



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA

RAYANE DE SOUZA SOARES

**INVESTIGAÇÃO DA ADSORÇÃO DE CO₂ UTILIZANDO ÓXIDOS
METÁLICOS MISTOS A PARTIR DA CALCINAÇÃO DOS
HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES: HDL-(MgCa)₂Al E HDL-
(MgCa)₃Al**

RIO DE JANEIRO

2024

RAYANE DE SOUZA SOARES

**INVESTIGAÇÃO DA ADSORÇÃO DE CO₂ UTILIZANDO ÓXIDOS
METÁLICOS MISTOS A PARTIR DA CALCINAÇÃO DOS
HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES: HDL-(MgCa)₂Al E HDL-
(MgCa)₃Al**

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao
Corpo Docente do Instituto de Química da
Universidade Federal do Rio de Janeiro
(IQ/UFRJ), como parte dos requisitos
necessários à obtenção do grau de bacharel em
Química com Atribuições Tecnológicas.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Luiza Cristina de
Moura

RIO DE JANEIRO

2024

Folha de aprovação

Rayane de Souza Soares

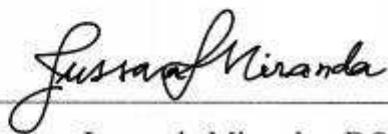
Investigação da adsorção de CO₂ utilizando óxidos metálicos mistos a partir da calcinação dos hidróxidos duplos lamelares: HDL-(MgCa)₂Al e HDL-(MgCa)₃Al

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao Corpo Docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ/UFRJ), como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas.

Aprovado em 12 de dezembro de 2024.



Orientadora: Prof^a. Dra. Luiza Cristina de Moura - DQI/ IQ/ UFRJ.



Prof^a. Dra. Jussara Lopes de Miranda - DQI/ IQ/ UFRJ.



Prof^a. Dra. Elizabeth Roditi Lachter - DQO/ IQ/ UFRJ.

Rio de Janeiro

2024

Soares, Rayane de Souza

INVESTIGAÇÃO DA ADSORÇÃO DE CO₂ UTILIZANDO ÓXIDOS METÁLICOS MISTOS

A PARTIR DA CALCINAÇÃO DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES: HDL-

(MgCa)₂Al E HDL-(MgCa)₃Al / Rayane de Souza Soares – Rio de Janeiro: UFRJ/IQ, 2024

74 f.

Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Rio de Janeiro, 2024.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Luiza Cristina de Moura

1. Hidrotalcita 2. HDL 3. OMM 4. CO₂ 5. Captura 6. Trabalho de Conclusão de Curso

(Graduação - IQ/UFRJ)

Dedico este trabalho à minha família,
aos meus amigos e a todos que me apoiaram.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me sustentado e concedido sabedoria para que eu desse continuidade a este trabalho.

Aos meus pais, Soraya e Cecílio Soares, por acreditarem em mim e pelo apoio incondicional.

À minha prima, Thaís Souza, por toda ajuda, dicas e conselhos.

À minha orientadora, Luiza Cristina de Moura, pelo direcionamento e atenção.

Aos meus colegas de laboratório, Lucas Vieira, Giovana Gonzales e Gabriela Catarrin, por contribuírem com ideias e com os fundamentos deste trabalho.

Aos meus amigos da faculdade, Ariel Machado, Gabriel Delier e Henrique Castro pelo companheirismo durante toda graduação.

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

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

Ao Laboratório de Tecnologia de Hidrogênio (LABTECH) pelas análises de Difração de Raios X.

Ao Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos, Biomassa e Catálise (LARHCO) pelas Análises Termogravimétricas e Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRIFTS).

Ao Núcleo de Catálise (NUCAT) pelas análises de área superficial específica.

Ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) pelos recursos disponibilizados e suporte ao desenvolvimento necessário para a apresentação deste trabalho.

*“A ciência, meu caro senhor, não inventa,
descobre.”*

(Machado de Assis, Quincas Borba)

RESUMO

SOARES, Rayane de Souza. **INVESTIGAÇÃO DA ADSORÇÃO DE CO₂ UTILIZANDO ÓXIDOS METÁLICOS MISTOS A PARTIR DA CALCINAÇÃO DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES: HDL-(MgCa)₂Al E HDL-(MgCa)₃Al.** MOURA, Luiza Cristina de. 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, 2025.

O efeito estufa é um fenômeno natural e essencial para a manutenção de vida na Terra, mantendo a temperatura ideal. Entretanto, o que vem ocorrendo é um aumento exacerbado da temperatura média terrestre, e esse evento é chamado de aquecimento global. A principal causa do aquecimento global é a ação antrópica, isto é, as ações e modificações causadas pelo ser humano na natureza. O aquecimento global é causado principalmente pela emissão dos chamados gases de efeito estufa (GEE). Entre eles, o mais preocupante é o dióxido de carbono (CO₂), resultado, principalmente, da queima de combustíveis fósseis, bem como devido ao seu longo tempo de permanência na atmosfera, podendo permanecer por milênios. O aquecimento global, portanto, causa consideráveis mudanças climáticas, como temperaturas mais quentes e severas, aumento das secas e alteração do pH nos oceanos, afetando também diversos outros setores econômicos, o que revela a importância de medidas para mitigar esse fenômeno. Assim, os óxidos metálicos mistos (OMM) derivados dos hidróxidos duplos lamelares (HDL) têm sido amplamente estudados para a adsorção desses gases devido às suas características, como estabilidade térmica, porosidade e elevada área superficial. Os HDL apresentam baixo custo e são sintetizados de forma fácil. A sua fórmula geral é [M²⁺_{1-x} M³⁺_x (OH)₂]^{x+}A^{m-}_{x/m} nH₂O, onde M²⁺ e M³⁺ representam cátions metálicos divalente e trivalente, respectivamente, A^{m-} representa ânions intercalados e x representa a razão molar entre os cátions M²⁺ e M³⁺. O objetivo deste trabalho é estudar os OMM obtidos após calcinação a 450 °C dos HDL ternários de Mg-Ca-Al, intercalados com carbonato e nitrato, nas razões 2 e 3, pelo método de coprecipitação, visando à captura de CO₂. Os difratogramas dos HDL Mg_xAl- e (MgCa)_xAl indicam a formação de compostos cristalinos e o aumento do parâmetro *a* mostra que o cálcio foi inserido na estrutura dos HDL. A análise térmica dos HDL apresentou duas principais perdas de massa em 200°C e 450°C. Os difratogramas dos OMM indicaram a formação de produtos amorfos, com dois picos característicos da periclase (MgO). Os OMM ternários, (MgCa)₂Al-CO₃ e (MgCa)₂Al-NO₃, apresentaram áreas superficiais iguais a 244 m²/g e 233 m²/g, respectivamente. Essas áreas são maiores 13 e 20% que os seus respectivos OMM duplos, demonstrando que a introdução do cálcio acarreta uma maior porosidade e potencial de adsorção. Os resultados de DRIFT permitiram verificar as interações do CO₂ com as superfícies dos OMM. As análises realizadas em diferentes temperaturas indicam o surgimento de novas interações e a formação de íons carbonatos a temperaturas maiores de 200°C. Assim, esses resultados mostram que os HDL ternários apresentam alto potencial para a adsorção e fixação de CO₂.

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

ABSTRACT

SOARES, Rayane de Souza. **INVESTIGATION OF CO₂ ADSORPTION USING MIXED METAL OXIDE FROM THE CALCINATION OF LAYERED DOUBLE HYDROXIDES: HDL-(MgCa)₂Al AND HDL-(MgCa)₃Al.** MOURA, Luiza Cristina de. Monograph, Bachelor's in Chemistry with Technological Attributions - Laboratory of Catalysis and Environmental Chemistry, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2025.

The greenhouse effect is a natural and essential phenomenon for maintaining life on Earth, as it keeps the planet's temperature within a suitable range. However, the average global temperature has been rising at an alarming rate, a phenomenon known as global warming. The main cause of global warming is anthropogenic activity, that is, human actions and changes imposed on nature. Global warming is primarily driven by the emission of greenhouse gases (GHGs), among which carbon dioxide (CO₂) is the most concerning. This is due to its significant contribution from the burning of fossil fuels and its long atmospheric residence time, potentially persisting for millennia. Global warming leads to substantial climate changes, such as more intense and severe temperatures, increased droughts, and changes in ocean pH, also impacting several economic sectors. This highlights the urgent need for mitigation strategies. In this context, mixed metal oxides (MMOs) derived from layered double hydroxides (LDHs) have been extensively studied for the adsorption of these gases, owing to their properties such as thermal stability, porosity, and high surface area. LDHs are low-cost materials and can be easily synthesized. Their general formula is $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} A^{m-x/m} \cdot nH_2O$, where M²⁺ and M³⁺ represent divalent and trivalent metal cations, respectively, A^{m-} stands for intercalated anions, and x is the molar ratio between cations M²⁺ and M³⁺. The objective of this work is to study the MMOs obtained after calcination at 450 °C from ternary Mg-Ca-Al LDHs, intercalated with carbonate and nitrate, at molar ratios of 2 and 3, using the co-precipitation method, aiming at CO₂ capture. The XRD patterns of the Mg_xAl and (MgCa)_xAl LDHs indicate the formation of crystalline compounds and the increase in parameter *a* confirmed the insertion of calcium into the LDH structure. Thermal analysis of LDH showed two major mass losses at 200 °C and 450 °C. The XRD patterns of the MMOs revealed the formation of amorphous products, with two characteristic peaks of periclase (MgO). The ternary MMOs, (MgCa)₂Al-CO₃ and (MgCa)₂Al-NO₃, exhibited surface areas of 244 m²/g and 233 m²/g, respectively—13% and 20% higher than their corresponding binary MMOs. This demonstrates that the introduction of calcium increases porosity and adsorption potential. DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform) analysis allowed the observation of CO₂ interactions with the MMO surfaces. Spectra collected at different temperatures showed the emergence of new interactions and the formation of carbonate ions above 200 °C. Therefore, these results indicate that ternary LDHs have high potential for CO₂ adsorption and fixation.

Keywords: hydrotalcite; LDH; MMO; CO₂; capture.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Gráfico das emissões de CO ₂ por diferentes setores.....	15
Figura 2. Estrutura do HDL.....	19
Figura 3. Fluxograma do procedimento das sínteses dos HDL-CO ₃ e HDL-NO ₃	29
Figura 4. Síntese dos HDL em atmosfera inerte: (a) adição e (b) aquecimento.....	30
Figura 5. Difratogramas da hidrotalcita e os HDL: Mg ₂ Al-CO ₃ , Mg ₃ Al-CO ₃ , Mg ₂ Al- NO ₃ e Mg ₃ Al-NO ₃ . (*BDEC- ICSD n° 81963)	32
Figura 6. Difratogramas dos HDL Mg ₂ Al-CO ₃ e HDL (MgCa) ₂ Al-CO ₃ 5%, 10% e 20% de Ca.....	34
Figura 7. Difratogramas dos HDL Mg ₃ Al-CO ₃ e (MgCa) ₃ Al-CO ₃ , 5%, 10% e 20% de Ca... <td>35</td>	35
Figura 8. Difratogramas dos HDL Mg ₂ Al-NO ₃ e HDL (MgCa) ₂ Al-NO ₃ , 5%, 10% e 20% de Ca.....	37
Figura 9. Difratogramas dos HDL Mg ₃ Al-NO ₃ e (MgCa) ₃ Al-NO ₃ , 5%, 10% e 20% de Ca. .. <td>38</td>	38
Figura 10. Difratogramas dos HDL-(MgCa) ₂ Al-NO ₃ , 5%, 10% de Ca em atmosfera inerte. <td>39</td>	39
Figura 11. Difratogramas dos HDL-(MgCa) ₃ Al-NO ₃ , 5%, 10% de Ca em atmosfera inerte. <td>40</td>	40
Figura 12. Espectros na região de infravermelho dos HDL Mg ₂ Al-CO ₃ e (MgCa) ₂ Al-CO ₃ , 5%, 10% e 20% de Ca.	41
Figura 13. Espectros na região de infravermelho dos HDL Mg ₃ Al-CO ₃ e (MgCa) ₃ Al-CO ₃ , 5%, 10% e 20% de Ca.	42
Figura 14. Espectros na região de infravermelho dos HDL Mg ₂ Al-NO ₃ e (MgCa) ₂ Al-NO ₃ , 5%, 10% e 20% de Ca.	43
Figura 15. Espectros na região de infravermelho dos HDL Mg ₃ Al-NO ₃ e (MgCa) ₃ Al-NO ₃ , 5%, 10% e 20% de Ca.	44
Figura 16. Espectros na região de infravermelho dos HDL-(MgCa) ₂ Al-NO ₃ , 5% e 10% Ca em atmosfera inerte.	45
Figura 17. Espectros na região de infravermelho dos HDL-(MgCa) ₃ Al-NO ₃ , 5% e 10% Ca em atmosfera inerte.	46
Figura 18. Termogramas: a) HDL-Mg ₂ Al-CO ₃ e b) HDL-Mg ₂ Al-NO ₃	47
Figura 19. Termograma a) HDL-(MgCa) ₂ Al-CO ₃ , 5% de Ca b). HDL-(MgCa) ₂ Al-CO ₃ , 10	47
Figura 20. Termograma a) HDL-(MgCa) ₃ Al-CO ₃ , 5% de Ca b). HDL-(MgCa) ₃ Al-CO ₃ , 10%.....	48

Figura 21. Termograma a) HDL-(MgCa) ₂ Al-NO ₃ , 5% de Ca b) HDL-(MgCa) ₂ Al-NO ₃ , 10%.....	48
Figura 22. Termograma a) HDL-(MgCa) ₃ Al-NO ₃ , 5% de Ca b) HDL-(MgCa) ₃ Al-NO ₃ , 10%.....	49
Figura 23. Termograma a) HDL-(MgCa) ₂ Al-NO ₃ , 5% de Ca em atmosfera inerte b) HDL-(MgCa) ₂ Al-NO ₃ , 10% em atmosfera inerte.....	50
Figura 24. Termograma a) HDL-(MgCa) ₃ Al-NO ₃ , 5% de Ca em atmosfera inerte b) HDL-(MgCa) ₃ Al-NO ₃ , 10% em atmosfera inerte.....	51
Figura 25. Difratogramas da Periclase e dos OMM-Mg ₂ Al-CO ₃ , OMM-Mg ₂ Al-NO ₃ , OMM-(MgCa) ₂ Al-CO ₃ 5% de Ca e OMM-(MgCa) ₂ Al-NO ₃ 5% de Ca.	52
Figura 26. Espectros na região do infravermelho dos OMM-Mg ₂ Al-CO ₃ , OMM-(MgCa) ₂ Al-CO ₃ 5% Ca, OMM-Mg ₂ Al-NO ₃ , OMM-(MgCa) ₂ Al-NO ₃ 5% Ca e OMM-(MgCa) ₂ Al-NO ₃ 5% Ca em atmosfera inerte.	54
Figura 27. Isoterma de adsorção e dessorção do (a) OMM- Mg ₂ Al-CO ₃ e (b) OMM- Mg ₂ Al-NO ₃	56
Figura 28. Isoterma de adsorção e dessorção do (a) OMM-(MgCa) ₂ Al-CO ₃ ; 5% e (b) OMM-(MgCa) ₂ Al-NO ₃ ; 5%.	56
Figura 29. DRIFTS do do OMM-Mg ₂ Al-NO ₃	58
Figura 30. DRIFTS do OMM-(MgCa) ₂ Al-NO ₃ 5% Ca..	58
Figura 31. DRIFTS do OMM-Mg ₂ Al-CO ₃	58
Figura 32. DRIFTS do OMM-(MgCa) ₂ Al -CO ₃ 5% Ca..	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de adsorção de CO ₂ para diferentes OMM.....	27
Tabela 2. HDL sintetizados intercalados com íons carbonatos e nitratos.	29
Tabela 3. Dados dos difratogramas da hidrotalcita e os HDL: Mg ₂ Al-CO ₃ , Mg ₃ Al-CO ₃ , Mg ₂ Al-NO ₃ e Mg ₃ Al-NO ₃	33
Tabela 4. Dados dos difratogramas dos HDL Mg ₂ Al-CO ₃ e (MgCa) ₂ Al-CO ₃ 5%, 10% e 20% de Ca.....	35
Tabela 5. Dados dos difratogramas dos HDL Mg ₃ Al-CO ₃ e (MgCa) ₃ Al-CO ₃ , 5%, 10% e 20% de Ca.....	36
Tabela 6. Dados dos difratogramas dos HDL (MgCa) ₃ Al-NO ₃ , 5%, 10% e 20% de Ca.....	37
Tabela 7. Dados dos difratogramas dos HDL- (MgCa) ₃ Al-NO ₃ , 5%, 10% e 20% de Ca.....	38
Tabela 8. Dados dos difratogramas dos HDL-(MgCa) ₂ Al-NO ₃ , 5%, 10% de Ca em atmosfera inerte.....	39
Tabela 9. Dados dos difratogramas dos HDL-(MgCa) ₃ Al-NO ₃ , 5%, 10% de Ca em atmosfera inerte.....	40
Tabela 10. Atribuições dos modos vibracionais dos espectros de infravermelho dos HDL Mg ₂ Al-CO ₃ e (MgCa) ₂ Al-CO ₃ , 5%, 10% e 20% de Ca.....	42
Tabela 11. Atribuições dos modos vibracionais dos espectros de infravermelho dos HDL Mg ₃ Al-CO ₃ e (MgCa) ₃ Al-CO ₃ , 5%, 10% e 20% de Ca.....	43
Tabela 12. Atribuições dos modos vibracionais dos espectros de infravermelho dos HDL Mg ₂ Al-NO ₃ e (MgCa) ₂ Al-NO ₃ , 5%, 10% e 20% de Ca.....	43
Tabela 13. Atribuições dos modos vibracionais dos espectros de infravermelho dos HDL Mg ₃ Al-NO ₃ e HDL (MgCa) ₃ Al-NO ₃ , 5%, 10% e 20% de Ca.....	44
Tabela 14. Atribuições dos modos vibracionais dos espectros de infravermelho dos HDL- (MgCa) ₂ Al-NO ₃ , 5%, 10% de Ca em atmosfera inerte.....	45
Tabela 15. Atribuições dos modos vibracionais dos espectros de infravermelho HDL- (MgCa) ₃ Al-NO ₃ , 5%, 10% de Ca em atmosfera inerte.....	46
Tabela 16. Resultado da análise térmica dos HDL-MgxAl-NO ₃ e HDL-(MgCa) _x Al-NO ₃ , x igual 2 e 3.....	49
Tabela 17. Resultado da análise térmica dos HDL-MgxAl-CO ₃ e HDL-(MgCa) _x Al-CO ₃ , x igual 2 e 3.....	50
Tabela 18. Resultado da análise térmica dos HDL-(MgCa) _x Al-NO ₃ , 5% e 10%, x igual 2 e 3, em atmosfera inerte.....	51

Tabela 19. Resultados de DRX dos OMM. dos OMM-Mg ₂ Al-CO ₃ , OMM-(MgCa) ₂ Al-CO ₃ 5% Ca, OMM-Mg ₂ Al-NO ₃ e OMM-(MgCa) ₂ Al-NO ₃ 5% Ca.....	53
Tabela 20. Atribuições dos modos vibracionais dos espectros de infravermelho dos OMM-Mg ₂ Al-CO ₃ , OMM-(MgCa) ₂ Al-CO ₃ 5% Ca, OMM-Mg ₂ Al-NO ₃ , OMM-(MgCa) ₂ Al-NO ₃ 5% Ca e OMM-(MgCa) ₂ Al-NO ₃ 5% Ca em atmosfera inerte.....	54
Tabela 21. Resultados das propriedades texturais dos OMM: OMM-Mg ₂ Al-CO ₃ , OMM-(MgCa) ₂ Al-CO ₃ 5% Ca, OMM-Mg ₂ Al-NO ₃ , OMM-(MgCa) ₂ Al-NO ₃ 5% Ca.....	55
Tabela 22. Resultados das propriedades texturais dos OMM: OMM-Mg ₂ Al-CO ₃ , OMM-(MgCa) ₂ Al-CO ₃ 5% Ca, OMM-Mg ₂ Al-NO ₃ , OMM-(MgCa) ₂ Al-NO ₃ 5% Ca.....	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET – Área Superficial Específica

CCUS – Captura, Utilização e Armazenamento de Carbono, do inglês *Carbon Capture, Utilization and Storage*

CFC – Clorofluorcarbonetos

DRIFTS – Espectroscopia de Reflectância Difusa com Transformada de Fourier, do inglês *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*

DRX – Difração de Raios X

FTIR – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier, do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*

GEE – Gases de Efeito Estufa

HDL – Hidróxidos Duplos Lamelares

IPCC – Painel Intergovernamental de Mudança do Clima, do inglês *Intergovernmental Panel on Climate Change*

MOFs – Estruturas híbridas metal-orgânicas, do inglês *Metal-Organic Frameworks*

OMM – Óxidos Metálicos Mistos

ONU – Organização das Nações Unidas

TGA – Análise Termogravimétrica, do inglês *Thermogravimetric Analysis*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES.....	19
1.2 ÓXIDOS METÁLICOS MISTOS	21
2 OBJETIVOS	27
2.1 OBJETIVO GERAL	27
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	28
3 MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1 SÍNTESSES DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDL).....	28
3.2 OBTENÇÃO DOS ÓXIDOS METÁLICOS MISTOS (OMM)	30
3.3 CARACTERIZAÇÃO	30
3.3.1 Difração de Raios X (DRX)	30
3.3.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	30
3.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	31
3.3.4 Área de Superfície Específica	31
3.3.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa com Transformada de Fourier (DRIFT) ..	31
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
4.1 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES.....	32
4.1.1 Difração de Raios X (DRX)	32
4.1.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	40
4.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	46
4.2 ÓXIDOS METÁLICOS MISTOS	51
4.2.1 Difração de Raios X (DRX)	52
4.2.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	53
4.2.3 Área de superfície específica - BET.....	54
4.2.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa com Transformada de Fourier (DRIFT) ..	56
5 CONCLUSÕES.....	60
7 TRABALHOS REALIZADOS.....	61
8 BIBLIOGRAFIA	62

1 INTRODUÇÃO

O efeito estufa é um fenômeno natural e essencial para a manutenção da vida na Terra, pois mantém a temperatura ideal. Entretanto, o que vem ocorrendo é um aumento exacerbado da temperatura média terrestre, evento chamado de aquecimento global. A principal causa do aquecimento global é a ação antrópica, isto é, as ações e modificações causadas pelo ser humano na natureza (Bjelle, 2021; Miranda, 2018). O aquecimento global é causado principalmente pela emissão dos chamados gases de efeito estufa (GEE), entre os quais os principais são o dióxido de carbono (CO₂), o metano (CH₄), o óxido nitroso (N₂O) e os clorofluorcarbonetos (CFC). Isso acontece porque essas moléculas apresentam determinadas vibrações que geram um momento dipolo diferente de zero; como consequência, elas se tornam ativas na região do infravermelho. Essas moléculas possuem a capacidade de reter energia solar, pois esta contém energias que se encontram nesta faixa. Portanto parte da radiação é refletida, enquanto outra parte fica retida na atmosfera, ocasionando o aumento da temperatura (Casagrande, 2011).

