

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação  
em Química



Hidróxidos duplos lamelares de magnésio e alumínio modificados  
com carbonato e P123 para adsorção de dióxido de carbono

**Taisa Cristine de Moura Dantas**

---

Dissertação de Mestrado  
Natal/RN, agosto de 2012

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Hidróxidos Duplos Lamelares de Magnésio e Alumínio modificados com carbonato e P123  
para Adsorção de Dióxido de Carbono

**Taisa Cristine de Moura Dantas**

Dissertação de Mestrado

Natal/RN, Agosto de 2012.

Taisa Cristine de Moura Dantas

HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES DE MAGNÉSIO E ALUMÍNIO MODIFICADOS  
COM CARBONATO E P123 PARA ADSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO

Dissertação de Mestrado apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Química da  
Universidade Federal do Rio Grande do Norte,  
em cumprimento às exigências para a obtenção  
do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Valter José Fernandes Júnior  
Co-orientador: Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo

Natal - RN

2012

UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede  
Catalogação da Publicação na Fonte

Dantas, Taisa Cristine de Moura

Hidróxidos duplos lamelares de magnésio e alumínio modificados com carbonato e P123 para adsorção de dióxido de carbono / Taisa Cristine de Moura Dantas. – Natal, RN, 2012.

104 f. : il.

Orientador: Valter José Fernandes Júnior.

Co-orientador: Antonio Souza de Araujo.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química.

1. Emissão de CO<sub>2</sub> – Dissertação. 2. Processo de adsorção – Dissertação. 3. Hidrotalcitas modificadas – Dissertação. 4. Adsorção de CO<sub>2</sub> – Dissertação. I. Fernandes Júnior, Valter José. II. Araujo, Antonio Souza de. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU

54


**TAISA CRISTINE DE MOURA DANTAS**

**HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES DE MAGNÉSIO E ALUMÍNIO  
MODIFICADOS COM CARBONATO E P123 PARA ADSORÇÃO DE DIÓXIDO DE  
CARBONO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 10 de agosto de 2012.

Comissão Examinadora:



---

Dr. Valter José Fernandes Júnior – UFRN (orientador)



---

Dr. Antonio Souza de Araújo – UFRN (co-orientador)



---

Dra. Ana Paula de Melo Alves – UFRN



---

Dr. Florival Rodrigues de Carvalho – UFPE

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela imensa força e coragem proporcionada nos momentos de fraqueza e por sempre abençoar minha vida com muitas graças.

Aos meus pais, **Atenor Azevedo Dantas e Maria Goretti de Moura Dantas**, as duas pessoas mais importantes da minha vida, pela paciência, **AMOR** e dedicação. Por terem me dado sempre à educação e por confiarem e apoiarem meus sonhos.

Ao **Prof. Dr. Valter José Fernandes Júnior** pelo voto de confiança ao aceitar ser meu orientador, pela compreensão e pelas informações prestadas.

Ao **Prof. Dr. Antonio de Souza Araujo** pelos valiosos conhecimentos e orientação para o desenvolvimento deste trabalho e pela confiança depositada através do convite para fazer parte do grupo de pesquisa.

Ao **Prof. Dr. Luiz Di Souza** e sua esposa **Margareth** por serem tão humanos, pela amizade, conselhos e por ter me dado à oportunidade de chegar até aqui com seus ensinamentos.

Aos colegas do laboratório de catálise e petroquímica **Adriana, Aline, Amanda, Ana Beatriz, Anne Gabriella, Aneliése, Aruzza, Camila, Cícero, Daniele, Edjane, João Paulo, Késia, Larissa, Lidiane, Marcela, Marcílio, Maria, Mirna, Patrícia, Regineide, Renner, Vinicius** pelos momentos de apoio, amizade e ótima convivência.

A **Mirna, Prof<sup>a</sup> Ana Paula de Melo e Marcela** pela ajuda proporcionada no desenvolvimento do trabalho e pela amizade.

Aos queridos **Ana, Gislana e Jason** pelos quatro anos de convivência e amizade.

As amigas **Adriana, Jéssica e Lidiane** e ao amigo **Júnior**, os quais me deram muita força nas horas difíceis e me presentearam com essas maravilhosas amizades.

Aos meus queridos amigos **Eliam, Karla, Geziany, Lenine, Livia, Maiza, Neuber, Sabrina, Taiza, Weider e Yanne** por todos esses anos de amizade e companheirismo, acreditando sempre no meu potencial.

Ao Laboratório de Análises Magnéticas e ópticas (LAMOP/UERN), pela realização das análises de Raios X.

Ao Laboratório de Análise Térmica e Eletroquímica (LATEL/UFRN), pela realização das análises térmicas.

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP e a Petrobras, pela bolsa concedida, através do PRH 30.

E por fim, agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram de alguma forma para a concretização desse trabalho.

*“É impossível progredir sem mudança, e aqueles que não mudam suas mentes não podem mudar nada”.*

*(George Bernard Shaw)*



## RESUMO

Muitos mecanismos provocados pela ação humana vêm gerando um aumento na queima de combustíveis fósseis e processos químicos (produtos orgânicos, carvão, madeira, óleo diesel, gasolina e outros derivados de petróleo) e, conseqüentemente, há um aumento na emissão de CO<sub>2</sub> na atmosfera. Uma das alternativas para a captura desse poluente é o processo de adsorção, o qual pode ajudar na redução do CO<sub>2</sub>. As hidrotalcitas ou hidróxidos duplos lamelares (HDL's) estão dentre esses materiais estudados, já que apresentam alta estabilidade e uma boa porosidade, tornando-se assim um promissor adsorvente de gases poluentes. Os HDL's formam um grupo de argilas do tipo aniônico que consiste em camadas positivamente carregadas de óxido de metal (ou hidróxido de metal) com intercamadas de ânions. Foi constatado que ânions que possuem duas cargas negativas, estabilizam muito mais que ânions monovalentes, sendo o carbonato o mais estável dos ânions divalentes. Neste trabalho, foi proposta uma modificação na síntese direta através da co-precipitação a pH constante utilizando sais de cátions divalentes (Mg<sup>2+</sup>) e trivalentes (Al<sup>3+</sup>) reportados na literatura. Durante a síntese dos HDL's retirou-se o carbonato, bem como, utilizou-se um copolímero como um template para o alargamento das lamelas. As amostras foram caracterizadas utilizando as técnicas de DRX, TG/DTG, FTIR, MEV/EDX, MET e adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>. Os dados obtidos indicam que a estrutura, mesmo após a modificação, apresentou resultados condizentes com os encontrados na literatura.

Dentre as várias aplicações dos HDL's foi realizado o estudo da adsorção do CO<sub>2</sub>. A capacidade de adsorção do material foi testada de acordo com o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorbato, sendo esperado que os materiais tratados com template apresentassem um maior desempenho.

**Palavras-chave:** Emissão de CO<sub>2</sub>. Processo de adsorção. Hidrotalcitas modificadas. Adsorção de CO<sub>2</sub>.

## ABSTRACT

Many mechanisms have been caused by human activity causing an increase in the burning of fossil fuels and chemical (organic products, coal, wood, diesel, gasoline and other petroleum products) and hence there is an increase in CO<sub>2</sub> emissions in the atmosphere. An alternative to the capture of the pollutant adsorption process, which can help to reduce the CO<sub>2</sub>. The hydrotalcites or layered double hydroxides (HDL's) are among the materials studied, since they have high stability and good porosity, making it a promising adsorbent for gaseous pollutants. The HDL's are a group of anionic clays of the type which consists of positively charged layers of metal oxide (or metal hydroxide) with interlayer anions. Research to report that there is a stabilization structure of HDL's presence is necessary for the anion. It was found that anion having two negative charges stabilize more of monovalent anions, carbonate being the most stable of divalent anions. In this paper, we proposed a modification of the direct synthesis by co-precipitation at constant pH using salts of divalent cations (Mg<sup>2+</sup>) and trivalent (Al<sup>3+</sup>) reported in the literature carbonate is the more stable anion. In this work we proposed a change in the direct synthesis by co-precipitation at constant pH reported in the literature. During the synthesis of HDL's carbonate is removed and, a copolymer was used as template for the extension of the layered. The samples were characterized using the techniques of XRD, TGA/DTG, FTIR, SEM / EDX, TEM and N<sub>2</sub> adsorption and desorption. The data obtained indicate that the structure, even after modification, consistent with the results presented in the literature.

