UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

AVALIAÇÃO DA HIDROCALUMITA COMO ADSORVENTE PARA DIÓXIDO DE CARBONO

Thiago Marconcini Rossi

RIO DE JANEIRO

DEZEMBRO DE 2019

AVALIAÇÃO DA HIDROCALUMITA COMO ADSORVENTE PARA DIÓXIDO DE CARBONO

Thiago Marconcini Rossi

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadores: Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D. Sc.

Juacyara Carbonelli Campos, D. Sc.

Rio de Janeiro

Dezembro de 2019

Rossi, Thiago Marconcini
R831a Avaliação da hidrocalumita como adsorvente para dióxido de carbono / Thiago Marconcini Rossi. – Rio de Janeiro, 2015.
181 f.

Orientadores: Mariana de Mattos Vieira Mello Souza.
Coorientadora: Juacyara Carbonelli Campos.
Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2019.

1. Hidrotalcita 2. Adsorção 3. Dióxido de Carbono. 4. Isoterma. 5. Parâmetros termodinâmicos. I. Souza, Mariana de Mattos Vieira Mello, orient. II. Campos, Juacyara Carbonelli, coorient. III. Título.

Thiago Marconcini Rossi

AVALIAÇÃO DA HIDROCALUMITA COMO ADSORVENTE PARA DIÓXIDO DE CARBONO

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientado por

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc. EQ/UFRJ

Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc. EQ/UFRJ

Aprovada por

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc. EQ/UFRJ

Marcia Walquiria de Carvalho Dezotti, D.Sc. PEQ/UFRJ

Daniele Maia Bila, D.Sc. DEAMB/UERJ

Armando Lucas Cherem da Cunha, D.Sc. EQ/UFRJ

Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc. EQ/UFRJ

Rio de Janeiro

Dezembro de 2019

A pesquisa é a união de trabalho, inteligência e fé. A qualidade da pesquisa varia com a magnitude de cada uma dessas coisas. Uma boa pesquisa carece de muito trabalho, a inteligência deve ser mil vezes maior do que o trabalho, mas a fé precisa ser infinita.

Dedico essa tese aos meus pais Geneciro Rossi e Maria Aparecida Marconcini, ao meu irmão Filipe Marconcini Rossi, aos meus avós Izidoro Rossi, Nathalina Ciciliote, Ângelo Marconcini e Azolina Mozer e a minha companheira de todas as horas e aventuras Monique Lombardo de Almeida.

Agradecimentos

Primeiramente agradeço ao meu Deus Javé, Jesus Cristo e Espírito Santo por ter me dado força para trabalhar, inteligência para pensar e fé para continuar.

Agradeço aos meus pais pelo apoio fornecido em todos os momentos da minha vida pessoal e acadêmica. Sempre acreditaram que estudar é o melhor caminho para o desenvolvimento pessoal e profissional, por isso investiram muito em meus estudos.

Ao meu irmão, agradeço por sempre ter estado ao meu lado desde criança, sendo companheiro e amigo.

Aos meus avós destaco o carinho, a atenção e as brincadeiras, por isso agradeço toda essa referência de família. A família é a base para a construção de cidadãos com boa cultura.

Agradeço a Monique, minha companheira na ciência e nas aventuras vividas durante os oito anos de curso de pós-graduação. Seu grande apoio quando a ansiedade apertava e as dificuldades surgiam desejo contar contigo sempre.

As minhas orientadoras, professoras Mariana e Juacyara, sempre estiveram ao meu lado ajudando e orientando. Com isso, contribuíram muito no meu desenvolvimento como pesquisador. Portanto, muito obrigado professora Mariana e professora Juacyara. Agradeço também ao professor Robinson Manfro pela ajuda nas atividades dentro do laboratório.

O Laboratório de Tecnologias do Hidrogênio foi a minha casa durante a pós-graduação, me acolhendo inclusive aos sábados. Portanto, agradeço a todos os alunos, colaboradores e professores que dele fizeram e fazem parte.

Agradeço a Universidade Federal do Rio de Janeiro e a Escola de Química pela oportunidade de cursar o doutorado, pois sem dúvida consegui uma excelente qualificação. Agradeço também a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de doutorado.

Resumo da Tese apresentada à EQ/UFRJ como requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

AVALIAÇÃO DA HIDROCALUMITA COMO ADSORVENTE PARA DIÓXIDO DE CARBONO

Thiago Marconcini Rossi

Dezembro/2019

Orientadores: Mariana de Mattos Vieira Mello Souza

Juacyara Carbonelli Campos

Programa: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

O CO_2 é um dos gases causadores do aquecimento global. Esse trabalho estuda a adsorção de CO_2 a partir da hidrocalumita calcinada que é um material de baixo custo e de fácil regeneração. Hidrocalumita quando calcinada se transforma em óxidos mistos básicos capazes de adsorver CO_2 em altas temperaturas. Hidrocalumitas foram sintetizadas por coprecipitação dos cátions Ca^{2+} e Al^{3+} em diferentes tempos e temperaturas de envelhecimento, e posteriormente calcinadas a 600, 700 e 800 °C para formar óxido de cálcio (CaO) e mayenita ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$). Padrões de difração de raios X indicaram que após a calcinação foi formado CaO e fase amorfa na calcinação de 600 °C e CaO, $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ e CaClOH nas calcinações de 700 e 800 °C. A adsorção foi realizada em um equipamento de análise termogravimétrica, a 400, 500 e 600 °C. A amostra calcinada a 600 °C e envelhecida a 35 °C por 36 h adsorveu mais CO_2 (5,18 mmol g^{-1}) a 500 °C. Todas as amostras obtiveram fração reversível maior do que 100% na adsorção a 600 °C, indicando excelente regenerabilidade ao longo dos ciclos de adsorção/dessorção. Além disso, a hidrocalumita calcinada apresentou melhores resultados de fração reversível do que o CaO puro, destacando a melhor eficiência na adsorção. A adsorção liberou calor, evidenciado o processo exotérmico, com quimissorção (Q_{ads} > 83,74 kJ mol^{-1}) prevalecendo nas adsorções a 400 e 500 °C e fisissorção (Q_{ads} < 41,87 kJ mol^{-1}) a 600 °C. O modelo de isoterma de Langmuir foi bem ajustado aos dados experimentais. Com isso, foram calculados os parâmetros termodinâmicos, mostrando que a adsorção foi um processo espontâneo ($\Delta\overline{G}_{ads} < 0$), exotérmico ($\Delta\overline{H}_{ads} < 0$) e entropicamente favorável ($\Delta\overline{S}_{ads}^{total} > 0$).

Abstract of Thesis presented to EQ/UFRJ as a fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Science (D.Sc.)

EVALUATION OF HYDROCALUMITE AS AN ADSORBENT FOR CARBON DIOXIDE

Thiago Marconcini Rossi

December/2019

Advisors: Mariana de Mattos Vieira Mello Souza

Juacyara Carbonelli Campos

Department: Engineering of Chemistry and Biochemistry Processes

Carbon dioxide is one of the gases that induce global warming. This work studies the CO_2 adsorption from calcined hydrocalumite which is a low-cost material and easy to regenerate. Hydrocalumite when calcined becomes basic mixed oxides capable of adsorbing CO_2 at high temperatures. Hydrocalumites were synthesized by coprecipitation of Ca^{2+} and Al^{3+} cations at different aging times and temperatures, and then calcined at 600, 700, and 800 °C to form the calcium oxide (CaO) and mayenite ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$). Patterns of X-ray diffraction have attested that after calcination at 600 °C CaO and amorphous phase were formed and in the calcination of 700 and 800 °C CaO, $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$, and CaClOH were formed. The adsorption was performed in a thermogravimetric analysis device, in the temperatures of 400, 500, and 600 °C. The sample calcined at 600 °C and aged at 35 °C for 36 h adsorbed more CO_2 (5.18 mmol g^{-1}) at a temperature of 500 °C. All samples obtained reversible fraction higher than 100% in the adsorption processed at 600 °C, indicating excellent regenerability throughout the CO_2 adsorption/desorption cycles. In addition, calcined hydrocalumite presented better reversible fraction results than pure CaO, highlighting the better efficiency in the adsorption process. In the adsorption heat release was observed, evidencing the exothermic process with chemisorptions (Q_{ads} > 83,74 kJ mol^{-1}) prevailing at adsorption at 400 and 500 °C and physisorption (Q_{ads} < 41,87 kJ mol^{-1}) at 600 °C. Langmuir isotherm model was well adjusted to the experimental data. Thereby, the thermodynamic parameters were calculated, showing that the adsorption was spontaneous ($\Delta\overline{G}_{ads} < 0$), exothermic ($\Delta\overline{H}_{ads} < 0$), and entropically favorable ($\Delta\overline{S}_{ads}^{total} > 0$).

Índice de Figuras

Figura 1 – *Layout* do processo MDEA para remoção de CO_2 e H_2S do gás de síntese. Fonte: Adaptado de Padurean *et al.* (2012). 28

Figura 2 – Layout do processo MEA para remoção de CO_2. Fonte: Adaptado de Li *et al.* (2016). 29

Figura 3 – *Layout* do processo Selexol para remoção de CO_2 e H_2S do gás de síntese. Fonte: Adaptado de Padurean *et al.* (2012). 31

Figura 4 – *Layout* do processo Rectisol para remoção de CO_2 e H_2S do gás de síntese. Fonte: Adaptado de Padurean *et al.* (2012). 32

Figura 5 – Captura de oxi-combustão. Fonte: Adaptado de Kanniche *et al.* (2010). 33

Figura 6 – Combustão de looping químico. Fonte: Adaptado de Kronberger *et al.* (2004). 34

Figura 7 – Esquema da transformação do óxido de cálcio (cinza escuro – $CaCO_3$ e cinza claro – CaO). Fonte: Adaptado de Choi *et al.* (2009). 39

Figura 8 – Esquema estrutural do HDL. Fonte: Adaptado de Reyes (2015). 40

Figura 9 – Esquema estrutural da HC. Fonte: Adaptado de Rousselot *et al.* (2002). 42

Figura 10 – Esquema estrutural do sal de *Friedel*. Os números indicam a distância ao plano (010). Fonte: Adaptado de Terzis *et al.* (1987). 44

Figura 11 – Esquema estrutural do sal de *Friedel*. Os números indicam a distância ao plano (001). Fonte: Adaptado de Terzis *et al.* (1987). 44

Figura 12 – Esquema estrutural do sal de *Friedel*. Projeção da rede Cl-H_2O (antiprisma ClH_6 e a pirâmide OW-H). Os números indicam a distância ao plano (001). Fonte: Adaptado de Terzis *et al.* (1987). 45

Figura 13 – Esquema estrutural das ligações feitas com o cloreto. Fonte: Adaptado de Renaudin *et al.* (1999). 46

Figura 14 – Adsorção do adsorvente sintético e dolomita. Fonte: Adaptado de Dennis e Pacciani (2009). 69

Figura 15 – Volume de poro BJH em função do número de ciclos. (A) Dolomita Steetley e (B) Adsorvente sintético. Fonte: Adaptado de Dennis e Pacciani (2009). 71

Figura 16 – Área de superfície incremental contra diâmetro de poro. Fonte: Adaptado de Dennis e Pacciani (2009). 71

Figura 17 – Deposição de produto durante a fase I da carbonatação do adsorvente. Fonte: Adaptado de Dennis e Pacciani (2009). 74

Figura 18 – Deposição de produto durante a fase II da carbonatação do adsorvente. Fonte: Adaptado de Dennis e Pacciani (2009). 74

Figura 19 – Fluxograma para síntese da HC. 79

Figura 20 – Gráfico representativo das etapas do experimento de adsorção/dessorção. 85

Figura 21 – Difratogramas de raios X das hidrocalumitas ($Ca_4Al_2O_6Cl_2.10H_2O$). 92

Figura 22 – Diâmetro do cristalito em função da temperatura e tempo de envelhecimento. ... 95

Figura 23 – Perfis de difração de raios X para as amostras envelhecidas por 9 h e calcinadas a 600, 700 e 800 °C. Envelhecimento a (a) 35 °C, (b) 65 °C e (c) 95 °C. M – mayenita ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$), O – cal (CaO), L – hidróxido de cloreto de cálcio (CaClOH) e * - desconhecido. 96

Figura 24 – Perfis de difração de raios X para as amostras envelhecidas por 18 h e calcinadas a 600, 700 e 800 °C. Envelhecimento a (a) 35 °C, (b) 65 °C e (c) 95 °C. M – mayenita ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$), O – cal (CaO), L – hidróxido de cloreto de cálcio (CaClOH) e * - desconhecido. 97

Figura 25 – Perfis de difração de raios X para as amostras envelhecidas por 36 h e calcinadas a 600, 700 e 800 °C. Envelhecimento a (a) 35 °C, (b) 65 °C e (c) 95 °C. M – mayenita ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$), O – cal (CaO), L – hidróxido de cloreto de cálcio (CaClOH) e * - desconhecido. 98

Figura 26 – Espectros de FTIR. 102

Figura 27 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 das hidrocalumitas: (a) HC9H35G, (b) HC9H65G, (c) HC9H95G, (d) HC18H35G, (e) HC18H65G, (f) HC18H95G, (g) HC36H35G, (h) HC36H65G e (i) HC36H95G. 107

Figura 28 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 das hidrocalumitas calcinadas a 600 °C: (a) HC6C9H35G, (b) HC6C9H65G, (c) HC6C9H95G, (d) HC6C18H35G, (e) HC6C18H65G, (f) HC6C18H95G, (g) HC6C36H35G, (h) HC6C36H65G e (i) HC6C36H95G. 108

Figura 29 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 das hidrocalumitas calcinadas a 700 °C: (a) HC7C9H35G, (b) HC7C9H65G, (c) HC7C9H95G, (d) HC7C18H35G, (e) HC7C18H65G, (f) HC7C18H95G, (g) HC7C36H35G, (h) HC7C36H65G e (i) HC7C36H95G. 109

Figura 30 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 das hidrocalumitas calcinadas a 800 °C: (a) HC8C9H35G, (b) HC8C9H65G, (c) HC8C9H95G, (d) HC8C18H35G, (e) HC8C18H65G, (f) HC8C18H95G, (g) HC8C36H35G, (h) HC8C36H65G e (i) HC8C36H95G. 110

Figura 31 – Distribuição de tamanho de poros das hidrocalumitas não calcinadas: (a-c) 9 h, (d-f) 18 h e (g-i) 36 h. 111

Figura 32 – Distribuição de tamanho de poros das hidrocalumitas calcinadas a 600 °C: (a-c) 9 h, (d-f) 18 h e (g-i) 36 h. 112

Figura 33 – Distribuição de tamanho de poros das hidrocalumitas calcinadas a 700 °C: (a-c) 9 h, (d-f) 18 h e (g-i) 36 h. 112

Figura 34 – Distribuição de tamanho de poros das hidrocalumitas calcinadas a 800 °C: (a-c) 9 h, (d-f) 18 h e (g-i) 36 h. 113

Figura 35 – Análise termogravimétrica das hidrocalumitas não calcinadas. 114

Figura 36 – Derivada da massa (DTG) ao longo do tempo para amostras envelhecidas por (a-c) 9 h, (d-f) 18 h e (g-i) 36 h. Os números 1, 2, 3, 4 e 5 indicam os estágios de perda de massa. 115

Figura 37 – Calorimetria diferencial de varredura (DSC) ao longo do tempo para as amostras envelhecidas por (a-c) 9 h, (d-f) 18 h e (g-i) 36 h. Os números 1, 2, 3, 4 e 5 indicam os estágios de perda de massa. 116

Figura 38 – Análise de espectrometria de massas da amostra HC36H65G: (a) 44 e (b) 18. . 119

Figura 39 – Padrões de difração de raios X para amostra HC36H65G calcinada em (a) 200 °C, (b) 300 °C, (c) 400 °C, (d) 500 °C, (e) 600 °C, (f) 700 °C, (g) 800 °C e (h) 1000 °C. ♦ – $Ca_4Al_2O_6Cl_2.10H_2O$, X – $CaCO_3$, ● – CaO, ■ – $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$, o – CaClOH e * – desconhecido. 123

Figura 40 – Perfis de dessorção de CO_2 a temperatura programada (TPD-CO_2) mostrando os picos de menor intensidade para as hidrocalumitas não calcinadas: (a-c) 9 h, (d-f) 18 h e (g-i) 36 h. 125

Figura 41 – Perfis de dessorção de CO_2 a temperatura programada (TPD-CO_2) mostrando os picos de maior intensidade para as hidrocalumitas não calcinadas: (a-c) 9 h, (d-f) 18 h e (g-i) 36 h. 126

Figura 42 – Perfis de dessorção de CO_2 a temperatura programada (TPD-CO_2) mostrando os picos de menor intendsidade para as hidrocalumitas calcinadas a 600 °C: (a-c) 9 h, (d-f) 18 h e (g-i) 36 h. 128

Figura 43 – Perfis de dessorção de CO_2 a temperatura programada (TPD-CO_2) mostrando os picos de maior intendsidade para as hidrocalumitas calcinadas a 600 °C: (a-c) 9 h, (d-f) 18 h e (g-i) 36 h. 129

Figura 44 – Perfis de dessorção de CO_2 a temperatura programada (TPD-CO_2) mostrando os picos das hidrocalumitas calcinadas a 700 °C: (a-c) 9 h, (d-f) 18 h e (g-i) 36 h. 131

Figura 45 – Perfis de dessorção de CO_2 a temperatura programada (TPD-CO_2) mostrando os picos das hidrocalumitas calcinadas a 800 °C: (a-c) 9 h, (d-f) 18 h e (g-i) 36 h. 133

Figura 46 – Avaliação da adsorção de CO_2 em função da temperatura de adsorção, tempo e temperatura de envelhecimento para as amostras calcinadas a 600 °C. Adsorção a (a-c) 400 °C, (d-f) 500 °C e (g-i) 600 °C com envelhecimento por 9, 18 e 36 h da esquerda para a direita, onde s é o desvio padrão e "e" representa a porcentagem de erro. 137

Figura 47 – Análise termogravimétrica da amostra calcinada a 600 °C (HC6C36H65G) utilizando mistura de CO_2/He/N_2 como gás de arraste. 138

Figura 48 – Avaliação da adsorção de CO_2 em função da temperatura de adsorção, tempo e temperatura de envelhecimento para as amostras calcinadas a 700 °C. Adsorção a (a-c) 400 °C, (d-f) 500 °C e (g-i) 600 °C com envelhecimento por 9, 18 e 36 h da esquerda para a direita, onde s é o desvio padrão e "e" representa a porcentagem de erro. 140

Figura 49 – Análise termogravimétrica da amostra calcinada a 700 °C (HC7C36H65G) utilizando mistura de CO_2/He/N_2 como gás de arraste. 141

Figura 50 – Avaliação da adsorção de CO_2 em função da temperatura de adsorção, tempo e temperatura de envelhecimento para as amostras calcinadas a 800 °C. Adsorção a (a-c) 400 °C, (d-f) 500 °C e (g-i) 600 °C com envelhecimento por 9, 18 e 36 h da esquerda para a direita, onde s é o desvio padrão e "e" representa a porcentagem de erro. 143

Figura 51 – Análise termogravimétrica da amostra calcinada a 800 °C (HC8C36H65G) utilizando mistura de CO_2/He/N_2 como gás de arraste. 144

Figura 52 – Avaliação da adsorção de CO_2 em função da temperatura de adsorção, envelhecimento e calcinação para as amostras envelhecidas por 9 h. Adsorção a (a-c) 400 °C, (d-f) 500 °C e (g-i) 600 °C com envelhecimento a 35, 65 e 95 °C da esquerda para a direita. Onde s é o desvio padrão para a amostra calcinada a: 600 °C (s_1), 700 °C (s_2) e 800 °C (s_3). "e" representa a porcentagem de erro. 145

Figura 53 – Avaliação da adsorção de CO_2 em função da temperatura de adsorção, envelhecimento e calcinação para as amostras envelhecidas por 18 h. Adsorção a (a-c) 400 °C, (d-f) 500 °C e (g-i) 600 °C com envelhecimento a 35, 65 e 95 °C da esquerda para a direita. Onde s é o desvio padrão para a amostra calcinada a: 600 °C (s_1), 700 °C (s_2) e 800 °C (s_3). "e" representa a porcentagem de erro. 147

Figura 54 – Avaliação da adsorção de CO_2 em função da temperatura de adsorção, envelhecimento e calcinação para as amostras envelhecidas por 36 h. Adsorção a (a-c) 400 °C, (d-f) 500 °C e (g-i) 600 °C com envelhecimento a 35, 65 e 95 °C da esquerda para a direita. Onde s é o desvio padrão para a amostra calcinada a: 600 °C (s_1), 700 °C (s_2) e 800 °C (s_3). "e" representa a porcentagem de erro. 148

Figura 55 – Avaliação da fração reversível em função da temperatura de adsorção, tempo e temperatura de envelhecimento para as amostras calcinadas a 600 °C. Adsorção a (a-c) 400

°C, (d-f) 500 °C e (g-i) 600 °C com envelhecimento por 9, 18 e 36 h da esquerda para a direita, onde “e” representa a porcentagem de erro. 150

Figura 56 – Avaliação da fração reversível em função da temperatura de adsorção, tempo e temperatura de envelhecimento para as amostras calcinadas a 700 °C. Adsorção a (a-c) 400 °C, (d-f) 500 °C e (g-i) 600 °C com envelhecimento por 9, 18 e 36 h da esquerda para a direita, onde “e” representa a porcentagem de erro. 151

Figura 57 – Avaliação da fração reversível em função da temperatura de adsorção, tempo e temperatura de envelhecimento para as amostras calcinadas a 800 °C. Adsorção a (a-c) 400 °C, (d-f) 500 °C e (g-i) 600 °C com envelhecimento por 9, 18 e 36 h da esquerda para a direita, onde “e” representa a porcentagem de erro. 152

Figura 58 – Avaliação da fração reversível em função da temperatura de adsorção, envelhecimento e calcinação para as amostras envelhecidas por 9 h. Adsorção a (a-c) 400 °C, (d-f) 500 °C e (g-i) 600 °C com envelhecimento a 35, 65 e 95 °C da esquerda para a direita. Onde o desvio padrão para a amostra envelhecida a: 35 °C (1,58 mmol g^{-1}), 65 °C (0,72 mmol g^{-1}) e 95 °C (1,20 mmol g^{-1}). “e” representa a porcentagem de erro. 153

Figura 59 – Avaliação da fração reversível em função da temperatura de adsorção, envelhecimento e calcinação para as amostras envelhecidas por 18 h. Adsorção a (a-c) 400 °C, (d-f) 500 °C e (g-i) 600 °C com envelhecimento a 35, 65 e 95 °C da esquerda para a direita. Onde o desvio padrão para a amostra envelhecida a: 35 °C (0,16 mmol g^{-1}), 65 °C (0,56 mmol g^{-1}) e 95 °C (0,89 mmol g^{-1}). “e” representa a porcentagem de erro. 154

Figura 60 – Avaliação da fração reversível em função da temperatura de adsorção, envelhecimento e calcinação para as amostras envelhecidas por 36 h. Adsorção a (a-c) 400 °C, (d-f) 500 °C e (g-i) 600 °C com envelhecimento a 35, 65 e 95 °C da esquerda para a direita. Onde o desvio padrão para a amostra envelhecida a: 35 °C (0,72 mmol g^{-1}), 65 °C (0,25 mmol g^{-1}) e 95 °C (1,76 mmol g^{-1}). “e” representa a porcentagem de erro. 155

Figura 61 – Ciclos de adsorção/dessorção de CO_2 para amostras (a) CaAl600, (b) CaAl700 e (c) CaAl800. A adsorção foi realizada a 500 °C e a dessorção a 600 °C. 158

Figura 62 – Variação de (a) adsorção de CO_2 a 500 °C e (b) fração reversível com os ciclos de adsorção de CO_2. 159

Figura 63 – Isotermas de adsorção de CO_2 para a amostra HC6C36H65G nas temperaturas: (a) 300 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C e (d) 600 °C, onde ■ – experimental e --- modelo de Langmuir. 162

Figura 64 – Isoterma de adsorção de CO_2 para a amostra HC7C36H65G nas temperaturas: (a) 300 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C, (d) 600 °C e (e) 700 °C, onde ■ – experimental e --- modelo de Langmuir..... 164

Figura 65 – Isoterma de adsorção de CO_2 para a amostra HC8C36H65G nas temperaturas: (a) 300 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C, (d) 600 °C e (e) 700 °C, onde ■ – experimental e --- modelo de Langmuir..... 166

Figura 66 – Isoterma de adsorção de CO_2 a (a) 300 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C, (d) 600 °C e (e) 700 °C, onde ● – HC6C36H65G, ■ – HC7C36H65G e ▲ – HC8C36H65G. 168

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Classificação dos adsorventes sólidos de CO_2 (WANG *et al.*, 2011). 35

Tabela 2 – Vantagens e desvantagens para os adsorventes sólidos de CO_2 de baixa temperatura (WANG *et al.*, 2011). 35

Tabela 3 – Nomenclatura das argilas aniônicas e sistemas cristalinos. Fonte: Adaptado de Cavani *et al.* (1991). 41

Tabela 4 – Adsorção de CO_2 utilizando adsorventes contendo cálcio. 73

Tabela 5 – Comparação das diferentes condições de adsorção, segundo Broda *et al.* (2012a). 76

Tabela 6 – Concentração dos reagentes usados na síntese da HC. 79

Tabela 7 – Frações mássicas e molares de Ca, Al e Cl nas hidrocalumitas sintetizadas. 91

Tabela 8 – Ângulo de Bragg (2θ) para a hidrocalumita. 93

Tabela 9 – Parâmetros de rede e distância interlamelar. 94

Tabela 10 – Ângulo de Bragg (2θ) para a CaO. Hidrocalumitas calcinadas a 700 ou 800 °C. 99

Tabela 11 – Ângulo de Bragg (2θ) para a mayenita. Hidrocalumitas calcinadas a 700 ou 800 °C. 100

Tabela 12 - Identificação das bandas de IR representativas das hidrocalumitas sintetizadas.102

Tabela 13 – Propriedades texturais das amostras envelhecidas por 9 h. 103

Tabela 14 – Propriedades texturais das amostras envelhecidas por 18 h. 104

Tabela 15 – Propriedades texturais das amostras envelhecidas por 36 h. 105

Tabela 16 – Estudo de decomposição térmica das hidrocalumitas: intervalo de temperatura, perda de massa e calor de decomposição. 118

Tabela 17 – Dessorção de CO_2 a temperatura programada (TPD-CO_2): quantidade total e distribuição de sítios básicos para hidrocalumitas não calcinadas. 127

Tabela 18 – Dessorção de CO_2 a temperatura programada (TPD-CO_2): quantidade total e distribuição de sítios básicos para hidrocalumitas calcinadas a 600 °C. 130

Tabela 19 – Dessorção de CO_2 a temperatura programada (TPD-CO_2): quantidade total e distribuição de sítios básicos para hidrocalumitas calcinadas a 700 °C. 132

Tabela 20 – Dessorção de CO_2 a temperatura programada (TPD-CO_2): quantidade total e distribuição de sítios básicos para hidrocalumitas calcinadas a 800 °C. 134

Tabela 21 – Calor de adsorção de CO_2 (Q_{ads} [kJ mol^{-1}]). 156

Tabela 22 – Variação da adsorção de CO_2 a 600 °C e fração reversível ao longo de quatro ciclos de adsorção/dessorção. 160

Tabela 23 – Seletividade do CO_2 sobre o CH_4. 161

Tabela 24 – Estimação de parâmetros das isotermas de adsorção da amostra HC6C36H65G. 163

Tabela 25 – Estimação de parâmetros das isotermas de adsorção da amostra HC7C36H65G. 165

Tabela 26 – Estimação de parâmetros das isotermas de adsorção da amostra HC8C36H65G. 167

Tabela 27 – Estimação dos parâmetros termodinâmicos para as isotermas de adsorção da amostra HC6C36H65G. 169

Tabela 28 – Estimação dos parâmetros termodinâmicos para as isotermas de adsorção da amostra HC7C36H65G. 169

Tabela 29 – Estimação dos parâmetros termodinâmicos para as isotermas de adsorção da amostra HC8C36H65G. 169

Índice de Equações

Equação 1 - Reação entre o óxido de cálcio e o dióxido de carbono 36

Equação 2 - Reação de decomposição térmica da hidrocalumita 56

Equação 3 - Reação de decomposição térmica da hidrocalumita 56

Equação 4 - Reação de decomposição térmica da hidrocalumita 56

Equação 5 - Reação de decomposição térmica da hidrocalumita 56

Equação 6 - Reação entre o óxido de cálcio e a mayenita 57

Equação 7 - Recuperação estrutural da HC 62

Equação 8 - Recuperação estrutural da HC 62

Equação 9 - Recuperação estrutural da HC 63

Equação 10 - Reação entre CaO e a Al_2O_3 66

Equação 11 - Equação de Scherrer 80

Equação 12 - Equação de BET 81

Equação 13 - Equação de área de superfície 81

Equação 14 - Equação do método BJH 82

Equação 15 - Capacidade de adsorção de CO_2 na primeira etapa de adsorção 85

Equação 16 - Capacidade de adsorção de CO_2 na segunda etapa de adsorção 86

Equação 17 - Adsorção de CO_2 irreversível 86

Equação 18 - Fração de adsorção de CO_2 reversível 86

Equação 19 - Calor de adsorção 86

Equação 20 - Cálculo da seletividade 87

Equação 21 - Isoterma de Langmuir 88

Equação 22 - Isoterma de Langmuir linearizada 88

Equação 23 - Concentração de CO_2 88

Equação 24 - Variação da energia livre de Gibbs molar 88

Equação 25 - Constante de equilíbrio de adsorção 88

Equação 26 - Fração de recobrimento no equilíbrio 89

Equação 27 - Atividade no equilíbrio 89

Equação 28 - Atividade no equilíbrio 89

Equação 29 - Constante de equilíbrio de adsorção 89

Equação 30 - Constante de equilíbrio de Langmuir de adsorção 89

Equação 31 - Constante de equilíbrio de adsorção em função de k_L 89

Equação 32 - Variação da energia livre de Gibbs molar 89

Equação 33 - Equação de Van’t Hoff 90

Equação 34 - Área de sítio ativo 90

Equação 35 - Fração da diferença entre o valor teórico e valor calculado 94

Sumário

1 Introdução 23

1.1 Objetivos 25

1.2 Estrutura da tese 26

2 Revisão Bibliográfica 27

2.1 Processos de captura de CO_2 27

2.1.1 Processo MDEA 28

2.1.2 Processo monoetanolamina (MEA) 29

2.1.3 Processo Selexol® 30

2.1.4 Processo Purisol® 31

2.1.5 Processo Rectisol® 32

2.1.6 Captura de oxi-combustão 33

2.1.7 Combustão de looping químico 33

2.2 Adsorventes de CO_2 34

2.2.1. Adsorventes à base de cálcio 36

2.3 Compostos tipo hidrocalumita 39

2.3.1. Estrutura 39

2.3.2 Aplicações 48

2.3.3 Métodos de síntese 48

a) Reconstrução a partir de óxidos mistos 48

b) Hidrólise de ureia 49

c) Sol-gel 49

d) Coprecipitação 49

2.3.4 Tratamento térmico 53

2.3.5 Sítios ácidos e básicos 58

2.3.6 Reidratação da hidrocalumita - efeito memória 61

2.4 Adsorção de CO_2 em adsorventes contendo cálcio 63

2.4.1 Efeito da composição do adsorvente contendo cálcio 64

2.4.2 Estudo teórico da adsorção de CO_2 sobre adsorvente contendo cálcio 73

2.4.3 Efeito da temperatura de calcinação 76

3 Materiais e Métodos 78

3.1 Síntese da hidrocalumita (HC) 78

3.1.1 Reagentes 78

3.1.2 Procedimento Experimental 78

3.2 Caracterização dos adsorventes 80

3.2.1 Fluorescência de raios X (FRX) 80

3.2.2 Difração de raios X (DRX) 80

3.2.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) 81

3.2.4 Fisissorção de N_2 81

3.2.4.1 Procedimento experimental 82

3.2.5 Análise termogravimétrica acoplada ao espectrômetro de massas (TG-MS) 82

3.2.6 Dessorção de CO_2 a temperatura programada (TPD-CO_2) 83

3.3 Avaliação dos adsorventes na captura de CO_2 84

3.4 Isoterma de adsorção de CO_2 87

4 Resultados e Discussão 91

4.1 Fluorescência de raios X (FRX) 91

4.2 Difração de Raios X 91

4.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) 101

4.4 Fisissorção de nitrogênio 103

4.5 Análise termogravimétrica (ATG) 113

4.6 Dessorção de CO_2 a temperatura programada (TPD-CO_2) 124

4.7 Avaliação dos adsorventes na captura de CO_2 135

4.8 Ciclos de adsorção/dessorção de CO_2 157

4.9 Adsorção de CO_2 em uma mistura CO_2/CH_4 161

4.10 Isotermas de adsorção de CO_2 162

5 Conclusões e Sugestões 172

Referências Bibliográficas 175

1 Introdução

Os recursos do planeta, oferecidos pela natureza, estão sendo consumidos intensamente pelas atividades humanas. Por isso, políticas relacionadas à preservação ambiental estão cada vez mais fazendo parte da sociedade. Uma das grandes preocupações é o efeito estufa, causado pela emissão de gases poluidores da atmosfera. O efeito estufa vem sendo o responsável pela elevação da temperatura da Terra, causando inúmeros problemas ambientais irreparáveis, dentre eles o derretimento das geleiras que provoca o aumento do nível do mar causando desequilíbrios ambientais. Muitos são os gases causadores do efeito estufa, dentre eles o dióxido de carbono (CO_2) recebe maior destaque, porque todos os anos toneladas de CO_2 são lançadas na atmosfera terrestre.

Estudos recentes publicados pela *National Aeronautics and Space Administration* (NASA) mostraram que em 2017 a temperatura da superfície do Planeta era a segunda mais quente desde 1880. Nos últimos 40 anos, a temperatura da Terra tem acompanhado a tendência de aquecimento rápido. Segundo a NASA, o aumento das emissões de dióxido de carbono e outros gases nocivos a partir das ações humanas causou um aumento de aproximadamente 2 °F (ligeiramente acima de 1 °C) na temperatura média da superfície da Terra (COLE, 2018). Para evitar níveis críticos de aquecimento global, a comunidade internacional se comprometeu a conter a elevação da temperatura para menos de 2 °C. De acordo com as Nações Unidas, para atingir a meta, as emissões de gases de efeito estufa precisam ser reduzidas rapidamente nas próximas décadas. Com base nisso, é necessário o desenvolvimento de tecnologias capazes de capturar e prevenir as emissões de CO_2 na atmosfera.

O estímulo ao desenvolvimento de novas tecnologias que combatam a emissão de CO_2 é necessário, e torná-las atraente no que diz respeito ao retorno financeiro tem sido uma das principais propagandas. O mercado de ativos ambientais tem desenvolvido *commodities* tais como a reciclagem, crédito de carbono, créditos de efluentes industriais e crédito de logística reversa (SORRELL e SIJM, 2003; SPASH, 2010). Com isso, a captura de CO_2 tem começado a se desenvolver nesse tipo de mercado.

O Observatório do Clima (2017) apresentou estudos desenvolvidos por Richard Zeebe, da Universidade do Havaí em Manoa, informando que a queima de combustíveis fósseis emitiu 36 bilhões de toneladas de CO_2 em 2014. O Observatório ainda apresentou que em

2015 o Brasil emitiu 2,09 bilhões de toneladas de CO_2 e em 2016, 2,28 bilhões de toneladas, esses números colocam o Brasil como o sétimo maior poluidor do planeta.

Estudos desenvolvidos pelo *Energy Information Administration* – EIA (2007) previram para o ano de 2030 emissões de 42,9 bilhões de toneladas de CO_2, evidenciando o crescente aumento do lançamento na atmosfera. Os grandes responsáveis pelo aumento da concentração de CO_2 na atmosfera é o desmatamento, a produção de cimento e as fontes de energia não renováveis como gás natural, petróleo e carvão. Broda *et al.* (2012a) relataram 33 bilhões de toneladas de CO_2 emitidas para a atmosfera de 2009 para 2010, que representa mais de 5% de aumento da emissão global de CO_2. Os números mostram a real necessidade do desenvolvimento de tecnologias para captura de CO_2.

Existem três abordagens principais para a separação e captura de CO_2: purificação com membranas, absorção com líquidos e adsorção em sólidos. No entanto, essas técnicas têm limitações operacionais em termos de pressão, temperatura e materiais. Comumente, gases de queima são emitidos a altas temperaturas, exigindo resfriamento para a captura do CO_2, tornando o processo mais caro (REDDY *et al.*, 2008). Os adsorventes sólidos industriais são expostos a fluxos de alta pressão que exigem grande resistência mecânica. Além disso, um bom adsorvente de CO_2 deve apresentar capacidade de adsorção estável depois de repetidos ciclos de adsorção/dessorção, rápida cinética de adsorção/dessorção, alta adsorção e seletividade (YONG *et al.*, 2001). Os adsorventes sólidos podem ser usados em uma ampla faixa de temperatura, desde a temperatura ambiente até 700 °C, produzindo menos resíduos durante os ciclos (WANG *et al.*, 2011). E ainda, os adsorventes sólidos apresentam melhor eficiência energética na regeneração quando comparados à absorção, e maior estabilidade química na presença de sulfeto de hidrogênio e vapor d´água (D'ALESSANDRO *et al.*, 2010).

De acordo com Broda *et al.* (2012a), adsorventes de CO_2 baseados em metais alcalinos terrosos têm sido empregados como alternativa às aminas líquidas. O óxido de cálcio quando reage com o CO_2 forma carbonato de cálcio em uma reação reversível, permitindo a regeneração do adsorvente. Adsorventes baseados em cálcio são encontrados na natureza, por isso são baratos, mas a capacidade de adsorção cai rapidamente com o aumento do número de ciclos de adsorção/dessorção. Sendo assim, a escolha do material precursor para o óxido de cálcio deve ser investigada, de modo a melhorar as propriedades de adsorção.

Compostos tipo hidrocalumita (CHCs) são argilas aniônicas que integram a família dos hidróxidos duplos lamelares (HDLs). A hidrocalumita (HC) é composta pelos íons Ca^{2+}, Al^{3+} e Cl^{-}, é um material barato e fácil de ser sintetizado, com grande interesse acadêmico e industrial. Esse HDL apresenta caráter básico, por isso a sua superfície pode conter CO_2 fisissorvido. Quando calcinada, a HC se transforma em óxido misto e pode ser empregada como catalisador e adsorvente (CANTÚ *et al.*, 2015; ROUSSELOT *et al.*, 2002; LINARES *et al.*, 2014; BARRADO *et al.*, 2015). Portanto, a hidrocalumita possui características interessantes para a adsorção de CO_2 em processos industriais.

Não há relatos na literatura sobre a aplicação da hidrocalumita como adsorvente de CO_2. No entanto, devido às suas características básicas, este material tem grande potencial para ser utilizado na captura de CO_2. Além disso, após a calcinação a HC se transforma em uma mistura de óxido de cálcio (CaO) e maienita ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$) sem a liberação de CO_2, pois ao contrário da maioria dos adsorventes relatados na literatura, a hidrocalumita não é composta por carbonato, o que melhora ainda mais suas eficiência de adsorção. Além disso, o produto da carbonatação desses materiais pode ser destinado a outras aplicações como, por exemplo, a fabricação de cimento. Seguindo outro caminho, os materiais carbonatados, por serem estáveis, podem ser descartados de forma adequada sem causar prejuízos ambientais. O CaO é a fase ativa, reagindo com o CO_2, já a maienita evita a sinterização da mistura sólida, o que impede a desativação do óxido de cálcio. Alguns estudos já relataram a aplicação da mistura de $CaO/Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ como adsorvente, mas usando precursores diferentes da hidrocalumita. Assim, o estudo introduz contribuição acadêmica e científica.

1.1 Objetivos

O objetivo principal desta tese é investigar a capacidade de adsorção de CO_2 sobre a superfície da hidrocalumita sintetizada em diferentes condições.

Objetivos específicos:

- Estudar os efeitos da temperatura de adsorção, temperatura de calcinação, tempo de envelhecimento e temperatura de envelhecimento sobre a capacidade de adsorção de CO_2;

- Investigar o efeito dos ciclos de adsorção/dessorção de CO_2 sobre a capacidade de adsorção do adsorvente;
- Avaliar a purificação do gás natural utilizando a hidrocalumita a partir da seletividade para CO_2;
- Determinar as funções de estado termodinâmico como a variação da energia de Gibbs de adsorção, variação da entalpia de adsorção e variação da entropia total de adsorção a partir dos parâmetros do modelo da isoterma de Langmuir.

1.2 Estrutura da tese

A tese está dividida em cinco capítulos. O Capítulo 1 apresenta a motivação para o desenvolvimento da pesquisa bem como os objetivos propostos. A revisão bibliográfica é apresentada no Capítulo 2, onde são abordados: (i) os processos de captura de CO_2 já estabelecidos, (ii) os adsorventes de CO_2 estudados na literatura, (iii) a estrutura dos compostos tipo hidrocalumita, aplicações, métodos de síntese, tratamento térmico, sítios ácidos e básicos e o efeito memória e (iv) o efeito da composição do adsorvente de cálcio sobre a adsorção de CO_2, estudo teórico da adsorção de CO_2 sobre o adsorvente de cálcio e o efeito da temperatura de calcinação na adsorção de CO_2.

O Capítulo 3 descreve os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento da pesquisa. Os resultados encontrados e as discussões são apresentados no Capítulo 4 e as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros são descritas no Capítulo 5.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Processos de captura de CO_2

O CO_2 pode ser capturado a partir da corrente de gás combustível, processo chamado de captura de pré-combustão. O CO_2 também pode ser capturado a partir do gás de combustão, processo chamado de captura de pós-combustão (LINGA *et al.*, 2007).

A absorção gás-líquido é uma técnica utilizada para a remoção de gases ácidos de pré e pós-combustão. O líquido absorvente (solvente) pode ser um solvente químico como a metildietanolamina (MDEA) e monoetanolamina (MEA) ou físicos como mistura de éteres dimetílicos de polietilenoglicol (tecnologia Selexol®), N-metil-2-pirolidona (tecnologia Purisol®) ou metanol (tecnologia Rectisol®) (PADUREAN *et al.*, 2012).

Segundo Mello (2013), a absorção química é comumente empregada para a remoção de CO_2 de correntes gasosas de pós-combustão. Essa tecnologia é vantajosa porque os solventes químicos têm cinética rápida, conseguindo capturar CO_2 de correntes com baixa pressão parcial de CO_2; a lavagem úmida facilita o gerenciamento e a boa integração do calor; e a ampla experiência em aplicações industriais. Mas essa tecnologia apresenta algumas desvantagens como: a grande quantidade de energia necessária para a reversão da reação química; o grande consumo de energia para bombear, aquecer e resfriar o líquido transportador; e o alto custo com o *stripping* a vácuo.

Moure (2013) mostra que a absorção física é comumente empregada para a remoção de CO_2 de correntes gasosas de pré-combustão. Essa tecnologia apresenta as seguintes vantagens: não necessita de aquecimento para recuperar o CO_2 fisissorvido, o solvente empregado remove tanto CO_2 quanto H_2S e o CO_2 é recuperado preferencialmente por *stripping* com vapor ao invés de *flash*. Por outro lado, essa tecnologia apresenta algumas desvantagens como: a perda de pressão de CO_2 na recuperação com *flash*; o gás de síntese precisa ser resfriado para que o CO_2 seja capturado; baixas solubilidades, o que exige bombas maiores devido a grande quantidade de solvente bombeado; e a perda de H_2 na corrente de CO_2.

2.1.1 Processo metildietanolamina (MDEA)

Esse processo trata correntes gasosas provenientes de processos de gaseificação de carvão, o solvente orgânico utilizado é o metildietanolamina (MDEA) (Figura 1). O solvente consegue absorver quimicamente H_2S de correntes contendo CO_2. A regeneração do solvente é baseada na aplicação de calor, já que o ácido sulfídrico reage quimicamente com o solvente (PADUREAN *et al.*, 2012).

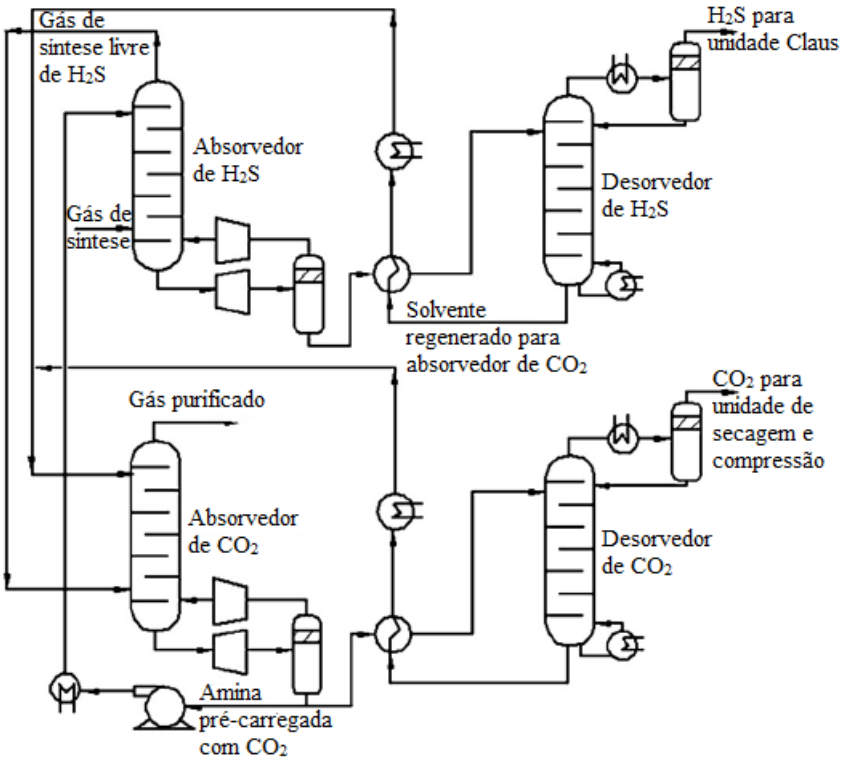

Figura 1 – *Layout* do processo MDEA para remoção de CO_2 e H_2S do gás de síntese. Fonte: Adaptado de Padurean *et al.* (2012).

De acordo com Padurean *et al.* (2012) a absorção de H_2S é realizada em contracorrente, o gás de síntese entra pelo fundo da coluna e a amina regenerada entra pelo topo. A corrente sem o ácido sulfídrico saindo do topo da coluna é direcionado para o absorvedor de CO_2 e a corrente de amina concentrada em H_2S flui para o dessorvedor. Na dessorção a corrente recebe calor para quebrar a ligação química entre a amina e o H_2S. O gás ácido é então enviado à unidade Claus para recuperação de enxofre. Depois disso, a corrente passa por um segundo absorvedor para remoção de CO_2, o gás reage com a amina, formando

uma corrente concentrada em CO_2 que sai no fundo da coluna e gás purificado no topo. O dessorvedor recebe a amina concentrada em CO_2, onde a dessorção é realizada em baixa pressão e alta temperatura. O solvente quente que sai do fundo do desorvedor de CO_2 aquece a corrente concentrada em CO_2. A coluna de dessorção recebe calor de um refervedor. Um trocador de calor resfria a corrente de topo do dessorvedor de CO_2, sendo que vapor e amina são condensados e recuperados no fundo do *flash*, enquanto o CO_2 é enviado para secagem e compressão, a fim de ser armazenado.

2.1.2 Processo monoetanolamina (MEA)

O processo MEA para captura de CO_2 é dividido em três unidades: pré-tratamento, captura de CO_2 e compressão de CO_2 (Figura 2). Nesse texto será relatado um processo de tratamento de um gás de combustão de uma estação de energia, composto de 10,7% de CO_2, 7,8% de O_2, 6,0% de H_2O e 75,5% de N_2. A corrente gasosa que entra no processo MEA é originada de uma dessulfurização de gases de combustão com temperatura de 58 °C. Esse gás necessita ser resfriado para 40-50 °C para ser tratado no processo. A unidade de processamento apresentada na Figura 2 possui eficiência de 85% na captura de CO_2, produzindo CO_2 puro (> 99% em massa). O produto final (CO_2 capturado) foi comprimido a 150 bar para transporte e sequestro geológico (LI et al., 2016).

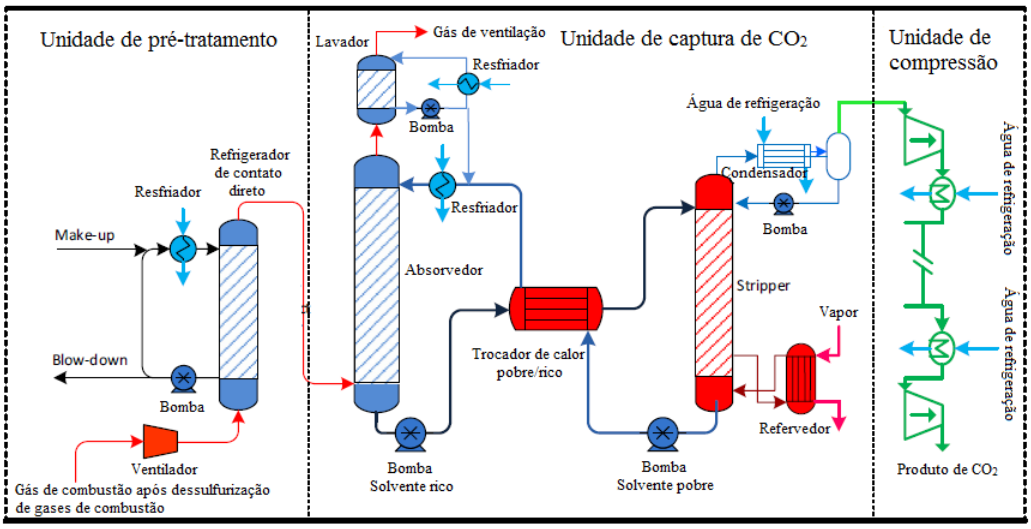

Figura 2 – Layout do processo MEA para remoção de CO_2. Fonte: Adaptado de Li *et al.* (2016).

2.1.3 Processo Selexol®

Esse processo tem como objetivo remover CO_2 e H_2S do gás de síntese a partir de absorção fisíca. A tecnologia utiliza uma mistura de éteres dimetílicos de propilenoglicol como solvente. A configuração do processo varia de acordo com a necessidade de desidratação do gás, remoção de CO_2 do *bulk*, níveis de remoção de enxofre e o nível de seletividade H_2S/CO_2. A Figura 3 apresenta o processo Selexol® com elevado grau de remoção de CO_2 e H_2S. Na remoção de CO_2 o solvente é regenerado através da redução da pressão (PADUREAN *et al.*, 2012).

Padurean *et al.* (2012) mostraram que no processo Selexol®, o H_2S é removido primeiro do gás de síntese, utilizando solvente pré-carregado com CO_2. O gás entra no absorvedor de H_2S a 40 °C e 32 bar. O gás isento de H_2S e rico em CO_2 sai pelo topo da coluna de absorção e entra no absorvedor de CO_2. A corrente de fundo do primeiro absorvedor, rica em H_2S, passa por uma turbina hidráulica para descompreção parcial, na sequência é direcionada para o *stripper* de H_2S, onde é regenerada. A regeneração é feita a partir da aplicação indireta de calor, que é fornecido pela condensação do vapor de baixa pressão no refervedor. A corrente de topo do *stripper*, rica em H_2S, é transformado em enxofre elementar na unidade Claus.

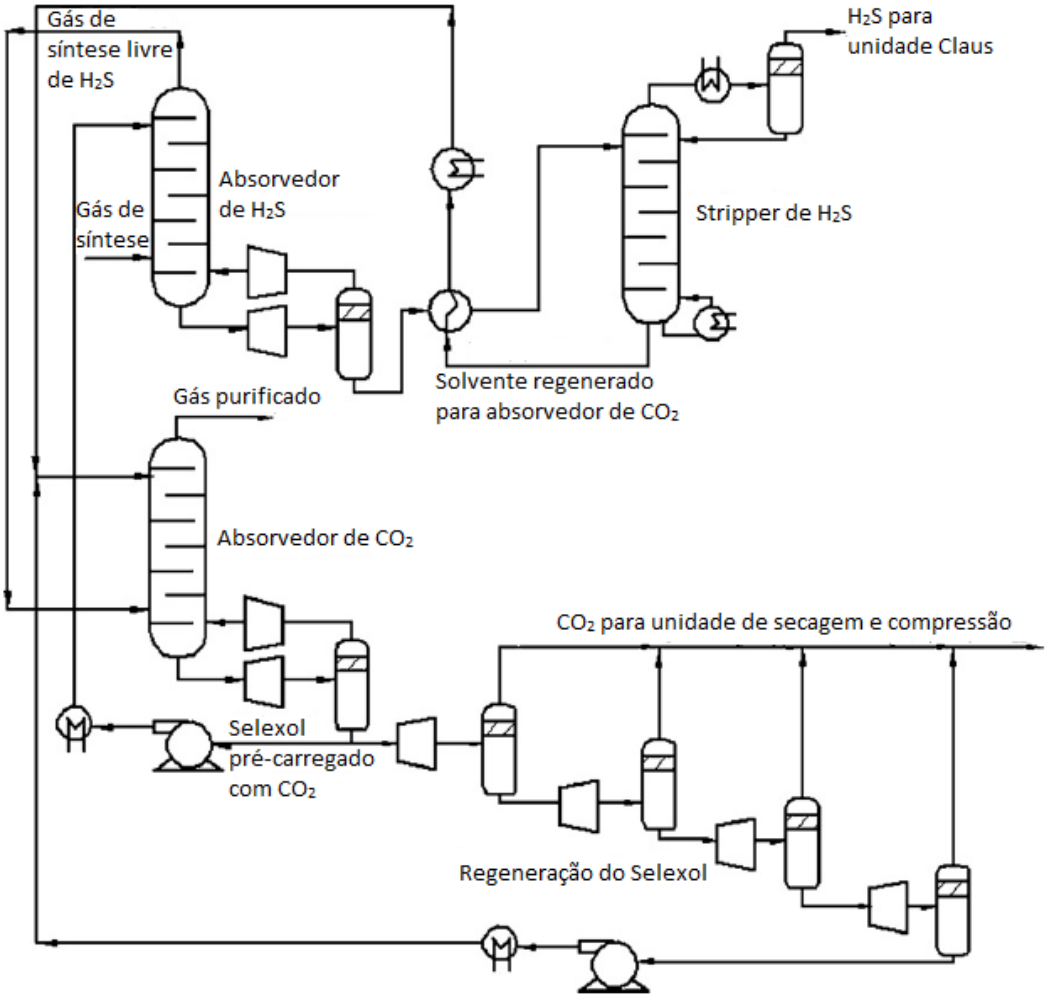

Figura 3 – *Layout* do processo Selexol para remoção de CO_2 e H_2S do gás de síntese. Fonte: Adaptado de Padurean *et al.* (2012).

Na segunda coluna de absorção o CO_2 é absorvido. Com a dessorção dos gases ácidos o solvente é regenerado. No topo da segunda coluna sai o gás purificado com menos de 1% de CO_2 e no fundo sai a solução concentrada em CO_2, onde a partir da redução gradual da pressão a solução é regenerada. O CO_2 gerado é secado, comprimido, resfriado, transportado e armazenado (PADUREAN *et al.*, 2012).

2.1.4 Processo Purisol®

O solvente utilizado no processo Purisol® é o N-metil-2-pirolidona, cujo objetivo é a remoção de CO_2 e H_2S de correntes gasosas por absorção física. O *Layout* do processo Purisol® é semelhante ao processo Selexol®. Esse processo pode ser operado a temperaturas próximas a -15 °C ou a temperatura ambiente (PADUREAN *et al.*, 2012).

2.1.5 Processo Rectisol®

Uma das aplicações do processo Rectisol® (Figura 4) é purificar o gás de síntese produzido na gaseificação de carvão e óleo pesado, o solvente utilizado é o metanol refrigerado. A remoção de H_2S envolve taxas muito intensas, por isso o processo é mais complexo. O processo opera entre -40 e -60 °C, removendo CO_2 e H_2S do gás de síntese em altos níveis (PADUREAN *et al.*, 2012).

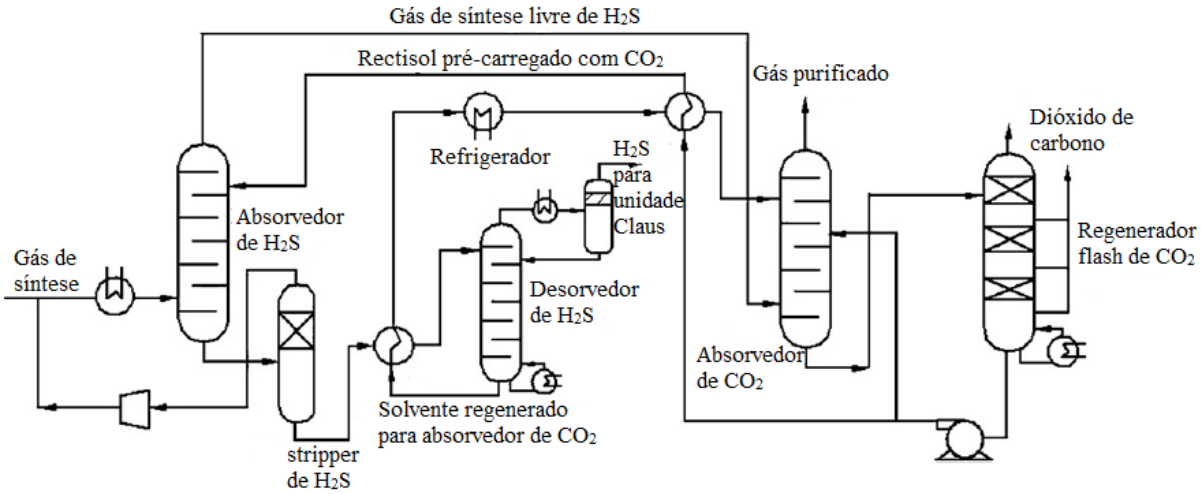

Figura 4 – *Layout* do processo Rectisol para remoção de CO_2 e H_2S do gás de síntese. Fonte: Adaptado de Padurean *et al.* (2012).

Conforme Padurean *et al.* (2012) o H_2S é removido primeiro no processo, com solvente pré-carregado com CO_2, onde o gás de síntese entra na primeira coluna com temperatura entre -30 e -40 °C. Pelo fundo do absorvedor de H_2S sai uma corrente concentrada em ácido sulfídrico, que é regenerada. A regeneração recupera os gases úteis (CO e H_2) recirculado-os para o absorvedor. A regeneração é realizada reduzindo a pressão, aquecimento até a temperatura de ebulição e stripping com vapor de metanol. Do *stripper* de H_2S sai uma corrente concentrada em H_2S, sendo que o enxofre é recuperado na unidade Claus a partir da oxidação parcial do gás ácido. Após a remoção do ácido sulfídrico a corrente segue para o segundo absorvedor, a fim de remover o CO_2. O regenerador *flash* regenera a corrente concentrada em CO_2, aquela que sai do fundo do absorvedor de CO_2, e pelo topo sai o gás purificado.

2.1.6 Captura de oxi-combustão

A oxi-combustão produz gases de exaustão com maior concentração de CO_2 (maior pressão parcial), isso acontece porque não existe diluição da mistura gasosa com nitrogênio do ar. Nesse processo (Figura 5) oxigênio com alto grau de pureza (97%) é fornecido à caldeira. O teor de CO_2 na corrente do gás de exaustão úmido é de aproximadamente 75%, a água é removida por condensação para concentrar o CO_2 a um teor de 99% (CO_2 puro). Feito isso, o CO_2 pode ser transportado no estado supercrítico (KANNICHE et al., 2010).

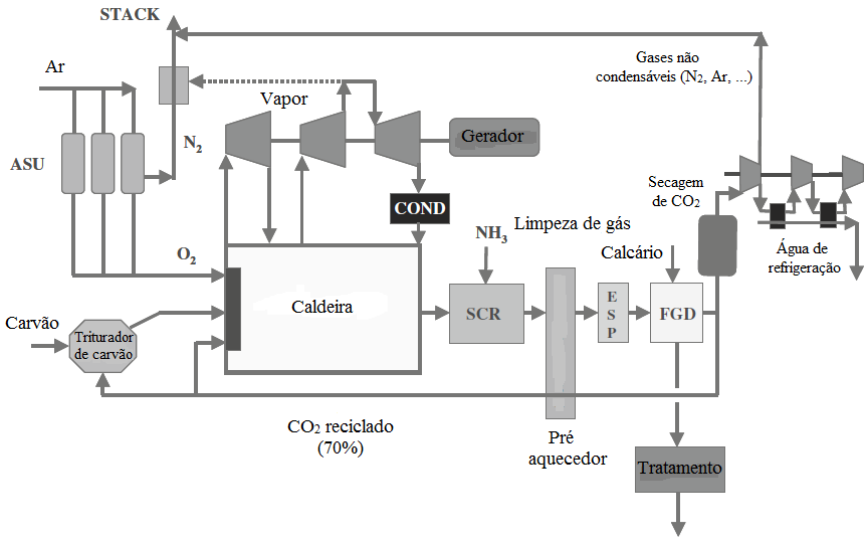

Figura 5 – Captura de oxi-combustão. Fonte: Adaptado de Kanniche *et al.* (2010).

2.1.7 Combustão de looping químico

A combustão de looping químico é empregada na queima de combustível gasoso com separação de CO_2. O sistema possui um reator de ar, um reator de combustível e um transportador de oxigênio. O transportador de O_2 retira-o do ar e o leva para o combustível (Figura 6). O gás que sai do reator de ar (gás de combustão) é composto de N_2 e O_2 que não reagiu. O gás que sai do reator de combustível possui CO_2 e H_2O. A H_2O pode ser removida do CO_2 por condensação, o que produz CO_2 sem contaminantes. O H_2 e o CO do gás combustível reagem com o óxido metálico (Me_xO_y) para produzir H_2O e CO_2 (gás de combustão). O óxido (Me_xO_{y-z}) é levado para o reator de ar para ser regenerado pela reação com o O_2 (KRONBERGER *et al.*, 2004).