Entre esses gases, o mais preocupante é o dióxido de carbono. Isso porque ele é um dos gases com maior índice de emissão por diferentes setores, resultado principalmente da queima de combustíveis fósseis, além de seu longo tempo de permanência na atmosfera (Archer; Brovkin, 2008). O gráfico abaixo, **Figura 1**, mostra as emissões de CO₂ ao longo dos anos por setores, como carvão, óleo, gás, cimento, queima e outros setores industriais (Alencar, 2024).

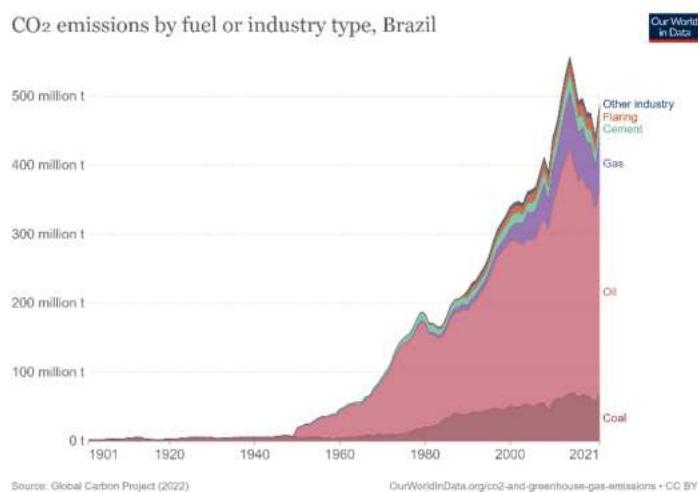


Figura 1. Gráfico das emissões de CO₂ por diferentes setores.
Fonte: (Global Carbon Project, 2022).

O aquecimento global, portanto, causa consideráveis mudanças climáticas, como temperaturas mais quentes e severas, aumento das secas, alteração do pH nos oceanos, uma vez que o aumento das concentrações de CO₂ na atmosfera leva à maior absorção de CO₂ pelos oceanos, resultando em acidificação. Isso afeta a vida marinha, ocasionando a perda de espécies o que acontece porque o aumento das temperaturas pode alterar os habitats naturais, tornando-os inabitáveis para muitas espécies. A pobreza também é uma grave consequência, pois o aumento na frequência e severidade de desastres naturais pode destruir infraestruturas, lares e meios de subsistência, levando a perdas econômicas significativas e, assim, comunidades pobres têm menos recursos para se recuperar desses eventos. Essas mudanças climáticas também podem afetar a produtividade agrícola, causando secas, inundações e mudanças na estação de crescimento, podendo levar à escassez de alimentos e aumento dos preços, impactando particularmente as comunidades mais pobres que já sofrem com insegurança alimentar. Por fim, a escassez de recursos naturais, como água e terras aráveis, pode levar a conflitos, forçando populações a se deslocarem para evitar a violência e buscar condições de vida melhores (Lewis, 2025). Dessa forma, podemos concluir que o aquecimento global afeta diversos setores da sociedade, como a biodiversidade, saúde pública e economia, o que implica na urgente necessidade de frear esse fenômeno. Em virtude de todos esses fatores, ações vêm sendo propostas, visando atenuar esses impactos ambientais. Nesse sentido, em 2015 a Organização das Nações Unidas (ONU) propôs uma nova agenda de desenvolvimento sustentável, até 2030. A Agenda 2030 é composta por 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), os quais são:

- **Objetivo 1º.** Acabar com a pobreza em todas as suas formas, em todos os lugares.
- **Objetivo 2º.** Acabar com a fome, alcançar a segurança alimentar e melhoria da nutrição e promover a agricultura sustentável.
- **Objetivo 3º.** Assegurar uma vida saudável e promover o bem-estar para todos, em todas as idades.
- **Objetivo 4º.** Assegurar a educação inclusiva e equitativa e de qualidade, e promover oportunidades de aprendizagem ao longo da vida para todos.
- **Objetivo 5º.** Alcançar a igualdade de gênero e empoderar todas as mulheres e meninas.
- **Objetivo 6º.** Assegurar a disponibilidade e gestão sustentável da água e saneamento para todos.
- **Objetivo 7º.** Assegurar o acesso confiável, sustentável, moderno e a preço acessível à energia para todos.
- **Objetivo 8º.** Promover o crescimento econômico sustentado, inclusivo e sustentável, emprego pleno e produtivo e trabalho decente para todos.
- **Objetivo 9º.** Construir infraestruturas resilientes, promover a industrialização inclusiva e sustentável e fomentar a inovação.

- **Objetivo 10º.** Reduzir a desigualdade dentro dos países e entre eles.
- **Objetivo 11º.** Tornar as cidades e os assentamentos humanos inclusivos, seguros, resilientes e sustentáveis.
- **Objetivo 12º.** Assegurar padrões de produção e de consumo sustentáveis.
- **Objetivo 13º.** Tomar medidas urgentes para combater a mudança do clima e seus impactos.
- **Objetivo 14º.** Conservação e uso sustentável dos oceanos, dos mares e dos recursos marinhos para o desenvolvimento sustentável.
- **Objetivo 15º.** Proteger, recuperar e promover o uso sustentável dos ecossistemas terrestres, gerir de forma sustentável as florestas, combater a desertificação, deter e reverter a degradação da terra e deter a perda de biodiversidade.
- **Objetivo 16º.** Promover sociedades pacíficas e inclusivas para o desenvolvimento sustentável, proporcionar o acesso à justiça para todos e construir instituições eficazes, responsáveis e inclusivas em todos os níveis.
- **Objetivo 17º.** Fortalecer os meios de implementação e revitalizar a parceria global para o desenvolvimento sustentável (Barbiere, 2020).

Entre esses objetivos, os 13º, 15º e 17º são os que estão mais relacionados com a concentração de CO₂ na atmosfera, uma vez que, com sua diminuição, as mudanças climáticas serão atenuadas. Além disso, em 2021, o Painel Intergovernamental de Mudança do Clima (IPCC) da ONU emitiu seu sexto relatório e cobrou ações imediatas, em escala global, para limitar o aquecimento médio global ao máximo de 2°C, e preferencialmente a 1,5°C, em relação aos níveis pré-industriais, como estabelecido no Acordo de Paris (IPCC, 2021).

A esse respeito, existem diversas estratégias a fim de atingir esse objetivo. Uma dessas estratégias é a Captura, Utilização e Armazenamento de Carbono (CCUS, do inglês Carbon Capture, Utilization and Storage) que atua nas grandes fontes emissoras, como as termoelétricas e as indústrias que utilizam combustíveis fósseis, assim como diretamente da atmosfera (Miranda, 2018).

A procura por substâncias adsorventes competitivas na captura de dióxido de carbono tem motivado diversos grupos de pesquisa investigar materiais de diferentes naturezas, tanto para situações envolvendo a adsorção física quanto a química (D'Alessandro, 2010). Entre as categorias principais de adsorventes investigados, destacam-se peneiras moleculares fundamentadas em estruturas de sílica micro e mesoporosas, carvões ativados, zeóliticas, hidrotalcíticas, hidróxidos duplos lamelares (HDL), estruturas híbridas metal-orgânicas (MOFs), óxidos de magnésio, óxidos metálicos mistos (OMM) derivados dos HDL, sais duplos e óxidos de cálcio. Sendo assim, pode-se comparar alguns materiais citados, esclarecendo suas vantagens e desvantagens.

As zeólitas são materiais conhecidos por sua alta estabilidade, mas apresentam intolerância à umidade. Em temperatura moderada, sua capacidade de adsorção é fraca, e possuem baixa seletividade em relação ao CO₂ (Megías-sayago, 2019).

O óxido de magnésio destaca-se pela boa estabilidade, alta capacidade teórica e baixo preço. No entanto, a conversão é prontamente evitada pela formação de uma camada de carbonato monodentado na superfície, resultando em cinética lenta (Bork,*et al.*, 2021).

Os sais duplos apresentam uma capacidade de adsorção e cinética boas, além de serem estáveis. Contudo, ainda não foi encontrada uma forma para produzir pellets dos precipitados, a resposta à presença de água ainda precisa ser testada, e a técnica de síntese necessita de mais desenvolvimento para escalonamento (Zhang *et al.*, 2013).

O óxido de cálcio tem boa capacidade de adsorção e cinética, mas enfrenta elevados custos de regeneração devido à necessidade de regeneração por oscilação de temperatura, causada pela forte reação exotérmica com CO₂. Além disso, a aglomeração de partículas sorventes por sinterização diminui a capacidade de absorção de CO₂ durante múltiplos procedimentos cíclicos de sorção e dessorção (Lee,*et al.*, 2016).

O zirconato de lítio possui uma capacidade de adsorção justa e é estável, mas apresenta elevados custos de regeneração e uma taxa de sorção lenta (Singh,*et al.*, 2009).

Os óxidos metálicos mistos (OMM) possuem uma adsorção e dessorção relativamente rápidas, alta estabilidade e boa resistência mecânica sob alta pressão. Eles são tolerantes à umidade, mas apresentam fraca capacidade de adsorção, embora esta possa ser aumentada com modificações em sua estrutura (Reijers *et al.*, 2006).

As propriedades superficiais e estruturais desses materiais apresentam grande diversidade, e a compreensão da interação entre o CO₂ e esses componentes ainda demanda estudos mais aprofundados (Santamaría, 2023). Apesar disso, a captura de dióxido de carbono é uma das principais alternativas para frear o aquecimento global e, nesse sentido, os hidróxidos duplos lamelares (HDL) e seus respectivos OMM podem ser utilizados para a captura de CO₂ em razão de suas diversas características. Dessa forma, os HDL e os OMM foram estudados neste trabalho.

1.1 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL), também conhecidos como argilas aniónicas, podem ser sintetizados em laboratório e apresentam $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O$ como fórmula geral, onde M^{2+} representa um cátion metálico divalente, como Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , etc.; e M^{3+} representa um cátion metálico trivalente, como Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , etc.; A^{m-} representa um ânion intercalado, com carga m^- ; e, x representa a razão molar entre os cátions, M^{2+} e M^{3+} (Moura, 2001).

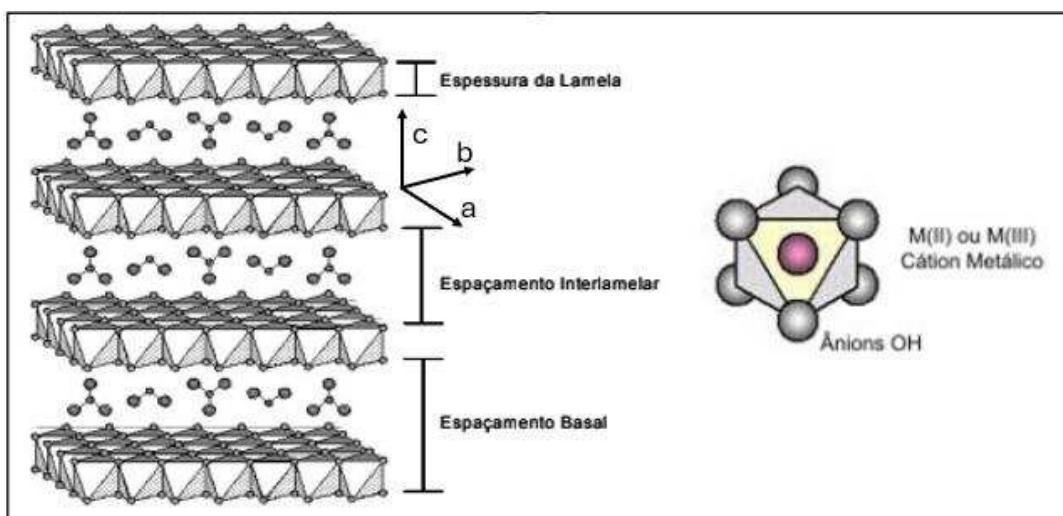


Figura 2. Estrutura do HDL.
Fonte: Adaptado de (Cardoso, 2006).

A estrutura dos HDL, **Figura 2**, semelhante à da hidrotalcita, é derivada da brucita $Mg(OH)_2$, a qual possui lamelas neutras, com cátions de magnésio localizados no centro de octaedros e ânions hidroxilas em seus vértices. Quando ocorre a substituição isomórfica de cátions divalentes por trivalentes, a lamela fica carregada positivamente, sendo necessária a presença de ânions interlamelares a fim de estabilizar as cargas positivas, e assim há a formação da hidrotalcita (Moura, 2001).

Outros parâmetros, como espessura da lamela, espaçamento basal e espaço interlamelar são apresentados na figura 1. Os valores de espaçamento basal, d , podem ser calculados utilizando a equação de Bragg, $n\lambda = 2d \sin \theta$, onde variável d é o espaçamento basal, a variável λ é o comprimento de onda do feixe de raios X incidente e n é um inteiro. O parâmetro a está relacionado à quantidade de dopagem do cátion trivalente e, quanto maior a quantidade deste em relação ao divalente, menor o parâmetro a , sendo $a = 2 \cdot d(110)$. Quando o parâmetro c é analisado, estamos verificando as variações no espaço

interlamelar e o ânion utilizado será um fator determinante. Ele vincula-se também aos politipos do HDL, isto é, diferentes sucessões de empilhamentos das camadas, onde o politipo 3R refere-se ao sistema romboédrico e, assim, $c = 3d(003)$, e o politipo 2H, ao sistema hexagonal, sendo $c = 2d(003)$ (Figura 2) (Crepaldi, 1998).

Eles foram sintetizados pela primeira vez em 1933 por Feitknetcht, baseando-se na precipitação controlada de soluções aquosas contendo cátions metálicos com uma solução alcalina. Os HDL podem ser sintetizados por diversos métodos, como coprecipitação, sal óxido (Reichle, 1986) e síntese hidrotérmica (Boehm, *et al.* 1977). O método de coprecipitação é o mais utilizado, podendo ocorrer em diferentes valores de pH. Este método consiste na adição de uma solução contendo os sais dos cátions divalentes e trivalentes em uma solução alcalina, contendo o ânion a ser intercalado. Para que os HDL sejam formados, alguns fatores devem ser levados em consideração, como a natureza dos cátions metálicos, a razão entre os cátions, natureza dos ânions, o tempo de agitação, a temperatura, o método de síntese e o pH (Crepaldi, 1998; Bukhtiyarova, 2019).

Os hidróxidos duplos lamelares apresentam diversas propriedades, o que explica sua ampla aplicação em diversos setores. Entre elas, temos a estabilidade térmica, a capacidade de troca iônica e a alta área superficial. Os HDL geralmente exibem uma boa estabilidade térmica, resistindo a altas temperaturas sem perder sua estrutura cristalina. Essa resistência se deve às ligações relativamente fortes entre a camada de íons metálicos e as camadas de hidroxilos, **Figura 2**. Outra propriedade dos HDL é sua capacidade de troca iônica, que se refere à habilidade desses materiais de adsorver e liberar íons na solução. Isso ocorre porque a sua estrutura em camadas permite a substituição de íons intercalados por outros íons presentes na solução (Olfs, 2009).

Entre as principais aplicações dos HDL, temos a remediação ambiental, sendo utilizados como adsorventes, a fim de remover metais tóxicos em águas residuais, e poluição atmosférica (Tan, *et al.*, 2024). Os hidróxidos duplos lamelares são muito utilizados na catalise heterogênea, como catalisadores ou precursores nas reações químicas (Heravi; Mohammadi, 2022). Na área medicinal, são usados na liberação controlada de medicamentos devido à sua capacidade de troca iônica (Rives; Del arco; Martín, 2014). Os HDL também melhoraram as propriedades mecânicas e durabilidade de diversos materiais de construção, como cimentos e concretos (Mir, *et al.*, 2020). Além de todas essas aplicações, os HDL se constituem ótimos aditivos revestimentos a fim de proteger materiais contra a corrosão (Yang, *et al.*, 2021).

1.2 ÓXIDOS METÁLICOS MISTOS

Os hidróxidos duplos lamelares apresentam uma boa estabilidade térmica, como dito anteriormente, porém geralmente suportam temperaturas até 400 °C. Acima dessa temperatura, eles sofrem mudanças em sua estrutura, ocorrendo a formação de um novo material que é conhecido como Óxidos Metálicos Mistos (OMM). Estes materiais apresentam uma maior área superficial e um maior número de sítios para adsorção de gases de característica ácida. Durante a formação dos OMM, derivados dos HDL, ocorre primeiramente a desidratação, a qual inicia em temperatura de aproximadamente 100°C e tem sua perda máxima em torno de 200-250 °C, em que ocorre a perda da água superficial e, consequentemente, confere maior área de superfície devido à vacância formada em sua estrutura. Posteriormente, ocorre a desidroxilação, isto é, eliminação das hidroxilas que estão presentes nas lamelas e perda do ânion intercalado, em torno de 400°C. Nesta etapa, onde ocorre a eliminação de hidroxilas e ânions intercalados, acontece a migração de cátions trivalentes dos sítios octaédricos para os sítios tetraédricos, o que contribui para a formação de poros (Lee, 2021).

Em relação à adsorção de CO₂ pelos OMM, alguns fatores devem ser levados em consideração, como a natureza dos cátions metálicos, a razão entre os cátions, a natureza dos ânions, a seletividade, a estabilidade, a capacidade de adsorção e o baixo custo de produção (Santamaria, Korili, Gil, 2023). No que diz respeito aos cátions divalentes (M²⁺), há uma tendência em utilizar o magnésio devido aos seus resultados superiores em geral. Gil *et al.* (2018) testaram essa hipótese sintetizando HDL com cobalto, níquel, magnésio e zinco como M²⁺ e avaliando a capacidade de adsorção de CO₂ a 200 °C dos OMM obtidos após calcinação a 400 °C. As amostras contendo magnésio demonstraram o melhor desempenho, seguidas pelas de cobalto (Co-OMM). Contudo, em alguns estudos, o magnésio não teve o melhor desempenho ou outros metais foram preferidos por fornecerem benefícios adicionais aos adsorventes. Wang *et al.* (2018), por exemplo, sintetizaram HDL com combinações de Mg, Co e Ca, utilizando uma razão, M²⁺/Al³⁺ de 3 e carbonato como ânion. Embora individualmente o Mg tenha se destacado na adsorção, o melhor desempenho geral foi obtido com a combinação de Ca e Co, devido ao equilíbrio entre seus sítios ativos e afinidade por CO₂.

Hanif *et al.* (2019) sintetizaram um HDL de Ni e Al na proporção de 3:1, utilizando um método de síntese mediado por acetona descrito por Chen *et al.* (2015). A capacidade de captura de CO₂ foi de 0,66 mmol/g, semelhante ao HDL de Mg e Al

simples relatado na literatura. No entanto, o HDL de Ni e Al possui propriedades catalíticas significativas para a metanação de CO₂, oferecendo uma dupla função: captura e conversão de CO₂. Huang *et al.* (2014) criaram um HDL de Li e Al na proporção de 3:1, baseando-se em um estudo anterior de Wang *et al.* (2011) que obteve bons resultados ao dopar um HDL de Mg e Al com Li₂CO₃.

A eficácia dos adsorventes pode estar relacionada ao número de sítios básicos. Hutson *et al.* (2004) compararam as capacidades de adsorção de várias amostras com magnésio ou cálcio como M²⁺ e diversos ânions intercalados. Eles mediram a contribuição da quimissorção e fisissorção total de CO₂ adsorvido. A isoterma combinada, isto é, fisissorção mais quimissorção, foi medida primeiro. A amostra foi então evacuada visando remover apenas o gás fisicamente (fracamente) adsorvido, e a medição da isoterma de adsorção foi repetida para obter o componente de fisissorção. A isoterma de quimissorção (forte) foi então determinada pela diferença na isoterma combinada e a isoterma de fisissorção. A fisissorção de CO₂ total adsorvido foi determinada removendo o gás fisissorido com evacuação a baixa pressão, realizando repetidas medições. A análise mostrou uma correlação clara entre a densidade dos sítios básicos e a capacidade de fisissorção.

Alguns pesquisadores (Gao, 2020) afirmam que cátions divalentes fornecem os sítios básicos, enquanto cátions trivalentes influenciam a densidade de carga da camada. Verifica-se também que a presença de alumina aumenta a basicidade do OMM. Wang *et al.* (2020) realizaram uma análise detalhada do efeito de M³⁺ nas temperaturas ideais de calcinação e adsorção, utilizando sempre magnésio como M²⁺, carbonato como ânion e uma proporção M²⁺:M³⁺ de 3:1. Foram testados alumínio, ferro, gálio e manganês como M³⁺. Os resultados mostraram que Al³⁺, Fe³⁺ e Mn³⁺ fornecem uma adsorção entre 0,41 e 0,46 mmol de CO₂, enquanto a amostra com gálio adsorve apenas 0,27 mmol. A adsorção a 200 °C foi mais eficaz, e a melhor temperatura de calcinação variou conforme o M³⁺ e a temperatura ótima de calcinação foi diferente para cada HDL, seguindo a ordem Mg₃Al (400 °C)>Mg₃Ga (350 °C)>Mg₃Fe (300 °C)>Mg₃Mn (250 °C). Este fenômeno pode ser explicado pela diferença em suas estabilidades térmicas. Verifica-se que a presença de uma fase quase amorfa pode ser crucial para uma alta capacidade de adsorção de CO₂ no OMM. Hadj-Abdelkader *et al.* (2020) compararam a adsorção de dois OMMs de magnésio com alumínio ou ferro na proporção de 2:1, obtendo resultados melhores para o OMM com alumínio.

