela 10 são apresentadas as áreas superficiais para os OMM obtidos a partir dos HDL sintetizados a $pH > 14$, demonstrando o aumento da área superficial para os OMM Mg_2Al conforme ocorre o aumento da temperatura de calcinação.

Figura 15. Isotermas de Adsorção de N_2 a $-77K$: (a) OMM Mg_2Al calcinados a 400 e 500°C e (b) OMM Mg_3Al calcinados a 400 e 500°C.

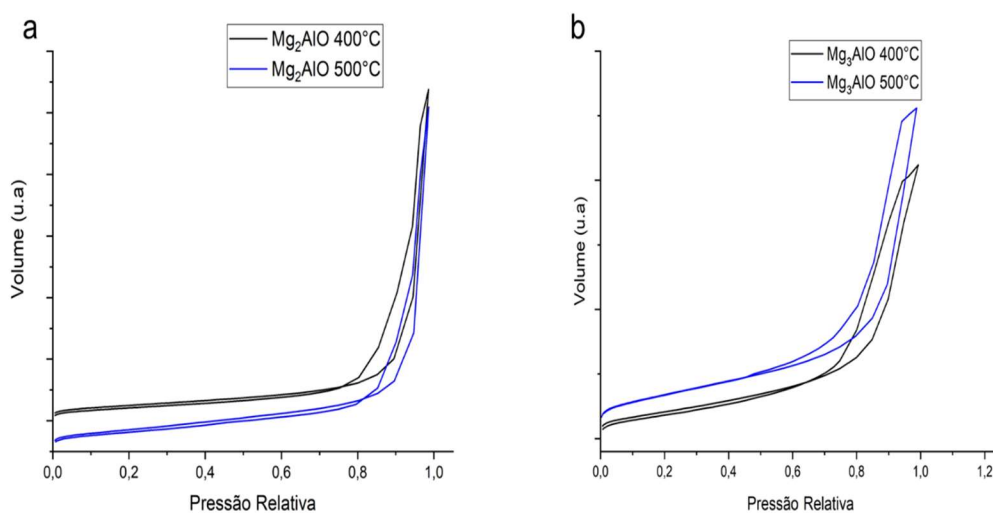


Tabela 10. Área Específica dos OMM MgAl.

OMM	Área Específica (m ² /g)
Mg ₂ Al - 400°C	90,42
Mg ₂ Al - 500°C	123,5
Mg ₃ Al - 400°C	244,4
Mg ₃ Al - 500°C	149,6

As áreas superficiais dos OMM estão de acordo com a literatura, sendo para as hidrotalcitas estudadas na seção Fundamentação Teórica foram encontradas áreas superficiais entre 143 até 220 m²/g para os OMM de MgAl, submetidos a mesma faixa de temperatura de calcinação que este trabalho. O OMM Mg₃Al-400°C obtido apresenta uma área superficial específica de 240 m²/g, resultado superior ao obtido da literatura.

É conhecida a influência da temperatura de calcinação na área superficial dos óxidos mistos, visto que ao aumentarmos a temperatura temos uma maior desidroxilação e eliminação de íons carbonatos, proporcionando o aumento de sítios disponíveis e a criação dos poros no material, aumentando de sua área superficial. Contudo, vemos a inversão desta tendência para os OMM Mg₃Al, apresentando a redução de sua área superficial conforme aumentamos a temperatura de calcinação.

Para os OMM Mg₃Al notamos um segundo parâmetro que justifica este efeito, o tamanho de cristalito. Para as duas razões observamos que quanto maior for o tamanho do grão menor será sua área superficial, devido a este parâmetro estar relacionado com o quão ordenado o material se encontra. Desta forma, quanto maior a organização do material, mais eficiente é seu empacotamento, levando a diminuição da área superficial do material (RADHA, 2014). Com isso, ao compararmos os tamanhos de cristalito dos OMM Mg₃Al, vemos que para o material calcinado a 400 °C um cristalito menor que o calcinado a 500 °C, apresentando maior área superficial.

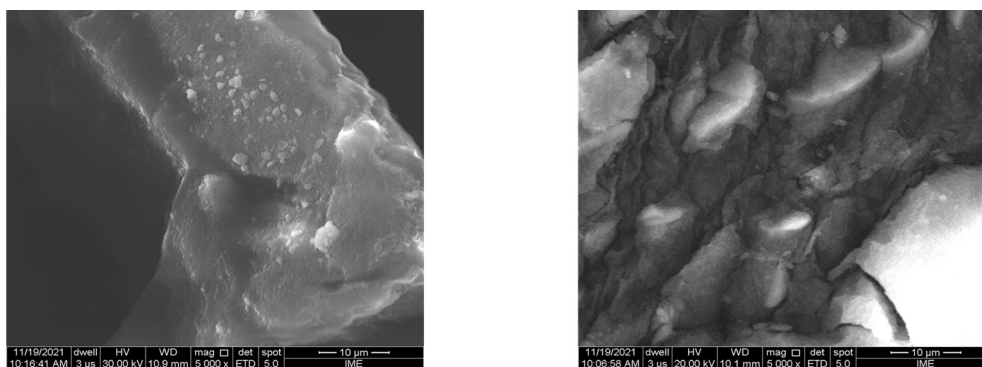
Avaliando o aumento da razão molar, observamos um aumento da área superficial dos materiais OMM Mg₃Al quando comparados com os Mg₂Al, também podendo ser atribuído ao menor tamanho de cristalito para o OMM de razão 3 quando comparados na mesma temperatura de calcinação. No entanto, a quantidade de magnésio no material

também desempenha uma grande influência neste resultado, atribuída ao efeito dispersivo que ele desempenha na superfície do OMM (CAVANI, 1991; COCHECI, 2010; CRIVELLO, 2010; ABDELSASEK, 2022).

Microscopia Eletrônica de Varredura

As características morfológicas do HDL-CO₃ Mg₂Al e seu respectivo OMM Mg₂Al calcinado a 450 °C foram reveladas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na figura 16 (a) é apresentado a imagem do HDL-CO₃ que se organiza na forma de placa, conforme esperado pela característica da estrutura lamelar e já constatado pelo seu difratograma que indica o crescimento vertical (eixo z) pelo pico 003 e no plano xy pelos picos 110 e 113. Na mesma figura (b) observa-se o efeito que a calcinação causou no material, apresentando a formação de aglomerados, mostrando uma organização mais irregular e com uma superfície mais exposta quando comparada aos HDL, justificando o aumento da sua área superficial e confirmando a desorganização da estrutura da hidrotalcita após o tratamento térmico.

Figura 16. Imagens do MEV: (a) HDL-CO₃ Mg₂Al; (b) OMM Mg₂Al - 450°C



Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região de infravermelho dos HDL-CO₃ Mg₂Al e Mg₃Al, apresentaram bandas características do HDL como uma banda larga em cerca de 3600 cm⁻¹, característica de estiramento O-H, ($\nu(\text{OH})$) e as bandas em cerca de 1640 e 1372 cm⁻¹ que são atribuídas à deformação angular da água (δHOH) e ao estiramento assimétrico do íon carbonato ($\nu_{\text{as}}\text{CO}_3$), respectivamente. As bandas em 1000 cm⁻¹, 780 cm⁻¹, 660 cm⁻¹ e 557 cm⁻¹ são atribuídas aos outros modos vibracionais do íon carbonato e da matriz, MgO₆ / AlO₆, conforme apresentado na figura 17 e na tabela 11.

Figura 17. Espectros de infravermelho dos HDL-CO₃ MgAl: (a-1) Mg₂Al/76°C; (a-2) Mg₂Al/TA; (b-1) Mg₃Al/76°C; (b-2) Mg₃Al/TA.

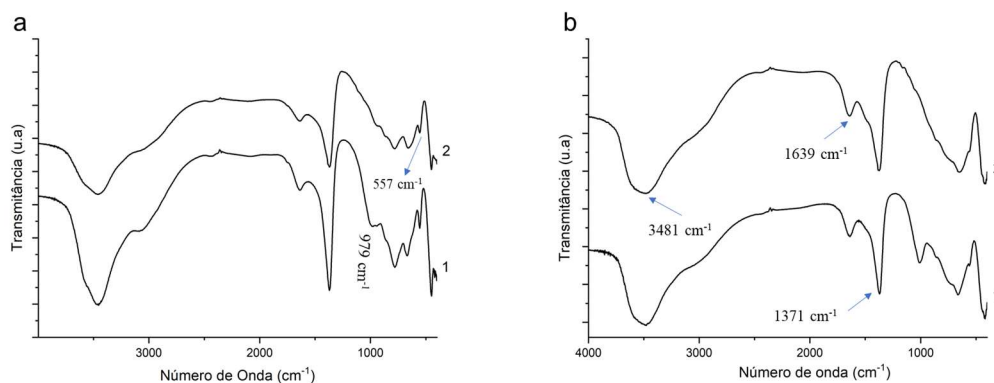


Tabela 11. Bandas de absorção dos HDL-CO₃ Mg₂Al e Mg₃Al e suas respectivas atribuições.