Among the various applications of HDL's was performed to study the adsorption of CO<sub>2</sub>. The adsorption capacity of the material was tested according to the contact time between the adsorbent and adsorbate, is expected to submit template materials treated with higher performance.

**Keywords:** CO<sub>2</sub> emissions. Adsorption process. Modified hydrotalcites. Adsorption of CO<sub>2</sub>.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	Esquema ilustrando o fenômeno do efeito estufa.....	19
FIGURA 2	Fluxograma dos diversos processos de Separação de CO <sub>2</sub> .....	21
FIGURA 3	Ilustração dos principais responsáveis das emissões de CO <sub>2</sub> .....	23
FIGURA 4	Esquema tridimensional da estrutura do HDL e uma unidade octaédrica.....	25
FIGURA 5	Representação dos polítipos encontrados para a maioria dos HDL's.....	26
FIGURA 6	Métodos empregados para substituição do ânion interlamelar.....	35
FIGURA 7	Evolução da decomposição térmica do Mg-Al-CO <sub>3</sub> .....	37
FIGURA 8	Produção de Raios X a nível atômico.....	43
FIGURA 9	Difração de raios X por um cristal.....	44
FIGURA 10	Exemplos de curvas TG e DTG.....	46
FIGURA 11	Classificação das isotermas conforme IUPAC e a nova classificação .....	49
FIGURA 12	Classificação quanto ao tipo de histereses conforme IUPAC.....	50
FIGURA 13	Representação do funcionamento do EDS acoplado ao MEV.....	53
FIGURA 14	Fluxograma de preparação do precursor HDL com carbonato.....	56
FIGURA 15	Fluxograma de preparação do precursor HDL sem carbonato.....	57
FIGURA 16	Sistema de calcinação dos catalisadores.....	58
FIGURA 17	Sistema utilizado para os testes de adsorção de CO <sub>2</sub> .....	62
FIGURA 18	Difratograma de raios-X para HDL's com carbonato.....	65
FIGURA 19	Difratograma de raios-X para HDL's com carbonato e P123.....	66
FIGURA 20	Difratograma de raios-X para HDL's sem carbonato.....	67
FIGURA 21	Difratograma de raios-X para HDL's sem carbonato e P123.....	67
FIGURA 22	Curvas termogravimétricas dos HDL's com carbonato.....	69
FIGURA 23	Curvas termogravimétricas dos HDL's sem carbonato.....	70
FIGURA 24	Curvas termogravimétricas dos HDL's com carbonato e P123.....	71
FIGURA 25	Curvas termogravimétricas dos HDL's sem carbonato e P123.....	72
FIGURA 26	Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> dos HDLs com carbonato e com carbonato e P123.....	73
FIGURA 27	Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> dos HDLs sem carbonato e sem carbonato e P123.....	74
FIGURA 28	Espectros de FTIR dos HDL's com carbonato e com carbonato e P123.....	76
FIGURA 29	Espectros de FTIR dos HDL's sem carbonato e sem carbonato e P123.....	77
FIGURA 30	Micrografia MEV dos óxidos mistos MgAl a 370X da amostra com carbonato.....	78

FIGURA 31	Micrografia MEV dos óxidos mistos MgAl a 300X da amostra com carbonato e P123.....	78
FIGURA 32	Micrografia MEV dos óxidos mistos MgAl a 1600X da amostra sem carbonato.....	79
FIGURA 33	Micrografia MEV dos óxidos mistos MgAl a 450X da amostra sem carbonato e P123.....	79
FIGURA 34	MET das amostras com carbonato.....	81
FIGURA 35	MET das amostras com carbonato e P123.....	82
FIGURA 36	MET das amostras sem carbonato.....	83
FIGURA 37	MET das amostras sem carbonato e P123.....	83
FIGURA 38	Capacidade de Adsorção dos HDL's.....	85
FIGURA 39	Gráfico da pseudoprimeira ordem para as amostras de HDL's.....	87
FIGURA 40	Gráfico da pseudossegunda ordem para as amostras de HDL's.....	88

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1	Combinação de diferentes cátions na síntese de diferentes HDL's.....	28
TABELA 2	Valores de “c” para HDL's contendo diferentes ânions interlamelares.....	29
TABELA 3	Picos característicos dos HDL's referentes às amostras.....	68
TABELA 4	Porcentagens de perdas de massa para os HDL's.....	72
TABELA 5	Propriedades Texturais dos HDL's.....	75
TABELA 6	Componentes Elementares das amostras.....	80
TABELA 7	Correlação das propriedades texturais e da capacidade de adsorção dos materiais.....	86
TABELA 8	Parâmetros cinéticos para as amostras de HDL's.....	89
TABELA 9	Valores da capacidade de adsorção de CO <sub>2</sub> de alguns adsorventes encontrados na literatura.....	89

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>3R</b>	Simetria romboédrica
<b>BET</b>	<i>Brunauer, Emmett e Teller</i> – equação para o cálculo da área superficial de sólidos porosos
<b>BJH</b>	<i>Barret, Joinet e Halenda</i> – equação para determinação de parâmetros texturais de sólidos porosos
<b>d(003)</b>	Distância interplanar entre os planos (003)
<b>DNA</b>	<i>Deoxyribonucleic Acid</i>
<b>DRX</b>	Difração de Raios-X
<b>DRX</b>	Difração de raio-X
<b>DTG</b>	Diferencial Termogravimetria
<b>EDX</b>	Energia dispersiva de raios-X
<b>ES</b>	Elétrons secundários
<b>FTIR</b>	<i>Fourier Transformer Infrared Spectroscopy</i> – Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
<b>HDL</b>	Hidróxidos Duplos Lamelares
<b>IEA</b>	<i>International Energy Agency</i>
<b>IPCC</b>	Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas
<b>IUPAC</b>	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> – União Internacional de Química Pura e Aplicada
<b>MET</b>	Microscopia eletrônica de transmissão
<b>MEV</b>	Microscopia eletrônica de varredura
<b>P<sub>0</sub></b>	Pressão de saturação
<b>Pluronic P123</b>	Copolímero tribloco (EO <sub>20</sub> PO <sub>70</sub> EO <sub>20</sub> )
<b>TGA</b>	Análise termogravimétrica

**V<sub>m</sub>**

Volume molar

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	16
2	<b>OBJETIVOS</b> .....	18
2.1	GERAL.....	18
2.2	ESPECÍFICOS.....	18
3	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	19
3.1	EFEITO ESTUFA.....	19
3.2	EMISSÕES DE CO <sub>2</sub> .....	21
3.3	HIDROTALCITAS (HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES).....	24
3.3.1	<b>Natureza dos Cátions</b> .....	27
3.3.2	<b>Natureza dos Ânions</b> .....	28
3.3.3	<b>Estados de Hidratação no Hidróxido Duplo Lamelar</b> .....	30
3.3.4	<b>Métodos de Preparação</b> .....	30
3.3.4.1	<b>Métodos de síntese direta</b> .....	31
3.3.4.2	<b>Métodos de síntese indireta</b> .....	32
3.3.5	<b>Parâmetros de Síntese</b> .....	35
3.3.5.1	<b>Fatores Relacionados aos Cátions</b> .....	35
3.3.5.2	<b>Variação do pH e velocidade da reação</b> .....	36
3.3.6	<b>Propriedades das Argilas Aniônicas</b> .....	36
3.3.7	<b>Aplicações</b> .....	39
3.4	<b>MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS HDL's</b> .....	43
3.4.1	<b>Difração de raios X</b> .....	43
3.4.2	<b>Termogravimetria</b> .....	45
3.4.3	<b>Adsorção de nitrogênio</b> .....	47
3.4.4	<b>Espectroscopia na Região do Infravermelho</b> .....	51
3.4.5	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura com Detector de Energia Dispersiva</b> .....	52
3.4.6	<b>Microscopia Eletrônica de Transmissão</b> .....	53
4	<b>MATÉRIAS E MÉTODOS</b> .....	54
4.1	<b>SÍNTESE HIDROTÉRMICA DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDL's)</b> .....	54
4.1.1	<b>Reagentes</b> .....	54