Alguns autores escolheram examinar diversas proporções M²⁺/M³⁺ em seus

experimentos. Zhu *et al.* (2019) testaram a capacidade de adsorção de HDL comercial a 400 °C, juntamente com óxidos de Mg e Al obtidos após a calcinação a 450 °C por 3 horas. O MG63 (2:1) (0,36 mmol/g) apresentou maior adsorção do que o MG30 (0,55:1) (0,18 mmol/g) e o MG70 (3:1) (0,13 mmol/g) nas amostras sem potássio. Após realizar um processo de esfoliação, a amostra MG63 (2:1) (0,81 mmol/g) ainda apresentou a melhor capacidade de adsorção de CO₂. Os autores afirmam que, embora se acredite que os sítios Mg-O sejam onde o CO₂ é adsorvido, um aumento do íon Al³⁺ adiciona mais defeitos nas camadas de HDL, o que, por sua vez, pode ativar ainda mais os sítios Mg-O, tornando-os mais reativos ao CO₂. Yong *et al.* (2001) testaram a capacidade de adsorção de MG30 (0,55:1), MG50 (1:1) e MG70 (3:1) a 300 °C e 1 bar, e os resultados foram semelhantes, com MG50 (1:1) e MG70 (3:1) obtendo resultados melhores do que MG30 (0,55:1). Miguel *et al.* (2014) consideraram esses resultados, porém levaram em conta que uma proporção inferior a dois não pode evitar a repulsão eletrostática entre metais trivalentes próximos, quando coordenados octaédricamente, selecionando assim uma proporção de 2:1, como também fizeram Silva *et al.* (2017), Yamamoto *et al.* (1993) e Rocha *et al.* (2019).

Gao *et al.* (2013) realizaram uma investigação sistemática da adsorção de CO₂ em diferentes proporções e testaram as proporções Mg:Al de 1,5 a 4 do OMM derivado do HDL de MgAl-CO₃ a 200 °C e pré-calcinação *in situ* a 400 °C em N₂ por 1 hora. A adsorção das amostras com proporções de 3 e 3,5 foi claramente superior, 0,71 mmol/g e 0,72 mmol/g, respectivamente. Uma melhor compreensão desses resultados pode ser encontrada em Gao *et al.* (2018), que, com a ajuda de simulações de dinâmica molecular, estudaram o comportamento de adsorção estática e dinâmica do OMM com várias proporções (de 1 a 4,5). A amostra com proporção 3 teve a maior adsorção, o que é explicado por uma maior barreira de difusão de CO₂ e pelo fato de que, nessa amostra, os átomos de magnésio atraem mais átomos circundantes, particularmente oxigênio. Os autores afirmam que os resultados teóricos entre as amostras não são tão divergentes quanto nos experimentais, pois a simulação leva em conta apenas a fissão (forças eletrostáticas e de van der Waals), mas não a quimissão, que também poderia desempenhar um papel importante.

Vários outros fatores podem alterar os resultados, como a impregnação de potássio nas amostras ou o uso de um M²⁺ diferente. Reijers *et al.* (2006) testaram a capacidade de adsorção de CO₂ a 400 °C de vários HDL comerciais (MG30, MG50, MG61 e MG70) após uma carga de K e calcinação a 400 °C por 4 horas. Curiosamente, os melhores

resultados foram obtidos pela amostra com a menor proporção de magnésio e os piores pela amostra com mais magnésio. Usando lítio, Huang *et al.* (2014) sintetizaram HDL de LiAl-CO₃ com proporções variando de 1 a 5 e testaram sua capacidade de adsorção a 200 °C, com proporções 3, 4 e 5 sendo melhores, com a proporção 3 apresentando uma adsorção de CO₂ de 0,51 mmol/g, comparável ao HDL de Mg₃Al-CO₃ mais usado, que apresenta uma adsorção de 0,50 mmol/g.

Como mencionado acima, os resultados das amostras com uma proporção M²⁺/M³⁺ superior a quatro devem ser abordados com cautela, pois não são simples de explicar. Tentar sintetizar amostras com proporções mais altas faz sentido, pois a incorporação de Al³⁺ na estrutura pode atenuar a basicidade superficial das argilas e, assim, sua capacidade de interagir com o CO₂. Salomé Macedo *et al.* (2021) sintetizaram HDL de MgAl-CO₃ com várias proporções M²⁺/M³⁺ (de 2 a 20) pelo método de coprecipitação e testaram sua capacidade de adsorção de CO₂ a 1 bar e 300 °C. Os resultados mostram que a quantidade adsorvida aumenta de 0,6 para 1,6 com uma proporção de 7 e diminui novamente para 0,8 com uma proporção de 20. Os autores encontraram que essa capacidade superior da amostra com proporção 7 pode estar relacionada à sua área superficial ou à distância interlamelar e, especialmente, à quantidade de sítios básicos, este último fator também corroborado por Hutson e Attwood (2008). Embora vários trabalhos tentem relacionar a capacidade de adsorção das amostras com a área superficial, essa relação não existe, pois as moléculas de N₂ não podem entrar no espaço interlamelar do HDL. Porém, quando se trata de OMM, sabe-se que a área superficial está diretamente relacionada à capacidade de adsorção (Feng *et al.* 2024)

Kim *et al.* (2016) testaram a capacidade de adsorção de amostras de OMM obtidas da calcinação do HDL a 450 °C de MgAl com proporções molares de 3 a 30. O comportamento de adsorção a 240 °C mostrou que a amostra com proporção 20 teve a melhor capacidade de adsorção, com 9,27 mmol/g. Os resultados de Difração de Raios X (DRX) mostraram a presença de Mg(OH)₂, NaNO₃ e Na₂CO₃ nas amostras com proporção maior que 12. Curiosamente, essas amostras com proporção maior mostraram um processo de adsorção único, consistindo em duas etapas: uma baixa carga que transita para uma carga muito alta de CO₂ com o tempo, ou seja, inicialmente, o material adsorve uma quantidade menor de CO₂, seguida por uma transição para uma adsorção significativamente maior com o tempo. Isso ocorre devido à ativação e rearranjo estrutural do material calcinado, aumentando a sua capacidade de captura de CO₂ ao longo do processo. Além da proporção, os autores sugerem que a presença de NaNO₃ na estrutura

(que se origina do precursor de nitrato de magnésio e aumenta junto com a proporção) pode estar relacionada ao aumento de adsorção até a proporção 20 e à diminuição em proporções mais altas devido ao bloqueio de poros das amostras. Outros estudos também mostram uma melhor capacidade de adsorção quando as proporções eram altas. Zhu (2015) sintetizaram HDL de CaAl com proporções variando de 1 a 7 e testaram sua capacidade de adsorção a 700 °C. O maior teor de cálcio apresentou a maior capacidade de adsorção (0,74 mmol/g). A análise de DRX mostrou a presença de Ca(OH)₂ nas amostras com proporção 4 e acima. Às vezes, a impregnação do HDL com elementos básicos é que faz a diferença em relação ao comportamento das amostras com várias proporções M²⁺/M³⁺. Qin *et al.* (2006) estudaram a capacidade de adsorção do OMM de MgAl (proporções de 3 a 20) intercalado com ácido palmítico e sintetizado considerando dois métodos, coprecipitação e calcinação-reidratação, com uma carga de metais alcalinos. Os resultados obtidos a 200 °C com um fluxo constante de CO₂ mostraram uma diminuição da capacidade de adsorção à medida que a proporção aumentava, e o oposto foi observado quando se utilizou uma carga de 15% de Li/Na/K.

Rocha *et al.* (2020) e Salomé *et al.* (2021) observaram que o carbonato (CO₃²⁻) é o ânion que demonstrou melhor desempenho na adsorção de CO₂ quando comparado ao hidróxido, cloreto, bicarbonato, nitrato, sulfato, bromato, perclorato, oxalato ou estearato, triacetoxiborohidreto, ferrocianeto ou triacetoxihidroborato. O desempenho superior do íon carbonato (CO₃²⁻) comparado ao íon hidróxido (OH⁻) é maior porque ele apresenta um espaçamento basal superior. Rocha *et al.* (2020) compararam a capacidade de adsorção de vários ânions, como cloreto, sulfato ou bromato, com o carbonato e os resultados demonstraram que não há relação direta entre a capacidade de adsorção da amostra de carbonato e o parâmetro *c*, ou seja, uma molécula interlamelar maior não se traduz em maior capacidade de adsorção. Os autores não encontraram correlação com outras propriedades, como o volume e o tamanho dos poros ou a área de superfície, e associaram o melhor desempenho do carbonato às suas propriedades morfológicas e químicas. Salomé *et al.* (2021) também descobriram que a distância interlamelar não pode ser vinculada à capacidade de adsorção ao usar carbonato. Em outro experimento, Rocha *et al.* (2020) usaram triacetoxiborohidreto como ânion intercalado na tentativa de aumentar a distância interlamelar, assim, ajudar na dispersão do dopante K no material. Embora tenham conseguido aumentar o espaço entre as camadas, a amostra com carbonato teve o mesmo aumento em sua capacidade de sorção quando impregnada com potássio que a amostra sintetizada com triacetoxiborohidreto. Li *et al.* (2013)

conseguiram introduzir potássio na estrutura das camadas pela síntese dos OMM obtidos a partir da calcinação de HDL com a intercalação do ânion estearato de cadeia longa de carbono. Resultados de testes de TGA a 300 °C por 60 minutos mostram uma capacidade de adsorção de CO₂ de 0,71 mmol/g pela amostra de ânion carbonato sem potássio e 1,11 mmol/g com potássio (aumento de 55,9%) vs. 1,01 e 1,93 mmol/g quando estearato foi usado como ânion (aumento de 90,8%). Wang *et al.* (2012) sintetizaram HDL Mg₃Al–CO₃ e HDL Mg₃Al–estearato por um método de coprecipitação e obtiveram um incremento na distância interlamelar de 0,78 nm (carbonato) para 3,54 nm (C18, estearato) e na capacidade de adsorção. Os autores também descobriram que o efeito memória da amostra Mg₃Al–estearato não foi significativo e relacionaram sua melhor capacidade de adsorção a um aumento na basicidade da superfície (O^{2–}), seu menor grau de cristalinidade e uma estrutura quase amorfa mais estável. Além de estudar o efeito das proporções de Mg/Al, Qin *et al.* (2017) testaram a capacidade de adsorção do HDL calcinado com ânions de vários comprimentos, com cadeias de dois a dezesseis carbonos. A relação direta desses dois fatores não é clara em ânions de cadeias C2 a C8, mas aumenta continuamente a partir daí, obtendo 0,91 mmol/g na amostra com palmitato (C16).

Outro fator a considerar é o método utilizado para intercalação do ânion na estrutura. Manohara *et al.* (2021) sintetizaram HDL de MgAl com proporções de 3 e 4 e intercalados com ânions acetato pelo método de hidrólise de acetamida e troca iônica, e as amostras foram tratadas a 200 °C e a 300 °C. O método de hidrólise de acetamida mostrou melhores resultados, com uma capacidade de adsorção de CO₂ a 200 °C de 1,20 mmol/g, e o método de troca iônica adsorveu apenas 0,57 mmol/g. Esses resultados podem ser explicados pela mudança na morfologia e no tamanho das partículas das amostras, uma vez que a amostra de hidrólise cristalizou em partículas fibrosas e em forma de folha, com alta área de superfície e melhor estabilidade. A integração de adamantano carboxilato em HDL CaAl, empregando um método de co-hidratação, também foi estudada por Manohara *et al.* (2021). Este ânion possui grande estabilidade térmica e mecânica e a capacidade de se transformar em um suporte quando se decompõe de maneira controlada. Os resultados, após calcinar as amostras a 700 °C e testar sua capacidade de adsorção a várias temperaturas, foram melhores a 600 °C, com uma capacidade de adsorção de 6,18 mmol/g.

Na **Tabela 1** são apresentados alguns dos principais óxidos metálicos mistos (OMM) encontrados na literatura e seus respectivos valores de adsorção de CO₂. Observa-

se que os OMM apresentam elevada área superficial, mesmo quando realizadas em temperaturas mais altas.

Tabela 1. Valores de adsorção de CO₂ para diferentes OMM.

Material	Pressão (atm)	Temperatura (°C)	Área superficial (m ² /g)	Adsorção CO ₂ (mmol/g)	Referência
OMM-Mg ₃ AlCO ₃	1	400	158	0,658	ZHU <i>et al.</i> , 2018
OMM-Mg ₂ AlCO ₃	1	400	191	0,657	ZHU <i>et al.</i> , 2018
OMM-MgAlNO ₃	1	400	224	0,6	MEGÍAS-SAYAGO <i>et al.</i> , 2019
OMM-CaAlNO ₃	1	200	26	0,25	MEGÍAS-SAYAGO <i>et al.</i> , 2019
OMM-MgAlCO ₃	1	400	177	2,29	HUTSON, 2008
OMM-CaAlCO ₃	1	200	22	1,79	HUTSON, 2008
OMM-Mg ₃ AlCO ₃	1	400	-	0,42	ZHU, 2020
OMM- Mg ₂ AlCO ₃	1	400	145,60	0,41	SUN, 2020
OMM- Mg ₂ AlCO ₃	1	300	216	0,45	FARIA, 2022
OMM-MgAlCO ₃	1	200	66.1	0,27	HUTSON, 2004
OMM-MgAlCO ₃	1	400	183,7	0,73	HUTSON, 2004
OMM- Mg ₃ AlCO ₃	1	240	256	0,83	KIM, 2016
OMM-MgAlCO ₃	1	300	239	0,71	GAO, 2013
MG30	1	400	17	0,18	ZHU, 2019
MG63	1	400	221	0,36	ZHU, 2019
MG70	1	400	194	0,22	ZHU, 2019
OMM-CaAl	1	700	-	0,74	WANG, 2010
OMM-MgAl	1	240	-	9,27	KIM, 2016

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este projeto tem como objetivo obter OMM a partir calcinação de hidróxidos duplos lamelares, HDL-Mg_xAl e HDL- (MgCa)_xAl, x = 2 e 3, com diferentes concentrações de Ca²⁺ visando a captura de CO₂.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos desse projeto são:

- a) Obter Hidróxidos Duplos Lamelares, HDL-Mg_xAl e HDL-(MgCa)_xAl, pelo método da coprecipitação, com $x = 2$ e 3 , com 5%, 10% e 20% de Ca²⁺ e intercalados com os ânions nitrato ou carbonato.
- b) Obter Óxidos Metálicos Mistos (OMM) derivados da calcinação dos HDL-Mg_xAl e HDL-(MgCa)_xAl a 450 °C.
- c) Caracterizar os HDL e OMM produzidos por Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Área Específica (BET) e Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRIFT).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são especificados os materiais e métodos utilizados para a obtenção dos HDL de Mg_XAl-CO₃, Mg_XAl-NO₃, (MgCa)_XAl-CO₃ e (MgCa)_XAl-NO₃, onde X é igual 2 e 3 (ou razões molares M²⁺/(M³⁺ + M²⁺) iguais a 0,33 e 0,23, respectivamente), obtidos por meio do método de coprecipitação, seguindo a metodologia de Dredzon (1988) e Moura (2001). Os OMM foram obtidos a partir da calcinação de seus precursores HDL. As técnicas utilizadas para caracterizar os materiais obtidos estão descritas neste capítulo.

Os seguintes reagentes foram utilizados sem tratamento prévio: Mg(NO₃)₂.6H₂O (98,0%, Proquímicos), Al(NO₃)₃.9H₂O (98,0%, Sigma-Aldrich), Ca(NO₃)₂.4H₂O (99,0%, Spectrum), NaOH (97,0%, Spectrum) e Na₂CO₃(99,0%, Carlo Erba).

3.1 SÍNTESSES DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDL)

As sínteses dos HDL intercalados com ânions carbonatos, denominados neste trabalho como Mg_XAl-CO₃ e (MgCa)_XAl-CO₃, foram realizadas pelo método de coprecipitação, o qual consiste na adição lenta e sob agitação de uma solução contendo os nitratos de magnésio, alumínio e cálcio (solução A) em uma solução de NaOH e Na₂CO₃ (Solução B), **Tabela 2**. Ao término da adição, a suspensão foi submetida à temperatura de 76 °C entre 18-22 horas. Posteriormente, filtrou-se a suspensão à pressão

reduzida e lavou-se o precipitado com água destilada até pH igual a 7. Secou-se o sólido a temperatura ambiente por 24 horas e a 120 °C por 4 horas, **Figura 3**.

As sínteses dos HDL intercalados com ânions nitratos, denominados neste trabalho como Mg_xAl-NO_3 e $(MgCa)_xAl-NO_3$ foram realizadas seguindo o mesmo procedimento anterior, porém sem a presença de carbonato de sódio, **Figura 3 e Tabela 2**.

Tabela 2. HDL sintetizados intercalados com íons carbonatos e nitratos.

HDL-CO ₃	HDL-NO ₃
$Mg_2Al - CO_3$	$Mg_2Al - NO_3$
$(MgCa)_2 Al - CO_3$ (Ca = 5%)	$(MgCa)_2 Al - NO_3$ (Ca = 5%)
$(MgCa)_2 Al - CO_3$ (Ca = 10%)	$(MgCa)_2 Al - NO_3$ (Ca = 10%)
$(MgCa)_2 Al - CO_3$ (Ca = 20%)	$(MgCa)_2 Al - NO_3$ (Ca = 20%)
$Mg_3Al - CO_3$	$Mg_3Al - NO_3$
$(MgCa)_3Al - CO_3$ (Ca = 5%)	$(MgCa)_3Al - NO_3$ (Ca = 5%)
$(MgCa)_3Al - CO_3$ (Ca = 10%)	$(MgCa)_3Al - NO_3$ (Ca = 10%)
$(MgCa)_3Al - CO_3$ (Ca = 20%)	$(MgCa)_3Al - NO_3$ (Ca = 20%)

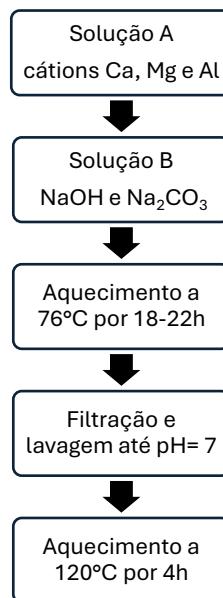


Figura 3. Fluxograma do procedimento das sínteses dos HDL-CO₃ e HDL-NO₃.

Sintetizou-se também os HDL, $(MgCa)_xAl-NO_3$ em atmosfera inerte, nas razões 2 e 3, com 5% e 10% de cálcio, seguindo a metodologia citada anteriormente, porém com atmosfera de argônio. Utilizou-se bexigas contendo o gás argônio a fim de manter o sistema sem a presença de CO₂ atmosférico, **Figura 4a e 4b**.



Figura 4. Etapas da síntese dos HDL em atmosfera inerte: (a) adição e (b) aquecimento.

3.2 OBTENÇÃO DOS ÓXIDOS METÁLICOS MISTOS (OMM)

Os OMM foram obtidos a partir da calcinação dos HDL, utilizando a taxa de 5 °C/min, sob ar atmosférico, e com a seguinte rampa de aquecimento: chegar a 250 °C por 40 minutos, depois mantendo a 250 °C por 1 hora, aumentando a 450 °C durante 40 minutos e mantendo nessa temperatura por 4 h, utilizando o forno Thermolyne Type 48000 Furnace.

3.3 CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Rigaku modelo Ultima IV, 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°, no Laboratório de Tecnologias do Hidrogênio (LABTECH – EQ/UFRJ).

3.3.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos no equipamento modelo Nicolet 6700, na região do infravermelho de 4000 a 400 cm $^{-1}$ com resolução de 4,00 cm $^{-1}$. Antes das análises as amostras foram diluídas em KBr, prensadas hidráulicamente com cinco

toneladas e as pastilhas obtidas foram analisadas, no Laboratório de Multiusuário (IQ/UFRJ).

3.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os termogramas foram obtidos no equipamento modelo Shimadzu TA-60WS, utilizando um cadiño de platina, sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 100 mL/min e taxa de temperatura de 10 °C/min, de 25 °C até 800 °C, no Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos, Biomassa e Catálise (LAHRCO – IQ/UFRJ).

3.3.4 Área de Superfície Específica

As determinações de área de superfície específica foram realizadas no equipamento Micromeritics ASAP 2020, realizando um pré-tratamento de 250 °C por 16 h sob vácuo. Para o cálculo da área, foi utilizado o método BET, medindo a adsorção de N₂ a 77 K na superfície do material no Núcleo de Catálise (NUCAT-PEQ/COPPE/UFRJ).

3.3.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa com Transformada de Fourier (DRIFT)

As informações sobre comportamento da adsorção de CO₂ na superfície dos OMM foram obtidas por meio dos espectros de DRIFTS (do inglês, Diffuse Reflection Infrared Fourier Transform Spectroscopy), no equipamento ShimadzuIRTracer-100na região de 4000 a 400 cm⁻¹. Os materiais foram pré-tratados por 30 minutos a 150 °C sob um fluxo de nitrogênio de 30 mL/min. Após a estabilização da temperatura em 30 °C, um fluxo de gás CO₂ foi introduzido na célula por 30 minutos. Os espectros de DRIFTS foram coletados com uma resolução de 100 scans, e as leituras realizadas à temperatura ambiente e nas temperaturas de 50 °C até 450 °C, no Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos, Biomassa e Catálise (LAHRCO – IQ/UFRJ).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

Discutiremos os resultados das análises de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Análise Termogravimétrica (TGA) dos HDL – $MgxAl-CO_3$; $(MgCa)xAl-CO_3$; $MgxAl-NO_3$; $(MgCa)xAl-NO_3$, sendo $x = 2$ e 3 .