HDL Mg ₂ Al-CO ₃		HDL Mg ₃ Al-CO ₃		Atribuições
76°C	TA	76°C	TA	
3454	3460	3481	3481	v (OH)
1638	1585	1639	1639	δ (H ₂ O)
1371	1370	1371	1371	v _{as} (CO ₃)
979	953	1013	1051	v _s (CO ₃), v(AlO ₆ ,MgO ₆)
780	780	749	745	δ(CO ₃), v(AlO ₆ ,MgO ₆)
669	678	661	647	ρ(CO ₃), v (AlO ₆ ,MgO ₆)
557	560	560	560	v (AlO ₆ ,MgO ₆)

Para os HDL-CO₃, Mg₂Al e Mg₃Al, sintetizados com envelhecimento a 76 °C foi observado uma melhor definição das bandas de infravermelho, efeito também percebido no aumento da intensidade e diminuição da largura nos picos da difração de raios-X, estando relacionado a melhor organização do sólido quando este é submetido a aquecimento.

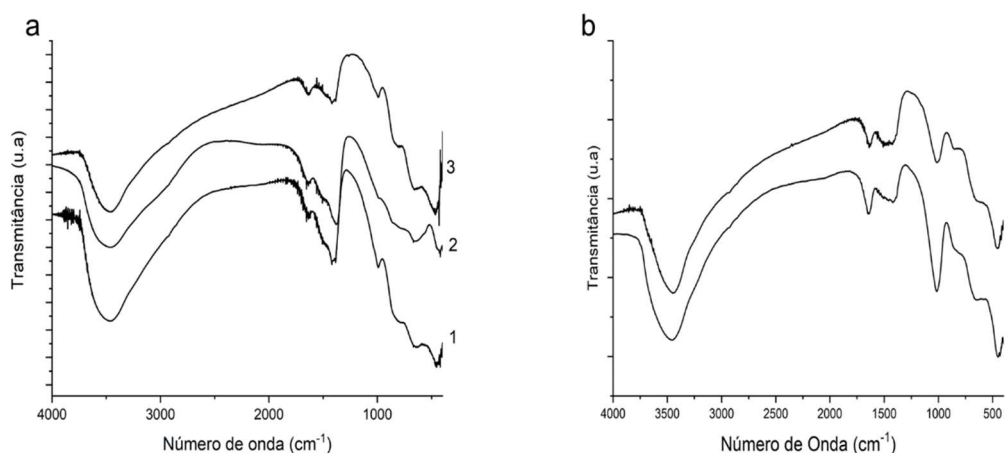
Nota-se que a diferença na razão molar também exerce influência na disposição dos resultados, sendo os modos vibracionais para os HDL-CO₃ Mg₂Al mais intensos e definidos na região abaixo de 1000 cm⁻¹ quando comparados com o HDL-CO₃ Mg₃Al. Este efeito pode ser explicado pela menor quantidade de alumínio na matriz, resultando em

modos vibracionais menos desdobrados graças à menor intensidade das interações do alumínio no material. (SOUZA, 2021)

Foram realizadas análises para os OMM obtidos a partir do HDL-CO₃ de Mg₂Al e Mg₃Al, apresentando na região de 4000 a 1000 cm⁻¹ as bandas referentes aos modos vibracionais $\nu(\text{OH})$, δHOH e $\nu_{\text{as}}\text{CO}_3$ na mesma posição onde se encontravam para o HDL de origem. No entanto, essas bandas foram muito menos desenvolvidas pois na etapa de calcinação ocorrer a eliminação de H₂O e CO₂ devido desidroxilação da matriz e perda do íon CO₃²⁻ (Figura 18).

Para a região de 1000 a 400 cm⁻¹, as bandas também sofreram influência da calcinação, assim como observado para as bandas na região de 4000 – 1000 cm⁻¹, ocorrendo o desaparecimento e agrupamento das bandas relacionadas aos modos vibracionais de CO₃²⁻ e da matriz. Além disso, destaca-se a formação de uma banda bem definida em torno de 420 cm⁻¹ atribuída ao estiramento Mg-O devido a calcinação manter a orientação octaédrica do magnésio, mantendo a sua interação MgO₆, mas deslocando a sua posição, sendo que esta era encontrada anteriormente em torno de 580 cm⁻¹ sob forma do estiramento νMgAlO_6 (MOURA, 2001). Esta mudança está relacionada com a migração do alumínio de sítios octaédricos para tetraédricos, o que ocorre nas temperaturas estudadas (RADHA, 2014). Com isso, o modo vibracional característico dos HDL νMgAlO_6 se perde e a interação da matriz é deslocada para 420 cm⁻¹, caracterizada por uma forte interação do MgO formado (νMgO_6) (Figura 18).

Figura 18. Espectros de infravermelho dos OMM: (a-1) Mg₂Al/400°C; (a-2) Mg₂Al/450°C; (a-3) Mg₂Al/500°C; (b-1) Mg₃Al/400°C; (b-2) Mg₃Al/500°C.



Análise Termogravimétrica

Os termogramas das sínteses dos HDL-CO₃ Mg₂Al e Mg₃Al apresentam perda de massa na região de 100 - 240 °C, relacionadas à desidratação, e em torno 400 °C relacionada a desidroxilação e a perda do ânion intercalado (Figuras 19 e 20). A Tabela 12 fornece as % perdas de massa nas suas respectivas temperaturas.

Figura 19. Análise Termogravimétrica dos HDL-CO₃: a) Mg₂Al/76°C; b) Mg₂Al/TA.

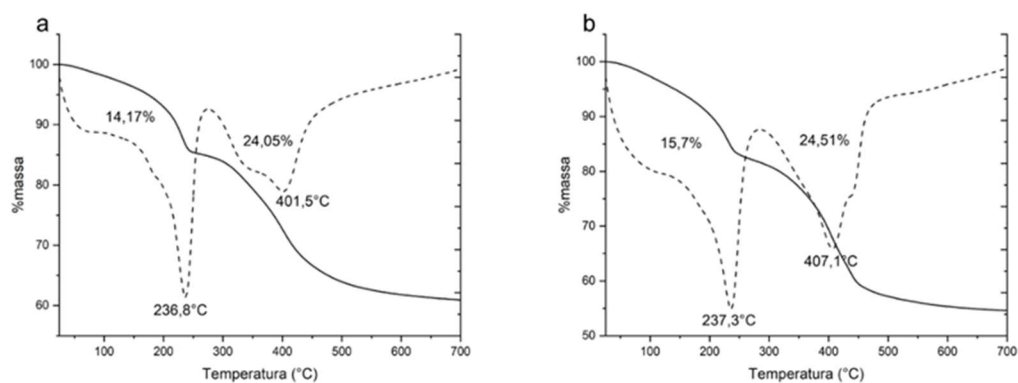


Figura 20. Análise Termogravimétrica dos HDL-CO₃: a) Mg₃Al/76°C; b) Mg₃Al/TA

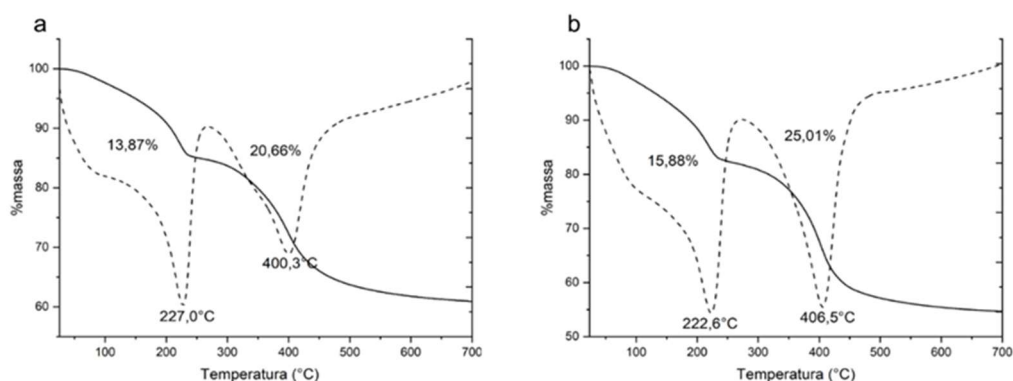


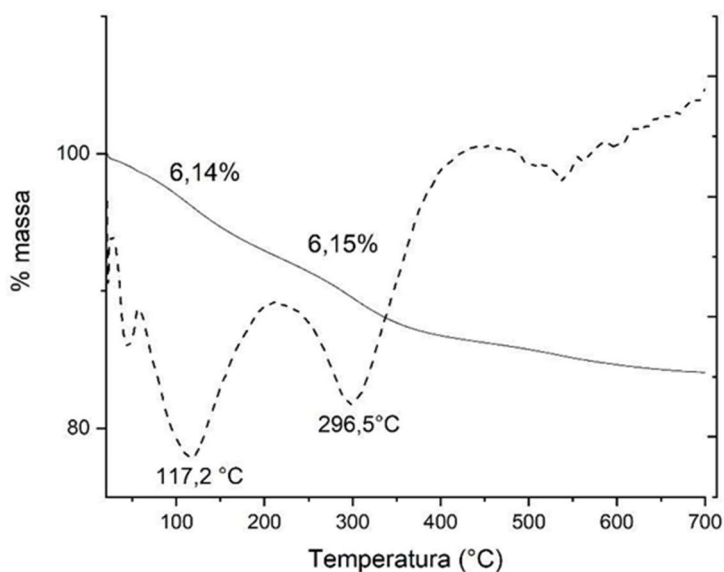
Tabela 12. Dados de % perdas de massa obtidos dos termogramas dos HDL-CO₃ Mg₂Al e Mg₃Al