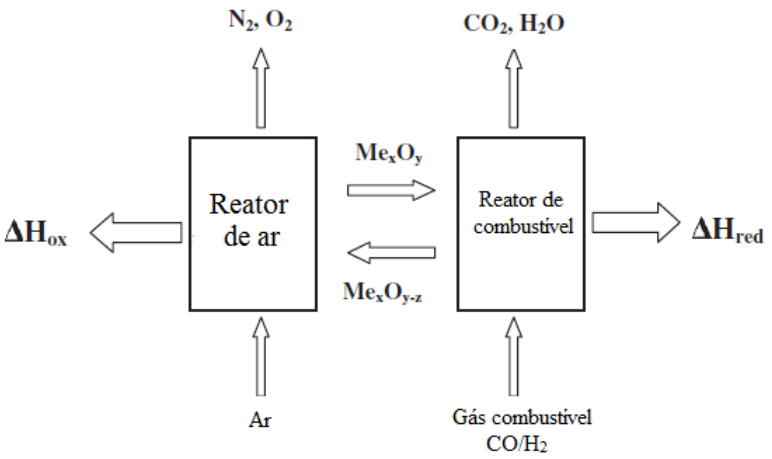

Figura 6 – Combustão de looping químico. Fonte: Adaptado de Kronberger *et al.* (2004).

2.2 Adsorventes de CO_2

A absorção de CO_2 em solventes líquidos é uma tecnologia já bem desenvolvida no mercado, mas o uso de adsorventes sólidos tem se tornado uma melhor alternativa, já que os adsorventes sólidos apresentam algumas vantagens com relação aos líquidos como, por exemplo, o uso em processos em alta temperatura, menor quantidade de rejeitos produzidos durante a regeneração e quando expostos ao ambiente não oferecem riscos (CHOI *et al.*, 2009).

Vários materiais têm sido utilizados para a adsorção de CO_2 como, por exemplo, polímeros, materiais orgânicos, zeólitas, minerais, óxidos e hidróxidos duplos lamelares (HDLs) (PFEIFFER *et al.*, 2011). Dois mecanismos distintos podem ser considerados na adsorção de CO_2 sobre HDLs: adsorção em temperatura elevada ou adsorção em temperatura baixa (PFEIFFER *et al.*, 2011). A adsorção em suporte sólido pode ser operada em processos de fisissorção ou quimissorção, onde no primeiro a interação adsorvente/CO_2 é fraca e no segundo a interação é forte. O processo de adsorção é seguido por uma dessorção, o qual promove a regeneração do adsorvente. Isso normalmente é feito em ciclos e em vários módulos de adsorção/dessorção, onde a dessorção pode ser induzida por pressão ou por oscilação da temperatura (CHOI *et al.*, 2009).

Os adsorventes sólidos de CO_2, para possuir boa capacidade de adsorção, devem apresentar, em sua superfície, uma elevada densidade de grupos funcionais básicos ou grande

quantidade de sítios ativos. Eles podem ser classificados de acordo com a temperatura de operação em adsorventes de baixa, média e alta temperatura (WANG *et al.*, 2011). A Tabela 1 mostra os três tipos de adsorventes, sua temperatura de operação e alguns exemplos.

Tabela 1 – Classificação dos adsorventes sólidos de CO_2 (WANG *et al.*, 2011).

Adsorvente	Temperatura de operação (^oC)	Exemplos
Baixa temperatura	< 200	Carbono, zeólita, MOFs/ZIFs*, carbonatos de metais alcalinos e materiais à base de amina
Média temperatura	200-400	Compostos tipo hidrotalcitas
Alta temperatura	> 400	CaO e cerâmica alcalinas

*ZIFs – Estruturas imidazólicas zeolíticas

Os adsorventes de CO_2 de baixa temperatura são capazes de adsorver CO_2 em temperaturas inferiores a 200 ^oC. A Tabela 2 mostra algumas vantagens e desvantagens dos tipos de adsorventes dessa classe.

Tabela 2 – Vantagens e desvantagens para os adsorventes sólidos de CO_2 de baixa temperatura (WANG *et al.*, 2011).

Adsorvente	Vantagens	Desvantagens
Materiais à base de carbono	Abundante, baixo custo, fácil de sintetizar, estável quimicamente e hidrotermicamente	Baixa seletividade para o CO_2 em presença de outros gases (mistura gasosa)
Zeólitas	Alta capacidade de adsorção de CO_2	Custo elevado
MOFs/ZIFs	Alta capacidade de adsorção de CO_2	Custo elevado
Carbonatos de metais alcalinos	-	Falta de estabilidade térmica em longo prazo, temperatura de adsorção baixa
Materiais baseados em aminas	Elevada seletividade para CO_2	Estabilidade térmica em longo prazo, capacidade de adsorção menor que aminas líquidas

Os compostos tipo hidrotalcita são sólidos adsorventes de CO_2 de média temperatura, ou seja, operam em faixas de temperatura entre 200 e 400 °C (WANG *et al.*, 2011). Alguns dos problemas inerentes aos compostos tipo hidrotalcita estão relacionados com a baixa capacidade de adsorção de CO_2, cinética e estabilidade. Pesquisas vêm sendo realizadas para tentar aperfeiçoar esse tipo de adsorvente através de variações em sua composição química e temperatura de tratamento térmico (WANG *et al.*, 2011). A estabilidade desses compostos, durante os ciclos de adsorção/dessorção, também tem recebido atenção especial, porque nessa operação existe oscilação de temperatura e pressão, podendo comprometer a estabilidade (WANG *et al.*, 2011).

O óxido de cálcio (CaO) e as cerâmicas alcalinas são exemplos de adsorventes de CO_2 de alta temperatura, com temperatura de operação superior a 400 °C (WANG *et al.*, 2011). Segundo os autores, esses adsorventes possuem problemas envolvendo sinterização durante a operação de adsorção/dessorção, por isso é comum a realização de encapsulamento ou suporte do adsorvente para aumentar a estabilidade. O material utilizado no suporte deve ser inerte, sendo que o carbono pode ser uma boa opção.

2.2.1. Adsorventes à base de cálcio

Os materiais baseados em cálcio possuem baixo custo, alta capacidade de adsorção e alta reatividade com o CO_2. A reação entre o óxido de cálcio (CaO) e o dióxido de carbono (CO_2) é representada pela Equação (1). Esse material pode ser utilizado como adsorvente em processos aonde existe emissão de CO_2. Normalmente a faixa de temperatura em que a reação entre o óxido e o CO_2 (carbonatação) acontece é de 600 a 700 °C, já a regeneração ocorre acima de 950 °C (WANG *et al.*, 2011).

$$CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons CaCO_{3(s)} \quad \Delta H^{o}_{873,15\,K} = -171{,}2 \text{ kJ mol}^{-1} \qquad (1)$$

Os materiais baseados em cálcio apresentam problemas relacionados com perda de reversibilidade da reação, ou seja, dificuldade para regenerar o adsorvente. Isso ocorre devido à sinterização das partículas do adsorvente. Esse fenômeno ocorre devido a três fatores: as temperaturas de carbonatação serem muito maiores do que a temperatura de Tammann do $CaCO_3$ (533 °C – temperatura de sinterização), a carbonatação ser altamente exotérmica e o aumento de volume quando da transformação de CaO para $CaCO_3$ (16,9 para 34,1 cm^3 mol^{-1}) (WANG *et al.*, 2011).

Wang *et al.* (2011) estudaram a formação de CaO a partir da decomposição de $CaCO_3$, onde as partículas do óxido são altamente reativas. Essas partículas possuem dimensões nanométricas e alta dispersão. Quando em contato com o CO_2, a reação de carbonatação é incompleta, porque uma fração de poros foi bloqueada na carbonatação e a reação controlada pela difusão é lenta. À medida que o número de ciclos de recarbonatação-decomposição aumenta é formado uma estrutura de CaO rígida, devido o aumentando do tamanho da partícula e a quantidade de óxido que não reagiu. Sendo assim, a reatividade do adsorvente diminui. O adsorvente baseado em cálcio pode ter a sua estabilidade ao longo dos ciclos melhorada, a partir da inserção de materiais inertes como $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$, $CaTiO_3$, ZrO_2 e MgO. Quando a regeneração desses adsorventes não for mais conseguida um possível destino para eles é a indústria do cimento (WANG *et al.*, 2011).

Segundo Choi *et al.* (2009), a estequiometria da reação de carbonatação mostra que o óxido de cálcio consegue no máximo adsorver 17,8 mmol de CO_2 g_{ads}^{-1}. A área específica e o tamanho da partícula do CaO influenciam a capacidade de adsorção de CO_2. CaO com dimensão de partícula de 10 nm consegue adsorver 16,6 mmol g^{-1} após 24 horas exposto ao fluxo de CO_2 puro a 577 °C. Por outro lado, partículas de 10 µm adsorveram 13,4 mmol g^{-1} a 866 °C. Com a compactação das partículas de 10 nm a área específica reduziu de 38,4 para 0,5 m^2 g^{-1}, com consequente queda na capacidade de adsorção para 8,9 mmol g^{-1}. De acordo com os valores de capacidade de adsorção apresentados, fica claro que a adsorção é menor do que o valor estequiométrico, mas ainda assim o óxido de cálcio consegue apresentar maior capacidade de adsorção do que outros quimissorventes inorgânicos. Os adsorventes baseados em óxido de cálcio também têm sua adsorção influenciada pela composição e tipo de precursor.

Choi *et al.* (2009) relataram que a taxa de carbonatação dos adsorventes de óxido de cálcio governa a cinética de adsorção de CO_2, onde a taxa de transporte de CO_2 até os sítios de adsorção do óxido limita o processo ou a taxa de reação química (muito rápida em temperatura alta). Duas etapas descrevem a carbonatação do óxido: taxa de reação rápida no início e uma etapa lenta que termina quando a conversão atinge um valor máximo. Outra abordagem pode ser considerada para a carbonatação: no início ocorre uma nucleação de camadas de carbonato, que crescem de forma rápida, e uma etapa lenta com a conversão atingindo um patamar de 70% de carbonatação.

A diminuição da temperatura torna o processo de difusão mais lento, processo esse que está relacionado com a formação das camadas de $CaCO_3$. As camadas homogêneas de carbonato de cálcio são formadas dentro do poro na interface gás/sólido. Essa camada tem o formato de casca concêntrica. Outra abordagem mostra que as camadas de $CaCO_3$ possuem limite de grãos e grãos cristalinos, conferindo defeito na estrutura das camadas (CHOI *et al.*, 2009).

Choi *et al.* (2009) mostraram que os adsorventes de óxido de cálcio sofrem sinterização e bloqueio dos poros ao longo dos ciclos de carbonatação/calcinação, causando a rápida queda na capacidade de adsorção de CO_2. Os sucessivos ciclos fazem com que o adsorvente apresente um aumento de mesoporosidade e declínio da microporosidade, provocando a diminuição da conversão da carbonatação (reação com CO_2). À medida que as camadas de carbonato de cálcio vão sendo formadas durante os ciclos, os microporos são preenchidos, e então os macroporos são formados. O colapso e o bloqueio da estrutura dos poros são os principais fatores para a degradação do óxido de cálcio. A sinterização não contribuiu significativamente na degradação, porque testes foram feitos a partir de CaO dopado com sílica refratária (impede a sinterização) e a adsorção não foi melhorada.

A sinterização dos cristalitos de óxido de cálcio também é uma abordagem a ser considerada na desativação do adsorvente. Óxido de cálcio teve sua capacidade de adsorção de CO_2 avaliada em ciclos de calcinação/hidratação/carbonatação e ciclos de calcinação/carbonatação (CHOI *et al.*, 2009). A hidratação em fase vapor antes da carbonatação é benéfica, porque a capacidade de adsorção foi preservada ao longo dos ciclos e a reatividade do adsorvente regenerada. A partir disso, a calcinação em altas temperaturas dos adsorventes de óxido de cálcio promove o crescimento dos cristais e as partículas vizinhas coalescem ou sinterizam, desativando o adsorvente (CHOI *et al.*, 2009).

Choi *et al.* (2009) propuseram um modelo que descreve a transformação de um adsorvente de óxido de cálcio proveniente da calcinação do carbonato de cálcio ao longo dos ciclos de recarbonatação/decomposição (Figura 7). Óxido de cálcio reativo altamente disperso é produzido na primeira decomposição e a primeira recarbonatação é incompleta, já que nem todo óxido de cálcio se transforma em carbonato de cálcio. Ao longo dos ciclos ocorre o aumento da quantidade de óxido de cálcio que não reage, formando uma estrutura rígida de óxido de cálcio com uma camada exterior de carbonato de cálcio reativa. Essa estrutura ajuda a prevenir a sinterização do adsorvente.

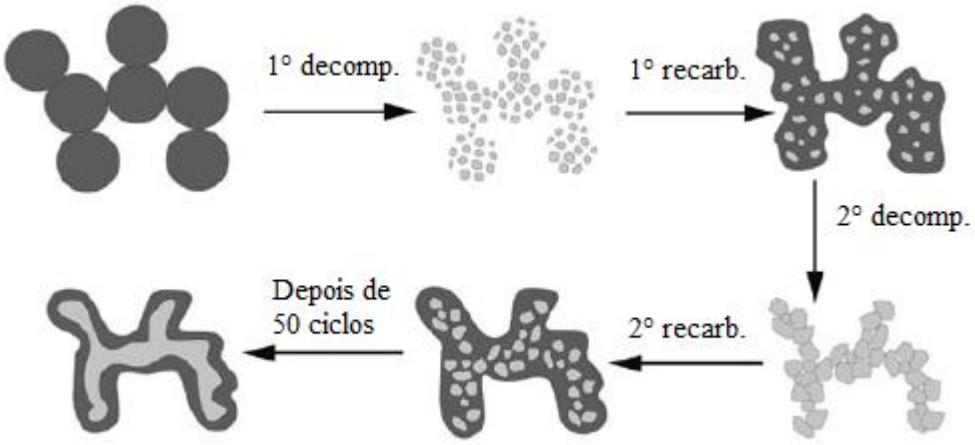

Figura 7 – Esquema da transformação do óxido de cálcio (cinza escuro – $CaCO_3$ e cinza claro – CaO). Fonte: Adaptado de Choi *et al.* (2009).

2.3 Compostos tipo hidrocalumita

2.3.1. Estrutura

Compostos tipo hidrocalumita (CHC) são argilas aniônicas pertencentes ao grupo dos hidróxidos duplos lamelares (HDL). Os HDLs apresentam fórmula geral $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_{x}(OH)_2](A^{n-})_{(x/n)}.mH_2O$, onde as lamelas são compostas por cargas positivas $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_{x}(OH)_2]$ que são compensadas por cargas negativas (A^{n-}) (ânions) localizadas entre as camadas, na região interlamelar se encontra também as moléculas de água (Figura 8) (REYES, 2015). O cátion divalente pode ser Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+} ou Ni^{2+}, o trivalente Al^{3+}, Fe^{3+} e Cr^{3+}, etc., e o ânion OH^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-} ou Cl^-. A composição molar de alumínio (x) pode variar de 0,20 até 0,50 (BARRADO, 2015; PFEIFFER *et al.*, 2011). A função do ânion e das moléculas de água é fazer o balanço de cargas, uma vez que as cargas positivas se apresentam em excesso no HDL (YONG e RODRIGUES, 2002).

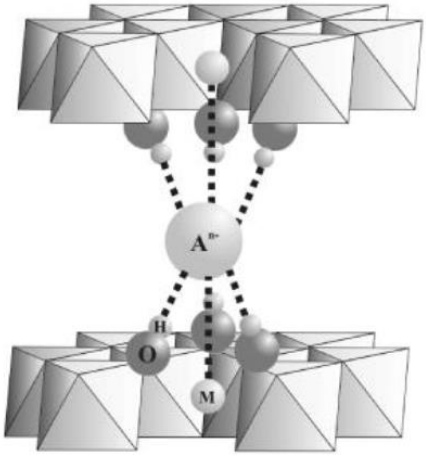

Figura 8 – Esquema estrutural do HDL. Fonte: Adaptado de Reyes (2015).

Os hidróxidos duplos lamelares são fáceis e baratos de sintetizar. HDLs são de interesse industrial e acadêmico, porque são materiais que podem ser sintetizados especificamente para uma determinada finalidade, pois apresentam grande número de variáveis de preparação e amplo intervalo de composição, são de grande interesse nas áreas ambiental e de catálise heterogênea (ROUSSELOT *et al.*, 2002).

Os hidróxidos duplos lamelares possuem diferentes propriedades químicas e/ou físicas comparadas aos seus elementos individuais, porque entre os ânions intercalados e a matriz inorgânica em camadas existe um efeito sinérgico. Esse efeito é produzido pelo seu *design* bidimensional (2D). A transformação dos HDLs em óxidos mistos é promovida a partir de tratamento térmico em temperaturas apropriadas, e essa transformação irá conferir caráter básico ao material (PRADO *et al.*, 2016).

Argilas aniônicas com outras composições ou sistema cristalino são denominadas conforme a Tabela 3. A estrutura de camadas do HDL é unida por ligações de hidrogênio e por atrações eletrostáticas, que são originadas entre as camadas (carregadas positivamente) e os ânions interlamelares. O que determina a espessura das lamelas é a força das ligações entre as hidroxilas das camadas e os ânions, e as características do ânion como, por exemplo, a orientação, o número e o tamanho (CAVANI *et al.*, 1991).

Tabela 3 – Nomenclatura das argilas aniônicas e sistemas cristalinos. Fonte: Adaptado de Cavani *et al.* (1991).

Íons presentes			Sistema cristalino	
M^{2+}	M^{3+}	A^{m-}	Romboédrico	Hexagonal
Mg^{2+}	Al^{3+}	CO_3^{2-}	Hidrotalcita	Manasseita
Mg^{2+}	Cr^{3+}	CO_3^{2-}	Estictita	Barbetonita
Mg^{2+}	Fe^{3+}	CO_3^{2-}	Piroaurita	Esjogrenita
Ca^{2+}	Al^{3+}	OH^-		Hidrocalumita
Ni^{2+}	Al^{3+}	CO_3^{2-}		Tacovita
Ni^{2+}	Fe^{3+}	CO_3^{2-}	Reevesita	
Ni^{2+}	Fe^{3+}	SO_4^{2-}	Honessita	

Para a hidrocalumita, os cátions bivalente, trivalente e o ânion são o Ca^{2+}, Al^{3+} e Cl^-, respectivamente. Devido ao carácter básico desse material, é comum encontrar CO_2 fisissorvido sobre sua superfície externa. Esse tipo de HDL também pode ser chamado de sal de *Friedel*. A fórmula geral desse HDL pode ser descrita como $[Ca_2Al(OH)_6]Cl.2H_2O$, onde a estrutura lamelar é formada por camadas tipo portlandita $[Ca(OH)_2]$ com parte do cálcio sendo substituído por alumínio. As camadas são octaédricas com carga positiva $[Ca_2Al(OH)_6]$ e entre as camadas existem cargas negativas de ânions cloretos e água. Os compostos tipo hidrocalumita possuem fórmula geral $[Ca_2M^{3+}(OH)_6]^+[(A^{n-})_{(1/n)}.mH_2O]^-$, sendo o cátion trivalente e/ou ânion diferentes da hidrocalumita original, onde M^{3+} pode ser Fe^{3+}, Ga^{3+} ou Sc^{3+} e A^{n-} pode ser NO_3^-, SO_4^{2-} ou CO_3^{2-} (BARRADO, 2015; CANTÚ *et al.*, 2015; GUO e TIAN, 2013; ROUSSELOT *et al.*, 2002).

Rousselot *et al.* (2002) estudaram hidrocalumita com grupo espacial romboédrico R-3 e R-3c, onde átomos de cálcio se encontram ligados às moléculas de água. Essas moléculas de água são perpendiculares ao plano (001) e estão alinhadas com o cálcio (Figura 9). Intercamadas diferentes podem ser construídas quando o empilhamento das camadas tipo brucita é diferente. Politipo de seis camadas (6R) e célula unitária R-3c é formado quando hidroxilas formam octaedros e politipo de três camadas (3R) e célula unitária R-3 é formado quando hidroxilas formam prismas. O tamanho do ânion influencia na alteração do grupo espacial R-3 para R-3c. Por exemplo, célula unitária R-3 é formada quando compostos contendo sulfato e iodeto (ânions maiores) são cristalizados, célula unitária R-3c é formada quando composto de cloreto (ânion menor) é cristalizado e quando composto de brometo (ânion intermediário) cristaliza, tanto R-3 quanto R-3c são formadas.

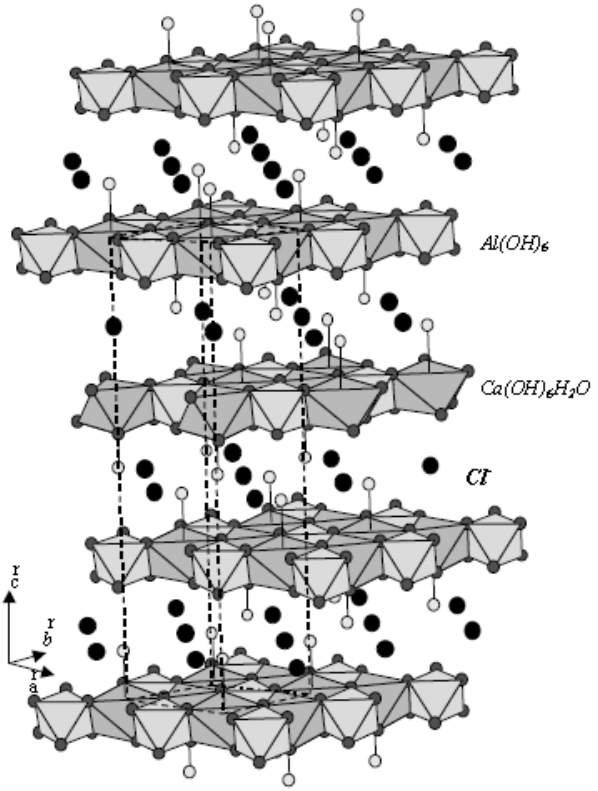

Figura 9 – Esquema estrutural da HC. Fonte: Adaptado de Rousselot *et al.* (2002).

Rousselot *et al.* (2002) concluíram que a conexão das camadas é feita por ligações de hidrogênio, isso pode ser comprovado a partir das distâncias entre OH-H_2O e Cl-OH/H_2O no espaço entre as camadas. O número de coordenação é igual a 12, porque próximo aos ânions cloreto existem antiprismas trigonais formados pelas moléculas de água e os grupos OH que se encontram nas camadas vizinhas. Os ânions cloreto estão dispostos entre duas camadas em um eixo ternário que passa pelos cátions M^{3+}, sendo que os cloretos ficam posicionados na distância média entre as camadas. Tanto as moléculas de água quanto os grupos OH são separados dos cloretos quando as camadas octaédricas sofrem deformação, mas nenhuma alteração ocorre na ligação M^{3+}-Cl. Portanto, quando a espessura da camada octaédrica diminui o parâmetro *c* também diminui. Três fatores são responsáveis pela ordem estrutural dos compostos tipo hidrocalumita: a anisotropia das esferas de coordenação em torno do M^{3+} e Ca^{2+}, o tamanho do cálcio e a diferença de tamanho entre esses cátions. Mas o primeiro e segundo fator são mais significativos do que o terceiro.

Rousselot *et al.* (2002) descrevem que nas fases romboédricas as ligações de hidrogênio, entre as espécies das intercamadas, são destruídas, por isso essas fases são de temperatura elevada (28 °C). As moléculas de água que se encontram unidas aos átomos de

cálcio se deslocam para os ânions que estão entre as camadas, isso acontece devido à distorção monoclínica ou triclínica quando a restauração das ligações de hidrogênio ocorre em baixas temperaturas (10,6 °C). Essa transformação é comum quando o ânion presente é da família dos halogênios. Sendo assim, a 28 °C o material com cloreto, que possui grupo espacial monoclínico (C2/c), se transforma de forma reversível em romboédrico R-3c. Portanto, as condições de síntese podem influenciar na simetria do cristal.

Na base de dados *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) existem três fichas cristalográficas referentes à estrutura da hidrocalumita. A JCPDS 31-0245 mostra a hidrocalumita de fórmula $Ca_4Al_2O_6Cl_2.10H_2O$ com estrutura monoclínica P21/c(14), a JCPDS 42-0558 hidrocalumita $Ca_2Al(OH)_6Cl.2H_2O$ com estrutura monoclínica P2/c(13) e a JCPDS 78-1219 sal de *Friedel* $Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$ com estrutura monoclínica A2/n(15).

Terzis *et al.* (1987) estudaram o sal de *Friedel* ($Ca_2Al(OH)_6Cl.2H_2O$), material que faz parte do grupo de compostos que possui estrutura em camadas. As camadas principais são baseadas em camadas tipo brucita distorcida $[Ca_2Al(OH)_6]^+$, essas camadas são separadas uma das outras por camadas com composição $[Cl.2H_2O]^-$. A camada principal é formada por uma rede hexagonal de octaedros de $Al(OH)_6$. Os octaedros são conectados, dentro da rede, por átomos de cálcio (Figura 10 - camada I e Figura 11). O cálcio possui um poliedro de coordenação que é um octaedro deformado, que por sua vez apresenta um triângulo expandido. Um desenho com formato semelhante a uma taça é formado, onde uma molécula de água da intercamada fecha a taça. Assim, um antiprisma trigonal fechado é formado e o número de coordenação aumenta de seis para sete.

Segundo Terzis *et al.* (1987), os átomos de cloro da intercamada de composição $[Cl.2H_2O]^-$ apresentam rede hexagonal, cujas moléculas de água são o centro dos triângulos da rede (Figura 10 – camada II e Figura 12). As ligações de hidrogênio unem o plano (001) e a rede $[Cl\text{-}H_2O]^-$, que são paralelas. O cloreto possui quatro átomos de hidrogênio ao seu redor, porque a orientação da água favorece essa configuração. O cálcio se liga ao oxigênio da água, isso une as camadas $[Ca_2Al(OH)_6]^+$ e $[Cl.2H_2O]^-$. Duas camadas diferentes de $[Ca_2Al(OH)_6]^+$ fornecem seis átomos de hidrogênio para completar a coordenação do cloreto dentro da rede.

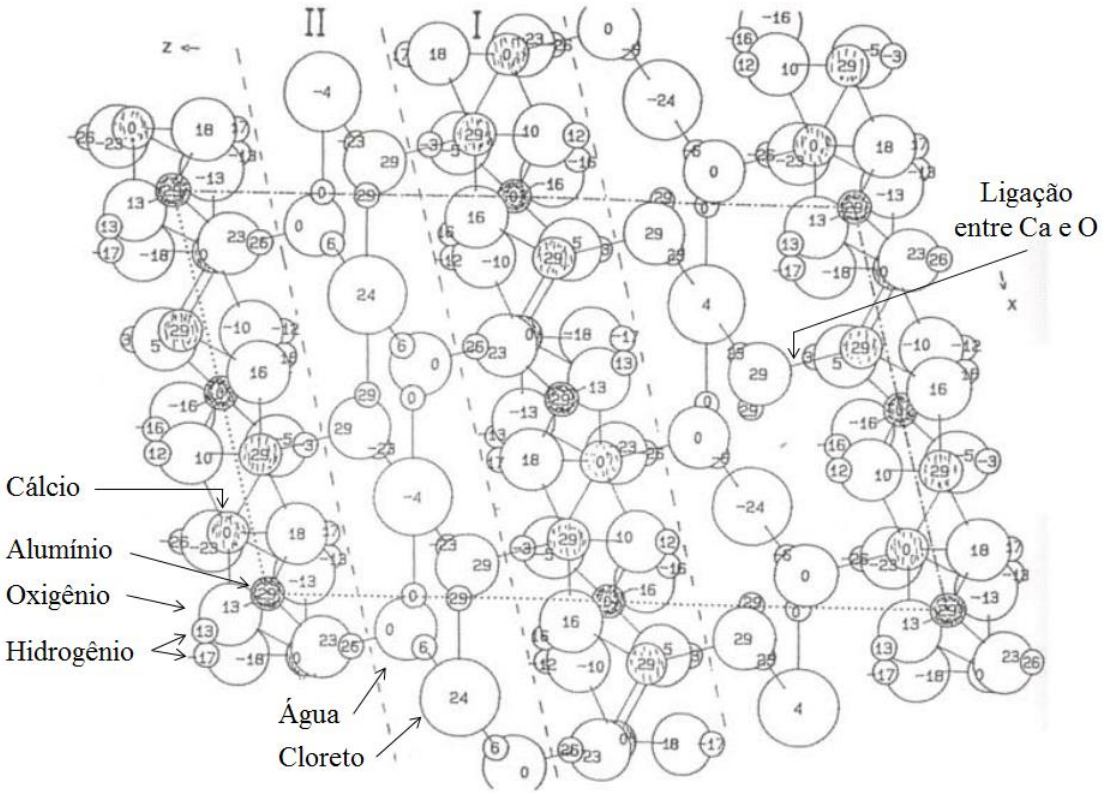

Figura 10 – Esquema estrutural do sal de *Friedel*. Os números indicam a distância ao plano (010). Fonte: Adaptado de Terzis *et al.* (1987).

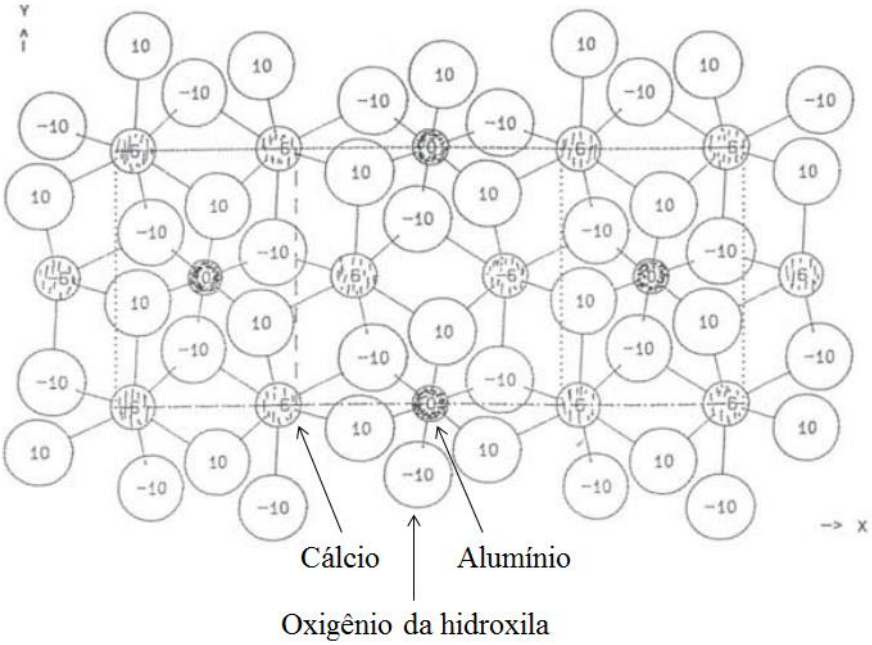

Figura 11 – Esquema estrutural do sal de *Friedel*. Os números indicam a distância ao plano (001). Fonte: Adaptado de Terzis *et al.* (1987).

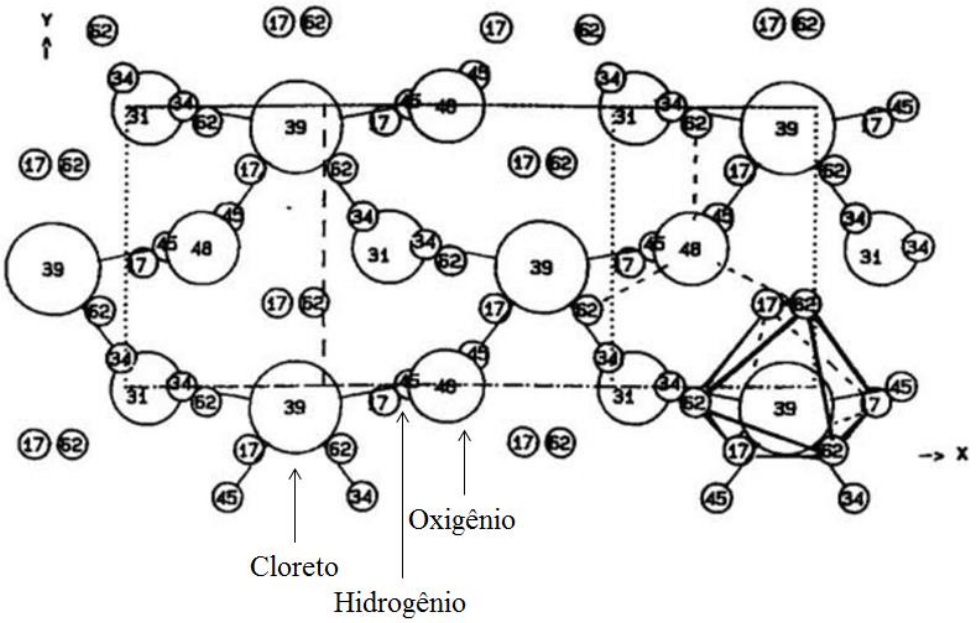

Figura 12 – Esquema estrutural do sal de *Friedel*. Projeção da rede Cl-H_2O (antiprisma ClH_6 e a pirâmide OW-H). Os números indicam a distância ao plano (001). Fonte: Adaptado de Terzis *et al.* (1987).

A reação do cloreto de alumínio com a cal foi estudada em 1897 por Friedel; o produto da reação foi chamado por ele de sal de *Friedel*, o qual foi o primeiro a citar esse material. Esse sal possui composição $3CaO.Al_2O_3.CaCl_2.10H_2O$ e é um hidróxido duplo lamelar (HDL) clorado; seus cristais são hexagonais em formato de placa. É um composto hidratado pertencente às fases AFm (mono-sulfoaluminato de cálcio hidratado), que são encontradas nas pastas de cimento, e também pode ser nomeado como bicloroaluminato tetracálcio hidratado (RENAUDIN *et al.*, 1999). Esse material apresenta grupo espacial monoclínico C2/c quando cristaliza em baixas temperaturas (~10 °C), com parâmetros de rede a = 9,979 Å, b = 5,751 Å, c = 16,320 Å, α = 104,53° e V = 906,64 Å^3. A estrutura é constituída por camadas, onde as camadas principais possuem composição $[Ca_2Al(OH)_6]^+$ e as intercamadas, camadas que separam as camadas principais, composição $[Cl.2H_2O]^-$ (RENAUDIN *et al.*, 1999).

Renaudin *et al.* (1999) investigaram a transição de fase do sal de *Friedel* de 0 a 40 °C. Os autores observaram a partir da análise de difração de raios X (DRX), para reflexão de ângulo mais baixo, que até 30 °C (estrutura de baixa temperatura) 2θ foi igual a 11,24°, mas a 40 °C (estrutura de alta temperatura) 2θ aumentou para 11,33°. Além disso, durante a transição de fase o espaçamento entre as camadas sofre uma ligeira redução de 7,87 Å para 7,81 Å. Para ângulos de reflexão maiores (entre 21° e 25°) picos de Bragg's adicionais

surgiram nos padrões de difratograma a 30 °C, indicando que nessa temperatura a transição de fase não se completou, ou seja, existe uma mistura de fases de alta e baixa temperatura. A 40 °C o sal de *Friedel* teve sua estrutura totalmente alterada, porque só existem picos de Bragg de fase de alta temperatura. Grupo espacial romboédrico ($R\bar{3}c$) com parâmetros de rede a = 5,7358 Å e c = 46,849 Å e configuração hexagonal aparecem em picos de Bragg entre 0 e 60°. Na mudança da fase de temperatura de cerca de 10 °C (estrutura monoclínica), para fase de alta temperatura (estrutura hexagonal), ocorre redução de 2,6% do volume de célula unitária.

Conforme relatado por Renaudin *et al.* (1999) o Ca^{2+} possui número de coordenação sete e o Al^{3+} seis. O oxigênio da água "O(w)" fica próximo do cálcio. As moléculas de H_2O são as responsáveis pela união das camadas, onde essa união é feita pela ligação entre O(w) e Ca^{2+}. Os átomos de cloro, localizados entre duas camadas principais, estão ordenados na intercamada em seis sítios. As posições dos átomos de O(w) formam uma cavidade octaédrica e nessa cavidade está localizado o átomo de cloro. Esse cloro está ligado aos átomos de hidrogênio das moléculas de H_2O e dos grupos OH, dez hidrogênios cercam o cloro. Seis hidrogênios são dos grupos OH, sendo três de uma camada principal e três da outra, à distância para o cloro é de 2,644 Å. Quatro hidrogênios são das moléculas de H_2O "H(w)", à distância para o cloro é de 2,478 Å. Sendo que O(w) e H(w) estão em 12 sítios e em 36 posições, respectivamente; e 2/3 é o fator de ocupação. As intercamadas e as camadas principais estão conectadas pelas ligações Ca-O(w)-H(w)-Cl-H(w)-O(w)-Ca, como mostrado na Figura 13.

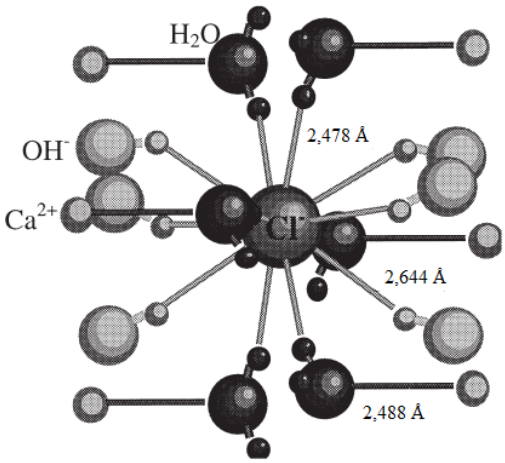

Figura 13 – Esquema estrutural das ligações feitas com o cloreto. Fonte: Adaptado de Renaudin *et al.* (1999).

O tamanho do átomo de cloro é uma provável explicação para a transição de fase, porque a dimensão dos sítios, formados pela água na intercamada, e o tamanho do cloro não são compatíveis. Isso é indicado pelos parâmetros estruturais da modificação que ocorre a temperaturas altas. Portanto, redução do volume e do espaço da intercamada ocorre quando a estrutura muda de monoclínica para romboédrica (RENAUDIN *et al.*, 1999).

Rousselot *et al.* (2002) afirmaram que por apresentarem faixa de composição menos extensa, CHCs são materiais incomuns dentro do grupo dos HDLs. O CHC possui estrutura organizada em camadas tipo brucita onduladas e razão molar Ca/M^{3+} fixa em 2:1. Os metais Ca e M^{3+} possuem número de coordenação 7 e 6, onde eles estão arranjados de forma ordenada nas camadas. Dessa forma, existe um poliedro de Ca com sete vértices e o sétimo vértice é uma molécula de água da intercamada (camada entre duas outras camadas). O arranjo ordenado dos cátions existe, porque os tamanhos de Ca e M^{3+} são diferentes.

Compostos tipo hidrocalumita são formados por camadas bidimensionais, possuindo hidróxidos de cálcio e alumínio octaédrico em sua composição. A estrutura bidimensional existe, porque as camadas apresentam bordas compartilhadas. Hidrotalcita e hidrocalumita são hidróxidos duplos lamelares. Entretanto, a hidrotalcita é composta por hidróxidos metálicos (Mg e Al) dispostos de forma aleatória nas camadas, já a hidrocalumita possui os metais (Ca e Al) acomodados ordenadamente nas camadas (LINARES *et al.*, 2014).

A estrutura da HC é formada por lamelas, onde as camadas possuem carga positiva e são octaédricas, com moléculas de água e cloreto (carga negativa) nos espaços entre as lamelas. O parâmetro de rede *c* varia com o tamanho e a carga do ânion interlamelar, já a substituição isomórfica entre o cálcio e do alumínio está associado com o parâmetro *a* (BARRADO *et al.*, 2013).

Wu *et al.* (2010) mediante seus estudos conseguiram mostrar imagens de MEV que indicam que os cristais de hidrocalumita (Ca/Al = 2) possuem formato de placa hexagonal e valores de 0,2-3 µm de dimensão lateral. O tamanho de poro interpartícula estava compreendido entre 3,5-4,5 nm e área específica de 10,3 m^2/g. Os resultados da análise de difração de raios X mostraram a estrutura do sal de *Friedel's* de fórmula $Ca_4Al_2(OH)_{12}Cl_2(H_2O)_4$, com parâmetros de célula unitária *a*, *b* e *c* de 0,993, 0,573 e 1,595 nm, respectivamente. Esses parâmetros foram calculados a partir dos picos de difração de raios X.

2.3.2 Aplicações

Linares *et al*. (2014) relataram que a hidrocalumita, quando calcinada, apresenta propriedades básicas interessantes, podendo ser utilizada como catalisador básico. Devido às suas propriedades básicas, a hidrocalumita tem sido estudada para aplicação como agente antiácido, para tratar doenças relacionadas ao estômago. Quando a calcinação é processada a 800 °C a maioria (90%) dos sítios básicos são fortes, mas na calcinação a 300-400 °C os sítios básicos fortes não existem.

A hidrocalumita possui características básicas, e depois de tratada termicamente se transforma em uma mistura de óxidos que possui propriedades ácido-básicas atraentes, podendo ser utilizada em muitas aplicações. Comparada com a hidrotalcita (HDL com Mg^{2+} e Al^{3+}), a HC possui basicidade mais forte (BARRADO *et al.*, 2015).

Hidróxidos duplos lamelares (HDLs) tem potencial aplicação para a síntese de materiais farmacêuticos e biológicos, supercapacitores, suporte de catalisador ou catalisador e adsorventes (CHEN *et al.*, 2016). Barrado *et al.* (2013) mostraram que os HDLs também podem ser aplicados na medicina, tratamentos ambientais, catálise, aditivos em polímeros, etc. Hidrocalumita (HC) é utilizada na indústria do concreto e cimento, fazendo parte da composição das fases “AFm”. HC é uma estrutura de carácter básico antes e depois da calcinação, essa característica favorece o seu uso como catalisador heterogêneo básico. O produto de sua calcinação é uma mistura de óxidos. Nas fases “AFm” a HC pode apresentar no espaço entre lamelas ânions diferenciados como, cromato, iodeto, brometo, sulfato e carbonato, mas comumente a estrutura possui o ânion cloreto ou nitrato. O tipo de ânion pode variar a estabilidade e a distância interlamelar. As diferentes HCs têm sido aplicadas como adsorvente, devido a sua capacidade de troca aniônica. Além disso, pode ser empregada como estrutura inorgânica para pigmentos cerâmicos e adsorventes com fins ambientais (BARRADO *et al.*, 2013).

2.3.3 Métodos de síntese

a) <u>Reconstrução a partir de óxidos mistos</u>

Essa metodologia é baseada no efeito memória, que é a reconstrução do HDL a partir do óxido misto dos metais. Essa reconstrução é realizada na presença do ânion de interesse e água. A temperatura de calcinação é um parâmetro limitante, porque até uma determinada

temperatura o óxido consegue retornar à HDL, mas acima desta a reconstrução não é mais possível (BARRADO, 2015).

b) Hidrólise de ureia

Esse método emprega a ureia como agente precipitante e possui baixo grau de saturação. O HDL é formado a partir da precipitação dos metais, quando nitratos metálicos são misturados com o precipitante. Aquecimento pode ser utilizado e pode haver variação da razão ureia/metal e da concentração metálica. Fases puras e com boa cristalinidade são conseguidas nessa metodologia (BARRADO, 2015).

c) Sol-gel

No método sol-gel elevada pureza e controle das propriedades estruturais dos HDLs podem ser conseguidas. Consiste na hidrólise básica ou ácida dos precursores metálicos. Essa metodologia é interessante, porque é capaz de produzir materiais com filmes finos e alta área de superfície (BARRADO, 2015).

d) Coprecipitação

Barrado (2015), de acordo com seus estudos, mostra que a coprecipitação consiste em um método de formação de camadas tipo brucita de metais como hidróxidos. Consiste na adição de uma solução contendo sais inorgânicos sobre outra de hidróxido. Nos espaços entre as camadas ficam as moléculas de água e os ânions. O valor do pH é um parâmetro importante para a precipitação, sendo ideal mantê-lo constante, pois os íons podem não precipitar se o pH for muito baixo. Em alta supersaturação vários núcleos são formados, porque altas concentrações são empregadas e estruturas com menor cristalinidade são formadas. Mas em baixa supersaturação são formadas estruturas com cristalinidade elevada.

Pfeiffer *et al.* (2011) sintetizaram composto tipo hidrocalumita ($[Ca_2Al(OH)_6]_2CO_3.mH_2O$) a partir do método de coprecipitação, utilizando solução aquosa contendo nitrato dos metais, na concentração de 1 mol L^{-1} e razão molar Ca/Al de 2. Outra solução foi preparada com carbonato de potássio e hidróxido de potássio, na concentração de 2 mol L^{-1}. Em um reator de vidro, com pH sendo mantido em 12 e sob constante agitação, as soluções foram gotejadas, formando um precipitado branco. A suspensão foi agitada por 18 h e aquecida a 80 °C. Após envelhecimento íons indesejáveis foram eliminados por meio da

lavagem do precipitado com água deionizada quente. A síntese foi finalizada com a etapa de secagem a 100 °C por 24 h.

Salinas *et al.* (1996) sintetizaram composto tipo hidrocalumita (CHC) $[Ca_2Al(OH)_6]NO_3.mH_2O$, utilizando NO_3^- como ânion de compensação de carga. O método de síntese foi a coprecipitação metálica, onde foi utilizada água descarbonatada e deionizada. Como o CHC não podia ser contaminado com CO_2 atmosférico, atmosfera de N_2 foi empregada durante a síntese. Na coprecipitação, uma solução de nitratos metálicos foi adicionada em uma solução de NaOH. O precipitado formado foi submetido a refluxo por 12 h na temperatura de 80 °C; em seguida foi lavado com água e seco a 80 °C.

Cantú *et al.* (2015) sintetizaram, por coprecipitação, CHCs a partir de nitratos de cálcio e alumínio. Os nitratos foram solubilizados em água descarbonatada e deionizada, mantendo a razão Ca/Al igual a 2. Uma solução de hidróxido de potássio também foi preparada com água descarbonatada e deionizada, essa solução foi gotejada na solução dos nitratos metálicos. O precipitado formado foi mantido sob intensa agitação de modo a envelhecer na temperatura ambiente por 6 h. A fim de evitar a contaminação da amostra com CO_2 atmosférico, a síntese foi realizada sob fluxo de hélio. O precipitado foi lavado com água quente e seco por 3 h a 60 °C.

Boemita, hidróxido de cálcio e cal hidratada foram utilizados como fonte de alumínio e cálcio para a síntese de CHC (CANTÚ *et al.*, 2015). Boemita e cal hidratada foram misturadas em água, sendo a primeira misturada com taxa de agitação de 5000 rpm por 30 minutos e a segunda misturada em água descarbonatada e deionizada à taxa de 5000 rpm por 30 minutos. A mistura contendo cálcio foi adicionada àquela contendo alumínio, misturando o produto à taxa de 8000 rpm por 30 minutos. A pasta formada foi envelhecida a taxa de 300 rpm por 3 horas a temperatura de 80 °C, seguida de filtragem e secagem a 60 °C (CANTÚ *et al.*, 2015).

Zheng *et al.* (2015) sintetizaram hidrocalumita a partir de uma solução de cloreto de cálcio e alumínio, com razões molares Ca/Al variando de 1-6. O método utilizado foi a coprecipitação dos cátions metálicos. A precipitação foi realizada em balão de três vias, com a adição simultânea das soluções de hidróxido de sódio (2 mol L^{-1}) e cloretos. Além disso, fluxo de nitrogênio foi empregado para manter a atmosfera isenta de CO_2. Durante a precipitação o pH foi ajustado para 11 e temperatura de 30 °C. A suspensão formada, por

estar em pH básico, precisou ser lavada com água deionizada até pH neutro, seguida de filtragem e secagem a 110 °C.

Guo e Tian (2013) sintetizaram HC a partir do método de coprecipitação adicionando gota a gota a solução de cloreto de cálcio e alumínio (Ca/Al = 2) e uma solução de hidróxido de sódio (2 mol L^{-1}) sobre uma solução de água deionizada e etanol na razão de 2:3. Durante a síntese a temperatura foi controlada em 25 °C e o pH em 11,5, em seguida o precipitado foi aquecido a 65 °C por 24 h. Para a separação do precipitado em suspensão foi realizada centrifugação. Com a finalidade de abaixar o pH para 7 foram realizadas lavagens com água deionizada, com posterior secagem a 50 °C por 24 h.

Grover *et al.* (2009) sintetizaram HC com solução de cloreto de cálcio e alumínio e CHC com solução de nitrato dos metais, com razão molar Ca/Al de 4, 3 e 2. A solução contendo os cloretos metálicos foi gotejada sobre solução de hidróxido de sódio 6 mol L^{-1}. Por outro lado, a solução dos nitratos metálicos foi adicionada sobre hidróxido de amônio 6 mol L^{-1}, a fim de prevenir a contaminação com CO_2 atmosférico. Durante a síntese o pH foi controlado para ser maior do que 10. O precipitado foi mantido a temperatura ambiente por 24 h, após esse período, foi centrifugado, lavado com água deionizada e liofilizado.

Ghosal *et al.* (2015) sintetizaram HC com o ânion entre as camadas sendo o NO_3^-, a partir da solução de nitratos de cálcio e alumínio e outra de hidróxido de sódio 4 M, ambas as soluções foram preparadas com água deionizada. As soluções foram simultaneamente gotejadas em água deionizada, mantendo o pH fixo e temperatura ambiente. O precipitado foi agitado por 20 min a uma taxa de 600 rpm. A fim de evitar a contaminação por CO_2, atmosfera de nitrogênio foi utilizada durante a síntese. O precipitado foi envelhecido por 30 h a 80 °C; depois centrifugado, lavado com água deionizada e seco por 24 h a 60 °C.

Wu *et al.* (2010) utilizaram o método de coprecipitação para sintetizar sal de *Friedel*, que é a hidrocalumita com o ânion cloreto entre as camadas ($Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2.mH_2O$). Os autores realizaram a precipitação sob agitação intensa, adicionando lentamente à solução de cloreto de cálcio (22 mmol) um pó de $3CaO.Al_2O_3$. O envelhecimento do precipitado formado foi realizado por 24 h a temperatura de 45 °C mantendo a suspensão em agitação. Em seguida foi feito o procedimento de filtração, lavagem com água deionizada e secagem a 100 °C.

Xu *et al.* (2011) estudaram a influência do tempo de cristalização (ou tempo de envelhecimento) na síntese da HC. Foram investigados os tempos de 0, 5, 10, 24, 72, 120 e 168 h. Em todos os casos a HC foi sintetizada com sucesso. A partir da análise de DRX foi observado o aumento crescente da intensidade dos picos de difração entre os tempos de envelhecimento de 10 a 168 h, mostrando o aumento da cristalinidade da hidrocalumita com o aumento do tempo de envelhecimento. A temperatura de envelhecimento também foi avaliada na síntese da HC. Os autores variaram a temperatura do envelhecimento em 70, 100, 130, 140, 150 e 160 °C, mantendo o tempo fixo em 24 h. Com o aumento da temperatura de 70 °C até 130 °C a intensidade dos picos de DRX aumentou (aumento da cristalinidade). Por outro lado, a intensidade dos picos diminuiu nas temperaturas de 140 °C até 160 °C.

O trabalho de Xu *et al.* (2011) não explica por que a cristalinidade diminui nas temperatura de cristalização de 140, 150 e 160 °C. Entretanto, é possível supor uma explicação para isso. Os materiais são compostos de átomos, que podem estar organizados em estruturas cristalinas bem definidas (materiais cristalinos), caso contrário o material é amorfo. Para a formação das estruturas cristalinas os átomos fazem ligações químicas entre si. Durante o processo de cristalização da hidrocalumita os cristais crescem e podem atingir tamanhos variados. No trabalho de Xu *et al.* (2011) a cristalinidade foi maior em temperaturas de cristalização menores (70-130 °C), porque provavelmente o nível de energia do sistema foi favorável ao crescimento dos cristais (as ligações químicas foram favorecidas). Por outro lado, em temperaturas de cristalização maiores (140-160 °C) a cristalinidade foi menor, pois provavelmente o nível de energia foi alto demais e prejudicou o crescimento dos cristais. Além disso, ainda é possível supor que as ligações químicas não foram favorecidas.

Comumente, a hidrocalumita é tratada termicamente para se transformar em óxido misto de cálcio e alumínio, pois assim é possível conseguir um material com maior basicidade. Entretanto, às vezes é desejável a reconstrução da estrutura da hidrocalumita a partir do óxido misto, isso é conseguido expondo-o em uma solução aquosa contendo o ânion da estrutura original do HDL. Esse processo é chamado de efeito memória. O efeito memória é à base do método de síntese que realiza a reconstrução a partir de óxidos mistos. A hidrólise de ureia apesar de conseguir sintetizar HC com boa cristalinidade e pureza é um processo lento, o que a torna pouco atrativa. A síntese pela técnica de sol-gel é capaz de produzir um material com propriedades estruturais interessantes, mas exige a realização de uma reação de hidrólise ácida ou básica. Nesse caso, é necessária a utilização de um aparato experimental mais complexo, porque reações desse tipo requerem pressão e temperatura elevada.

A coprecipitação metálica, utilizada como método de síntese da hidrocalumita, é a precipitação conjunta dos cátions metálicos em meio básico. A faixa de pH mais provável para a formação da HC é de 11-12. A concentração é um parâmetro importante no controle da cristalização do HDL, pois pode afetar a nucleação dos cristais e interferir na cristalinidade do produto final. A velocidade de agitação da mistura reacional durante a reação é outro fator que pode determinar a cristalinidade do material. Dessa forma, o estudo detalhado do pH, da concentração e da taxa de agitação é fundamental para definir a cristalinidade da hidrocalumita sintetizada.

Durante a precipitação é comum haver contaminação com CO_2 atmosférico, onde o carbonato de cálcio ($CaCO_3$) pode ser formado e comprometer a proporção estequiométrica da hidrocalumita (parte do cálcio precipitará como $CaCO_3$). Entretanto, algumas medidas podem ser tomadas para evitar esse problema, como utilizar (i) atmosfera inerte (N_2 ou He) durante a reação, (ii) mistura de água com etanol (mistura azeotrópica) ao longo da precipitação, pois o etanol diminui a solubilidade do CO_2 (GUO e TIAN, 2013) e (iii) água deionizada no preparo das soluções.

2.3.4 Tratamento térmico

A decomposição térmica da hidrocalumita possui importância considerável no entendimento da evolução estrutural do adsorvente. Com isso, é possível conhecer as características e o comportamento do adsorvente durante as etapas da calcinação.

Uma das características que são estudadas na hidrocalumita é a estabilidade térmica, cuja análise mostra as faixas de temperaturas em que a argila irá decompor. A sequência de decomposição pode ser descrita da seguinte maneira: (i) 80-273 °C ocorre a desidratação e desidroxilação parcial, (ii) 273-417 °C ocorre a desidroxilação total e (iii) 417-727 °C são liberados os ânions cloretos. A análise de decomposição térmica foi realizada em uma termobalança utilizando N_2 como gás de arraste e aquecimento da temperatura ambiente até 1100 °C, com taxa de 5 °C min^{-1} (BARRADO, 2015).

Prado *et al.* (2016) realizaram análise termogravimétrica e de calorimetria diferencial de varredura integrado a um espectrômetro de massas (TG-DSC-MS) em uma hidrocalumita com razão molar Ca/Al igual a 2. O aquecimento foi realizado de 20 °C até 1200 °C a uma taxa de 10 °C min^{-1} em atmosfera de ar sintético (80% de N_2 e 20% de O_2). A primeira perda de massa foi de 13,6% em um processo endotérmico e aconteceu entre a temperatura

ambiente e 190 °C, água foi detectada pelo MS, indicando a desidratação da amostra. A segunda perda de massa foi de 16,3% em um processo endotérmico e ocorreu entre 190-570 °C, outra vez água foi detectada, esse sinal indicou a desidroxilação das camadas da HC. A terceira perda de massa foi de 6,3% em processo exotérmico e se processou entre 570-750 °C, uma pequena quantidade de CO_2 foi liberada (descarbonatação), porque um sinal muito fraco dessa espécie apareceu no espectrômetro de massas. Apesar dos cuidados para evitar a contaminação da amostra por CO_2 atmosférico, o mesmo conseguiu ser adsorvido durante a síntese. Uma pequena redução de massa é detectada acima de 750 °C em um processo exotérmico, com a queda sendo intensificada próximo de 1200 °C. Sendo assim, foi concluído que a quarta perda de massa não pode ser visualizada, porque aconteceria acima do limite de operação do equipamento.

Os resultados de Prado *et al.* (2016) evidenciaram que após a segunda perda de massa foi detectada uma fase amorfa, a 500 °C foi formado carbonato de cálcio e acima de 700 °C óxido de cálcio. Na terceira decomposição ocorreu a descarbonatação do CO_2 localizado entre as camadas e não a decomposição de água ou cloro. O produto da decomposição térmica a 750 °C contém fases não cristalinas e óxido de cálcio (CaO) e mayenita ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$) cristalinos. Na faixa de temperatura de 900-1000 °C foi detectada a fase Ca(OH)Cl e em 830-1000 °C a decomposição de cloreto que se transforma em ácido clorídrico (HCl). Portanto, a quarta perda de massa (~1000 °C) é a decomposição de cloreto e hidroxila.

Barrado *et al.* (2013) fizeram uma análise termogravimétrica da hidrocalumita com razão molar Ca/Al de 2, onde o aquecimento foi realizado entre 25-727 °C com taxa de 5 °C min^{-1} sob fluxo de N_2. As etapas da decomposição foram a remoção da água interlamelar (12,8% de perda de massa), desidroxilação (16% - parcial e 19,2% - total) e decomposição do ânion (< 13%). A desidroxilação total foi maior do que a parcial, devido a formação de CaOHCl junto com os óxidos de cálcio e alumínio. A última etapa foi incompleta devido à faixa de temperatura utilizada (até 727 °C); para ser completa seriam necessárias temperaturas maiores. A desidratação ocorreu no intervalo de temperatura 163-184 °C, a desidroxilação em 328-340 °C e decomposição do ânion em temperaturas maiores do que 340 °C.

Pfeiffer *et al.* (2011) calcinaram composto tipo hidrocalumita ($[Ca_2Al(OH)_6]_2CO_3.mH_2O$) com razão molar Ca/Al igual a 2 nas temperaturas de 300 e 550 °C. A HC calcinada a 300 °C formou as fases de carbonato de cálcio (calcita), óxido de cálcio e alumínio (mayenita – $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$) e óxido de cálcio (CaO), mas também houve a formação

de fase amorfa. Como a amostra nativa apresenta carbonato em sua estrutura, os autores atribuíram a formação de $CaCO_3$ à reação do cálcio com os ânions carbonato durante a calcinação. Já a mayenita e o óxido de cálcio foram originados a partir da decomposição da HC. Por outro lado, a HC calcinada a 550 °C não apresentou a fase amorfa e $CaCO_3$, mas apenas $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ e CaO. A partir disso, concluiu-se que a fase amorfa em 300 °C poderia ser os dois óxidos metálicos misturados que não foram cristalizados, mas que se cristalizariam em 550 °C.

Salinas *et al.* (1996) trataram termicamente composto tipo hidrocalumita ($[Ca_2Al(OH)_6]NO_3.mH_2O$) com razão molar Ca/Al igual a 2 nas temperaturas de 200, 250, 300, 500 e 600 °C. Para a calcinação a 200 °C, não houve destruição da estrutura do CHC, mantendo a estrutura lamelar. Na calcinação a 250 °C, houve perda de cristalinidade do material, isso pode ter acontecido devido à remoção dos ânions NO_3^- diminuindo o espaço entre as lamelas. O tratamento térmico a 300 °C promove a destruição da estrutura lamelar do CHC produzindo estrutura amorfa. A 500 °C a estrutura do CHC se transforma em óxido de cálcio (CaO) e em 600 °C uma mistura de CaO e mayenita ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$) é formada.

Zheng *et al.* (2015) calcinaram hidrocalumita com razão molar Ca/Al igual a 2 nas temperaturas de 400, 600, 800 e 1000 °C. A 400 °C a estrutura da HC desapareceu devido à perda de água, cloreto e hidroxila. Em 400 e 600 °C os padrões de DRX mostraram a formação de um pico largo entre 25°-35°, o qual os autores tratam como sendo óxido de cálcio amorfo formado devido ao colapso parcial da estrutura. As calcinações a 800 e 1000 °C formaram as fases de CaO e $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$.

Molina *et al.* (2010) trataram termicamente hidrocalumita ($[Ca_2Al(OH)_6]Cl.2H_2O$) com razão molar Ca/Al igual a 2 e mayenita ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$) com razão molar Ca/Al igual a 0,86. Quando calcinada em 750 °C a estrutura da HC se decompõe formando uma mistura de $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ e CaO. De acordo com os resultados da análise do gás evoluído por espectrometria de massa, a HC sofreu desidratação completa a 600 °C e mayenita a 400 °C. A HC descarbonatou (liberação de CO_2) em 550 °C. Já mayenita dessorveu CO_2 nos intervalos de temperatura 100-150 °C e 200-700 °C. A primeira dessorção está associada ao CO_2 adsorvido fisicamente. A mayenita foi capaz de dessorver maior quantidade de CO_2, isso pode estar relacionado com a sua maior área específica (16,7 $m^2\ g^{-1}$) comparada a HC (2,1 $m^2\ g^{-1}$).

Barrado *et al.* (2015) sintetizaram a partir do método de coprecipitação uma hidrocalumita com razão molar de Ca/Al igual a 2. As condições do envelhecimento foram: aquecimento de micro-ondas e autoclave, com temperatura e tempo de envelhecimento de 180 °C e 1 h. A amostra foi calcinada em 450, 650 e 800 °C em forno mufla por 15 h. Na calcinação a 450 °C foi formado um material amorfo com um pico de calcita ($CaCO_3$) de baixa intensidade. Para calcinação em 650 °C foi formada a fase cristalina mayenita ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$), além da permanência da fase calcita, mas com pico menor do que em 450 °C. Na calcinação a 800 °C foi formada a cal (CaO) e mayenita, sendo que em 800 °C a mayenita foi mais cristalina do que em 650 °C.