4.1.1 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas dos HDL intercalados com ânions carbonatos e carbonatos, Mg_2Al-CO_3 , Mg_3Al-CO_3 , Mg_2Al-NO_3 e Mg_3Al-NO_3 apresentaram picos (00ℓ) iguais a 003, 006 e 009, característicos de compostos lamelares, **Figura 5**. Os valores de 2 teta (2θ) desses difratogramas foram compatíveis com os valores da hidrotalcita (BDEC-ICSD n° 81963), mostrando a obtenção destes HDL (Belloto, 1996). Além disso, podemos comparar outros parâmetros, como os valores de espaçamento basal, d , que pode ser calculado utilizando a equação de Bragg.

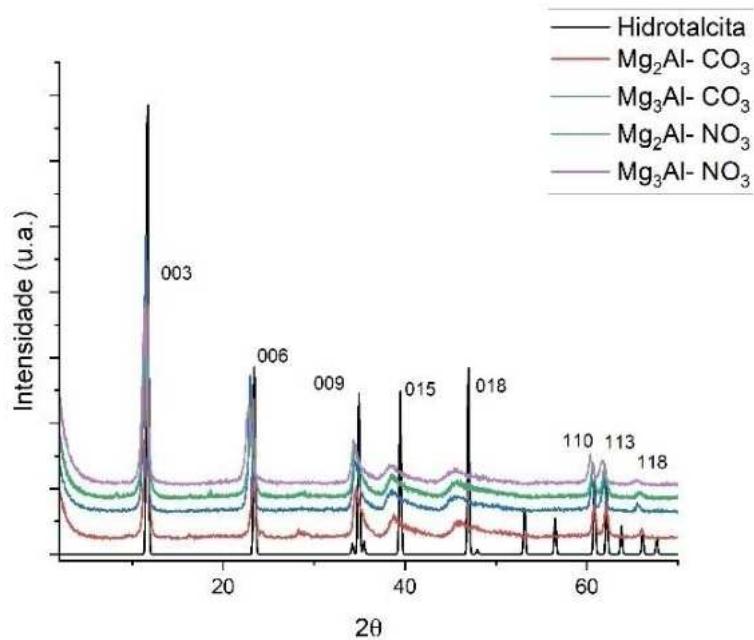


Figura 5. Difratogramas da hidrotalcita* e dos HDL: Mg_2Al-CO_3 , Mg_3Al-CO_3 , Mg_2Al-NO_3 e Mg_3Al-NO_3 (*BDEC-ICSD n° 81963).

Os valores de 2θ , de d (Å) e dos hkl dos HDL sintetizados são similares aos valores da hidrotalcita da base de dados, indicam a formação dos hidróxidos duplos lamelares, HDL – $MgxAl-CO_3$, sendo $x = 2$ e 3 (**Tabela 3**).

Tabela 3. Dados dos difratogramas da hidrotalcita e dos HDL: Mg_2Al-CO_3 , Mg_3Al-CO_3 , Mg_2Al-NO_3 e Mg_3Al-NO_3 .

		MgxAl-CO ₃				MgxAl-NO ₃				
Hidrotalcita*		Mg_2Al-CO_3		Mg_3Al-CO_3		Mg_2Al-NO_3		Mg_3Al-NO_3		
2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	hkl
11,7	7,6	11,5	7,7	11,5	7,7	11,6	7,6	11,4	7,7	003
23,4	3,8	23,4	3,8	23,1	3,9	23,2	3,8	22,9	3,9	006
34,9	2,6	34,8	2,6	34,8	2,6	34,7	2,6	34,6	2,6	009
39,5	2,3	39,2	2,3	38,7	2,3	38,7	2,3	38,2	2,4	015
47,1	1,9	45,9	1,9	45,7	1,9	46,1	1,9	45,6	1,9	018
60,8	1,5	60,7	1,5	60,5	1,5	60,6	1,5	60,4	1,5	110
62,2	1,5	62,1	1,5	61,9	1,5	62,1	1,5	61,7	1,5	113
65,5	1,4	65,9	1,4	65,6	1,4	66,2	1,4	65,7	1,4	118

* BDEC- ICSD n° 81963

Os valores dos parâmetros a e c da hidrotalcita foram obtidos na base de dados e são iguais a 3,046 Å e 22,772 Å, respectivamente. O parâmetro a está relacionado à quantidade de dopagem do cátion trivalente e, quanto maior a quantidade deste em relação ao divalente, menor o parâmetro a , sendo $a = 2.d$ (110). Quando o parâmetro c é analisado, estamos verificando as variações no espaço interlamelar e o ânion utilizado será um fator determinante. Ele vincula-se também aos politipos do HDL, isto é, diferentes sucessões de empilhamentos das camadas, onde o politipo 3R refere-se ao sistema romboédrico e, assim, $c = 3d$ (003), e o politipo 2H, ao sistema hexagonal, sendo $c = 2d$ (003) (Figura 2) (Cavani; Trifirò; Vaccaro, 1991). Os valores de a dos HDL de Mg_2Al-CO_3 , Mg_3Al-CO_3 , Mg_2Al-NO_3 e Mg_3Al-NO_3 são iguais a 3,053 Å, 3,043 Å, 3,058 Å e 3,064 Å, respectivamente e os valores de c são iguais a 23,1 Å, 21,5 Å, 22,6 Å e 23,3 Å, respectivamente. Esses valores se mostram relativamente próximos entre si e em relação à hidrotalcita, dentro do esperado.

Na **Figura 6**, podemos comparar os difratogramas dos HDL sintetizados com as diferentes porcentagens de Ca^{2+} de 5%, 10% e 20%, e intercalados com ânions carbonato (HDL ($MgCa$)₂Al-CO₃, 5%, 10% e 20% de Ca). Os resultados mostram valores de 2θ correspondentes aos dos HDL. Porém, no difratograma do HDL($MgCa$)₂Al-CO₃ com 5% de cálcio, observou-se picos diferentes indicando à precipitação de $CaCO_3$ em seus dois

polimorfos, calcita e aragonita, **Tabela 4**. A calcita é hexagonal, sendo a forma mais comum e estável do carbonato de cálcio e já foram encontradas cerca de 300 formas cristalinas diferentes. A aragonita, por sua vez, é um poliformo menos abundante e menos estável, com estrutura ortorrômbica (Atkins, 2008). A intensidade e quantidade desses picos tiveram um aumento proporcional à concentração de Ca^{2+} , ou seja, quanto mais esse cátion estava disponível, mais a precipitação de carbonato de cálcio foi favorecida.

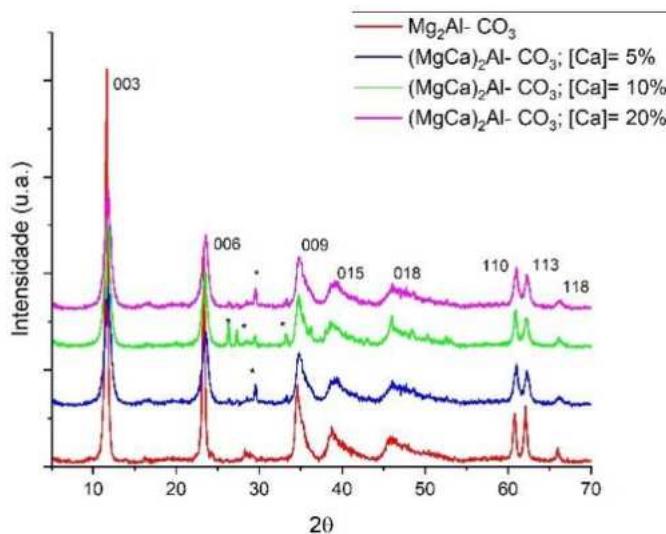


Figura 6. Difratogramas dos HDL $\text{Mg}_2\text{Al}-\text{CO}_3$ e HDL $(\text{MgCa})_2\text{Al}-\text{CO}_3$ 5%, 10% e 20% de Ca.

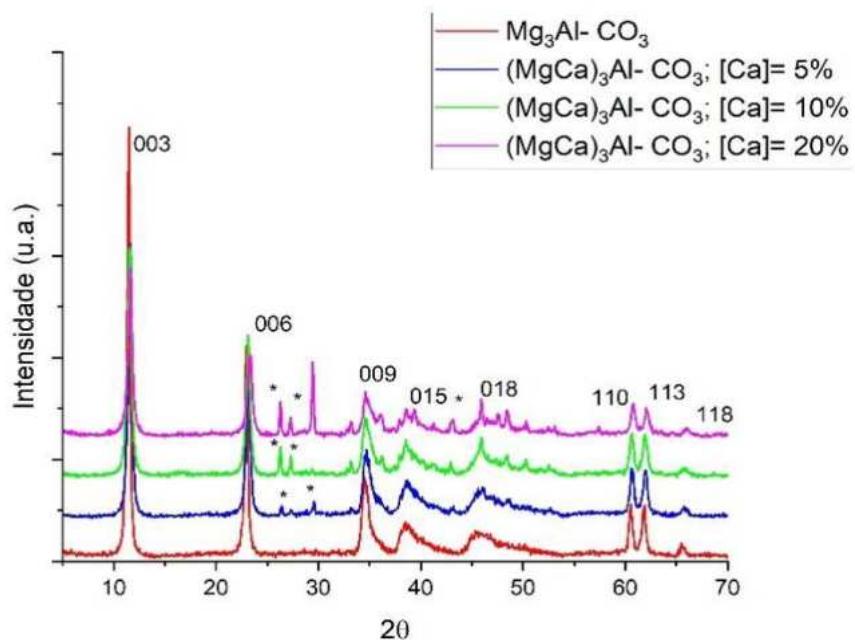
Os picos marcados com asterisco (*) nos difratogramas se referem ao carbonato de cálcio, sendo aqueles por volta de $29,7^\circ$ relacionados ao poliformo calcita (BDEC-ICSD n° 18164) e os demais em $26,2^\circ$, $27,3^\circ$ e $33,1^\circ$ ao poliformo aragonita (BDEC-ICSD n° 52152). A formação dos poliformos de carbonato de cálcio, calcita e aragonita, pode ser explicada devido à baixa solubilidade de seus poliformos ($K_{\text{ps}} \text{ calcita} = 3,36 \times 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ e $K_{\text{ps}} \text{ aragonita} = 6,0 \times 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{L}^2$), somado ao alto pH de síntese, já que, analisando a reação de equilíbrio, a alcalinidade contribui para a formação de carbonato de cálcio.

Os valores do parâmetro a dos HDL acima com 5%, 10% e 20% calculados são iguais a $3,043 \text{ \AA}$, $3,047 \text{ \AA}$ e $3,054 \text{ \AA}$, respectivamente. Podemos observar que os valores de a aumentaram proporcionalmente ao aumento da concentração de cálcio, o que já era esperado, pois o cálcio apresenta raio catiônico ($0,99 \text{ \AA}$) maior do que o magnésio ($0,77 \text{ \AA}$), o que explica esse aumento. Isso também demonstra que o cálcio está inserido na estrutura do HDL (Atkins, 2008).

Tabela 4. Dados dos difratogramas dos HDL $(\text{MgCa})_2\text{Al-CO}_3$ 5%, 10% e 20% de Ca.

$(\text{MgCa})_2\text{Al-CO}_3$ [Ca] = 5%		$(\text{MgCa})_2\text{Al-CO}_3$ [Ca] = 10%		$(\text{MgCa})_2\text{Al-CO}_3$ [Ca] = 20%		
2 θ (°)	d(Å)	2 θ (°)	d(Å)	2 θ (°)	d(Å)	hkl
11,7	7,2	11,9	7,4	11,8	7,5	003
23,6	3,8	23,4	3,8	23,6	2,8	006
35,1	2,6	34,8	2,6	34,9	2,5	009
39,4	2,3	38,9	2,3	39,3	2,3	015
46,3	1,9	46,1	1,9	46,3	1,9	018
60,9	1,5	60,8	1,5	60,6	1,5	110
62,4	1,5	62,2	1,5	62,3	1,5	113
66,2	1,4	66,2	1,4	66,2	1,4	118

O mesmo comportamento foi observado nos difratogramas dos HDL sintetizados na razão 3 obtidos com 5%, 10% e 20% de cálcio, HDL $(\text{MgCa})_3\text{Al-CO}_3$, 5%, 10% e 20% de Ca, visto que também ocorreu a formação dos dois poliformos de CaCO_3 , porém, observa-se que houve formação de menos picos e de menor intensidade relacionados ao carbonato de cálcio, **Figura 7** e **Tabela 5**. E os valores parâmetro *a* desses HDL $(\text{MgCa})_3\text{Al-CO}_3$, 5%, 10% e 20% de Ca são iguais a 3,0449 Å, 3,0452 Å e 3,058 Å, respectivamente e o aumento desses valores relaciona-se proporcionalmente ao aumento da percentagem de cálcio.

**Figura 7.** Difratogramas dos HDL $\text{Mg}_3\text{Al-CO}_3$ e $(\text{MgCa})_3\text{Al-CO}_3$, 5%, 10% e 20% de Ca.

O pico da calcita em 29,7° (BDEC- ICSD n° 18164) e os da aragonita em 26,7 e 27,3° (BDEC- ICSD n° 52152) estão assinalados com * nos difratogramas.

Tabela 5. Dados dos difratogramas dos HDL ($\text{MgCa}_3\text{Al-CO}_3$, 5%, 10% e 20% de Ca.

$(\text{MgCa})_3\text{Al-CO}_3$; [Ca] = 5%		$(\text{MgCa})_3\text{Al-CO}_3$; [Ca] = 10%		$(\text{MgCa})_3\text{Al-CO}_3$; [Ca] = 20%		
2θ (°)	d(Å)	2θ(°)	d(Å)	2θ(°)	d(Å)	Hkl
11,7	7,5	11,6	7,6	11,6	7,6	003
23,2	1,9	23,1	3,9	23,3	3,8	006
34,8	2,6	34,8	2,6	34,5	2,6	009
38,8	2,3	38,7	2,3	38,7	2,3	015
45,9	1,9	45,6	1,9	45,5	1,9	018
60,7	1,5	60,6	1,5	60,8	1,5	110
61,9	1,5	61,9	1,5	62,3	1,5	113
65,8	1,4	65,8	1,4	66,2	1,4	118

Uma vez que os difratogramas dos HDL de $(\text{MgCa})_x\text{Al}$ intercalados com carbonato em ambas as razões (2 e 3) apresentaram picos referentes à formação de carbonato de cálcio, poliformos calcita e aragonita, realizou-se as sínteses de HDL sem a presença de carbonato, ou seja, os hidróxidos duplos lamelares foram intercalados com nitrato, a fim de avaliar o efeito do ânion na formação desses polimorfos.

Os difratogramas dos HDL intercalados com o ânion nitrato, HDL $(\text{MgCa})_2\text{Al-NO}_3$, 5%, 10% e 20% de Ca obtidos com cálcio, foram também comparados com o difratograma do HDL $\text{Mg}_2\text{Al-NO}_3$, sem cálcio (**Figura 8**). Observa-se os picos característicos dos HDL em 2θ iguais a 11,7°, 23,3°, 34,8°, 39,0°, 46,4°, 60,8° e 62,3° (**Tabela 6**) são semelhantes ao do HDL $\text{Mg}_2\text{Al-NO}_3$. Os valores do parâmetro a que para os HDL com 5%, 10% e 20% são iguais 3,052 Å, 3,054 Å, 3,048 Å, respectivamente. Esses valores mostram a tendência do aumento desse parâmetro de acordo com o aumento da concentração de cálcio, exceto para 20%, em que também houve a formação de outros subprodutos que podem ter afetado esse valor.

Os picos marcados com asterisco nos difratogramas dos $(\text{MgCa})_2\text{Al-NO}_3$, 10% e 20% (**Figura 8**) são característicos de calcita e aragonita. O difratograma do HDL com 20% de cálcio apresenta outros picos, indicando a precipitação de outros subprodutos ($2\theta = 17,5^\circ$, $20,2^\circ$, $52,6^\circ$ e $54,8^\circ$).

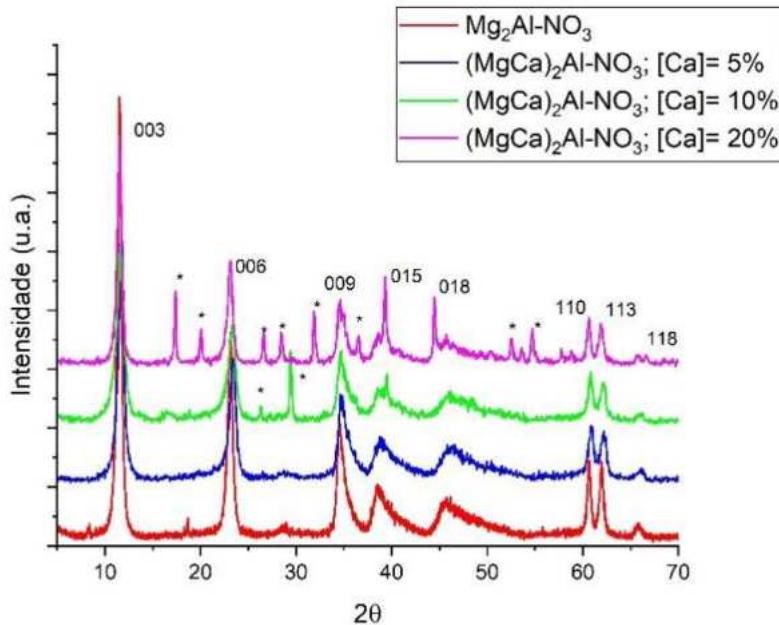


Figura 8. Difratogramas dos HDL $\text{Mg}_2\text{Al-NO}_3$ e HDL $(\text{MgCa})_2\text{Al-NO}_3$, 5%, 10% e 20% de Ca.

Tabela 6. Dados dos difratogramas dos HDL $(\text{MgCa})_2\text{Al-NO}_3$, 5%, 10% e 20% de Ca.

$(\text{MgCa})_2\text{Al-NO}_3$ [Ca] = 5%		$(\text{MgCa})_2\text{Al-NO}_3$ [Ca] = 10%		$(\text{MgCa})_2\text{Al-NO}_3$ [Ca] = 20%		
2θ (°)	d(Å)	2θ (°)	d(Å)	2θ (°)	d(Å)	hkl
11,7	7,5	11,7	7,6	11,4	7,7	003
23,3	3,8	23,4	3,8	22,9	3,9	006
34,8	2,6	34,8	2,6	34,8	2,5	009
39,0	2,3	39,0	2,3	39,3	2,3	015
46,4	1,9	46,1	1,9	44,3	2,1	018
60,8	1,5	60,8	1,5	60,6	1,5	110
62,3	1,5	62,2	1,5	61,9	1,5	113
66,2	1,4	66,2	1,4	66,6	1,4	118

Percebe-se na figura 8 que os difratogramas dos HDL com 5% e 10% de cálcio intercalados com ânion nitrato apresentaram melhores resultados comparados com os HDL com 5% e 10% de cálcio intercalados com ânion carbonato, mostrando a influência do ânion intercalado na formação dos poliformos. Além disso, o HDL com 20% de cálcio apresentou diversos picos, isto é, o aumento da concentração de cálcio no meio, somado ao alto pH e à possível presença de CO_2 atmosférico, contribui para formação de carbonatos e outros subprodutos. Esses resultados indicam os HDL como bons fixadores de CO_2 . Os valores do parâmetro a dos HDL com 5%, 10% e 20% foram iguais a 3,0450

Å, 3,0459 Å e 3,058 Å, respectivamente, o que indica a presença do cálcio na estrutura do material.

Quando analisamos os HDL com 5%, 10% e 20% de cálcio na razão 3, **Figura 9** e **Tabela 7**, verificamos os mesmos picos característicos dos HDL, bem como presença dos picos associados à calcita e à aragonita, igualmente marcados na imagem com asterisco. Além disso, o parâmetro a dos HDL com 5%, 10% e 20% calculados são iguais a 3,0437 Å, 3,0442 Å e 3,057 Å, respectivamente, esse aumento do parâmetro a confirma a presença do cálcio na estrutura do material.

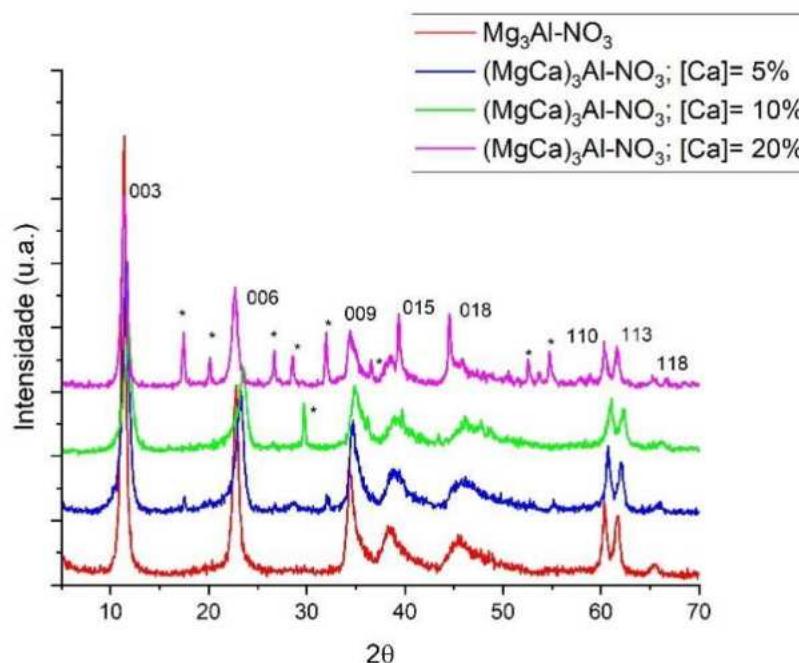


Figura 9. Difratogramas dos HDL $\text{Mg}_3\text{Al-NO}_3$ e $(\text{MgCa})_3\text{Al-NO}_3$, 5%, 10% e 20% de Ca.

Tabela 7. Dados dos difratogramas dos HDL $(\text{MgCa})_3\text{Al-NO}_3$, 5%, 10% e 20% de Ca.