HDL – Mg ₂ Al/76°C		HDL – Mg ₂ Al/TA		HDL – Mg ₃ Al/76°C		HDL – Mg ₃ Al/TA	
T (°C)	massa (%)	T (°C)	massa (%)	T (°C)	massa (%)	T (°C)	massa (%)
236,8	-14,17	237,3	-15,70	227,0	-13,87	222,6	-15,88
401,5	-24,05	407,1	-24,51	400,3	-20,66	406,5	-25,01

Nota-se que as sínteses realizadas a 76 °C apresentaram termogramas com um ombro em 335 °C e 353 °C, possivelmente devido a uma interação diferente entre o ânion intercalado e a matriz que é possível devido a maior organização do sistema. Além disso, a intensidade deste efeito muda com a razão molar, ficando menor para a razão molar entre os cátions igual a 3 devido a uma menor quantidade de cargas na lamela, diminuindo a intensidade desta interação. Léon (2010) e Zeng (2013) observaram perda de massa a partir de 500 °C até 700 °C e atribuíram a eliminação contínua de CO₂ para hidrotalcitas MgAl. Estes resultados estão de acordo com os encontrados neste trabalho.

O termograma para o OMM Mg₂Al apresentou um perfil semelhante às análises dos HDL, no entanto a perda de massa ocorre em temperaturas menores em relação aos HDL de origem. Observa-se a perda de 6,14% de massa na região de 57 °C a 210 °C relacionada à eliminação de água devido a desidratação do material e de 6,15% na região de 210 °C a 410 °C relacionada a eliminação de CO₂ (Figura 21).

Figura 21. Análise Termogravimétrica do OMM Mg₂Al/450°C.



Novamente, destaca-se a constante perda de massa a partir de 448 °C até 700 °C, conforme ocorrido para os HDL. Esta perda relaciona-se a eliminação de água lamelar e dióxido de carbono devido a decomposição do HDL remanescente do tratamento térmico e sua adsorção na superfície dos OMM, visto que sua calcinação foi realizada sob ar atmosférico.

5.2 pH CONTROLADO.

Difração de Raios-X

As Figuras 22 e 23 mostram os difratogramas dos produtos sintetizados com pH 8,5 e 10,0. Os valores de 2θ e seus hkl para o HDL-CO₃ Mg₂Al e Mg₃Al foram encontrados em 11,6° (003); 23,5° (006); 34,8° (009); 39,5° (015); 47,0° (018); 60,7° (110), 62,3° (113) e 66,3° (116), assim como para os HDL obtidos sem controle de pH, isto é, pH > 14. Foram encontrados dois picos adicionais que não foram possíveis de detectar anteriormente em 53,0° (1010) e 56,5° (0111). Esses resultados continuam de acordo com o perfil cristalográfico da hidrotalcita apresentado na Tabela 13 e previamente na Figura 12.

Observa-se que os difratogramas dos HDL obtidos com controle do valor de pH apresentam picos mais definidos que os obtidos em pH não controlado, junto com a detecção de dois planos cristalinos da estrutura que não se desenvolveram nos HDL obtidos em pH > 14, mostrando que o valor de pH desempenha uma função importante na organização do material. Vale ressaltar novamente a influência da temperatura na organização desses materiais, aqueles que foram submetidos a aquecimento apresentaram difratogramas com picos mais estreitos e intensos do que os dos HDL obtidos à temperatura ambiente, conforme apresentado nos difratogramas do HDL sintetizados com pH 8,5 e 10 (Figuras 22 e 23) (SOUZA, 2020).

Figura 22. Difratogramas dos HDL obtidos em pH= 8,5: a-1) Mg₂Al/76°C; a-2) Mg₂Al/TAA; a-3) Mg₂Al/TA; b-1) Mg₃Al/76°C; b-2) Mg₃Al/TAA e b-3) Mg₃Al/TA.

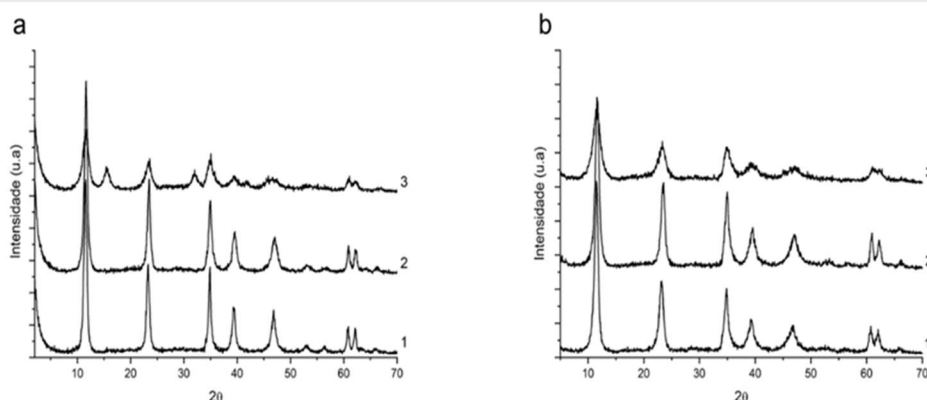


Figura 23. Difratogramas dos HDL obtidos em pH 10: 1) Mg₂Al/76°C; 2) Mg₂Al/TAA; 3) Mg₂Al/TA.

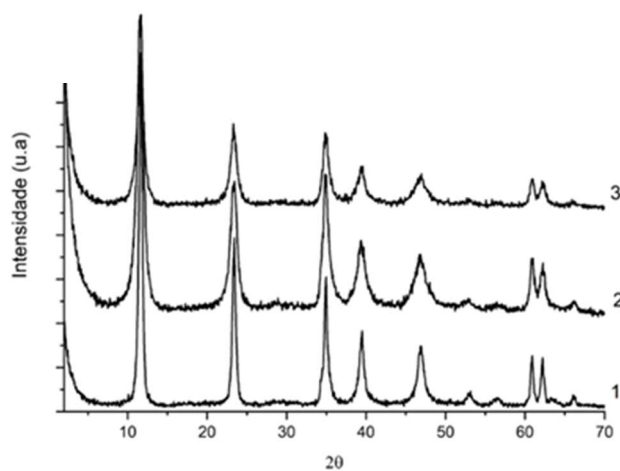


Tabela 13. Comparação da posição dos picos encontrados para o HDL com a Hidrotalcita.

hkl	Hidrotalcita 2θ (°)	HDL 2θ (°)
003	11,6	11,7
006	23,5	23,4
009	34,8	35,0
015	39,5	39,6
018	47,0	46,8
1010	53,1	53,0
0111	56,6	56,5
110	60,7	60,7
113	62,3	62,1
116	66,1	65,9

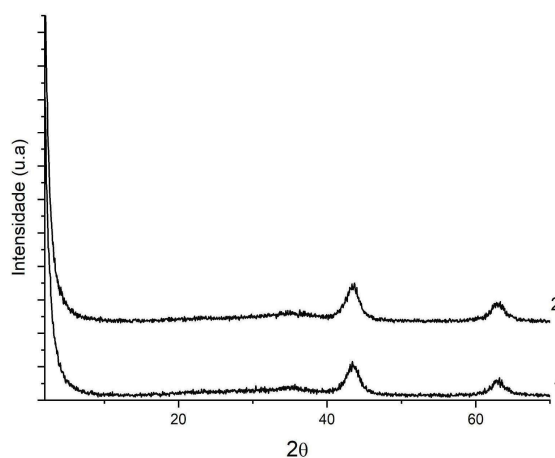
Entre os pH utilizados na síntese dos HDL, o pH 10 apresentou maior intensidade e menor largura dos picos em comparação com todas as outras amostras, feitas em pH 8,5 e acima de 14. Este efeito está relacionado a dois fatores: a não formação de outras espécies e a velocidade de formação do HDL. As condições de acidez influenciam nos equilíbrios de precipitação dos componentes utilizados para compor a matriz do HDL, sendo que em valores de pH abaixo de 8 não há o favorecimento para formação da hidrotalcita e com valores de pH entre 8-10 observa-se a ocorrência de oxihidróxidos de alumínio junto com a formação do HDL, reduzindo sua cristalinidade (SERON, 2008). Em pH=10 observa-se o máximo de tamanho de cristalito entre os HDL estudados, conforme apresentado na tabela 14 pela fórmula de Scherrer ($D = K\lambda/\beta\cos\theta$), devido este pH estar no ponto isoelétrico da hidrotalcita. Neste ponto como a carga líquida na superfície do material igual a 0, possibilita um crescimento lento e ordenado graças a ausência de interações coulômbicas na matriz (ZENG, 2013). Este efeito foi observado pelo maior tamanho de cristalito calculado e por seu perfil cristalográfico possuir os picos mais intensos e estreitos entre os HDL obtidos.