4.1.2	<b>Síntese dos HDL's</b> .....	55
4.1.3	<b>Síntese dos Hidróxidos Duplos Lamelares com carbonato em Presença de Template</b> .....	56
4.2	<b>SÍNTESE HIDROTÉRMICA DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDL's) SEM CARBONATO</b> .....	56
4.2.1	<b>Síntese dos Hidróxidos Duplos Lamelares sem carbonato em Presença de Template</b> .....	57
4.3	<b>TRATAMENTO TÉRMICO E REMOÇÃO DO TEMPLATE</b> .....	57
4.4	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS HDLs</b> .....	58
4.4.1	<b>Difratometria de raio X pelo método de pó</b> .....	58
4.4.2	<b>Termogravimetria</b> .....	59
4.4.3	<b>Adsorção e dessorção de nitrogênio</b> .....	59
4.4.4	<b>Espectroscopia na região do infravermelho</b> .....	59
4.4.5	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura com Detector de Energia Dispersiva</b> .....	60
4.4.5	<b>Microscopia Eletrônica de Transmissão</b> .....	60
4.5	<b>ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub></b> .....	60
4.5.1	<b>Estudo Cinético</b> .....	61
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	64
5.1	<b>DIFRAÇÃO DE RAIOS-X</b> .....	64
5.2	<b>ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA/DTG)</b> .....	68
5.3	<b>ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N<sub>2</sub></b> .....	72
5.4	<b>ANÁLISES DE INFRAVERMELHO</b> .....	74
5.5	<b>MICROSCOPIA ELETRÔNICA E VARREDURA COM DETECTOR DE ENERGIA DISPERSIVA</b> .....	75
5.6	<b>MICROSCOPIAS ELETRÔNICAS DE TRANSMISSÃO</b> .....	79
5.7	<b>ESTUDOS DE ADSORÇÃO</b> .....	82
5.8	<b>ESTUDO CINÉTICO</b> .....	84
6	<b>CONCLUSÕES</b> .....	87
	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	90
	<b>REFERÊNCIAS</b>	91

## 1 INTRODUÇÃO

O Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) informou que a temperatura da Terra média da superfície global aumentou cerca de 1 °C durante o século passado. O relatório do IPCC também afirma: "Muito do aumento observado nas temperaturas médias globais desde meados do século 20 muito provavelmente se deve ao aumento observado nas concentrações antropogênicas de gases de efeito estufa" (IPCC, 2007).

O dióxido de carbono é um componente da atmosfera essencial à vida de vegetais e de alguns organismos marinhos. Contudo, é considerado o principal contribuinte para o efeito estufa, supostamente responsável por 60% do aumento da temperatura da atmosfera, comumente referido como aquecimento global (YAMAKASI, 2003). Entre as várias fontes de CO<sub>2</sub>, aproximadamente 30% são geradas de plantas energéticas que utilizam combustíveis fósseis, correspondendo com a maior contribuição para o aquecimento global (BENSON, et al., 2008).

O desenvolvimento de tecnologias para a separação e captura de CO<sub>2</sub> tem sido considerada uma prioridade no campo de sequestro de carbono. Principalmente, porque o custo da captura constitui-se em torno de 75% do custo total do sequestro geológico ou oceânico, e os outros 25% são com transporte e injeção (STRAZISAR et al 2000). O processo de captura de CO<sub>2</sub> por adsorção, utilizando diversos adsorventes, tem se tornado alvo de muitas pesquisas. A escolha do adsorvente a ser empregado no processo é baseada, sobretudo, na seletividade e na capacidade de adsorção do sólido em relação ao que se quer separar ou capturar (CRITTENDEN, et al., 1998).

Um dos desafios tecnológicos atualmente é encontrar um adsorvente que tenha alta capacidade de adsorção, uma boa seletividade e ainda apresente uma boa regeneração por dessorção, possibilitando o emprego em escala industrial. Se a dessorção não for total o processo é prejudicado, devido a perdas de sítios de adsorção, fazendo com que o material apresente uma diminuição no tempo de utilização. Um material para ser considerado ideal e ter boa eficiência, deve adsorver grande quantidade de CO<sub>2</sub> em condições brandas de temperatura e pressão, e possibilite também uma total dessorção do CO<sub>2</sub> deixando seus sítios de adsorção regenerados para uma nova etapa do processo.

O material hidrotalcita ou hidróxidos duplos lamelares (HDLs) apresenta alta estabilidade, área superficial e volume de poros. Estas propriedades são de grande importância para a aplicabilidade como adsorventes, tornando o material promissor para uma boa difusão de CO<sub>2</sub>. Os HDL's formam um grupo de argilas do tipo aniônico que consiste em camadas

positivamente carregadas de óxido de metal (ou hidróxido de metal) com intercamadas de ânions, como o carbonato. O termo “argila aniônica” é usado para designar hidróxidos duplos lamelares, sintético ou natural, contendo no seu domínio interlamelar espécies aniônicas. Troca dos cátions de metal, como também intercalação das camadas aniônicas podem conduzir a uma gama extensiva de propriedades catalíticas e adsorptivas, com particular estabilidade a gases úmidos e condições de altas temperaturas (YAMAMOTO et al, 1995 e DING et al., 2000).

Neste trabalho, foi realizada uma posterior síntese dos HDL's após calcinação. As amostras foram tratadas com Pluronic P123 ((EO)20 (PO)70 (EO)20), sendo removido em seguida através de calcinação. A relação Al/(Al+Mg) utilizada na síntese foi de 0,33.

Os Adsorventes obtidos foram caracterizados através das técnicas de difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TGA/DTG), adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> pelo método BET, espectroscopia na região do Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) microscopia eletrônica de varredura (MEV), microanálise de raios-X com energia dispersiva (EDX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Os materiais obtidos foram testados através do processo de adsorção de CO<sub>2</sub>, onde os calculou-se a capacidade de adsorção. Foram realizados estudos cinéticos utilizando os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem.

## 2 OBJETIVO

Neste capítulo apresentam-se os objetivos gerais e específicos propostos no trabalho.

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O trabalho teve como objetivo sintetizar, caracterizar e aplicar adsorventes lamelares do tipo hidrotalcita, bem como, modificar o material visando melhores características dimensionais para posterior aplicação na captura de CO<sub>2</sub>. Aplicar modelos cinéticos para avaliar a capacidade de adsorção do material.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O presente trabalho teve os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar através do método de co-precipitação os hidróxidos duplos lamelares (HDL's), bem como, modifica-los durante a síntese.
- Tratar os materiais calcinados com o copolímero P123 e logo em seguida calciná-los (ZHAO et al. 1998).
- Caracterizar os materiais obtidos através de técnicas físico-químicas tais como: difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TGA/DTG), adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> pelo método BET, espectroscopia na região do Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) microscopia eletrônica de varredura (MEV), microanálise de raios-X com energia dispersiva (EDX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).
- Realizar ensaios de adsorção de CO<sub>2</sub> nos materiais e avaliar a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>. Avaliar os resultados utilizando modelos cinéticos.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 EFEITO ESTUFA

Certo número de moléculas presentes no ar que representam uma pequena parte dos componentes da atmosfera, como o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), o vapor d'água, o metano ( $\text{CH}_4$ ), o ozônio ( $\text{O}_3$ ) entre outros, têm a propriedade de serem “opacos” aos raios infravermelhos da superfície quando dissipados para o espaço e, com isso, aquecem as baixas camadas da atmosfera. Conseqüentemente, a temperatura do ar que nos envolve é favorável às formas de vida existentes, este processo natural é chamado de “efeito estufa”. Abaixo a Figura 1 ilustra esse efeito.