$(\text{MgCa})_3\text{Al-NO}_3$ [Ca] = 5%		$(\text{MgCa})_3\text{Al-NO}_3$ [Ca] = 10%		$(\text{MgCa})_3\text{Al-NO}_3$ [Ca] = 20%		
2θ (°)	d(Å)	2θ (°)	d(Å)	2θ (°)	d(Å)	hkl
11,4	7,7	11,3	7,8	11,4	7,7	003
23,2	3,8	23,2	3,8	22,6	3,9	006
34,9	2,6	34,6	2,6	34,6	2,6	009
39,0	2,3	38,9	2,3	39,3	2,5	015
46,1	1,9	45,7	1,9	44,7	2,0	018
60,8	1,5	60,9	1,5	60,4	1,5	110
62,0	1,5	61,9	1,5	61,7	1,5	113
65,9	1,4	65,7	1,4	65,3	1,4	118

Os resultados de DRX dos HDL- $(\text{MgCa}_2)_x\text{Al-NO}_3$, 5% e 10% de Ca, $x= 2$ e 3, sintetizados em atmosfera inerte são apresentados nas **figuras 10 e 11**, e **tabelas 8 e 9**, respectivamente. Os difratogramas desses HDL apresentam picos característicos dos HDL, bem como pequenos picos relacionados à formação de calcita e aragonita. Isso mostra a influência da concentração de CO_2 na formação dos HDL ternários contendo cálcio. Esses resultados mostram a necessidade de realizar alterações e aprimoramento desse método, uma vez que não foi o suficiente para evitar a precipitação dos poliformos, calcita e aragonita.

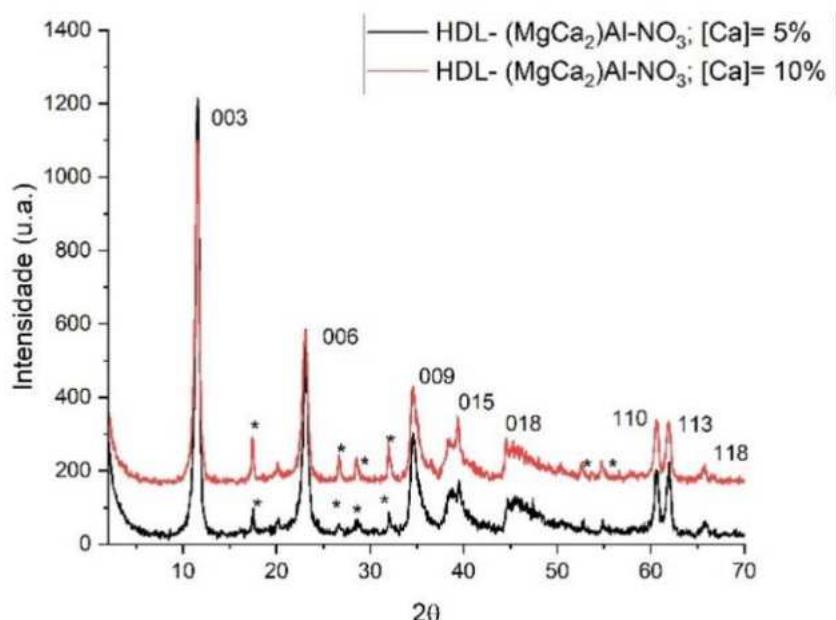


Figura 10. Difratogramas dos HDL- $(\text{MgCa}_2)_2\text{Al-NO}_3$, 5%, 10% de Ca em atmosfera inerte.

Tabela 8. Dados dos difratogramas dos HDL- $(\text{MgCa}_2)_2\text{Al-NO}_3$, 5%, 10% de Ca em atmosfera inerte.

$(\text{MgCa})_2\text{Al-NO}_3$ [Ca] = 5%		$(\text{MgCa})_2\text{Al-NO}_3$ [Ca] = 10%		
2θ (°)	d(Å)	2θ (°)	d(Å)	hkl
11,6	7,6	11,6	7,6	003
23,2	3,8	23,1	3,8	006
34,8	2,6	34,8	2,6	009
39,0	2,3	39,0	2,3	015
45,6	1,9	45,7	1,9	018
60,5	1,5	60,5	1,5	110
61,8	1,5	61,9	1,5	113
65,8	1,4	65,7	1,4	118

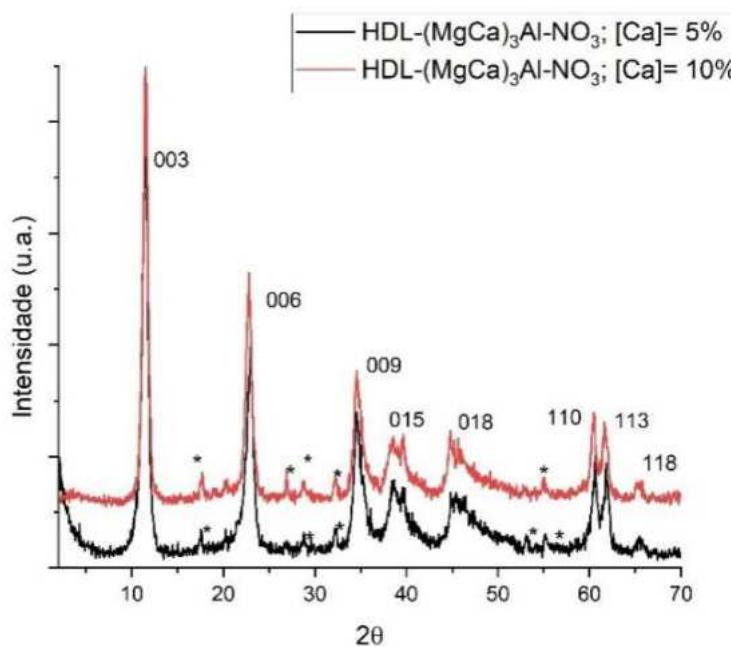


Figura 11. Difratogramas dos HDL-(MgCa)₃Al-NO₃, 5%, 10% de Ca em atmosfera inerte.

Tabela 9. Dados dos difratogramas dos HDL-(MgCa)₃Al-NO₃, 5%, 10% de Ca em atmosfera inerte.

(MgCa) ₃ Al-NO ₃ [Ca] = 5%		(MgCa) ₃ Al-NO ₃ [Ca] = 10%		
2θ (°)	d(Å)	2θ(°)	d(Å)	hkl
11,3	7,8	11,6	7,6	003
23,2	3,8	22,8	3,9	006
34,8	2,6	34,5	2,6	009
39,1	2,3	38,9	2,3	015
45,9	1,9	45,6	1,9	018
60,5	1,5	60,5	1,5	110
61,9	1,5	61,7	1,5	113
65,5	1,4	65,5	1,4	118

4.1.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho de todos os HDL, Mg₂Al-CO₃, (MgCa)₂Al-CO₃, Mg₃Al-CO₃ e (MgCa)₃Al-CO₃ sintetizados com 5%, 10% e 20% de Ca, mostram os modos vibracionais característicos destes materiais. Eles apresentam uma banda larga em torno de 3600 cm⁻¹ atribuídas ao estiramento O-H da matriz e da molécula de água, bandas em torno de 1640 cm⁻¹ e 1370 cm⁻¹ relacionadas à deformação

angular da água e ao estiramento assimétrico do íon carbonato, respectivamente. Na região de 1200 a 400 cm^{-1} , observa-se as bandas em 780 cm^{-1} , 660 cm^{-1} , 557 cm^{-1} e 450 cm^{-1} referentes aos modos vibracionais da matriz (AlO_6 , MgO_6 , CaO_6). O estiramento simétrico do íon carbonato aparece de forma sobreposta aos modos vibracionais da matriz, **Figuras 12 e 13, Tabelas 10 e 11** (Kagunya, 1998; Moura, 2001).

Segundo Busca e Lorenzelli (1982), o íon carbonato livre, simetria D_{3h} , apresenta os seguintes modos vibracionais: estiramento simétrico CO em 1063 cm^{-1} ($v_1\text{-A}'_1$) ativa no Raman, deformação fora do plano em 879 cm^{-1} ($v_2\text{-A}''_2$) ativa no infravermelho, estiramento assimétrico CO em 1415 cm^{-1} ($v_3\text{-E}$) E deformação no plano em 680 cm^{-1} ($v_4\text{-E}$) ambas ativas no Raman e no infravermelho. A interação do íon carbonato com o HDL pode afetar a sua simetria dependendo do tipo de ligação. Nakamoto et al. (1957) realizou um estudo sobre a coordenação do íon CO_3^{2-} nos espectros de infravermelho de complexos metálicos e mostrou que dependendo da coordenação do íon pode ocorrer o surgimento de novas bandas e a divisão dos modos degenerados devido à redução da simetria, deslocamentos de frequência das bandas e intensificação dos espectros.

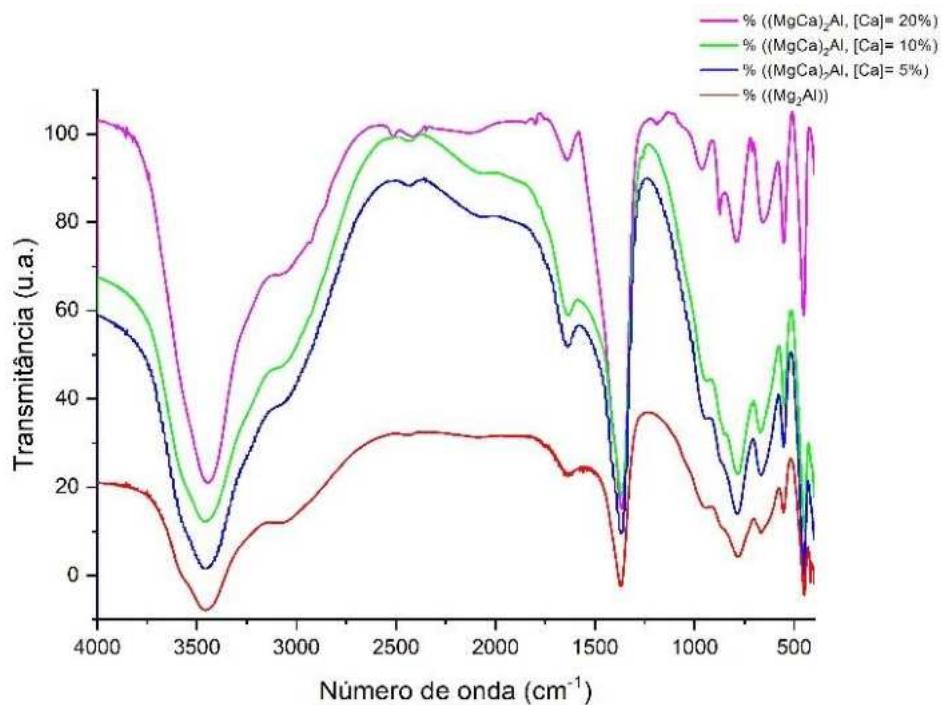


Figura 12. Espectros na região de infravermelho dos HDL $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$ e $(\text{MgCa})_2\text{Al-CO}_3$, 5%, 10% e 20% de Ca.

Tabela 10. Atribuições dos modos vibracionais dos espectros de infravermelho dos HDL Mg_2Al-CO_3 e $(MgCa)_2Al-CO_3$, 5%, 10% e 20% de Ca.

Mg_2Al-CO_3	$(MgCa)_2Al$ [Ca]= 5%	$(MgCa)_2Al$ [Ca]= 10%	$(MgCa)_2Al$ [Ca]= 20%	Atribuições
3458	3458	3458	3451	$\nu(OH)$
1632	1645	1632	1645	$\delta(H_2O)$
1364	1370	1370	1364	$\nu_{as}(CO_3)$
947	947	934	966	$\nu(AlO_6, MgO_6, CaO_6)$
			870	$\omega(CO_3)$
787	787	780	787	$\nu(AlO_6, MgO_6, CaO_6)$
659	659	659	659	$\rho(CO_3), \nu(AlO_6, MgO_6, CaO_6)$
550	556	556	550	$\nu(AlO_6, MgO_6, CaO_6)$
454	454	454	448	$\nu(AlO_6, MgO_6, CaO_6)$

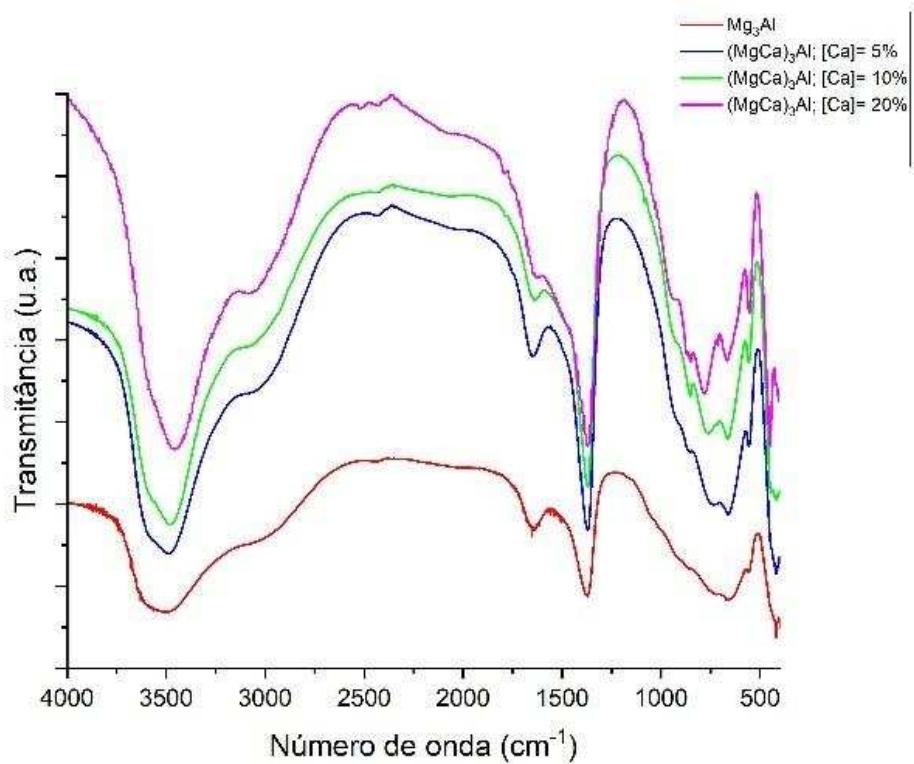


Figura 13. Espectros na região de infravermelho dos HDL Mg_3Al-CO_3 e $(MgCa)_3Al-CO_3$, 5%, 10% e 20% de Ca.

Tabela 11. Atribuições dos modos vibracionais dos espectros de infravermelho dos HDL Mg_3Al-CO_3 e $(MgCa)_3Al-CO_3$, 5%, 10% e 20% de Ca.

Mg_3Al-CO_3	$(MgCa)_3Al-CO_3$			Atribuições
	[Ca] = 5%	[Ca] = 10%	[Ca] = 20%	
3533	3491	3485	3464	v (OH)
1648	1648	1641	1641	$\delta (H_2O)$
1383	1369	1383	1375	$v_{as} (CO_3)$
			943	v(AlO_6, MgO_6, CaO_6)
908	859	859	852	$\omega (CO_3)$ v(AlO_6, MgO_6, CaO_6)
754	761	775	775	v(AlO_6, MgO_6, CaO_6)
664	664	664	664	$\rho (CO_3)$, v(AlO_6, MgO_6, CaO_6)
552	552	552	552	v(AlO_6, MgO_6, CaO_6)
419	419	433	440	v(AlO_6, MgO_6, CaO_6)

Os espectros de infravermelho dos HDL, Mg_xAl-NO_3 , $(MgCa)_xAl-NO_3$, $x = 2$ e 3 , com 5%, 10% e 20% de Ca (**Figuras 14 e 15 e Tabelas 12 e 13**) apresentam os valores dos modos vibracionais e suas atribuições, que estão de acordo com as bandas características dos HDL. O íon nitrato (simetria D_{3h}) apresenta quatro modos vibracionais: estiramento simétrico em 1049 - 1060 cm^{-1} (v_1-A') ativa no Raman, deformação fora do plano em 762 - 831 cm^{-1} (v_2-A'') ativa no infravermelho, estiramento assimétrico em 1370 - 1405 cm^{-1} (v_3-E) e uma deformação angular em 692 - 720 cm^{-1} (v_4-E') ambas ativas no Raman e no infravermelho (Nakamoto, 2009; Luiza, 2001). É importante observar que nos HDL sintetizados com 20% de cálcio apresentaram uma banda em torno de 870 cm^{-1} que pode também ser atribuída ao íon carbonato, o que é compatível com os resultados mostrados pela difração de raios X.

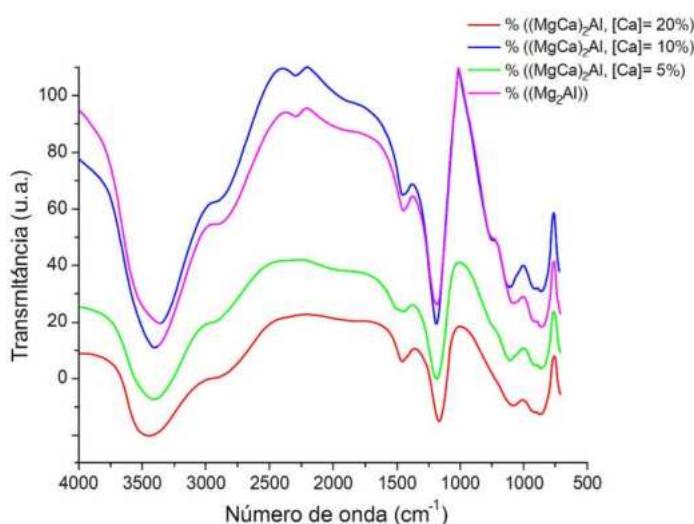


Figura 14. Espectros na região de infravermelho dos HDL Mg_2Al-NO_3 e $(MgCa)_2Al-NO_3$, 5%, 10% e 20% de Ca.

Tabela 12. Atribuições dos modos vibracionais dos espectros de infravermelho dos HDL Mg_2Al-NO_3 e $(MgCa)_2Al-NO_3$, 5%, 10% e 20% de Ca.

Mg_2Al-NO_3	$(MgCa)_2Al-NO_3$ [Ca] = 5%	$(MgCa)_2Al-NO_3$ [Ca] = 10%	$(MgCa)_2Al-NO_3$ [Ca] = 20%	Atribuições
3477	3477	3464	3464	$\nu(OH)$
1592	1655	1634	1641	$\delta(H_2O)$
1313	1375	1369	1383	$\nu_{as}(NO_3), \nu_{as}(CO_3)$
963	949	908	915	$\nu(AlO_6, MgO_6, CaO_6)$
824	796	782	789	$\nu(AlO_6, MgO_6, CaO_6)$
684	656	670	656	$\nu(AlO_6, MgO_6, CaO_6), \rho(CO_3)$
503	545	552	559	$\nu(AlO_6, MgO_6, CaO_6)$
391	447	447	454	$\nu(AlO_6, MgO_6, CaO_6)$

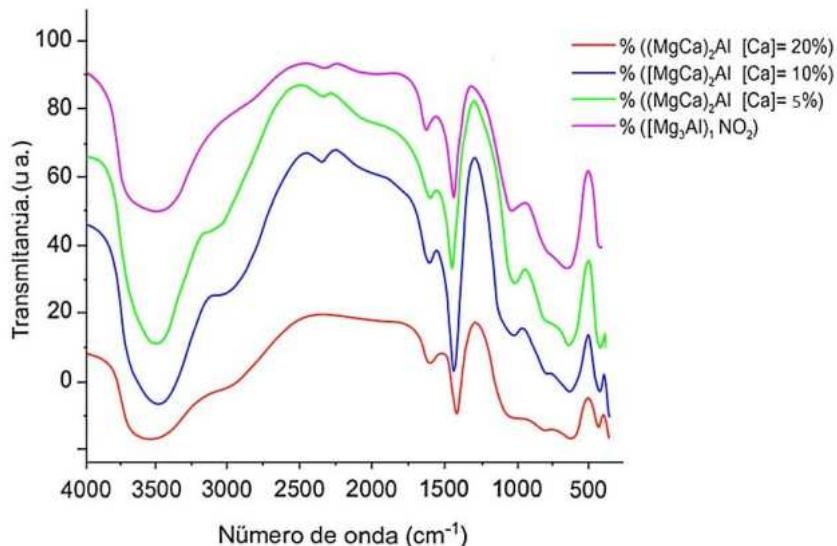


Figura 15. Espectros na região de infravermelho dos HDL Mg_3Al-NO_3 e $(MgCa)_3Al-NO_3$, 5%, 10% e 20% de Ca.

Tabela 13. Atribuições dos modos vibracionais dos espectros de infravermelho dos HDL Mg_3Al-NO_3 e HDL $(MgCa)_3Al-NO_3$, 5%, 10% e 20% de Ca.

Mg_3Al-NO_3	$(MgCa)_3Al-NO_3$ [Ca] = 5%	$(MgCa)_3Al-NO_3$ [Ca] = 10%	$(MgCa)_3Al-NO_3$ [Ca] = 20%	Atribuições
3450	3471	3477	3513	$\nu(OH)$
1586	1648	1641	1655	$\delta(H_2O)$
1327	1389	1369	1389	$\nu_{as}(NO_3), \nu_{as}(CO_3)$
985	915	915	866	$\nu(AlO_6, MgO_6, CaO_6)$
	789	796	754	$\nu(AlO_6, MgO_6, CaO_6)$
698	664	650	684	$\nu(AlO_6, MgO_6, CaO_6), \rho(CO_3)$
587	559	552	608	$\nu(AlO_6, MgO_6, CaO_6)$
509	447	447	412	$\nu(AlO_6, MgO_6, CaO_6)$

Os espectros de infravermelho dos HDL $(\text{MgCa})_2\text{Al-NO}_3$ e $(\text{MgCa})_3\text{Al-NO}_3$ com 5% e 10% sintetizados em atmosfera inerte apresentam uma banda larga em torno de 3600 cm^{-1} atribuídas ao estiramento O-H da matriz e da molécula de água, bandas em torno de 1640 cm^{-1} e 1370 cm^{-1} relacionadas à deformação angular da água e ao estiramento assimétrico do íon nitrato e carbonato, respectivamente. Na região de 1200 a 400 cm^{-1} , observa-se as bandas em 780 cm^{-1} , 660 cm^{-1} , 557 cm^{-1} e 450 cm^{-1} referentes aos modos vibracionais da matriz (AlO_6 , MgO_6 , CaO_6) (Figuras 16 e 17, Tabelas 14 e 15).