Tabela 14. Tamanho de cristalito dos HDL obtidos em pH 8,5 e 10.

Mg ₂ Al	Tamanho de Cristalito (Å)
pH 8,5	140
pH 10	160
pH > 14	142

Os HDL obtidos em pH = 8,5 e 10 foram submetidos à calcinação a 500 °C por 6 horas, assim como para as hidrotalcitas sintetizadas em pH > 14, e seus difratogramas apresentados na figura 24. Após o processo de calcinação, nota-se o desaparecimento dos picos observados para o HDL e a formação de picos nas posições 36,9° (111), 42,8° (200) e 62,2° (220), relacionados a colapso da estrutura lamelar da hidrotalcita e a formação do óxido misto, apresentando um perfil cristalográfico semelhante a fase periclase do MgO (ICSD 9863).

Figura 24. Difratoograma dos OMM obtidos: (1) pH 8,5; (2) pH 10.



Com os difratogramas dos OMM também foi possível calcular o tamanho de cristalito utilizando a fórmula de Scherrer, apresentando os valores de 42,3 e 41,3 Å para as sínteses realizadas em pH 8,5 e 10, respectivamente. Esses resultados mostram que o pH de síntese do HDL predecessor pouco influencia no tamanho de cristalito dos OMM (Figura 24). Este resultado não descarta o efeito do pH na cristalinidade dos óxidos, sendo realizado o cálculo do grau de cristalinidade (GC) dessas amostras pela razão da área dos picos (AP) pela área total (AT) dos seus respectivos difratogramas ($\%GC = AP/AT \times 100$), que apresentou maior cristalinidade para o OMM de pH 10 em comparação aos seus homônimos em pH 8,5 e >14 (Tabela 15).

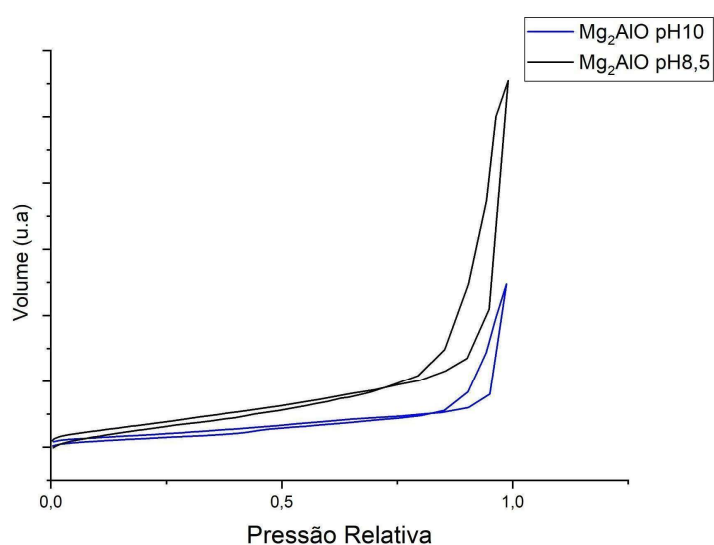
Tabela 15. Comparativo do tamanho de cristalito dos OMM entre diferentes pH.

OMM Mg ₂ Al	Tamanho de Cristalito (Å)	Cristalinidade (%)
pH 8,5	42,3	50
pH 10	41,3	64
pH > 14	32,4	38

Área Específica

Os OMM obtidos de HDL sintetizados em $\text{pH} > 14$ tiveram a sua área superficial específica analisada da mesma forma feita anteriormente. As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 demonstram o mesmo tipo de isoterma apresentado para os OMM anteriores do Tipo IV, comum para materiais mesoporosos (LEE, 2021), apresentando histerese do tipo H3. (Figura 25).

Figura 25. Isotermas de Adsorção dos OMM Mg_2Al em pH iguais a 8,5 e 10, em N_2 a -77K .



As áreas superficiais das amostras estudadas estão apresentadas na Tabela 17, demonstrando uma diferença de 92% entre as suas áreas superficiais. Esta diferença é relacionada a cristalinidade dos dois materiais analisados, sendo que para o OMM em pH 10 vimos uma cristalinidade de 64% em contrapartida dos 50% para o OMM em pH 8,5 (Tabela 15), novamente mostrando que quanto mais organizada é a estrutura do material, menor a área superficial disponível (Tabela 16).

Tabela 16. Área específica dos OMM Mg₂Al-

OMM Mg ₂ Al	Área Específica (m ² /g)
pH 8,5	129,6
pH 10	67,4

Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região de infravermelho dos HDL-CO₃ Mg₂Al e Mg₃Al em pH = 8,5 e 10 apresentaram as mesmas bandas características do HDL encontradas para seus homólogos em pH > 14, como uma banda larga em cerca de 3500 cm⁻¹, característica de estiramento O-H, ($\nu(\text{OH})$) e as bandas em cerca de 1640 e 1372 cm⁻¹ que são atribuídas à deformação angular da água (δHOH) e ao estiramento assimétrico do íon carbonato ($\nu_{\text{as}}\text{CO}$), respectivamente. Outras bandas também estão presentes na região de 1000 a 400 cm⁻¹, presentes em torno de 1000 cm⁻¹, 780 cm⁻¹, 660 cm⁻¹ e 557 cm⁻¹ atribuídos a outros modos vibracionais do carbonato e interações da nossa matriz conforme apresentado nas Figuras 26 e 27.

Figura 26. Espectros dos HDL-CO₃ MgAl em pH 8,5: (a-1) Mg₂Al/76°C; (a-2) Mg₂Al/TAA; (a-3) Mg₂Al/TA; (b-1) Mg₃Al/76°C; (b-2) Mg₃Al/TAA; (b-3) Mg₃Al/TA.

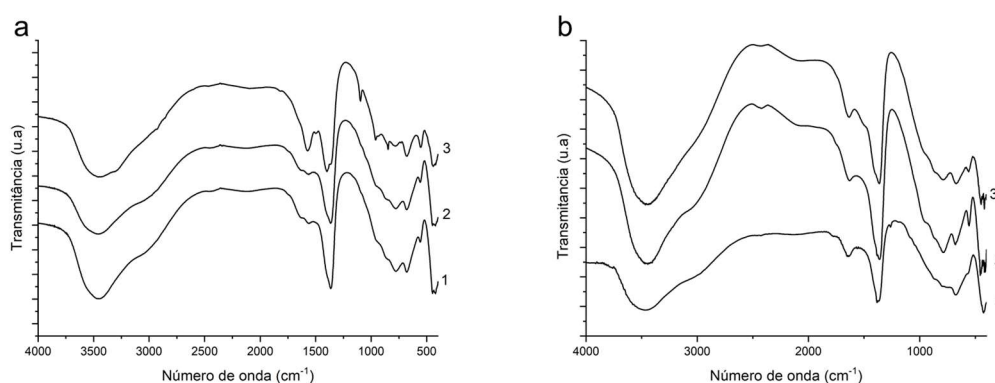
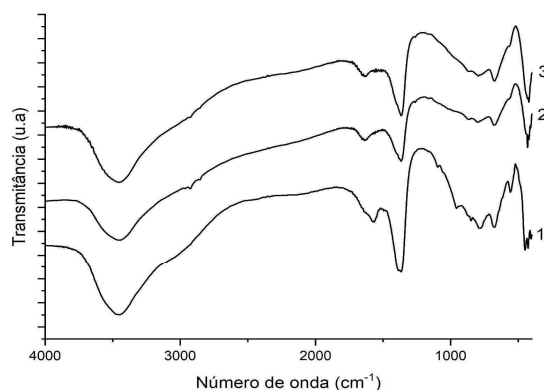


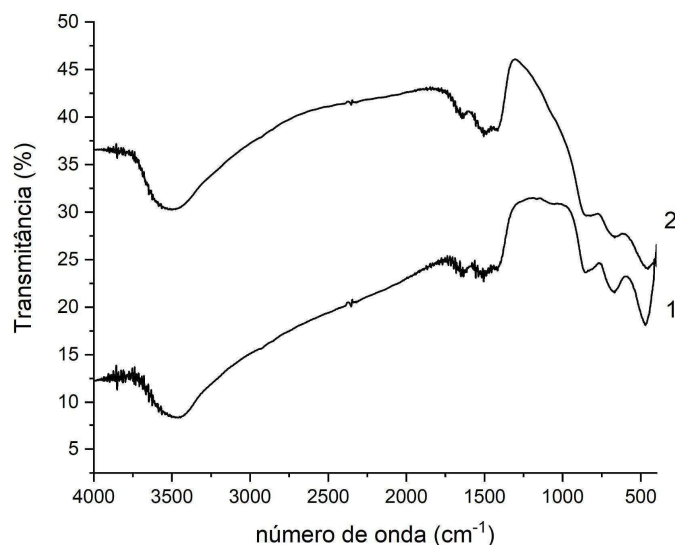
Figura 27. Espectros dos HDL-CO₃ MgAl em pH 10: (1) Mg₂Al/76°C; (2) Mg₂Al/TAA; (3) Mg₂Al/TA



Novamente o efeito da temperatura se mostra presente nas hidrotalcitas sintetizadas em pH 8,5 e 10, apresentando bandas mais definidas para as amostras obtidas a 76 °C em todas as etapas da síntese quando comparado com as amostras sintetizadas sob aquecimento parcial (TAA) e sob nenhum tipo de aquecimento (TA). Este efeito também foi percebido nos difratogramas destas amostras, constando a mudança da organização do material no sólido estudado (Figura 22 e 23). Nota-se que o efeito da razão molar também está presente nos espectros das amostras de pH= 8,5, apresentando um menor desdobramento para as bandas na região de 1000 - 400 cm⁻¹ devido a menor intensidade dos modos vibracionais da matriz, a menor quantidade de alumínio no material (SOUZA, 2021).