Figura 1. Esquema ilustrando o fenômeno do efeito estufa.



Fonte: BARBOSA, 2009.

Os gases de efeito estufa controlam os fluxos de energia na atmosfera através da absorção dos raios infravermelhos emitidos pela superfície terrestre. Esses gases estão presentes naturalmente na atmosfera há milhões de anos, mas o homem está afetando-os quando introduz novas fontes (processos que geram os gases) ou interfere nos sumidouros naturais (processos que destroem ou removem os gases) (Fórum Brasileiro de Mudanças Climáticas, 2002).

Mudanças do clima já podem ser evidenciadas, pois observações já mostram que o mundo está ficando mais quente, ou seja, já ocorreram variações de temperatura nas últimas décadas. Além disso, observa-se alterações nos regimes de chuvas, perturbações nas correntes marinhas, retração das geleiras e a elevação do nível dos oceanos (Cadernos NAE, 2005).

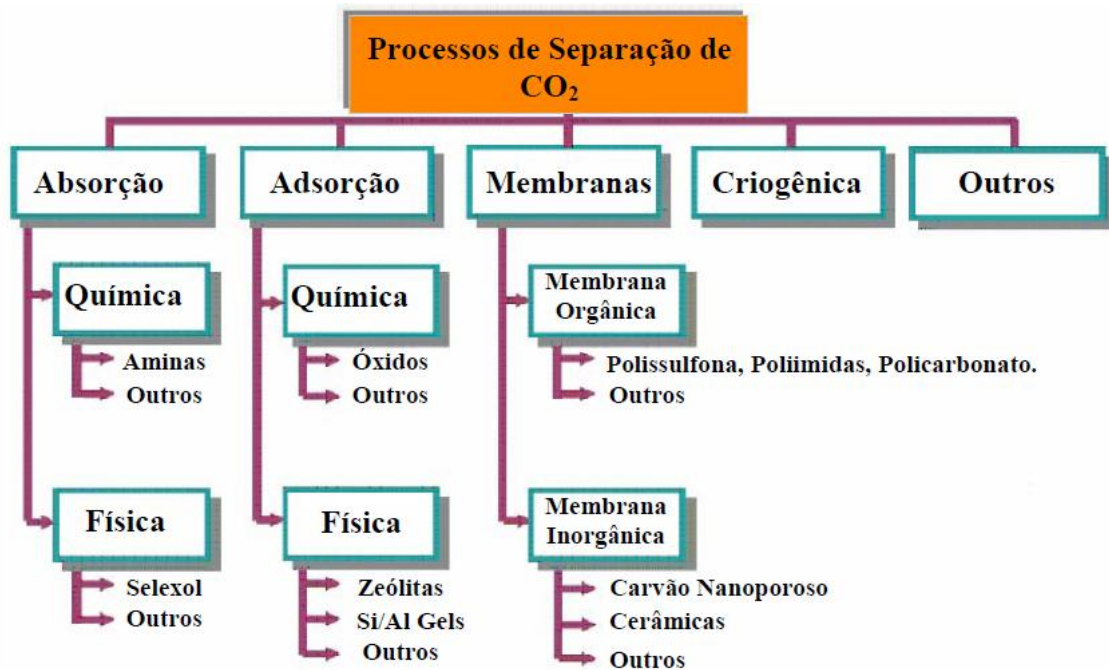
Desde esse período, a preocupação com os gases de efeito estufa tornaram-se mais eficaz. Em 1997, na Conferência da Convenção do Clima, realizado no Japão, assinou-se o chamado Protocolo de Quioto, que foi posto efetivamente, em vigor somente a partir de 2005. Esse tratado diz que o aquecimento global causado pelos gases bloqueadores da radiação de onda longa ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_4$  e outros), seria controlado mediante o compromisso de gradativa redução do lançamento desses gases na atmosfera (Fórum Brasileiro de Mudanças Climáticas, 2002). Através do Protocolo de Quioto, foi estabelecido que os países mais industrializados teriam que buscar instrumentos para reduzir, entre 2008 e 2012, em 5,2% as suas emissões de gases estufa, comparando-se com as emissões de 1990. Contudo, as emissões destes gases continuam aumentando. É estimado que em 2020, o consumo de energia no mundo seja 75% maior do que era em 1990, o que implica em mudanças urgentes nas políticas energéticas, ambientais e/ou tecnológicas (USDOE, 2000).

Entender as consequências das atividades que alteram o ciclo do carbono será decisivo para a formulação de políticas de segurança (FALKOWSKI et al., 2000) e também será decisivo para desenvolver futuras políticas sociais para o uso da energia (BALDOCCHI et al., 1996). Reduzir as emissões de gases de efeito estufa requer tanto formulações políticas quanto consciência da população em geral, pois medidas não prejudiciais ao clima dependem dos investidores e dos consumidores de energia.

Como acontece com a maioria das novas tecnologias, para torná-las técnicas economicamente viáveis, é necessária a utilização de muitas pesquisas visando à melhoria das já existentes e a descoberta de novos processos e materiais de alta eficiência. O conceito de captura de  $\text{CO}_2$  não é novo para a indústria, pois os processos para a mesma têm sido amplamente empregados no processamento de gás natural e em indústrias de processamento químico há mais de 60 anos (GUPTA et al., 2003). A captura de  $\text{CO}_2$  de usinas elétricas tem sido praticada comercialmente desde o final da década de 70, com o objetivo de utilizar o  $\text{CO}_2$  capturado para aumentar a recuperação de óleo de poços de petróleo. Além disso, outras plantas industriais utilizam solventes químicos para a recuperação de  $\text{CO}_2$  de correntes gasosas para aplicações em processamento de alimentos e indústrias químicas.

Existem vários processos para se capturar o dióxido de carbono. A Figura 2 apresenta os processos para separação de CO<sub>2</sub> e os materiais específicos utilizados para cada processo. A seleção do melhor processo para captura de CO<sub>2</sub> depende de muitos fatores, um deles é a escolha do material particulado que se deseja utilizar, além dos custos de capital e de operação, entre outros (WHITE et al., 2003).

Figura 2. Fluxograma dos diversos processos de Separação de CO<sub>2</sub>.



Fonte: BARBOSA, 2009.

### 3.2 EMISSÕES DE CO<sub>2</sub>

Desde 1751 cerca de 321.000 milhões toneladas de carbono foram liberadas para a atmosfera a partir do consumo de combustíveis fósseis e produção do cimento (IEA, 2004). Em 2004, os combustíveis sólidos e líquidos representaram 77,5% das emissões da queima de combustíveis fósseis (6.130 milhões de toneladas de carbono) e à combustão de combustíveis gasosos (por exemplo, gás natural) responsável por 18,1% (1.434 milhões de toneladas de carbono) do total de emissões por combustíveis fósseis (MARLAND et al., 2007). Até 2030 a geração de energia será responsável por quase metade do aumento das emissões globais (IEA, 2003).