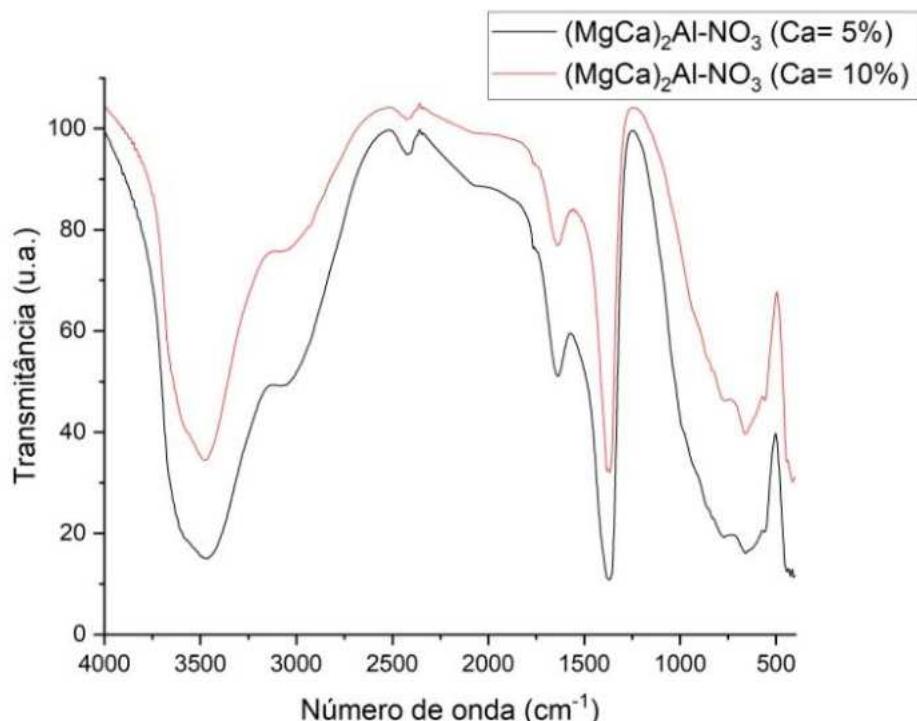


Figura 16. Espectros na região de infravermelho dos HDL- $(\text{MgCa})_2\text{Al-NO}_3$, 5% e 10% Ca em atmosfera inerte.

Tabela 14. Atribuições dos modos vibracionais dos espectros de infravermelho dos HDL- $(\text{MgCa})_2\text{Al-NO}_3$, 5%, 10% de Ca em atmosfera inerte.

$(\text{MgCa})_2\text{Al}$ [Ca] = 5%	$(\text{MgCa})_2\text{Al}$ [Ca] = 10%	Atribuições
3477	3477	$\nu(\text{OH})$
1634	1641	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
1375	1361	$\nu_{\text{as}}(\text{NO})$, $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_3)$
915	915	$\nu(\text{AlO}_6, \text{MgO}_6, \text{CaO}_6)$
796	768	$\omega(\text{NO}_3)$, $\nu(\text{AlO}_6, \text{MgO}_6, \text{CaO}_6)$
650	650	$\nu(\text{AlO}_6, \text{MgO}_6, \text{CaO}_6)$
559	552	$\nu(\text{AlO}_6, \text{MgO}_6, \text{CaO}_6)$

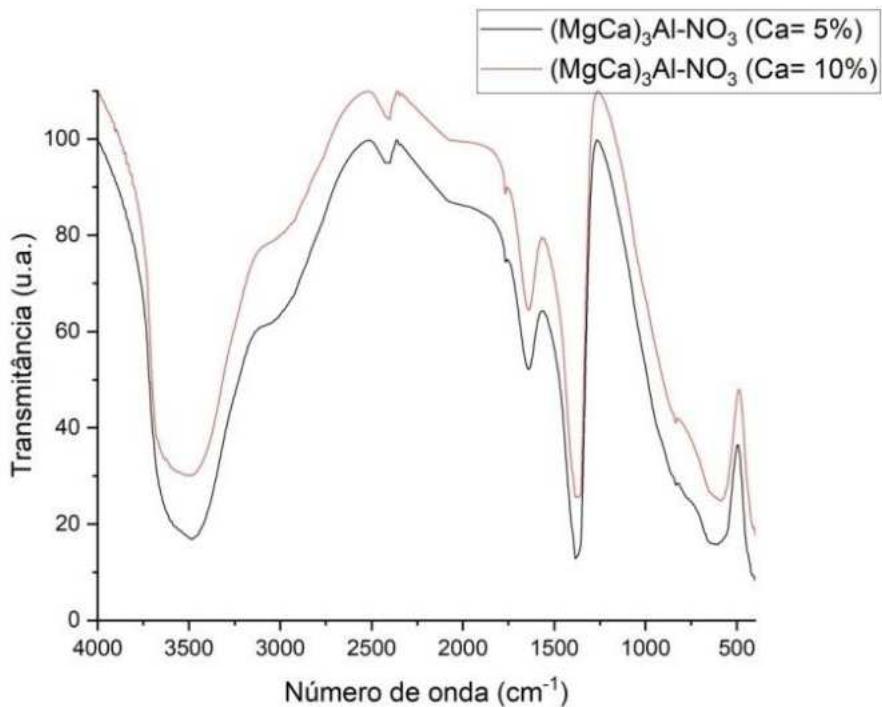


Figura 17. Espectros na região de infravermelho dos HDL- $(\text{MgCa})_3\text{Al-NO}_3$, 5% e 10% Ca em atmosfera inerte.

Tabela 15. Atribuições dos modos vibracionais dos espectros de infravermelho HDL- $(\text{MgCa})_3\text{Al-NO}_3$, 5%, 10% de Ca em atmosfera inerte.

$(\text{MgCa})_3\text{Al}$ [Ca] = 5%	5 $(\text{MgCa})_3\text{Al}$ [Ca] = 10%	Atribuições
3477	3477	ν (OH)
1648	1641	δ (H_2O)
1383	1375	ν_{as} (NO), ν_{as} (CO ₃)
615	601	ν (AlO ₆ , MgO ₆ , CaO ₆)

4.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica avalia como o material se comporta em diferentes temperaturas, analisando as perdas e ganhos de massa desses materiais. Ao analisar os termogramas dos HDL observam-se duas regiões principais de perdas de massa, uma na região de 100°C e 250°C, referente à desidratação, e a outra na região de 350°C a 550°C, referente à desidroxilação e à perda da espécie intercalada.

Os termogramas dos HDL Mg₂Al-NO₃ e Mg₂Al-CO, **Figuras 18a e 18b**, mostram as duas principais perdas de massa referentes à desidratação (100 a 250°C), desidroxilação e perda do ânion intercalado (350 a 500°C), perdas características dos hidróxidos duplos lamelares.

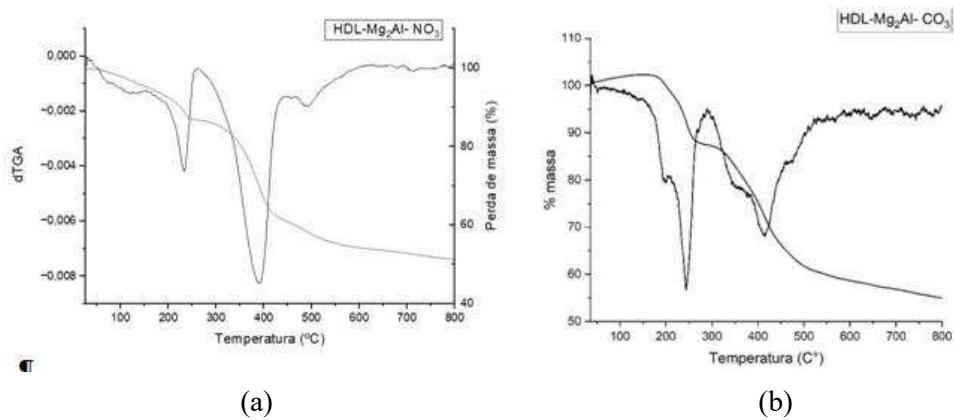


Figura 18. Termogramas: a) HDL-Mg₂Al-CO₃ e b) HDL-Mg₂Al-NO₃.

Os termogramas dos HDL ternários intercalados com carbonato, (MgCa)₂Al-CO₃ 5% e 10% de Ca (**Figura 19**), (MgCa)₃Al-CO₃ 5% e 10% de Ca (**Figura 20**), apresentaram, além das duas bandas em 250 °C e 400 °C, uma perda em torno de 700 °C que pode estar relacionada com a decomposição da calcita que ocorre nessa temperatura (White, 1974), condizente com os resultados de DRX.

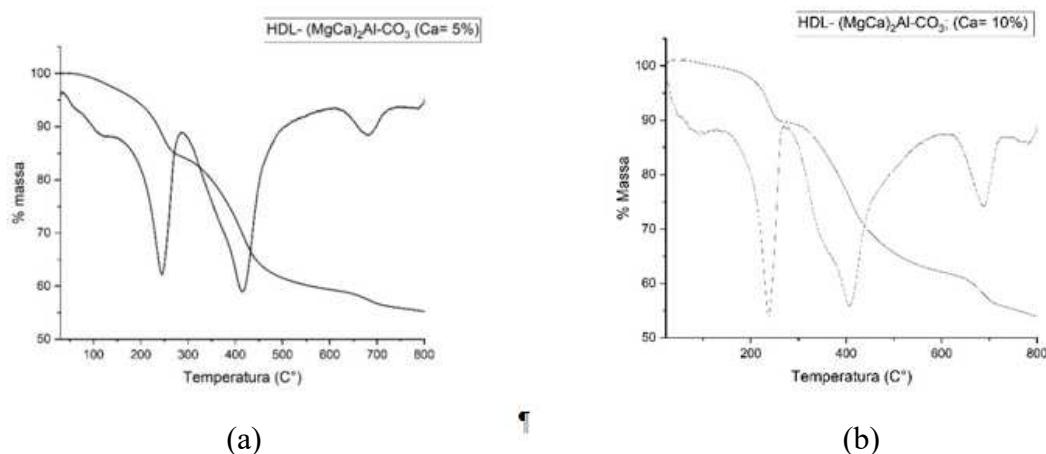


Figura 19. Termograma a) HDL-(MgCa)₂Al-CO₃, 5% de Ca b). HDL-(MgCa)₂Al-CO₃, 10%

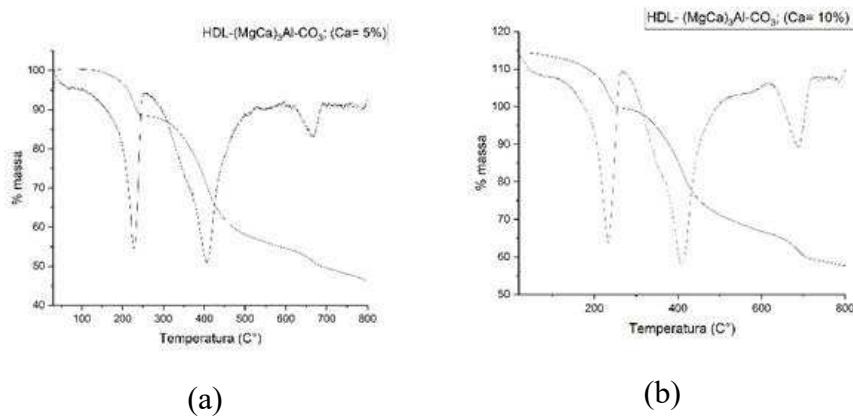


Figura 20. Termograma a) HDL-(MgCa)₃Al-CO₃, 5% de Ca b). HDL-(MgCa)₃Al-CO₃, 10%.

Os termogramas dos HDL intercalados com nitrato, (MgCa)₂Al-NO₃ 5% e 10% de Ca, **Figuras 21a e 21b**, (MgCa)₃Al-NO₃ 5% e 10% de Ca, **Figuras 22a e 22b**, apresentaram também as duas perdas de massa referentes à decomposição do HDL em 250 °C e 400 °C, além dessas apresentou mais duas perdas em 550 °C e 700°C, devido à decomposição da aragonita e da calcita, respectivamente (Perdikatis; Bassiakos, 2002). A presença dos poliformos, aragonita e da calcita, também foram confirmadas na análise dos difratogramas desses HDL, como mostram as **Figuras 8 e 9**. A precipitação da calcita e da aragonita ocorreu somente nos HDL que foram intercalados com nitrato, pois quando houve a intercalação com carbonato, a precipitação da calcita foi favorecida em detrimento da aragonita.

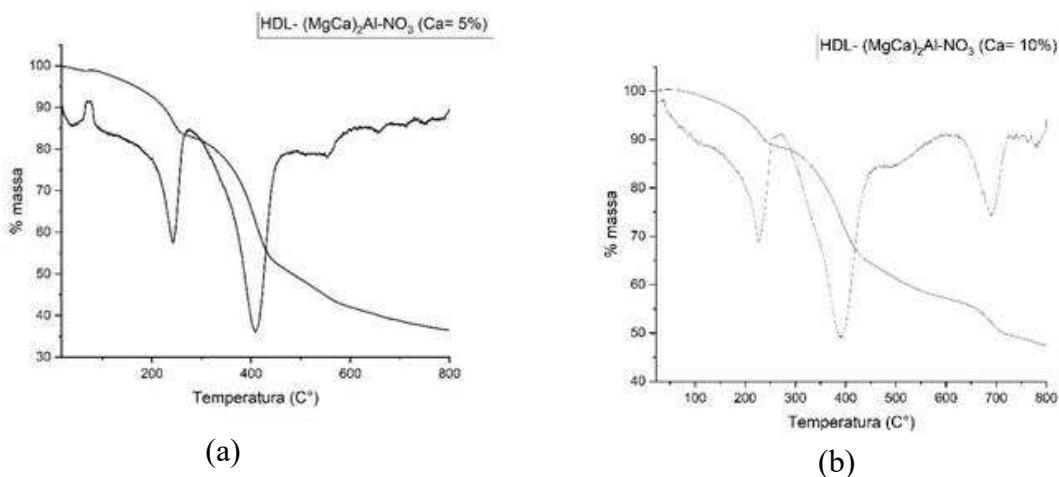


Figura 21. Termograma a) HDL-(MgCa)₂Al-NO₃, 5% de Ca b) HDL-(MgCa)₂Al-NO₃, 10%.

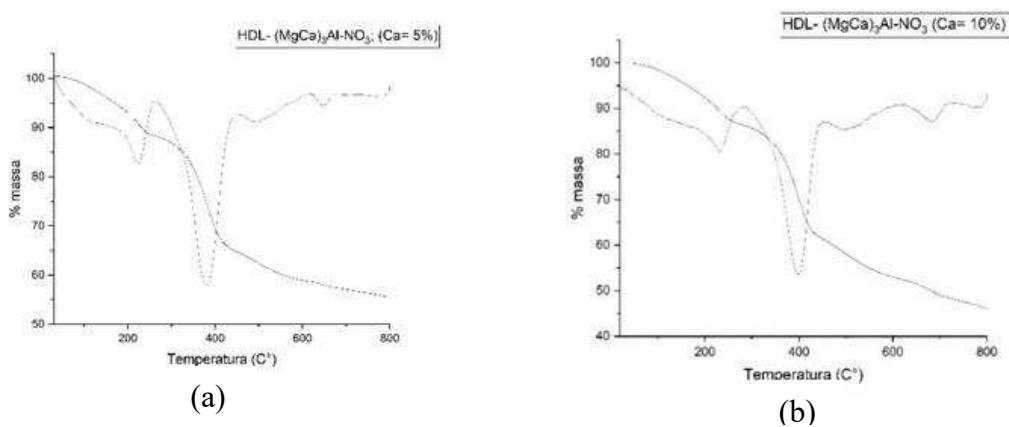


Figura 22. Termograma a) HDL-(MgCa)₂Al-NO₃, 5% de Ca b) HDL-(MgCa)₃Al-NO₃, 10%.

Os cálculos das perdas de massa obtidos pela análise térmica dos HDL sintetizados intercalados com os ânions nitrato e carbonato são apresentados nas **Tabelas 16 e 17**, respectivamente.

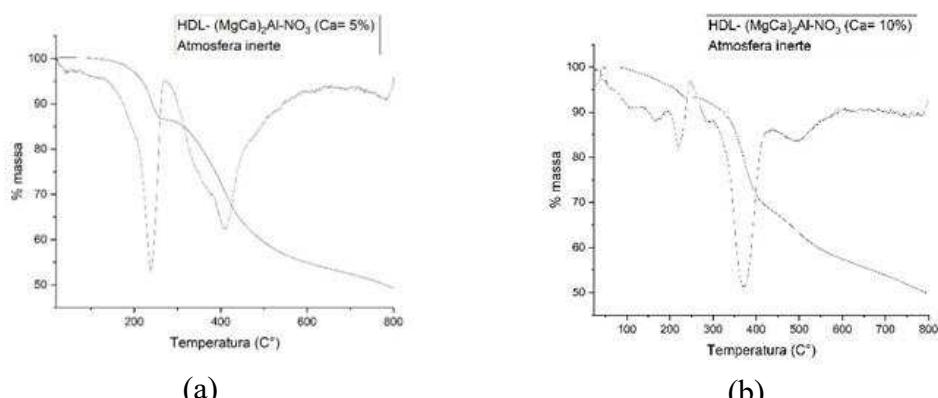
Tabela 16. Resultado da análise térmica dos HDL-MgxAl-NO₃ e HDL-(MgCa)_xAl-NO₃, x igual 2 e 3.

HDL- Mg ₂ Al- NO ₃		HDL- (MgCa) ₂ Al- NO ₃		HDL- (MgCa) ₂ Al- NO ₃	
		5% Ca		10% Ca	
T (°C)	Massa (%)	T (°C)	Massa (%)	T (°C)	Massa (%)
200	9	253	15,2	249	11,1
465	25,6	429	44,3	418	33
-	-	558	16,6	569	7,7
-	-	-	-	705	5,8
HDL- Mg ₃ Al- NO ₃		HDL- (MgCa) ₃ Al- NO ₃		HDL- (MgCa) ₃ Al- NO ₃	
		5% Ca		10% Ca	
T (°C)	Massa (%)	T (°C)	Massa (%)	T (°C)	Massa (%)
250	13,1	244	11,2	254	13,0
430	35,1	400	35,2	415	35,2
-	-	538	6,42	548	10,0
-	-	670	3,57	700	9,24

Tabela 17. Resultado da análise térmica dos HDL-MgxAl-CO₃ e HDL-(MgCa)_xAl-CO₃, x igual 2 e 3.

HDL- Mg ₃ Al- CO ₃		HDL- (MgCa) ₃ Al- CO ₃ 5% Ca		HDL- (MgCa) ₃ Al- CO ₃ 10% Ca	
T (°C)	Massa (%)	T (°C)	Massa (%)	T (°C)	Massa (%)
-	11,6	269	14,8	254	9,6
424	29,8	432	32,9	442	29,8
-	-	700	7,19	705	6,50
HDL- Mg ₃ Al- CO ₃		HDL- (MgCa) ₃ Al- CO ₃ 5% Ca		HDL- (MgCa) ₃ Al- CO ₃ 10% Ca	
T (°C)	Massa (%)	T (°C)	Massa (%)	T (°C)	Massa (%)
237	15,2	246	11,6	254	16,0
420	36,0	423	33,8	435	36,6
-	-	695	4,99	720	10,4

Os termogramas dos HDL-(MgCa)₂Al-NO₃, 5% e 10% sintetizados em atmosfera inerte, **Figuras 23a e 23b**, apresentaram duas regiões de perdas de massa relacionadas a desidratação, desidroxilação e perda do ânion intercaado. Os HDL-(MgCa)₃Al-NO₃, 5% e 10%, **Figuras 24a e 24b**, por sua vez, apresentaram uma perda de massa em torno de 520°C relacionada à decomposição da aragonita. Esses HDL sintetizados em atmosfera inerte não apresentaram a perda de massa referente ao polimorfo mais estável, calcita. Os cálculos das perdas de massa dos HDL-(MgCa)_xAl-NO₃, 5% e 10%, x= 2 e 3, estão apresentados na **Tabela 18**.

**Figura 23.** Termograma a) HDL-(MgCa)₂Al-NO₃, 5% de Ca em atmosfera inerte b) HDL-(MgCa)₂Al-NO₃, 10% em atmosfera inerte.

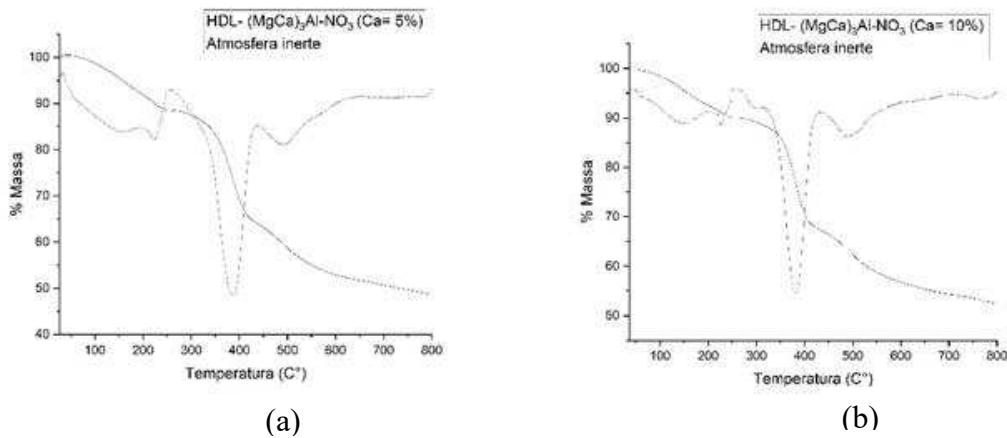


Figura 24. Termograma a) HDL-(MgCa)_xAl-NO₃, 5% de Ca em atmosfera inerte b) HDL-(MgCa)_xAl-NO₃, 10% em atmosfera inerte.

Tabela 18. Resultado da análise térmica dos HDL-(MgCa)_xAl-NO₃, 5% e 10%, x igual 2 e 3, em atmosfera inerte.