Os resultados de Domínguez *et al.* (2011) mostraram que a hidrocalumita (Ca/Al = 2) quando calcinada se transforma em óxido de cálcio e alumínio, como uma mistura de duas fases: óxido de cálcio (CaO) e mayenita ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$). O cátion Ca^{2+} é hepta-coordenado pelos ânions O^{2-} e o Al^{3+} coordenado tetraedricamente. A partir da análise termogravimétrica (TG) foi observado que a decomposição térmica da hidrocalumita ocorre em quatro etapas, com perda de massa total de 39-42%. A evolução dos gases de decomposição foi acompanhada por um espectrômetro de massas. A perda de massa correspondente ao vapor de água foi de 13 e 16% nas temperaturas de 120 e 310 °C. Em temperatura superior a 1000 °C a perda de massa (8%) é provocada pela remoção de HCl. Fase amorfa foi identificada em 500 °C. CaO, $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ e um pouco de Ca(OH)Cl foram formados em 900 °C. As reações que ocorrem durante a decomposição térmica da hidrocalumita são mostradas nas Equações 2-5.

$$14Ca_2Al(OH)_6Cl.2H_2O \rightarrow 14Ca_2Al(OH)_6Cl+28H_2O \text{ (102-310 °C)} \quad (2)$$

$$14Ca_2Al(OH)_6Cl \rightarrow 7[2Ca(OH)Cl+2CaO+Al_2O_3]+35H_2O \text{ (900 °C)} \quad (3)$$

$$7[2Ca(OH)Cl+2CaO+Al_2O_3] \rightarrow Ca_{12}Al_{14}O_{33}+16CaO+14HCl \text{ (> 1000 °C)} \quad (4)$$

$$14[Ca_2Al(OH)_6Cl.2H_2O] \rightarrow Ca_{12}Al_{14}O_{33}+16CaO+14HCl+63H_2O \quad (5)$$

Tian e Guo (2014) relataram que a estrutura da hidrocalumita é destruída quando calcinada entre 400 e 500 °C. A partir de análise de difração de raios X é possível visualizar uma fase amorfa, caracterizada por um pico muito largo. Cal (CaO) e mayenita ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$) são formadas em calcinação a temperaturas maiores que 600-900 °C. A mistura sólida $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$/CaO a 700-1000°C é um bom adsorvente para CO_2, por isso os difratogramas de raios X evidenciam picos de calcita ($CaCO_3$). A mayenita favorece a adsorção do CO_2

atmosférico na cal, evitando a sinterização do CaO, pois $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ é um ligante inerte. Em temperaturas de calcinação superiores a 1000 °C o óxido de cálcio e a mayenita reagem para formar aluminato tricálcio ($Ca_3Al_2O_6$) (Equação 6), com menor quantidade de CaO disponível para reagir com CO_2. Sendo assim, menor quantidade de calcita é formada.

$$Ca_{12}Al_{14}O_{33} + 9CaO \xrightarrow{>1000\ °C} 7Ca_3Al_2O_6 \qquad (6)$$

Segundo Tian e Guo (2014) nem todo cloreto foi decomposto durante a calcinação da hidrocalumita, porque pequena quantidade de hidróxido de cloreto de cálcio (Ca(OH)Cl) e hydrofilita ($CaCl_2$) foram formados no calcinado. Após a eliminação de água estrutural, através da decomposição térmica da hidrocalumita, os átomos de cálcio e o cloreto se aproximam nas camadas fortalecendo a hipótese de que o cloreto permanece na estrutura. Quanto maior a temperatura de calcinação maior a cristalinidade das amostras calcinadas, pois os picos de DRX são mais intensos.

Barrado *et al.* (2015) estudaram HC calcinada em 450, 650 e 800 °C e avaliaram a área específica BET. Quando comparada a área BET da HC calcinada a 450 °C com a hidrotalcita (HT) calcinada na mesma temperatura foi observado que a HC possui menor valor de área (HC - 3 $m^2\ g^{-1}$ e HT - 188 $m^2\ g^{-1}$). A desidroxilação e decomposição parcial do ânion da HC explica a sua menor área BET. A HC possui as espécies Cl^- e OH^- em sua estrutura, que provocam a redução da área, porque os cristalitos interagem entre si aglomerando-se. Quando a calcinação foi de 650 °C a área BET aumentou para 5 $m^2\ g^{-1}$, e diminuiu para 3 $m^2\ g^{-1}$ quando a amostra foi calcinada em 800 °C. O aumento da temperatura de calcinação praticamente não alterou a área específica, mantendo-a baixa. Esse resultado já era esperado, uma vez que maiores temperaturas de calcinação provocam a sinterização e aumento da cristalinidade da amostra, o que reduz a área específca. A HC apresentou tamanho de partícula em dimensões micrométricas, já a HT nanométricas. Portanto, o maior tamanho de partícula para HC também justifica a sua menor área específica BET. Domínguez *et al.* (2011) apresentaram que a área específica da hidrocalumita calcinada é muito pequena, porque existe transformação de fase cristalina e liberação de água, isso torna as partículas muito compactas.

Com o tratamento térmico é possível compreender como a estrutura da hidrocalumita se decompõe com a temperatura. O estudo da estabilidade térmica permite identificar o limite de temperatura no qual o material mantém sua estrutura íntegra. Por outro lado, após o colapso da estrutura são formadas outras fases cristalinas. O tratamento térmico juntamente

com uma técnica de caracterização (DRX) é capaz de investigar essas outras estruturas formadas. Portanto, a técnica mais eficaz para o estudo térmico é a análise termogravimétrica.

A composição da hidrocalumita influencia na temperatura de decomposição. Os estudos mostraram que HC sintetizada com ânions interlamelares diferentes apresentam comportamentos térmicos diferentes, pois a temperatura de decomposição depende do tipo de ânion existente entre as camadas. De acordo com as temperaturas de calcinação estudadas, os produtos CaO e $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ são formados a partir de 700 °C, sendo que em temperaturas menores uma fase amorfa é formada. Além disso, ficou claro que a cristalinidade do CaO e da $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ é proporcional à temperatura de calcinação e o tratamento térmico altera as características texturais do material.

2.3.5 Sítios ácidos e básicos

Os sítios básicos e ácidos, que podem ser encontrados na superfície dos sólidos, são os centros coordenativamente insaturados. Tais centros se encontram distribuídos pela superfície do material como ânions e cátions. Ou seja, os sítios básicos e ácidos são os ânions e os cátions que fazem parte da composição química do material. Conforme a definição de Lewis, os sítios básicos são os ânions, pois são capazes de doar pares de elétrons, e os sítios ácidos são os cátions que recebem os pares de elétrons. Por exemplo, para um óxido genérico Me_xO_y, Me^{y+} são os centros ácidos e O^{x-} os centros básicos (ZECCHINA et al., 1998; MENEZES et al., 2010).

A superfície dos sólidos apresenta irregularidades (defeitos, quinas, bordas, etc.) e a disposição dos sítios básicos e ácidos depende delas. Quanto mais irregular for a superfície do sólido maior a concentração dos sítios. Sendo assim, as características morfológicas exercem grande influência sobre os sítios básicos e ácidos (ZECCHINA et al., 1998; MENEZES et al., 2010).

Salinas *et al.* (1996) realizaram análise de dessorção de CO_2 a temperatura programada (TPD-CO_2) do CHC calcinado nas temperaturas de 300, 400, 500, 600, 700 e 800 °C. Os autores classificaram a força dos sítios básicos de acordo com a temperatura de dessorção do CO_2: (i) < 100 °C sítios fracos, (ii) 100-400 °C sítios moderados e (iii) > 400 °C sítios fortes. Quanto maior a força do sítio básico maior a sua interação com o CO_2 adsorvido. A amostra calcinada a 300 °C apresentou sítios básicos fracos. As amostras calcinadas a 400 e 500 °C apresentaram sítios básicos fracos e moderados. Os CHCs calcinados a 600, 700 e 800

°C possuem sítios básicos fracos, moderados e fortes. O aumento da temperatura de calcinação aumentou a força do sítio básico. A maioria dos sítios básicos da amostra calcinada a 800 °C são fortes, sendo que a quantidade de sítios básicos fracos e moderados é pequena. A quantidade de sítios básicos fracos diminui com o aumento da temperatura de calcinação. Entretanto, os sítios básicos moderados aumentaram até 700 °C, mas em 800 °C caíram acentuadamente. Por outro lado, o número de sítios básicos fortes aumentou muito de 600 até 800 °C. Os grupos OH^- da superfície representam os sítios básicos fracos e os íons O^{2-} adjacentes aos OH^- são os sítios básicos moderados. Com o aumento da temperatura de calcinação os íons O^{2-} se tornam isolados, esses íons isolados são os sítios básicos fortes. A quantidade de sítios básicos totais para as amostras calcinadas a 300, 400, 500, 600, 700 e 800 °C foi de 473, 554, 391, 956, 1127 e 2301 μmol g^{-1}, respectivamente.

Cantú *et al.* (2015) realizaram análise de TPD-CO_2 para composto tipo hidrocalumita ($[Ca_2Al(OH)_6]NO_3.mH_2O$) calcinado a 700 °C. O CHC foi preparado por cinco metodologias diferentes: coprecipitação utilizando água deionizada e descarbonatada sob fluxo de He com nitrato de cálcio como fonte de cálcio e pH final 11,9 (CP), método utilizando água deionizada e hidróxido de cálcio e pH 11,3 (HD), utilização de água deionizada e cal e pH 10,7 (THL), metodologia empregando água deionizada/descarbonatada e cal sob fluxo de N_2 com pH 12,4 (DC) e utilização de água deionizada e cal com pH 12,2 (DI). As cinco amostras apresentaram quatro picos de dessorção de CO_2; o primeiro pico tem temperatura de dessorção em 90 °C (sítio básico fraco), o segundo entre 289-374 °C (forte), o terceiro em 511 °C (superbásico) e o quarto entre 582-608 °C (superbásico).

Os sítios básicos fracos estão associados aos íons O^{2-} de baixa coordenação, os sítios básicos fortes têm relação com os íons O^{2-} isolados e os sítios básicos superbásicos são os íons O^{2-} isolados que estão em uma posição específica da superfície (CANTÚ *et al.*, 2015). Apesar das amostras não possuírem sítios básicos moderados, os autores atribuem esses sítios aos pares M^{2+}-O^{2-} e Al^{3+}-O^{2-}. A quantidade total de sítios básicos foi de 0,106, 0,094, 0,073, 0,065 e 0,079 mmol g^{-1} para CP, HD, THL, DC e DI, respectivamente. Em todas as amostras os sítios básicos superbásicos se apresentaram em maior quantidade (CANTÚ *et al.*, 2015).

Zheng *et al.* (2015) investigaram a basicidade de uma hidrocalumita com composição molar de alumínio 0,33 calcinada em 400, 600, 800 e 1000 °C. A partir da análise de TPD-CO_2 foram encontrados dois tipos de sítios básicos. O primeiro sítio dessorveu CO_2 entre 250 e 600 °C e o segundo em temperaturas maiores do que 600 °C. O CO_2 referente ao pico de

baixa temperatura está associado à adsorção nos sítios básicos de Lewis, que estão relacionados ao cálcio da estrutura do HC e na superfície da lamela. O CO_2 dessorvido no segundo pico tem relação com a adsorção sobre a mayenita ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$) e o óxido de cálcio (CaO) formados na calcinação da amostra. Nas amostras calcinadas a 400 e 600 °C houve predominância de sítios básicos fracos (menor temperatura). Com o aumento da temperatura de calcinação a quantidade de sítios básicos totais e a área específica diminuíram. A amostra calcinada a 800 °C apresentou a maior quantidade de sítios básicos fortes (maior temperatura) 0,057 mmol g^{-1}.

Barrado *et al.* (2015) realizaram análise de TPD-CO_2 para hidrocalumita com razão molar de Ca/Al igual a 2. Para amostras calcinadas a 450 °C os sítios básicos de força moderada tiveram a temperatura de dessorção variando entre 226-369 °C. Esses sítios são representados pelos ânions O^{2-} adjacentes à OH^- ou Cl^- da superfície, uma vez que a amostra não perde o Cl^- quando calcinada em 450 °C. Hidrocalumita calcinada a 450 °C apresentou uma mistura com razão de 1:2:2 de Al_2O_3, CaO e CaOHCl. Dessa forma, para que todo Cl^- e OH^- sejam decompostos é preciso maior temperatura de calcinação, o que promoveria a formação de mais sítios básicos fortes. Calcinando a HC em temperaturas maiores (650 e 800 °C) houve a formação de sítios básicos fortes, uma vez que a temperatura de dessorção de CO_2 aumentou (188-655 °C). A calcinação a temperatura maior forma o ânion O^{2-} isolado no CaO e/ou $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$, que está associado ao sítio básico forte. A presença de cloreto na HC atribui características ácidas a sua estrutura, porque esse ânion possui maior eletronegatividade. Por isso, quanto maior a temperatura de calcinação, menos cloreto existirá e mais básica se tornará a HC.

Os sítios básicos, responsáveis pela adsorção de CO_2, são os ânions presentes na superfície das fases cristalinas originadas da calcinação da hidrocalumita. Segundo a teoria de Lewis, esses ânions são doadores de pares de elétrons. Existem três tipos de sítios básicos: fracos, moderados e fortes. A força deles está relacionada com a interação entre CO_2-sítio: os sítios básicos fortes interagem fortemente com o CO_2, por isso a temperatura de dessorção é maior. A variação da temperatura de calcinação é capaz de alterar a proporção dos tipos de sítios. Outro fator capaz de modificar a basicidade são as condições de síntese, como a variação de pH e o precursor de cálcio.

2.3.6 Reidratação da hidrocalumita - efeito memória

Um HDL quando calcinado em temperaturas próximas a 500 °C se transforma em óxido misto ($M^{2+}M^{3+}O$) perdendo sua estrutura original em camadas. Para promover a reconstrução das camadas, a partir do óxido, é comum imergi-lo em solução aquosa contendo o ânion que existia entre as camadas. Essa habilidade de regeneração é chamada de "efeito memória", o qual é muito utilizado no método de reconstrução (MASCOLO e MASCOLO, 2015).

De acordo com Mascolo e Mascolo (2015) a hidrocalumita, HDL contendo Ca^{2+} e Al^{3+}, perde a sua estrutura lamelar para formar cal (CaO) e mayenita ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$) cristalina quando calcinada entre 500-900°C. Mas quando exposta em água deionizada a temperatura ambiente a estrutura é reconstruída. Em calcinações a temperaturas maiores, a regeneração das camadas se faz por síntese direta, porque a cal formada é muito reativa com a água. Apenas quando a composição e a estrutura do HDL forem recuperadas, através da reação entre uma solução aquosa e o HDL calcinado, é que se pode dizer que existiu reconstrução. O local do alumínio na estrutura é alterado depois da calcinação e várias reidratações, ou seja, mudança de sítios octaédricos para tetraédricos, por isso as propriedades de regeneração do HDL não são totalmente reversíveis. A reconstrução através da síntese direta é favorecida pela moagem do sólido, pois a mistura é melhor. A calcinação dos HDLs a temperaturas brandas produz óxidos mistos não segregados e de baixa cristalinidade. Na regeneração, os óxidos se transformam em HDL com alta reatividade e rápida conversão, isso se deve a grande homogeneidade e baixa cristalinidade dos óxidos. Além disso, o HDL formado possui cristais muito pequenos.

HDL regenerado apresenta propriedades morfológicas e texturais alteradas. Cristais regenerados possuem área específica reduzida, porque formam aglomerados de grande tamanho. O mecanismo que conduz a reconstrução do HDL é o de dissolução-recristalização, mas para que isso aconteça é necessária a presença de água, concordando com a síntese direta do HDL (MASCOLO e MASCOLO, 2015).

Segundo Mascolo e Mascolo (2015), fase com alto grau de desordem é formada quando as moléculas de água presentes nas intercamadas do HDL são removidas por tratamento térmico a baixas temperaturas. O efeito memória ocorre quando a morfologia e a composição são mantidas ao final de um lento reestabelecimento da estrutura em camadas,

por meio da reidratação. Há um aumento da área específica dos óxidos mistos formados a partir da decomposição completa do HDL em temperaturas brandas, onde os óxidos são mais ou menos cristalinos. Isso acontece porque os cristais são bloqueados formando labirintos de microrrachaduras. Por outro lado, a área específica diminui e a morfologia é fortemente alterada quando ocorre a regeneração da estrutura em camadas do HDL a partir da reidratação dos óxidos mistos com baixa cristalinidade. O que provoca a diminuição da área específica do HDL regenerado é a formação de agregados altamente compactados. Sendo assim, a regeneração da estrutura parece ser dada pela síntese direta. A estrutura do local dos cátions M^{2+} e/ou M^{3+} sofre mudança parcial com a calcinação do HDL em alta temperatura, formando óxido misto cristalino. A estrutura em camadas é regenerada parcialmente, pois a morfologia e a composição são diferentes do HDL original, caracterizando a síntese direta.

A estrutura em camadas da hidrocalumita calcinada em baixas temperaturas (< 280 °C) pode ser recuperada espontaneamente, sendo a umidade do ar a principal responsável pela variação da taxa de hidratação (TIAN e GUO, 2014). Por outro lado, a hidrocalumita calcinada a 400 °C (amorfo) consegue se reconstruir quando em contato com KCl em solução aquosa. Efeito memória ou processo de calcinação-reidratação é o fenômeno que ocorre quando existe a transformação, também chamado de reidratação ou reconstrução ou regeneração, da hidrocalumita calcinada na estrutura original em camadas (TIAN e GUO, 2014).

De acordo com Tian e Guo (2014), hidrocalumita calcinada a 400 °C perde todas as moléculas de água, além de cloreto e hidroxila, de sua estrutura. Quando exposta em atmosfera contendo água, a hidrocalumita calcinada poderia reconstruir a estrutura de forma espontânea. Mas para calcinações acima de 500 °C, a regeneração só seria possível se houvesse contato com solução aquosa contendo ânions. Análise de DRX mostrou que a estrutura de camadas poderia se regenerar parcialmente ou completamente, quando misturado com água deionizada. Sendo assim, a força motriz para a reconstrução estrutural de HDLs é a hidratação. Em temperaturas inferiores a 900 °C a recuperação estrutural da HC é conseguida conforme as equações 7, 8 e 9.

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^- \qquad (7)$$

$$Ca_{12}Al_{14}O_{33} + 33H_2O \rightarrow 14Al(OH)_4^- + 12Ca^{2+} + 10OH^- \qquad (8)$$

$$4Ca^{2+}+2Al(OH)_4^-+4OH^-+xM^{-2/x}+nH_2O \rightarrow Ca_4Al_2(OH)_{12}M_x.nH_2O \quad (9)$$

Onde $M^{-2/x}$ é o ânion localizado entre as camadas, podendo ser CO_3^{2-}, OH^- ou Cl^-.

A hidrocalumita calcinada em 1000-1500 °C é parcialmente hidratada, pois as análises de DRX mostram picos de aluminato tricálcio hexahidratado ($Ca_3Al_2O_6.6H_2O$) e hidrocalumita, indicando que a composição da HC reidratada não é igual a original. Quanto maior a temperatura de calcinação menor a intensidade dos picos das amostras reidratadas, mostrando dificuldade na reconstrução da estrutura em camadas. Esse comportamento é causado pelo surgimento do $Ca_3Al_2O_6.6H_2O$, que foi produzido quando a amostra calcinada acima de 1000 °C foi colocada em água a 35 °C (TIAN e GUO, 2014).

2.4 Adsorção de CO_2 em adsorventes contendo cálcio

Adsorventes naturais contendo cálcio em sua composição vêm sendo estudados para captura de CO_2 por muitos autores. Exemplos de materiais naturais são a dolomita e o calcário, mas alguns inconvenientes estão atrelados a eles no que diz respeito à capacidade de adsorção do dióxido de carbono. A sinterização desses materiais ocorre ao longo dos ciclos de carbonatação/calcinação, e, portanto, a desativação do mesmo é inevitável. Alguns fatores limitam a adsorção de CO_2 como a camada de produto formada sobre a superfície do adsorvente, na qual a carbonatação é cessada a partir de um valor de espessura (espessura máxima) e volume interno de poro com diâmetro menor do que 200 nm (DENNIS e PACCIANI, 2009).

Broda *et al.* (2012a) estudaram adsorventes contendo cálcio que existem na natureza. Os resultados mostraram que os adsorventes podem sofrer entupimento dos poros ou sinterizar quando exposto a muitos ciclos de adsorção. Esse inconveniente causa uma rápida perda de capacidade de adsorção. Para diminuir esse problema que ocorre com a cal (CaO), alguns métodos têm sido testados, como tratamento térmico ou hidratação. Além disso, matrizes como, por exemplo, óxido de Si, Mg ou Al com temperatura de Tammann (temperatura em que se inicia a sinterização) alta e inertes, podem ser usadas para estabilizar a CaO. Adsorventes contendo cálcio tem se mostrado bons para captura de CO_2, por isso tem se investigado diferentes técnicas de síntese e composições para melhorar a capacidade de adsorção.

Os adsorventes naturais (calcário e dolomita) são limitados no que diz respeito à adsorção de CO_2, pois sofrem sinterização ao longo dos ciclos de adsorção/dessorção, provocando perda de capacidade de adsorção. Por isso, existe a necessidade de investigar outros materiais, que contenham cálcio, que apresentem melhor eficiência de adsorção.

2.4.1 Efeito da composição do adsorvente contendo cálcio

Florin *et al.* (2010) analisaram a adsorção de CO_2 em adsorvente contendo cálcio, onde a síntese foi realizada a partir da coprecipitação. Foi preparada uma solução com nitrato de alumínio e hidróxido de cálcio, essa solução sofreu borbulhamento com CO_2. Após a precipitação o material formado foi calcinado a temperatura superior a 800 °C. Com isso, foi formado a mayenita ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$), produto da reação do Al_2O_3 com o CaO. Os testes de adsorção foram feitos em reator de leito fluidizado (LF) e em equipamento de análise termogravimétrica (TG), onde a adsorção (10 min) e calcinação (5 min) foram realizadas a 650 e 900 °C, respectivamente. O TG e o reator foram alimentados com uma mistura de $CO_2/N_2/He$ na vazão de 130 mL min^{-1}, com teor de 15% de CO_2. Os testes realizados em TG indicaram adsorção de CO_2 de 0,29 $g_{CO2}g_{ads}^{-1}$ (6,59 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}) para a amostra com razão mássica $CaO/Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ de 85:15, esse resultado foi obtido depois de 15 ciclos de calcinação/adsorção. Por outro lado, quando os testes foram realizados em LF, após 15 ciclos, adsorção de 0,13 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (2,95 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}) foi conseguida, mostrando redução na capacidade de adsorção de CO_2.

O tipo de sistema de adsorção (leito fixo ou fluidizado) interfere na quantidade adsorvida. No caso relatado por Florin et al. (2010) o leito fluidizado apresentou menor eficiência. A partir disso, pode-se supor que a interação CO_2-adsorvente não foi favorecida, porque ambas, CO_2 e partícula, estavam em movimento. Já no leito fixo o gás percola pelo leito, o que favorece a interação CO_2-adsorvente melhorando a eficiência do sistema.

Broda *et al.* (2012a) realizaram 30 ciclos de calcinação/adsorção para um adsorvente com cálcio e obtiveram adsorção de 0,51 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (11,59 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}), esse material possuía CaO e 9% em massa de Al_2O_3. Segundo os autores, para o mesmo número de ciclos, a adsorção de CO_2 para calcário Havelock é 150% menor comparado ao adsorvente conseguido por eles. Filitz *et al.* (2012) sintetizaram dolomita rica em cálcio ($CaMg(CO_3)_2$) com capacidade de adsorção de CO_2 de 0,51 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (11,59 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}) depois de 15 ciclos

de adsorção/calcinação. Os autores concluíram que adsorventes com maior área BET apresentam maior adsorção.

Sultan *et al.* (2010) sintetizaram acetato de magnésio e cálcio (AMC) com diferentes razões molares de CaO/MgO, calcinados a 750 °C. Os experimentos de adsorção de CO_2 foram realizados em um reator de leito fluidizado (LF), onde o adsorvente contendo razão molar CaO:MgO de 7:3 mostrou melhor desempenho de adsorção durante 10 ciclos de adsorção/calcinação. A capacidade de adsorção de CO_2 diminuiu quando a razão molar CaO:MgO diminuiu para 1:1, esse comportamento foi explicado pelo menor teor de CaO, menor volume de poro e área específica.

Li *et al.* (2010) sintetizaram adsorvente de CO_2 baseado em óxido de cálcio estabilizado em espinélio ($MgAl_2O_4$). Esse material foi produzido a partir da mistura de acetato de cálcio com nanopartículas de espinélio seguido de calcinação a 800 °C. O material resultante foi CaO-$MgAl_2O_4$ com 32% em massa de espinélio, o qual foi capaz de adsorver 0,34 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (7,73 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}) depois de 65 ciclos de adsorção/dessorção. A adsorção foi realizada a 650 °C e a dessorção em 850 °C. Os autores compararam a adsorção de CO_2 do material produzido com o calcário, onde eles observaram maior adsorção para CaO-$MgAl_2O_4$. Esse comportamento foi devido o espinélio (formato tipo bastão) impedir a sinterização, favorecendo a adsorção.

Broda *et al.* (2012a) sintetizaram, a partir do método de sol-gel, adsorvente de CO_2 contendo cálcio estabilizado em Al_2O_3. Os resultados de DRX mostraram a presença de mayenita ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$), portlandita ($Ca(OH)_2$) e cal (CaO) após a calcinação do material a 750 e 900 °C. As reações de carbonatação e calcinação cíclicas não são influenciadas pela mayenita (óxido misto de Al_2O_3 e CaO), pois essa fase é inerte. A formação de mayenita ocorre através da reação entre o CaO e o Al_2O_3 a temperaturas superiores a 800 °C, como mostra a Equação 10. Para efeito de comparação os autores também utilizaram calcário Rheinkalk. Os experimentos de adsorção foram realizados em equipamento de análise termogravimétrica (TG) e reator de leito fluidizado (LF). A uma pressão parcial de CO_2 de 0,5 bar, com a carbonatação e calcinação sendo realizadas a 750 °C, o calcário adsorveu 0,64 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (14,55 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}) no primeiro ciclo e no décimo ciclo a adsorção caiu para 0,30 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (6,82 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}). Já o adsorvente com razão molar Ca/Al de 80:20 adsorveu 0,34 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (7,73 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}) no primeiro ciclo e depois de dez ciclos o valor se manteve o mesmo.

$$12CaO+7Al_2O_3 \xrightarrow{\Delta} Ca_{12}Al_{14}O_{33} \qquad \Delta G = -275 \text{ kJ mol}^{-1} \qquad (10)$$

A uma pressão parcial de CO_2 de 0,2 bar, o adsorvente com razão molar Ca/Al de 90:10 adsorveu 0,42 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (9,55 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}) no primeiro ciclo de carbonatação/calcinação, aumentou para 0,49 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (11,14 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}) até o quinto ciclo e manteve constante até o décimo ciclo; os ciclos foram realizados em 750 °C (BRODA *et al.*, 2012). O calcário Rheinkalk apresentou adsorção 60% menor do que o adsorvente com Ca/Al de 90:10 após dez ciclos. Quando a pressão parcial de CO_2 aumentou para 0,5 bar a capacidade de adsorção do adsorvente Ca/Al de 90:10, após dez ciclos, aumentou para 0,51 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (11,59 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}) (BRODA *et al.*, 2012a).

A composição do adsorvente exerce influência na adsorção, pois a concentração de CaO (fase ativa) define a capacidade de captura de CO_2. Comumente, quanto maior a concentração de CaO mais CO_2 é adsorvido. Óxido de cálcio estabilizado com materiais inertes como espinélio ($MgAl_2O_4$) e mayenita ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$) apresentam melhor desempenho na adsorção, pois a sinterização é evitada. Sendo assim, a inserção de inertes é recomendada na aplicação de ciclos de adsorção/dessorção.

Segundo Broda *et al.* (2012a), a reação de carbonatação possui uma primeira fase que é rápida, correspondendo ao preenchimento dos poros com diâmetro menor do que 100 nm, e uma segunda fase que é lenta, no qual a superfície externa dos grãos é coberta com uma camada de $CaCO_3$. Quando a espessura da camada de $CaCO_3$ supera 50 nm ocorre a mudança da fase rápida para a lenta. Provavelmente a adsorção de CO_2 aumenta, porque com a mudança estrutural o volume dentro dos poros com diâmetro menor do que 100 nm aumenta no primeiro ciclo de carbonatação/calcinação. O adsorvente com razão molar Ca/Al igual a 90:10, no segundo ciclo, adsorveu na fase rápida 68% de todo CO_2, já no décimo ciclo esse valor subiu para 80% se tornando estável em 0,49 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (11,14 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}).

O tamanho dos poros define a velocidade de carbonatação, uma vez que para poros com diâmetro menor do que 100 nm a adsorção de CO_2 é rápida. Por isso, a síntese do adsorvente é importante, pois ela vai definir a morfologia do material como, por exemplo, o tamanho de poros. Então, quanto menor o tamanho de poro maior a velocidade de reação, essa característica é fundamental em uma unidade em escala industrial, já que quanto maior a velocidade de adsorção maior o rendimento do processo.

Broda *et al.* (2012a) observaram que o adsorvente Ca/Al 90:10 possuía morfologia nanoestruturada, e mesmo depois dos ciclos de carbonatação/calcinação essa morfologia não foi destruída. Além disso, durante os ciclos, os grãos nanométricos se desenvolviam cada vez mais. O calcário Rheinkalk perdeu a morfologia nanoestruturada ao longo dos ciclos. A partir disso, o calcário, no primeiro ciclo, adsorveu na fase rápida 78% de todo CO_2, já no décimo ciclo esse valor diminuiu para 52%. Isso equivale a uma redução de 0,64 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (14,55 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}) para 0,30 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (6,82 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}). Os autores acreditam que o que manteve a morfologia nanoestruturada dos adsorventes, durante os ciclos de carbonatação/calcinação, foi o suporte, com temperatura de Tammann alta, homogeneamente disperso e a morfologia nanoestruturada. Isso fez com que o adsorvente com Ca/Al 90:10 apresentasse adsorção de CO_2 estável e alta. O calcário Rheinkalk formou vazios e grãos grandes, porque perdeu a morfologia nanoestruturada, proporcionando queda no volume de poro BJH e área BET.

O calcário é um adsorvente de CO_2 natural que tem grande disponibilidade e baixo custo, essas características o torna um adsorvente atrativo para CO_2. Mas ao longo de vários ciclos de adsorção/dessorção a capacidade de adsorção sofre rápida queda, que é causada pela sinterização do material. A reativação do adsorvente tem sido realizada pela hidratação, onde $Ca(OH)_2$ é formado. A capacidade de adsorção de CO_2 do calcário é melhorada quando reativado com vapor (BRODA *et al.*, 2012a). Entretanto, o material depois de hidratado perde estabilidade mecânica. Para tornar o calcário original mais estável pode ser utilizado pellet de cimento de aluminato de cálcio na síntese, na razão calcário/cimento de 9:1. Além de estabilizar o adsorvente o pellet ajuda a melhorar a capacidade de adsorção, mas em elevadas temperaturas (950 °C) a sinterização ocorre, prejudicando a adsorção. Tratamento térmico dos adsorventes naturais entre 1000-1100 °C também pode ser utilizado para melhorar a adsorção de CO_2 (BRODA *et al.*, 2012a).

Os adsorventes naturais de CO_2 contendo cálcio tendem a perder capacidade de adsorção durante os ciclos de adsorção/dessorção, por isso uma estratégia para estabilizar e aumentar a capacidade de adsorção é a utilização de óxidos de Mg, Si, Al, Mn ou Cs (matrizes inertes) como suporte para o CaO (BRODA *et al.*, 2012a).

Broda *et al.* (2012a) avaliaram a capacidade de adsorção de CO_2 do adsorvente contendo cálcio, sintetizado a partir de acetato de cálcio ($Ca(CH_3COO)_2$), acetil acetato de cálcio ($Ca(C_5H_7O_2)_2$) e nitrato de cálcio ($Ca(NO_3)_2$), com razão molar Ca/Al de 90:10. O

material sintetizado com $Ca(CH_3COO)_2$ conseguiu capturar 0,62 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (14,09 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}) com conversão de CaO de 0,86. Depois de dez ciclos de calcinação/carbonatação a adsorção diminuiu para 0,47 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (10,68 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}) e a conversão para 0,65. O adsorvente sintetizado com $Ca(C_5H_7O_2)_2$ adsorveu após dez ciclos 0,52 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (11,82 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}) com conversão de CaO de 0,73, onde após os ciclos a taxa de queda de adsorção foi de 0,6%. O material sintetizado com $Ca(NO_3)_2$ adsorveu 0,05 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (1,14 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}) com conversão de CaO de 0,07, após dez ciclos a adsorção foi de 0,09 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (2,05 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}) e conversão de 0,13. Calcário Havelock adsorveu 0,54 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (12,27 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}) após o primeiro ciclo e 0,69 de conversão de CaO, depois de dez ciclos a adsorção foi de 0,30 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (6,82 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}) com conversão de 0,38.

Os adsorventes com maior capacidade de adsorção de CO_2 possuíam maior teor de CaO, volume de poro e área específica. O material com morfologia nanoestruturada apresentou maior área específica (Broda *et al.*, 2012a). Os estudos mostraram que adsorventes com maior concentração de cálcio (90/10 – 9,55 mmol g^{-1}) possuem maior eficiência para capturar CO_2 nos primeiros ciclos de adsorção/dessorção, pois a fase ativa (CaO) está presente em maior concentração. Entretanto, a capacidade de adsorção declina ao longo dos ciclos. Uma possível explicação para isso é o bloqueio dos poros causado pela quimissorção, que muitas vezes é irreversível. Outro fator que influencia na adsorção é a composição química do material. Os materiais sintéticos normalmente são compostos de um ligante inerte (mayenita) que impede a sinterização do material, já o adsorvente natural (calcário) pode ser muito afetado pela sinterização, uma vez que a adsorção é realizada em altas temperaturas.

Dennis e Pacciani (2009) realizaram experimentos de adsorção de CO_2 em um reator de leito fluidizado de escala de bancada a fim de avaliar e comparar a capacidade de adsorção de um adsorvente sintético e outro natural, ambos contendo cálcio, ao longo de 108 ciclos de carbonatação/calcinação. O material sintético foi calcinado a 850 °C e continha 85% em massa de CaO e 15% em massa de $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ (mayenita), e o material natural foi a dolomita Steetley. Entre o primeiro e o 43° ciclo (fração molar de CO_2 de 0,14) o adsorvente sintético aumentou a capacidade de adsorção de 0,11-0,18 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (2,50-4,09 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}) até o quinto ciclo, mas na sequência houve queda de adsorção para 0,15 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (3,41 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}) até o ciclo 43. Já a dolomita, apesar de apresentar capacidade de adsorção inicial maior do que o adsorvente sintético mostrou queda na adsorção do primeiro (0,30 g_{CO2} g_{ads}^{-1} - 6,82 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}) até o 43° ciclo (0,13 g_{CO2} g_{ads}^{-1} - 2,95 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}), indicando desativação do adsorvente. Do 44° até o 87° ciclo (fração molar de CO_2 de 0,27) o adsorvente sintético

aumentou a adsorção para 0,44 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (10 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}) no 64° ciclo e depois caiu para 0,40 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (9,09 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}) no 87° ciclo. Por outro lado, a dolomita diminui a sua capacidade de adsorção continuamente para 0,09 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (2,05 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}) até o 87° ciclo. Entre o 88-108° ciclo (fração molar de CO_2 de 0,14) a adsorção do adsorvente sintético caiu de 0,25 para 0,17 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (5,68 para 3,86 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}), mas a dolomita atingiu uma capacidade de adsorção constante de 0,08 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (1,82 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}) (Figura 14). Portanto, o adsorvente natural (dolomita) apresenta desativação favorecida ao longo dos ciclos, porque possui maior coesão da camada de produto sobre a superfície.

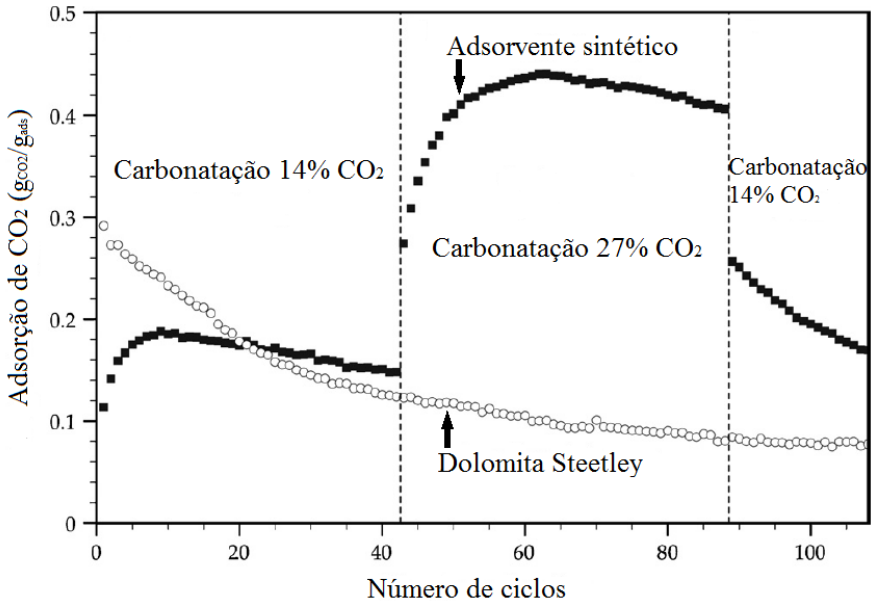

Figura 14 – Adsorção do adsorvente sintético e dolomita. Fonte: Adaptado de Dennis e Pacciani (2009).

Dennis e Pacciani (2009) avaliaram a adsorção de CO_2 sobre a dolomita e um adsorvente sintético calcinado a 850 °C e com 85% em massa de CaO e 15% em massa de $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$. As condições de adsorção foram temperatura de 750 ou 850 °C, fração molar de CO_2 no gás de alimentação variando entre 0,15-0,80 e tempo de carbonatação de 500 segundos. A captura de CO_2 do adsorvente sintético mudou à medida que as condições experimentais também mudaram. Para adsorção a 750 °C a capacidade de adsorção aumentou com o aumento da fração molar de CO_2. Na fração molar de 0,15 o adsorvente adsorveu 0,26 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (5,91 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}) no primeiro ciclo de carbonatação/calcinação, esse valor foi mantido ao longo de 19 ciclos. Para fração molar de 0,30 a adsorção inicial foi 0,30 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (6,82 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}), aumentou para 0,40 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (9,09 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}) no quarto ciclo e manteve esse valor até o último ciclo. Na fração molar de 0,50 a adsorção inicial foi de 0,48

g_{CO2} g_{ads}^{-1} (10,91 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}), subiu para 0,50 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (11,36 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}) no segundo ciclo e depois caiu até 0,40 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (9,09 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}) no 19° ciclo. Para a fração molar de 0,80 a capacidade de adsorção foi 0,50 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (11,36 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}), aumentou para 0,53 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (12,05 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}) no segundo ciclo e depois caiu para 0,40 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (9,09 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}) ao final de 19 ciclos. Quando a adsorção foi realizada na temperatura de 850 °C e fração molar de CO_2 de 0,80 a adsorção inicial foi de 0,48 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (10,91 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}) e caiu para 0,33 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (7,50 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}) no 19° ciclo. Já a adsorção sobre a dolomita praticamente não mudou ao longo de 19 ciclos. A adsorção inicial, para todas as condições experimentais, foi de 0,33 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (7,50 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}). A capacidade de adsorção caiu em todas as condições, atingindo o valor de aproximadamente 0,20 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (4,55 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}) após 19 ciclos.

Analisando a Figura 16, é possível supor que a Dolomita Steetley (adsorvente natural) tenha predominância da quimissorção, o que provoca o bloqueio dos sítios de adsorção. Dessa forma, a adsorção cai drasticamente ao longo dos ciclos de adsorção, por isso a mudança de concentração de CO_2 não provoca aumento da adsorção. Por outro lado, possivelmente no adsorvente sintético a adsorção predominante seja a física ou a quimissorção é evitada, por isso os sítios de adsorção não são bloqueados pelo CO_2 quimissorvido. Assim, o aumento da concentração de CO_2 aumenta a capacidade de adsorção. Portanto, comumente os adsorventes naturais apresentam menor eficiência de adsorção, pois são afetados pela sinterização e quimissorção.

Dennis e Pacciani (2009) investigaram a influência dos ciclos de carbonatação/calcinação sobre o volume de poro do adsorvente sintético e dolomita. Os ciclos foram realizados com fração molar de CO_2 de 0,14 e na temperatura de adsorção de 750 °C. Para o adsorvente sintético o aumento do número de ciclos aumenta o volume de poros com diâmetro menor do que 200 nm. Por outro lado, para dolomita o aumento do número de ciclos diminui o volume de poros com diâmetro menor do que 200 nm (Figura 15). Os autores também investigaram a variação incremental da área específica do adsorvente sintético em função dos ciclos. O adsorvente não reagido mostrou um pico na região de intrusão de Hg (diâmetro de poro de 700 nm) e outro pico na região de BJH (diâmetro de poro de 50 nm). O adsorvente, após dez ciclos, não apresentou alteração da área específica na região de intrusão, mas na região de BJH a área aumentou acentuadamente (diâmetro de poro de 30 nm). O adsorvente, após vinte ciclos, mostrou a mesma variação de área específica que o reagido após dez ciclos (Figura 16).

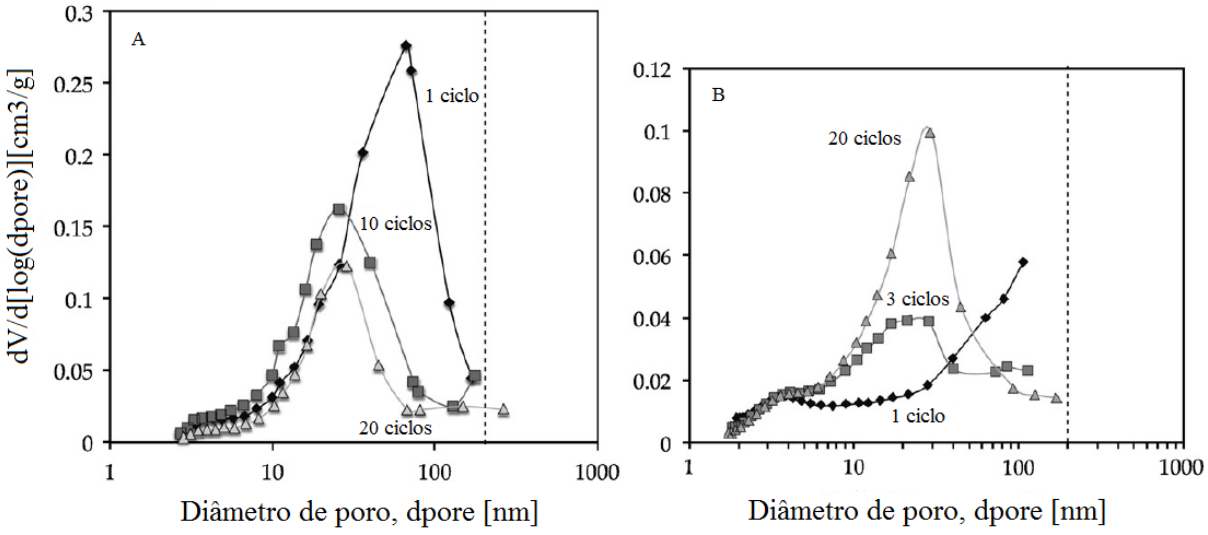

Figura 15 – Volume de poro BJH em função do número de ciclos. (A) Dolomita Steetley e (B) Adsorvente sintético. Fonte: Adaptado de Dennis e Pacciani (2009).

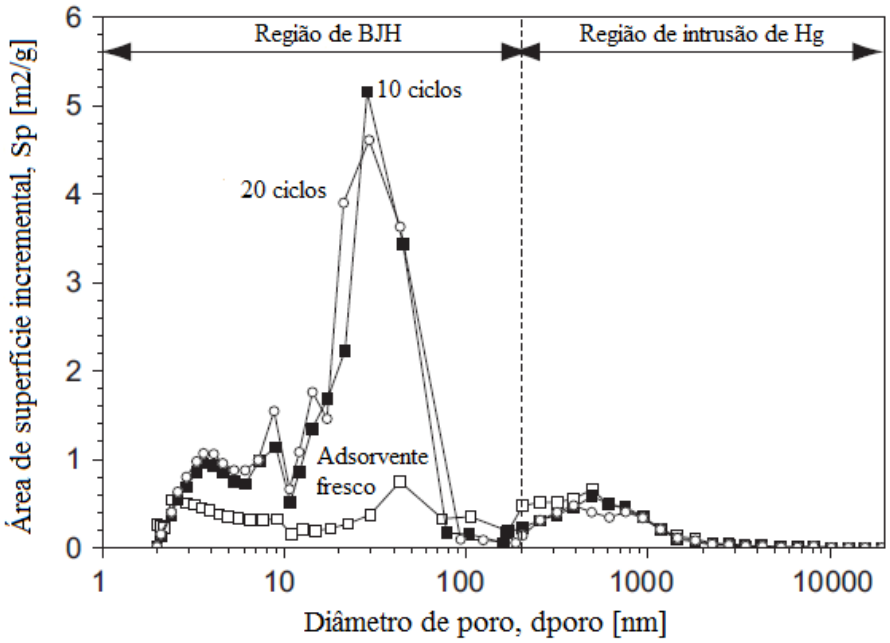

Figura 16 – Área de superfície incremental contra diâmetro de poro. Fonte: Adaptado de Dennis e Pacciani (2009).

A quantidade de CO_2 adsorvida está diretamente relacionada à porosidade do adsorvente. Os poros por sua vez são alterados ao longo dos ciclos de adsorção/dessorção. Materiais adsorventes contendo ligantes inertes ($CaO/Ca_{12}Al_{14}O_{33}$) sofrem aumento de volume de poros quando expostos aos ciclos, o que aumenta a adsorção de CO_2. Porém, os materiais naturais (dolomita) têm o volume de poros reduzidos ao operar em ciclos, porque

sofrem sinterização. O adsorvente $CaO/Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ tem a área superficial aumentada, isso é consequência do aumento do volume de poros durante os ciclos de adsorção/dessorção. Portanto, quanto maior o volume de poros, maior a área superficial e maior a adsorção.

Guo *et al.* (2017) sintetizaram um composto contendo cálcio, zircônio e cério, onde depois de calcinado a 700 °C se transformou em uma mistura de $CaO/Ce_2Zr_2O_7$. Esse composto se mostrou eficiente na captura de CO_2, conseguindo adsorver aproximadamente 0,65 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (14,7 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}). De acordo com os autores a presença do $Ce_2Zr_2O_7$ melhorou o desempenho do adsorvente, porque impediu o crescimento e aglomeração do cristalito de CaO. Além disso, a presença de Ce^{4+} em $Ce_2Zr_2O_7$ pode ter criado vacância de oxigênio, favorecendo a captura do CO_2.

Zhang *et al.* (2014) incorporaram óxido de ítrio (Y_2O_3) em CaO a fim de sintetizar um adsorvente de CO_2. De acordo com os autores, o Y_2O_3 foi disperso homogeneamente sobre o CaO, melhorando a morfologia do material e o desempenho de adsorção. O material com 20% de Y_2O_3 foi capaz de capturar 0,57 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (13 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}).

Kazi *et al.* (2014) investigaram a captura de CO_2 sobre um adsorvente composto de $CaO/Ca_{12}Al_{14}O_{33}$, onde a composição das fases cristalinas foi variada. Os resultados mostraram que a composição de 27/73% em massa de $CaO/Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ adsorveu a maior quantidade de CO_2: 0,21 g_{CO2} g_{ads}^{-1} (4,8 $mmol_{CO2}$ g_{ads}^{-1}). Além disso, a mayenita conferiu estabilidade ao material, evitando a sinterização da fase ativa CaO, proporcionando boa adsorção ao longo dos ciclos de adsorção/dessorção.

A Tabela 4 apresenta um resumo dos resultados apresentados na literatura que realizaram adsorção de CO_2 empregando adsorventes contendo cálcio.

Tabela 4 – Adsorção de CO_2 utilizando adsorventes contendo cálcio.

Referência	Material	Adsorção (mmol g^{-1})	Temperatura de adsorção (°C)
Florin *et al.* (2010)	$Al(NO_3)_3/Ca(OH)_2 – CaO/Al_2O_3$	6,59	650
Filitz *et al.* (2012)	Dolomita $–CaMg(CO_3)_2$	11,59	750
Li *et al.* (2010)	$CaO/MgAl_2O_4$	7,73	650
Broda *et al.* (2012)	$Ca_{12}Al_{14}O_{33}/Ca(OH)_2/CaO$	7,73	
	Calcário Rheinkalk	14,55	
Broda *et al.* (2012)	$CaO-Ca(CH_3COO)_2$	14,09	750
	$CaO-Ca(C_5H_7O_2)_2$	11,82	
	$CaO-Ca(NO_3)_2$	1,14	
	Calcário Havelock	12,27	
Dennis e Pacciani (2009)	$CaO/Ca_{12}Al_{14}O_{33}$	4,09	
	Dolomita Steetley	6,82	

2.4.2 Estudo teórico da adsorção de CO_2 sobre adsorvente contendo cálcio

De acordo com Dennis e Pacciani (2009), a carbonatação do CaO ocorre em duas fases, sendo a primeira fase rápida (fase I) e a segunda lenta (fase II). É assumido que quando o produto $CaCO_3$ preenche o volume dos poros pequenos a fase I chega ao fim. O volume interno aos poros pequenos é a única variável para adsorção de CO_2 em um adsorvente. Os autores criaram a hipótese de que a partícula do adsorvente possui grãos microporosos, onde esses grãos têm diâmetro entre 500-1000 nm e poros com diâmetro menor do que 150-200 nm (Figura 17).

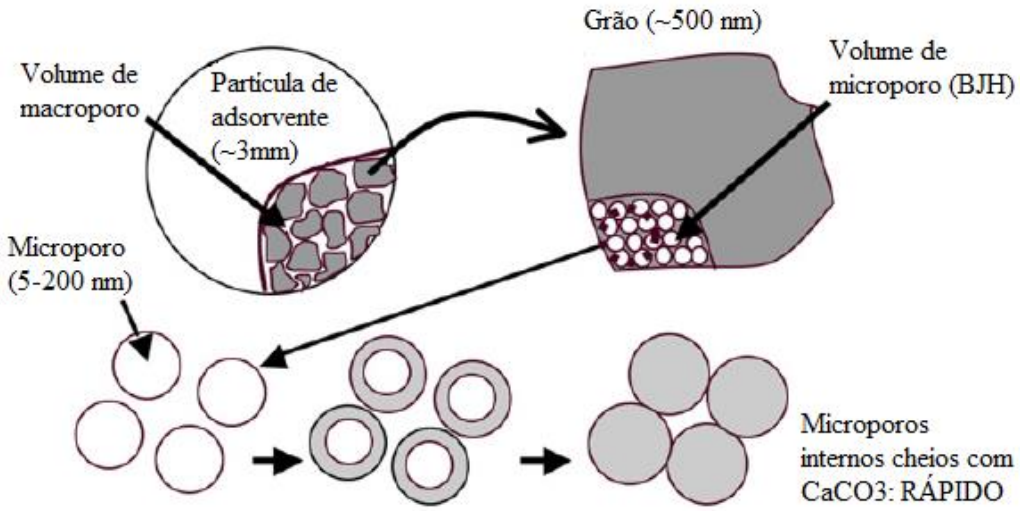

Figura 17 – Deposição de produto durante a fase I da carbonatação do adsorvente. Fonte: Adaptado de Dennis e Pacciani (2009).

Uma vez que os poros internos dos grãos foram completamente preenchidos com $CaCO_3$, o produto começa a ser depositado na região externa do grão, o que faz crescer uma camada de produto rodeando o grão. Assim, a superfície externa do grão do adsorvente (CaO) também é reativa com o CO_2 (Figura 18). A fase II termina quando a reação é cessada (DENNIS e PACCIANI, 2009).

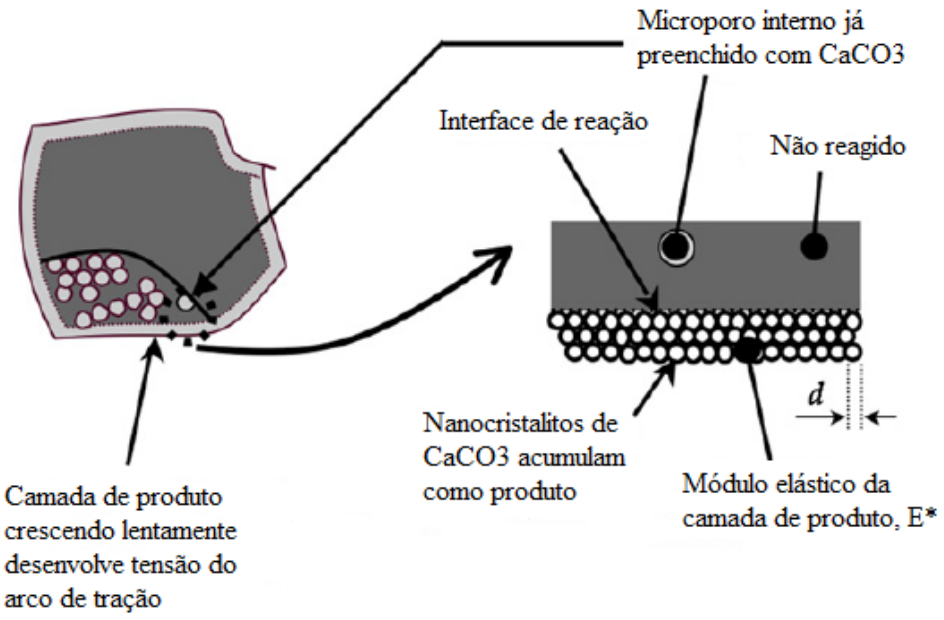

Figura 18 – Deposição de produto durante a fase II da carbonatação do adsorvente. Fonte: Adaptado de Dennis e Pacciani (2009).

Para modelar a taxa de reação entre o CO_2 e a superfície do adsorvente, Dennis e Pacciani (2009) assumiram que a concentração do CO_2 no gás externo à partícula de adsorvente é aproximadamente igual à concentração do gás no interior dos macroporos da partícula. Além disso, também é assumido que o diâmetro da partícula utilizada para adsorção de CO_2 é aproximadamente 1 mm. O poro possui comprimento uniforme, formato cilíndrico e tamanho com distribuição discreta, apresentando uma determinada área específica, que pode ser determinada pelas técnicas de porosimetria de mercúrio ou adsorção de nitrogênio. Assim, a taxa de adsorção de CO_2 pode ser encontrada em todos os poros da partícula. Entretanto, a concentração de CaO por unidade de área é reduzida, porque o adsorvente é uma mistura de $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ não reativa e CaO reativo. Assumiu-se que a taxa de reação de carbonatação foi

governada pela taxa de reação no limite entre o poro de CaO e a camada de produto ($CaCO_3$) e a difusividade do CO_2 passando pela camada de produto até chegar no limite $CaCO_3$/CaO.

Em uma situação hipotética, o adsorvente sólido contendo cálcio (CaO) possui grãos grandes com poros pequenos e esses grãos possuem entre si espaços chamados de volume de macroporo. Sendo que os poros pequenos detêm a maior parte da área específica do adsorvente. Assim, os poros grandes contribuem muito pouco com a taxa de reação. Portanto, os eventos que ocorrem nos poros pequenos dominam a taxa de reação (DENNIS e PACCIANI, 2009).

Segundo Dennis e Pacciani (2009), a camada de produto ($CaCO_3$) é formada a partir da reação de carbonatação do CaO e o CO_2. Quando a espessura da camada atinge um valor crítico ocorre uma grande diminuição da taxa de reação. Isso indica que o produto preencheu totalmente os poros pequenos e a fase rápida da reação termina. Depois disso, a reação acontece de forma lenta com a difusão do CO_2, pela camada de produto, dominando a reação. Na fase lenta da reação o produto se forma nas paredes dos poros grandes. De acordo com os autores, para encontrar a taxa de reação correta é preciso que a reação aconteça em poros menores do que 150 nm. Já os poros grandes não afetam a taxa global de reação.

O volume molar do reagente (CaO) é muito menor do que o produto ($CaCO_3$). Assim, na primeira camada de produto formada no interior dos poros existe uma tensão muito grande e irreal, pois sobre essa camada se formam mais camadas de produto. Isso pode ser considerado mesmo se a conversão de reagente for pequena. Outra maneira pela qual o produto pode aderir à superfície do adsorvente é na forma de ilhas ou pequenos *clusters*, onde às vezes também pode coalescer em um filme policristalino fino (DENNIS e PACCIANI, 2009).

O CO_2 é adsorvido sobre a superfície do CaO, essa reação é chamada de carbonatação. Primeiro os microporos são preenchidos com $CaCO_3$ rapidamente. Uma possível explicação para isso é a grande área superficial no interior dos poros pequenos, que disponibiliza uma região concentrada em sítios básicos, o que acelera a reação. Em uma segunda etapa o $CaCO_3$ é depositado nos macroporos, ela é lenta possivelmente porque a área de superfície nesses poros é menor e a disponibilidade de sítios básicos é baixa.

2.4.3 Efeito da temperatura de calcinação

A Tabela 5 analisa os resultados de Broda *et al.* (2012a) para a capacidade de adsorção de CO_2 realizada em TG após dez ciclos de carbonatação/calcinação, avaliando o desempenho dos adsorventes em duas condições experimentais: condição 1 – atmosfera com 20% em volume de CO_2 e carbonatação/calcinação a 750 °C e condição 2 – atmosfera com 20% em volume de CO_2 e carbonatação/calcinação a 650/900 °C. Além disso, os autores também analisaram a adsorção em LF após 30 ciclos nas condições 3 – atmosfera com 20% em volume de CO_2 e carbonatação/calcinação a 750 °Ce condição 4 – atmosfera com 50% em volume de CO_2 e carbonatação/calcinação a 750 °C. Para os experimentos realizados em TG ficou claro que quando o adsorvente é calcinado a 900 °C a capacidade de adsorção é menor, pois ocorre a sinterização do material, prejudicando a adsorção de CO_2. Já os experimentos em LF indicam que com 50% em volume de CO_2 a adsorção é favorecida, porque existe maior concentração de CO_2.

Tabela 5 – Comparação das diferentes condições de adsorção, segundo Broda *et al.* (2012a).

	TG (g_{CO2} g_{ads}^{-1})		LF (g_{CO2} g_{ads}^{-1})	
Adsorvente	Condição 1	Condição 2	Condição 3	Condição 4
Ca:Al 90:10	0,49	0,28	0,25	0,31
Ca:Al 80:20	0,34	0,23	0,23	0,30
Ca:Al 50:50	0,02	0,03	0,04	0,04
Calcário Rheinkalk	0,30	0,16	0,14	0,19

A concentração de CaO e CO_2 e a temperatura de adsorção e calcinação influenciam na adsorção de CO_2. A adsorção é favorecida quando a concentração do adsorvente e adsorvato aumentam, a temperatura de adsorção aumenta e temperatura de calcinação diminui. O aumento da concentração de CaO disponibiliza maior quantidade de fase ativa. O aumento da concentração de CO_2 proporciona maior quantidade de adsorvato a ser capturado. Maiores temperaturas de adsorção aumentam a energia cinética do CO_2 favorecendo os choques/interação entre adsorvente/adsorvato. Já a sinterização do adsorvente é evitada em menores temperaturas de calcinação.

Li *et al.* (2006) investigaram as fases intermediárias formadas após a calcinação do adsorvente contendo cálcio, sendo a fase principal o CaO. A calcinação entre 800-1000 °C forma mayenita ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$) como fase intermediária. Em temperaturas maiores do que

1000 °C começa a surgir a fase $Ca_3Al_2O_6$ e desaparecer a mayenita. Em 1200 e 1300 °C somente $Ca_3Al_2O_6$ se encontra presente como intermediário.

Conforme os resultados de Li *et al.* (2006), o aumento da temperatura de calcinação promove a redução da capacidade de adsorção de CO_2 do adsorvente contendo cálcio. A adsorção para as amostras calcinadas em 1100, 1200 e 1300 °C (0,30, 0,20 e 0,14 g_{CO2} g_{ads}^{-1}) foi bem menor do que aquelas calcinadas em 900 e 1000 °C (0,50 e 0,47 g_{CO2} g_{ads}^{-1}). O aumento da temperatura de calcinação promove a redução da área específica do adsorvente, porque o material é sinterizado. A redução da adsorção de CO_2 para as amostras calcinadas a 1100, 1200 e 1300 °C pode ter ocorrido devido a drástica sinterização dos materiais e/ou a redução da formação de CaO, uma vez que nessas temperaturas é formado $Ca_3Al_2O_6$.

A porosidade e a área específica são parâmetros cruciais para a reação do CaO com o CO_2 em um adsorvente contendo cálcio. Sendo assim, altas temperaturas de calcinação provocam a sinterização do CaO, reduzindo tais parâmetros, provocando a diminuição da capacidade de adsorção do adsorvente (LI *et al.*, 2006).

Segundo Li *et al.* (2006), a mayenita presente no adsorvente $CaO/Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ funciona como um ligante inerte. A mayenita não reage com o CO_2 e se encontra uniformemente distribuída entre os cristais de CaO, mas por ser mais estável do que o CaO a mayenita confere estabilidade ao adsorvente durante os ciclos de carbonatação-calcinação. Assim, durante a calcinação, a sinterização do CaO é evitada. A $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ é formada através de uma reação exotérmica entre Al_2O_3 e CaO a partir de 800 °C. Quando as partículas amorfas de alumina entram em contato com agregados pequenos de CaO acontece a primeira formação de $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$. A mayenita formada funciona como um ligante no adsorvente CaO/ $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$, mas durante os ciclos de carbonatação-calcinação a mayenita é inerte, onde somente o CaO reage com o CO_2. Durante a calcinação a mayenita, que se encontra distribuída de forma uniforme entre os micrograõs de CaO, atrasa a sinterização do CaO. Isso proporciona ao adsorvente capacidade de adsorção de CO_2 elevada e estável.

3 Materiais e Métodos

Nesse capítulo, são descritos os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento dos experimentos. Na síntese das hidrocalumitas são mostrados os reagentes e as etapas do procedimento de síntese; já a caracterização dos adsorventes descreve as técnicas utilizadas, bem como a metodologia. Na avaliação dos adsorventes são apresentadas as etapas do procedimento de adsorção. Para a determinação das isotermas de adsorção, são apresentadas as equações utilizadas na estimação dos parâmetros e cálculos para encontrar a variação da energia livre de Gibbs.

3.1 Síntese da hidrocalumita (HC)

A preparação da HC foi realizada a partir da coprecipitação de cloretos metálicos de Ca e Al com hidróxido de sódio em uma solução de água e etanol na razão volumétrica de H_2O/EtOH igual a 2/3, semelhante ao estudo desenvolvido por Guo e Tian (2013). O adsorvente sintetizado possui razão molar Ca/Al igual a 2.