Foram realizadas análises para os óxidos mistos obtidos a partir do HDL-CO₃ de Mg₂Al sintetizados com pH 8,5 e 10, apresentando na região de 4000 - 1000 cm⁻¹ bandas na mesma posição onde se encontravam para o HDL de origem como as $\nu(\text{OH})$, δHOH e $\nu_{\text{as}}\text{CO}$. Contudo, a calcinação causa a desidratação, decarbonatação e desidroxilação, interferindo nos modos vibracionais dessas bandas, resultando em uma menor resolução das bandas nesta região. Para a região de 1000 a 400 cm⁻¹, as bandas também sofreram influência da calcinação, ocorrendo o desaparecimento e agrupamento das bandas relacionadas aos modos vibracionais de CO₃⁻² e da matriz. Além disso, há a formação da banda relacionada ao modo vibracional de estiramento Mg-O (νMgO_6) em torno de 420 cm⁻¹ devido à calcinação manter a orientação octaédrica do magnésio, mas alterando a energia de sua interação, sendo que esta era encontrada anteriormente em torno de 580 cm⁻¹ sob forma do estiramento νMgAlO_6 (Figura 28).

Figura 28. Espectros dos OMM MgAl: 1) Mg₂Al/pH 8,5; 2) Mg₂Al/pH 10.



Análise Termogravimétrica

Os termogramas das sínteses em pH controlado para os HDL-CO₃ Mg₂Al e Mg₃Al apresentaram semelhante comportamento com as análises para os HDL sintetizados sem controle de pH, apresentando duas regiões de perda de massa referentes a desidratação do HDL e sua desidroxilação com a perda do ânion intercalado. Abaixo estão dispostos os termogramas dos HDL em pH 8,5 e 10,0 (Figura 29 e 30), apresentados por uma linha contínua a % de massa da amostra e pela linha pontilhada a variação de massa em função da temperatura.

Figura 29. Análise Termogravimétrica dos HDL-CO₃ Mg₂Al obtidos em pH 8,5:

(a) Mg₂Al/76°C; (b) Mg₂Al/TAA; (c) Mg₂Al/TA.

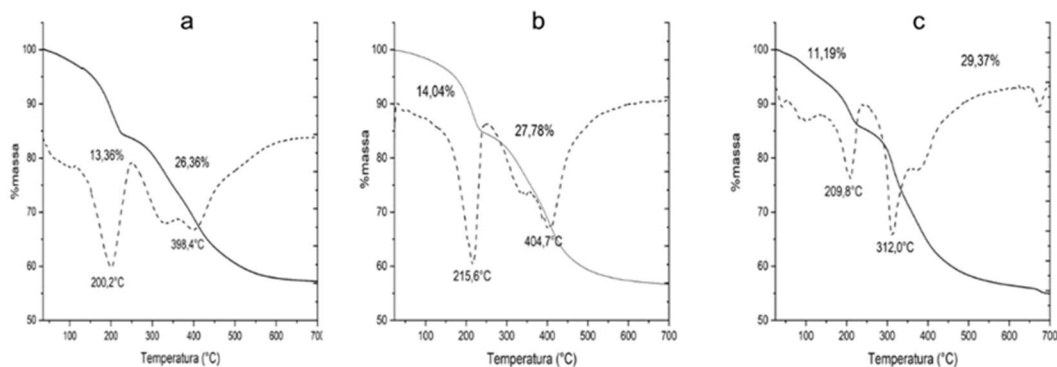
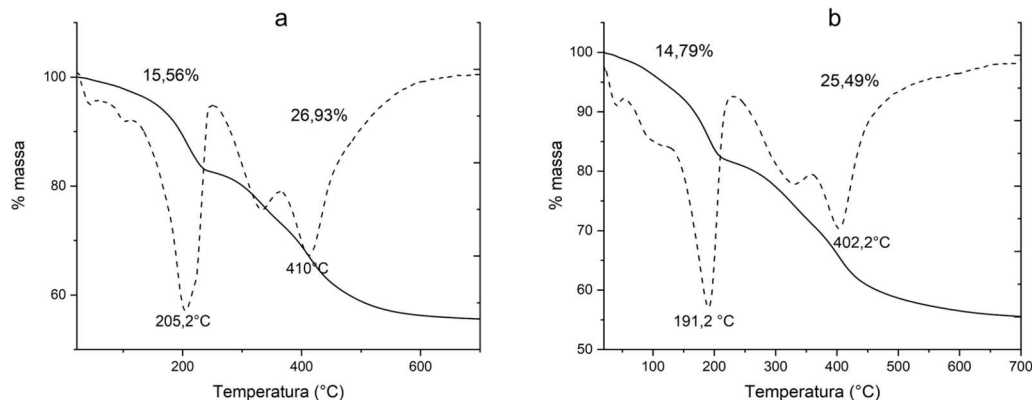


Figura 30. Análise Termogravimétrica dos HDL-CO₃ Mg₂Al obtidos em pH 10: (a) Mg₂Al/76°C; (b) Mg₂Al/TA.

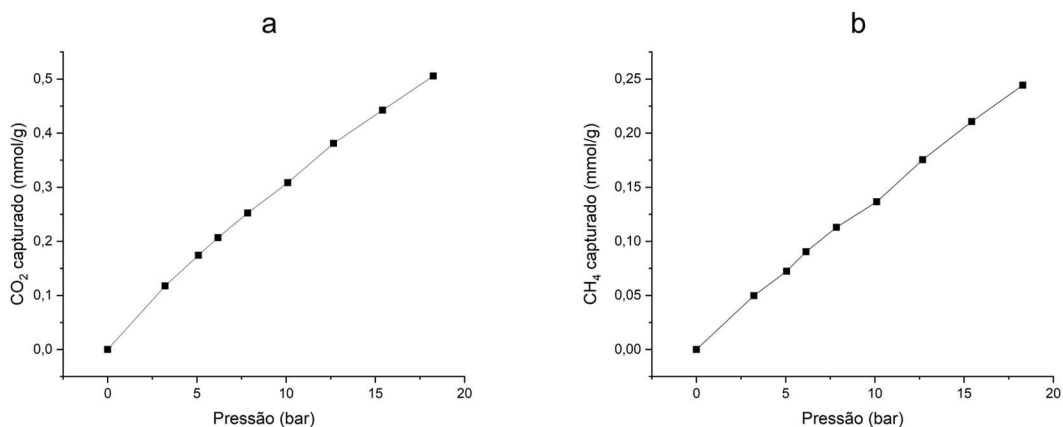


Nota-se tanto para os termogramas dos HDL em pH não controlado quanto controlado que as sínteses realizadas a temperatura ambiente apresentaram perdas de massa menos definidas quando comparadas com HDL que foram sintetizados com controle de temperatura. As perdas de massa entre os dois métodos utilizados foram semelhantes, apresentando cerca de 13% de perda de massa referente a desidratação e em torno de 25% relativo a desidroxilação, assim como o comportamento das amostras com a variação de pH de 8,5 para 10.

5.3 ADSORÇÃO DE CO₂.

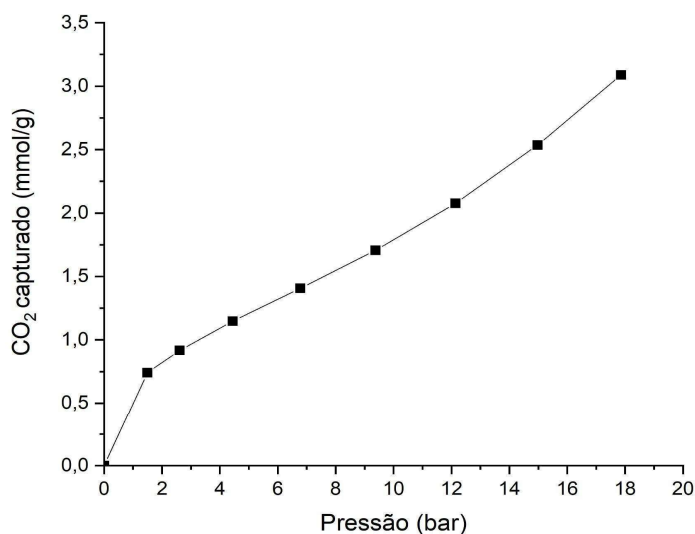
Os testes de adsorção de CO₂ foram realizados no HDL-CO₃ Mg₂Al, sintetizado em pH > 14 e a 76°C no envelhecimento, e em seu respectivo OMM Mg₂Al/450°C, sendo neste trabalho apenas apresentadas essas amostras devido a problemas no equipamento que realiza essas análises pouco tempo depois. Para o HDL, observa-se uma capacidade de adsorção de CO₂ de 0,51 mmol/g à 18 bar. Este resultado é similar aos da literatura, que apresenta uma capacidade de adsorção de CO₂ de no máximo 1 mmol/g para a hidrotalcita (LÉON, 2010; RODRIGUEZ, 2011). Este HDL também foi submetido a um teste de adsorção de CH₄, resultando em uma capacidade de captura de 0,24 mmol/g à 18 bar, um resultado menor quando comparado a adsorção de CO₂ mas esperado devido ao menor número de interações intermoleculares entre a matriz e o metano, como observado nas isotermas obtidas (Figura 31).