HDL- (MgCa)₂Al- NO₃ (Ca= 5%)		HDL- (MgCa)₂Al- NO₃ (Ca= 10%)	
T (°C)	Massa (%)	T (°C)	Massa (%)
256	13,2	237	7,3
426	32,8	400	28,1
HDL- (MgCa)₃Al-NO₃ (Ca= 5%)		HDL- (MgCa)₃Al- NO₃ (Ca= 10%)	
T (°C)	Massa (%)	T (°C)	Massa (%)
241	11,4	241	11,4
411	32,9	411	32,9
525	12,7	525	11,5

4.2 ÓXIDOS METÁLICOS MISTOS

Os OMM foram obtidos a partir da calcinação à 450 °C dos HDL Mg₂Al-CO₃, HDL (MgCa)₂Al-CO₃ (5% de Ca), HDL Mg₂Al-NO₃ e HDL (MgCa)₂Al-NO₃ (5% de Ca) e denominados neste trabalho como OMM-Mg₂Al-CO₃, OMM-(MgCa)₂Al-CO₃ 5% Ca, OMM-Mg₂Al-NO₃ e OMM-(MgCa)₂Al-NO₃ 5% Ca, respectivamente.

4.2.1 Difração de Raios X (DRX)

Nos difratogramas dos OMM-Mg₂Al-CO₃, OMM-(MgCa)₂Al-CO₃ (5% de Ca), OMM-Mg₂Al-NO₃ e OMM-(MgCa)₂Al-NO₃ (5% de Ca), observa-se o desaparecimento dos picos característicos da hidrotalcita, mostrando que houve a destruição da estrutura lamelar dos HDL e a formação de dois novos picos que apresentam um perfil cristalográfico semelhante da periclase, MgO, indicado a formação de seus respectivos OMM (**Figura 25**). Nesses difratogramas não foram observados os picos característicos da alumina (Al₂O₃) e da cal (CaO) porque ambas se encontrarem amorfas na temperatura em que foi realizada a calcinação do HDL. Observou-se um pico compatível com o da calcita no difratograma do OMM-(MgCa)₂Al-CO₃ 5% Ca, uma vez que a calcita resiste a altas temperaturas maiores que 450 °C, então mesmo após a calcinação, ela continua presente do material.

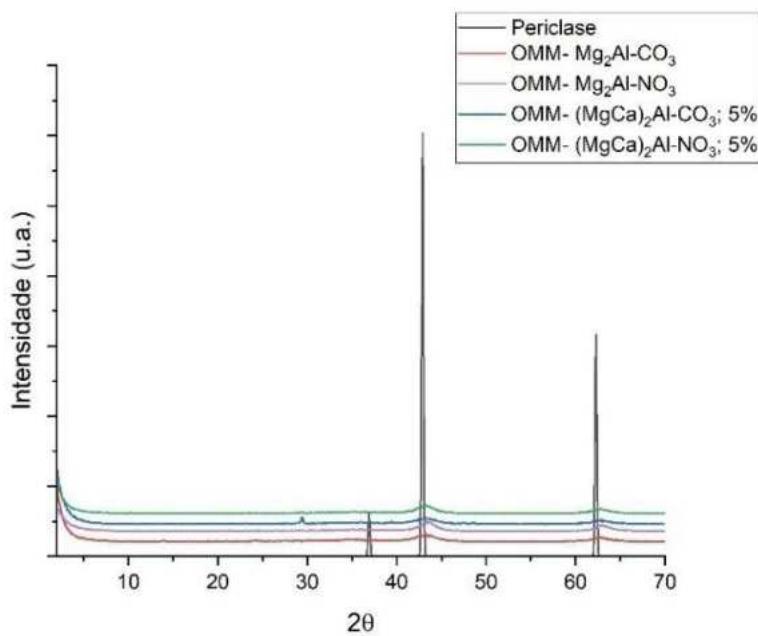


Figura 25. Difratogramas da Periclase e dos OMM-Mg₂Al-CO₃, OMM-Mg₂Al-NO₃, OMM-(MgCa)₂Al-CO₃ 5% de Ca e OMM-(MgCa)₂Al-NO₃ 5% de Ca.

A **Tabela 19** apresenta os dados de 2θ e dos hkl da periclase, obtidos da base de dados *BDEC-ICSD n° 9863, dos OMM-Mg₂Al-CO₃, OMM-(MgCa)₂Al-CO₃ 5% Ca, OMM-Mg₂Al-NO₃ e OMM-(MgCa)₂Al-NO₃ 5% de Ca. Observa-se que os valores são compatíveis com os da periclase, o que evidencia a formação dos óxidos metálicos mistos.

Tabela 19. Resultados de DRX dos OMM. dos OMM-Mg₂Al-CO₃, OMM-(MgCa)₂Al-CO₃ 5% Ca, OMM-Mg₂Al-NO₃ e OMM-(MgCa)₂Al-NO₃ 5% Ca.

Periclasé*	OMM Mg ₂ Al-CO ₃	OMM (MgCa) ₂ Al-CO ₃ 5% Ca	OMM Mg ₂ Al-NO ₃	OMM (MgCa) ₂ Al-NO ₃ 5% Ca	
2θ (°)	2θ (°)	2θ (°)	2θ (°)	2θ (°)	hkl
36,9	34,8	36,4	35,8	35,4	110
42,8	43,1	43,2	43,6	43,2	200
62,2	62,7	62,7	63,0	62,7	220

*BDEC-ICSD n° 9863

4.2.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho dos óxidos metálicos mistos obtidos na região de 4000 a 400 cm⁻¹ apresentam as mesmas bandas que foram encontradas para os HDL, porém as bandas de estiramento assimétrico e deformação angular da água foram menos desenvolvidas. Isso ocorre devido às etapas de desidratação e desidroxilação dos HDL (**Figura 26 e Tabela 20**). Além disso, também pode-se observar mudanças nas bandas relacionadas aos modos vibracionais da matriz na região de 1000 a 400 cm⁻¹, ocorrendo desaparecimentos e agrupamentos dessas bandas. A banda relacionada ao estiramento MgAlO em torno de 580 cm⁻¹ (Moura, 2001) desaparece, surgindo uma nova banda em 460 cm⁻¹, devido à migração do alumínio de sítios octaédricos para tetraédricos (Radha, 2014).

Tabela 20. Atribuições dos modos vibracionais dos espectros de infravermelho dos OMM-Mg₂Al-CO₃, OMM-(MgCa)₂Al-CO₃ 5% Ca, OMM-Mg₂Al-NO₃, OMM-(MgCa)₂Al-NO₃ 5% Ca e OMM-(MgCa)₂Al-NO₃ 5% Ca em atmosfera inerte.

HDL-CO ₃		HDL-NO ₃		(MgCa) ₂ Al-NO ₃ 5% Ca Atm inerte	Atribuições
Mg ₂ Al	(MgCa) ₂ Al 5% Ca	Mg ₂ Al	(MgCa) ₂ Al 5% Ca		
3464	3450	3464	3463	3471	v (OH)
1627	1641	1641	1641	1634	δ (H ₂ O)
1397	1383	1389	1383	1389	v _{as} (NO), v _{as} (CO ₃)
977	957	934	966	992	v _s (CO ₃), v(AlO ₆ , MgO ₆ , CaO ₆)
-	866	-	859	824	ω(CO ₃), ω(NO ₃)
656	678	692	678	642	v(AlO ₆ , MgO ₆ , CaO ₆), ρ (CO ₃)
461	461	468	440	468	v(AlO ₆ , MgO ₆ , CaO ₆)

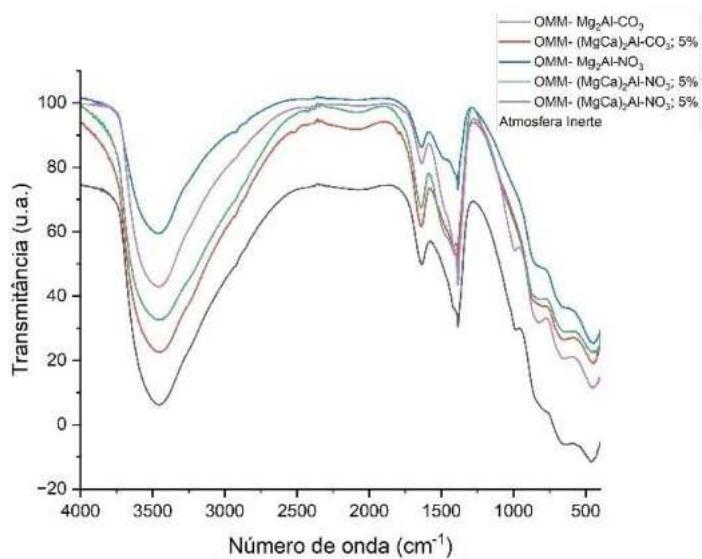


Figura 26. Espectros na região do infravermelho dos OMM- $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$, OMM- $(\text{MgCa})_2\text{Al-CO}_3$ 5% Ca, OMM- $\text{Mg}_2\text{Al-NO}_3$, OMM- $(\text{MgCa})_2\text{Al-NO}_3$ 5% Ca e OMM- $(\text{MgCa})_2\text{Al-NO}_3$ 5% Ca em atmosfera inerte.

Tabela 21. Atribuições dos modos vibracionais dos espectros de infravermelho dos OMM- $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$, OMM- $(\text{MgCa})_2\text{Al-CO}_3$ 5% Ca, OMM- $\text{Mg}_2\text{Al-NO}_3$, OMM- $(\text{MgCa})_2\text{Al-NO}_3$ 5% Ca e OMM- $(\text{MgCa})_2\text{Al-NO}_3$ 5% Ca em atmosfera inerte.

HDL-CO ₃		HDL-NO ₃		(MgCa) ₂ Al-NO ₃ 5% Ca Atm inerte	Atribuições
Mg ₂ Al	(MgCa) ₂ Al 5% Ca	Mg ₂ Al	(MgCa) ₂ Al 5% Ca		
3464	3450	3464	3463	3471	v (OH)
1627	1641	1641	1641	1634	δ (H ₂ O)
1397	1383	1389	1383	1389	ν_{as} (NO), ν_{as} (CO ₃)
977	957	934	966	992	ν_s (CO ₃), v(AlO ₆ , MgO ₆ , CaO ₆)
-	866	-	859	824	ω (CO ₃), ω (NO ₃)
656	678	692	678	642	v(AlO ₆ , MgO ₆ , CaO ₆), ρ (CO ₃)
461	461	468	440	468	v(AlO ₆ , MgO ₆ , CaO ₆)

4.2.3 Área de superfície específica - BET

As propriedades texturais dos OMM ($\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$, $\text{Mg}_2\text{Al-NO}_3$ ($\text{MgCa})_2\text{Al-CO}_3$ 5% e ($\text{MgCa})_2\text{Al-NO}_3$ 5%) como área de superfície específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), volume de

poros ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-3}$) e diâmetro de portos (\AA) podem ser verificadas na **Tabela 21**. Os óxidos metálicos mistos apresentam uma área superficial maior do que seus respectivos hidróxidos duplos lamelares, uma vez que a calcinação promove o aumento de vacâncias na estrutura do material.

Os valores de área (determinados pelo método BET) obtidos para os OMM $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$ e $\text{Mg}_2\text{Al-NO}_3$ (**Tabela 21**) são iguais a $215,93 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e a $193,58 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente, e apresentam valores semelhantes aos encontrados na literatura para a mesma temperatura de calcinação (**Tabela 1**). Os OMM- $(\text{MgCa})_2\text{Al-CO}_3$ 5% Ca e $(\text{MgCa})_2\text{Al-NO}_3$ 5% Ca (**Tabela 21**) apresentaram valores ainda maiores de área, $243,54 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $233,39 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente, mostrando que a inserção de cálcio na estrutura causou um impacto positivo, já que, quanto maior a área, espera-se que a adsorção de CO_2 também seja maior. Além disso os OMM derivados dos HDL intercalados com carbonato apresentaram áreas maiores, porque o ânion carbonato é maior do que o nitrato.

Tabela 22. Resultados das propriedades texturais dos OMM: OMM- $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$, OMM- $(\text{MgCa})_2\text{Al-CO}_3$ 5% Ca, OMM- $\text{Mg}_2\text{Al-NO}_3$, OMM- $(\text{MgCa})_2\text{Al-NO}_3$ 5% Ca.

OMM	A_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{poro} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_{poro} (\AA)
OMM-$\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$	215,93	0,57	106,4
OMM-$\text{Mg}_2\text{Al-NO}_3$	193,58	0,67	139,6
OMM-$(\text{MgCa})_2\text{Al-CO}_3$ 5% Ca	243,54	0,58	96,5
OMM-$(\text{MgCa})_2\text{Al-NO}_3$ 5% Ca	233,39	0,43	73,9

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77K dos OMM apresentadas nas **Figuras 27 e 28**, são isotermas do Tipo IV, que estão relacionadas à adsorção física em camadas múltiplas sobrepostas, de modo que a quantidade adsorvida tende a um valor finito, e isso corresponde ao preenchimento dos poros. Elas podem ser associadas aos sólidos meso ou macroporosos (Schmal, 2013). Em todas há presença de histerese, podendo ser classificadas como H3 em que não há fechamento completo do ciclo de histerese, sugerindo poros com grande abertura, sem limite bem definido. Contudo, observa-se que nos OMM com cálcio (**Figura 28**), a histerese é mais larga e isso pode ser positivo quando a aplicação visa a retenção eficiente e prolongada de CO_2 , ou quando o material precisa adsorver moléculas em diferentes tipos de poros. No entanto, pode ser negativa se o processo de captura requer uma liberação rápida de CO_2 , ou se a regeneração

do material precisa ser energeticamente eficiente e repetida muitas vezes, isso porque é interessante a reutilização do CO₂ (Montes-Hernandez, G. *et al.*, 2020; Sing, 1985).

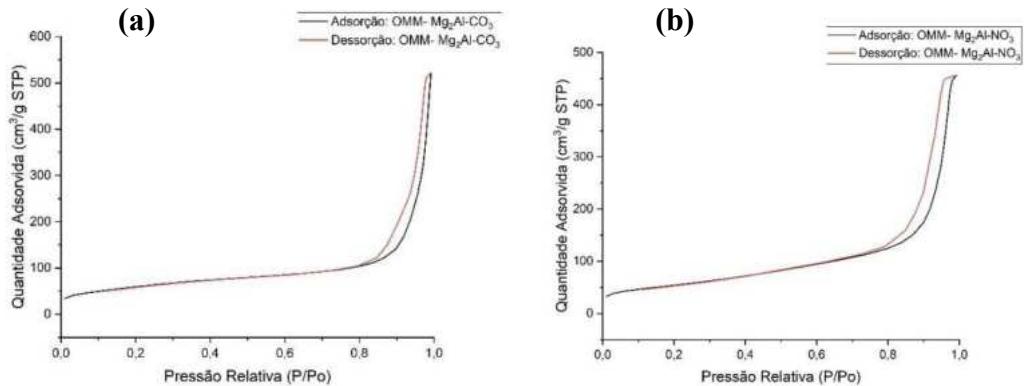


Figura 27. Isoterma de adsorção e dessorção do (a) OMM- Mg₂Al-CO₃ e (b) OMM- Mg₂Al-NO₃.

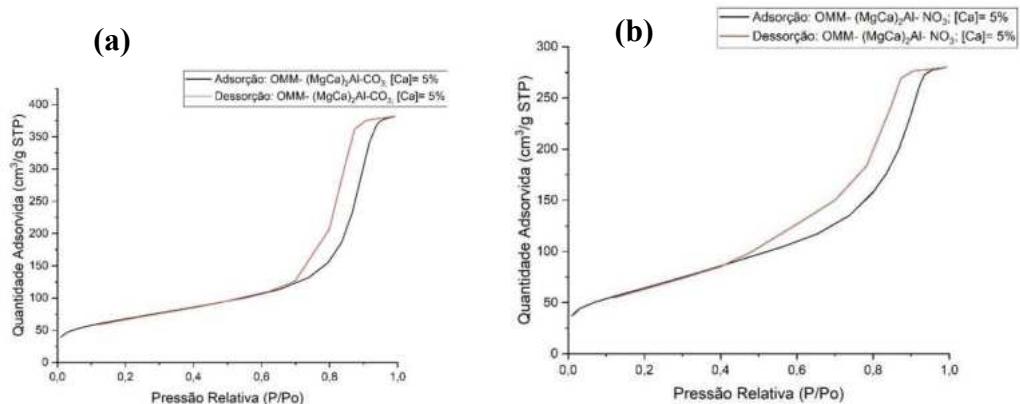


Figura 28. Isoterma de adsorção e dessorção do (a) OMM-(MgCa)₂Al-CO₃; 5% e (b) OMM-(MgCa)₂Al-NO₃; 5%.

4.2.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa com Transformada de Fourier (DRIFT)

A análise de DRIFT permite obter informações acerca das mudanças estruturais e interações químicas nas superfícies de materiais durante uma transformação química, bem como em processos relacionados à adsorção de gases. A refletância difusa mede a energia espalhada de forma difusa após a interação de uma matriz descontínua com a radiação eletromagnética na região do infravermelho (Schmal, 2013).

Neste trabalho foram realizadas as análises de DRIFT para tentar entender as transformações que podem ocorrer no processo de adsorção de CO₂ na superfície de

OMM. A molécula de CO₂ pertence ao grupo de ponto D_{∞h} e apresenta três modos vibracionais, sendo um inativo e dois ativos, v₁- estiramento simétrico em 1340 cm⁻¹; v₂- deformação angular em 667 cm⁻¹ e v₃- estiramento assimétrico em 2350cm⁻¹, respectivamente (Nakamoto, 2009).

Os espectros de DRIFT dos OMM - OMM-Mg₂Al-NO₃, OMM-(MgCa)₂Al-NO₃ 5%, OMM-Mg₂Al-CO₃ e OMM-(MgCa)₂Al-CO₃ 5% – foram obtidos na região do infravermelho médio, 4000 e 500 cm⁻¹, **Figuras 29, 30, 31 e 32**, respectivamente. Esses espectros foram analisados, após tratamento com CO₂ e aquecimento de 50 a 450 °C, em três regiões para uma melhor discussão dos resultados: (i) a região de adsorção de água e hidroxilas (4000-2900 cm⁻¹), (ii) a região de adsorção de CO₂ (2900-1900 cm⁻¹) e (iii) a região de adsorção de nitritos e carbonatos (1900-1200 cm⁻¹). Na região de 4000-2900 cm⁻¹ os espectros dos OMM apresentam bandas atribuídas ao estiramento de ligação hidrogênio do grupo OH do OMM e da molécula da água. Na região de 2900-1900 cm⁻¹ observa-se a banda entre 2236 e 2400 cm⁻¹ (2350 cm⁻¹) atribuída às vibrações do CO₂ gasoso. Na região 1900-1200 cm⁻¹ observa-se uma banda entre 1550-1750 cm⁻¹ característicos do íon carbonato (Lara-garcía et al., 2019). Nota-se que, com o aumento da temperatura, novas bandas aparecem em torno de 150-200 °C tornando-se gradualmente intensas, o que indica a formação de novas interações. Esse fenômeno pode ocorrer devido à liberação do próprio CO₂ da estrutura do OMM e à formação de íons carbonatos.

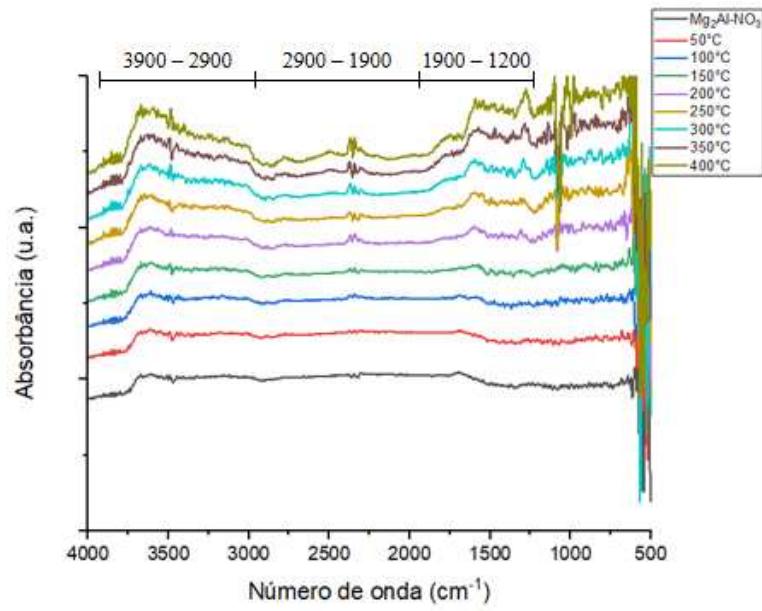


Figura 29. DRIFT do OMM- $\text{Mg}_2\text{Al-NO}_3$.

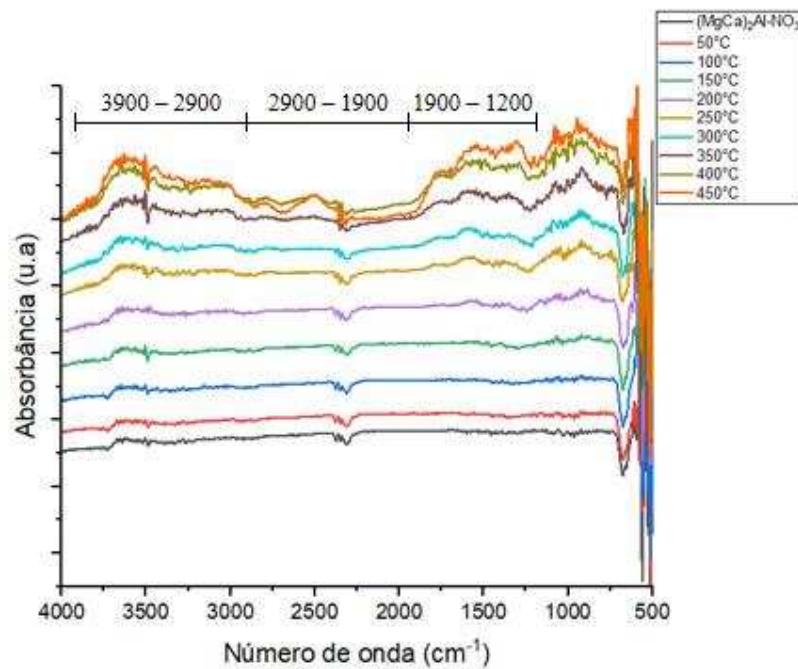


Figura 30. DRIFT do OMM-($\text{MgCa})_2\text{Al-NO}_3$ 5% Ca.