3.1.1 Reagentes

- Cloreto de cálcio anidro granular ≤ 7,0 mm – $CaCl_2$ (P. M. = 110,98 u. m. a.) – da Sigma-Aldrich Brasil Ltda, com teor de 93,0%;
- Cloreto de alumínio hexahidratado puríssimo – $AlCl_3.6H_2O$ (P. M. = 241,43 u. m. a.) – da Vetec Química Fina Ltda/RJ, com teor de 99,5%;
- Álcool etílico PA absoluto – C_2H_5OH (P. M. = 46,07 u. m. a.) – da Proquimios Comércio e Indústria Ltda, com teor de 99,5%;
- Hidróxido de sódio P. A. micropérolas – NaOH (P. M. = 40 u. m. a.) – da Vetec Química Fina Ltda/RJ, com dosagem mínima de 99%.

3.1.2 Procedimento Experimental

Foram preparadas três soluções, uma denominada de solução A, contendo os cloretos metálicos, a segunda de solução B, contendo o hidróxido de sódio e a terceira de solução C contendo água e etanol; a soma da concentração molar dos cátions Ca^{2+} e Al^{3+} é igual a 1 mol L^{-1}. A concentração das soluções é mostrada na Tabela 6. A precipitação ocorreu com o

auxílio de uma bomba peristáltica, onde 100 mL da solução A e 100 mL da solução B gotejaram simultaneamente a uma vazão de 1 mL min^{-1} sobre 100 mL da solução C em um reator de Teflon, com agitação mecânica. Após o fim do bombeamento das soluções A e B, o gel formado no reator se manteve em agitação por mais 1 h para completar a precipitação. A suspensão formada envelheceu em estufa a 35, 65 ou 95 °C durante 9, 18 ou 36 h. Em seguida, a suspensão foi filtrada a vácuo e lavada com água deionizada (90 °C) até pH neutro. Por fim, a HC foi seca em estufa a 100 °C por 18 h, e após a secagem foi macerada e calcinada. A calcinação foi realizada a 600, 700 ou 800 °C por 2 h, com vazão de ar de 60 mL min^{-1}.

A nomenclatura das amostras não calcinadas contém o tempo e a temperatura de envelhecimento, por exemplo, a amostra nomeada como HC9H35G indica que a hidrocalumita foi envelhecida por 9 h e em 35 °C. HC18H65G indica que a hidrocalumita foi envelhecida por 18 h e em 65 °C e assim por diante. Analogamente, as hidrocalumitas calcinadas contêm a temperatura de calcinação, o tempo e a temperatura de envelhecimento, por exemplo, a amostra HC6C9H35G indica que a amostra foi calcinada a 600 °C e envelhecida por 9 h e em 35 °C. HC7C18H65G indica hidrocalumita calcinada a 700 °C e envelhecida por 18 h e em 65 °C e assim por diante. O símbolo HC significa hidrocalumita, C temperatura de calcinação, H tempo de envelhecimento em horas e G temperatura de envelhecimento em graus Celsius.

Tabela 6 – Concentração dos reagentes usados na síntese da HC.

Reagentes (mol L^{-1})		
$CaCl_2$	$AlCl_3.6H_2O$	NaOH
0,67	0,33	2,00

A Figura 19 apresenta o fluxograma da metodologia utilizada na síntese da HC.

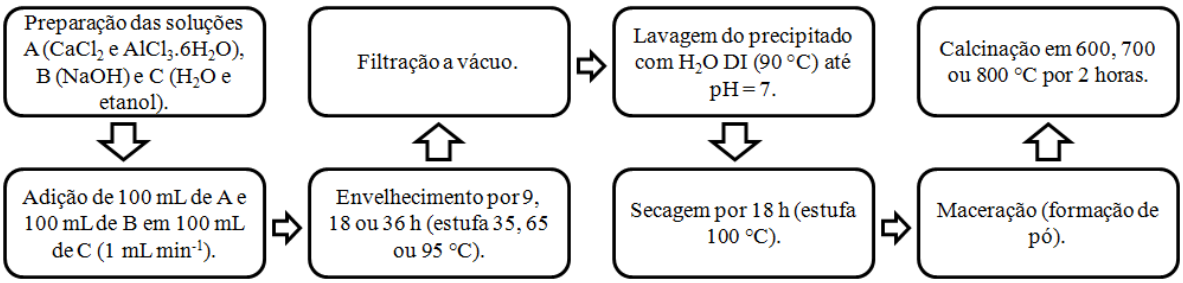

Figura 19 – Fluxograma para síntese da HC.

3.2 Caracterização dos adsorventes

A caracterização dos adsorventes permitiu analisar a composição química, a fase cristalina formada, as propriedades texturais, as espécies que foram decompostas da estrutura a partir do tratamento térmico e a química de superfície que consiste na identificação de sítios básicos.

3.2.1 Fluorescência de raios X (FRX)

Essa técnica foi utilizada para a determinação da composição química elementar e identificação de possíveis contaminantes. As medidas de FRX foram realizadas em um equipamento Rigaku, modelo Primini.

3.2.2 Difração de raios X (DRX)

A análise de DRX identificou as fases cristalinas dos materiais. Medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro da marca Rigaku modelo Miniflex II com monocromador e radiação de CuKα (30 kV e 15 mA). A análise foi realizada entre dois limites de ângulos, o ângulo inferior foi de 5° e o superior de 90° com passo de 0,05°. Os dados foram adquiridos em um intervalo de 2 segundos. A caracterização das fases foi realizada através do programa de computador *Jade 5* XRD *Pattern Processing & Identification*. O diâmetro médio dos cristalitos foi calculado utilizando a Equação de Scherrer (Equação 11).

$$L = \frac{0{,}89\lambda}{\beta(\theta)\cos\theta} \qquad (11)$$

Onde β(θ) é o *full width of half maximum* (fwhm), θ o ângulo de Bragg, λ o comprimento de onda da radiação e L o tamanho de cristalito.

Onde: D é o diâmetro médio dos cristalitos, K a constante que depende da forma das partículas (esfera = 0,94), λ o comprimento de onda da radiação eletromagnética, θ o ângulo de difração e β (2θ) a largura na metade da altura do pico de difração.

As amostras foram peneiradas em peneira de mesh 120, o retido foi macerado em gral e pistilo de ágata e novamente peneirado. Esse procedimento foi repetido até que toda a

amostra passe pela peneira. Em seguida a amostra foi colocada, com auxílio de pincel, em porta amostra de vidro e depois levado ao aparelho de DRX, onde a análise foi realizada.

3.2.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em um espectrofotômetro da Shimadzu modelo IRPrestige-21. Os espectros foram adquiridos a partir da análise de pastilha de HC/KBr na razão mássica de 3:97 previamente secas em estufa a 100 °C. As medidas foram realizadas em um intervalo de número de onda de 400-4000 cm^{-1}.

3.2.4 Fisissorção de N_2

Essa técnica utilizou os métodos de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Barret, Joyner e Hallenda (BJH), onde foram investigadas as características texturais das amostras sintetizadas (área específica, tamanho médio de poros e distribuição de tamanho de poros). Medidas de fisissorção de N_2 foram realizadas no equipamento Micromeritics da marca TriStar II modelo 3020.

Para modelar uma equação que fosse capaz de calcular a área específica, Brunauer, Emmett e Teller consideraram que as camadas sobrepostas a primeira apresentam as mesmas condições de adsorção, energia de adsorção e condensação, e a espessura da multicamada é infinita quando a pressão parcial do gás é igual à pressão de vapor de saturação do adsorbato ($P=P_0$) (AMGARTEN, 2006). Dessa forma, a equação de BET é descrita pela Equação 12 (SANTANA *et al.*, 2012).

$$\frac{P}{X(P_0-P)}=\frac{1}{X_mC}+\frac{C-1}{X_mC}\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (12)$$

Onde X é a quantidade adsorvida do gás, X_m quantidade adsorvida de gás na monocamada e C é uma constante que está relacionada à energia de interação entre adsorvente e adsorbato.

Um sólido poroso apresenta superfície interna e externa, então a área específica é a soma da área externa com a interna, onde a área interna é a superfície dos poros e representa mais de 97% do total da área. A Equação 13 mostra a equação de área de superfície (AMGARTEN, 2006).

$$A_{BET} = X_m a_m N \quad (13)$$

Onde X_m (mol m^{-2}) representa a quantidade de gás que foi adsorvida na monocamada, a_m representa a área que uma molécula de nitrogênio ocupa (0,162 nm^2) e N é o número de Avogadro que corresponde a 6,02 x 10^{23} moléculas mol^{-1}.

O método BJH é normalmente utilizado para a obtenção da distribuição de tamanho de poro, onde a condensação capilar é tomada como base para o modelo. A equação referente ao método BJH é mostrada na Equação 14 (SANTANA *et al.*, 2012).

$$\Delta V_i^x = \frac{r_i^2}{\left(r_{T_i}+\Delta t_i\right)^2}\left(\Delta V_i - \Delta t_i \sum_{j=1}^{j=i-1} \frac{r_j - t_j}{\overline{r_j}} \Delta S_j^x\right) \quad (14)$$

Onde ΔV_i^x é o volume de mesoporos vazios, ΔV_i volume do líquido adsorvido, r_i raio médio do poro vazio na dessorção, r_j raio médio do poro vazio na adsorção, r_{Ti} média Kelvin no centro do raio vazio na dessorção, Δt_i e t_j espessura da camada adsorvida restante no poro e S_j^x área superficial do poro vazio na dessorção.

3.2.4.1 Procedimento experimental

Antes do início da análise textural, 300 miligramas de amostra foram colocadas em tubo próprio para análise (tubo de vidro com massa conhecida), onde foram secas sob vácuo a temperatura desejada. As temperaturas de secagem foram de 150 °C para as amostras não calcinadas e 300 °C para as amostras calcinadas em 600, 700 e 800 °C, sendo que o tempo de secagem foi de 24 h. A amostra não calcinada foi seca a 150 °C para não perder a estrutura em camadas, temperaturas superiores poderiam destruir sua estrutura. O tubo de análise com amostra foi resfriado até a temperatura ambiente e em seguida a massa foi medida, então a análise foi iniciada. O gás de análise foi o nitrogênio a -196 °C. Para a construção da isoterma de adsorção a pressão parcial do nitrogênio foi variada. Através dos métodos de BET e BJH foram calculadas a área específica e o volume específico dos poros.

3.2.5 Análise termogravimétrica acoplada ao espectrômetro de massas (TG-MS)

A análise de TG-MS foi realizada em instrumento de análise termogravimétrica SDT Q600 (TA Instruments) acoplado a um espectrômetro de massas PrismaPlus (Pfeiffer). A massa de amostra utilizada foi de 6 mg, e foi aquecida até 1200 °C com taxa de 20 °C min^{-1} em fluxo de nitrogênio de 100 mL min^{-1}. Depois de atingida a temperatura, a amostra permaneceu por 15 minutos a temperatura constante. As razões m/e = 18, 44 e 71,

correspondente a H_2O, CO_2 e Cl_2 respectivamente, foram monitoradas. O calor de decomposição foi calculado usando o software TA Universal Analysis.

Inicialmente, o equipamento foi calibrado com nitrogênio de acordo com o protocolo de calibração, com vazão de 100 mL min^{-1}. Em seguida, um cadinho de alumina foi colocado na plataforma termogravimétrica a fim de "tarar" a massa da porta-amostra, depois 6 mg da amostra foi colocada no cadinho e iniciou-se a análise. Esse experimento fornece resultados quantitativos que permite analisar a variação de massa em função da temperatura, a partir disso os intervalos de temperatura aonde as espécies químicas são decompostas puderam ser estudados. A limpeza do cadinho foi feita mergulhando o mesmo em solução de ácido nítrico por 1 h e lavando com água destilada. Após a limpeza o cadinho, é guardado na estufa aquecida a 100 °C.

O mesmo procedimento foi realizado sob fluxo de 150 mL min^{-1} de uma mistura $CO_2/He/N_2$ com composição de 3,33% de CO_2, com a finalidade de descobrir o intervalo de temperatura onde a amostra fosse capaz de adsorver CO_2. Nesse experimento não foi utilizado o espectrômetro de massas.

3.2.6 Dessorção de CO_2 a temperatura programada (TPD-CO_2)

A análise de TPD-CO_2 permitiu determinar a quantidade e a natureza dos sítios básicos da HC, onde esses sítios são os responsáveis pela adsorção do CO_2. Medidas de TPD-CO_2 foram realizadas em equipamento convencional acoplado a um espectrômetro de massas PrismaPlus (Pfeiffer). Esse tipo de análise consiste basicamente em adsorver CO_2 e depois aquecer a amostra, a temperatura programada, a fim de dessorver o CO_2.

Inicialmente, 130 mg da amostra calcinada foi pesada e colocada no reator de quartzo preparado com lã de quartzo. Em seguida, o reator carregado foi acoplado na unidade de TPD-CO_2, mediu-se vazão de 30 mL min^{-1} de hélio e iniciou-se o tratamento térmico *in situ* na temperatura de calcinação. O tratamento consistiu em duas etapas: rampa de aquecimento a 10 °C min^{-1} até a temperatura de calcinação e isoterma por 1 h. Terminado o tratamento térmico, o reator resfriou até a temperatura ambiente. Toda a análise de TPD-CO_2 foi realizada com 40 mL min^{-1} tanto da mistura de 10% CO_2/He quanto de hélio.

A análise foi constituída de sete etapas:

1. Tratamento térmico *in situ* em 600, 700 ou 800 °C (amostras calcinadas);

2. Adsorção de CO_2: fluxo da mistura de 10% CO_2/He pelo leito do adsorvente com tempo de adsorção de 30 min em temperatura ambiente;
3. Remoção de CO_2 fisissorvido: fluxo de He pelo leito do adsorvente com tempo de dessorção de 1 h em temperatura ambiente;
4. Primeira estabilização da linha de base: a partir dessa etapa até a etapa 5 o reator ficou isolado com atmosfera inerte (by pass), a estabilização foi processada com fluxo de He por um período de 1 h;
5. Degrau de CO_2: a mistura de 10% CO_2/He fluiu por 15 min;
6. Segunda estabilização da linha de base: essa etapa foi idêntica a etapa 3;
7. Dessorção de CO_2: nessa etapa He voltou a fluir pelo leito do adsorvente e o reator foi aquecido até 1000 °C com taxa de 20 °C min^{-1}. Ao atingir 1000 °C, a amostra permaneceu nessa temperatura por mais 15 min, a fim de confirmar que todo CO_2 foi dessorvido.

Para limpeza do reator, este foi preenchido com solução de ácido nítrico, depois de 1 h lavado com detergente, água corrente, água destilada e seco na estufa a 100 °C.

3.3 Avaliação dos adsorventes na captura de CO_2

Os ensaios de adsorção de CO_2 foram realizados em instrumento de análise termogravimétrica TA SDT Q600. A avaliação das HCs é feita através de duas adsorções em sequência, calculando-se a fração de adsorção reversível e o calor liberado durante a adsorção.

Inicialmente, o equipamento foi calibrado com nitrogênio de acordo com o protocolo de calibração, com vazão de 100 mL min^{-1}. Em seguida, um cadinho de alumina foi colocado na plataforma termogravimétrica a fim de "tarar" a massa da porta-amostra, depois 3 mg da amostra calcinada foi colocada no cadinho e iniciou-se a análise. Primeiramente foi realizado um tratamento térmico *in situ* para a remoção de água de hidratação e possíveis moléculas de CO_2 adsorvidas da atmosfera; essa etapa consiste em aquecer a amostra até a temperatura de calcinação e mantê-la por 1 h nessa temperatura. Depois a amostra foi resfriada à temperatura de adsorção (400, 500 ou 600 °C), onde a adsorção de CO_2 foi processada.

Após a adsorção, realizou-se uma etapa de dessorção que consiste na elevação da temperatura para 600 °C; terminada a dessorção, a amostra foi resfriada novamente até a

temperatura de adsorção, onde uma segunda adsorção foi realizada. Nitrogênio fluiu na vazão de 100 mL min^{-1} em todas as etapas do experimento. Nas etapas de adsorção 50 mL min^{-1} de uma mistura de CO_2/He com teor de 10% de CO_2 foi adicionado à corrente de nitrogênio. A taxa de aquecimento e resfriamento foi de 20 °C min^{-1}. A Figura 20 representa as etapas do experimento de adsorção.

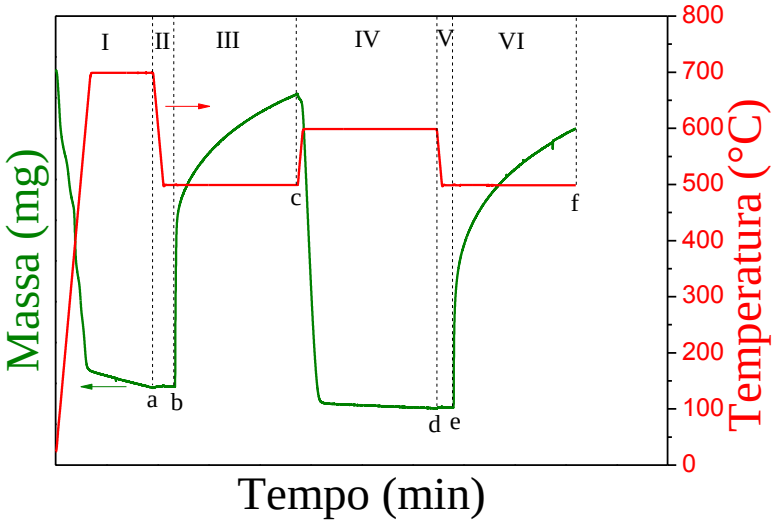

Figura 20 – Gráfico representativo das etapas do experimento de adsorção/dessorção.

As etapas descritas na Figura 20 são:

I. Tratamento térmico *in situ* em 600, 700 ou 800 °C;
II. Resfriamento à temperatura de adsorção (400, 500 ou 600 °C);
III. Primeira adsorção de CO_2 (2 h);
IV. Dessorção (2 h);
V. Resfriamento à temperatura de adsorção (400, 500 ou 600 °C);
VI. Segunda adsorção de CO_2 (2 h).

A capacidade de adsorção de CO_2 na primeira etapa de adsorção (Ad_1) foi calculada pela Equação 15, onde a é a massa do adsorvente após o tratamento térmico (mg), b e c é a massa inicial e final do adsorvente na primeira etapa de adsorção (mg) e MM é a massa molecular de CO_2 (44 g CO_2 mol^{-1}). A diferença entre c e b representa a massa de CO_2 adsorvida na primeira adsorção.

$$Ad_1\left(\frac{\text{mmol } CO_2}{g_{ads}}\right)=\frac{c\text{-}b}{a\times MM}\times 1000 \qquad (15)$$

A capacidade de adsorção de CO_2 na segunda etapa de adsorção (Ad_2) foi calculada pela Equação 16, onde e e f são a massa inicial e final do adsorvente na segunda etapa de adsorção (mg). A diferença entre f e e representa a massa de CO_2 adsorvida na segunda adsorção.

$$Ad_2\left(\frac{\text{mmol } CO_2}{g_{ads}}\right)=\frac{f\text{-}e}{a\times MM}\times 1000 \quad (16)$$

A adsorção de CO_2 irreversível foi calculada pela diferença entre a primeira adsorção e a segunda adsorção, como mostrado na Equação 17.

$$Ad_{irreversível} = Ad_1\text{-}Ad_2 \quad (17)$$

A fração de adsorção de CO_2 reversível é a porcentagem que a segunda adsorção representa em relação a primeira adsorção (Equação 18).

$$F_{reversível}(\%) = \frac{Ad_2}{Ad_1}\times 100 \quad (18)$$

O calor de adsorção (Q_{ads}) expresso em J g^{-1} foi calculado usando o software TA Universal Analysis. Entretanto, o calor de adsorção foi convertido para calor de adsorção molar ($\overline{Q}_{ads}$) utilizando a Equação 19, sua unidade é o kJ mol^{-1}. A massa molar do CO_2 (MM_{CO2}) é igual a 44 g mol^{-1}.

$$\overline{Q}_{ads} = \frac{Q_{ads}}{1000}\times MM_{CO_2} \quad (19)$$

Devido ao grande número de amostras, não foi possível a realização de tréplicas para todas as amostras. Dessa forma, realizando-se tréplica em apenas uma temperatura de calcinação, pôde-se estimar o erro experimental para as outras amostras de HCs. Tais réplicas permitiram identificar o erro experimental no intervalo de experimentação, assumindo erro constante para toda a região.

Os ciclos de adsorção/dessorção de CO_2 foram realizados de forma semelhante aos experimentos de adsorção de CO_2 descritos anteriormente. Seis ciclos de adsorção/dessorção foram processados. Devido à limitação no tempo de trabalho na realização das análises, as etapas de adsorção e dessorção foram reduzidas para um período de 1 h.

A captura de CO_2 simulando o tratamento do gás natural também foi realizada de maneira semelhante aos experimentos de adsorção de CO_2. As vazões dos gases utilizadas foram 5 mL min^{-1} de N_2, 30 mL min^{-1} de CO_2 e 80 mL min^{-1} de CH_4. A composição do gás de alimentação do equipamento de análise termogravimétrica foi de 4% de N_2, 26% de CO_2 e 70% de CH_4. Essa composição é semelhante à composição do gás natural descrito por Busserolles *et al.* (2018). Para avaliar a seletividade das amostras pelo CO_2 um teste em branco foi realizado utilizando 35 mL min^{-1} de N_2 e 80 mL min^{-1} de CH_4, mantendo a composição de 70% de CH_4 na mistura.

A quantidade de CH_4 adsorvida sobre a amostra foi encontrada a partir do teste em branco, onde subtraindo a capacidade de adsorção total da adsorção encontrada no branco foi possível encontrar a quantidade de CO_2 e CH_4 adsorvida. O cálculo da seletividade foi realizado com base no trabalho de Chen *et al.* (2016), utilizando a Equação 20. O N_2 é o gás inerte de purga do equipamento, esse gás não é adsorvido, portanto ele não foi considerado nos cálculos.

$$S_{CO_2/CH_4} = \frac{x_{CO_2} y_{CH_4}}{x_{CH_4} y_{CO_2}} \qquad (20)$$

Onde $S_{CO2/CH4}$ é a seletividade do CO_2 sobre o CH_4 na mistura CO_2/CH_4, x_{CO2} a fração molar do CO_2 na fase adsorvida, y_{CO2} a fração molar de CO_2 na fase gás, x_{CH4} a fração molar de CH_4 na fase adsorvida e y_{CH4} a fração molar de CH_4 na fase gás.

O procedimento de limpeza do cadinho de alumina foi idêntico ao que foi relatado no tópico 3.2.5.

3.4 Isoterma de adsorção de CO_2

Os experimentos de isoterma de adsorção de CO_2 também foram realizados em equipamento de análise termogravimétrica TA SDT Q600. As diferentes concentrações de CO_2 foram obtidas por diluição da mistura 10% CO_2/He que entra no equipamento. O procedimento experimental foi o mesmo como relatado no tópico 3.3, onde apenas uma etapa de adsorção foi realizada. As temperaturas de adsorção utilizadas foram 400, 500 e 600 °C.

O modelo de isoterma de adsorção utilizado foi o de Langmuir, conforme descrito pelas Equações 21 e 22 (linearizado).

$$q = \frac{q_m k_L C}{1 + k_L C} \quad (21)$$

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m k_L}\frac{1}{C} + \frac{1}{q_m} \quad (22)$$

Onde C é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mol m^{-3}), k_L constante de interação adsorvato/adsorvente ou constante de equilíbrio de Langmuir de adsorção (m^3 mol^{-1}), q_m capacidade máxima de adsorção no equilíbrio (mmol g^{-1}) e q capacidade de adsorção no equilíbrio (mmol g^{-1}).

A concentração de CO_2 (C) foi calculada pela Equação 23, onde a pressão utilizada foi de 1 atm, x_{CO2} é a fração de CO_2 na corrente de gás, o valor da constante dos gases ideais (R) 0,082 atm L mol^{-1} K^{-1} e a temperatura de adsorção (T_{ads} em Kelvin) foi aquela da isoterma de adsorção.

$$C = \frac{p_{atm} x_{CO_2}}{R T_{ads}} \quad (23)$$

A variação da energia livre de Gibbs molar ($\Delta\overline{G}_{ads}$) pode ser calculada pela Equação 24, cuja unidade é expressa por kJ mol^{-1}.

$$\Delta\overline{G}_{ads} = -8.314 T_{ads} \ln k_a \quad (24)$$

A constante de equilíbrio de adsorção (k_a), um valor adimensional, pode ser calculada pela razão entre a fração de recobrimento no equilíbrio (θ_{eq}) e a fração da superfície que não está coberta pelo CO_2 (1 - θ_{eq}) multiplicado pelo inverso da atividade no equilíbrio (a_{eq}), Equação 25.

$$k_a = \frac{\theta_{eq}}{(1 - \theta_{eq}) a_{eq}} \quad (25)$$

A fração de recobrimento no equilíbrio (θ_{eq}) foi calculada pela razão entre a capacidade de adsorção (q) e capacidade máxima de adsorção (q_m) (Equação 26). A atividade no equilíbrio (a_{eq}) pode ser calculada multiplicando o coeficiente de atividade no equilíbrio (para gás ideal é igual a 1) pela razão entre a concentração molar de CO_2 no equilíbrio (C_{eq}) e

a concentração molar da solução de referência padrão (C_s) (Equação 27). Ambas as concentrações apresentam unidade mol m^{-3}.

$$\theta_{eq} = \frac{q}{q_m} \quad (26)$$

$$a_{eq} = \gamma_{eq} \frac{C_{eq}}{C_s} \quad (27)$$

Segundo Liu *et al.* (2009), a concentração molar da solução de referência padrão (C_s) é igual a 1000 mol m^{-3}. Então, a_{eq} pode ser calculada pela Equação 28.

$$a_{eq} = \frac{\gamma_{eq} C_{eq}}{1000} \quad (28)$$

Substituindo a Equação 28 na Equação 25 é obtida a Equação 29. Isolando k_L na Equação 21 é obtida a Equação 30.

$$k_a = \frac{1000\ \theta_{eq}}{(1-\theta_{eq})\gamma_{eq} C_{eq}} \quad (29)$$

$$k_L = \frac{\theta_{eq}}{(1-\theta_{eq})C_{eq}} \quad (30)$$

Analisando as Equação 29 e 30 é possível concluir que k_a pode ser calculado pela Equação 31. Subistituindo a Equação 31 na Equação 24 e assumindo γ_{eq} igual a 1 (gás ideal) obtemos a Equação 32, que foi usada no cálculo de $\Delta\overline{G}_{ads}$.

$$k_a = \frac{k_L}{\gamma_{eq}} \times 1000 \text{ mol m}^{-3} \quad (31)$$

$$\Delta\overline{G}_{ads} = -8{,}314 T_{ads} \ln(1000\ k_L) \quad (32)$$

A variação de entalpia molar de adsorção ($\Delta\overline{H}_{ads}$) em kJ mol^{-1} e a variação de entropia molar total de adsorção ($\Delta\overline{S}_{ads}^{total}$) em kJ mol^{-1} foram calculadas utilizando a equação de Van't Hoff (Equação 33). Construindo o gráfico de $\ln(k_a)$ x $1/T_{ads}$ é encontrado um modelo linear, onde com o coeficiente angular é possível calcular $\Delta\overline{H}_{ads}$ e com o coeficiente linear calcular

$\Delta\bar{S}_{ads}^{total}$. Foram calculados três valores tanto de $\Delta\bar{H}_{ads}$ quanto de $\Delta\bar{S}_{ads}^{total}$, onde a soma dos três valores representa o valor de $\Delta\bar{H}_{ads}$ e $\Delta\bar{S}_{ads}^{total}$ do processo.

$$\ln(k_a) = -\frac{\Delta\bar{H}_{ads}}{R}\frac{1}{T_{ads}} + \frac{\Delta\bar{S}_{ads}^{total}}{R} \qquad (33)$$

A área ocupada por uma molécula de CO_2 adsorvida sobre a superfície da hidrocalumita ou área de sítio ativo (A) foi calculada pela Equação 34, onde N_A é o número de Avogadro (6,02 x 10^{23} molécula mol^{-1}).

$$A = \frac{1}{N_A q_m} \qquad (34)$$

4 Resultados e Discussão

4.1 Fluorescência de raios X (FRX)

A Tabela 7 apresenta os resultados encontrados pela análise de FRX, onde os valores da razão Ca:Al foram semelhantes ao valor teórico (Ca/Al = 2). Isso destaca a eficiência da metodologia de síntese, pois foi possível garantir a prorporção estequiométrica da hidrocalumita sintetizada.

Tabela 7 – Frações mássicas e molares de Ca, Al e Cl nas hidrocalumitas sintetizadas.

Amostra	Fração mássica (%)			Fração molar (%)			Razão molar
	Ca	Al	Cl	Ca	Al	Cl	Ca/Al
HC9H35G	63,8	19,9	16,3	57,1	26,4	16,5	2,16
HC9H65G	64,2	20,3	15,5	57,4	26,9	15,7	2,13
HC9H95G	64,4	20,6	15,1	57,5	27,3	15,2	2,11
HC18H35G	64,1	20,7	15,2	57,2	27,5	15,3	2,08
HC18H65G	63,6	21,9	14,5	56,5	28,9	14,6	1,96
HC18H95G	64,5	20,2	15,2	57,7	26,9	15,4	2,14
HC36H35G	63,5	21,6	14,9	56,5	28,5	15,0	1,98
HC36H65G	63,4	21,9	14,7	56,3	28,9	14,8	1,95
HC36H95G	63,7	20,4	15,8	56,9	27,1	16,0	2,10

4.2 Difração de Raios X

Os padrões de difração de raios X são apresentados na Figura 21. Hidrocalumita com fórmula química $Ca_4Al_2O_6Cl_2.10H_2O$ (JCPDS 31-0245) foi sintetizada sem formação de fases secundárias. A mistura água/etanol foi a principal responsável por evitar a formação de $CaCO_3$ na amostra, porque a solubilidade de CO_2 é menor na presença do álcool. Além disso, a decomposição de CO_3^{2-} à CO_2 é favorecida em etanol (XU *et al.*, 2011). A presença de picos finos e simétricos mostra que as amostras possuem boa cristalinidade (JIA *et al.*, 2016). Os planos cristalinos característicos das reflexões 11,4°, 22,9°, 23,6°, 31,3° e 39,1° são (002), (004), (112), (020) e ($\bar{3}$16), respectivamente.

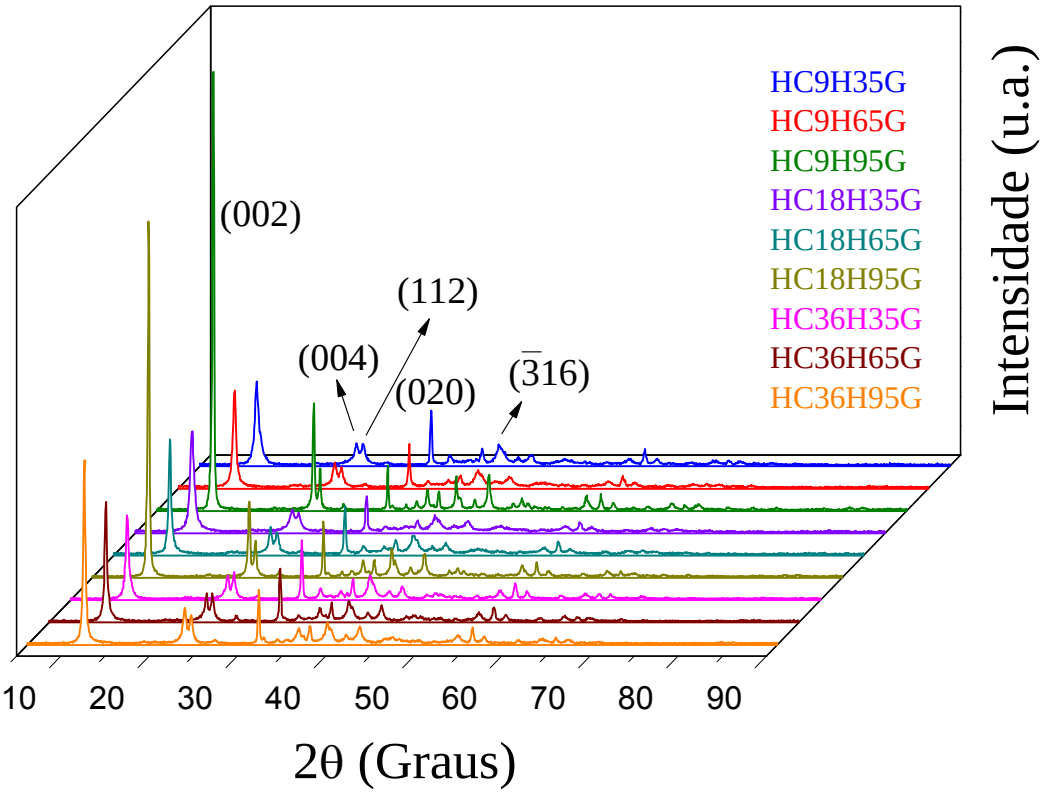

Figura 21 – Difratogramas de raios X das hidrocalumitas ($Ca_4Al_2O_6Cl_2.10H_2O$).

Analisando os picos característicos dos planos (002) e (004), foi constatado que o envelhecimento a 95 °C proporcionou maior cristalinidade às amostras, onde os picos foram mais intensos. Já a intensidade dos picos das amostras envelhecidas a 65 e 35 °C foram semelhantes, com exceção da amostra 36 35 que foi ligeiramente menor. Por outro lado, entre as amostras envelhecidas a 95 °C aquela envelhecida por 9 h apresentou pico de maior intensidade, indicando maior cristalinidade.

A Tabela 8 apresenta os planos cristalográficos e os valores dos ângulos de Bragg (2θ) teórico (JCPDS 31-0245 – base de dados do Centro Internacional para Dados de Difração) e experimental da hidrocalumita. Os valores para as amostras são semelhantes ao valor teórico, evidenciando a formação da estrutura da hidrocalumita, como mostrado na Figura 21.

Tabela 8 – Ângulo de Bragg (2θ) para a hidrocalumita.

Plano cristalográfico			2θ (graus)									
h	k	l	Teórico	HC9H35G	HC9H65G	HC9H95G	HC18H35G	HC18H65G	HC18H95G	HC36H35G	HC36H65G	HC36H95G
0	0	2	11,4	11,4	11,4	11,4	11,4	11,4	11,4	11,4	11,4	11,4
0	0	4	22,9	22,8	22,8	22,8	22,8	22,8	22,8	22,8	22,8	22,8
1	1	2	23,6	23,5	23,5	23,5	23,5	23,5	23,5	23,5	23,6	23,5
0	2	0	31,3	31,2	31,2	31,2	31,2	31,2	31,2	31,2	31,2	31,2
$\bar{1}$	2	2	33,5	33,2	33,2	33,3	33,2	33,2	33,2	33,2	33,2	33,5
$\bar{1}$	1	6	35,7	35,6	35,6	35,6	35,6	35,6	35,6	35,6	35,6	35,8
$\bar{4}$	0	4	37,2	37,0	37,0	37,0	37,0	37,0	36,9	37,0	36,9	37,0
$\bar{3}$	1	6	39,1	38,8	39,1	38,9	39,1	38,8	39,1	38,8	38,8	39,1
$\bar{4}$	0	6	41,3	41,1	41,2	41,0	41,1	41,1	41,1	41,1	41,3	41,2
$\bar{2}$	0	8	42,8	42,5	42,5	42,7	42,5	42,5	42,8	42,5	42,5	42,5
$\bar{1}$	1	8	46,6	46,3	46,3	46,2	46,5	46,3	46,5	46,5	46,5	46,5
$\bar{2}$	2	8	54,0	53,7	53,7	53,8	53,7	53,9	53,9	53,7	53,7	53,7
0	1	9	55,6	55,3	55,3	55,4	55,3	55,3	55,5	55,3	55,6	55,6
$\bar{5}$	1	10	63,7	63,4	63,5	63,5	63,8	63,2	63,4	63,5	63,5	63,5

A hidrocalumita formada tem fórmula química $Ca_4Al_2O_6Cl_2.10H_2O$ com grupo espacial monoclínico P21/c(14) e alto grau de cristalinidade (ZHENG *et al*., 2015; CHEN *et al.*, 2017).

A Tabela 9 lista os parâmetros de rede da célula unitária e a distância interlamelar calculados pelo refinamento dos difratogramas de raios X. De acordo com Barrado *et al.* (2013), o parâmetro de rede *a* tem relação com a substituição isomórfica entre os cátions Al^{3+} e Ca^{2+} e *c* está relacionado com o tamanho e a carga do ânion entre as camadas. O número entre parênteses foi calculado pela Equação 35 e indica a fração da diferença entre o valor teórico e valor calculado. Como observado, esse valor foi bem pequeno, mostrando que o valor calculado é próximo do valor teórico. Também foi observado que o valor dos parâmetros foi semelhante entre as amostras, porque a estequiometria é semelhante.

Tabela 9 – Parâmetros de rede e distância interlamelar.

Amostra	Parâmetro de rede (Å)			Distância interlamelar (Å)
	a	b	c	d
Teórico*	9,853	5,715	16,898	7,771
HC9H35G	9,894(0,42)	5,737(0,38)	16,954(0,33)	7,764(0,09)
HC9H65G	9,893(0,41)	5,743(0,49)	16,966(0,40)	7,807(0,46)
HC9H95G	9,876(0,23)	5,743(0,49)	16,964(0,39)	7,759(0,15)
HC18H35G	9,895(0,43)	5,741(0,45)	16,944(0,27)	7,756(0,19)
HC18H65G	9,920(0,68)	5,741(0,45)	16,956(0,34)	7,796(0,32)
HC18H95G	9,894(0,42)	5,742(0,47)	16,940(0,25)	7,761(0,13)
HC36H35G	9,913(0,61)	5,738(0,40)	16,965(0,40)	7,760(0,14)
HC36H65G	9,876(0,23)	5,741(0,45)	16,939(0,24)	7,744(0,35)
HC36H95G	9,898(0,46)	5,738(0,40)	16,957(0,35)	7,731(0,51)

* Apresentado em JCPDS 31-0245

$$\% = \frac{|\text{teórico - calculado}|}{\text{teórico}} \times 100 \quad (35)$$

A Figura 22 relaciona o tamanho de cristalito com o tempo e a temperatura de envelhecimento. Esse resultado avalia a variação da taxa de crescimento em função das condições de envelhecimento. Segundo Barrado *et al.* (2013), a equação de Scherrer (Equação

11) calcula o tamanho de cristalitos menores do que 500 nm. Dessa forma, os cristalitos com dimensões micrométricas localizados no plano lamelar não são calculados.

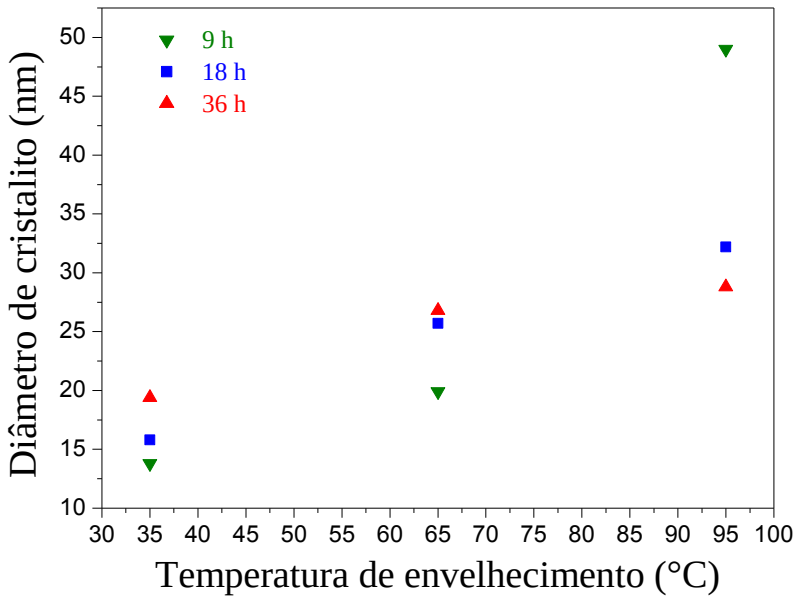

Figura 22 – Diâmetro do cristalito em função da temperatura e tempo de envelhecimento.

A taxa de crescimento dos cristais aumenta com o aumento da temperatura de envelhecimento (Figura 22). A variação da taxa de crescimento é maior no envelhecimento por 9 h (13,8-49,0 nm). Amostras com envelhecimento em 35 e 65 °C mostraram comportamento semelhante, onde o tamanho de cristalito aumentou proporcionalmente ao tempo de envelhecimento. Entretanto, em 95 °C o perfil foi o contrário, o diâmetro aumenta com a redução do tempo de envelhecimento. Sendo assim, é possível supor que os cristalitos das amostras quando mantidos aquecidos a 95 °C por longos períodos sofrem desagregação, causando a redução do diâmetro. Portanto, 95 °C foi a condição crítica na cristalização da hidrocalumita, pois proporcionou maior crescimento dos cristais e alterou drasticamente o tamanho dos cristais comparado a 35 e 65 °C.

O tamanho de cristalito calculado foi semelhante àqueles encontrados por Xu *et al.* (2011) (24-35 nm), Barrado *et al.* (2013) (41-76 nm), Domínguez *et al.* (2011) (44 nm) e Cantú *et al.* (2015) (26 nm), mostrando coerência com a literatura.

As Figuras 23, 24 e 25 mostram os perfis de difração de raios X para as amostras envelhecidas por 9, 18 e 36 h nas três temperaturas de envelhecimento e calcinação. Os perfis de DRX são semelhantes para as três temperaturas de envelhecimento 35, 65 e 95 °C. A calcinação a 600 °C mostra picos de CaO (cal) de baixa intensidade e uma fase próxima de

30° (pico largo) caracterizada como CaO amorfo (ZHENG *et al.*, 2015). As amostras calcinadas a 700 e 800 °C se transformaram em uma mistura de CaO, $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ (mayenita) e CaClOH (hidróxido de cloreto de cálcio) da mesma forma como relatado por Tian e Guo (2014), Molina *et al.* (2010) e Zheng *et al.* (2015), sendo que a intensidade dos picos aumenta com o aumento da temperatura de calcinação, indicando fases mais cristalinas (BARRADO *et al.*, 2015). Pequenos picos de fase desconhecida foram formados em todas as amostras, com exceção das amostras envelhecidas em 18h/65°C e 36h/95°C.

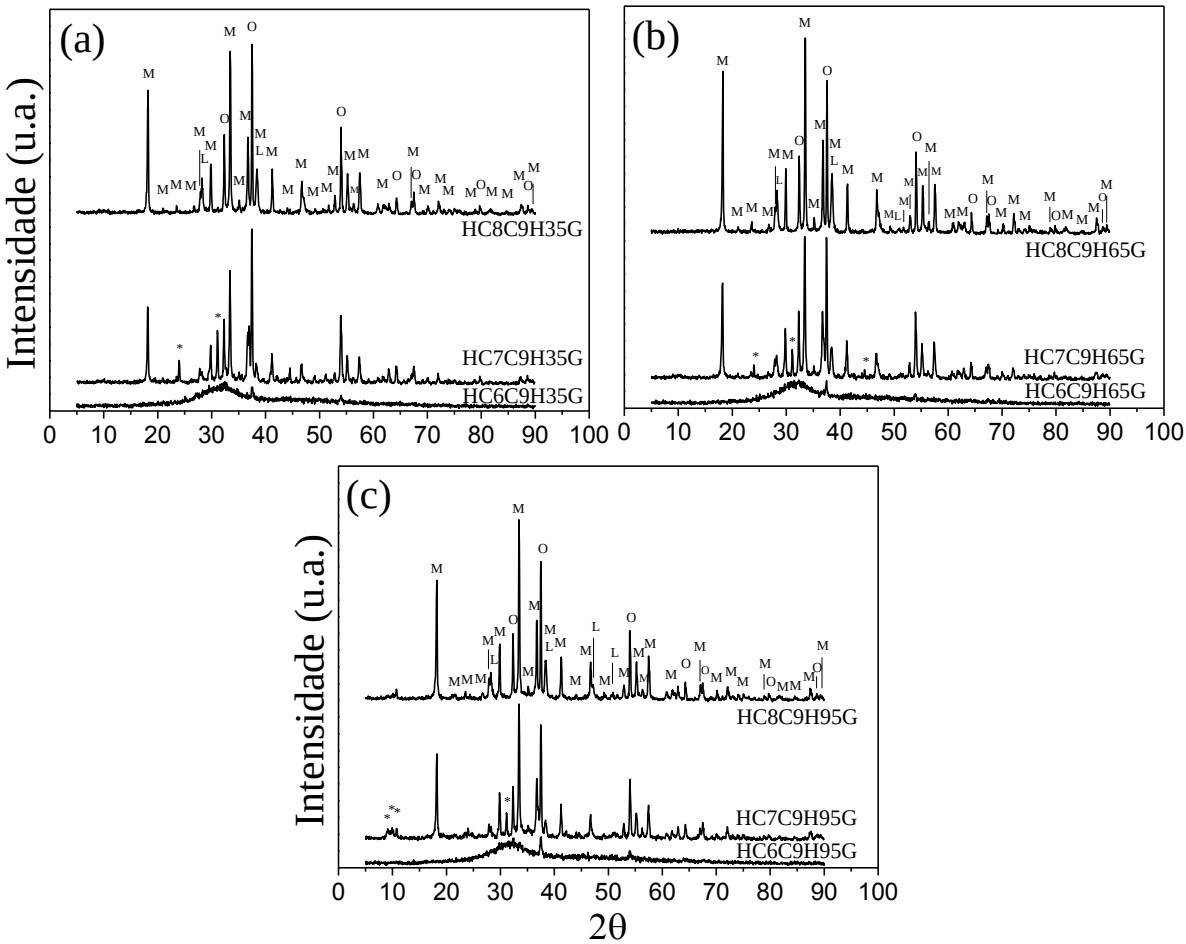

Figura 23 – Perfis de difração de raios X para as amostras envelhecidas por 9 h e calcinadas a 600, 700 e 800 °C. Envelhecimento a (a) 35 °C, (b) 65 °C e (c) 95 °C. M – mayenita ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$), O – cal (CaO), L – hidróxido de cloreto de cálcio (CaClOH) e * - desconhecido.

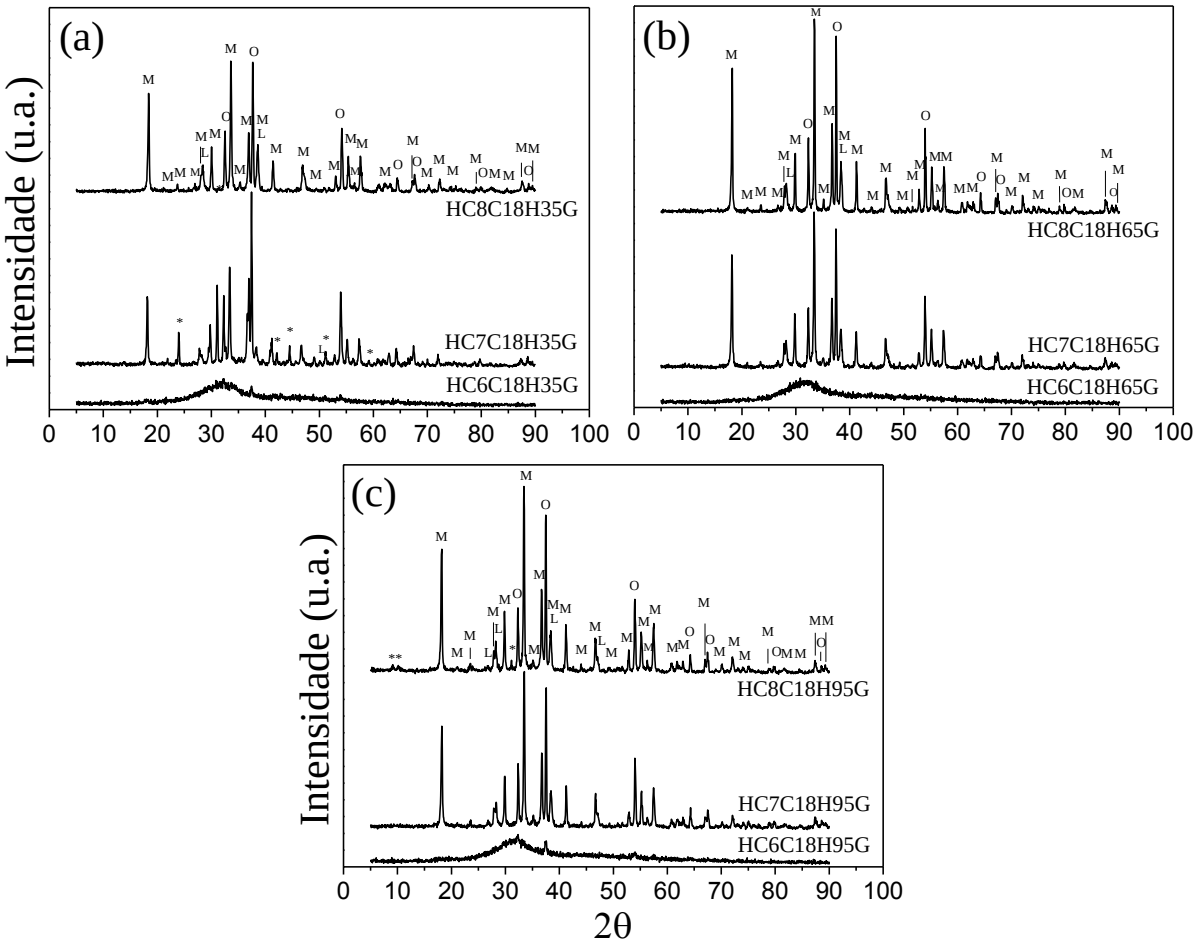

Figura 24 – Perfis de difração de raios X para as amostras envelhecidas por 18 h e calcinadas a 600, 700 e 800 °C. Envelhecimento a (a) 35 °C, (b) 65 °C e (c) 95 °C. M – mayenita ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$), O – cal (CaO), L – hidróxido de cloreto de cálcio (CaClOH) e * - desconhecido.

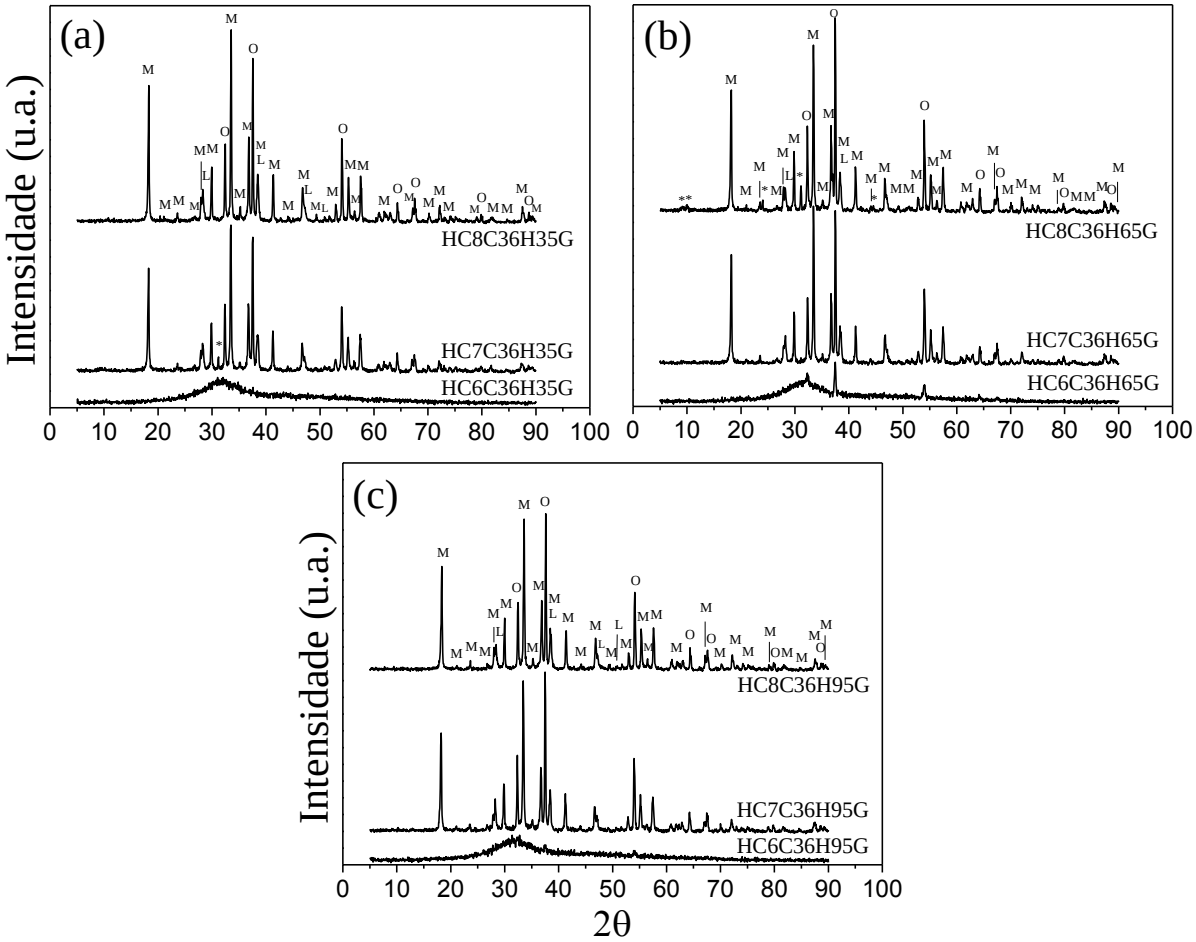

Figura 25 – Perfis de difração de raios X para as amostras envelhecidas por 36 h e calcinadas a 600, 700 e 800 °C. Envelhecimento a (a) 35 °C, (b) 65 °C e (c) 95 °C. M – mayenita ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$), O – cal (CaO), L – hidróxido de cloreto de cálcio (CaClOH) e * - desconhecido.

As Tabelas 10 e 11 apresentam os planos cristalográficos e os valores dos ângulos de Bragg (2θ) teórico (Cal – JCPDS 37-1497 e Mayenita – JCPDS 09-0413) e experimental das hidrocalumitas calcinadas. Os valores para as amostras são semelhantes ao valor teórico, evidenciando a formação da estrutura de cal e mayenita como mostrado nas Figuras 23, 24 e 25.

Tabela 10 – Ângulo de Bragg (2θ) para a CaO. Hidrocalumitas calcinadas a 700 ou 800 °C.

Plano cristalográfico			2θ (graus)									
h	k	l	Teórico	HC9H35G	HC9H65G	HC9H95G	HC18H35G	HC18H65G	HC18H95G	HC36H35G	HC36H65G	HC36H95G
1	1	1	32,2	32,4	32,4	32,2	32,6	32,5	32,4	32,4	32,2	32,4
2	0	0	37,3	37,5	37,5	37,5	37,8	37,5	37,5	37,6	37,5	37,5
2	2	0	53,9	53,9	54,1	53,9	54,1	53,9	53,9	54,1	53,9	54,1
3	1	1	64,2	64,3	64,3	64,3	64,6	64,3	64,3	64,3	64,3	64,3
2	2	2	67,4	67,6	67,6	67,6	67,6	67,4	67,4	67,6	67,4	67,6
4	0	0	79,7	79,7	79,9	79,7	79,9	79,7	79,7	79,9	79,9	79,9
3	3	1	88,5	88,7	88,7	88,7	88,6	88,7	88,5	88,7	88,5	88,6

Tabela 11 – Ângulo de Bragg (2θ) para a mayenita. Hidrocalumitas calcinadas a 700 ou 800 °C.

Plano cristalográfico			2θ (graus)									
h	k	l	Teórico	HC9H35G	HC9H65G	HC9H95G	HC18H35G	HC18H65G	HC18H95G	HC36H35G	HC36H65G	HC36H95G
2	1	1	18,1	18,1	18,3	18,1	18,4	18,1	18,1	18,4	18,1	18,3
3	2	1	27,8	27,7	27,7	27,6	27,9	27,9	27,7	27,9	27,7	27,9
4	0	0	29,8	29,8	30,0	30,0	30,0	30,0	29,7	30,0	29,8	30,0
4	2	0	33,4	33,5	33,4	33,5	33,7	33,6	33,5	33,5	33,5	33,7
3	3	2	35,1	35,1	35,0	35,1	35,3	35,3	35,1	35,3	35,1	35,3
4	2	2	36,7	36,7	36,7	36,7	36,9	36,7	36,7	36,7	36,7	36,9
5	1	0	38,3	38,4	38,4	38,3	38,3	38,4	38,3	38,3	38,4	38,4
5	2	1	41,2	41,2	41,2	41,4	41,4	41,1	41,1	41,4	41,2	41,4
6	1	1	46,7	46,7	46,7	46,7	46,9	46,7	46,7	46,7	46,7	46,7
4	4	4	52,9	52,9	52,8	52,7	53,0	52,7	52,7	53,0	52,9	52,8
6	4	0	55,2	55,1	55,3	55,3	55,3	55,3	55,1	55,3	55,1	55,3
6	4	2	57,5	57,3	57,6	57,4	57,6	57,4	57,4	57,4	57,6	57,6
6	5	1	60,8	60,9	60,9	60,9	61,1	60,6	60,6	60,9	60,6	61,1
8	0	0	61,9	61,9	62,0	62,1	61,9	61,7	61,7	61,8	62,0	61,9
7	4	1	63,0	62,9	63,0	62,9	63,0	63,1	63,1	63,0	62,9	63,1
7	5	0	67,1	67,0	66,9	66,9	67,2	67,0	66,9	67,2	67,0	67,2
8	4	0	70,2	70,1	70,3	70,2	70,2	70,2	70,2	70,2	70,1	70,1
8	4	2	72,2	72,2	72,1	72,0	72,3	72,1	72,0	72,3	72,1	72,0

Portanto, os resultados de DRX apresentados nessa tese estão concordando com a literatura, onde existe a formação de CaO amorfo nas amostras calcinadas a 600 °C e uma mistura de CaO e $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ naquelas calcinadas a 700 e 800 °C. Além disso, também foi verificado que o aumento da temperatura de calcinação aumentou a intensidade dos picos dos difratogramas (Figuras 24, 25 e 26), indicando aumento de cristalinidade das fases formadas.

4.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR apresentados na Figura 26 são característicos de hidrocalumita (BARRADO *et al.*, 2013; DOMÍNGUEZ *et al.*, 2011; CANTÚ *et al.*, 2016). A Tabela 12 classifica as bandas mostradas na Figura 26. Os picos em 418 cm^{-1} estão relacionados com as vibrações de Ca-O. As bandas centradas em 529, 586 e 789 cm^{-1} estão associadas às ligações da hidroxila com o metal (OH-metal). A banda estreita em 879 cm^{-1} e a banda larga em 1470 cm^{-1} estão associadas ao carbonato, indicando que as amostras foram parcialmente carbonatadas. A análise de FTIR foi feita em um momento diferente daquele em que foi feito o DRX. Após algum tempo armazenadas em dessecador a vácuo as amostras adsorveram CO_2 da atmosfera. É importante destacar que a carbonatação não ocorreu durante a síntese, mas durante o armazenamento, garantindo que o método de síntese foi eficiente para impedir a carbonatação das hidrocalumitas. A carbonatação da hidrocalumita durante o armazenamento também foi observada por Wen *et al.* (2016), Wen *et al.* (2015) e Barrado *et al.* (2013).

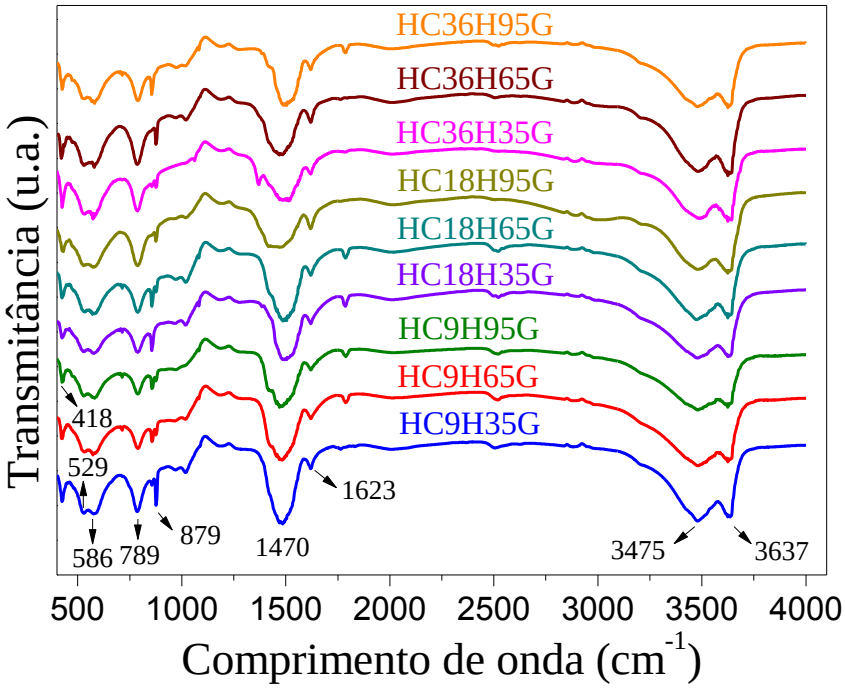

Figura 26 – Espectros de FTIR.

Uma banda pequena foi visualizada em 1623 cm^{-1}, que é atribuída a vibrações de distorção de moléculas de água. A banda centrada em 3500 cm^{-1} indicou vibrações de alongamento associado ao OH^- ligado ao Ca^{2+} (3475 cm^{-1}) e ao Al^{3+} (3637 cm^{-1}). De acordo com a literatura, a banda em 879 cm^{-1} pode estar associada às vibrações da rede M-O (M are metal atoms), 3475 e 3637 cm^{-1} a vibrações de alongamento da água da rede (ZHANG *et al.*, 2012; JIA *et al.*, 2016). A análise de FTIR não foi sensível à presença do íon cloreto da estrutura da hidrocalumita. Isso pode estar relacionado com a natureza da ligação química do cloreto com a estrutura do material, onde o cloreto (carga negativa) faz ligação iônica com a camada da hidrocalumita (carga positiva) (OLADOJA *et al.*, 2014).

Tabela 12 - Identificação das bandas de IR representativas das hidrocalumitas sintetizadas.

Identificação da banda	ν (cm^{-1})
Vibrações de Ca-O_6 octaédrico	418
Vibrações de Ca-O_6 e Al-O_6 octaédrico	529, 586 e 789
Banda de carbonato (flexão não planar)	879
Estiramento antissimétrico C=O	1470
Deformação angular das moléculas de água	1623
Vibrações de alongamento de OH (CaO–H)	3475
Vibrações de alongamento de OH (AlO–H)	3637

4.4 Fisissorção de nitrogênio

As características texturais das amostras, como área específica, tamanho médio de poro e distribuição de tamanho de poros, foram alteradas significativamente nas calcinações a 700 e 800 °C. A calcinação a 600 °C não mostrou variação significativa das propriedades texturais, como pode ser visualizado nas Tabelas 12, 13 e 14.