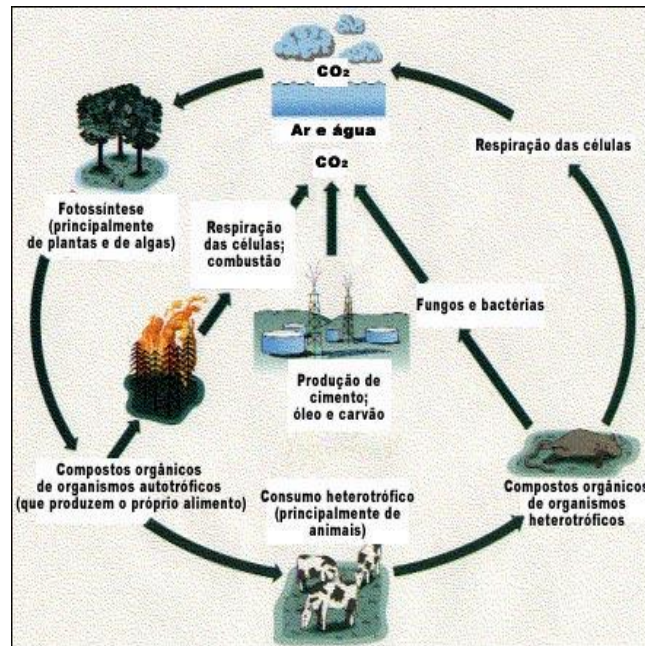
A emissão de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) é um dos graves problemas ambientais, devido ao aumento significativo de concentração nas últimas cinco décadas e mais notadamente nos últimos 15 anos (SONG, 2006).  $\text{CO}_2$  tem sido identificado como gás de efeito estufa, que contribui para a mudança global do clima e o aquecimento global. De acordo com o relatório do Painel Intergovernamental sobre Mudança Climática (IPCC), houve incremento global da concentração atmosférica de  $\text{CO}_2$  em cerca de 100 ppm (36%) ao longo dos últimos 250 anos, passando de 275-285 ppm no pré -industrial para 379 ppm em 2005. Desde o começo da medição direta do  $\text{CO}_2$  na atmosfera (1950), observou-se um aumento na taxa de crescimento médio da concentração de  $\text{CO}_2$  atmosférico entre os anos de 1995-2005 de 19 ppm (FORSTER et al., 2007).

Das emissões antropogênicas adicionais de  $\text{CO}_2$  ocorridas em décadas recentes, apenas cerca da metade é removida de modo efetivo, e assim, em médio prazo, o gás continua a acumular-se na atmosfera. Cientistas descobriram que 56% das emissões ocorridas nas últimas décadas ainda estão no ar. Em curto prazo a capacidade das camadas superficiais dos oceanos de absorver dióxido de carbono pode diminuir caso a água se aqueça de maneira relevante, dado que a solubilidade dos gases na água diminui com o aumento da temperatura. O aumento das temperaturas do ar também deve reduzir a uma maior liberação de dióxido de carbono dos solos devido a um aumento na taxa de decomposição de matéria orgânica.

A principal fonte de emissão de  $\text{CO}_2$  é a queima de combustível, como gás natural, carvão e petróleo para a produção de eletricidade e de transporte (SHEKHAWAT et al., 2007). As emissões de  $\text{CO}_2$  podem ser reduzidas através de várias maneiras, tais como a substituição de combustíveis fósseis com biocombustíveis do meio ambiente, melhoria da eficiência energética e fixação do  $\text{CO}_2$  a partir de sua fonte (BERNAL et al. 2004). Remoção de  $\text{CO}_2$  do fluxo de gás natural e gases de combustão descarregados pelas plantas de energia tem recebido atenção considerável nos últimos anos (LIN et al., 2005). O processamento de gás natural envolve o número de processos de separação de gases (BAKER et al., 2008). A remoção de  $\text{CO}_2$  a partir do metano ( $\text{CH}_4$ ) é uma operação importante no processamento de gás natural, a fim de aumentar o conteúdo energético do gás natural. Além disso, o  $\text{CO}_2$  é ácido e corrosivo na presença de água (LI et al., 2008). É importante a recuperação de  $\text{CO}_2$  dos gases liberados das usinas devido a problemas como o aquecimento global (HIRAYAMA et al., 1999). A Figura 3 mostra os principais responsáveis pelas emissões de  $\text{CO}_2$ .



Figura 3. Ilustração dos principais responsáveis das emissões de CO<sub>2</sub>.



Fonte: BARBOSA, 2009.

Atualmente, dentre as técnicas de captura e separação de CO<sub>2</sub> de gases de queima e outras correntes gasosas, a absorção é a mais utilizada comercialmente. Dependendo da força de adsorção, ou seja, da força da ligação das moléculas adsorvidas, a adsorção pode ser caracterizada por física ou química. As adsorções físicas e químicas são identificadas por valores como os do calor de adsorção, intervalo de temperatura da adsorção, velocidade com que adsorve (embora não seja um método muito preciso) entre outros fatores (CIOLA et al., 1981). A operação inversa, denominada dessorção, é usada para transferir um ou mais componentes voláteis de uma mistura líquida para um gás (KUMAR et al., 2001).

### 3.3 HIDROTALCITAS (HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES)

Uma das definições mais generalista e mais aceita por todos os profissionais que trabalham com este material define a argila como materiais encontrados na natureza (naturais), terrosos, primordialmente de granulação fina (geralmente partículas com diâmetro inferior a 2 µm) e formados por reações químicas entre silicatos hidratados de alumínio, ferro

e magnésio. Estes produtos naturais geralmente apresentam plasticidade em meio úmido bem como endurecimento depois de seco (SANTOS, 1989).

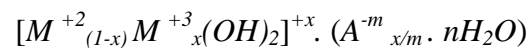
As argilas são constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas, de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais. Uma argila qualquer pode ser composta por apenas um único argilomineral ou por uma mistura de vários deles. Além destes argilominerais as argilas podem ainda conter na sua constituição matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, minerais residuais e minerais amorfos (BARBOSA et al. 2006).

Minerais pertencentes à família das argilas aniônicas têm sido reportados por mineralogistas desde o início do séc. XX. Os principais relatos datam de 1926 (Kurnakov e Chernykh); 1930 (Aminoff e Broomé); 1933 (Read e Dixon); 1941 (Frondel) (CREPALDI, 1991; ROY, 1992). Entretanto o primeiro relato da existência de minerais é de 1842 com a descoberta na Suécia de um mineral branco que podia ser facilmente triturado, resultando em um pó semelhante ao talco. Esse relato foi considerado a descoberta das argilas aniônicas e o mineral foi denominado hidrotalcita. Concomitante a essa descoberta, outro hidróxi-carbonato misto de Mg(II) e Fe(III) foi encontrado, recebendo o nome de piroaurita (por sua semelhança ao ouro, quando aquecido), mas tarde sendo reconhecido como sendo iso-estrutural à hidrotalcita (CAVANI et al., 1991; de ROY et al., 1991; MANASSE, 1915). Em 1942, um artigo de Feitknecht fazia referência às argilas aniônicas como “estruturas de lâmina dupla”, reagindo soluções diluídas de sais de metais com base (FEITKNECHT, 1942). Porém, foi a partir de 1960 que o estudo dessas estruturas foi aprofundado (RODRIGUES, 2007).

Hidrotalcitas ou hidróxidos duplos lamelares (HDL's) formam um grupo de argilas do tipo aniônico que consiste em camadas positivamente carregadas de óxido de metal (ou hidróxido de metal) com intercamadas de ânions, como o carbonato. O termo “argila aniônica” é usado para designar hidróxidos duplos lamelares, sintético ou natural, contendo no seu domínio interlamelar espécies aniônicas. Troca dos cátions de metal, como também intercalação das camadas aniônicas podem conduzir a uma gama extensiva de propriedades catalíticas e adsorptivas, com particular estabilidade a gases úmidos e condições de altas temperaturas (YAMAMOTO et al., 1995; DING et al., 2000<sup>a</sup>). O excesso de cargas positivas das hidrotalcitas é compensado por ânions e moléculas de água presentes em posições intersticiais (KUNG et al., 1996; LÓPEZ-SALINAS et al., 1997). Esses materiais têm sido utilizados como catalisadores e precursores de suportes catalíticos. Também apresentam

outras aplicações como trocadores de íons, filtros, agentes descolorizantes, adsorventes industriais, estabilizadores poliméricos, aparelhos óticos e precursores cerâmicos (OOKUBO et al., 1994; YONG. et al., 2002).