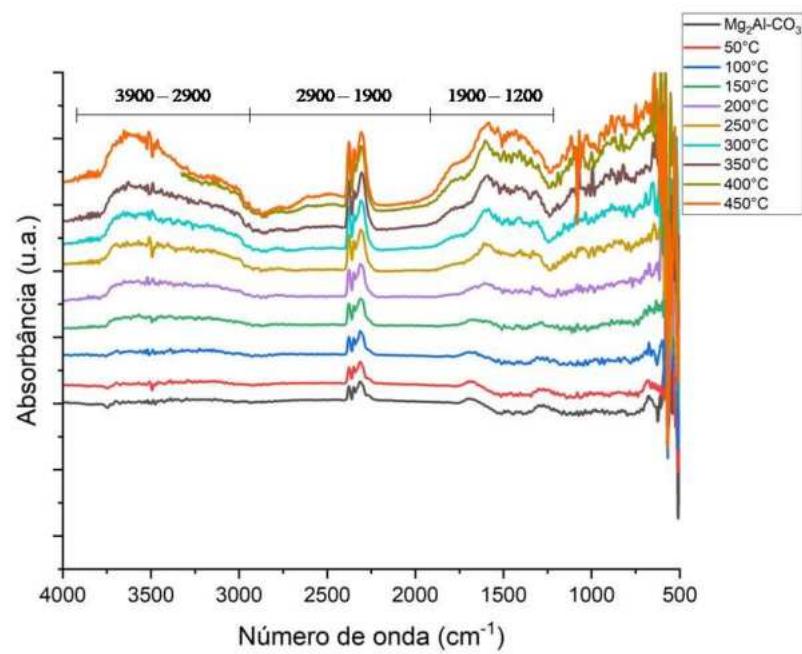


Figura 31. DRIFT do OMM- $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$.

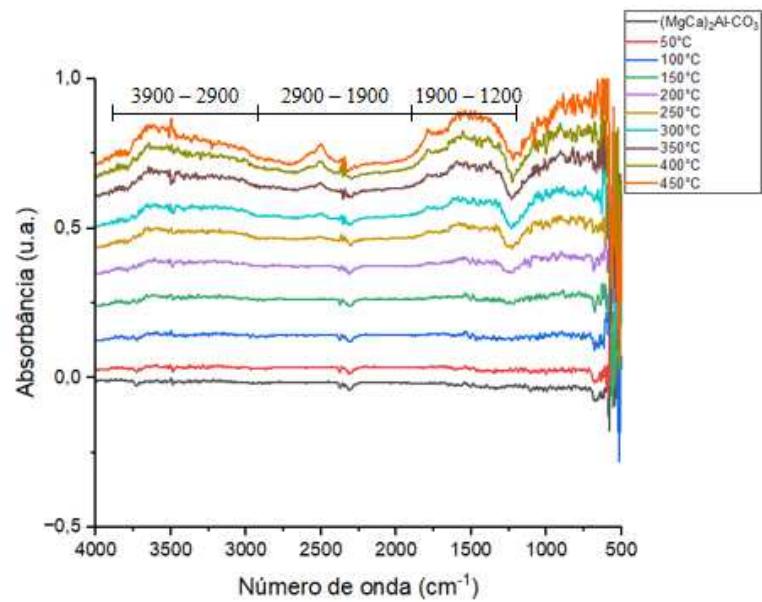


Figura 32. DRIFT do OMM-($\text{MgCa})_2\text{Al-CO}_3$ 5% Ca.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos ao longo deste trabalho evidenciam o potencial dos Óxidos Metálicos Mistos (OMM), como materiais promissores para a captura de CO₂. A caracterização estrutural e superficial dos materiais sintetizados revelou informações sobre suas propriedades e comportamento frente ao gás de interesse.

Os difratogramas dos HDL, HDL-Mg_xAl-NO₃, HDL-Mg_xAl-CO₃, HDL-(MgCa)_xAl-NO₃ e HDL-(MgCa)_xAl-CO₃ com 5% e 10% de cálcio, x=2 e 3, sintetizados mostraram que os materiais apresentam boa cristalinidade e perfil cristalográfico semelhante ao da hidrotalcita. Os HDL ternários (HDL-(MgCa)_xAl-NO₃ e HDL-(MgCa)_xAl-CO₃, 5% e 10%) apresentaram picos associados à formação dos poliformos de carbonato de cálcio, calcita e aragonita. Contudo, o aumento do parâmetro *a* mostrou que o cálcio foi inserido na estrutura dos HDL. As análises de infravermelho permitiram identificar os modos vibracionais característicos dos HDL intercalados com nitratos e carbonatos. A análise termogravimétrica dos HDL mostrou duas perdas de massa principais na região de 230-270 °C associada à desidratação e na região de 400-450 °C associada à desidroxilação e perda do ânion intercalado. Os HDL ternários apresentaram outras perdas de massa em 500 °C e 700 °C, relacionadas à decomposição da aragonita e da calcita, respectivamente.

Os resultados de DRX dos OMM indicam a formação de materiais amorfos, apresentando somente dois picos pouco intensos característicos da periclase (MgO). As análises de BET destacaram diferenças importantes entre os materiais, sendo observado que os OMM contendo cálcio apresentaram um aumento de até 20% na área específica. As áreas dos OMM Mg₂Al-CO₃ e Mg₂Al-NO₃ são iguais a 216 m².g⁻¹ e a 194 m².g⁻¹, respectivamente e dos OMM-(MgCa)₂Al-CO₃ 5% Ca e (MgCa)₂Al-NO₃ 5% Ca apresentaram valores ainda maiores de área, 244 m².g⁻¹ e 233 m².g⁻¹, respectivamente, demonstrando que a introdução do cálcio acarreta uma maior porosidade e potencial de adsorção desses OMM. Os resultados de DRIFT evidenciam as interações do CO₂ com a superfície dos OMM. As análises realizadas em diferentes temperaturas indicam o surgimento de novas interações e a formação de íons carbonatos a temperaturas maiores de 200°C. Assim, esses resultados mostram que os HDL ternários apresentam alto potencial para a adsorção e fixação de CO₂.

6 PROJEÇÕES FUTURAS

Propostas visando a continuidade ao trabalho: obter e caracterizar os MMO na razão 3 (OMM-(MgCa)₂Al-CO₃; 5% e OMM-(MgCa)₃Al-NO₃; 5%), comparar as propriedades dos OMM de razão 3 com as dos OMM de razão 2; realizar novas sínteses em pH controlado igual 10 ou 11 e obter OMM calcinados a 400 °C e 500 °C.

7 TRABALHOS REALIZADOS

1. **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 MGXAL-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.
2. **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.
3. **45º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química** realizada presencialmente em Maceió - AL de 31 de maio a 3 de junho de 2022. “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.
4. **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.

5. 11º Semana de Integração Acadêmica no Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza/UFRJ de 14 a 18 de fevereiro de 2022. “Uso de HDL NIXAL, X= 2 E 3 PARA CAPTURA DE CO2.” Rayane de Souza Soares, Luiza Cristina de Moura.
6. 46º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química realizada presencialmente em Águas de Lindóia de 28 a 30 de maio de 2023. ”Study of ternary Mg-Ca-Al LDH aiming CO₂ capture.” Rayane de Souza Soares e Luiza Cristina de Moura.
7. 13º Semana de Integração Acadêmica no Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza/UFRJ de 22 a 29 de novembro de 2024. “Estudo de óxidos Metálicos Mistos derivados de HDL ternários de Mg-Ca-Al visando a captura de CO₂.” Rayane de Souza Soares, Luiza Cristina de Moura.

8 BIBLIOGRAFIA

ALENCAR, Ane. El fuego devora Sudamérica y dispara las emisiones de efecto invernadero a cifras récord. **El País**, 29 set. 2024.

ARCHER, D.; BROVKIN, V. The millennial atmospheric lifetime of anthropogenic CO₂. **Climatic Change**, v. 90, p. 283-297, 2008.

BARBIERI, J. C. Desenvolvimento sustentável: das origens à Agenda 2030. **Editora Vozes**, 2020.

BELLOTTO, M. *et al.* A reexamination of hydrotalcite crystal chemistry. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 20, p. 8527-8534, 1996.

BENNACEUR, K. CO₂ capture and storage: a key carbon abatement option. **OECD/Iea**, 2008.

BJELLE, E. L.*et al.* Future changes in consumption: The income effect on greenhouse gas emissions. **Energy Economics**, v. 95, p. 105114, 2021.

BOEHM, H. P.; STEINLE, J.; VIEWEGER, C. [Zn₂Cr(OH)₆] X· 2H₂O, New layer compounds capable of anion exchange and intracrystalline swelling. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 16, n. 4, p. 265-266, 1977.

BORK, A. H. *et al.* Peering into buried interfaces with X-rays and electrons to unveil MgCO₃ formation during CO₂ capture in molten salt-promoted MgO. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 118, n. 26, p. e2103971118, 2021.

BUSCA, G.; LORENZELLI, V. Infrared spectroscopic identification of species arising from reactive adsorption of carbon oxides on metal oxide surfaces. **Materials Chemistry**, v. 7, p. 89-126, 1982.

CARDOSO, L. P. **Estudo da aplicação de hidróxidos duplos lamelares na remoção e liberação lenta de pesticidas.** 2006. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

CASAGRANDE, A.; JÚNIOR, P. S.; DE ASSIS MENDONÇA, F. Mudanças climáticas e aquecimento global: controvérsias, incertezas e a divulgação científica. **Revista Brasileira de Climatologia**, v. 8, 2011.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARO, G. **Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications.** *Catalysis Today*, Amsterdam, v. 11, n. 2, p. 173–301, 1991.

CHESSIN, H.; HAMILTON, W. C.; POST, B. Position and thermal parameters of oxygen atoms in calcite. **Acta Crystallographica**, v. 18, n. 4, p. 689-693, 1965.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, p. 300-311, 1998.

CUNHA, V. R. R. *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.

D'ALESSANDRO, D. M.; SMIT, B.; LONG, J. R. Carbon dioxide capture: prospects for new materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 35, p. 6058-6082, 2010.

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

FARIA, A. C. *et al.* Alkali metals (Na, Cs, and K) promoted hydrotalcites for high-temperature CO₂ capture from flue gas in cyclic adsorption processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 427, p. 131502, 2022.

FEITKNECHT, W. The alpha-form of the hydroxides of bivalent metals. 1984.

FENG, Dawei; CHUNG, Wan-Chun; WEI, Zhangwen; GU, Zhi-Yuan; JIANG, Hai-Long; CHEN, Ying-Pin; DARENSBOURG, Donald J.; ZHOU, Hong-Cai.

Understanding the structure-dependent adsorption behavior of four zirconium-based porphyrinic MOFs for the removal of pharmaceuticals. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S.l.], v. 320, p. 111084, 2024.

GAO, M. *et al.* Study of thermal stability of hydrotalcite and carbon dioxide adsorption behavior on hydrotalcite-derived mixed oxides using atomistic simulations. **ACS Omega.**, v. 3, p. 12041–12051, 2018.

- GAO, W. *et al.* Industrial carbon dioxide capture and utilization: state of the art and future challenges. **Chem. Soc. Rev.**, v. 49, p. 8584–8686, 2020.
- GAO, Y. *et al.* Comprehensive investigation of CO₂ adsorption on Mg-Al-CO₃ LDH-derived mixed metal oxides. **J. Mater. Chem. A.**, v. 1, p. 12782–12790, 2013.
- HASAN, M. M. F. *et al.* A multi-scale framework for CO₂ capture, utilization, and sequestration: CCUS and CCU. **Computers & Chemical Engineering**, v. 81, p. 2-21, 2015.
- HERAVI, M. M.; MOHAMMADI, P. Layered double hydroxides as heterogeneous catalyst systems in the cross-coupling reactions: an overview. **Molecular Diversity**, p. 1-19, 2022.
- HUANG, L. *et al.* Synthesis of LiAl₂-layered double hydroxides for CO₂ capture over a wide temperature range. **J. Mater. Chem. A.**, v. 2, p. 18454–18462, 2014.
- HUTSON, N. D.; ATTWOOD, B. C. High temperature adsorption of CO₂ on various hydrotalcite-like compounds. **Adsorption**, v. 14, n. 6, p. 781-789, 2008.
- HUTSON, N. D.; SPEAKMAN, S. A.; PAYZANT, E. A. Structural effects on the high temperature adsorption of CO₂ on a synthetic hydrotalcite. **Chem. Mater.**, v. 16, p. 4135–4143, 2004.
- KAGUNYA, W. *et al.* Vibrational modes in layered double hydroxides and their calcined derivatives. **Chemical Physics**, v. 236, n. 1-3, p. 225-234, 1998.
- KIM, S.; JEON, S. G.; LEE, K. B. High-temperature CO₂ sorption on hydrotalcite having a high Mg/Al molar ratio. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 8, p. 5763–5767, 2016.
- LALAUT, A.; COURSON, C.; GALLUCCI, K. Development of a high temperature CO₂ sorbent based on hydrotalcite for a H₂-rich syngas production. **Waste Biomass Valorization**, v. 13, n. 1, p. 117–133, 2022.
- LARA-GARCÍA, H. A.; MORAL-HERNÁNDEZ, C.; MONTALVO, S.; PÉREZ-ZURITA, M. J.; VILLASEÑOR, J. High and Efficient CO₂ Capture in Molten Nitrate-Modified Mg-Al-Palmitate Layered Double Oxides at High Pressures and Elucidation of Carbonation Mechanisms by in Situ DRIFT Spectroscopy Analysis. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 36, p. 16322-16334, 2019.
- LEE, C. H. *et al.* Effect of pH-controlled synthesis on the physical properties and intermediate-temperature CO₂ sorption behaviors of K-Mg double salt-based sorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 294, p. 439-446, 2016.
- LEWIS, Simon. Wildfires drive record leap in global level of climate-heating CO₂. **The Guardian**, 17 jan. 2025.
- LI, S. *et al.* High-performance CO₂ adsorbent from interlayer potassium-promoted stearate-pillared hydrotalcite precursors. **Energy Fuels**, v. 27, p. 5352–5358, 2013.

LIMA, B. F. B. de *et al.* Síntese de biodiesel a partir da reação de transesterificação de óleo de soja etílico catalisado por hidróxidos duplos lamelares (HDL). 2020.

MACEDO, M. S.; SORIA, M. A.; MADEIRA, L. M. High temperature CO₂ sorption using mixed oxides with different Mg/Al molar ratios and synthesis pH. **Chem. Eng. J.**, v. 420, 2021.

MEGÍAS-SAYAGO, C. *et al.* CO₂ adsorption capacities in zeolites and layered double hydroxide materials. **Frontiers in chemistry**, v. 7, p. 551, 2019.

MIGUEL, C. V. *et al.* High temperature CO₂ sorption with gallium-substituted and promoted hydrotalcites. **Sep. Purif. Technol.**, v. 127, p. 202–211, 2014.

MIR, Z. M. *et al.* Recent advances on the application of layered double hydroxides in concrete-A review. **Materials**, v. 13, n. 6, p. 1426, 2020.

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.

MONTES-HERNANDEZ, G. *et al.* Capture of CO₂ using hydrotalcite-like compounds: A Review. **Chemical Engineering Journal**, v. 382, p. 122837, 2020.

MOURA, L. C. de. **Intercalação de Polioxometalatos em Hidróxidos Duplos Lamelares**. Tese, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

NAKAMOTO, K.; FUJITA, S.; TANAKA and M. KOBAYASHI. Infrared spectra of Metallic Complex IV Comparision of tha Infrared Spectra of Unidentate and Bidandate Metallic Complex. **Journal of the American Chemical Society**, v 79, p. 4904-4908, 1957.

NAKAMOTO, K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry. **John Wiley & Sons**, 2009.

OLFS, H.-W. *et al.* Comparison of different synthesis routes for Mg-Al layered double hydroxides (LDH): Characterization of the structural phases and anion exchange properties. **Applied Clay Science**, v. 43, n. 3-4, p. 459-464, 2009.

PELEGRIINI, M.; ARAÚJO, W. R. B. Efeito Estufa e Camada de Ozônio sob a perspectiva da interação Radiação-matéria e uma Abordagem dos Acordos Internacionais sobre o clima. **Química Nova na Escola**, v. 40, n. 2, p. 72-78, 2018.

PERDIKATSIS, V.; BASSIAKOS, Y. Thermal decomposition of aragonite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 69, p. 1013-1020, 2002.

PILATI, T.; DEMARTIN, F.; GRAMACCIOLI, C. M. Lattice-dynamical estimation of atomic displacement parameters in carbonates: calcite and aragonite CaCO₃, dolomite CaMg (CO₃)₂ and magnesite MgCO₃. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, v. 54, n. 5, p. 515-523, 1998.

QIN, Q. *et al.* Impact of organic interlayer anions on the CO₂ adsorption performance of Mg-Al layered double hydroxides derived mixed oxides. **J. Energy Chem.**, v. 26, p. 346–353, 2017.

RADHA, S.; NAVROTSKY, A. 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.

RAO, Z. *et al.* Study on the Thermal Stabilizing Process of Layered Double Hydroxides in PVC Resin. **Molecules**, v. 28, n. 23, p. 7792, 2023.

REICHLE, W. T. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). **Solid State Ionics**, v. 22, n. 1, p. 135-141, 1986.

REIJERS, H. T. J. *et al.* Hydrotalcite as CO₂ sorbent for sorption-enhanced steam reforming of methane. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 45, p. 2522–2530, 2006.

REIJERS, H. T. J. *et al.* Hydrotalcite as CO₂ sorbent for sorption-enhanced steam reforming of methane. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 45, n. 8, p. 2522-2530, 2006.

RIVES, V.; DEL ARCO, M.; MARTÍN, C. Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: A review. **Applied clay science**, v. 88, p. 239-269, 2014.

ROCHA, C.; SORIA, M. A.; MADEIRA, L. M. Doping of hydrotalcite-based sorbents with different interlayer anions for CO₂ capture. **Sep. Purif. Technol.**, v. 235, 2020.

ROCHA, C.; SORIA, M. A.; MADEIRA, L. M. Effect of interlayer anion on the CO₂ capture capacity of hydrotalcite-based sorbents. **Sep. Purif. Technol.**, v. 219, p. 290–302, 2019.

SANTAMARÍA, L.; KORILI, S. A.; GIL, A. Layered double hydroxides for CO₂ adsorption at moderate temperatures: synthesis and amelioration strategies. **Chemical Engineering Journal**, v. 455, p. 140551, 2023.

SCHAPER, H.; BERG-SLOT, J. J.; STORK, W. H. J. Stabilized magnesia: a novel catalyst (support) material. **Appl. Catal.**, v. 54, p. 79–90, 1989.

SEIDA, Y.; TAKESHITA, K.; NAKANO, Y. Adsorption properties of the layered double hydroxide for anionic surfactants. In: **Proc. 31st Congress of Chemical Engineer of Japan**. 1998. p. 265.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and applied chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SINGH, R. *et al.* High temperature materials for CO₂ capture. **Energy Procedia**, v. 1, n. 1, p. 623-630, 2009.

SOUZA, L. V. de. **Captura de CO₂ através da utilização de óxidos metálicos mistos derivados dos hidróxidos duplos lamelares, HDL-CO₃ MgAl.** 2023.

SUESCUM-MORALES, D.; JIMÉNEZ, J. R.; FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, J. M. Review of the Application of Hydrotalcite as CO₂ Sinks for Climate Change Mitigation. **Chem Engineering**, v. 6, n. 4, p. 50, 2022.

SUN, L. *et al.* Enhancement of CO₂ adsorption performance on hydrotalcites impregnated with alkali metal nitrate salts and carbonate salts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 13, p. 6043-6052, 2020.

TAN, Y. *et al.* Layered double hydroxides for air pollution control: Applications, mechanisms and trends. **Journal of Cleaner Production**, p. 140635, 2024.

TEODORESCU, F.; SLABU, A. I.; PAVEL, O. D.; ZĂVOIANU, R. A comparative study on the catalytic activity of ZnAl, NiAl, and CoAl mixed oxides derived from LDH obtained by mechanochemical method in the synthesis of 2-methylpyrazine. **Catalysis Communications**, v. 133, 2020.

WANG, Q. *et al.* The effect of trivalent cations on the performance of Mg-M-CO₃ layered double hydroxides for high-temperature CO₂ capture. **Chem. Sus. Chem.**, v. 3, p. 965–973, 2010.

WHITE, W. B. Thermal decomposition of calcite: Mechanisms of activation energy. **Thermochimica Acta**, v. 8, p. 303-313, 1974.

YAMAMOTO, T. *et al.* Synthesis of hydrotalcite with high layer charge for CO₂ adsorbent. **Energy Convers. Manag.**, v. 36, p. 637–640, 1995.

YANG, H. *et al.* Application of layered double hydroxides (LDHs) in corrosion resistance of reinforced concrete-state of the art. **Construction and Building Materials**, v. 307, p. 124991, 2021.

YANG, J. I.; KIM, J. N. Hydrotalcites for adsorption of CO₂ at high temperature. **Korean J. Chem. Eng.**, v. 23, p. 77–80, 2006.

YONG, Z.; MATA, V.; RODRIGUES, A. E. Adsorption of carbon dioxide onto hydrotalcite-like compounds (HTlcs) at high temperatures. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 40, p. 204–209, 2001.

ZHANG, K. *et al.* Roles of double salt formation and NaNO₃ in Na₂CO₃-promoted MgO absorbent for intermediate temperature CO₂ removal. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 12, p. 351-358, 2013.

ZHU, X.; Chen, C.; Suo, H.; Wang, Q.; Shi, Y.; O'Hare, D.; Cai, N. Synthesis of elevated temperature CO₂ adsorbents from aqueous miscible organic-layered double hydroxides. **Energy**, 2018, 167, 960–969.

ZHU, Xuancan *et al.* Aqueous miscible organic-layered double hydroxides with improved CO₂ adsorption capacity. **Adsorption**, v. 26, p. 1127-1135, 2020.