A Tabela 13 mostra as propriedades texturais para as amostras envelhecidas por 9 h. A área específica e volume de poro das hidrocalumitas diminuíram com o aumento da temperatura de envelhecimento, já o diâmetro de poro aumentou. As hidrocalumitas calcinadas a 600 °C não apresentaram variação significativa de área BET no envelhecimento a 35 e 65 °C, mas diminuiu a 95 °C, o volume de poro não apresentou variação considerável e o diâmetro de poro da amostra envelhecida a 65 °C foi o maior. A área BET das hidrocalumitas calcinadas a 700 °C diminuiu a com o aumento da temperatura de envelhecimento, o volume de poro não variou e o diâmetro de poro possui maior valor a 95 °C. A área BET das hidrocalumitas calcinadas a 800 °C não foi alterada com o envelhecimento, mas o volume de poro e o diâmetro de poro aumentaram com o aumento da temperatura de envelhecimento. Com o aumento da temperatura de calcinação, as amostras possuem tendência a diminuir tanto a área BET quanto o volume de poro e aumentar o diâmetro de poro.

Tabela 13 – Propriedades texturais das amostras envelhecidas por 9 h.

Amostra	A_{BET} (m^2 g^{-1})	V_{poro} (cm^3 g^{-1})	D_{poro} (Å)
HC9H35G	12,9	0,026	119,0
HC6C9H35G	13,0	0,025	116,0
HC7C9H35G	6,3	0,013	130,1
HC8C9H35G	3,6	0,006	131,6
HC9H65G	10,1	0,024	146,5
HC6C9H65G	12,0	0,025	132,8
HC7C9H65G	5,6	0,013	135,2
HC8C9H65G	3,5	0,008	152,7
HC9H95G	8,1	0,017	131,5
HC6C9H95G	7,2	0,013	122,4
HC7C9H95G	5,1	0,012	154,4
HC8C9H95G	3,9	0,012	201,6

A Tabela 14 mostra as propriedades texturais para as amostras envelhecidas por 18 h. A área específica e o volume de poro das hidrocalumitas apresentaram maior valor para a temperatura de envelhecimento de 65 °C e o diâmetro de poro diminuiu com o aumento da temperatura de envelhecimento. As hidrocalumitas calcinadas a 600 °C tiveram a área BET, o volume e diâmetro de poro reduzido com o aumento da temperatura de envelhecimento A área BET e o volume de poro das hidrocalumitas calcinadas a 700 e 800 °C diminuíram com o aumento da temperatura de envelhecimento e o diâmetro de poro aumentou com o aumento da temperatura de envelhecimento. Com o aumento da temperatura de calcinação, as amostras possuem tendência a diminuir a área BET e o volume de poro. O diâmetro de poro apresentou menor valor para calcinação de 700 °C no envelhecimento de 35 °C, maior diâmetro para calcinação de 800 °C no envelhecimento de 65 °C e maior valor de diâmetro de poro para calcinação de 700 °C no envelhecimento a 95 °C.

Tabela 14 – Propriedades texturais das amostras envelhecidas por 18 h.

Amostra	A_{BET} (m^2 g^{-1})	V_{poro} (cm^3 g^{-1})	D_{poro} (Å)
HC18H35G	10,7	0,024	148,0
HC6C18H35G	12,9	0,032	157,3
HC7C18H35G	6,0	0,014	130,0
HC8C18H35G	3,5	0,009	166,7
HC18H65G	16,1	0,034	136,8
HC6C18H65G	11,4	0,025	138,8
HC7C18H65G	5,5	0,012	138,8
HC8C18H65G	2,8	0,006	178,9
HC18H95G	6,5	0,015	141,1
HC6C18H95G	5,5	0,011	139,9
HC7C18H95G	5,9	0,013	149,6
HC8C18H95G	2,7	0,004	130,9

A Tabela 15 mostra as propriedades texturais para as amostras envelhecidas por 36 h. A área específica e o volume de poro apresentam menor valor na hidrocalumita envelhecida a 65 °C e o diâmetro de poro diminuiu com o aumento da temperatura de envelhecimento. A área específica e o volume de poro das hidrocalumitas calcinadas a 600 °C foi menor no envelhecimento a 65 °C, já o diâmetro de poro diminuiu com o aumento da temperatura de envelhecimento. A área BET e o volume de poro das hidrocalumitas calcinadas a 700 °C alcançaram o maior valor no envelhecimento a 95 °C e o diâmetro de poro foi menor a 65 °C.

A área BET e o volume de poro das hidrocalumitas calcinadas a 800 °C apresentaram o menor valor para o envelhecimento a 95 °C e o diâmetro de poro aumentou em função da temperatura de envelhecimento. Com o aumento da temperatura de calcinação as amostras possuem tendência a diminuir a área BET e o volume de poro e aumentar o diâmetro de poro.

Tabela 15 – Propriedades texturais das amostras envelhecidas por 36 h.

Amostra	A_{BET} (m^2 g^{-1})	V_{poro} (cm^3 g^{-1})	D_{poro} (Å)
HC36H35G	20,2	0,050	145,9
HC6C36H35G	13,9	0,027	114,8
HC7C36H35G	4,6	0,012	137,6
HC8C36H35G	3,2	0,007	133,7
HC36H65G	12,5	0,024	119,4
HC6C36H65G	10,2	0,018	110,5
HC7C36H65G	3,9	0,005	97,9
HC8C36H65G	3,7	0,009	165,8
HC36H95G	15,9	0,031	116,1
HC6C36H95G	14,3	0,022	89,2
HC7C36H95G	8,5	0,022	125,8
HC8C36H95G	1,6	0,004	271,5

Os resultados de fisissorção de N_2 mostram que a variação da temperatura e tempo de envelhecimento, em geral, promoveu alterações nas propriedades texturais tanto da hidrocalumita não calcinada quanto da calcinada. Também foi observada mudança das propriedades texturais com a variação da temperatura de calcinação.

Entre as hidrocalumitas não calcinadas, a melhor condição de envelhecimento foi 36 h e 35 °C, porque produziu uma amostra com maior área específica (20 m^2 g^{-1}), volume de poro (0,050 cm^3 g^{-1}) e diâmetro de poro (146 Å) semelhante à hidrocalumita sintetizada por Barrado *et al.* (2013) e Prado *et al.* (2016). Entre as hidrocalumitas calcinadas a 600 °C, a melhor condição de envelhecimento foi 36 h e 95 °C, essa amostra possui maior área específica (14,3 m^2 g^{-1}). Nas calcinadas a 700 °C, a melhor condição de envelhecimento foi 36 h e 95 °C com área específica de 8,5 m^2 g^{-1}. Na calcinação a 800 °C, a condição ótima foi 9 h e 95 °C (3,9 m^2 g^{-1}) corroborando com o apresentado por Zheng *et al.* (2015) e Prado *et al.* (2016). Não foi possível prever um comportamento padrão da área específica, volume e diâmetro de poro com o tempo e temperatura de envelhecimento. O aumento da temperatura

de calcinação promoveu a redução da área específica, isso ocorre devido à sinterização da amostra.

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2, ilustradas nas Figuras 27, 28, 29 e 30, foram semelhantes e classificadas de acordo com a IUPAC como do tipo IV, caracterizando as amostras como mesoporosas, diâmetro de poro entre 20-500 Å (BARRADO *et al.*, 2013; COTA *et al.*, 2010; REYES *et al.*, 2014). Isso confirma os resultados de diâmetro de poro das Tabelas 12, 13 e 14. Existe a presença de uma fração muito pequena de macroporos, pois acima da pressão relativa de 0,96 há um grande aumento da quantidade adsorvida, isso indica a presença de macroporos (diâmetro de poro > 500 Å) que é confirmado pelo último ponto da distribuição de tamanho de poro (Figuras 31, 32, 33 e 34). Moléculas de N_2 apresentam dificuldades para entrar no espaço entre as lamelas, isso justifica os baixos valores de área BET das hidrocalumitas (BARRADO *et al.*, 2013). Outro fator que pode ter contribuído para reduzir a área específica foi a alta cristalinidade das amostras (REYES *et al.*, 2014).

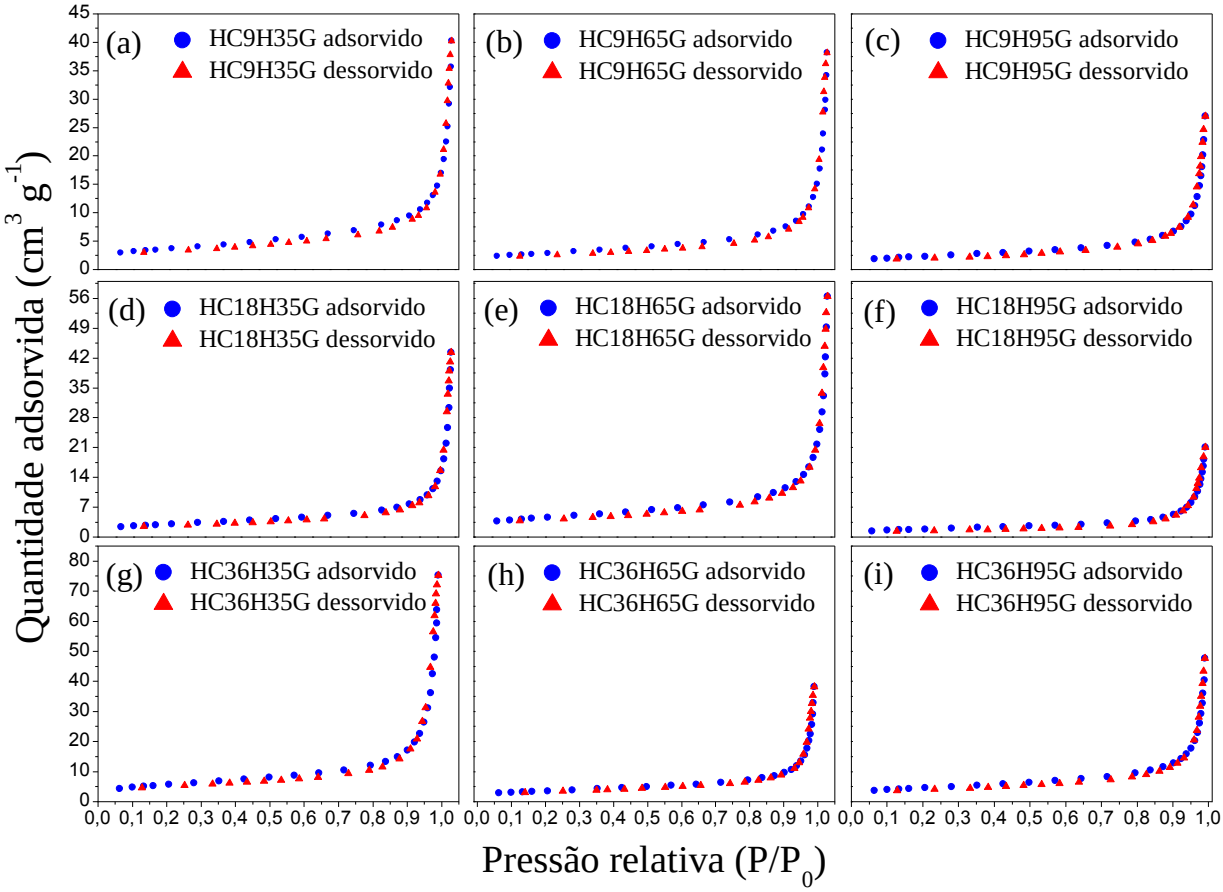

Figura 27 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 das hidrocalumitas: (a) HC9H35G, (b) HC9H65G, (c) HC9H95G, (d) HC18H35G, (e) HC18H65G, (f) HC18H95G, (g) HC36H35G, (h) HC36H65G e (i) HC36H95G.

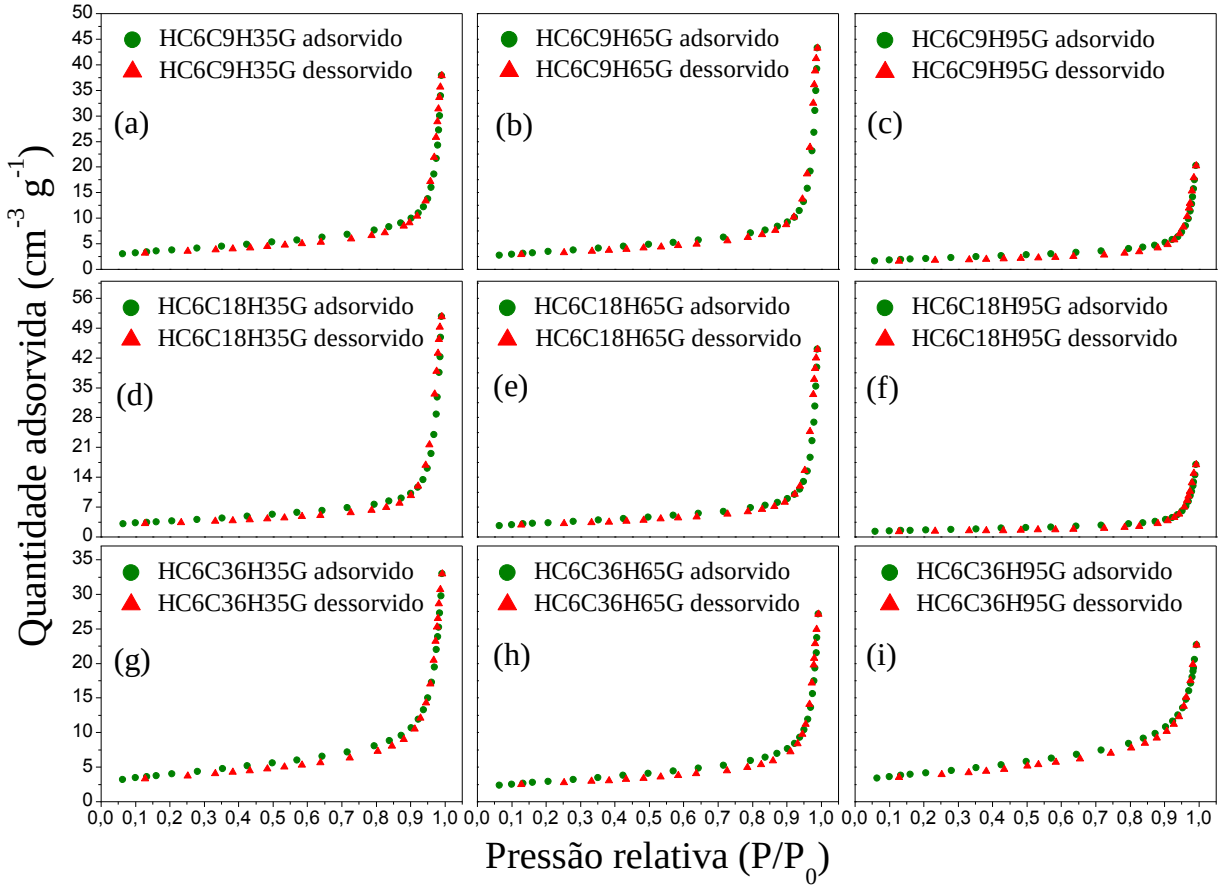

Figura 28 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 das hidrocalumitas calcinadas a 600 °C: (a) HC6C9H35G, (b) HC6C9H65G, (c) HC6C9H95G, (d) HC6C18H35G, (e) HC6C18H65G, (f) HC6C18H95G, (g) HC6C36H35G, (h) HC6C36H65G e (i) HC6C36H95G.

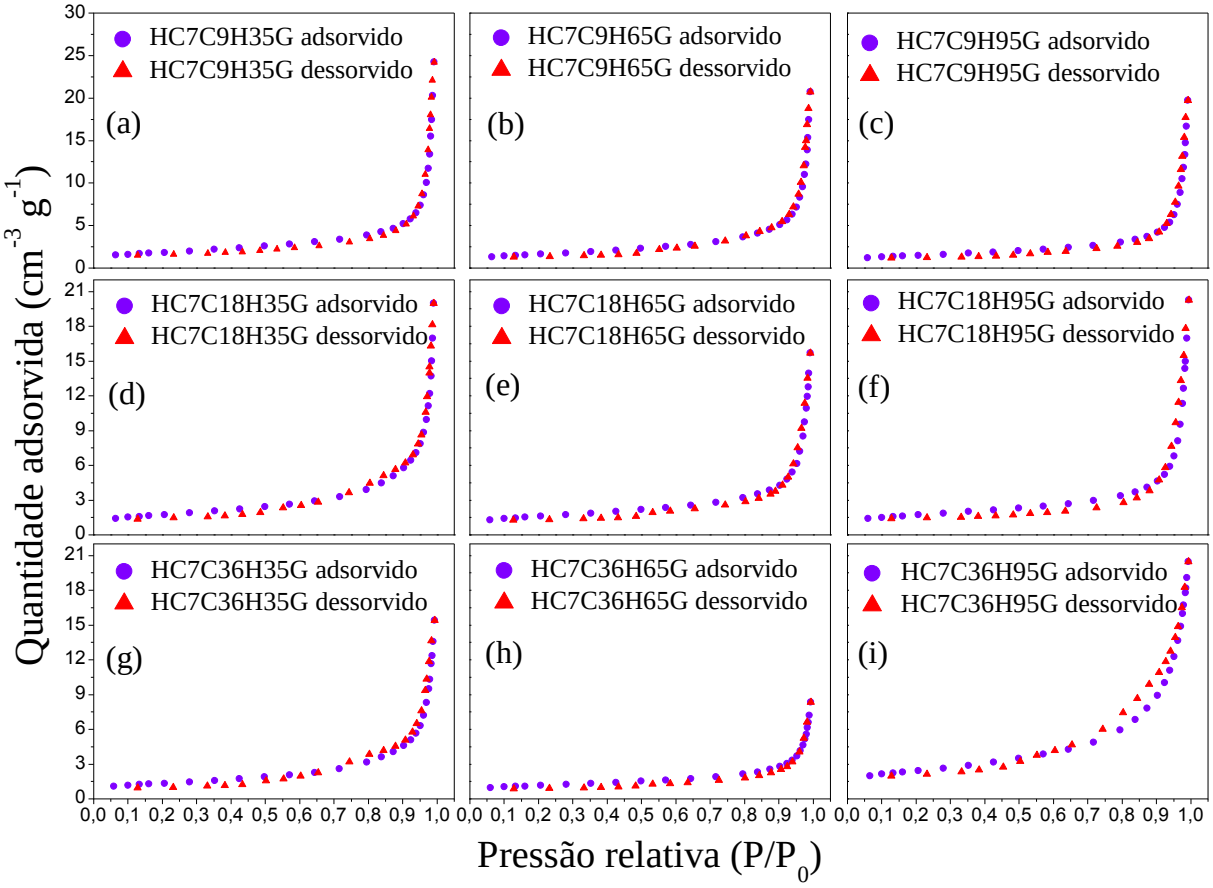

Figura 29 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 das hidrocalumitas calcinadas a 700 °C: (a) HC7C9H35G, (b) HC7C9H65G, (c) HC7C9H95G, (d) HC7C18H35G, (e) HC7C18H65G, (f) HC7C18H95G, (g) HC7C36H35G, (h) HC7C36H65G e (i) HC7C36H95G.

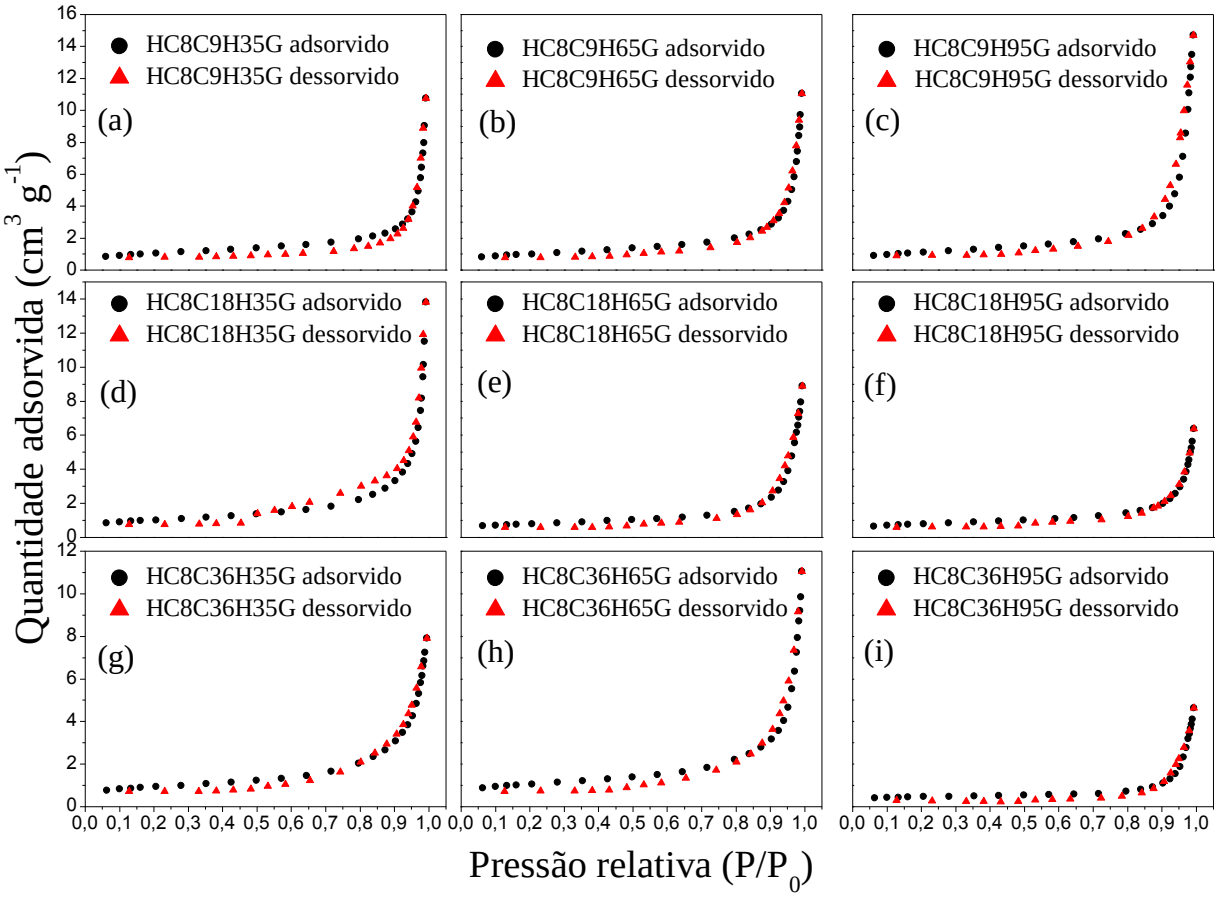

Figura 30 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 das hidrocalumitas calcinadas a 800 °C: (a) HC8C9H35G, (b) HC8C9H65G, (c) HC8C9H95G, (d) HC8C18H35G, (e) HC8C18H65G, (f) HC8C18H95G, (g) HC8C36H35G, (h) HC8C36H65G e (i) HC8C36H95G.

As distribuições de poro das HCs não calcinadas e calcinadas a 600 °C são unimodais com diâmetro de poro mais frequente (moda) entre 22,4-31,1 Å (Figuras 31 e 32). As HCs calcinadas a 700 °C são majoritariamente unimodais (Figura 33) com a moda entre 22,4-36,6 Å, onde apenas a amostra HC7C36H35G apresenta distribuição de poro bimodal (31,1 e 84,3 Å). Entre as HCs calcinadas a 800 °C, as amostras HC8C9H35G, HC8C9H65G, HC8C18H95G e HC8C36H35G são unimodais (Figura 34) com a moda entre 22,4-84,4 Å, a amostra HC8C36H65G é bimodal (36,6 e 84,5 Å), as amostras HC8C9H95G (293,4, 365,5 e 459,6 Å) e HC8C36H95G (297,0, 371,5 e 471,6 Å) possuem três diâmetros de poro mais frequentes e HC8C18H65G (183,3, 236,1, 297,5 e 370,1 Å) com quatro diâmetros de poro mais frequentes. A partir da análise de fisissorção de N_2, o diâmetro de poro médio é maior do que o valor da moda, porque o cálculo do valor médio leva em consideração todos os valores da distribuição e não apenas o valor mais frequente. A maioria das HCs calcinadas apresenta

presença de macroporos (visualizar o último ponto das Figuras 31, 32 e 33), exceto as amostras HC7C36H65G, HC8C18H65G, HC8C18H95G e HC8C36H35G.

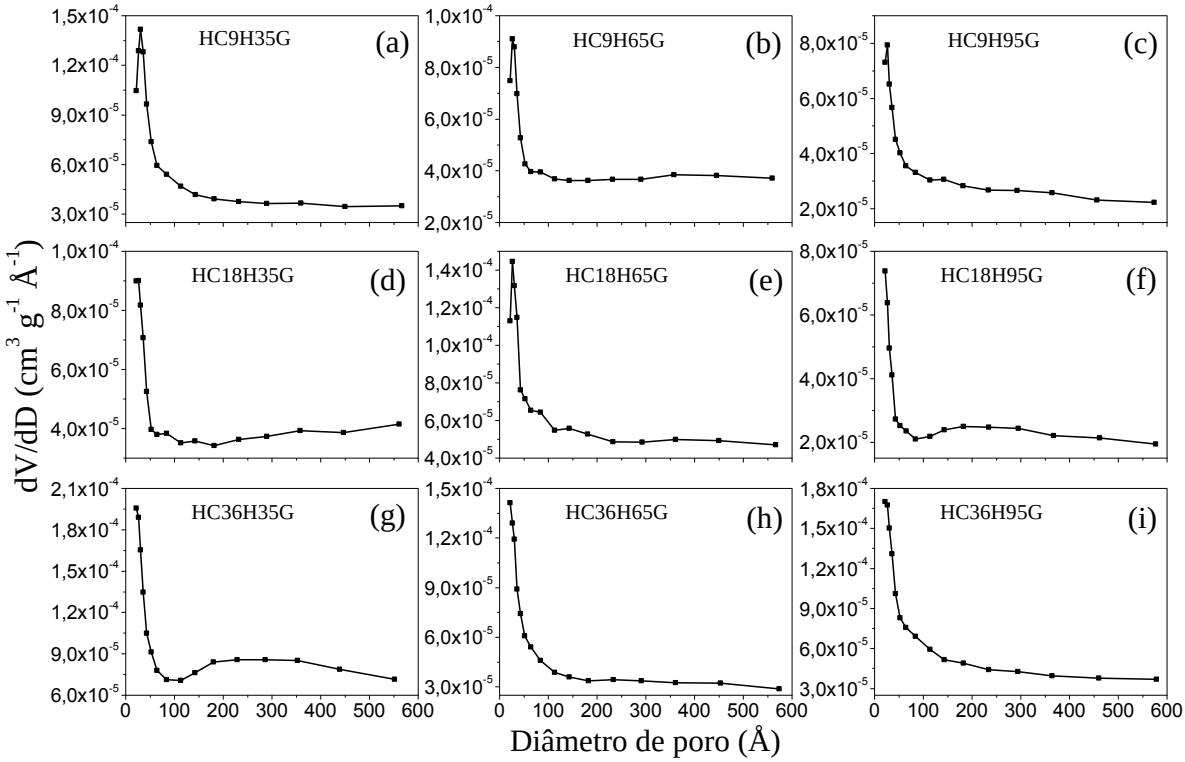

Figura 31 – Distribuição de tamanho de poros das hidrocalumitas não calcinadas: (a-c) 9 h, (d-f) 18 h e (g-i) 36 h.

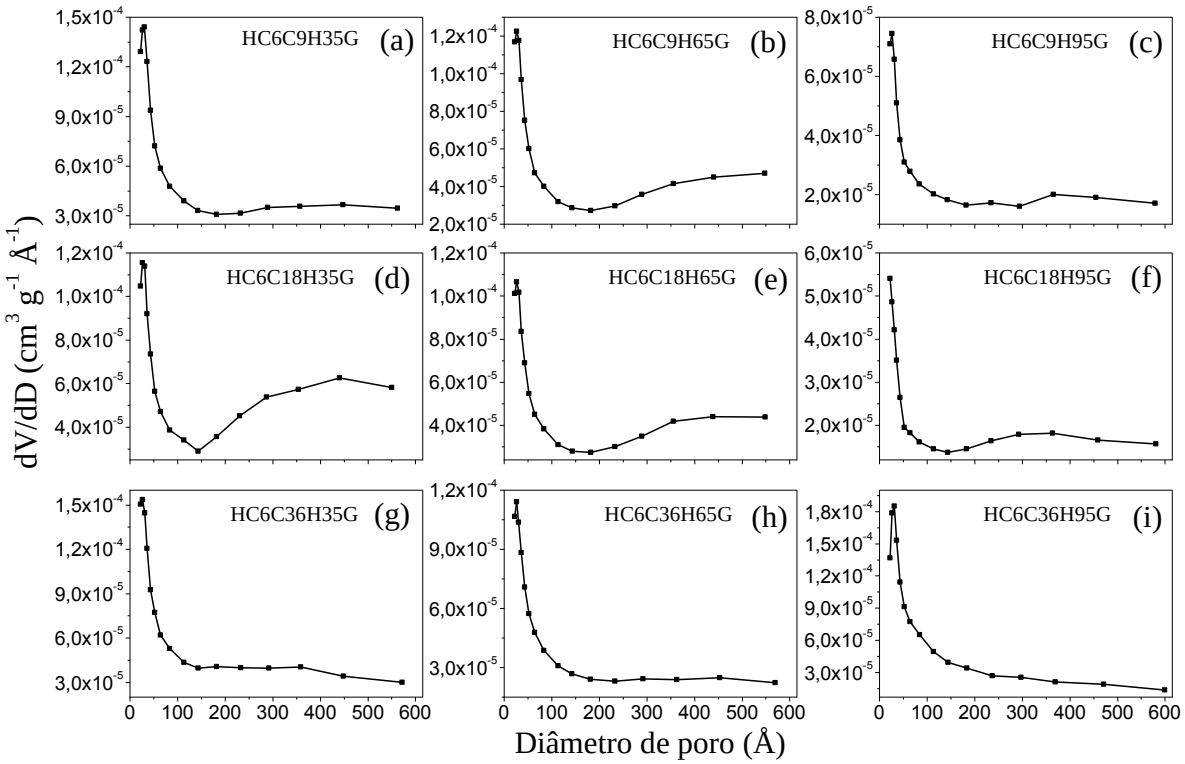

Figura 32 – Distribuição de tamanho de poros das hidrocalumitas calcinadas a 600 °C: (a-c) 9 h, (d-f) 18 h e (g-i) 36 h.

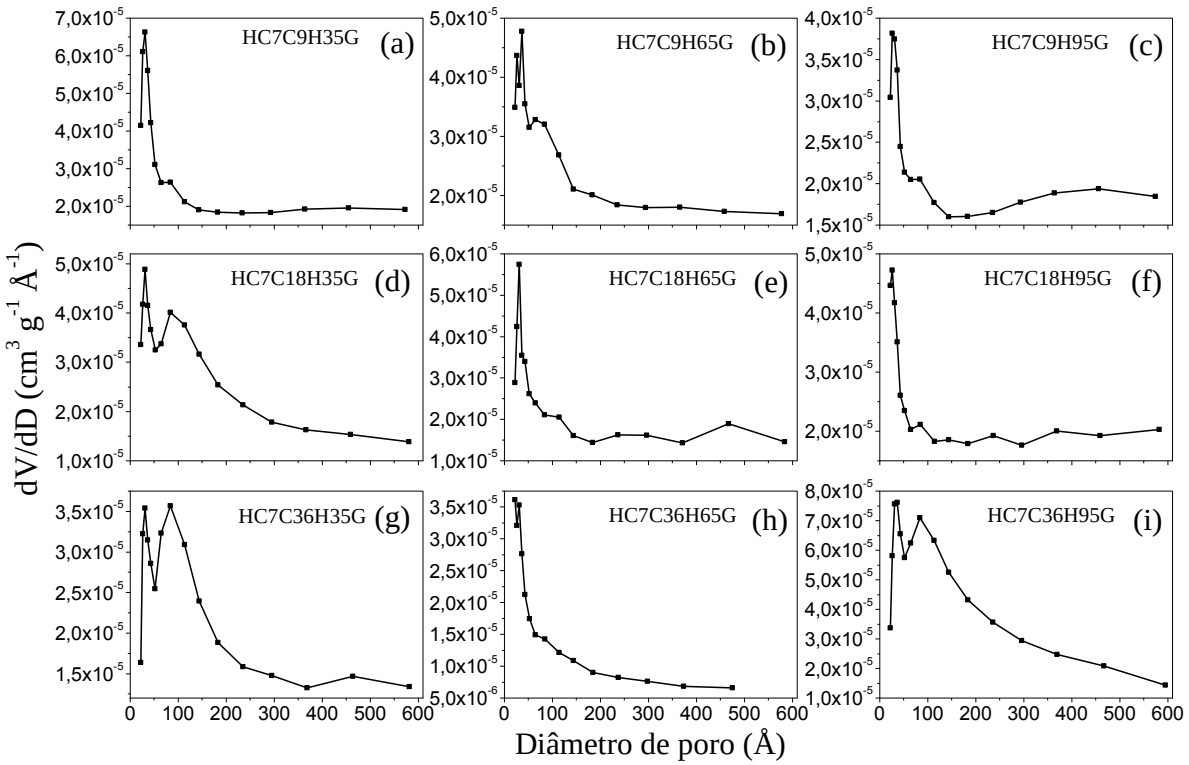

Figura 33 – Distribuição de tamanho de poros das hidrocalumitas calcinadas a 700 °C: (a-c) 9 h, (d-f) 18 h e (g-i) 36 h.

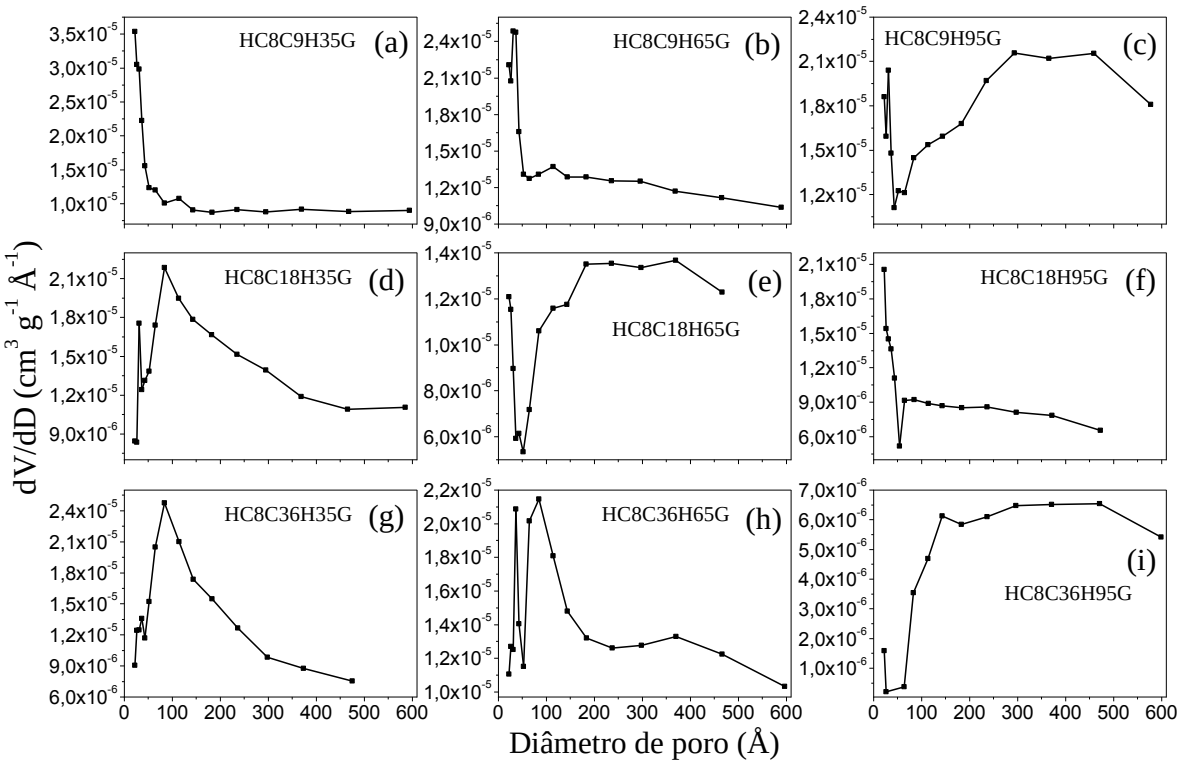

Figura 34 – Distribuição de tamanho de poros das hidrocalumitas calcinadas a 800 °C: (a-c) 9 h, (d-f) 18 h e (g-i) 36 h.

4.5 Análise termogravimétrica (ATG)

A Figura 35 apresenta as curvas de análise termogravimétrica (ATG) das hidrocalumitas. Os trinta minutos iniciais foram mantidos a temperatura constante (≈ 35 °C) com a finalidade de estabilizar a perda de massa inicial (Figura 36) e DSC (Figura 37), já os quarenta minutos finais mantidos a 1200 °C para completar a última perda de massa. Todas as curvas foram semelhantes, mas algumas peculiaridades podem ser destacadas.

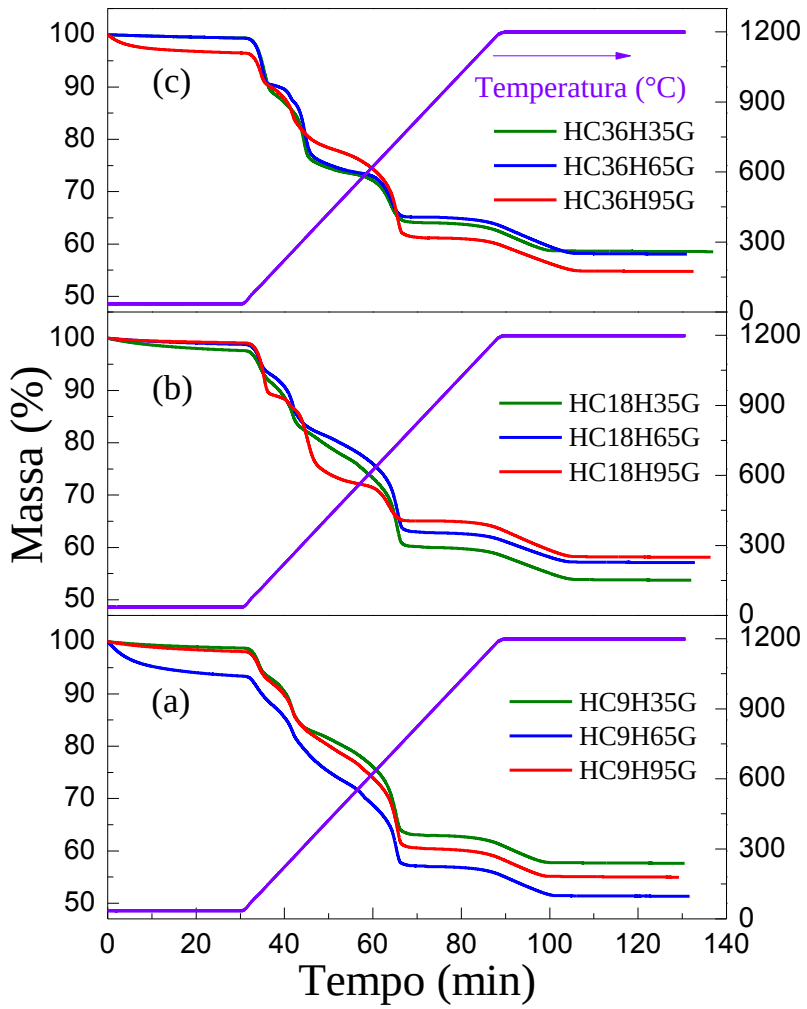

Figura 35 – Análise termogravimétrica das hidrocalumitas não calcinadas.

A Figura 35(a) destaca as curvas de ATG das amostras envelhecidas por 9 h, onde a amostra HC9H65G perdeu 7 % de massa na etapa sem aquecimento (≈ 35 °C), essa etapa foi mantida em fluxo de nitrogênio (100 mL min^{-1}). É possível supor que essa queda de massa foi decorrente do arraste da água pelo N_2. A Figura 35(b) exibe as curvas de ATG das hidrocalumitas envelhecidas por 18 h, com destaque para a amostra HC18H35G que perdeu cerca de 2 % de massa na etapa sem aquecimento e a amostra HC18H95G foi a que apresentou o perfil mais diferente, sendo que os três primeiros estágios mostraram perda de massa mais acentuada do que as demais. A Figura 35(c) mostra os perfis de ATG para as amostras envelhecidas por 36 h, onde HC36H95G perdeu 3% de massa na etapa sem aquecimento.

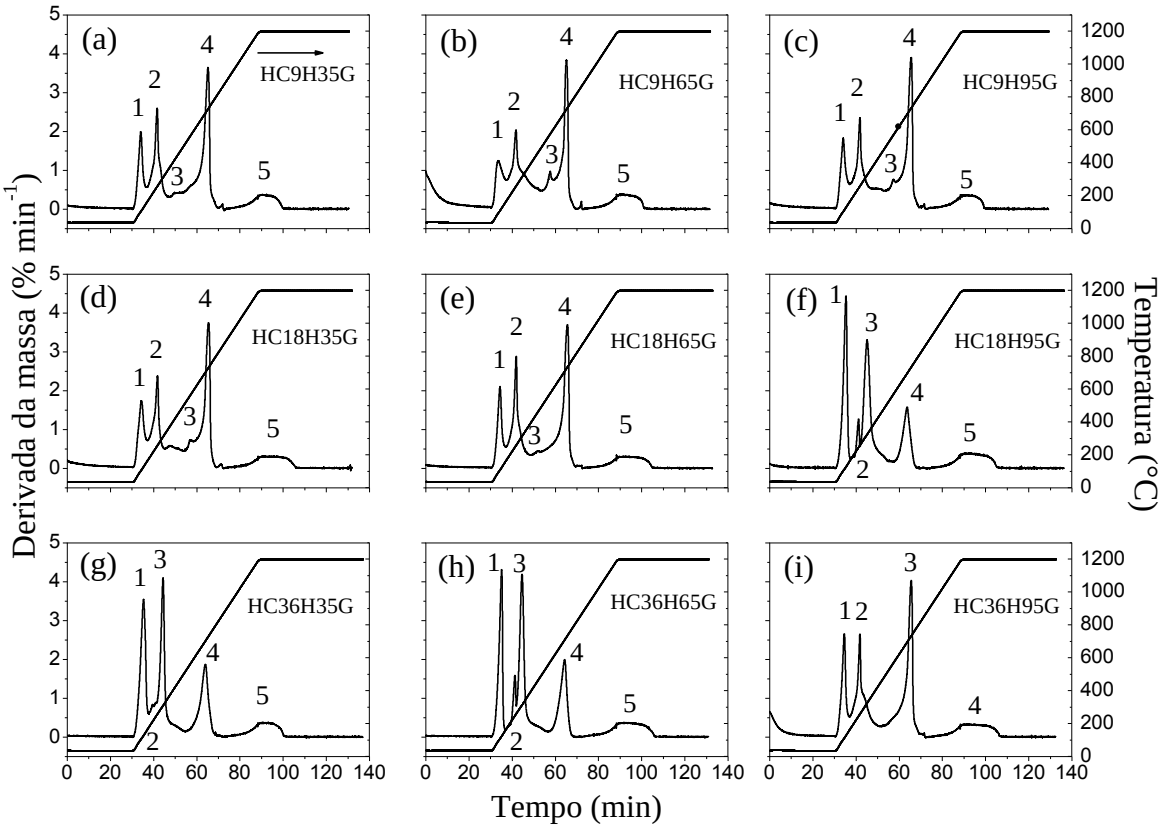

Figura 36 – Derivada da massa (DTG) ao longo do tempo para amostras envelhecidas por (a-c) 9 h, (d-f) 18 h e (g-i) 36 h. Os números 1, 2, 3, 4 e 5 indicam os estágios de perda de massa.

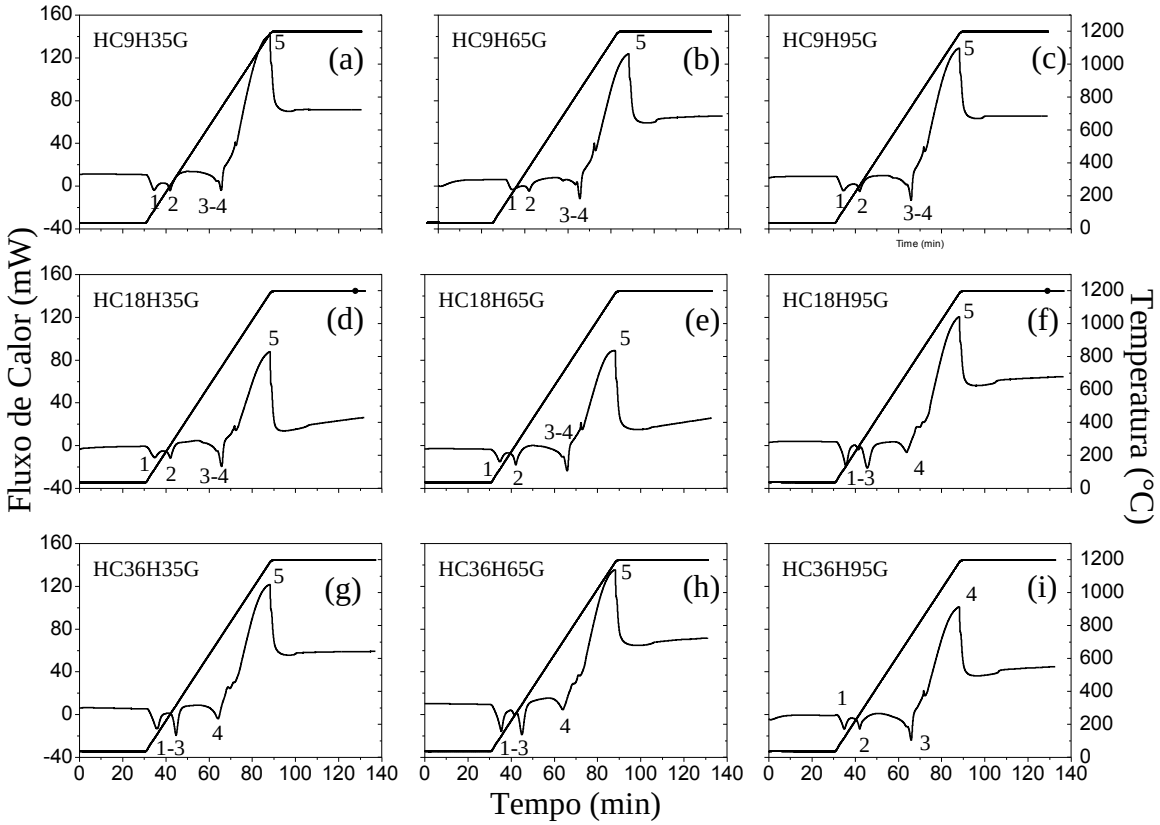

Figura 37 – Calorimetria diferencial de varredura (DSC) ao longo do tempo para as amostras envelhecidas por (a-c) 9 h, (d-f) 18 h e (g-i) 36 h. Os números 1, 2, 3, 4 e 5 indicam os estágios de perda de massa.

A Tabela 15 apresenta o intervalo de temperatura, a perda de massa e o calor envolvido em cada estágio. A perda de massa total para as amostras ficou entre 39-41 %, típico de hidrocalumita contendo cloro (ZHANG *et al.*, 2012; DOMÍNGUEZ *et al.*, 2011), com cinco estágios de decomposição, com exceção para HC36H95G (quatro estágios). De acordo com a espectrometria de massas acoplada à análise termogravimétrica (TG-MS, Figura 38), o primeiro estágio de perda de massa corresponde à liberação da água livre (≈ 142 °C), o segundo e terceiro estágio corresponde à liberação da água estrutural e grupos hidroxilas (≈ 265-330 °C e ombro se estendendo até aproximadamente 550 °C), a quarta se refere à liberação do carbonato (712 °C) e a quinta à liberação do cloreto como ácido clorídrico (> 1000 °C), o que está de acordo com os estudos desenvolvidos por Zhang *et al.* (2012) e Domínguez *et al.* (2011).

A Figura 36 mostra curvas típicas da DTG, com cinco picos bem definidos na Figura 37(a-h) e quatro picos na Figura 36(i). As perdas de massa estão relacionadas com os picos dessa curva, onde picos maiores indicam perdas de massa maiores, corroborando os

resultados apresentados na Tabela 16. A partir da curva DTG também foi possível identificar com exatidão as regiões de perda de massa, os intervalos de temperatura e os limites de integração na curva DSC (Figura 37) necessários para calcular o calor envolvido em cada região de perda de massa.

A Figura 37 apresenta as curvas de DSC, com picos para baixo (eventos endotérmicos) e um pico para cima (evento exotérmico). Domínguez *et al.* (2011) relataram eventos endotérmicos para decomposição da água e eventos exotérmicos para decomposição de cloreto. As Figuras 37(a-e) apresentam os picos sobrepostos dos estágios 3 e 4, já as Figuras 37(f-h) apresentam os picos sobrepostos dos estágios 1, 2 e 3 e a Figura 37(i) não apresentou nenhum pico sobreposto. Para os picos sobrepostos, a integração que calcula o calor foi feita considerando toda a região dos picos envolvidos. Por exemplo, no pico correspondente a 3-4 da Figura 37(a) os dois picos foram integrados juntos, ou seja, o calor registrado na Tabela 16 da amostra HC9H35G para o estágio 3, corresponde ao calor envolvido nos estágios 3 e 4. Por isso, existe um espaço vazio no estágio 4, na verdade o valor 805 kJ kg^{-1} se refere aos estágios 3 e 4. Não foi possível calcular o calor separadamente, uma vez que o pico endotérmico do estágio 3 não ficou bem definido, essa situação se repete em todos os picos sobrepostos.

Tabela 16 – Estudo de decomposição térmica das hidrocalumitas: intervalo de temperatura, perda de massa e calor de decomposição.

Amostra	Temperatura (°C)					Perda de massa (%)					Calor (kJ kg^{-1})				
	Estágios*														
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
HC9H35G	35-162	162-366	366-499	499-824	824-1200	5,6	9,9	2,6	16,0	5,1	849			805	-7197
HC9H65G	35-173	173-496	496-612	612-815	815-1200	5,6	14,3	3,9	12,0	5,6	650			726	-6302
HC9H95G	35-168	168-482	482-598	598-812	812-1200	5,7	12,8	3,4	13,7	5,2	703			856	-5974
HC18H35G	35-167	167-502	502-603	603-806	806-1200	5,9	13,3	3,0	13,1	6,0	606			646	-4708
HC18H65G	35-164	164-397	397-499	499-812	812-1200	5,6	11,0	2,0	15,9	5,6	638			842	-5328
HC18H95G	35-178	178-266	266-547	547-812	812-1200	10,0	2,5	14,2	7,2	6,8		1099		570	-5718
HC36H35G	35-181	181-255	255-524	524-824	824-1200	10,7	2,8	12,0	9,2	5,3		1032		712	-5847
HC36H65G	35-162	162-267	267-553	553-815	815-1200	8,8	3,3	13,4	8,4	6,9		1479		433	-5895
HC36H95G	35-164	164-453	453-815	815-1200		6,5	11,9	16,5	6,4		534		971	-5385	-

*Conforme marcado nas Figuras 36 e 37

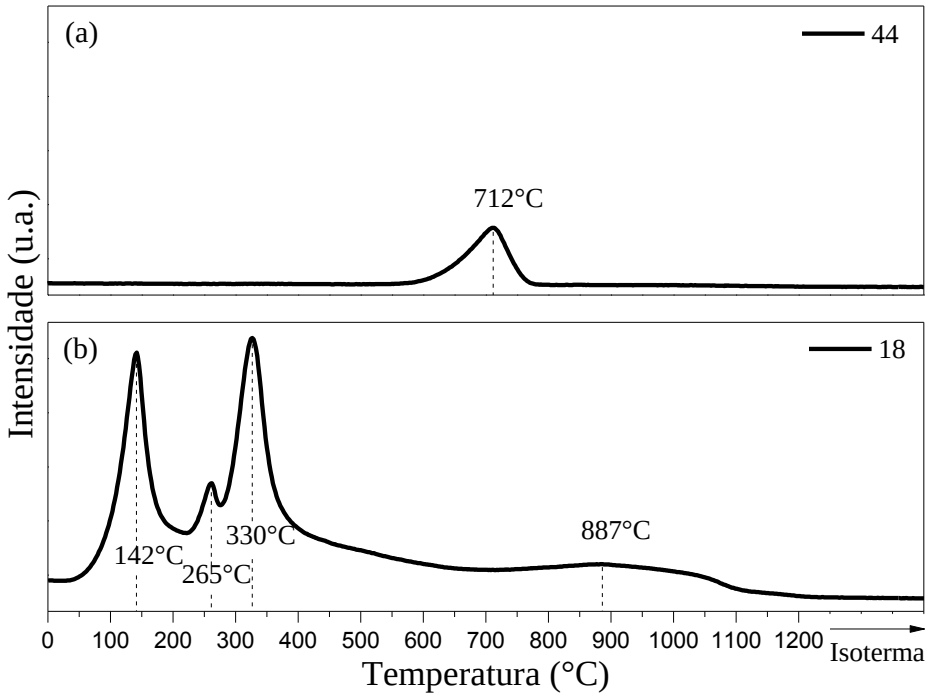

Figura 38 – Análise de espectrometria de massas da amostra HC36H65G: (a) 44 e (b) 18.

Não foi possível visualizar a liberação de HCl pela espectrometria de massas (MS), pois a concentração de cloreto na amostra é menor do que o limite de detecção do equipamento. A 887 °C (Figura 38) é observado um ombro referente ao sinal da água (m/e = 18), mas é pouco provável que exista água sendo liberada nessa temperatura. Como esse ombro está dentro do intervalo de temperatura da última perda de massa (815-1200 °C, ver Tabela 16), é possível supor que ele se refere à decomposição da hidroxila do CaClOH, indicando que o cloreto também pode ter sido liberado como HCl ou Cl_2, esse evento será melhor esclarecido a seguir. Para a amostra HC36H95G os estágios correspondem à liberação (i) água livre, (ii) água estrutural, (iii) carbonato e (iv) ácido clorídrico.

A partir da Tabela 16 está claro que a perda de massa no primeiro estágio foi menor para as cinco primeiras hidrocalumitas, indicando menor hidratação dessas amostras. Além disso, também foi possível verificar que todas as amostras possuem maior fração de água estrutural do que água livre, pois a soma das frações dos estágios 2 e 3 é maior do que a fração do estágio 1 (para HC36H95G a fração do estágio 2 é maior do que o 1). Olhando para o segundo e terceiro estágio foi possível notar que as cinco primeiras amostras apresentaram maior perda de massa no segundo estágio, já as amostras HC18H95G, HC36H35G e HC36H65G o terceiro estágio tem maior perda de massa. Isso pode ser relacionado com o

intervalo de temperatura de cada estágio. Quando a variação de temperatura é maior, a perda de massa também é maior. Portanto, os resultados são coerentes, onde a água estrutural é decomposta em temperaturas maiores, pois ela está mais fortemente ligada à estrutura do material.

A amostra que apresentou maior perda de massa devido à decomposição do carbonato (estágio 3) foi a HC36H95G com cerca de 16,5 %, as amostras HC9H35G e HC18H65G também apresentaram altas frações de decomposição de carbonato (Tabela 16). Por outro lado, as amostras HC18H95G, HC36H35G e HC36H65G alcançaram valores menores (7,2, 9,2 e 8,4 %). Portanto, esse material apresenta características interessantes relacionadas à captura de CO_2, com uma possível aplicação como adsorvente de CO_2. A fração de decomposição de cloreto (estágio 4 para HC36H95G e 5 para as demais) teve pouca variação entre as amostras (5,1-6,9 %), o que já era esperado, uma vez que essas espécies químicas não podem ser capturadas a partir do ambiente como a água e o CO_2.

A partir da Tabela 16 pode ser concluído que a água livre foi liberada das amostras entre 35-169 °C. A água estrutural foi liberada em cinco intervalos de temperatura diferentes: (i) 169-453 °C para HC36H95G, (ii) 169-499 °C para HC9H35G e HC18H65G, (iii) 169-524 °C para HC36H35G, (iv) 169-550 °C para HC18H95G e HC36H65G e (v) 169-604 °C para HC9H65G, HC9H95G e HC18H35G. A alta temperatura para liberar a água estrutural aponta para uma maior interação da molécula de água e a estrutura do material e da hidroxila com os cátions da lamela. Kuwahara *et al.* (2012) também assumiram maior interação dos grupos hidroxila com cátions quando a temperatura para decompor as hidroxilas foi maior.

A decomposição do carbonato como CO_2 também ocorreu ao longo de cinco intervalos de temperatura: (i) 453-815 °C para a amostra HC36H95G, (ii) 499-815 °C para HC9H35G e HC18H65G, (iii) 524-815 °C para HC36H35G, (iv) 550-815 °C para HC18H95G e HC36H65G e (v) 604-815 °C para as amostras HC9H65G, HC9H95G e HC18H35G. Similarmente como relatado para a água, o carbonato interage fortemente com a estrutura do material (formando $CaCO_3$), o que é percebido pela alta temperatura de decomposição. Cloreto é liberado da amostra como HCl em 815-1200 °C em todas as amostras.

Nas amostras envelhecidas por 9 h, HC18H35G, HC18H65G e HC36H95G (Tabela 16) o calor absorvido para liberar toda a água livre e parte da água estrutural (534-849 kJ kg^{-1})

foi calculado na mesma integração, mas como a fração de perda de massa do segundo estágio corresponde a cerca de 64-72 % dos dois primeiros estágios é possível supor que o calor envolvido no segundo estágio representa a maior fração (≈ 68 %) desse calor. Vale a pena destacar que as amostras HC9H35G e HC36H95G apresentaram a maior e a menor absorção de calor envolvido nos estágios 1 e 2 (849 e 534 kJ kg^{-1}). Assim, é possível fazer outra suposição: a água interage mais fortemente com a estrutura do material em HC9H35G. Por outro lado, o calor absorvido para liberar toda a água (1032-1479 kJ kg^{-1}) das amostras HC18H95G, HC36H35G e HC36H65G foi calculado utilizando os três primeiros estágios de perda de massa. Como a fração de perda de massa da água estrutural (segundo e terceiro estágios) corresponde a cerca de 58-65 % dos três estágios, é possível supor que o calor envolvido na decomposição da água estrutural é aproximadamente 62 %. Nesse caso, na amostra HC36H65G a água está mais fortemente ligada à estrutura da hidrocalumita.

De acordo com as Figuras 36(a-e), o pico de DTG do terceiro estágio é muito pequeno, indicando pequena fração de perda de massa, isso também pode ser visto na Tabela 16. Como mencionado anteriormente, nesse grupo de amostras o calor foi calculado integrando a região da curva DSC dos estágios 3 e 4, uma vez que o terceiro pico endotérmico não ficou bem definido (sobreposto ao pico 4). Entretanto, pode ser visto que a fração de perda de massa para o estágio 4 é grande, variando de 75-89 % (Figuras 36(a-e)). Baseado nisso, é possível assumir que o calor absorvido no terceiro e quarto estágio de perda de massa (646-856 kJ kg^{-1}) está predominantemente associado à decomposição do carbonato. Na amostra HC18H95G e aquelas envelhecidas por 36 h, o quarto estágio e o terceiro (HC36H95G), mostrado nas Figuras 37(f-i) está integralmente relacionado ao calor absorvido pela decomposição do carbonato. A amostra HC36H95G absorve a maior quantidade de calor para decompor o carbonato a CO_2 (971 kJ kg^{-1}), indicando que o CO_2 interage mais fortemente com a estrutura do material.

Na decomposição do cloreto como ácido clorídrico ocorreu um fenômeno exotérmico, por isso o sinal negativo (Tabela 16) está relacionado ao calor associado aos estágios 5 e 4 (HC36H95G) e o pico para cima na Figura 37. Como observado na Tabela 16, o calor relacionado à decomposição do cloreto variou de -4708 kJ kg^{-1} até -7197 kJ kg^{-1}. Uma vez que a amostra HC9H35G liberou o maior calor de decomposição, é possível supor que nessa amostra o cloreto interage mais fortemente com a estrutura da hidrocalumita. Prado *et al.* (2016) observaram durante a análise de TG que acima de 750 °C ocorreu um evento exotérmico com ligeira queda de massa. Por outro lado, quando a temperatura se aproximou

de 1200 °C a perda de massa foi intensificada. Os autores também relataram que entre 800 e 1200 °C a variação de massa foi pequena (2,7 %) e lenta, então o espectrômetro de massas não conseguiu detectar a espécie química decomposta. A perda de massa total foi aproximadamente 39 % (Prado *et al.*, 2016). Os resultados de ATG estão de acordo com os estudos apresentados por Prado *et al.* (2016), onde a última perda de massa também foi exotérmica com ligeira perda de massa.

A fim de estudar a mudança estrutural durante o desenvolvimento da análise termogravimétrica, a amostra HC36H65G (amostra representativa) foi calcinada com 60 mL min^{-1} de ar. As temperaturas de calcinação foram 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800 e 1000 °C. Os padrões de difração de raios X da hidrocalumita calcinada são apresentados na Figura 39 (todas estão na mesma escala). A Figura 39(a) revela que a 200 °C a estrutura da hidrocalumita não foi destruída. A cristalinidade do material foi alterada, porque os picos são largos comparados à Figura 21, indicando que o material aquecido a 200 °C é menos cristalino do que a estrutura original. Tratamento térmico a 300 °C (Figura 39(b)) destruiu completamente a estrutura da hidrocalumita, com formação de um material amorfo (ombro em 30 °). A mesma estrutura foi conseguida a 400 e 500 °C (Figura 39(c e d)), o mesmo comportamento foi observado por Domínguez *et al.* (2011) e Kuwahara *et al.* (2012), onde segundo eles a fase amorfa pode ser um óxido misto de cálcio e alumínio. Como já mencionado anteriormente, a amostra sofre carbonatação, então um pico muito pequeno devido a formação de $CaCO_3$ pode ser observado.