Mesmo não sendo abundantes na natureza, os hidróxidos duplos lamelares podem ser sintetizados em laboratório com um custo relativamente baixo. Estes compostos podem ser representados pela fórmula geral:



onde:

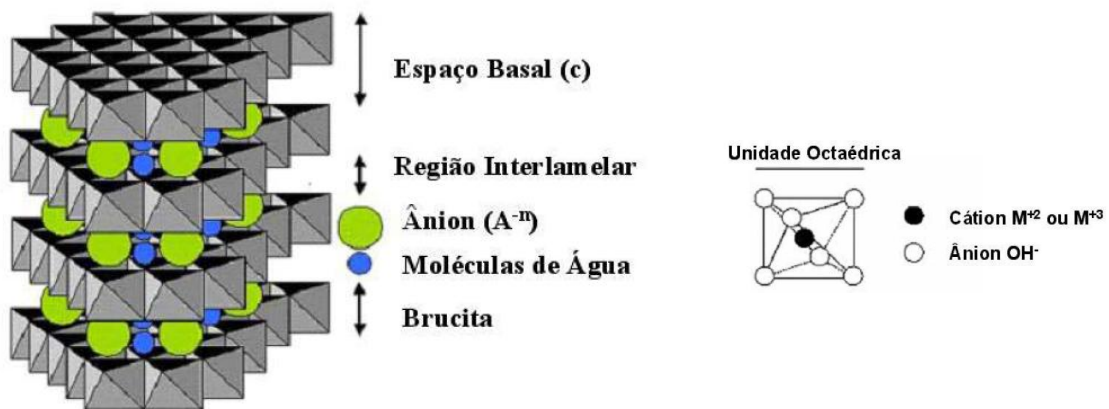
$M^{+2}$  representa um cátion metálico divalente

$M^{+3}$  representa um cátion metálico trivalente

$A^{-m}$  representa um ânion intercalado com carga m.

A estrutura da hidrotalcita é mostrada na Figura 4.

Figura 4. Esquema tridimensional da estrutura do HDL e uma unidade octaédrica.



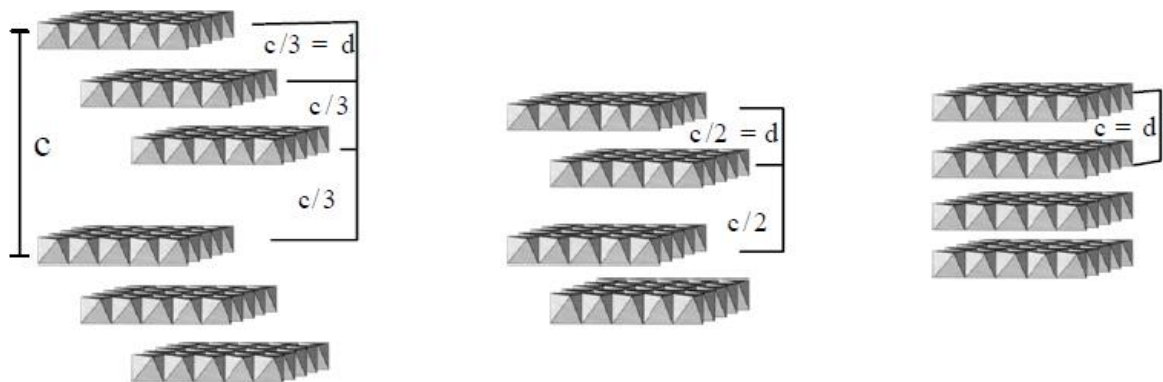
Fonte: GOH et al., 2008.

As características físicas dos HDL's, como propriedades de troca iônica, mudanças no estado de hidratação e propriedades elétricas confirmam este estado desordenado. Estas propriedades levam alguns autores a considerar o domínio interlamelar como um estado quase líquido (LAL et al., 1980).

Na estrutura dos HDL's, as camadas inorgânicas podem ser empilhadas de acordo com duas simetrias diferentes, o que resulta em células unitárias do tipo romboédrica ou hexagonal (CAVANI et al., 1991).

A célula unitária dos HDL's é hexagonal, com exceção do HDL com proporção de cátions  $M(II)/M(III)=1$ , no qual a célula unitária é ortorrômbica. Conforme a ordenação do empilhamento no sistema hexagonal são possíveis três polítipos: 3R, com distância interlamelar igual a  $c/3$ , encontradas na maioria dos HDL's naturais ou sintéticos; 2H, com distância interlamelar igual a  $c/2$ , mais raro e associado à formação a altas temperaturas e pressões (CREPALDI et al., 1998; CAVANI et al., 1991) e 1H, com distância interlamelar igual a  $c$ , bastante raro e associado a HDL's altamente hidratados, normalmente intercalados com ânions sulfato ( $d \approx 11 \text{ \AA}$ ). A Figura 5 ilustra a diferença entre os polítipos mencionados. (CAVANI et al., 1991, ALLMANN, 1968; EL MALKI et al., 1993).

Figura 5. Representação dos polítipos encontrados para a maioria dos HDL's.



Fonte: CREPALDI, 1997.

### 3.3.1- Natureza dos Cátions

Um amplo número de hidróxidos duplos lamelares (HDL), contendo uma gama variada de cátions, têm sido sintetizados e estudados como mostrado na Tabela 1. Os cátions divalentes normalmente são  $Mg^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  e  $Ca^{+2}$  e os cátions trivalentes são  $Al^{+3}$ ,  $Cr^{+3}$ ,  $Mn^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Co^{+3}$ ,  $Ni^{+3}$ . Os cátions que farão parte da constituição do HDL devem possuir raio iônico não muito diferente do raio iônico do  $Mg^{+2}$ . Na formação dos

HDL's, os cátions que formarão a estrutura devem apresentar coordenação octaédrica e raio iônico na faixa entre 0,5 e 0,8Å (CREPALDI et al., 1998).

Para que um composto seja um HDL não é uma condição necessária que este seja constituído de apenas dois cátions metálicos. Como exemplos, Indira e colaboradores (1993) sintetizaram um HDL contendo como cátion divalente uma mistura de magnésio e zinco e como cátion trivalente o alumínio, já Morpurgo e colaboradore (1994) sintetizaram vários HDL's formados pelos cátions divalentes de cobre, zinco e cobalto, combinados com o alumínio trivalente (CREPALDI et al., 1998).

A razão entre os cátions divalentes e trivalentes nos HDL's ( $M^{+2}/M^{+3}$ ) pode variar de uma faixa de 1 a 8, o que corresponde a uma faixa de  $x$  (na fórmula geral) de  $0,14 < x < 0,5$  (CREPALDI et al., 1998). É necessário que o valor de  $x$  esteja na faixa de  $0,20 \leq x \leq 0,33$ , para que o HDL tenha propriedades de troca iônica (MIYATA, 1983). Esta razão determina a densidade de carga na lamela do HDL, tendo grande influência sobre as propriedades do material, como cristalinidade e troca iônica. Em questões mais gerais, o aumento dessa razão diminui a cristalinidade do material, mas quando se trata da troca iônica, a questão torna-se um pouco mais complexa, pois a redução da razão dificulta cineticamente a troca iônica devido ao aumento da densidade de carga e o aumento da razão diminui a capacidade de troca. Porém muitos estudos mostram que somente é possível obter HDL's puros para o intervalo de  $0,2 < x < 0,33$ . Para valores altos de  $x$ , há um aumento no número de octaedros vizinhos ao cátion  $Al^{+3}$  podendo formar  $Al(OH)_3$ ; similarmente, em baixos valores de  $x$  há a formação de uma densidade alta de magnésio no octaedro da brucita, podendo haver a formação de  $Mg(OH)_2$  (CAVANI et al., 1991).