Figura 31. Isotermas de Adsorção do HDL-CO₃ Mg₂Al: a) CO₂ e b) CH₄.



O óxido misto do HDL analisado, feito com calcinação a 450°C por 6 horas, foi submetido ao teste de adsorção onde sabendo do melhor desempenho com o dióxido de carbono retratado pela literatura e pelo resultado do HDL, foi realizada apenas a captura de CO₂ (Figura 32). Como amplamente discutido pela literatura, a calcinação dos HDL proporciona o aumento da área superficial desses materiais, influenciando positivamente a adsorção de gases no sólido (Hutson, 2008; Garcés-Polo, 2018). Neste trabalho não foi diferente, o OMM Mg₂Al chegou a 3,09 mmol/g de capacidade de adsorção de CO₂ a 18 bar, um resultado cerca de 6 vezes superior para o HDL predecessor (0,51 mmol/g). O aumento da capacidade de adsorção é atribuído a área superficial maior do óxido, onde o processo de calcinação gerou novos sítios em sua superfície com a eliminação de água e CO₂.

Figura 32. Isotherma de adsorção de CO₂ do OMM Mg₂Al.



Com a capacidade de adsorção de CO₂ do nosso material conhecida, podemos traçar um comparativo com OMM similares ao desse trabalho. Na Tabela 17 é apresentado o resultado da captura do material deste trabalho junto com os melhores resultados encontrados e discutidos no capítulo 2, mostrando a vantagem do OMM Mg₂AlO/450°C estudado nesta seção frente a outros OMM.

Tabela 17. Performance do OMM Mg₂Al/450°C na captura de CO₂ comparada a literatura.

OMM M ²⁺ _x M ³⁺	Adsorção de CO ₂ (mmol/g)	Pressão (Bar)	Temp. (°C)	Referências
Mg ₂ Al (CO ₃) /450°C	3,06	18	25,0	Este trabalho
Mg ₃ Al (CO ₃)	0,97	1,0	25,0	Radha, 2014
Mg ₃ Al (CO ₃)	2,29	~0,01	330	Hutson, 2008
Mg ₃ Al (CO ₃)	2,13	1,01	50,0	Rodriguez, 2011
Mg ₃ Al (CO ₃)	1,15	1,01	50,0	Léon, 2010
Mg ₃ Al (CO ₃)	3,28	44	300	Garcés-Polo, 2018

6. CONCLUSÃO

Os resultados de DRX e FTIR mostram que os HDL de razão 2 e 3 foram sintetizados em diferentes temperaturas e pH, sendo aqueles obtidos em 76°C e pH 10 apresentaram maior organização. Nota-se que a quantidade de alumínio pode propiciar a precipitação de outras espécies junto com a matriz afetando sua cristalinidade negativamente, sendo que em pH= 10 foi obtido o HDL mais cristalino devido a não formação de outras fases minerais em quantidade significativa e estar sob o seu ponto isoelétrico.

A calcinação dos HDL nas temperaturas de 400 e 500 °C foi suficiente para a decomposição da estrutura lamelar e formação do OMM, sendo comprovado pelo surgimento de fases da Periclase (MgO), indicado pela difração de raio X e a redução dos modos vibracionais da matriz e ânion intercalado por espectroscopia no infravermelho.

O aumento da temperatura de calcinação ocasionou o aumento da área superficial devido a uma maior liberação dos sítios, atingindo um total de 123,5 e 244 m²/g para o OMM Mg₂Al/500°C e Mg₃Al/400°C, respectivamente, conforme apresentado nos resultados de área superficial específica. Nota-se um efeito da razão molar, sendo que a razão 3 proporcionou a maior área superficial em menor temperatura de calcinação, diferente da razão 2, efeito este atribuído a organização do óxido em diferentes temperaturas. Os OMM obtidos por HDL em pH 8,5 e 10 também tiveram seus resultados de área superficial específica vinculados com o grau de cristalinidade do sólido, com o OMM Mg₂Al - pH 8,5 apresentando 129,6 m²/g frente aos 67,4 m²/g do OMM Mg₂Al - pH 10.

Os resultados de teste de adsorção, realizados por um sistema volumétrico, apresentam o melhor desempenho do HDL para a captura de CO₂ em comparação ao CH₄, apresentando uma capacidade de 0,51 mmol/g para CO₂ e 0,24 mmol/g para CH₄ utilizando o HDL-CO₃ Mg₂Al, efeito justificado pelas interações ácido-base que ocorrem na superfície do material com o dióxido de carbono. Em relação aos OMM, a calcinação proporcionou o aumento de 6 vezes na capacidade de adsorção de CO₂ (3,06 mmol/g), justificado pela maior área superficial dos óxidos em comparação aos HDL, sendo o desempenho do OMM Mg₂Al/450°C próximo ao limite superior da faixa de capacidade de adsorção de CO₂ encontrada na literatura para esses materiais, de 1 a 3,28 mmol/g (LÉON, 2010; GARCÉS-POLO, 2018).

7. PROJEÇÕES FUTURAS

Visando a continuidade do trabalho no futuro do laboratório, é necessário prosseguir com a síntese e caracterização de OMM a partir HDL. A obtenção de OMM em outras temperaturas de calcinação, 550, 600, 700 e 800°C, e de HDL sintetizados em pH 11 e 12 é importante para seguir com mais análises de adsorção de CO₂ e trazer um maior entendimento sobre os efeitos desses parâmetros em suas propriedades físicas.

8. TRABALHOS APRESENTADOS

1. **41º Jornada de Iniciação Científica** da 10º Semana de Integração Acadêmica no Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza/UFRJ de 21 a 27 de outubro de 2019. “Estudo do efeito do pH e da temperatura no processo de obtenção de

- Hidróxidos Duplos Lamelares – HDL, por Difração de Raios-X.” Lucas Vieira de Souza, Luiza Cristina de Moura. Este trabalho recebeu **Menção Honrosa**.
2. **17º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química** no Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza/UFRJ de 2 a 5 dezembro de 2019. “Estudo do efeito da temperatura no processo de obtenção de Hidróxidos Duplos Lamelares – HDL.” Lucas Vieira de Souza, Luiza Cristina de Moura, Méri Domingos Vieira.
 3. **17º Congresso Nacional de Meio Ambiente de Poços de Caldas**, realizado virtualmente de 23 a 24 de setembro de 2020. “Aplicação de Hidróxidos Duplos Lamelares para a captura de CO₂.” Lucas Vieira de Souza, Luiza Cristina de Moura e Suzane Sant’Ana de Oliveira.
 4. **43º Reunião Virtual da Sociedade Brasileira de Química**, realizado virtualmente de 5 a 16 de outubro de 2020. “Efeito da temperatura de síntese na cristalinidade de HDL, Mg_x-Al-CO₃, Ni_x-Al-CO₃ x= 2 e 3, por difração de raios x.” Lucas Vieira de Souza, Luiza Cristina de Moura e Méri Domingos Vieira.
 5. **42º Jornada de Iniciação Científica Giulio Massarani de Iniciação Científica, Tecnológica, Artística e Cultural**, realizado virtualmente de 22 a 26 de março de 2021. “Análise Espectroscópica Vibracional Comparativa entre HDL: Mg_xAl-CO₃ e Ni_xAl-CO₃, x= 2 e 3.” Lucas Vieira de Souza, Giovanna Carvalho Abranches e Luiza Cristina de Moura.
 6. **18º Congresso Nacional de Meio Ambiente de Poços de Caldas**, realizado virtualmente de 21 a 23 de setembro de 2021. “SUSTENTABILIDADE DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES DE MG_XAL-CO₃, X= 2 E 3: AVALIAÇÃO DE CUSTO.”. Lucas Vieira de Souza, João Mario Neto Brito, Rayane Souza Soares, Luiza Cristina de Moura, Jussara Lopes de Miranda.
 7. **44º Reunião Virtual da Sociedade Brasileira de Química**, realizado virtualmente de 15 a 26 de novembro de 2021. “Como capturar gases do efeito estufa: da bancada para a sociedade”. Lucas Vieira de Souza, Suzane de S. Oliveira, Guilherme Rocha, Hiasmin Christine Kurrle Pinheiro Sodre, João Mario Brito Neto, Rayane Souza Soares, Stevan Matheus Maranha dos Santos, Luiza Cristina de Moura, Jussara Lopes de Miranda.
 8. **45º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química** realizada presencialmente em Maceió - AL de 31 de maio a 3 de junho. “Effect of pH on LDH Mg₂Al synthesis, aiming application in CO₂ capture.”. Lucas Vieira de

Souza, Rayane Souza Soares, Suzane de Sant'ana Oliveira, Luiza Cristina de Moura e Jussara Lopes de Miranda.