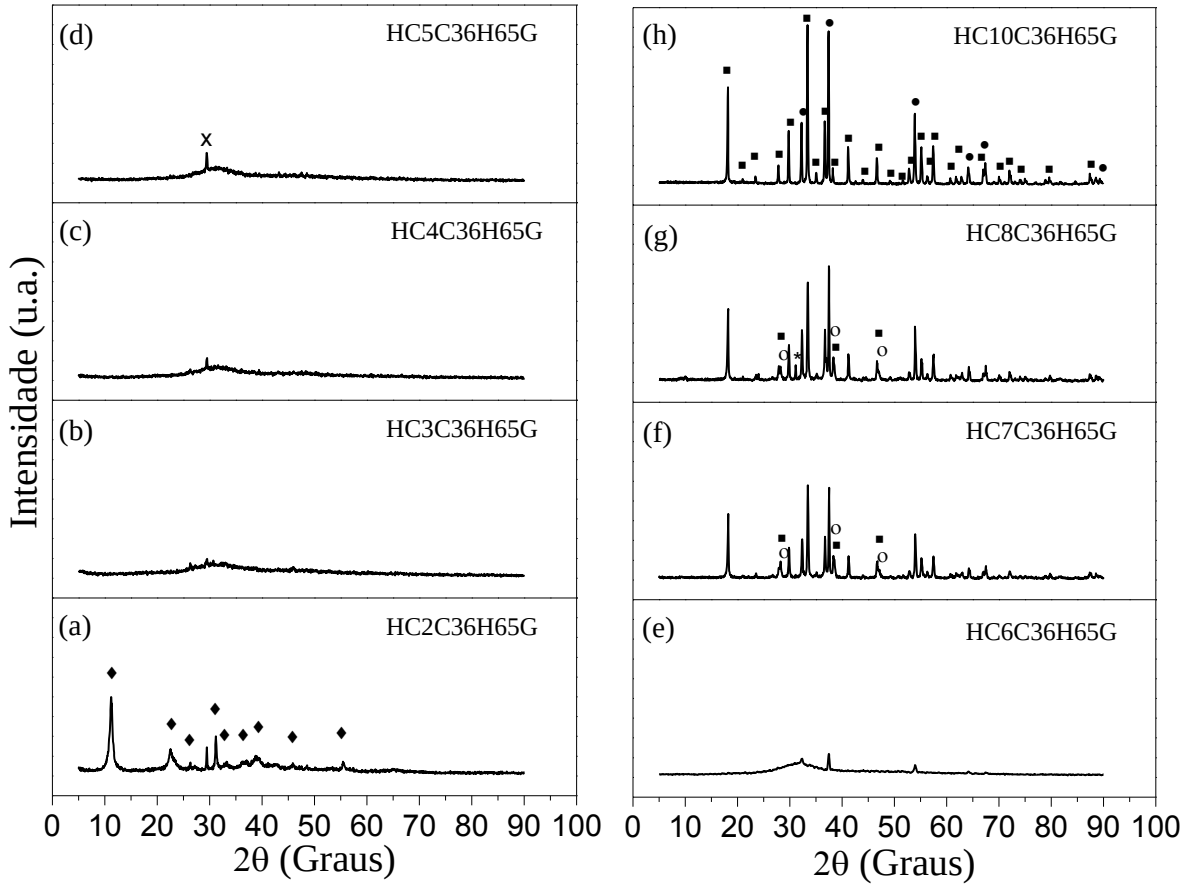

Figura 39 – Padrões de difração de raios X para amostra HC36H65G calcinada em (a) 200 °C, (b) 300 °C, (c) 400 °C, (d) 500 °C, (e) 600 °C, (f) 700 °C, (g) 800 °C e (h) 1000 °C. ♦ – $Ca_4Al_2O_6Cl_2.10H_2O$, X – $CaCO_3$, ● – CaO, ■ – $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$, o – CaClOH e * – desconhecido.

A Figura 39(e) também indica que a 600 °C picos de cal (CaO) de baixa intensidade são formados e ombro a 30° foi mantido. Assim, a calcita ($CaCO_3$) foi completamente decomposta nessa temperatura. A 700 °C uma mistura de fases composta por mayenita ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$), cal e hidróxido de cloreto de cálcio (CaClOH) foi formada, o que corrobora as observações de Domínguez *et al.* (2011). Além disso, o pico principal da mayenita (33,4°) e da cal (37,3°) possuem intensidade semelhantes (Figura 39f). O difratograma da amostra tratada termicamente a 800 °C foi semelhante àquela calcinada a 700 °C, mas o pico principal da cal foi ligeiramente maior do que o da mayenita. Além disso, uma fase desconhecida foi observada próximo de 31° (Figura 39g). A 1000 °C, a mistura sólida é composta de mayenita e cal, a fase CaClOH desapareceu (Figura 39h), o que corrobora o resultado da análise termogravimétrica, onde o cloro é liberado da amostra entre 1000-1200 °C. O pico principal da mayenita e da cal possuem intensidade semelhante. A intensidade dos picos aumenta de

700 para 1000 °C, evidenciando o aumento de cristalinidade do material, o que também foi relatado nos estudos de Kuwahara *et al.* (2012).

Os estudos termogravimétricos dessa tese estão em concordância com aqueles apresentados por Prado *et al.* (2016), como a desidratação da hidrocalumita até 190 °C, em seguida a desidroxilação parcial até 570 °C. O perfil de DRX da amostra calcinada a 500 °C mostrou a existência de fase amorfa e $CaCO_3$ cristalino. A 700 °C o $CaCO_3$ foi convertido à CaO e entre 570 e 750 °C a descarbonatação foi responsável pela perda de massa, uma vez que o sinal de CO_2 foi verificado no MS (m/e = 44). Na amostra tratada termicamente a 750 °C, os perfis de DRX mostraram fases cristalinas de CaO e $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$. Cloreto foi decomposto como HCl entre 830-1000 °C (Prado *et al.*, 2016).

4.6 Dessorção de CO_2 a temperatura programada (TPD-CO_2)

As Figuras 40 e 41 ilustram os perfis de TPD-CO_2 das hidrocalumitas não calcinadas. A Figura 40 apresenta os picos de dessorção de CO_2 de menor intensidade nos intervalos de temperatura entre 30-400 °C e 900-1000 °C. A Figura 41 apresenta os picos de maior intensidade entre 400-800 °C. Uma vez que os picos da Figura 41 são maiores do que aqueles da Figura 40, eles foram plotados separadamente para não impedir a visualização dos picos menores. Os sítios básicos foram classificados de acordo com sua força básica: picos de dessorção entre (i) 100-250 °C – fracos, (ii) 250-500 °C – moderados e (iii) > 500 °C – fortes.

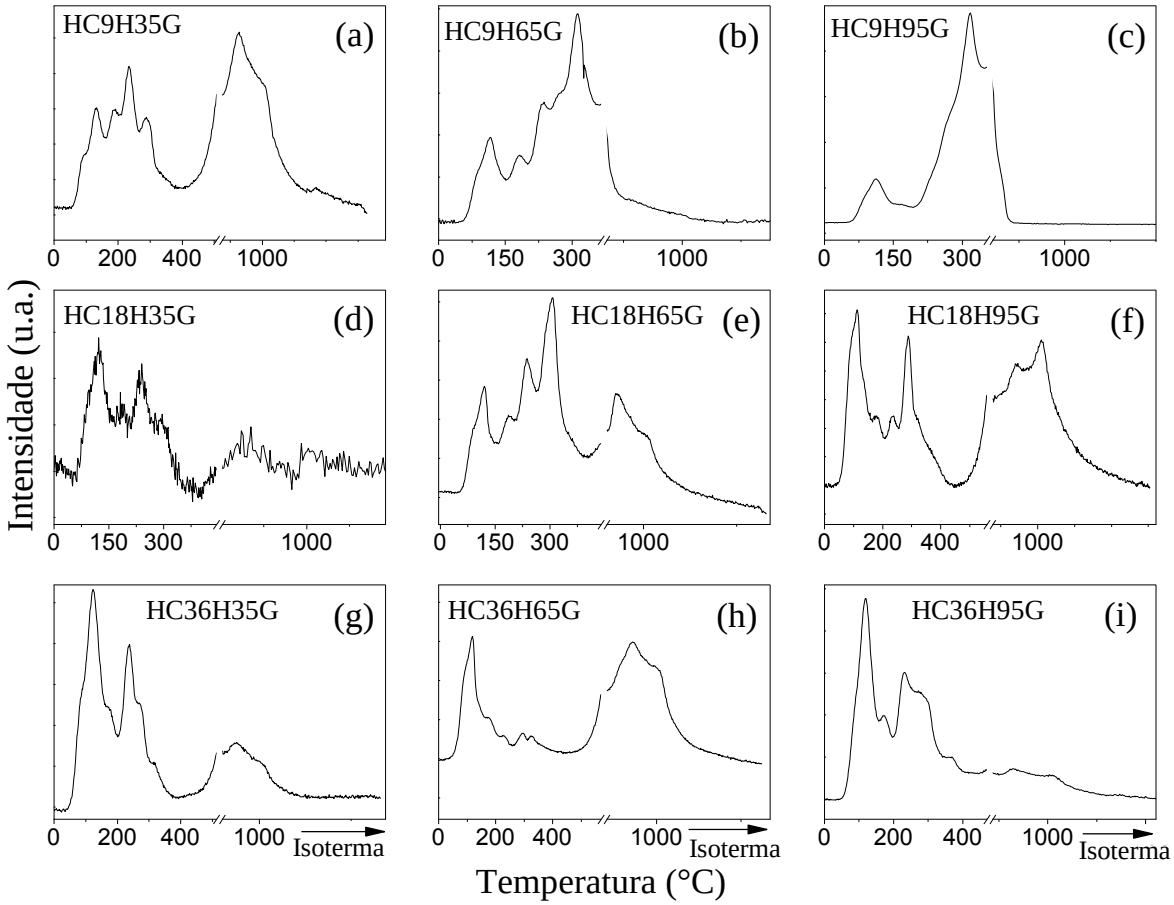

Figura 40 – Perfis de dessorção de CO_2 a temperatura programada (TPD-CO_2) mostrando os picos de menor intensidade para as hidrocalumitas não calcinadas: (a-c) 9 h, (d-f) 18 h e (g-i) 36 h.

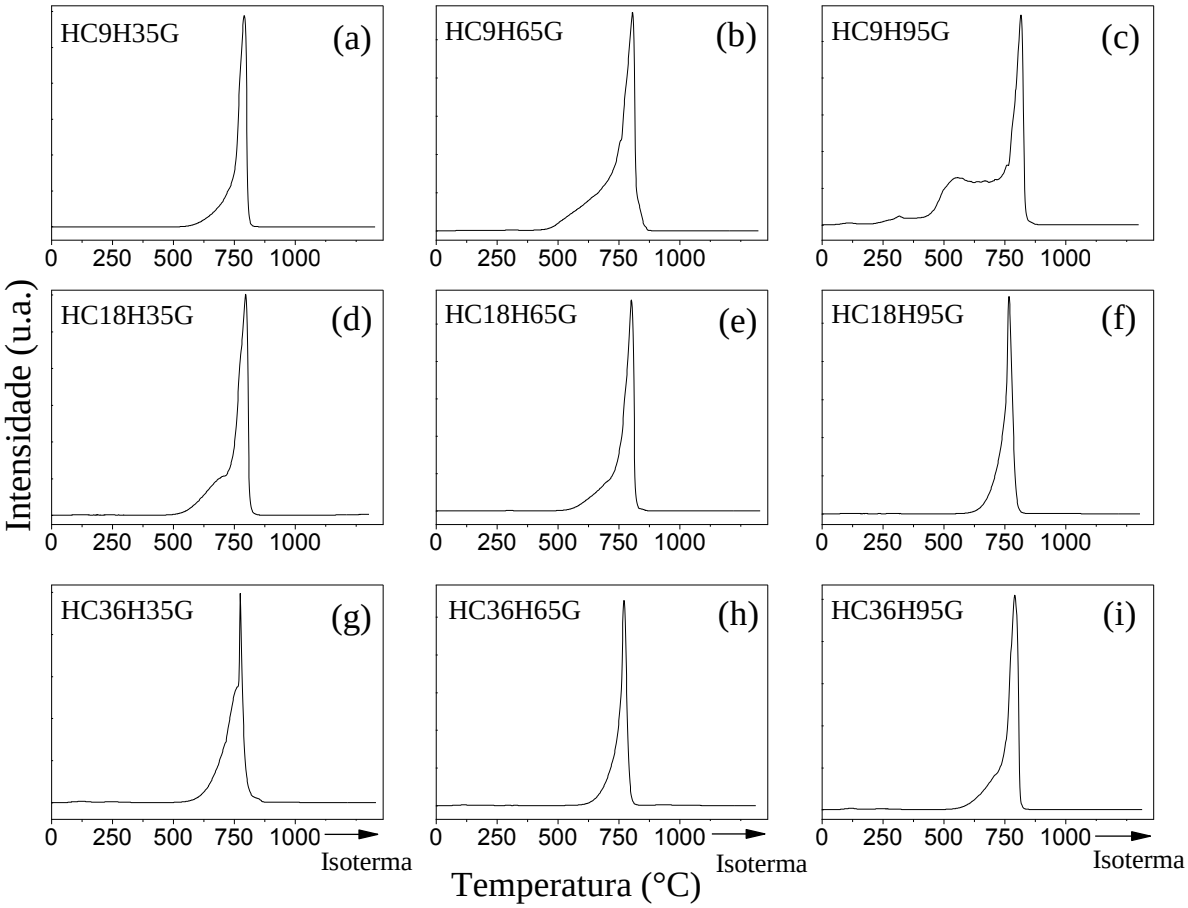

Figura 41 – Perfis de dessorção de CO_2 a temperatura programada (TPD-CO_2) mostrando os picos de maior intensidade para as hidrocalumitas não calcinadas: (a-c) 9 h, (d-f) 18 h e (g-i) 36 h.

Embora todas as amostras tenham sido armazenadas sob vácuo, elas foram espontaneamente carbonatadas pelo CO_2 atmosférico. As amostras não calcinadas e calcinadas a 600 °C apresentaram uma quantidade muito alta de sítios básicos. Dessa forma, foi necessário verificar se essas amostras adsorveram moléculas de CO_2 antes da análise de TPD-CO_2, uma vez que já poderiam estar carbonatadas. Para essas amostras, a quantificação apresentada como "resultado" nas Tabelas 17 e 18 referem-se ao número de sítios básicos calculados na análise do TPD-CO_2 descontando o CO_2 adsorvido da atmosfera. A quantidade do CO_2 adsorvido da atmosfera foi calculada usando uma análise em branco (sem etapa de adsorção de CO_2).

A quantificação dos sítios básicos (Tabela 17) mostra que as hidrocalumitas são compostas principalmente de sítios básicos fortes. A quantificação do CO_2 dessorvido foi realizada utilizando o procedimento de deconvolução a partir do ajuste *multi-peak* Gaussian

nos picos do perfil de TPD. As amostras envelhecidas por 9 horas apresentaram maior quantidade de sítios básicos totais, ou seja, aumento no tempo de envelhecimento reduz a basicidade. Analisando a temperatura de envelhecimento, foi possível observar que 65 °C foi a temperatura que maximizou a quantidade de sítios básicos e 95 °C conferiu menor basicidade, exceto para a amostra HC36H95G. O número entre parênteses é a porcentagem correspondente à quantidade total de sítios básicos.

Tabela 17 – Dessorção de CO_2 a temperatura programada (TPD-CO_2): quantidade total e distribuição de sítios básicos para hidrocalumitas não calcinadas.

Amostra	Sítios básicos totais (μmol g^{-1})			Distribuição de sítios básicos[a] (μmol g^{-1})		
	Análise	Branco	Resultado	Fraco	Moderado	Forte
HC9H35G	2794	1450	1344	3(0,2)	3(0,2)	1338(99,6)
HC9H65G	3237	1680	1557	3(0,2)	10(0,6)	1544(99,2)
HC9H95G	1235	641	594	3(0,5)	19(3,2)	572(96,3)
HC18H35G	2143	1112	1031	5(0,5)	1(0,1)	1025(99,4)
HC18H65G	3123	1621	1502	3(0,2)	5(0,4)	1494(99,4)
HC18H95G	1187	616	571	3(0,4)	2(0,4)	566(99,2)
HC36H35G	701	364	337	5(1,4)	1(0,4)	331(98,2)
HC36H65G	1389	721	668	7(1,0)	1(0,1)	660(98,9)
HC36H95G	1102	572	530	7(1,3)	4(0,8)	519(97,9)

[a] O número entre parênteses é a porcentagem correspondente da quantidade total de sítios básicos.

Da mesma forma como relatado anteriormente, os perfis de TPD-CO_2 das amostras calcinadas a 600 °C também possuem picos muito grandes (700-800 °C), que dificultam a visualização dos picos menores (>400 °C e ≈1000 °C). Dessa forma, os picos menores (Figura 42) foram plotados separadamente dos picos maiores (Figura 43).

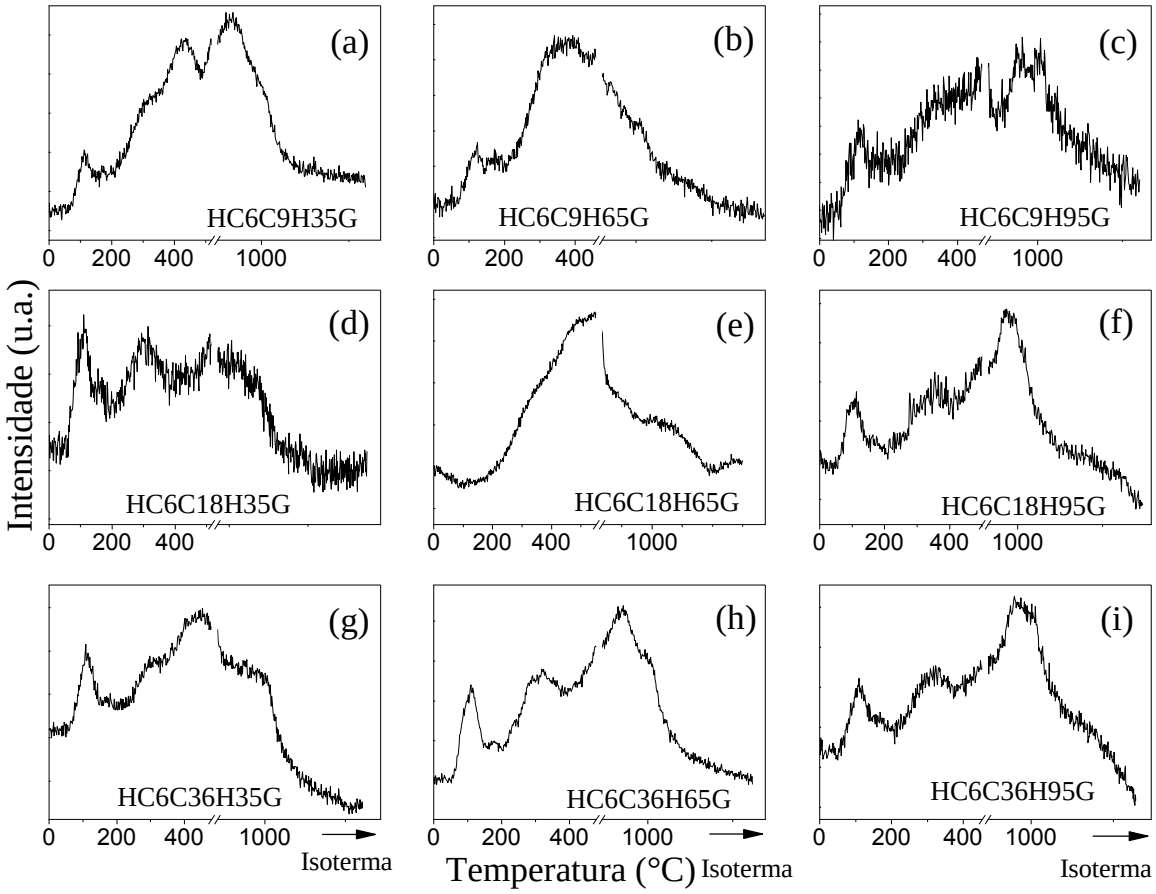

Figura 42 – Perfis de dessorção de CO_2 a temperatura programada (TPD-CO_2) mostrando os picos de menor intendsidade para as hidrocalumitas calcinadas a 600 °C: (a-c) 9 h, (d-f) 18 h e (g-i) 36 h.

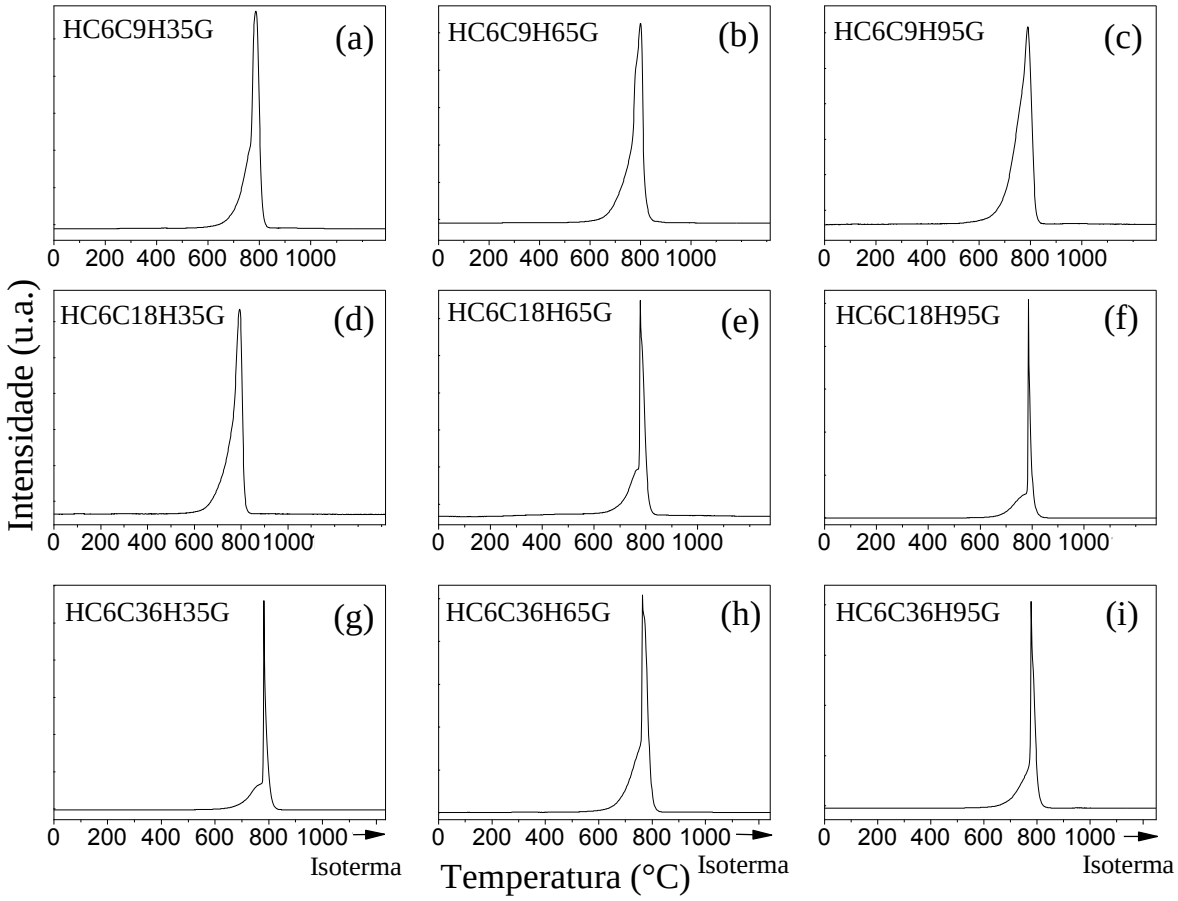

Figura 43 – Perfis de dessorção de CO_2 a temperatura programada (TPD-CO_2) mostrando os picos de maior intendsidade para as hidrocalumitas calcinadas a 600 °C: (a-c) 9 h, (d-f) 18 h e (g-i) 36 h.

A Tabela 18 destaca a quantificação dos sítios básicos para as amostras calcinadas a 600 °C. Para essas amostras os sítios básicos fortes também estão em maioria, assim como descrito por Salinas *et al.* (1996). As amostras envelhecidas a 65 °C apresentaram a maior basicidade total (80-86 µmol g^{-1}) e aquela envelhecida a 95 °C menor basicidade (47-48 µmol g^{-1}), exceto HC6C36H95G. Baseado no que foi apresentado por Zheng *et al.* (2015), os resultados de TPD-CO_2 estão coerentes.

Tabela 18 – Dessorção de CO_2 a temperatura programada (TPD-CO_2): quantidade total e distribuição de sítios básicos para hidrocalumitas calcinadas a 600 °C.

Amostra	Sítios básicos totais (μmol g^{-1})			Distribuição de sítios básicos[a] (μmol g^{-1})		
	Análise	Branco	Resultado	Fraco	Moderado	Forte
HC6C9H35G	1840	1767	73	2(2,7)	7(9,6)	64(87,7)
HC6C9H65G	2019	1939	80	2(2,5)	7(8,7)	71(88,8)
HC6C9H95G	1238	1191	47	2(4,3)	1(2,1)	44(93,6)
HC6C18H35G	2069	1987	82	5(6,1)	5(6,1)	72(87,8)
HC6C18H65G	1702	1621	81	0(0,0)	22(27,2)	59(72,8)
HC6C18H95G	1064	1016	48	2(4,2)	9(18,7)	37(77,1)
HC6C36H35G	1512	1452	60	3(5,0)	4(6,7)	53(88,3)
HC6C36H65G	2012	1925	87	5(5,8)	11(12,6)	71(81,6)
HC6C36H95G	1696	1631	65	2(3,1)	3(4,6)	60(92,3)

[a] O número entre parênteses é a porcentagem correspondente da quantidade total de sítios básicos.

A Figura 44 apresenta os perfis de TPD-CO_2 das amostras calcinadas a 700 °C, onde três regiões de dessorção estão bem definidas: (i) 30-400 °C, (ii) 400-800 °C e (iii) 800-1000 °C. O maior pico de dessorção está associado ao intervalo de 400-800 °C, onde o pico atinge intensidade máxima em aproximadamente 680-700 °C. Em 700 °C o carbonato de cálcio se transforma em CaO, isso explica o porquê em 680-700 °C o pico foi mais intenso.

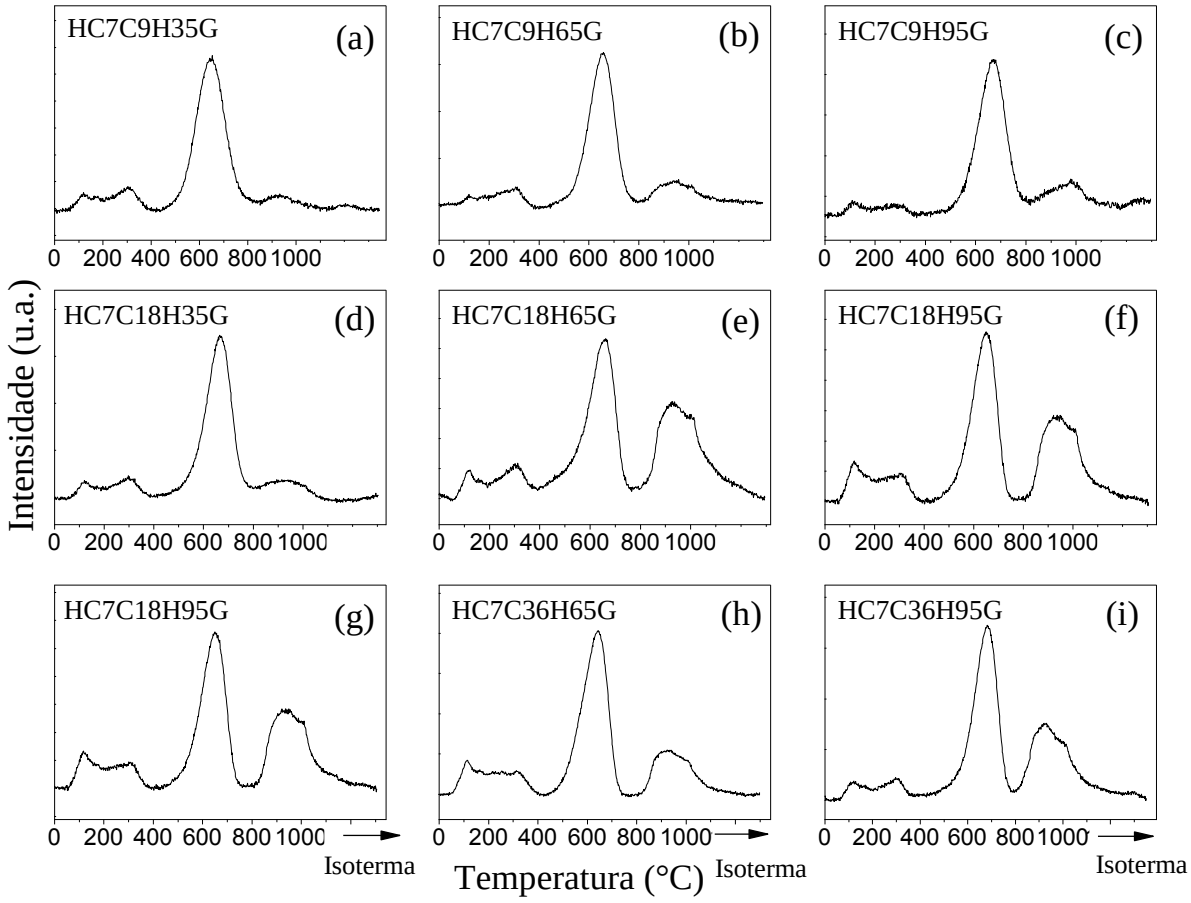

Figura 44 – Perfis de dessorção de CO_2 a temperatura programada (TPD-CO_2) mostrando os picos das hidrocalumitas calcinadas a 700 °C: (a-c) 9 h, (d-f) 18 h e (g-i) 36 h.

Como o $CaCO_3$ é decomposto a partir de 700 °C, testes em branco não foram realizados para as amostras calcinadas a 700 e 800 °C, porque elas foram pré-tratadas termicamente em sua temperatura de calcinação antes da análise de TPD. Portanto, todo o CO_2 adsorvido da atmosfera foi liberado durante esta etapa de pré-tratamento.

A Tabela 19 apresenta a quantificação dos sítios básicos para as amostras calcinadas a 700 °C. Para esse conjunto de amostras os sítios básicos fortes são a maioria na distribuição de sítios, concordando com os relatos de Salinas *et al.* (1996) e Cantú *et al.* (2015). A partir da análise da basicidade, é possível assumir que o aumento da temperatura de envelhecimento aumenta a basicidade da amostra, exceto a amostra HC7C9H95G.

Tabela 19 – Dessorção de CO_2 a temperatura programada (TPD-CO_2): quantidade total e distribuição de sítios básicos para hidrocalumitas calcinadas a 700 °C.

Amostra	Sítios básicos totais (μmol g^{-1})	Distribuição de sítios básicos[a] (μmol g^{-1})		
		Fraco	Moderado	Forte
HC7C9H35G	59	4(6,8)	4(6,8)	51(86,4)
HC7C9H65G	69	6(8,7)	2(2,9)	61(88,4)
HC7C9H95G	45	1(2,2)	1(2,2)	43(95,6)
HC7C18H35G	61	3(4,9)	5(8,2)	53(86,9)
HC7C18H65G	65	3(4,6)	2(3,1)	60(92,3)
HC7C18H95G	83	5(6,0)	7(8,4)	71(85,6)
HC7C36H35G	57	4(7,0)	0(0,0)	53(93,0)
HC7C36H65G	51	7(13,7)	2(3,9)	42(82,4)
HC7C36H95G	73	3(4,1)	2(2,7)	68(93,2)

[a] O número entre parênteses é a porcentagem correspondente da quantidade total de sítios básicos.

A Figura 45 apresenta os perfis de TPD-CO_2 das amostras calcinadas a 800 °C. Os perfis foram semelhantes daquelas amostras calcinadas a 700 °C. Além disso, na calcinação a 800 °C, o pico mais intenso foi formado em um intervalo de temperatura (400-700 °C) diferente das amostras calcinadas a 700 °C (400-800 °C), com valor máximo em aproximadamente 600 °C. Isso significa que nas amostras calcinadas a 700 °C o CO_2 dessorvido em 400-800 °C é mais fortemente ligado quimicamente aos sítios básicos.

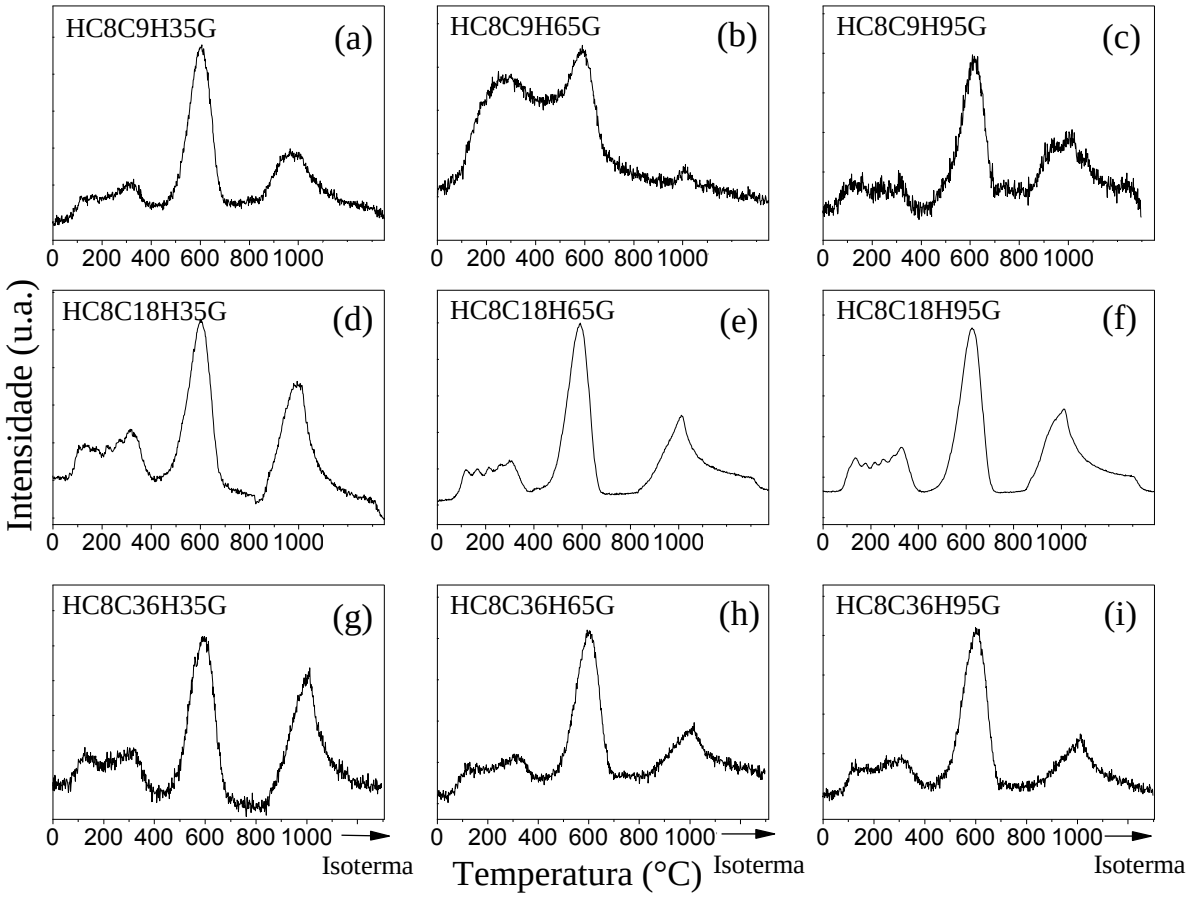

Figura 45 – Perfis de dessorção de CO_2 a temperatura programada (TPD-CO_2) mostrando os picos das hidrocalumitas calcinadas a 800 °C: (a-c) 9 h, (d-f) 18 h e (g-i) 36 h.

A Tabela 20 destaca a quantificação de sítios básicos das amostras calcinadas a 800 °C. Com excessão da amostra HC8C9H65G, os sítios básicos fortes são predominantes (77,2-86,0 %), o que se assemelha com os resultados de Salinas *et al.* (1996). A amostra HC8C9H65G apresentou a maior basicidade (153 μmol g^{-1}), com maior fração de sitíos básicos moderados e sem nenhum sítio básico fraco. Esse resultado foi muito diferente, insinuando que possivelmente essa análise deveria ser repetida, mas devido a problemas com o equipamento não foi possível repetir a análise. As amostras envelhecidas por 9 h se mostraram mais básicas do que as demais (57-153 μmol g^{-1}) e a temperatura de envelhecimento não foi capaz de alterar a basicidade daquelas envelhecidas por 36 h (35-39 μmol g^{-1}).

Tabela 20 – Dessorção de CO_2 a temperatura programada (TPD-CO_2): quantidade total e distribuição de sítios básicos para hidrocalumitas calcinadas a 800 °C.

Amostra	Sítios básicos totais (μmol g^{-1})	Distribuição de sítios básicos[a] (μmol g^{-1})		
		Fraco	Moderado	Forte
HC8C9H35G	63	1(1,6)	11(17,5)	51(80,9)
HC8C9H65G	153*	0(0,0)	124(81,0)	29(19,0)
HC8C9H95G	57	4(7,0)	4(7,0)	49(86,0)
HC8C18H35G	17	2(11,8)	1(5,9)	14(82,3)
HC8C18H65G	17	2(11,8)	1(5,9)	14(82,3)
HC8C18H95G	34	5(14,7)	2(5,9)	27(79,4)
HC8C36H35G	37	4(10,8)	4(10,8)	29(78,4)
HC8C36H65G	35	2(5,7)	6(17,1)	27(77,2)
HC8C36H95G	39	2(5,1)	6(15,4)	31(79,5)

* Esse valor não deve ser considerado.

Segundo Cantú *et al.* (2015), sítios básicos fracos dessorvem CO_2 a aproximadamente 90 °C, sítios básicos fortes entre 289-374 °C e sítios superbásicos entre 511-608 °C (maior número). A força dos sítios está relacionada com espécies químicas na superfície da amostra. Sítios básicos fracos correlacionam-se aos íons O^{2-} de baixa coordenação, sítios básicos moderados aos pares M^{2+}-O^{2-} e Al^{3+}-O^{2-}, sítios básicos fortes aos íons O^{2-} isolados e sítios superbásicos aos íons O^{2-} isolados com localização específica na superfície (CANTÚ *et al.*, 2015). A nomenclatura para os sítios básicos de Cantú *et al.* (2015) é diferente dessa tese, sítios básicos fortes e superbásicos equivalem aos sítios básicos moderados e fortes dessa tese; uma melhor comparação pode ser feita pelo intervalo de temperatura de dessorção de CO_2.

Salinas *et al.* (1996) calcinaram compostos tipo hidrocalumita (com ânion NO_3^-) a 600, 700 e 800 °C e a partir da análise de TPD-CO_2 classificaram os sítios básicos. O pico de dessorção de CO_2 correspondente aos sítios básicos fracos se formou em $T \leq 100$°C, os moderados entre 120-400 °C e os fortes em $T > 400$ °C. Os sítios básicos fracos são representados pela OH^-, os moderados pelo O^{2-} adjacente a OH^- e os fortes pelo O^{2-} isolado.

4.7 Avaliação dos adsorventes na captura de CO_2

Nessa seção, serão apresentados os resultados de adsorção de CO_2 sobre as hidrocalumitas calcinadas, buscando avaliar a influência das variáveis temperatura e tempo de envelhecimento, temperatura de adsorção e calcinação sobre a capacidade de adsorção de CO_2 das amostras.

A Figura 46 apresenta os resultados de adsorção de CO_2 sobre as hidrocalumitas calcinadas a 600 °C. A adsorção realizada a 400 °C (Figuras 46 a-c) mostra que o aumento da temperatura de envelhecimento promoveu a redução da adsorção de CO_2, esse comportamento pode ter sido influenciado pela área específica, onde o aumento da temperatura de envelhecimento reduziu a área específica (ver Tabelas 13, 14 e 15).

Comparando a primeira coluna das Figuras 46 (a-c) (envelhecimento a 35 °C) pode ser observado que o aumento do tempo de envelhecimento reduziu a adsorção. Por outro lado, a variação do tempo não alterou significativamente a adsorção nas amostras envelhecidas a 65 e 95 °C (segunda e terceira coluna das Figuras 46 a-c). Na avaliação do tempo de envelhecimento não foi possível correlacionar diretamente a variação da adsorção de CO_2 com a área específica e a basicidade.

As Figuras 46 (d-f) destacam a adsorção de CO_2 a 500 °C sobre as amostras calcinadas a 600 °C. Nas amostras envelhecidas por 9 h (Figura 46 d) é observada a redução da adsorção com o crecimento da temperatura de envelhecimento, destacando mais uma vez a influência da área específica, ou seja, a redução da área diminui a quantidade de CO_2 capturada. O perfil de adsorção das amostras envelhecidas por 18 h (Figura 46 e) foi regido pela basicidade. As amostras envelhecidas a 35 e 65 °C possuem basicidade semelhantes (ver Tabela 18), por isso, considerando o desvio padrão, a adsorção entre elas também foi semelhante. Por outro lado, a amostra envelhecida a 95 °C apresentou a menor basicidade e a menor adsorção. O perfil de adsorção das amostras envelhecidas por 36 h (Figura 46 f) não se correlaciona nem com a área específica nem com a basicidade, mas comparando a adsorção foram notados valores diferentes de captura de CO_2, onde aquela envelhecida a 35 °C capturou maior quantidade do gás. Comparando a primeira coluna (35 °C) das Figuras 46 (d-f) a amostra envelhecida por 18 h capturou a menor quantidade de CO_2. Entretanto, aquelas envelhecidas por 9 e 36 h alcançaram maior adsorção, mas, considerando o desvio padrão, elas apresentaram adsorção semelhante. Entre as amostras envelhecidas a 65 °C aquela sintetizada

por 36 h capturou menos CO_2, porque possui menor área específica, mas as envelhecidas por 9 e 18 h são dotadas de área maior e semelhantes, o que proporcionou adsorção similar e mais elevada. Entre as amostras envelhecidas a 95 °C, a de 36 h adsorveu mais CO_2 por apresentar maior basicidade, já em 9 e 18 h as amostras possuem basicidade menor e próxima, atribuindo à elas adsorção semelhante e menor.

As Figuras 46 (g-i) exibem a adsorção de CO_2 a 600 °C sobre as hidrocalumitas calcinadas a 600 °C. As amostras envelhecidas por 9 e 18 h (Figuras 46 g e h) perderam capacidade de adsorção de CO_2 com o aumento da temperatura de envelhecimento, isso é explicado pela redução da área específica. O perfil de adsorção das amostras envelhecidas por 36 h (Figura 46 i) também pode ser explicado pela magnitude da área específica, pois a menor adsorção tem relação com a menor área e as duas maiores adsorções apresentam maior área e valores próximos.

Comparando a primeira coluna das Figuras 46 (g-i) (35 °C) a maior adsorção foi conseguida no envelhecimento por 9 h, sendo que em 18 e 36 h a adsorção foi semelhante. Para essas amostras não foi possível correlacionar a adsorção com a área de superfície e a basicidade. O perfil de adsorção das amostras envelhecidas a 65 °C (segunda coluna) mostra que o aumento do tempo de envelhecimento diminui a adsorção, porque a área diminui. A 95 °C (terceira coluna) a adsorção aumentou proporcionalmente à área específica.

Analisando a Figura 46 na vertical, por exemplo, (a), (d) e (g) é possível comparar a adsorção de CO_2 com a variação da temperatura de adsorção. Com isso, ficou claro que ao aumentar a temperatura de 400 para 500 °C houve um grande aumento de adsorção, mas ao aumentar para 600 °C a adsorção teve um ligeiro decréscimo. Esse compotamento se repetiu em todas as amostras. Para explicar essa tendência foi feita uma análise termogravimétrica utilizando uma mistura de $CO_2/He/N_2$ com 3,33 % de CO_2 (Figura 47). Como observado na Figura 47 a amostra calcinada a 600 °C ganhou massa em um evento exotérmico entre 370-607 °C (3,5 %, com liberação de 0,3 kJ mol^{-1}), indicando que fora desse intervalo a amostra possui a tendência de não adsorver CO_2. Portanto, a adsorção em 600 °C apresentada na Figura 46 é menor do em 500 °C porque 600 °C é o limite entre a adsorção e dessorção. O valor de adsorção é sempre menor a 400 °C, porque essa temperatura é próxima do limite inferior aonde a amostra consegue capturar CO_2.

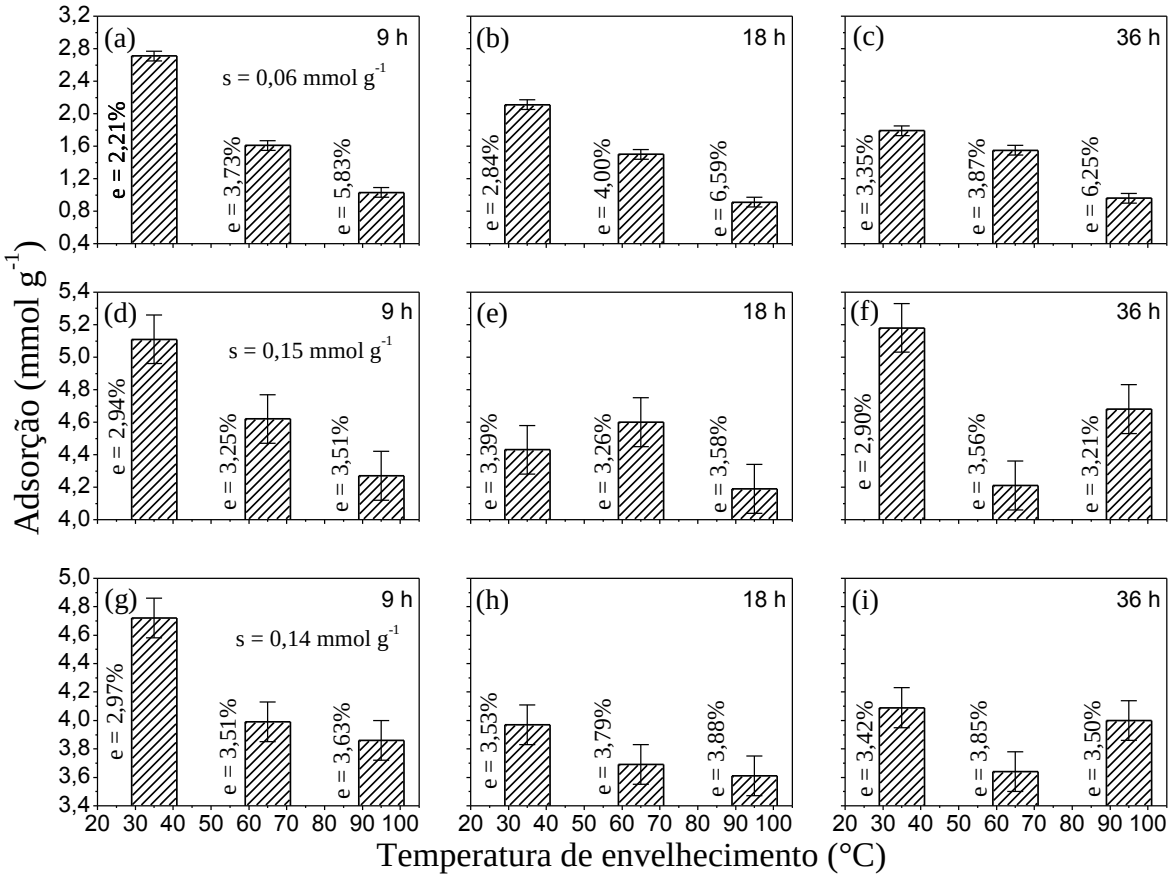

Figura 46 – Avaliação da adsorção de CO_2 em função da temperatura de adsorção, tempo e temperatura de envelhecimento para as amostras calcinadas a 600 °C. Adsorção a (a-c) 400 °C, (d-f) 500 °C e (g-i) 600 °C com envelhecimento por 9, 18 e 36 h da esquerda para a direita, onde s é o desvio padrão e "e" representa a porcentagem de erro.

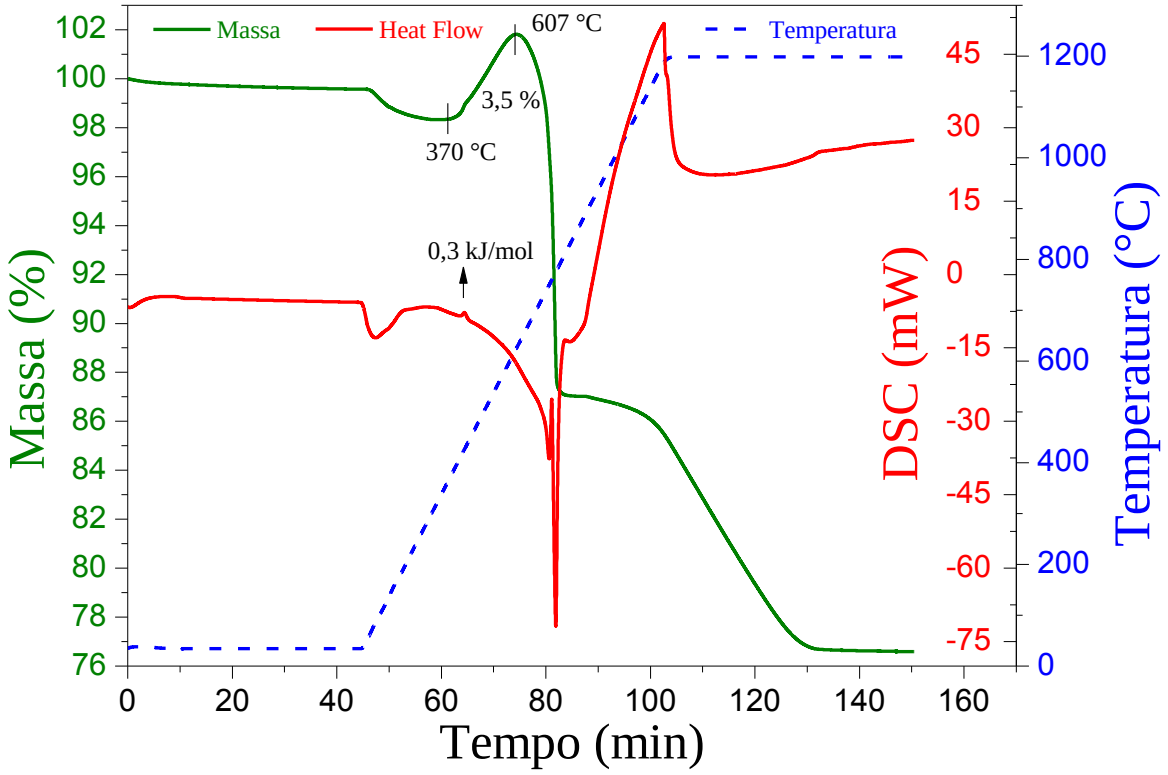

Figura 47 – Análise termogravimétrica da amostra calcinada a 600 °C (HC6C36H65G) utilizando mistura de CO_2/He/N_2 como gás de arraste.

A Figura 48 exibe os resultados de adsorção de CO_2 sobre as amostras calcinadas a 700 °C. A adsorção realizada a 400 °C é apresentada nas Figuras 48 (a-c). Entre as amostras envelhecidas por 9 h (Figura 48 a), a temperatura de envelhecimento que maximizou a captura de CO_2 foi 95 °C. Por outro lado, no envelhecimento por 18 h (Figura 48 b) 35 °C foi capaz de atribuir maior capacidade de adsorção. Entretanto, no envelhecimento por 36 h os maiores valores de adsorção foram conseguidos a 35 e 95 °C como mostrado na Figura 48 (c). Analisando o tempo de envelhecimento foi observado que amostras envelhecidas por 18 h foram capazes de adsorver mais CO_2 em 35 e 65 °C, mas a 95 °C o envelhecimento por 18 h adsorveu menor quantidade de CO_2.

As Figuras 48 (d-f) destacam a adsorção de CO_2 a 500 °C sobre as hidrocalumitas calcinadas a 700 °C. Para as amostras envelhecidas por 9 h (Figura 48 d) a 35 e 65 °C possuem capacidade de adsorção semelhante e menor valor para aquela envelhecida a 95 °C. A Figura 48 (e) evidencia a adsorção de CO_2 sobre amostras envelhecidas por 18 h, onde a amostra tratada a 65 °C capturou mais dióxido de carbono. Entretanto, para as amostras envelhecidas por 36 h (Figura 48 f) aquela tratada a 65 °C adsorve menor quantidade do gás ácido, com maior valor para as envelhecidas a 35 e 95 °C. Entre as amostras tratadas a 35 °C

(primeira coluna, Figura 48 d-f) a envelhecida por 36 h possui maior capacidade de adsorver CO_2, já para as tratadas a 65 °C, 18 h foi o tempo que maximizou a adsoção. O perfil de adsorção das amostras tratadas a 95 °C cresce com o aumento do tempo de envelhecimento.

A adsorção de CO_2 a 600 °C sobre as hidrocalumitas calcinadas a 700 °C é observada nas Figuras 48 (g-i). As amostras envelhecidas por 9 h (Figura 48 g) apresentaram valores de adsorção semelhantes, mostrando pouca alteração com a variação da temperatura de envelhecimento. Analisando as amostras envelhecidas por 18 h (Figura 48 h) a adsorção também foi semelhante, mas há uma tendência de redução da captura de CO_2 com o aumento da temperatura de envelhecimento. A adsorção foi semelhante entre as amostras envelhecidas por 36 h (Figura 48 i), o que mostra que a variação da temperatura não variou a adsorção de CO_2.

Analisando a influência da temperatura de adsorção sobre a quantidade de CO_2 adsorvida (ver a Figura 48 na vertical), ficou claro que o aumento da temperatura de adsorção aumenta a capacidade de adsorção. Para auxiliar essa explicação foi realizada uma análise termogravimétrica com uma amostra calcinada a 700 °C (HC7C36H65G) utilizando uma mistura de $CO_2/He/N_2$ com 3,33 % de CO_2 (Figura 49). A Figura 49 destaca que a amostra calcinada a 700 °C ganhou massa (evento exotérmico) em dois intervalos de temperatura distintos: (i) 354-465 °C, ganho de 3,2% de massa com liberação de 4 kJ mol^{-1} de calor e (ii) 465-650 °C, ganho de 6,9% de massa com liberação de 12 kJ mol^{-1} de calor. Isso indica que fora do intervalo 354-650 °C a amostra tende a não adsorver CO_2, por isso a adsorção de CO_2 aumentou à medida que a temperatura de adsorção aumenta de 400 até 600 °C.

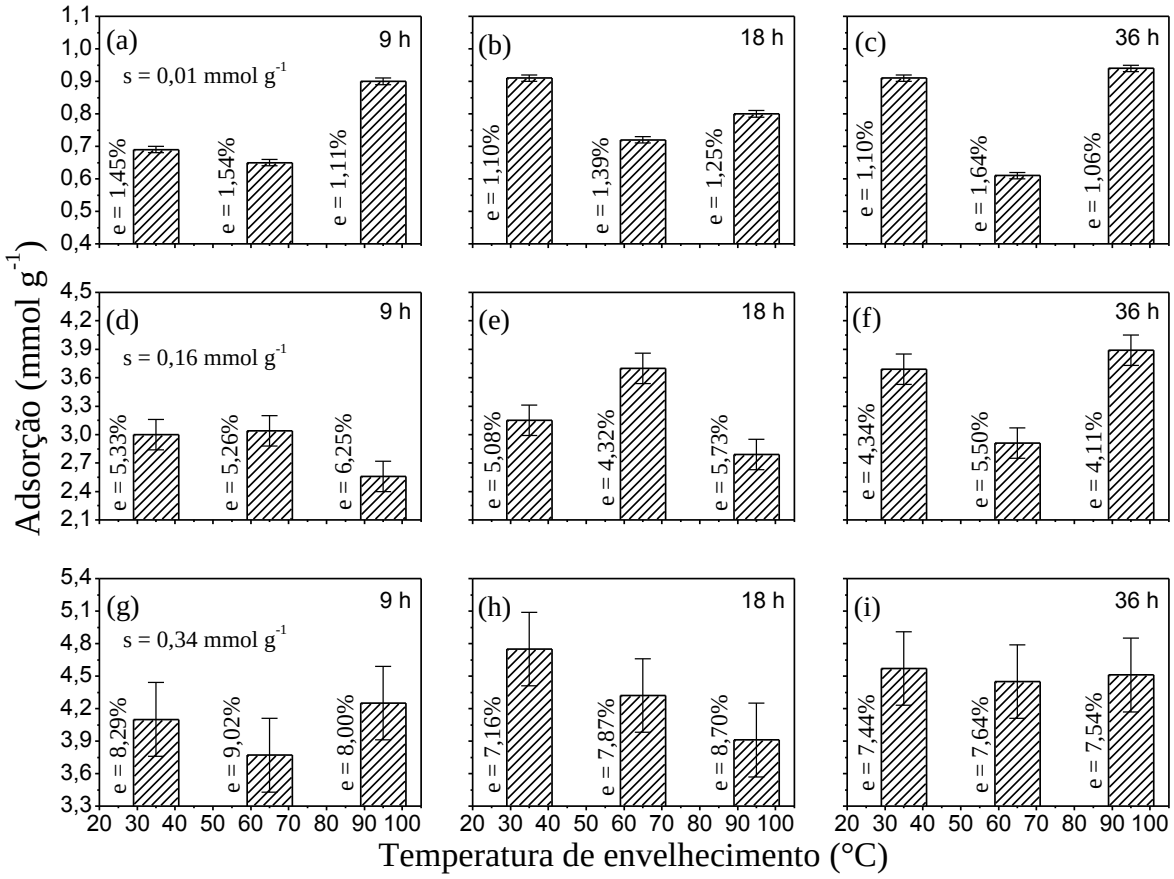

Figura 48 – Avaliação da adsorção de CO_2 em função da temperatura de adsorção, tempo e temperatura de envelhecimento para as amostras calcinadas a 700 °C. Adsorção a (a-c) 400 °C, (d-f) 500 °C e (g-i) 600 °C com envelhecimento por 9, 18 e 36 h da esquerda para a direita, onde s é o desvio padrão e "e" representa a porcentagem de erro.

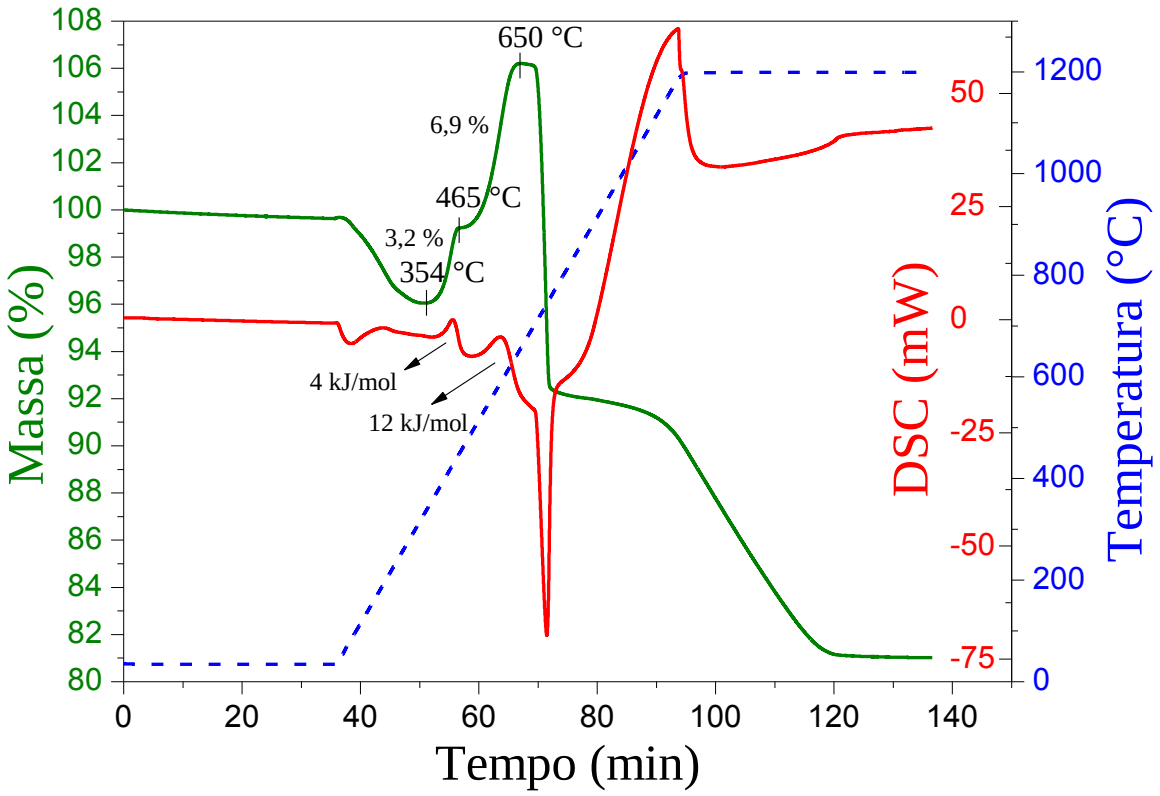

Figura 49 – Análise termogravimétrica da amostra calcinada a 700 °C (HC7C36H65G) utilizando mistura de CO_2/He/N_2 como gás de arraste.

A Figura 50 apresenta os resultados de adsorção de CO_2 sobre as amostras calcinadas a 800 °C. A adsorção realizada a 400 °C é destacada nas Figuras 50 (a-c). A Figura 50 (a) compara a adsorção com a variação da temperatura de envelhecimento, onde a amostra tratada a 65 °C capturou a menor quantidade de CO_2, com adsorção semelhante em 35 e 95 °C. No envelhecimento por 18 h (Figura 50 b) a adsorção diminuiu com o aumento da temperatura de envelhecimento. Entre as amostras envelhecidas por 36 h (Figura 50 c) aquela envelhecida a 65 °C adsorveu maior quantidade de CO_2. A primeira coluna das Figuras 50 (a-c) evidencia que para as amostras envelhecidas a 35 °C o aumento do tempo de envelhecimento reduz a adsorção. Já para o envelhecimento a 65 °C (segunda coluna) a amostra envelhecida por 18 h capturou menor quantidade de CO_2, com adsorção semelhante em 9 e 36 h. No envelhecimento a 95 °C o tempo que maximizou a adsorção foi 9 h. Portanto, na adsorção a 400 °C os maiores valores foram alcançados nas amostras envelhecidas por 9 h.