Tabela 1. Combinação de diferentes cátions na síntese de diferentes HDL's.

		CÁTIONS TRIVALENTES															
CÁTIONS DIVALENTES		Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	Ti*	La	V	Sb	Y	In	Zr*	
	<b>Mg</b>	X	X	X	X	X			X	X		X	X	X	X	X	X
	<b>Ni</b>	X	X	X	X	X	X					X					
	<b>Zn</b>	X		X													
	<b>Cu</b>	X		X													
	<b>Co</b>	X	X	X	X						X	X					
	<b>Mn</b>	X		X		X			X								
	<b>Fe</b>	X	X														
	<b>Ca</b>	X															
	<b>Li**</b>	X															
<b>Cd</b>	X																

\*Tetravalente, \*\*Monovalente

Fonte: CREPALDI, 1997.

### 3.3.2- Natureza dos Ânions

Para que as lamelas se estabilizem, é necessária a presença de ânions interlamelares. O domínio interlamelar dos hidróxidos duplos se constitui essencialmente de moléculas de água e ânions. Os ânions e moléculas de água apresentam-se de forma bastante desordenada em comparação com as camadas positivas, sendo livres para se moverem através de quebra de formação de ligações com as lamelas. Um grande número de ânions, tanto orgânicos como inorgânicos, pode ocupar esse domínio (BELLOTO et al., 1996). Foi constatado que ânions que possuem duas cargas negativas, estabilizam muito mais que ânions monovalentes, sendo o carbonato o mais estável dos ânions divalentes.

Algumas espécies aniônicas que podem ser intercaladas encontradas na literatura:

- Haletos ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ )
- Oxo-ânions ( $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ...)
- Ânions complexos ( $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ,  $[NiCl_4]^{2-}$  ...)
- Polioxo-metalatos ( $V_{10}O_{28}^{6-}$ ,  $Mo_7O_{24}^{6-}$ ...)
- Ânions orgânicos (alquil-sulfatos, carboxilatos, porfirinas...)

A estrutura dos HDLs é altamente influenciada pela natureza (tamanho, carga e geometria) e a distribuição (orientação em relação às lamelas) dos ânions intercalados, determinando o espaçamento interlamelar (de ROY et al., 1991; NEWMAN et al., 1998).

O número, tamanho, a orientação, a força de ligação entre os ânions e a hidroxila determinam o espaçamento da região interlamelar. O valor de “c” (parâmetro de rede da célula unitária hexagonal) que é igual a três vezes o espaçamento basal d, calculado a partir do primeiro espaçamento basal (d003) é mostrado na Tabela 2 para diferentes ânions inorgânicos.

Tabela 2. Valores de “c” para HDL’s contendo diferentes ânions interlamelares.

<b>Ânion</b>	<b>c(Å)</b>
<b>OH<sup>-</sup></b>	7,55
<b>CO<sub>3</sub><sup>-2</sup></b>	7,65
<b>F<sup>-</sup></b>	7,66
<b>Cl<sup>-</sup></b>	7,86
<b>Br<sup>-</sup></b>	7,95
<b>I<sup>-</sup></b>	8,16
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	8,79
<b>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup></b>	8,58
<b>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	9,20

Fonte: CARDOSO, 2002.

O valor de “a” não é afetado pela natureza do ânion. O espaçamento da região interlamelar (para ser comparada com o tamanho do ânion) é a diferença entre o valor de “c” e 4,8Å (espaçamento das lamelas da brucita). À medida que o tamanho do ânion aumenta, a quantidade de água decresce (no caso do NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ou menos água se acumula dentro da região interlamelar (CAVANI et al., 1991).

A natureza dos ânions capazes de compensar a carga residual positiva é quase limitada. Entretanto, quando o ânion de interesse não é carbonato é preciso evitar a contaminação da solução aquosa pelo  $\text{CO}_2$  atmosférico durante a síntese, para se obter materiais puros e cristalinos (CAVANI et al., 1991). Um fator que se torna de extrema importância na síntese é a capacidade de estabilização da estrutura lamelar apresentado pelo ânion a ser intercalado. Quanto maior essa capacidade, mais facilmente o HDL se formará. No entanto, o problema é que os íons carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) tem uma afinidade excepcionalmente elevada com o HDL (MIYATA, 1983), dificultando assim a incorporação de outros ânions por troca iônica.

Os HDL's não apresentam propriedades de expansão interlamelar para intercalar moléculas neutras e grandes quantidades de água, devido à forte interação eletrostática entre as lamelas e os ânions interlamelares (VACCARI, 1998).

### **3.3.3 Estados de Hidratação no Hidróxido Duplo Lamelar**

As moléculas de água estão localizadas na região interlamelar no espaço onde não existem ânions presentes. As moléculas de água no HDL se classificam em água de hidratação, quando se encontram junto aos ânions na estrutura cristalina do HDL e estão localizadas no domínio interlamelar, e água adsorvida, quando a molécula de água se encontra entre os cristalitos pertencendo ao domínio extrínseco, sendo que sua quantidade depende da umidade relativa da atmosfera na qual o HDL se encontra (CAVANI et al., 1991).

### **3.3.4 Métodos de Preparação**

Existem vários métodos de síntese de HDL's descritos na literatura, estes métodos podem ser divididos a princípio em dois grupos: Métodos de síntese direta e métodos de síntese indireta.

Nos métodos de síntese direta encontramos o de co-precipitação ou sal-base, método sal-óxido, síntese hidrotérmica, hidrólise induzida, método sol-gel e preparação eletroquímica (CREPALDI et al., 1998; TORONTO, 2006).



Nos métodos de síntese indireta encontramos o método de troca aniônica simples, troca aniônica por regeneração do material calcinado e troca aniônica, usando fase dupla, com a formação de um sal entre os tensoativos (CREPALDI et al., 1998; TORONTO, 2006).

#### 3.3.4.1 Métodos de síntese direta

##### a) Co-precipitação ou Sal-Base

O método de co-precipitação ou sal-base é sem dúvida o método mais utilizado para preparação dos HDL's. São encontrados na literatura inúmeros trabalhos empregando este método, o qual pode ser feito de duas formas diferentes: A co-precipitação em pH constante e co-precipitação em pH variável (CAVANI et al., 1991; ROY et al. 1992).

O método de co-precipitação em pH variável consiste basicamente na adição de uma solução contendo sais com os cátions divalentes e trivalentes sobre uma solução contendo hidróxido e o ânion a ser intercalado (REICHLE, 1986). Este método foi originalmente desenvolvido por Feitknecht (1938), que utilizou soluções diluídas (0,01 a 0,1 mol.L<sup>-1</sup>) para preparar um HDL do sistema [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>].

O método de co-precipitação em pH constante é dentre os métodos de co-precipitação o mais utilizado para obtenção de vários tipos de HDL's sintéticos e é o método utilizado neste trabalho. Este método geralmente apresenta resultados altamente satisfatórios, obtendo-se HDL's com ótima organização estrutural e pureza de fase (CREPALDI et al., 1998).

Em relação à co-precipitação em pH variável, este método tem como desvantagem o aparato mais oneroso a ser utilizado e como vantagens a maior homogeneidade dos materiais obtidos e a maior versatilidade, quanto ao controle das condições de processo (CREPALDI et al., 1998).

Geralmente neste método de co-precipitação a reação é feita à temperatura ambiente, contudo em alguns casos pode ser utilizada uma temperatura maior, algo em torno de 55 °C (KOOLI et al., 1993). A velocidade de adição tem influência direta na saturação da solução. Quanto menor for a velocidade de adição dos cátions metálicos, mais baixa saturação será obtida, em contrapartida com velocidades de adição rápidas haverá alta saturação.