9. **Integra PRH - RJ 2022** realizado presencialmente na Ilha da Cidade Universitária - RJ de 6 a 8 de novembro de 2022. “DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS LAMELARES PARA A CAPTURA DE CO₂.”. Lucas Vieira de Souza, Luiza Cristina de Moura, Jussara Lopes de Miranda.
10. **11º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás** realizado presencialmente em Belém - PA de 10 a 12 de novembro de 2022. “CAPTURA DE CO₂ POR COMPOSTOS LAMELARES”. Lucas Vieira de Souza, Rayane Souza Soares, Giovana Passos Silva Gonzales, Luiza Cristina de Moura, Jussara Lopes de Miranda.

REFERÊNCIAS

ABDOLMOHAMMAD-ZADEH, Hossein; KOHANSAL, Solmaz. Determination of mesalamine by spectrofluorometry in human serum after solid-phase extraction with Ni-Al layered double hydroxide as a nanosorbent. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, p. 473-481, 2012.

AFZALI, Shokufe; REZAEI, Nima; ZENDEHBOUDI, Sohrab. A comprehensive review on enhanced oil recovery by water alternating gas (WAG) injection. **Fuel**, v. 227, p. 218-246, 2018.

AHMAD, Naveed et al. Understanding the CO₂ capture performance by MDEA-based deep eutectics solvents with excellent cyclic capacity. **Fuel**, v. 293, p. 120466, 2021.

ARCE, A. et al. Flexible operation of solvent regeneration systems for CO₂ capture processes using advanced control techniques: Towards operational cost minimisation. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 11, p. 236-250, 2012.

ARORA, Akhil; IYER, Shachit S.; HASAN, MM Faruque. Computational material screening using artificial neural networks for adsorption gas separation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 39, p. 21446-21460, 2020.

BALAT, M.; BALAT, H.; ÖZ, C. Applications of carbon dioxide capture and storage technologies in reducing emissions from fossil-fired power plants. **Energy Sources, Part A**, v. 31, n. 16, p. 1473-1486, 2009.

BERNARD, Ellina et al. Stability of hydrotalcite (Mg-Al layered double hydroxide) in presence of different anions. **Cement and Concrete Research**, v. 152, p. 106674, 2022.

BHATTA, Lakshminarayana Kudinalli Gopalakrishna et al. Progress in hydrotalcite like compounds and metal-based oxides for CO₂ capture: a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 103, p. 171-196, 2015.

BORHANI, Tohid N.; WANG, Meihong. Role of solvents in CO₂ capture processes: The review of selection and design methods. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 114, p. 109299, 2019.

BRAVO-SUÁREZ, Juan J.; PÁEZ-MOZO, Edgar A.; OYAMA, S. Ted. Review of the synthesis of layered double hydroxides: a thermodynamic approach. **Química Nova**, v. 27, p. 601-614, 2004.

BRAVO-SUÁREZ, Juan J.; PÁEZ-MOZO, Edgar A.; OYAMA, S. Ted. Models for the estimation of thermodynamic properties of layered double hydroxides: application to the study of their anion exchange characteristics. **Química Nova**, v. 27, p. 574-581, 2004.

BUKHTIYAROVA, M. V. A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 269, p. 494-506, 2019.

CARPENTER, Steven M.; LONG III, Henry A. Integration of carbon capture in IGCC systems. In: **Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Technologies**. Woodhead Publishing, 2017. p. 445-463.

CAVANI, F.; TRIFIRO, Ferruccio; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis today**, v. 11, n. 2, p. 173-301, 1991.

CHEN, Zhengbo et al. A novel nonenzymatic electrochemical glucose sensor modified with Ni/Al layered double hydroxide. **Electrochimica Acta**, v. 109, p. 532-535, 2013.

CHOI, Sunho; DRESE, Jeffrey H.; JONES, Christopher W. Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. **ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials**, v. 2, n. 9, p. 796-854, 2009.

COCHECI, L. et al. Structural characterization of some Mg/Zn-Al type hydrotalcites prepared for chromate sorption from wastewater. **Chem. Bull. Politehnica Univ.(Timisoara)**, v. 55, p. 40-45, 2010.

COLONNA, S. et al. CO₂ adsorption and desorption properties of calcined layered double hydroxides: Effect of metal composition on the LDH structure. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 133, p. 869-879, 2018.

CONCEIÇÃO, Leandro da et al. Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. **Química Nova**, v. 30, p. 1077-1081, 2007.

CREPALDI, Eduardo Luis; VALIM, João Barros. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química nova**, v. 21, p. 300-311, 1998.

CREPALDI, Eduardo L.; PAVAN, Paulo C.; VALIM, João B. Comparative study of the coprecipitation methods for the preparation of layered double hydroxides. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, p. 64-70, 2000.

CRIVELLO, Mónica et al. Synthesis and characterization of Cr/Cu/Mg mixed oxides obtained from hydrotalcite-type compounds and their application in the dehydrogenation of isoamyl alcohol. **Applied Catalysis A: General**, v. 317, n. 1, p. 11-19, 2007.

CUNHA, Vanessa RR et al. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Química Nova**, v. 33, p. 159-171, 2010.

DETHUSANANARD, Thanaphorn et al. Biomass gasification integrated with CO₂ capture processes for high-purity hydrogen production: process performance and energy analysis. **Energy conversion and management**, v. 171, p. 1560-1572, 2018.

DI COSIMO, J. I. et al. Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides. **Journal of Catalysis**, v. 178, n. 2, p. 499-510, 1998.

DOS SANTOS, S. S.; CORRÊA, J. A. Síntese de hidróxidos duplos lamelares do sistema Cu, Zn, Al-CO₃: propriedades morfológicas, estruturais e comportamento térmico. **Cerâmica**, v. 57, p. 274-280, 2011.

DREZDZON, Mark A. Synthesis of isopolymetalate-pillared hydrotalcite via organic-anion-pillared precursors. **Inorganic Chemistry**, v. 27, n. 25, p. 4628-4632, 1988.

FENG, Yan-Yan et al. Adsorption of CO₂ on MgAl layered double hydroxides: Effect of intercalated anion and alkaline etching time. **Chinese Physics B**, v. 30, n. 4, p. 048101, 2021.

GARCÉS-POLO, Siby Ines et al. Adsorption of CO₂ on mixed oxides derived from hydrotalcites at several temperatures and high pressures. **Chemical Engineering Journal**, v. 332, p. 24-32, 2018.

GRANDE, Carlos A. et al. Electric swing adsorption as emerging CO₂ capture technique. **Energy Procedia**, v. 1, n. 1, p. 1219-1225, 2009.

GUADAGNINI, Lorella et al. Ni(OH)₂ versus Ni/Al layered double hydroxides as matrices to immobilize glucose oxidase. **Electrochimica acta**, v. 55, n. 3, p. 1217-1220, 2010.

GÜR, Turgut M. Carbon dioxide emissions, capture, storage and utilization: Review of materials, processes and technologies. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 89, p. 100965, 2022.

HANIF, Aamir et al. Ambient NO₂ adsorption removal by Mg–Al layered double hydroxides and derived mixed metal oxides. **Journal of Cleaner Production**, v. 313, p. 127956, 2021.

HEREDIA, Angélica C. et al. Synthesis, characterization, and catalytic behavior of Mg–Al–Zn–Fe mixed oxides from precursors layered double hydroxide. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 50, n. 11, p. 6695-6703, 2011.

HUANG, Ying et al. Thermodynamic modeling and assessment of ionic liquid-based CO₂ capture processes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 29, p. 11805-11817, 2014.

HUTSON, Nick D.; ATTWOOD, Brian C. High temperature adsorption of CO₂ on various hydrotalcite-like compounds. **Adsorption**, v. 14, p. 781-789, 2008.

JIA, Yueqing et al. Classical Keggin intercalated into layered double hydroxides: Facile preparation and catalytic efficiency in Knoevenagel condensation reactions. **Chemistry—A European Journal**, v. 21, n. 42, p. 14862-14870, 2015.

JIANG, L. et al. Post-combustion CO₂ capture from a natural gas combined cycle power plant using activated carbon adsorption. **Applied Energy**, v. 245, p. 1-15, 2019.

KIM, Bo-Kyung et al. Effect of particle size and local disorder on specific surface area of layered double hydroxides upon calcination-reconstruction. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 263, p. 60-64, 2018.

KLINTHONG, Worasaung et al. A review: microalgae and their applications in CO₂ capture and renewable energy. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 15, n. 2, p. 712-742, 2015.

KOSTOGLU, Nikolaos et al. Nanoporous activated carbon cloth as a versatile material for hydrogen adsorption, selective gas separation and electrochemical energy storage. **Nano Energy**, v. 40, p. 49-64, 2017.