As Figuras 50 (d-f) avaliam a adsorção a 500 °C entre as amostras calcinadas a 800 °C. O perfil de adsorção foi semelhante para as amostras envelhecidas por 9 h (Figura 50 d), mas para aquelas envelhecidas por 18 h (Figura 50 e) o envelhecimento a 35 °C foi capaz de

proporcionar maior adsorção. Entre as amostras envelhecidas por 36 h (Figura 50 f) 95 °C maximizou a captura do gás. Comparando as Figuras 50 (d-f) é evidente que o aumento do tempo de envelhecimento diminui a quantidade de CO_2 adsorvida.

A adsorção a 600 °C sobre as amostras calcinadas a 800 °C é apresentada nas Figuras 50 (g-i). Entre as amostras envelhecidas por 9 h (Figura 50 g) aquela tratada a 35 °C adsorveu menor quantidade de CO_2, com adsorção semelhante em 65 e 95 °C. Por outro lado, no envelhecimento por 18 h (Figura 50 h) a menor adsorção foi conseguida em 65 °C. O perfil de adsorção das amostras envelhecidas por 36 h (Figura 50 i) se mostrou decrescente com o aumento da temperatura, mas considerando o desvio padrão os valores foram semelhantes.

Analisando a Figura 50 na vertical, é possível avaliar a influência da temperatura de adsorção sobre a captura de CO_2. A partir disso, é observado que o aumento da temperatura de adsorção aumentou a captura do gás. Novamente análise termogravimétrica com uma mistura de $CO_2/He/N_2$ com 3,33 % de CO_2 (Figura 51) foi realizada para ajudar a explicar a influência da temperatura de adsorção sobre o perfil de adsorção. A Figura 51 mostra que a amostra calcinada a 800 °C adsorve CO_2 em três intervalos de temperatura: (i) 310-432 °C, (ii) 432-622 °C e (iii) 622-700 °C. As adsorções promoveram um ganho de massa de 3,1% (2,5 kJ mol^{-1}), 4,5% (3,6 kJ mol^{-1}) e 2,8% (2,6 kJ mol^{-1}) em enventos exotérmicos. Assim, como a amostra calcinada a 800 °C adsorve CO_2 em um perfil crescente entre o intervalo de 310-700 °C é razoável afirmar que ao aumentar a temperatura de 400 até 600 °C a captura de CO_2 também será crescente.

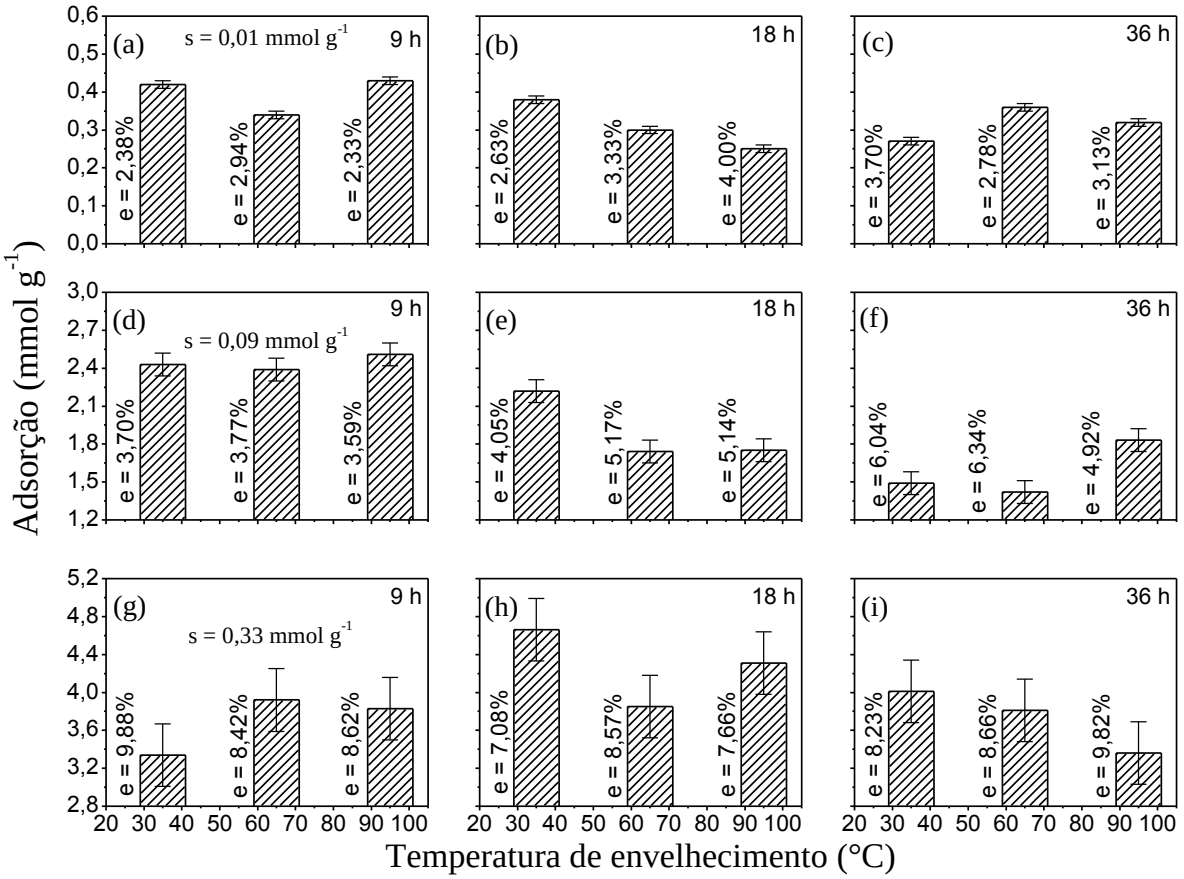

Figura 50 – Avaliação da adsorção de CO_2 em função da temperatura de adsorção, tempo e temperatura de envelhecimento para as amostras calcinadas a 800 °C. Adsorção a (a-c) 400 °C, (d-f) 500 °C e (g-i) 600 °C com envelhecimento por 9, 18 e 36 h da esquerda para a direita, onde s é o desvio padrão e "e" representa a porcentagem de erro.

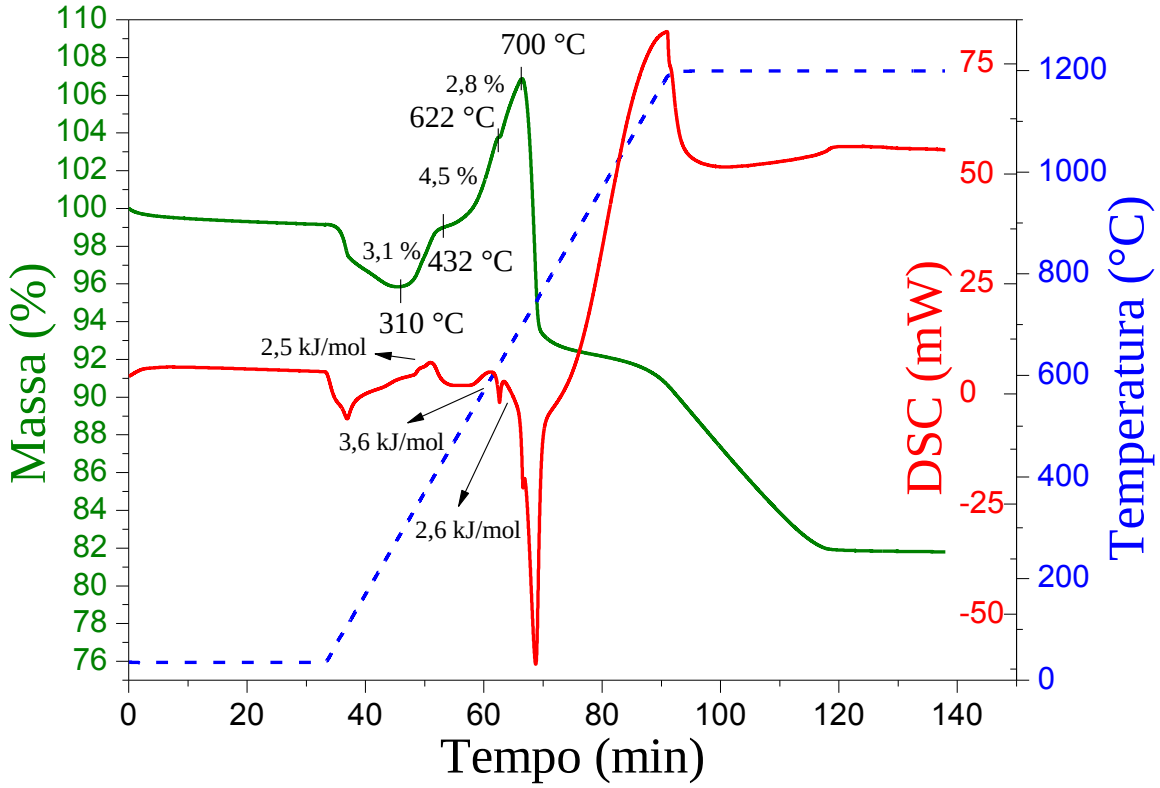

Figura 51 – Análise termogravimétrica da amostra calcinada a 800 °C (HC8C36H65G) utilizando mistura de CO_2/He/N_2 como gás de arraste.

Não foi possível correlacionar os resultados de adsorção apresentados nas Figuras 48 e 50 com a área específica e/ou basicidade. Sendo assim, é possível supor que para esse conjunto de amostras a adsorção de CO_2 seja influenciada por outras propriedades e/ou características não estudadas nessa tese como, por exemplo, tipos de grupos funcionais presentes na superfície dos adsorventes.

A Figura 52 faz uma comparação entre a adsorção de CO_2 entre as amostras envelhecidas por 9 h e calcinadas a 600, 700 e 800 °C. Independentemente da temperatura no qual a captura de CO_2 foi realizada a adsorção diminuiu com o aumento da temperatura de calcinação nas Figuras 52 (a-g), porque a área específica diminui provocada pela sinterização do material (ver Tabelas 13, 14 e 15). Além disso, a amostra envelhecida a 35 °C e calcinada a 600 °C (Figuras 52 a, d e g) adsorveu mais CO_2, porque apresentou maior número de sítios básicos totais (ver Tabelas 18, 19 e 20). Comportamento semelhante ocorreu para a amostra envelhecida a 65 °C (Figuras 52 b e "e"), onde a amostra calcinada a 600 °C, por apresentar maior basicidade, capturou maior quantidade de CO_2 na adsorção a 400 e 500 °C. A amostra HC8C9H65G não foi considerada nessa análise, pois o resultado de basicidade (153 μmol g^{-1})

não foi coerente. Por outro lado, no envelhecimento a 95 °C (Figuras 52 c e f) a amostra de maior basicidade adsorveu a menor quantidade de CO_2, nesse caso a basicidade não influenciou na adsorção, levando a suposição de que outras propriedades e/ou características das amostras (grupos funcionais superficiais) estejam influenciando a adsorção.

Entretanto, as amostras envelhecidas a 65 e 95 °C (Figuras 52 h e i) apresentaram perfil de adsorção diferente das outras amostras. Considerando o desvio padrão, elas mostraram valores de adsorção de CO_2 semelhantes. Analisando a Figura 52 na vertical, é possível confirmar o que já foi relatado anteriormente, que a amostra calcinada a 600 °C adsorve mais CO_2 a 500 °C e aquelas calcinadas a 700 e 800 °C aumenta a captura do gás com o aumento da temperatura de adsorção.

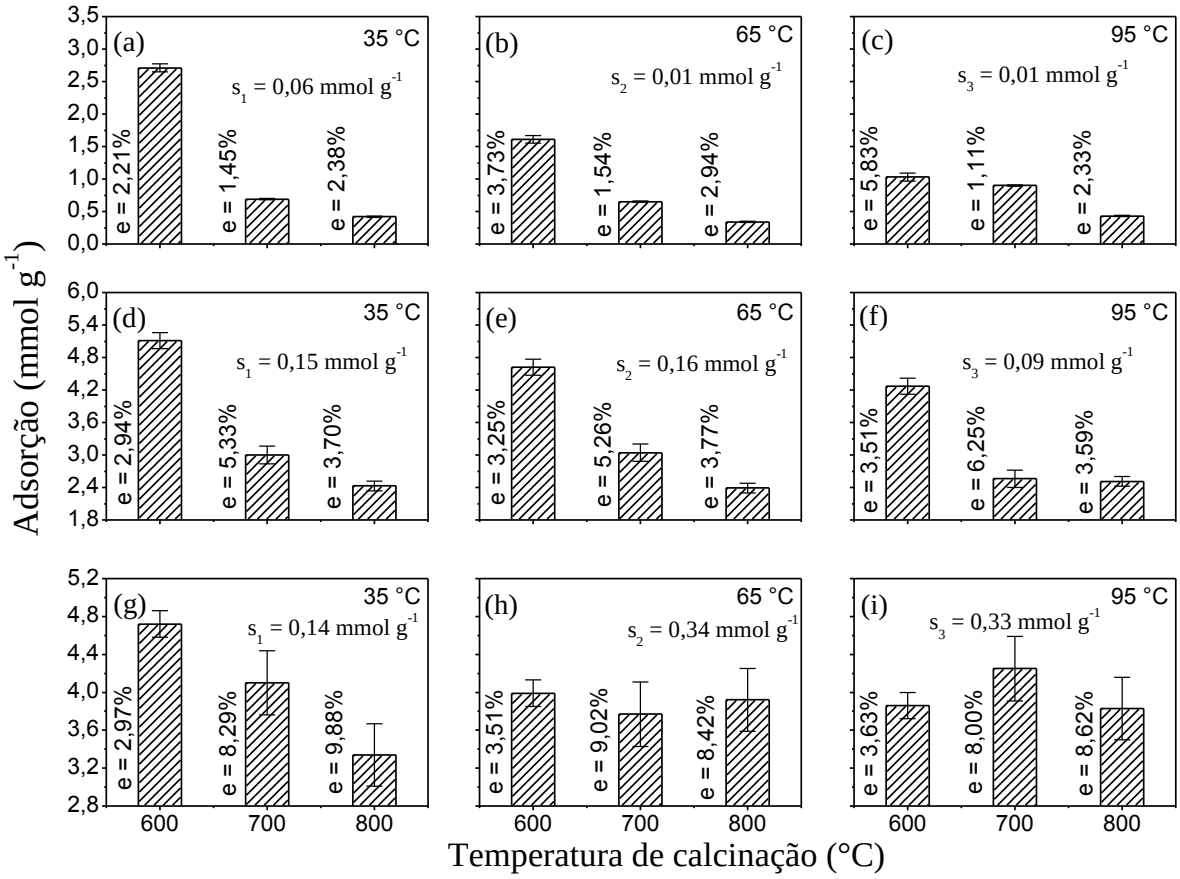

Figura 52 – Avaliação da adsorção de CO_2 em função da temperatura de adsorção, envelhecimento e calcinação para as amostras envelhecidas por 9 h. Adsorção a (a-c) 400 °C, (d-f) 500 °C e (g-i) 600 °C com envelhecimento a 35, 65 e 95 °C da esquerda para a direita. Onde s é o desvio padrão para a amostra calcinada a: 600 °C (s_1), 700 °C (s_2) e 800 °C (s_3). "e" representa a porcentagem de erro.

As Figuras 53 e 54 destacam a adsorção de CO_2 nas amostras envelhecidas por 18 e 36 h e calcinadas a 600, 700 e 800 °C. A captura do gás diminui com o aumento da temperatura de calcinação nas adsorções a 400 e 500 °C tanto nas Figuras 53 (a-f) quanto nas Figuras 54 (a-f), pois a redução da área específica proporcionou esse comportamento.

O perfil de adsorção de CO_2 a 400 e 500 °C das amostras envelhecidas por 18 e 36 h pode ser correlacionado com a basicidade no envelhecimento a 35 e 65 °C (Figuras 53 e 54 a, b, d e "e"), onde a adsorção foi maior para a amostra mais básica (calcinação a 600 °C). Entretanto, a basicidade não orienta o perfil de adsorção das amostras envelhecidas a 95 °C (Figuras 53 e 54 c, f e i) e na adsorção realizada a 600 °C (Figuras 53 e 54 g-i), uma vez que a amostra mais básica não adsorveu a maior quantidade de CO_2.

Não foi possível identificar o motivo pelo qual a adsorção se desviou do padrão apresentado em 400 e 500 °C, pois nem a basicidade e nem a área específica foram capazes de justificar o perfil de adsorção. Da mesma forma como verificado na Figura 52, as Figuras 53 e 54 também indicam que nas amostras calcinadas a 600 °C a adsorção foi maior em 500 °C, já nas calcinações a 700 e 800 °C a adsorção aumenta com a elevação da temperatura de adsorção.

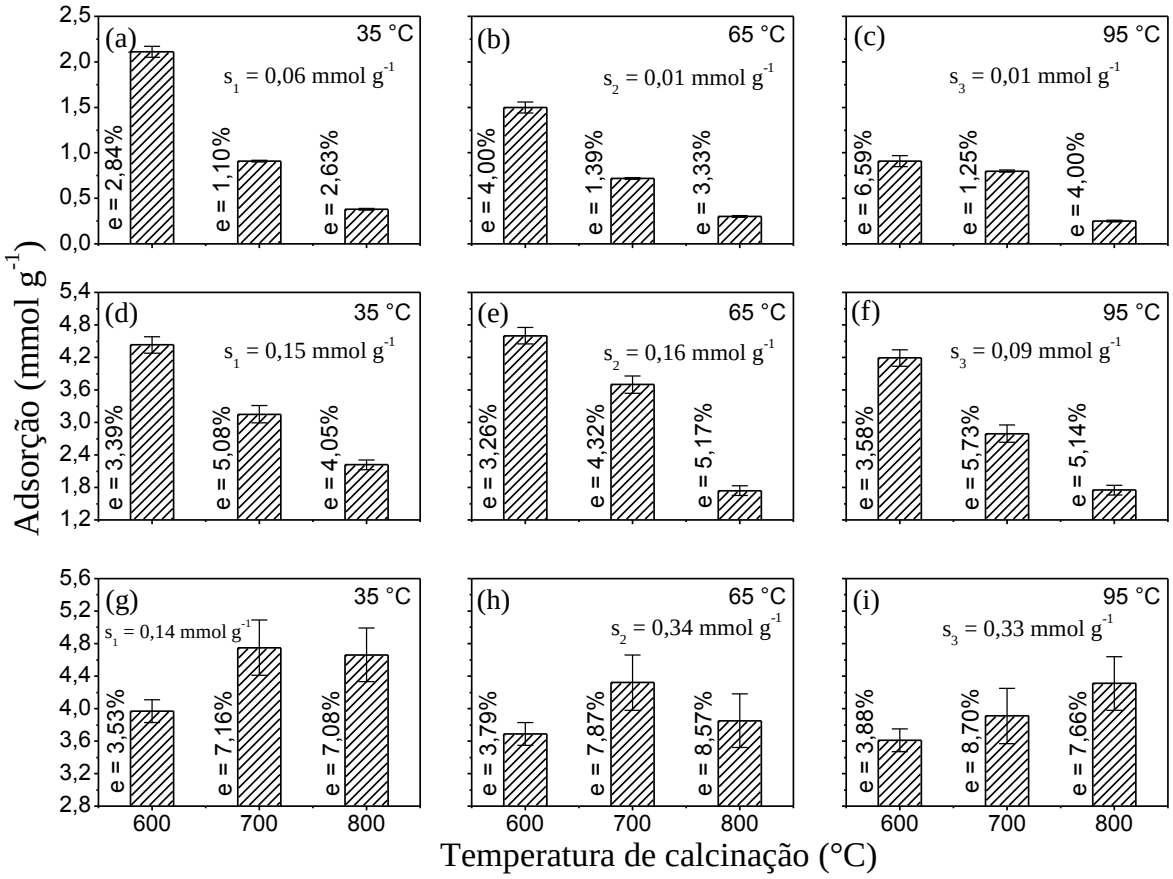

Figura 53 – Avaliação da adsorção de CO_2 em função da temperatura de adsorção, envelhecimento e calcinação para as amostras envelhecidas por 18 h. Adsorção a (a-c) 400 °C, (d-f) 500 °C e (g-i) 600 °C com envelhecimento a 35, 65 e 95 °C da esquerda para a direita. Onde s é o desvio padrão para a amostra calcinada a: 600 °C (s_1), 700 °C (s_2) e 800 °C (s_3). "e" representa a porcentagem de erro.

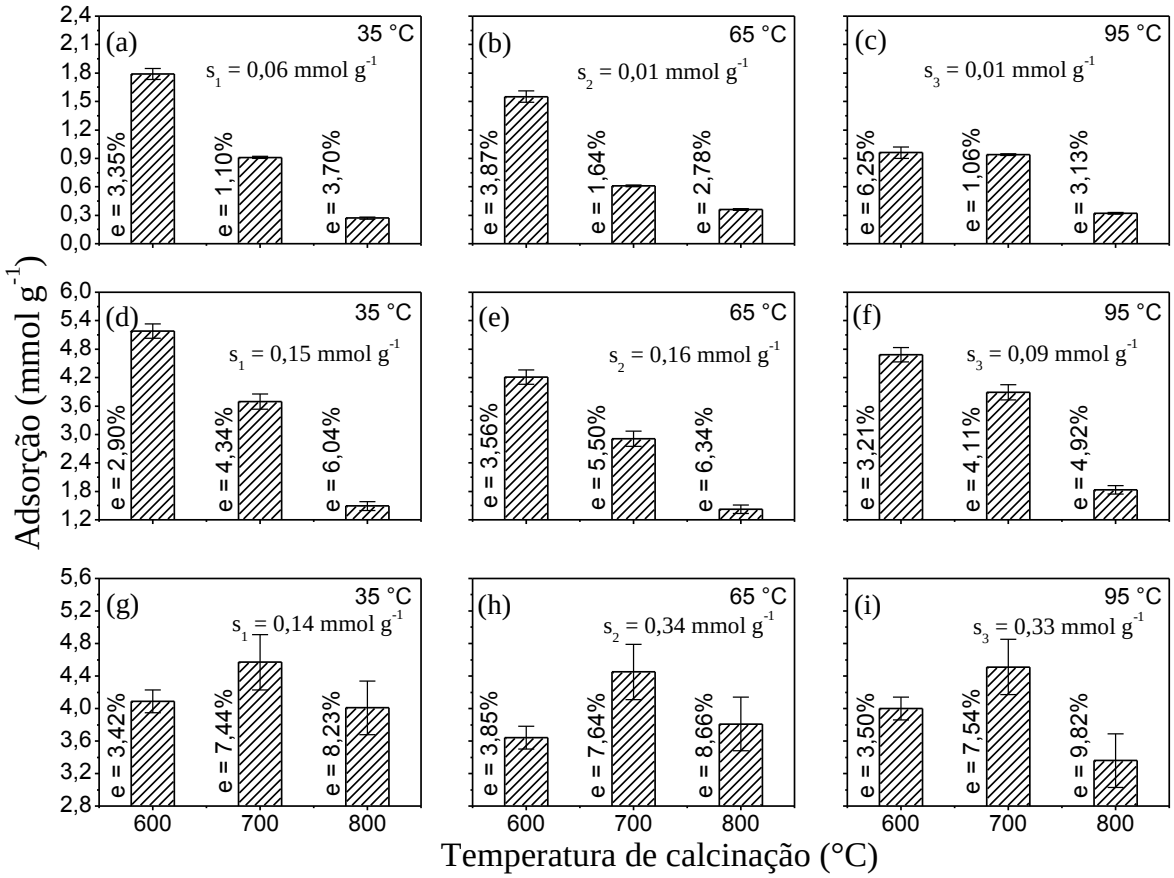

Figura 54 – Avaliação da adsorção de CO_2 em função da temperatura de adsorção, envelhecimento e calcinação para as amostras envelhecidas por 36 h. Adsorção a (a-c) 400 °C, (d-f) 500 °C e (g-i) 600 °C com envelhecimento a 35, 65 e 95 °C da esquerda para a direita. Onde s é o desvio padrão para a amostra calcinada a: 600 °C (s_1), 700 °C (s_2) e 800 °C (s_3). "e" representa a porcentagem de erro.

De acordo com os resultados de adsorção apresentados, ficou provado que a variação da temperatura de adsorção e calcinação, o tempo e temperatura de envelhecimento foram capazes de alterar a capacidade de adsorção de CO_2. Além disso, tanto a área específica quanto a basicidade promoveram a variação da adsorção do gás sobre as hidrocalumitas calcinadas, onde a maior adsorção foi conseguida para a amostra calcinada a 600 °C, envelhecida por 36 h e 35 °C e temperatura de adsorção de 500 °C (5,18 mmol g^{-1}).

Os estudos de Li *et al.* (2006) concluíram que o aumento da temperatura de calcinação agravou a sinterização no material contendo cálcio e reduziu a área específica, que também reduziu a capacidade de adsorção de CO_2 do adsorvente. Trabalhos de adsorção de CO_2 desenvolvidos por Broda *et al.* (2012a) e Filitz *et al.* (2012) sobre materiais contendo cálcio deduziram que os adsorventes com maior área BET alcançam maiores capacidades de

adsorção. Sendo assim, o comportamento da adsorção de CO_2 apresentado nessa tese está bem relacionado com o que tem sido exposto na literatura, uma vez que o agravamento da sinterização e a variação da área específica influenciaram diretamente a adsorção nas amostras. Além disso, de acordo com a literatura (PFEIFFER *et al.*, 2011; BRODA *et al.*, 2012a; YIN *et al.*, 2012; MULLER *et al.*, 2009), o aumento da temperatura de adsorção promove o aumento da captura de CO_2

A Figura 55 associa a variação da fração reversível com a temperatura de adsorção, tempo e temperatura de envelhecimento para as amostras calcinadas a 600 °C. As Figuras 55 (a-c) apresentam a adsorção de CO_2 na temperatura de 400 °C. Entre as amostras envelhecidas por 9 h (Figura 55 a) aquela tratada a 65 °C possui maior fração reversível. O aumento da temperatura de envelhecimento nas amostras envelhecidas por 18 h aumentou a fração reversível e por 36 h diminuiu (Figuras 55 b e c). Para as amostras envelhecidas a 35 °C (primeira coluna) a fração reversível aumentou com o aumento do tempo de envelhecimento. Já aquelas tratadas a 65 °C (segunda coluna) apresentaram reversibilidade semelhante e a 95 °C o envelhecimento por 18 h maximizou a fração reversível. A amostra envelhecida por 18 h e 95 °C conseguiu atingir a maior fração reversível (90%).

A fração reversível para a adsorção realizada a 500 °C é mostrada nas Figuras 55 (d-f). No envelhecimento por 9 h a fração reversível diminuiu com o aumento da temperatura de envelhecimento, mas para 18 e 36 h a temperatura de 65 °C maximizou a reversibilidade. O tempo de 18 h e temperatura de 65 °C mostrou uma fração reversível de 103%, o que mostra que além dos sítios de adsorção serem totalmente regenerados outros sítios foram ativados e passaram a adsorver CO_2.

Nas Figuras 55 (g-i) são exibidas as frações reversíveis na adsorção a 600 °C, onde todos os valores foram superiores a 100%. No envelhecimento por 9 h (Figura 55 g) as frações reversíveis foram semelhantes, mostrando que a variação da temperatura de envelhecimento não alterou a reversibilidade. Em 18 h a amostra envelhecida a 65 °C apresentou a maior fração reversível (111%), mas em 36 h de envelhecimento o maior valor foi conseguido a 95 °C. Os resultados mostraram que o aumento da temperatura de adsorção aumentou a fração reversível, mostrando maior capacidade de regeneração dos adsorventes.

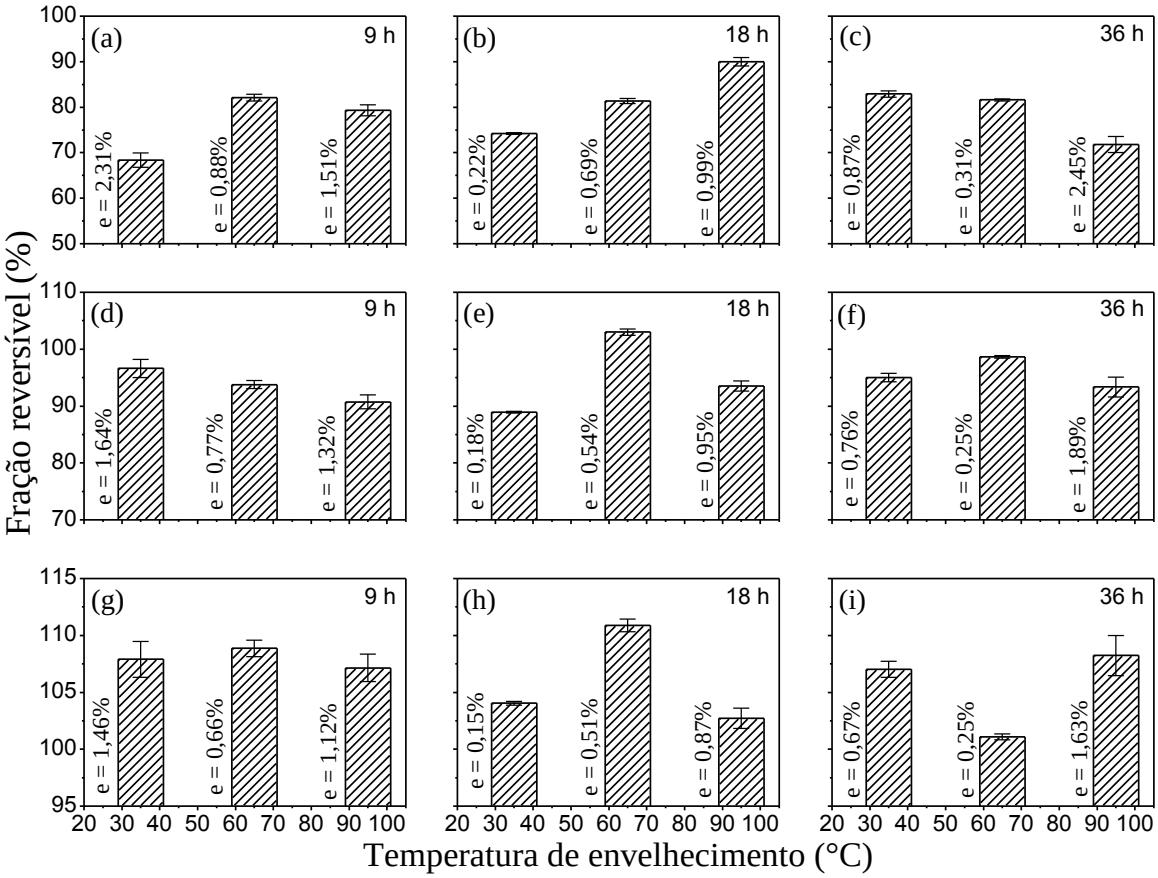

Figura 55 – Avaliação da fração reversível em função da temperatura de adsorção, tempo e temperatura de envelhecimento para as amostras calcinadas a 600 °C. Adsorção a (a-c) 400 °C, (d-f) 500 °C e (g-i) 600 °C com envelhecimento por 9, 18 e 36 h da esquerda para a direita, onde "e" representa a porcentagem de erro.

A Figura 56 destaca as frações reversíveis para as hidrocalumitas calcinadas a 700 °C. Na adsorção a 400 °C (Figuras 56 a-c), as amostras envelhecidas a 65 °C apresentaram maiores frações reversíveis e valores semelhantes (82-86%). As Figuras 56 (d-f) apresentam os resultados de reversibilidade referentes à adsorção a 500 °C, onde nos envelhecimentos por 9 e 36 h (Figura 56 d e f) a reversibilidade foi maior a 65 °C e em 18 h (Figura 56 e) a fração cresceu com o aumento da temperatura de envelhecimento. A adsorção a 600 °C (Figuras 56 g-i) originou frações reversíveis maiores do que 100%, com maior valor em HC7C36H95G (108%). O aumento da temperatura de adsorção aumentou a fração reversível da mesma forma como observado anteriormente nas amostras calcinadas a 600 °C.

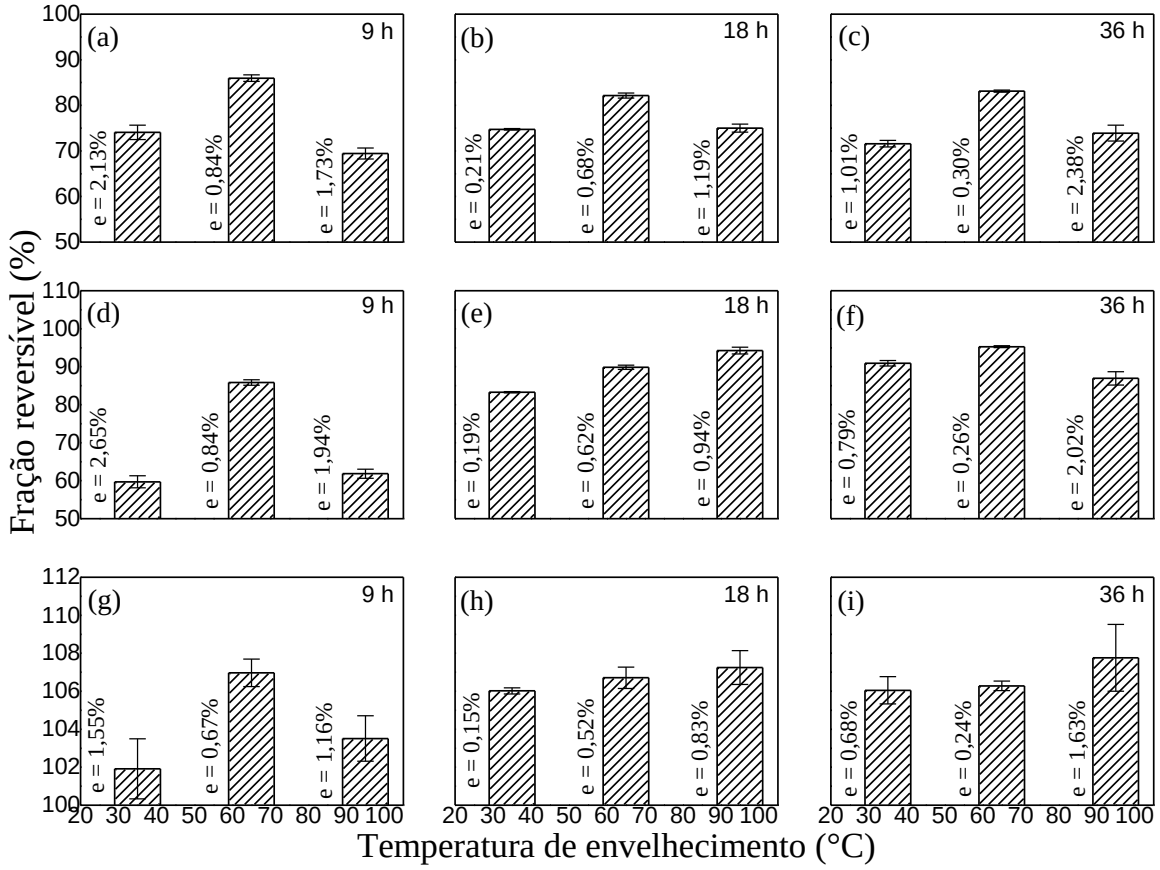

Figura 56 – Avaliação da fração reversível em função da temperatura de adsorção, tempo e temperatura de envelhecimento para as amostras calcinadas a 700 °C. Adsorção a (a-c) 400 °C, (d-f) 500 °C e (g-i) 600 °C com envelhecimento por 9, 18 e 36 h da esquerda para a direita, onde "e" representa a porcentagem de erro.

A fração reversível encontrada nas amostras calcinadas a 800 °C é apresentada na Figura 57. As Figuras 57 (a-c) exibem a fração reversível originada a partir da adsorção a 400 °C, nelas é possível perceber que no envelhecimento por 9 e 18 h (Figuras 57 a e b) a temperatura de 65 °C foi capaz de conferir maior reversibilidade, já em 36 h (Figura 57 c) a maior fração foi conseguida em 35 °C. As Figuras 57 (d-f) relacionam os resultados de reversibilidade na adsorção a 500 °C, onde outra vez a fração reversível foi maior na temperatura de 65 °C em 9 e 18 h. A amostra envelhecida por 36 h e 95 °C (Figura 57 f) apresentou a maior fração reversível (110%). Na adsorção a 600 °C (Figuras 57 g-i) a fração reversível foi maior do que 100% em todas as amostras, com maior valor para a amostra envelhecida por 18 h e 65 °C (132%). Assim como relatado anteriormente, para esse conjunto de amostras, o aumento da temperatura de adsorção aumentou a fração reversível.

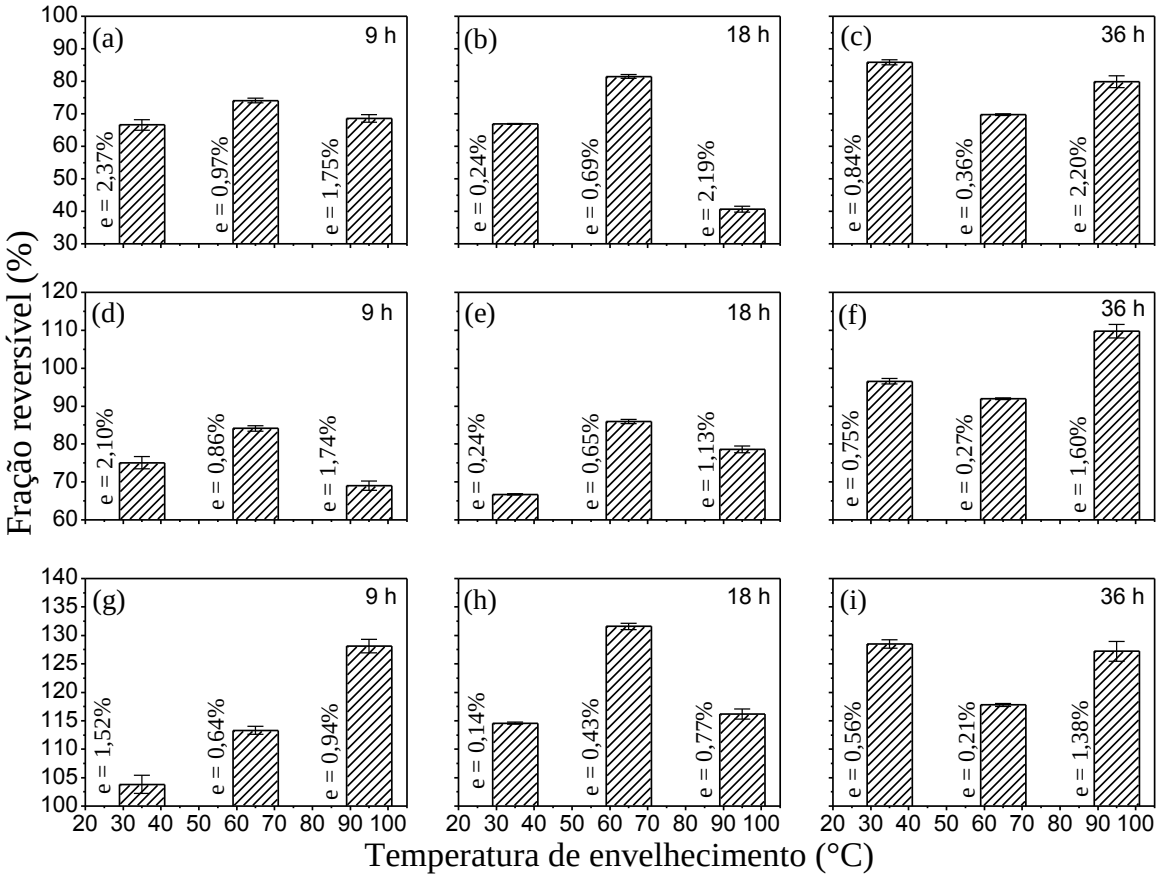

Figura 57 – Avaliação da fração reversível em função da temperatura de adsorção, tempo e temperatura de envelhecimento para as amostras calcinadas a 800 °C. Adsorção a (a-c) 400 °C, (d-f) 500 °C e (g-i) 600 °C com envelhecimento por 9, 18 e 36 h da esquerda para a direita, onde "e" representa a porcentagem de erro.

A variação da fração reversível com a temperatura de calcinação, adsorção e envelhecimento está apresentada na Figura 58, onde todas as amostras foram envelhecidas por 9 h. Na adsorção a 400 °C (Figuras 58 a-c) a amostra calcinada a 700 °C tem a maior fração reversível no envelhecimento a 35 e 65 °C (Figuras 58 a e b), mas em 95 °C a amostra calcinada a 600 °C foi mais bem regenerada (Figura 58 c). Comparando todas as amostras aquelas envelhecidas a 65 °C apresentaram maior reversibilidade (Figura 58 b). Quando a adsorção foi realizada a 500 °C (Figuras 58 d-f) as amostras calcinadas a 600 °C apresentaram maior fração reversível, com maior valor para a envelhecida a 35 °C (97%). A fração reversível alcançou níveis superiores a 100% na adsorção a 600 °C (Figuras 58 g-i) atingindo valor elevado (128%) na calcinação a 800 °C e envelhecimento por 9 h e 95 °C.

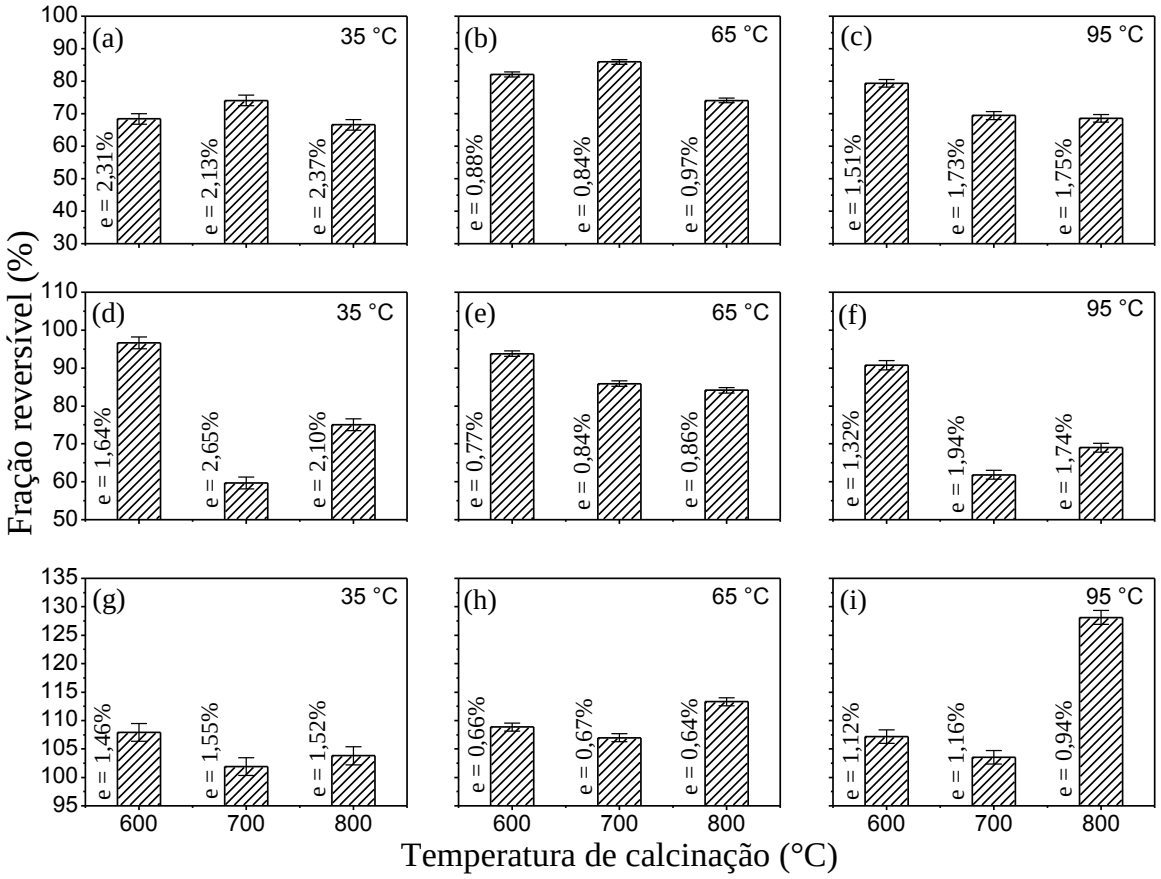

Figura 58 – Avaliação da fração reversível em função da temperatura de adsorção, envelhecimento e calcinação para as amostras envelhecidas por 9 h. Adsorção a (a-c) 400 °C, (d-f) 500 °C e (g-i) 600 °C com envelhecimento a 35, 65 e 95 °C da esquerda para a direita. Onde o desvio padrão para a amostra envelhecida a: 35 °C (1,58 mmol g^{-1}), 65 °C (0,72 mmol g^{-1}) e 95 °C (1,20 mmol g^{-1}). "e" representa a porcentagem de erro.

O perfil da fração reversível das amostras envelhecidas por 18 h é mostrado na Figura 59. As Figuras 59 (a-c) destacam os resultados para a adsorção a 400 °C, onde no envelhecimento a 35 °C (Figura 59 a) o menor valor foi atribuído à amostra calcinada a 800 °C. No envelhecimento a 65 °C a reversibilidade foi semelhante e a 95 °C (Figura 59 c) a fração reversível diminuiu com o aumento da temperatura de calcinação, com valor mais elevado (90%) para a calcinação a 600 °C e envelhecimento a 95 °C. Na adsorção a 500 °C o envelhecimento a 35 e 65 °C também reduziu a reversibilidade com o aumento da temperatura de calcinação (Figuras 59 d e "e"), mas a 95 °C (Figura 59 f) as calcinações a 600 e 700 °C mostraram fração reversível semelhante. A amostra calcinada a 600 °C e envelhecida a 65 °C atingiu o maior nível de reversibilidade (103%). Frações reversíveis maiores do que 100% também foram encontradas na adsorção a 600 °C (Figuras 59 g-i) crescendo com o aumento

da temperatura de calcinação nos envelhecimentos a 35 e 95 °C, com maior valor (132%) para aquela calcinada a 800 °C e envelhecida a 65 °C.

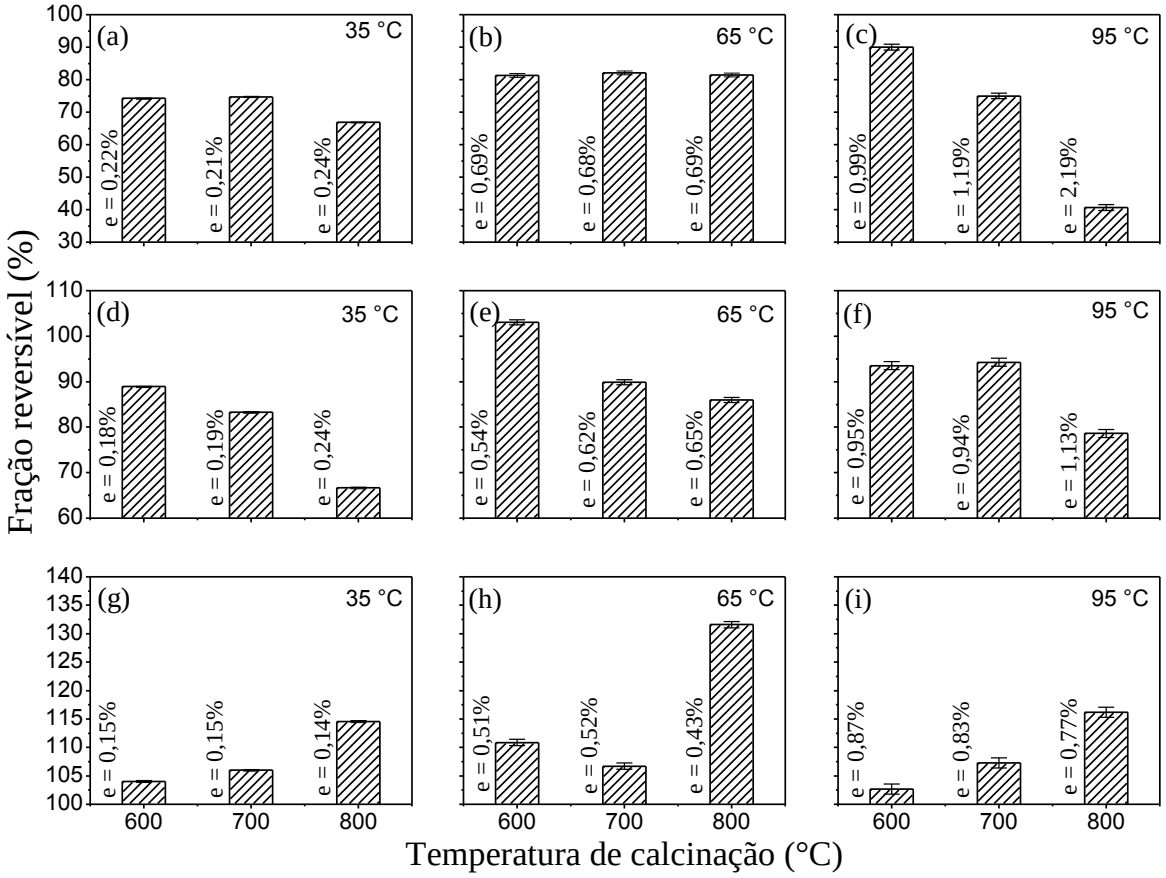

Figura 59 – Avaliação da fração reversível em função da temperatura de adsorção, envelhecimento e calcinação para as amostras envelhecidas por 18 h. Adsorção a (a-c) 400 °C, (d-f) 500 °C e (g-i) 600 °C com envelhecimento a 35, 65 e 95 °C da esquerda para a direita. Onde o desvio padrão para a amostra envelhecida a: 35 °C (0,16 mmol g^{-1}), 65 °C (0,56 mmol g^{-1}) e 95 °C (0,89 mmol g^{-1}). "e" representa a porcentagem de erro.

A Figura 60 mostra o perfil da fração reversível para as amostras envelhecidas por 36 h: adsorção a (a-c) 400 °C, (d-f) 500 °C e (g-i) 600 °C. Na adsorção a 400 °C a fração reversível foi menor no envelhecimento a 35 °C para a calcinação de 700 °C (Figura 60 a) e menor em 65 °C para calcinação de 800 °C (Figura 60 b). Por outro lado, no envelhecimento a 95 °C (Figura 60 c) a reversibilidade cresceu com o aumento da temperatura de calcinação. Na adsorção a 500 °C, não foi observada variação significativa da fração reversível das amostras envelhecidas a 35 e 65 °C (Figuras 60 d e "e"), mas a 95 °C (Figura 60 f) a amostra calcinada a 800 °C apresentou o maior valor (110%). Na adsorção a 600 °C a reversibilidade

superou o limite de 100%, com as amostras calcinadas a 800 °C atingindo valores elevados (118-129%), o que mostra altos níveis de regeneração.

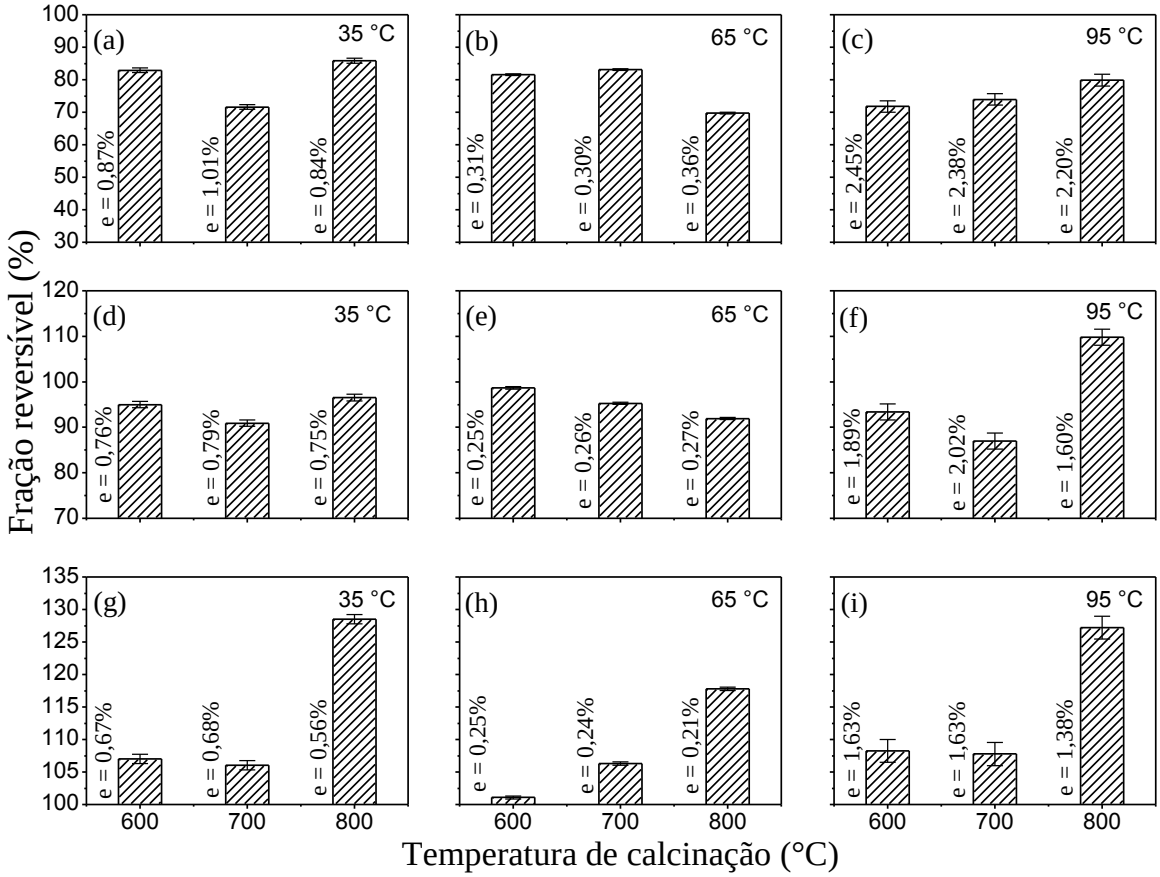

Figura 60 – Avaliação da fração reversível em função da temperatura de adsorção, envelhecimento e calcinação para as amostras envelhecidas por 36 h. Adsorção a (a-c) 400 °C, (d-f) 500 °C e (g-i) 600 °C com envelhecimento a 35, 65 e 95 °C da esquerda para a direita. Onde o desvio padrão para a amostra envelhecida a: 35 °C (0,72 mmol g^{-1}), 65 °C (0,25 mmol g^{-1}) e 95 °C (1,76 mmol g^{-1}). "e" representa a porcentagem de erro.

Os resultados de fração reversível, de uma forma geral, não apresentaram valores que pudessem ser relacionados aos sítios básicos. O comportamento esperado seria o maior valor de fração reversível associado com o menor valor de sítios básicos fortes, pois são eles os responsáveis por se ligarem mais fortemente ao CO_2, impedindo a dessorção do gás. O que foi observado foram alguns casos fazendo essa correlação. Por exemplo, as Figuras 55 a e i apresentaram alguma associação com os sítios básicos fortes, a primeira aumenta a fração reversível com a diminuição do número de sítios fortes e a segunda destacou que a menor fração reversível foi alcançada pela amostra com maior número de sítios fortes. As Figuras 56

c e f mostram que a amostra HC7C36H65G, por apresentar menor valor de sítios básicos fortes, apresenta maior fração reversível nas adsorções a 400 e 500 °C. As Figuras 59 g e h também mostram uma tendência da maior fração reversível com a menor quantidade de sítios básicos fortes. As Figuras 60 g e h indicaram que na adsorção a 600 °C a fração reversível segue a tendência de aumentar com a redução dos sítios básicos fortes, já as amostras envelhecidas a 95 °C (Figuras 60 c, f e i) possuem a maior reversibilidade associada à amostra com o menor número de sítios fortes (HC8C36H95G).

Analisando o fenômeno da adsorção em escala microscópica, podemos pensar que, na menor temperatura (400 °C), a energia cinética das moléculas de gás é conparativamente menor, o que favorece a formação de ligações químicas de maior força (quimissorção). À medida que a temperatura de adsorção aumenta a energia cinética das moléculas de CO_2 também aumenta. Dessa forma, a interação química entre CO_2-superfície vai sendo dificultada e a força da ligação química entre cálcio e CO_2 ($CaCO_3$) diminui, podendo ser formadas estruturas mais desorganizadas e com maior defeitos intrínsecos. Portanto, é mais fácil quebrar a ligação química do $CaCO_3$ formado na adsorção a 600 °C. A Tabela 21 apresenta o calor de adsorção (Q_{ads}) de CO_2 para amostras envelhecidas por 36 h e 65 °C (representativo), quanto mais exotérmico o Q_{ads} maior a força da ligação química.

Tabela 21 – Calor de adsorção de CO_2 (Q_{ads} [kJ mol^{-1}]).

Amostra	Temperatura de adsorção (°C)		
	400	500	600
HC6C36H65G	-150	-111	-13
HC7C36H65G	-112	-104	-27
HC8C36H65G	-130	-34	-11

Como a fração reversível para a adsorção a 600 °C foi maior do que 100% é possível supor que todo CO_2 adsorvido foi dessorvido. Assim, todos os sítios de adsorção ficaram disponíveis para adsorver CO_2 na segunda adsorção. Por outro lado, na adsorção a 400 e 500 °C nem todo CO_2 foi dessorvido, porque a ligação química formada no $CaCO_3$ é mais forte. Dessa forma, apenas uma fração dos sítios de adsorção ficou disponível e a outra fração está ocupada com CO_2 quimissorvido, não sendo capaz de adsorver CO_2 novamente.

4.8 Ciclos de adsorção/dessorção de CO_2

Como esse tipo de análise demanda aproximadamente 15 h de experimento por amostra, não seria viável utilizar todas as amostras. Assim, foi escolhida aleatoriamente a amostra envelhecida a 65 °C por 36 h e calcinada em 600, 700 e 800 °C. Os ciclos de adsorção/dessorção de CO_2 para as amostras calcinadas são apresentados na Figura 61. O perfil de ganho de massa, taxa de adsorção e taxa de dessorção estão de acordo com o que foi anteriormente descrito, e a capacidade de adsorção de CO_2 diminuiu seguindo a sequência HC6C36H65G > HC7C36H65G > HC8C36H65G. A amostra HC6C36H65G apresentou a maior taxa de adsorção e menor taxa de dessorção. Como mencionado anteriormente, um tratamento térmico preliminar foi feito para remover água e CO_2 adsorvido a partir da atmosfera, o que explica a perda de massa inicial de 25-35%. Uma diminuição no ganho de massa ao longo dos ciclos (Figura 61) indica perda de capacidade de adsorção.

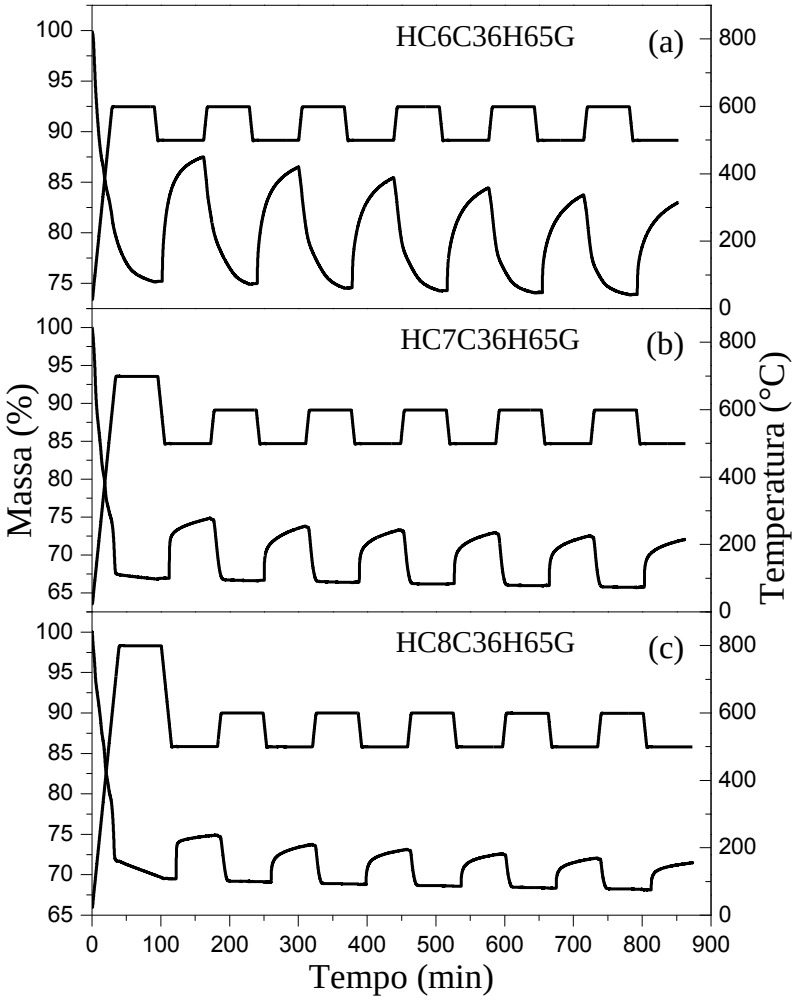

Figura 61 – Ciclos de adsorção/dessorção de CO_2 para amostras (a) CaAl600, (b) CaAl700 e (c) CaAl800. A adsorção foi realizada a 500 °C e a dessorção a 600 °C.

A adsorção de CO_2 e a fração reversível durante os ciclos são apresentados na Figura 62, onde o perfil ao longo dos seis ciclos é linear para as hidrocalumitas calcinadas. A amostra calcinada a 800 °C alcançou menor valor devido ao aumento da sinterização ao longo da variação de temperatura (LI *et al.*, 2006; BRODA *et al.*, 2012b). A amostra HC7C36H65G apresentou o maior valor de fração reversível ao longo de seis ciclos (91-79%). Avaliando a porcentagem de sítios básicos fracos da amostra HC7C36H65G na Tabela 19, a maior fração reversível alcançada por esta amostra (Figura 62b) pode estar relacionado a maior proporção de sítios básicos fracos, porque nesses sítios o CO_2 está ligado fracamente, o que facilitaria sua remoção e aumento da fração reversível. Além disso, é possível concluir que HC7C36H65G alcançaria a estabilidade em um maior número de ciclos devido à menor inclinação da reta. A ocorrência de quimissorção pode ser o fenômeno mais importante para

explicar o decaimento na capacidade de adsorção de CO_2 ao longo dos seis ciclos de adsorção/dessorção.