LEE, Su-Bin et al. Mixed metal oxide by calcination of layered double hydroxide: Parameters affecting specific surface area. **Nanomaterials**, v. 11, n. 5, p. 1153, 2021.

LEÓN, Marta et al. Adsorption of CO₂ on hydrotalcite-derived mixed oxides: sorption mechanisms and consequences for adsorption irreversibility. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 49, n. 8, p. 3663-3671, 2010.

LI, Jian-Rong; KUPPLER, Ryan J.; ZHOU, Hong-Cai. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1477-1504, 2009.

MARAPPA, Shivanna; KAMATH, P. Vishnu. Interaction of pristine hydrotalcite-like layered double hydroxides with CO₂: a thermogravimetric study. **Bulletin of Materials Science**, v. 38, p. 1783-1790, 2015.

MCKENZIE, Andrew L.; FISHEL, Christopher T.; DAVIS, Robert J. Investigation of the surface structure and basic properties of calcined hydrotalcites. **Journal of Catalysis**, v. 138, n. 2, p. 547-561, 1992.

MIRANDA, J. L. et al. Antropoceno e o CO₂: Processos de Captura e Conversão. **Revista Virtual de Química**,(10), v. 6, p. 1915-1946, 2018.

MORTEZAEIKIA, V.; YEGANI, R.; TAVAKOLI, O. Membrane-sparger vs. membrane contactor as a photobioreactors for carbon dioxide biofixation of

- Synechococcus elongatus in batch and semi-continuous mode. **Journal of CO2 Utilization**, v. 16, p. 23-31, 2016.
- MOURA, L. C. de Intercalação de polioxometalatos em Hidróxidos Duplos Lamelares, Tese, **Universidade Federal do Rio de Janeiro**, Rio de Janeiro, 2002.
- NARAYANAPPA, Anand N.; KAMATH, P. Vishnu. Interaction of Pristine Hydrocalumite-Like Layered Double Hydroxides with Carbon Dioxide. **ACS omega**, v. 4, n. 2, p. 3198-3204, 2019.
- PULLUMBI, Pluton; BRANDANI, Federico; BRANDANI, Stefano. Gas separation by adsorption: technological drivers and opportunities for improvement. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 24, p. 131-142, 2019.
- RADHA, S.; NAVROTSKY, Alexandra. Energetics of CO₂ adsorption on Mg–Al layered double hydroxides and related mixed metal oxides. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 51, p. 29836-29844, 2014.
- RAHMANIAN, Omid; MALEKI, Mohammad Hassan; DINARI, Mohammad. Ultrasonically assisted solvothermal synthesis of novel Ni/Al layered double hydroxide for capturing of Cd (II) from contaminated water. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 110, p. 195-201, 2017.
- RAMÍREZ-MORENO, Margarita J. et al. CO₂ adsorption at elevated pressure and temperature on Mg–Al layered double hydroxide. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 19, p. 8087-8094, 2014.
- REBELO, Monaliza Maia; CUNHA, Márcia Valéria Porto de Oliveira; CORRÊA, José Augusto Martins. Hidróxidos duplos lamelares à base de escória de alto forno. **Química nova**, v. 35, p. 883-888, 2012.
- RAM REDDY, M. K. et al. Layered double hydroxides for CO₂ capture: structure evolution and regeneration. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 45, n. 22, p. 7504-7509, 2006.
- REGUFE, Maria João et al. Current Developments of Carbon Capture Storage and/or Utilization—Looking for Net-Zero Emissions Defined in the Paris Agreement. **Energies**, v. 14, n. 9, p. 2406, 2021.
- ROCHA, Cláudio; SORIA, Miguel A.; MADEIRA, Luís M. Doping of hydrotalcite-based sorbents with different interlayer anions for CO₂ capture. **Separation and Purification Technology**, v. 235, p. 116140, 2020.
- TORRES-RODRÍGUEZ, Daniela A. et al. CO₂ capture at low temperatures (30–80° C) and in the presence of water vapor over a thermally activated Mg–Al layered double hydroxide. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 44, p. 12243-12250, 2011.
- SAKR, AA-E. et al. Mg-Zn-Al LDH: Influence of intercalated anions on CO₂ removal from natural gas. **Applied Clay Science**, v. 160, p. 263-269, 2018.

SAKR, Ayat AE et al. Enhanced CO₂ capture from methane-stream using MII-Al LDH prepared by microwave-assisted urea hydrolysis. **Advanced Powder Technology**, v. 32, n. 11, p. 4096-4109, 2021.

SCHOLES, Colin A. et al. Membrane gas separation–physical solvent absorption combined plant simulations for pre-combustion capture. **Energy Procedia**, v. 37, p. 1039-1049, 2013.

SERON, Alain; DELORME, Fabian. Synthesis of layered double hydroxides (LDHs) with varying pH: A valuable contribution to the study of Mg/Al LDH formation mechanism. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, n. 5-6, p. 1088-1090, 2008.

SHARMA, Ulka; TYAGI, Beena; JASRA, Raksh V. Synthesis and characterization of Mg– Al– CO₃ layered double hydroxide for CO₂ adsorption. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 47, n. 23, p. 9588-9595, 2008.

SHER, Farooq et al. Development of biomass derived highly porous fast adsorbents for post-combustion CO₂ capture. **Fuel**, v. 282, p. 118506, 2020.

SHER, Farooq et al. Development of biomass derived highly porous fast adsorbents for post-combustion CO₂ capture. **Fuel**, v. 282, p. 118506, 2020.

SINGH, Gurwinder et al. Emerging trends in porous materials for CO₂ capture and conversion. **Chemical Society Reviews**, v. 49, n. 13, p. 4360-4404, 2020.

SOHAIB, Qazi et al. Modeling pre-combustion CO₂ capture with tubular membrane contactor using ionic liquids at elevated temperatures. **Separation and Purification Technology**, v. 241, p. 116677, 2020.

SONG, Chunfeng et al. Cryogenic-based CO₂ capture technologies: State-of-the-art developments and current challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 101, p. 265-278, 2019.

SOUZA, L. S.; MOURA, L.C. ESTUDO DO EFEITO DO PH E DA TEMPERATURA NO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES - HDL, POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X. In: Semana de Integração Acadêmica da UFRJ, 10., 2019, Rio de Janeiro. **Anais da 10^o Semana de Integração Acadêmica da UFRJ**, Rio de Janeiro: UFRJ, 2019. p. 179.

SOUZA, L. S.; MOURA, L.C.; ABRANCHES, G. C.; Análise Espectroscópica Vibracional Comparativa entre HDL: Mg_xAl-CO₃ e Ni_xAl-CO₃, x= 2 e 3. In: Jornada Giulio Massarani de Iniciação Científica, Tecnológica, Artística e Cultural, 42., 2021, Rio de Janeiro. **Anais da Jornada Giulio Massarani de Iniciação Científica, Tecnológica, Artística e Cultural**. Rio de Janeiro (RJ) UFRJ, 2021

TOLEDO, Thiago Vinícius et al. Adsorção de arsênio (V) pelo compósito magnético hidrotalcita: óxido de ferro. **Química Nova**, v. 34, p. 561-567, 2011.

TOLEDO, Thiago Vinícius et al. Remoção de cromo (VI) de soluções aquosas utilizando o compósito magnético calcinado hidrotalcita-óxido de ferro: estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. **Química Nova**, v. 36, p. 419-425, 2013.

WEI, Xiaoyu; MANOVIC, Vasilije; HANAK, Dawid P. Techno-economic assessment of coal-or biomass-fired oxy-combustion power plants with supercritical carbon dioxide cycle. **Energy Conversion and Management**, v. 221, p. 113143, 2020.

WYPYCH, Fernando; ARÍZAGA, Gregorio Guadalupe Carbajal. Intercalação e funcionalização da brucita com ácidos carboxílicos. **Química Nova**, v. 28, p. 24-29, 2005.

YANG, Weishen et al. A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg–Al–CO₃ layered double hydroxide. **Chemical Engineering Science**, v. 57, n. 15, p. 2945-2953, 2002.

YANG, Zhong-zhu et al. A review on strategies to LDH-based materials to improve adsorption capacity and photoreduction efficiency for CO₂. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 386, p. 154-182, 2019.

ZENG, Shibi et al. Sand flower layered double hydroxides synthesized by co-precipitation for CO₂ capture: Morphology evolution mechanism, agitation effect and stability. **Materials Chemistry and Physics**, v. 140, n. 1, p. 159-167, 2013.

ZHAO, Li et al. How gas separation membrane competes with chemical absorption in postcombustion capture. **Energy Procedia**, v. 4, p. 629-636, 2011.

ZHU, Xuancan; SHI, Yixiang; CAI, Ningsheng. High-pressure carbon dioxide adsorption kinetics of potassium-modified hydrotalcite at elevated temperature. **Fuel**, v. 207, p. 579-590, 2017.

ZHU, Xuancan et al. Roles for K₂CO₃ doping on elevated temperature CO₂ adsorption of potassium promoted layered double oxides. **Chemical Engineering Journal**, v. 366, p. 181-191, 2019.

ZHU, Xing et al. Chemical looping beyond combustion—a perspective. **Energy & Environmental Science**, v. 13, n. 3, p. 772-804, 2020.