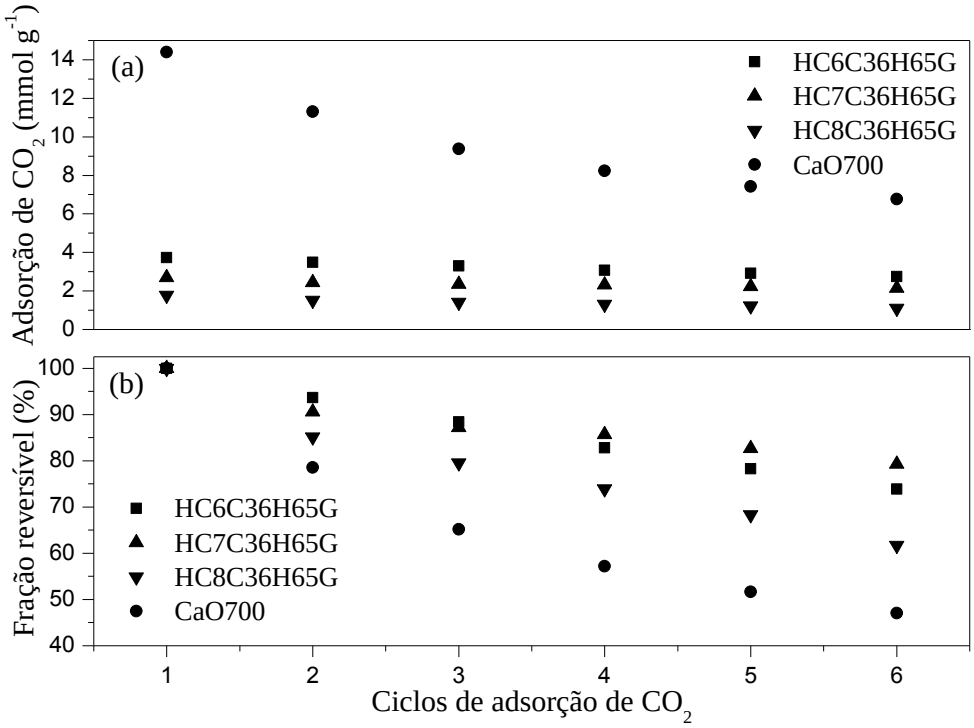

Figura 62 – Variação de (a) adsorção de CO_2 a 500 °C e (b) fração reversível com os ciclos de adsorção de CO_2.

A fim de provar a melhor eficiência de adsorção de CO_2 da hidrocalumita calcinada, um experimento de adsorção foi conduzido com CaO puro sintetizado a partir da calcinação de nitrato de cálcio a 700 °C (esta amostra foi chamada de CaO700). Similarmente a Broda *et al.* (2012a), CaO700 adsorveu a maior quantidade de CO_2 comparado às outras amostras (Figura 62), mas o decaimento da adsorção e fração reversível é mais pronunciado ao longo de seis ciclos. Isso é devido à sinterização e quimissorção, o que causa perda de capacidade de adsorção do adsorvente. A hidrocalumita calcinada é uma mistura de fases (CaO, $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$, and CaClOH). Assim, a concentração de CaO na amostra é menor do que em CaO700 o que explica a menor adsorção de CO_2, isso foi também verificado por Dennis e Pacciani (2009). Por outro lado, a presença de mayenita tem uma importante função para a adsorção uma vez que ela diminuiu a sinterização e melhorou a adsorção e regeneração da amostra.

Um bom adsorvente não deve somente adsorver uma grande quantidade de CO_2, mas também manter a capacidade de adsorção ao longo dos ciclos de adsorção/dessorção, desativando o mínimo possível (não reduzindo a fração reversível). Baseado nisso, entre as

nossas amostras, a HC7C36H65G poderia ser considerada como o melhor adsorvente de CO_2 para uma aplicação industrial. Sendo assim, experimentos com quatro ciclos de adsorção/dessorção foram realizados com a amostra HC7C36H65G na temperatura de adsorção de 600 °C (Tabela 22). Como relatado anteriormente, na adsorção a 600 °C a fração reversível foi maior do que 100%. Esse comportamento ficou mais bem explicitado em quatro ciclos, onde é possível considerar que a fração reversível se manteve constante (~100%). A comparação com a 700CaO também mostrou que existe redução da fração reversível quando a adsorção foi realizada a 600 °C, confirmando que a hidrocalumita calcinada é mais eficiente na captura de CO_2.

Tabela 22 – Variação da adsorção de CO_2 a 600 °C e fração reversível ao longo de quatro ciclos de adsorção/dessorção.

Número de ciclos	HC7C36H65G	700CaO	HC7C36H65G	700CaO
	Capacidade de adsorção (mmol g^{-1})		Fração reversível (%)	
1	4,73	12,81	100	100
2	5,01	12,07	106	94
3	5,06	11,38	107	89
4	5,05	10,86	107	85

Luo *et al.* (2011) avaliaram a adsorção de CO_2 em 650 °C sobre CaO durante seis ciclos de adsorção/dessorção, alcançando uma fração reversível de 46% nos seis ciclos. Lu *et al.* (2009) e Manovic e Anthony (2010) estudaram a captura de CO_2 em 700 °C sobre a superfície de CaO, cujos estudos de reversibilidade relataram um decaimento ao longo dos seis ciclos, alcançando 47 e 62% de fração reversível, respectivamente. Florin *et al.* (2010) compararam a capacidade de adsorção de CO_2 em CaO e CaO/$Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ a 650 °C durante seis ciclos. O primeiro adsorvente obteve 45% de fração reversível e o segundo 70%, mostrando que a mayenita favoreceu a regeneração e evitou a sinterização do adsorvente. Os estudos citados realizaram experimentos em um número maior de ciclos, onde a fração reversível sofreu decaimento mais pronunciado ao longo dos ciclos. Isso mostra que os adsorventes avaliados nesse estudo são melhores do que aqueles apresentados na literatura, uma vez que os resultados revelaram que a fração reversível decai menos. Apesar disso, existe a necessidade de um estudo com um maior número de ciclos para confirmar o melhor desempenho das amostras. Além disso, não há estudos na literatura que avaliem a adsorção de CO_2 em CaO sintetizado a partir de hidrocalumita.

4.9 Adsorção de CO_2 em uma mistura CO_2/CH_4

A Tabela 23 apresenta a adsorção de CO_2 e CH_4 (simulando o gás natural), a fração molar de CO_2 e CH_4 na fase adsorvida e a seletividade do CO_2 sobre o CH_4. A fração molar de CO_2 e CH_4 no gás é fixa em 26% e 70%, respectivamente, para todas as amostras e temperaturas de adsorção. É importante salientar que existe na mistura gasosa N_2 com composição de 4%, mas como o esse gás é inerte ele não foi considerado nos cálculos. Segundo Chen *et al.* (2016), quando o valor de $S_{CO2/CH4}$ é maior do que 1 significa que a adsorção é preferencial ao CO_2. Assim, com os resultados apresentados na Tabela 23 é possível afirmar que a hidrocalumita calcinada possui adsorção seletiva para o CO_2, com muito pouco CH_4 sendo adsorvido (pequeno valor de q_{CH4}). Portanto, o adsorvente estudado nessa tese pode ser recomendado para a purificação do gás natural contaminado com CO_2.

Tabela 23 – Seletividade do CO_2 sobre o CH_4.

T_{ads} (°C)	Amostra	q_{CO2} (mmol g^{-1})	q_{CH4} (mmol g^{-1})	x_{CO2} (%)	x_{CH4} (%)	$S_{CO2/CH4}$
	HC6C36H65G	1,78	0,22	89	11	22
400	HC7C36H65G	0,63	0,06	91	9	27
	HC8C36H65G	0,17	0,03	85	15	15
	HC6C36H65G	3,41	0,05	99	1	267
500	HC7C36H65G	3,44	0,07	98	2	132
	HC8C36H65G	3,09	0,08	97	3	87
	HC6C36H65G	3,56	0,49	88	12	20
600	HC7C36H65G	3,27	0,04	99	1	267
	HC8C36H65G	4,15	0,04	99	1	267

Saleh *et al.* (2014), Rada *et al.* (2015) e Chen *et al.* (2016, 2017) investigaram materiais seletivos ao CO_2 (polímeros, MOFs, zeólita e carvão ativado) quando submetidos a uma mistura de CO_2 e CH_4. Apesar dos materiais apresentados pela literatura serem seletivos ao CO_2 eles adsorvem CO_2 em temperaturas menores (25 e 200 °C) do que aqueles utilizados nessa tese (400, 500 e 600 °C). Além disso, as seletividades das hidrocalumitas calcinadas (15-267) foram superiores aos valores da literatura (2,3-15,3), mostrando que o adsorvente derivado da hidrocalumita é melhor do que aqueles já estudados.

4.10 Isotermas de adsorção de CO_2

As isotermas de adsorção de CO_2 para a amostra HC6C36H65G são apresentadas na Figura 63. O modelo de isoterma de Langmuir foi ajustado aos dados experimentais, onde a estimação dos parâmetros é apresentada na Tabela 24. O coeficiente de correlação (R^2) apresentou valores próximos da unidade (0,969-0,993), o que mostra um bom ajuste do modelo de Langmuir.

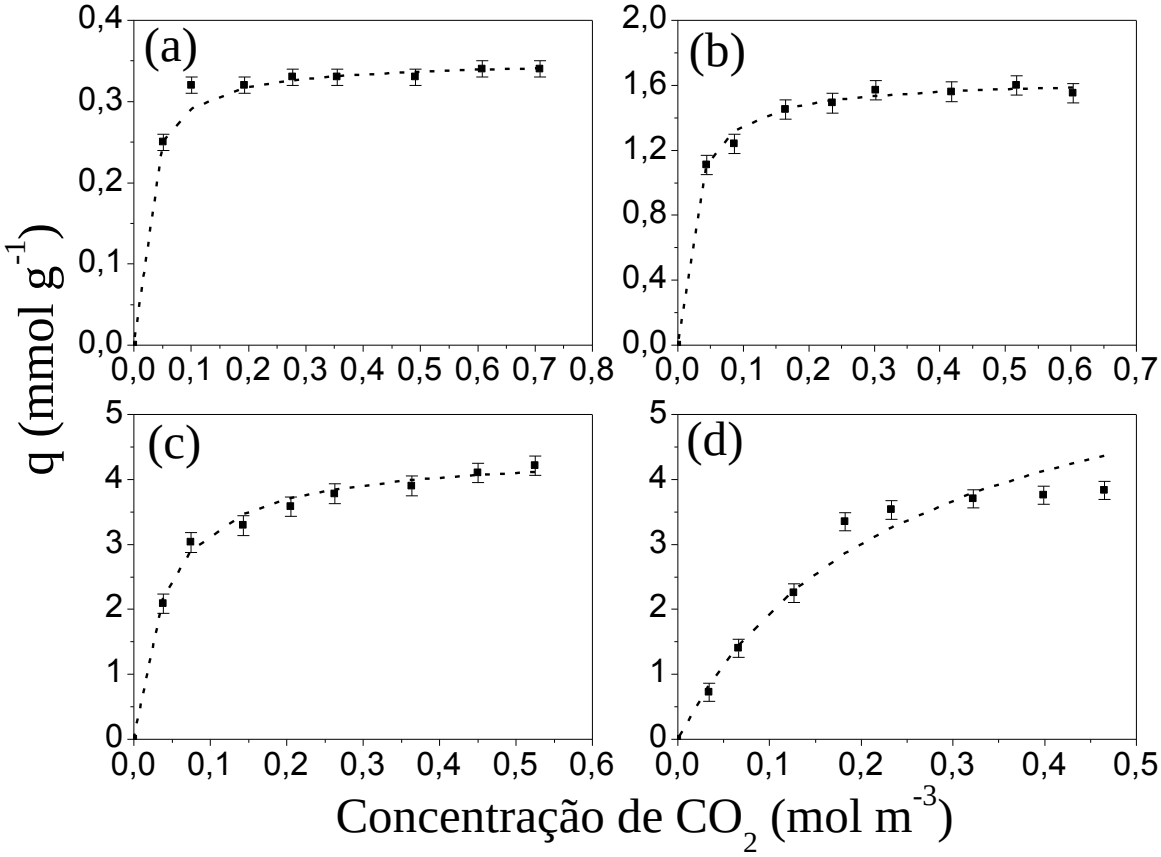

Figura 63 – Isotermas de adsorção de CO_2 para a amostra HC6C36H65G nas temperaturas: (a) 300 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C e (d) 600 °C, onde ■ – experimental e --- modelo de Langmuir.

Observou-se que a capacidade de adsorção máxima (q_m) calculada pelo modelo aumenta proporcionalmente com a temperatura de adsorção. Já a constante de interação adsorvato/adsorvente ou constante de equilíbrio de Langmuir de adsorção (k_L) diminuiu com o aumento da temperatura, demonstrando que a interação entre CO_2 e os sítios ativos fica mais fraca, levantando a hipótese de que em altas temperaturas a fisissorção é favorecida.

Entretanto, na isoterma de 600 °C existe uma discrepância entre o valor calculado e o experimental, uma vez que o modelo sugere uma adsorção máxima de 6,58 mmol g^{-1} e na prática a amostra adsorveu apenas 3,83 mmol g^{-1}. A fim de saber se seria possível a amostra adsorver mais CO_2 a 600 °C, um novo teste de adsorção foi realizado com a concentração de CO_2 de 0,70 mol m^{-3}. Foi constatado que a adsorção se manteve próxima de 3,83 mmol g^{-1} e, portanto, fica demonstrado que nessas condições experimentais a amostra jamais alcançaria sua adsorção máxima calculada pelo modelo.

Tabela 24 – Estimação de parâmetros das isotermas de adsorção da amostra HC6C36H65G.

Temperatura de adsorção (°C)	q_m (mmol g^{-1})	k_L (m^3 mol)	R^2
300	0,35	48,37	0,993
400	1,64	46,85	0,990
500	4,42	25,11	0,982
600	6,58	4,22	0,969

Na Figura 64 são apresentadas as isotermas de adsorção de CO_2 para a amostra HC7C36H65G, onde o modelo de Langmuir foi bem ajustado aos dados experimentais (ver Tabela 25), pois o coeficiente de correlação (R^2) foi próximo da unidade (0,925-0,956).

Apesar do modelo de Langmuir ter sido adequadamente ajustado aos pontos experimentais na isoterma de 400 °C o perfil do gráfico foi diferente do esperado (Figura 64b), uma vez que os dois pontos de menor concentração (0,04-0,09 mol m^{-3}) adsorveram maior quantidade de CO_2 do que os pontos de maior concentração e, por isso, o parâmetro k_L apresenta valor negativo (Tabela 25).

A Figura 64e destaca que na adsorção a 700 °C o modelo somente se ajusta aos pontos de maior concentração (0,47-0,63 mol m^{-3}), mostrando que no intervalo de concentração de 0,03-0,42 mol m^{-3} a amostra não consegue adsorver a quantidade de CO_2 prevista pelo modelo. Esse comportamento pode estar relacionado à elevada temperatura de adsorção e à baixa concentração de CO_2, pois na adsorção a 600 °C (Figura 64d) o ponto de menor concentração (0,03 mol m^{-3}) também apresentou adsorção de CO_2 muito inferior àquela prevista pelo modelo. Como destacado anteriormente, a adsorção em temperaturas iguais ou superiores a 600 °C não é favorecida.

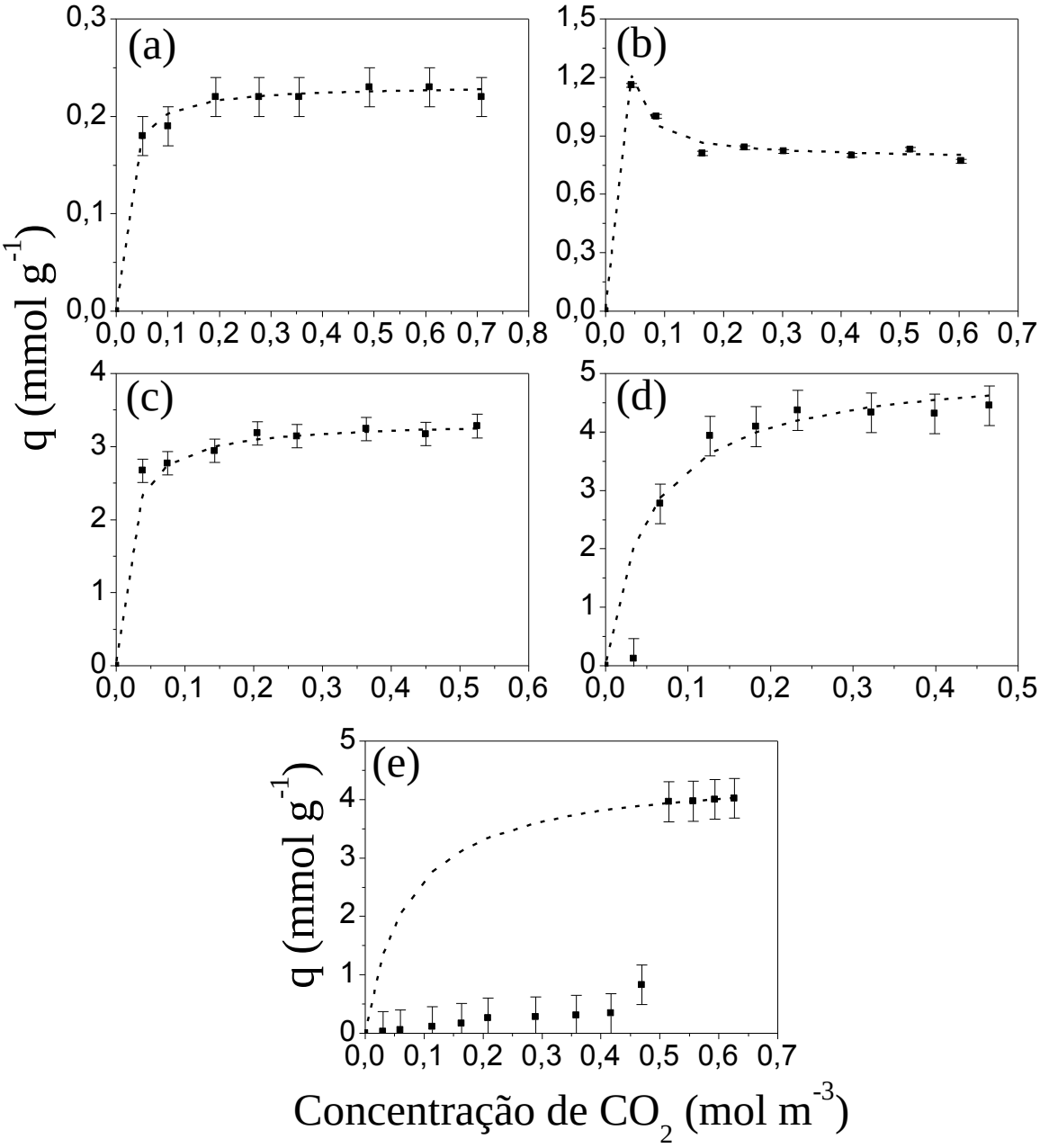

Figura 64 – Isoterma de adsorção de CO_2 para a amostra HC7C36H65G nas temperaturas: (a) 300 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C, (d) 600 °C e (e) 700 °C, onde ■ – experimental e --- modelo de Langmuir.

A Tabela 25 destaca o aumento da capacidade de adsorção máxima com o aumento da temperatura até 600 °C, com ligeira redução em 700 °C. Como já destacado anteriormente, o limite entre a adsorção e a dessorção para a amostra HC7C36H65G foi de 650 °C, por isso em 700 °C a adsorção máxima calculada pelo modelo de Langmuir é menor do que em 600 °C. Esse comportamento foi semelhante para os dados experimentais mostrados na Figura 64. A constante k_L, em módulo, diminuiu com o aumento da temperatura, demonstrando que a

interação entre CO_2 e os sítios ativos também fica mais fraca, sugerindo o favorecimento da fisissorção em temperaturas maiores.

Tabela 25 – Estimação de parâmetros das isotermas de adsorção da amostra HC7C36H65G.

Temperatura de adsorção (°C)	q_m (mmol g^{-1})	k_L (m^3 mol)	R^2
300	0,23	67,25	0,956
400	0,78	-64,00	0,947
500	3,34	59,80	0,925
600	5,15	18,85	0,933
700	4,48	13,94	0,943

As isotermas de adsorção de CO_2 da amostra calcinada a 800 °C são apresentadas na Figura 65. O modelo de Langmuir mostrou ser adequado para o ajuste dos dados experimentais uma vez que o coeficiente de correlação (R^2) encontrado foi próximo da unidade (ver Tabela 26). A amostra HC8C36H65G apresentou comportamento semelhante a HC7C36H65G nas isotermas a 400 e 700 °C, comprovando que os perfis mostrados são esperados e não eventuais, uma vez que elas são compostas pelas mesmas fases cristalinas (CaO, $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ e CaClOH). Já a amostra calcinada a 600 °C contém fases diferentes (CaO e fase amorfa) e, por isso, seu perfil não se assemelha com as demais.

A Tabela 26 mostra que a capacidade de adsorção máxima aumenta com o aumento da temperatura de adsorção, destacando que na adsorção a 600 e 700 °C os valores foram semelhantes (4,59 e 4,76 mmol g^{-1}). Diferentemente das amostras HC6C36H65G e HC7C36H65G, a capacidade de adsorção máxima da amostra HC8C36H65G a 700 °C calculado pelo modelo não diminuiu, pois, como relatado anteriormente, o limite entre a adsorção e a dessorção é 700 °C. Sendo assim, é possível assumir que em 700 °C a adsorção é predominante à dessorção. Os valores experimentais e os calculados foram semelhantes, mostrando que o valor calculado pelo modelo representa o valor experimental. Por outro lado, com exceção do valor calculado para a isoterma a 400 °C, o valor da constante k_L diminuiu com o aumento da temperatura de adsorção (ver Tabela 26), evidenciando menor interação entre o adsorvato e o adsorvente.

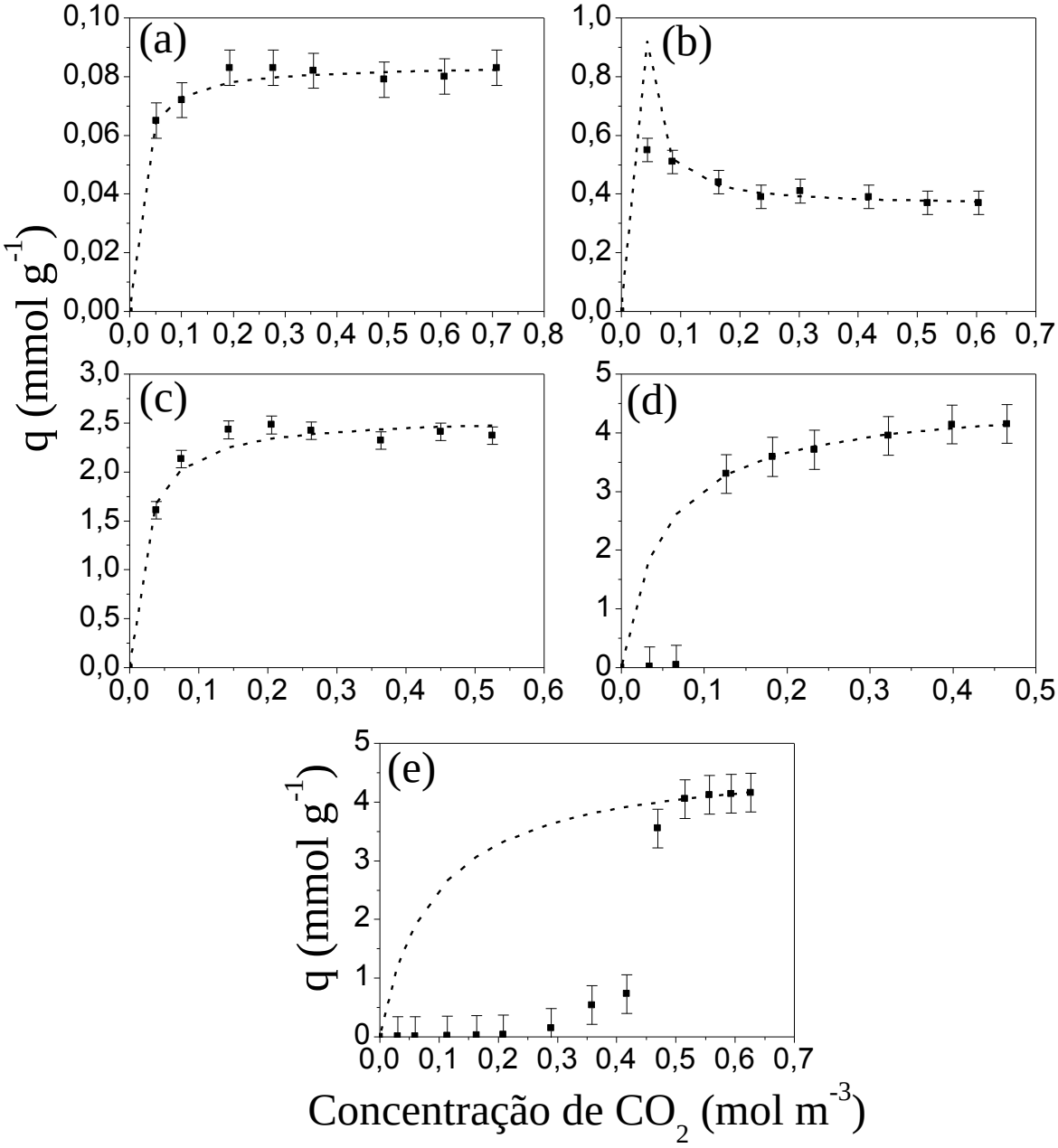

Figura 65 – Isoterma de adsorção de CO_2 para a amostra HC8C36H65G nas temperaturas: (a) 300 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C, (d) 600 °C e (e) 700 °C, onde ■ – experimental e --- modelo de Langmuir.

Tabela 26 – Estimação de parâmetros das isotermas de adsorção da amostra HC8C36H65G.

Temperatura de adsorção (°C)	q_m (mmol g^{-1})	k_L (m^3 mol)	R^2
300	0,08	65,40	0,936
400	0,36	-36,95	0,912
500	2,57	48,63	0,926
600	4,59	19,82	0,987
700	4,76	11,05	0,941

A comparação entre as isotermas das três amostras é apresentada na Figura 66. Fica claro que o aumento da temperatura de calcinação diminuiu a capacidade de adsorção de CO_2 (q) nas temperaturas de adsorção de 300, 400 e 500 °C (Figuras 66a-c). Esse comportamento é coerente com a quantidade de sítios básicos das amostras, uma vez que o número de sítios diminuiu com o aumento da temperatura de calcinação (ver Tabelas 18, 19 e 20). Nas isotermas de adsorção a 600 °C (Figura 66d) é observado que a amostra calcinada a 600 °C adsorveu menor quantidade de CO_2 (menor q), apesar de apresentar maior número de sítios básicos. Isso indica que a temperatura de adsorção de 600 °C não favorece a adsorção sobre a amostra HC6C36H65G. De acordo com a Figura 66e, a isoterma para as amostras HC7C36H65G e HC8C36H65G apresenta o mesmo perfil de adsorção e não possui dependência com o número de sítios básicos.

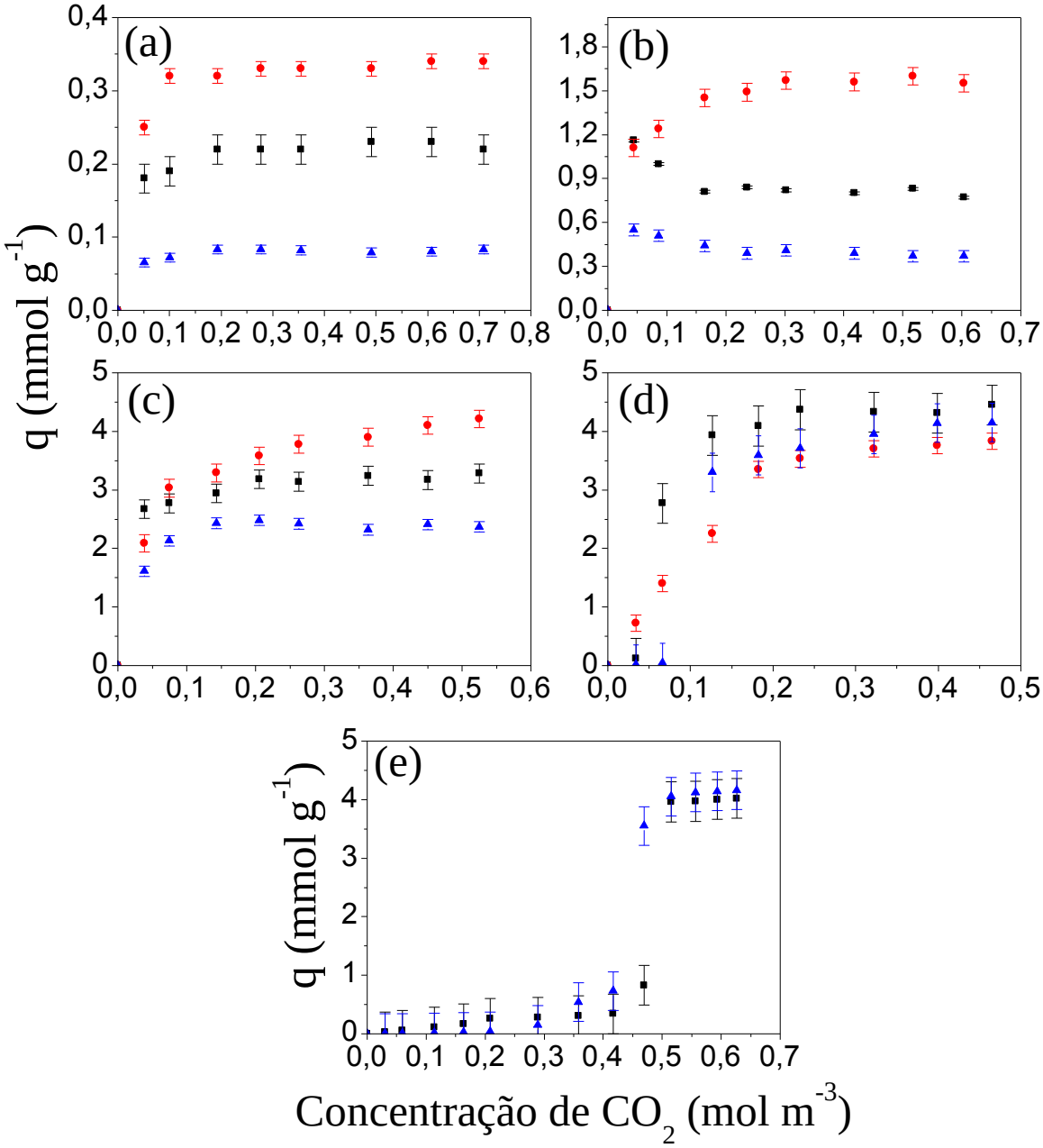

Figura 66 – Isoterma de adsorção de CO_2 a (a) 300 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C, (d) 600 °C e (e) 700 °C, onde ● – HC6C36H65G, ■ – HC7C36H65G e ▲ – HC8C36H65G.

As Tabelas 27, 28 e 29 apresentam os parâmetros termodinâmicos calculados a partir das isotermas de adsorção de CO_2 das amostras HC6C36H65G, HC7C36H65G e HC8C36H65G, respectivamente. De uma forma geral, em todas as amostras, a área ocupada por uma molécula de CO_2 sobre os sítios ativos do adsorvente diminuiu com o aumento da temperatura de adsorção. Podemos especular que o aumento da temperatura de alguma forma facilita a difusão das moléculas de CO_2 para os sítios ativos e aumenta a compactação dessas

moléculas na interface. Porém, ao mesmo tempo em que a compactação aumenta, a interação entre o CO_2 e os sítios ativos diminui, demonstrando que uma provável fisissorção conseguiria agrupar mais moléculas de CO_2 nos sítios que numa quimissorção.

Tabela 27 – Estimação dos parâmetros termodinâmicos para as isotermas de adsorção da amostra HC6C36H65G.

T_{ads} (°C)	Área (Å^2 molécula^{-1})	θ_{eq}	Q_{ads} (kJ mol^{-1})	$\Delta\overline{G}_{ads}$ (kJ mol^{-1})	$\Delta\overline{H}_{ads}$ (kJ mol^{-1})	$\Delta\overline{S}_{ads}^{total}$ (kJ mol^{-1})
300	4,84	0,970	-164,96	-51,39		
400	1,03	0,974	-150,00	-51,23	-128,03	0,09
500	0,38	0,951	-111,19	-48,26		
600	0,26	0,582	-12,76	-39,77		

Tabela 28 – Estimação dos parâmetros termodinâmicos para as isotermas de adsorção da amostra HC7C36H65G.

T (°C)	Área (Å^2 molécula^{-1})	θ_{eq}	Q_{ads} (kJ mol^{-1})	$\Delta\overline{G}_{ads}$ (kJ mol^{-1})	$\Delta\overline{H}_{ads}$ (kJ mol^{-1})	$\Delta\overline{S}_{ads}^{total}$ (kJ mol^{-1})
300	2,82	0,947	-156,11	-52,96		
400	0,82	0,986	-111,98			
500	0,20	0,981	-103,80	-52,40	-88,26	0,15
600	0,13	0,864	-26,65	-46,90		
700	0,15	0,896	-8,87	-45,46		

Tabela 29 – Estimação dos parâmetros termodinâmicos para as isotermas de adsorção da amostra HC8C36H65G.

T (°C)	Área (Å^2 molécula^{-1})	θ_{eq}	Q_{ads} (kJ mol^{-1})	$\Delta\overline{G}_{ads}$ (kJ mol^{-1})	$\Delta\overline{H}_{ads}$ (kJ mol^{-1})	$\Delta\overline{S}_{ads}^{total}$ (kJ mol^{-1})
300	7,26	0,988	-179,12	-52,82		
400	1,71	0,999	-129,76			
500	0,24	0,922	-34,40	-51,41	-97,05	0,14
600	0,13	0,905	-11,01	-47,14		
700	0,13	0,874	-10,04	-44,35		

A fração de recobrimento no equilíbrio (θ_{eq}) representa o quão semelhante é a adsorção (q) encontrada experimentalmente no patamar da isoterma de adsorção e a adsorção máxima (q_m) calculada pelo modelo. A Tabela 27 mostra que, para a amostra HC6C36H65G,

θ_{eq} assumiu valor próximo da unidade, indicando que experimentalmente a adsorção máxima foi atingida, exceto na adsorção a 600 °C (θ_{eq} = 0,582). Esse valor assume que em 600 °C a amostra HC6C36H65G adsorveu apenas 58% de todo CO_2 que ela é capaz de adsorver. Portanto, como já esclarecido anteriormente, os sítios de adsorção da amostra HC6C36H65G não foram totalmente preenchidos a 600 °C.

A Tabela 28 mostra, para a amostra HC7C36H65G, que os valores de θ_{eq} foram próximos da unidade para as temperaturas de 300, 400 e 500 °C. Apesar de serem valores elevados, θ_{eq} foi menor na adsorção a 600 e 700 °C, justificando que a amostra adsorveu 86,4% e 89,6%, respectivamente, da máxima capacidade que ela pode adsorver.

Para a amostra HC8C36H65G (Tabela 29), de forma análoga as anteriores, a adsorção a 300, 400 e 500 °C forneceu valores de θ_{eq} próximos da unidade, indicando que a amostra conseguiu adsorver uma quantidade de CO_2 semelhante à capacidade máxima de adsorção. Embora a adsorção em 600 e 700 °C apresentasse menor valor de θ_{eq} os valores foram satisfatórios, porque indicaram 90,5% e 87,4% da máxima adsorção que a amostra é capaz de adsorver.

Além disso, observa-se que em todas as amostras, o fenômeno da adsorção é exotérmico e, por isso, tanto o $\Delta\overline{H}_{ads}$ como o calor de adsorção (Q_{ads}) à temperatura constante são negativos. Para todas as amostras produzidas (Tabelas 27, 28 e 29), a adsorção libera menos calor à medida que a temperatura de adsorção aumenta, como era esperado.

Segundo Barrow (1961), calores de adsorção menores do que 41,87 kJ mol^{-1} podem ser classificadas como adsorção física (fisissorção), e maiores do que 83,74 kJ mol^{-1} como adsorção química (quimissorção). Sendo assim, para as amostras HC6C36H65G e HC7C36H65G, na adsorção a 300, 400 e 500 °C a quimissorção é favorecida, enquanto que a 600 e 700 °C a fisissorção prevalece. Já para a amostra HC8C36H65G, na adsorção a 300 e 400 °C a quimissorção é favorecida, enquanto que a 500, 600 e 700 °C a fisissorção prevalece. É possível especular que quanto maior a temperatura do sistema, maior a energia cinética das moléculas de CO_2, o que dificultaria a sua interação com o adsorvente e favoreceria interações mais fracas, como sugere também o valor de k_L.

Independente da temperatura, podemos notar que a adsorção é sempre um processo espontâneo e favorável entropicamente, ou seja, $\Delta\overline{G}_{ads} < 0$ e $\Delta\overline{S}_{ads}^{total} > 0$. Porém, ao compararmos os valores de energia livre de Gibbs nas diferentes temperaturas, percebemos

que, para todas as amostras, o processo de adsorção é mais espontâneo em menor temperatura, na faixa de 300-500 °C, onde ocorre quimissorção (com maior θ_{eq} e k_L). Em relação à variação de entropia de adsorção ($\Delta\bar{S}_{ads}$), de forma qualitativa, podemos pensar que ao se adsorver, há uma diminuição do número de graus de liberdade das moléculas de CO_2, ou seja, as moléculas de CO_2 passam de um estágio de maior liberdade de movimento para um estágio mais ordenado na superfície do adsorvente, ou seja, $\Delta\bar{S}_{ads} < 0$ (AMMENDOLA *et al.*, 2017). Entretanto, para que a adsorção aconteça a variação de entropia total ($\Delta\bar{S}_{ads}^{total}$) deve ser positiva, uma vez que ela é dada pelo somatório entre a entropia de adsorção e a entropia da vizinhança ($\Delta\bar{S}_{ads} + \Delta\bar{S}_{ads}^{vizinhança}$), sendo $\Delta\bar{S}_{ads}^{vizinhança}$, neste caso, positiva e maior do que $\Delta\bar{S}_{ads}$.

5 Conclusões e Sugestões

As análises de fluorescência de raios X mostraram que a razão molar Ca/Al experimental foi próxima do valor teórico de 2. De acordo com as análises de difração de raios X, a fase cristalina de hidrocalumita foi identificada, sem a presença de fases secundárias como carbonato de cálcio. Além disso, foi possível concluir que a variação das condições de envelhecimento provocou mudança na cristalinidade e no tamanho de cristalito do material. Dessa forma, a síntese realizada a partir da coprecipitação foi obtida com sucesso. A calcinação das amostras foi bem sucedida, pois foi observada a formação dos produtos de calcinação CaO, $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ e CaClOH.

A fisissorção de nitrogênio evidenciou a variação das propriedades texturais das hidrocalumitas sintetizadas nas diferentes condições de envelhecimento, levando a concluir que as isotermas de adsorção/dessorção não possuem histerese definida e a área específica é menor comparada a outros hidróxidos duplos lamelares. O aumento da temperatura de calcinação agravou a sinterização do material, diminuindo sua área específica. A partir da distribuição de tamanho de poros os adsorventes foram classificados como mesoporosos, entretanto, uma pequena quantidade de macroporos foi detectada.

A análise termogravimétrica acoplada à espectrometria de massas foi eficiente na quantificação da perda de massa e identificação das espécies químicas liberadas em intervalos de temperatura bem definidos. Associando essa técnica com a difração de raios X foi confirmada que a última perda de massa foi relacionada com a decomposição do cloreto, pois o difratograma da amostra calcinada a 1000 °C destacou a inexistência do hidróxido de cloreto de cálcio. Além disso, os resultados termogravimétricos e de espectrometria de infravermelho diagnosticaram a carbonatação das amostras após algum tempo de armazenamento em dessecador a vácuo, concluindo que não seria possível evitar a contaminação das amostras com o CO_2 atmosférico.

Os resultados da dessorção de CO_2 à temperatura programada levaram a concluir que a variação das condições de envelhecimento foi capaz de modificar a basicidade das amostras, com predominância de sítios básicos fortes. O aumento da temperatura de calcinação mostrou a tendência de redução da basicidade, uma vez que calcinações mais severas podem promover a decomposição de um número maior de espécies químicas básicas, como os grupos

hidroxilas. Além disso, sítios básicos podem ter sido obstruídos devido à sinterização em calcinações a temperaturas mais elevadas.

A variação do tempo e da temperatura de envelhecimento proporcionou mudanças na capacidade de adsorção de CO_2, sendo o maior valor da área específica e da basicidade os principais responsáveis pela maior adsorção. Porém, as variáveis com maior influência na adsorção foram as temperaturas de calcinação e adsorção, com o maior valor de adsorção para a amostra HC6C36H35G (5,18 mmol g^{-1}) na temperatura de 500 °C. A calcinação foi associada à área específica, onde a amostra calcinada em temperatura maior capturou menor quantidade de CO_2, pois apresentou menor área. Por outro lado, o aumento da temperatura de adsorção foi benéfico, até certo ponto, no sentido de aumentar a captura do gás. Os resultados mostrados foram suficientes para concluir que existe um limite de temperatura entre a adsorção e a dessorção e que acima desse limite a captura de CO_2 diminui. Quanto maior a temperatura de calcinação da amostra maior o limite de temperatura entre a adsorção e a dessorção. O aumento da fração reversível também foi proporcional à temperatura de adsorção, uma vez que a fisissorção prevaleceu em maiores temperaturas.

A partir dos resultados dos ciclos de adsorção/dessorção foi concluído que a hidrocalumita calcinada é um adsorvente mais eficiente do que o CaO puro, pois a presença da mayenita ajudou a reduzir o efeito da sinterização nas amostras calcinadas. Portanto, a redução da capacidade de adsorção e da fração reversível ao longo dos ciclos foi atenuada nas hidrocalumitas calcinadas, o mesmo não aconteceu com o CaO puro.

As hidrocalumitas calcinadas se mostraram excelentes adsorventes, com alta seletividade para o CO_2 quando expostas em uma mistura contendo CO_2 e CH_4. Sendo assim, os adsorventes testados podem ser indicados para a captura de CO_2 em uma corrente de gás natural.

O modelo de adsorção de Langmuir foi bem ajustado aos dados experimentais, onde o valor dos parâmetros foi capaz de mostrar o recobrimento no equilíbrio e a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Foi concluído que o aumento da temperatura de adsorção reduz a constante de equilíbrio de Langmuir, o que indicou menor interação entre o CO_2 e a superfície do adsorvente, caracterizando a predominância da fisissorção em temperaturas maiores e quimissorção em temperaturas menores. Com os parâmetros do modelo foram calculados os parâmetros termodinâmicos, onde, como esperado, a adsorção foi espontânea ($\Delta\overline{G}_{ads} < 0$),

com maior espontaneidade em temperaturas de adsorção menores. O processo de adsorção foi exotérmico, já que a temperatura constante $\Delta\bar{H}_{ads}$ é negativo. O processo de adsorção foi entropicamente favorável, uma vez que a variação de entropia total do processo ($\Delta\bar{S}_{ads}^{total} > 0$) é positiva.

A pesquisa pode ser continuada a partir das seguintes sugestões:

- ✓ Realização de um estudo da cinética de adsorção;
- ✓ Avaliação das hidrocalumitas peletizadas em colunas de adsorção visando um aumento de escala;
- ✓ Avaliação econômica do processo de captura de CO_2 com as hidrocalumitas;
- ✓ Avaliar a possibilidade de sintetizar membranas inorgânicas com hidrocalumita e possível aplicação em processos.

Referências Bibliográficas

AMGARTEN, D. R.; Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas – Instituto de Química, 2006.

AMMENDOLA, P.; RAGANATI, F.; CHIRONE, R. CO_2 adsorption on a fine activated carbon in a sound assisted fluidized bed: Thermodynamics and kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v.322, p.302-313, 2017.

BARRADO, E. P. Layered double hydroxides for applications in catalysis and electroluminescent devices. Doctoral thesis. Universitat Rovira I Virgili – Department of Physical and Inorganic Chemistry, 2015.

BARRADO, E. P.; PUJOL, M. C.; AGUILÓ, M.; CESTEROS, Y.; DÍAZ, F.; PALLARÈS, J.; MARSAL, L. F.; SALAGRE, P. Fast aging treatment for the synthesis of hydrocalumites using microwaves. **Applied Clay Science**, v.80-81, p.313-319, 2013.

BARRADO, E. P.; PUJOL, M. C.; AGUILÓ, M.; LLORCA, J.; CESTEROS, Y.; DÍAZ, F.; PALLARÈS, J.; MARSAL, L. F.; SALAGRE, P. Influence of acid–base properties of calcined MgAl and CaAl layered double hydroxides on the catalytic glycerol etherification to short-chain polyglycerols. **Chemical Engineering Journal**, v.264, p.547-556, 2015.

BARROW, G. M. **Physical chemistry**. McGraw-Hill, 1961.

BRODA, M.; KIERZKOWSKA, A. M.; MÜLLER, C. R. Application of the sol–gel technique to develop synthetic calcium-based sorbents with excellent carbon dioxide capture characteristics. **ChemSusChem**, v.5, p.411-418, 2012a.

BRODA, M.; KIERZKOWSKA, A. M.; MÜLLER, C. R. Influence of the calcination and carbonation conditions on the CO_2 uptake of synthetic ca-based CO_2 sorbents. **Environmental Science & Technology**, v.46, p.10849-10856, 2012b.

BUSSEROLLES, K. B.; WU, Y.; CARROLL, J. J. **Cutting-edge technology for carbon capture utilization and storage (Advances in Natural Gas Engineering)**. Beverly (MA), Scrivener Publishing Wiley, 2018.

CANTÚ, M. S.; MARTÍNEZ, S. C.; DÍAZ, L. M. P.; TORRES, M. E. H.; ROSAS, E. R.; VALENTE, J. S. Innovative method for hydrocalumite-like compounds' preparation and their evaluation in the transesterification reaction. **Applied Clay Science**, v.114, p.509-516, 2015.

CANTÚ, M. S.; SANTIAGO, C. B.; GOMEZ, C. M.; RAMÍREZ, E. R.; PERALTA, M. L. R.; TEPALE, N.; CORONEL, V. J. G.; MANTILLA, A.; TZOMPANTZI, F. Evaluation of hydrocalumite-like compounds as catalyst precursors in the photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. **International Journal of Photoenergy**, v.2016, p.1-13, 2016.

CAVANI, F.; TRIFFIRÓ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today,** v.11, nº 2, p.173, 1991.

CHEN, H.; SUN, Y.; RUAN, X.; YU, Y.; ZHU, M.; ZHANG, J.; ZHOU, J.; XU, Y.; LIU, J.; QIAN, G. Advanced treatment of stabilized landfill leachate after biochemical process with hydrocalumite chloride (Ca/Al–Cl LDH). **Bioresource Technology**, v.210, p.131-137, 2016.

CHEN, S. J.; FU, Y.; HUANG, Y. X.; TAO, Z. C.; ZHU, M. Experimental investigation of CO_2 separation by adsorption methods in natural gas purification. **Applied Energy**, v.179, p.329-337, 2016.

CHEN, Y.; WANG, X.; BAO, Y.; WU, W. Study on structure and fluorescence of Tb-doped CaAl LDHs prepared in ethanol/water system. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.81, p.413-422, 2017.

CHOI, S.; DRESE, J. H.; and JONES, C. W. Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. **ChemSusChem**, v.2, p.796-854, 2009.

COLE, S., MCCARTHY, L. Long-term warming trend continued in 2017: NASA, NOAA. In: Global Climate Change Vital Signs of the Planet, 2018. Acessado em 16 de Agosto de 2018, de https://climate.nasa.gov/news/2671/long-term-warming-trend-continued-in-2017-nasa-noaa/.

COTA, I.; RAMÍREZ, E.; MEDINA, F.; SUEIRAS, J. E.; LAYRAC, G.; TICHIT, D. New synthesis route of hydrocalumite-type materials and their application as basic catalysts for aldol condensation. **Applied Clay Science**, v.50, p.498-502, 2010.

D'ALESSANDRO, D. M.; SMIT, B.; LONG, J. R. Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials. **Angewandte Chemie**, v.49, p.6058-6082, 2010.

DENNIS, J. S.; PACCIANI, R. The rate and extent of uptake of CO_2 by a synthetic, CaO-containing sorbent. **Chemical EngineeringScience**, v.64, p.2147-2157, 2009.

DOMÍNGUEZ, M.; BERNAL, M. E. P.; CASERO, R. J. R.; BARRIGA, C.; RIVES, V.; FERREIRA, R. A. S.; CARLOS, L. D.; ROCHA, J. Multiwavelength luminescence in lanthanide-doped hydrocalumite and mayenite. **Chemistry of Materials**, v.23, p.1993-2004, 2011.

FILITZ, R.; KIERZKOWSKA, A. M.; BRODA, M.; MÜLLER, C. R. Highly efficient CO_2 sorbents: development of synthetic, calcium-rich dolomites. **Environmental Science & Technology**, v.46, p.559-565, 2012.

FLORIN, N. H.; BLAMEY, J.; FENNELL, P. S. Synthetic cao-based sorbent for CO_2 capture from large-point sources. **Energy Fuels**, v.24, p.4598-4604, 2010.

GHOSAL, P. S.; GUPTA, A. K.; AYOOB, S. Effect of formation pH, molar ratio and calcination temperature on the synthesis of an anionic clay based adsorbent targeting defluoridation. **Applied Clay Science**, v.116-117, p.120-128, 2015.

GROVER, K.; KOMARNENI, S.; KATSUKI, H. Uptake of arsenite by synthetic layered double hydroxides. **Water Research**, v.43, p.3884-3890, 2009.

GUO, H.; FENG, J.; ZHAO, Y.; WANG, S.; MA, X. Effect of micro-structure and oxygen vacancy on the stability of (Zr-Ce)-additive CaO-based sorbent in CO_2 adsorption. **Journal of CO_2 Utilization**, v.19, p.165-176, 2017.

GUO, Q.; TIAN, J. Removal of fluoride and arsenate from aqueous solution by hydrocalumite via precipitation and anion exchange. **Chemical Engineering Journal**, v.231, p.121-131, 2013.

JIA, Y.; WANG, H.; ZHAO, X.; LIU, X.; WANG, Y.; FAN, Q.; ZHOU, J. Kinetics, isotherms and multiple mechanisms of the removal for phosphate by Cl-hydrocalumite. **Applied Clay Science**, v.129, p.116-121, 2016.

KANNICHE, M.; BONNIVARD, R. G.; JAUD, P.; MARCOS, J. V.; AMANN, J. M.; BOUALLOU, C. Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO_2 capture. **Applied Thermal Engineering**, v.30, p.53-62, 2010.

KAZI, S. S.; ARANDA, A.; MEYER, J.; MASTIN, J. High performance CaO-based sorbents for pre- and post-combustion CO_2 capture at high temperature. **Energy Procedia**, v.63, p.2207-2215, 2014.

KRONBERGER, B.; JOHANSSON, E.; LÖFFLER, G.; MATTISSON, T.; LYNGFELT, A.; HOFBAUER, H. A two-compartment fluidized bed reactor for CO_2 capture by chemical-looping combustion. **Chemical Engineering & Technology**, v.27, p.1318-1326, 2004.

KUWAHARA, Y.; TSUJI, K.; OHMICHI, T.; KAMEGAWA, T.; MORI, K.; YAMASHITA, H. Waste-slag hydrocalumite and derivatives as heterogeneous base catalysts. **ChemSusChem**, v.5, p.1523-1532, 2012.

LI, K.; LEIGH, W.; FERON, P.; YU, H.; TADE, M. Systematic study of aqueous monoethanolamine (MEA)-based CO_2 capture process: techno-economic assessment of the MEA process and its improvements. **Applied Energy**, v.165, p.648–659, 2016.

LI, L.; KING, D. L.; NIE, Z.; LI, X. S.; HOWARD, C. $MgAl_2O_4$ spinel-stabilized calcium oxide absorbents with improved durability for high-temperature CO_2 capture. **Energy Fuels**, v.24, p.3698-3703, 2010.

LI, Z. S.; CAI, N. S.; HUANG, Y. Y. Effect of preparation temperature on cyclic CO_2 capture and multiple carbonation-calcination cycles for a new ca-based CO_2 sorbent. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.45, p.1911-1917, 2006.

LINARES, C. F.; OCANTO, F.; BRETTO, P.; MONSALVE, M. Study of as-synthesized and calcined hydrocalumites as possible antacid agents. **Bulletin of Materials Science**, v.37, p.941-944, 2014.

LINGA, P.; KUMAR, R.; ENGLEZOS, P. The clathrate hydrate process for post and pre-combustion capture of carbon dioxide. **Journal of Hazardous Materials**, v.149, p.625-629, 2007.

LIU, Y. Is the Free Energy Change of Adsorption Correctly Calculated? **Journal of Chemical & Engineering Data**, v.54, p.1981-1985, 2009.

LU, D. Y.; HUGHES, R. W.; ANTHONY, E. J.; MANOVIC, V. Sintering and reactivity of caco3-based sorbents for in situ CO_2 capture in fluidized beds under realistic calcination conditions. **Journal of Environmental Engineering**, v.135, p.404-410, 2009.

LUO, C.; ZHENG, Y.; DING, N.; WU, Q. L.; ZHENG, C. G. SGCS-made ultrafine CaO/Al_2O_3 sorbent for cyclic CO_2 capture. **Chinese Chemical Letters**, v.22, p.615-618, 2011.

MANOVIC, V.; ANTHONY, E. J. Lime-based sorbents for high-temperature CO_2 Capture-A review of sorbent modification methods. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v.7, p.3129-3140, 2010.

MASCOLO, G.; MASCOLO, M. C. On the synthesis of layered double hydroxides (LDHs) by reconstruction method based on the "memory effect". **Microporous and Mesoporous Materials**, v.214, p.246-248, 2015.

MELLO, L. F. Alternativas tecnológicas para captura de CO_2 – 2º Curso Básico "Compreendendo a Captura e o Armazenamento de Carbono". Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2013.

MENEZES, A. O.; SILVA, P. S.; HERNÁNDEZ, E. P.; BORGES, L. E. P.; FRAGA, M. A. Tuning surface basic properties of nanocrystalline MgO by controlling the preparation conditions. **Langmuir**, v.26, p.3382-3387, 2010.

MOLINA, M. J. C.; GONZÁLEZ, J. S.; ROBLES, J. M.; TOST, R. M.; ALBUQUERQUE, M. C. G.; GÁMEZ, S. B.; CASTELLÓN, E. R.; LÓPEZ, A. J.; TORRES, P. M. Base catalysts derived from hydrocalumite for the transesterification of sunflower oil. **Energy Fuels**, v.24, p.979-984, 2010.

MOURE, G. T. Opções Tecnológicas para Captura de CO_2 – 1º Curso Básico "Compreendendo a Captura e o Armazenamento de Carbono". Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2013.

MÜLLER, C. R.; PACCIANI, R.; BOHN, C. D.; SCOTT, S. A.; DENNIS, J. S. Investigation of the enhanced water gas shift reaction using natural and synthetic sorbents for the capture of CO_2. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.48, p.10284-10291, 2009.

OLADOJA, N. A.; ADELAGUN, R. O. A.; OLOLADE, I. A.; ANTHONY, E. T.; ALFRED, M. O. Synthesis of nano-sized hydrocalumite from a Gastropod shell for aqua system phosphate removal. **Separation and Purification Technology**, v.124, p.186-194, 2014.

PADUREAN, A.; CORMOS, C. C.; AGACHI, P. S. Pre-combustion carbon dioxide capture by gas–liquid absorption for integrated gasification combined cycle power plants. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v.7, p.1-11, 2012.

PFEIFFER, H.; RENDÓN, T. A.; LIMA, E.; VALENTE, J. S. Thermochemical and cyclability analyses of the CO_2 absorption process on a ca/al layered double hydroxide. **Journal of Environmental Engineering**, v.137, p.1058-1065, 2011.

PRADO, R. G.; ALMEIDA, G. D.; OLIVEIRA, A. R.; SOUZA, P. M. T. G.; CARDOSO, C. C.; CONSTANTINO, V. R. L.; PINTO, F. G.; TRONTO, J.; PASA, V. M. D. Ethanolysis and methanolysis of soybean and macauba oils catalyzed by mixed oxide Ca-Al from hydrocalumite for biodiesel production. **Energy Fuels**, v.30, p.6662-6670, 2016.

RADA, Z. H.; ABID, H. R.; SHANG, J.; HE, Y.; WEBLEY, P.; LIU, S.; SUN, H.; WANG, S. Effects of amino functionality on uptake of CO_2, CH_4 and selectivity of CO_2/CH_4 on titanium based MOFs. **Fuel**, v.160, p.318-327, 2015.

REDDY, M. K. R.; XU, Z. P.; LU, G. Q.; COSTA, J. C. D. Influence of water on high-temperature CO_2 capture using layered double hydroxide derivatives. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.47, p.2630-2635, 2008.

RENAUDIN, G.; KUBEL, F.; RIVERA, J. P.; FRANCOIS, M. Structural phase transition and high temperature phase structure of Friedels salt, $3CaO.Al_2O_3.CaCl_2.10H_2O$. **Cement and Concrete Research**, v.29, p.1937-1942, 1999.

REYES, J. C. G. Hydrocalumite-based catalysts for glycerol revalorization. Doctoral thesis. Universitat Rovira I Virgili – Department of Physical and Inorganic Chemistry, 2015.

REYES, J. G.; SALAGRE, P.; CESTEROS, Y. Effect of microwaves, ultrasounds and interlayer anion on the hydrocalumites synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.199, p.117-124, 2014.

ROUSSELOT, I.; GUÉHO, C. T.; LEROUX, F.; LÉONE, P.; PALVADEAU, P.; BESSE, J. P. Insights on the structural chemistry of hydrocalumite and hydrotalcite-like materials: investigation of the series $Ca_2M^{3+}(OH)_6Cl.2H_2O$ (M^{3+}: Al^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}, and Sc^{3+}) by X-ray powder diffraction. **Journal of Solid State Chemistry**, v.167, p.137-144, 2002.

SALEH, M.; LEE, H. M.; KEMP, K. C.; KIM, K. S. Highly stable CO_2/N_2 and CO_2/CH_4 selectivity in hyper-cross-linked heterocyclic porous polymers. **Applied Materials & Interfaces**, v.6, p.7325-7333, 2014.

SALINAS, E. L.; SERRANO, M. E. L.; JÁCOME, M. A. C.; SECORA, I. S. Characterization of synthetic hydrocalumite-type $[Ca_2Al(OH)_6]NO_3.mH_2O$: effect of the calcination temperature. **Journal of Porous Material**, v.2, p.291-297, 1996.

SANTANA, M. F. S.; KATEKAWA, M. E.; TANNOUS, K.; LIMA, A. K. V. O.; GASPARETTO, C. A. Área superficial e porosidade da fibra alimentar do albedo de laranja. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.14, p.261-273, 2012.

SORRELL, S.; SIJM, J. Carbon trading in the policy mix. **Oxford Review of Economic Policy**, v.19, p.420-437, 2003.

SPASH, C. L. The brave new world of carbon trading. **New Political Economy**, v.15, p.169-195, 2010.

SULTAN, D. S.; MÜLLER, C. R.; DENNIS, J. S. Capture of CO_2 using sorbents of calcium magnesium acetate (CMA). **Energy Fuels**, v.24, p.3687-3697, 2010.

TERZIS, A.; FILIPPAKIS, S.; KUZEL, H. J.; BURZLAFF, H. The crystal structure of $Ca_2Al(OH)_6Cl.2H_2O$. **Journal of Crystallography**, v.181, p.29-34, 1987.

TIAN, J.; GUO, Q. Thermal decomposition of hydrocalumite over a temperature range of 400-1500 °C and its structure reconstruction in water. **Journal of Chemistry**, v.2014, p.1-8, 2014.

WANG, Q.; LUO, J.; ZHONG, Z.; and BORGNA, A. CO_2 capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends. **Energy & Environmental Science**, v.4, p.42-55, 2011.

WEN, X.; YANG, Z.; XIAO, X.; YANG, H.; XIE, X. The impact of hydrocalumites additives on the electrochemical performance of zinc-nickel secondary cells. **Electrochimica Acta**, v.187, p.65-72, 2016.

WEN, X.; YANG, Z.; YAN, J.; XIE, X. Green preparation and characterization of a novel heat stabilizer for poly(vinyl chloride)–hydrocalumites. **RSC Advances**, v.5, p.32020-32026, 2015.

WU, Y.; CHI, Y.; BAI, H.; QIAN, G.; CAO, Y.; ZHOU, J.; XU, Y.; LIU, Q.; XU, Z. P.; QIAO, S. Effective removal of selenate from aqueous solutions by the Friedel phase. **Journal of Hazardous Materials**, v.176, p.193-198, 2010.

XU, S.; ZHANG, B.; CHEN, Z.; YU, J.; EVANS, D. G.; ZHANG, F. A general and scalable formulation of pure caal-layered double hydroxide via an organic/water solution route. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.50, p.6567-6572, 2011.

YIN, J.; QIN, C.; AN, H.; LIU, W.; FENG, B. High-temperature pressure swing adsorption process for CO_2 separation. **Energy & Fuels**, v.26, p.169-175, 2012.

YONG, Z.; MATA, V.; RODRIGUES, A. E. Adsorption of carbon dioxide onto hydrotalcite-like compounds (HTlcs) at high temperatures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.40, p.204-209, 2001.

YONG, Z.; RODRIGUES, A. E. Hydrotalcite-like compounds as adsorbents for carbon dioxide. **Energy Conversion and Management**, vol. 43, p.1865-1876, 2002.

ZECCHINA, A.; LAMBERTI, C.; BORDIGA, S. Surface acidity and basicity: general concepts. **Catalysis Today**, v.41, p.169-177, 1998.

ZHANG, P.; QIAN, G.; XU, Z. P.; SHI, H.; RUAN, X.; YANG, J.; FROST, R. L. Effective adsorption of sodium dodecylsulfate (SDS) by hydrocalumite (CaAl-LDH-Cl) induced by self-dissolution and re-precipitation mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.367, p.264-271, 2012.

ZHANG, X.; LI, Z.; PENG, Y.; SU, W.; SUN, X.; LI, J. Investigation on a novel $CaO–Y_2O_3$ sorbent for efficient CO_2 mitigation. **Chemical Engineering Journal**, v.243, p.297-304, 2014.

ZHENG, L.; XIA, S.; LU, X.; HOU, Z. Transesterification of glycerol with dimethyl carbonate over calcined Ca-Al hydrocalumite. **Chinese Journal of Catalysis**, v.36, p.1759-1765, 2015.