A condição de baixa saturação propicia a formação de materiais mais cristalinos, porque acarreta uma maior velocidade de nucleação e conseqüentemente um grande número de partículas de tamanho reduzido.

#### b) Método do Sal-Óxido

Este método de síntese consiste da reação entre uma suspensão do óxido do metal divalente com uma solução do sal, formado pelo cátion trivalente e o ânion a ser intercalado. O procedimento consiste em adicionar quantidades constantes da solução do metal trivalente sobre a suspensão do óxido do metal divalente, aguardando-se um determinado tempo entre a adição de reagente no outro, para que o pH permaneça constante (CREPALDI et al., 1998).

Como limitações deste método pode-se citar dois principais fatores: a possibilidade de obter o óxido do metal divalente, e este reagir com a solução do metal trivalente, mas sofrer uma hidrólise lenta, e como segundo fator, o metal trivalente deve formar um sal solúvel com o ânion a ser intercalado e o ânion deve ser estável em meio ácido (CREPALDI et al., 1998; BOEHM, 1977).

#### c) Método Sol-Gel

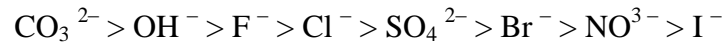
Neste método, ocorre a reação de uma solução alcoólica, como exemplo o etóxido de magnésio, dissolvida em HCl com uma solução contendo tri-sec-butóxido de alumínio. A mistura é aquecida sob refluxo e agitada até a formação do gel. Os materiais preparados por este método apresentam tamanho de poros controlados e elevada área superficial específica. O método sol-gel é utilizado na síntese de HDL's com a grande vantagem de produzir materiais mais puros (TORONTO, 2006, LOPEZ et al., 1997).

### 3.3.4.2 Métodos de síntese indireta

Este método baseia-se na utilização de HDL's já sintetizados, precursores, através de um dos métodos de síntese direta. Os HDL's apresentam como uma de suas propriedades mais importantes à capacidade de troca, ou substituições, de ânions interlamelares, o que possibilita a preparação de novos materiais. Esta troca de ânions pode ser realizada de várias

maneiras, sendo a principal propriedade requerida para estas trocas a capacidade dos ânions envolvidos em estabilizar a estrutura lamelar do HDL.

A ordem da capacidade de estabilização dos ânions inorgânicos simples nas camadas dos HDL's foi descrita por Miyata, como é mostrado abaixo (MIYATA, 1983).



a) Método de troca aniônica simples

Este método de troca aniônica simples pode ser conduzido de duas formas distintas. Existe a troca aniônica em solução no qual um HDL precursor, geralmente contendo ânions interlamelares cloretos ou nitratos, é colocado em contato com uma solução concentrada do ânion que se quer substituir no HDL (ROY, 1992).

O ânion substituinte deve ser melhor estabilizante do domínio interlamelar e estar em maior proporção que o ânion do material precursor, deslocando o equilíbrio em favor da troca. A principal desvantagem é a baixa eficiência de troca e a existência de impurezas resultantes do ânion precursor (REICHLE, 1986).

A troca aniônica em meio ácido se dá utilizando o HDL precursor contendo um ânion interlamelar capaz de sofrer um ataque ácido (BISH, 1980). Para isto é necessário suspender o HDL precursor e adicionar sobre esta suspensão uma solução do ácido cuja base conjugada se deseja intercalar. O pH da solução do ácido deve ser suficientemente baixo para protonar o ânion e substituí-lo, mas não para destruir a estrutura das lamelas e o precursor deve ter ânions suscetíveis a ataque ácido (carbonato ou carboxilado). Este método é muito eficiente, entretanto o ataque ácido pode provocar destruição parcial das lamelas (RIVES et al., 1999). Ânions orgânicos também podem ser intercalados por este método, desde que sejam estáveis em meio ácido (CREPALDI et al., 1998).

b) Método de troca aniônica por regeneração do precursor calcinado

O método pela regeneração do precursor calcinado em presença do ânion a ser intercalado depende da preparação do precursor contendo carbonato e da calcinação do mesmo a uma temperatura adequada, de modo que haja a formação de um óxido misto de Mg-

Al na forma amorfa. Normalmente a calcinação do HDL contendo carbonato é realizada a temperatura de 500 °C por 4h. A preferência no uso do HDL com carbonato reside no fato que o mesmo se decompõe em temperaturas inferiores aos HDL's com  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$ . E além do que, o gás gerado na decomposição do HDL carbonatado não é oxidante como são o  $\text{Cl}_2$  e  $\text{NO}_2$ .

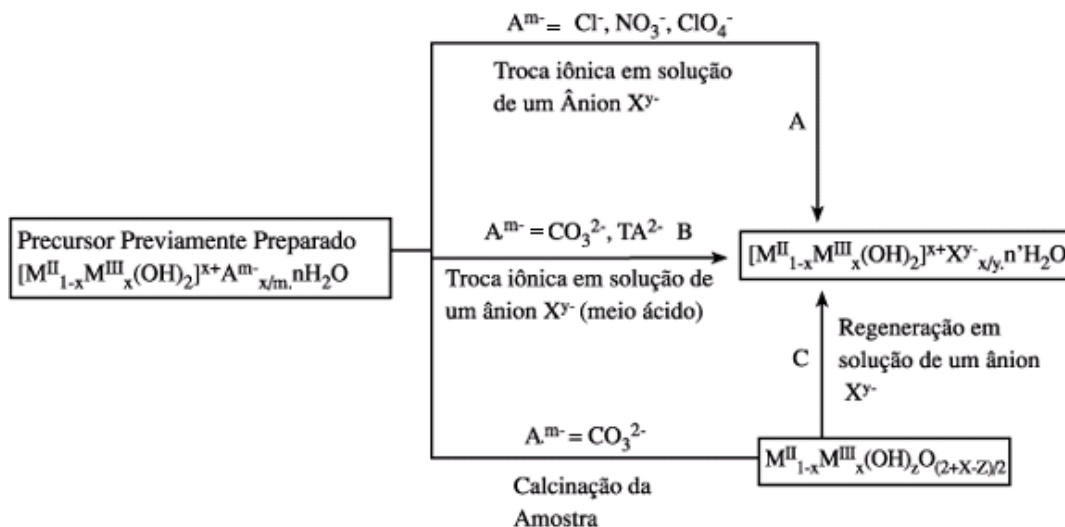
A calcinação de um HDL do tipo  $\text{Mg-Al-CO}_3$  deve ocorrer a uma temperatura que seja suficiente para decompor o ânion interlamelar, mas que decomponha parcialmente as hidroxilas das lamelas, formando um oxi-hidróxido duplo, que pode regenerar a estrutura lamelar em solução aquosa. Este processo ocorre devido à propriedade conhecida como “efeito memória” que os HDL's apresentam.

Este processo é acompanhado por um aumento no pH, podendo se elevar além de 12, que em muitos casos deve ser corrigido, para evitar a competição entre as hidroxilas e o ânion de interesse. Outro fator importante para que a troca seja realizada com sucesso é evitar o contato do material calcinado com dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) do ar, o que levaria a regeneração da estrutura com a intercalação de carbonato (CREPALDI, 1998).

#### c) Método de troca iônica por substituição em fase dupla

Consiste na preparação de um HDL precursor intercalado com um tensoativo sulfatado ou sulfonado (DE PAULA et al., 2001), onde a troca do ânion intercalado pelo ânion de interesse ocorre através da adição de uma solução de um tensoativo catiônico em uma suspensão contendo: o HDL precursor, o ânion de interesse e uma fase orgânica. Assim, ocorre à formação de um sal entre os tensoativos, insolúvel em água e altamente solúvel na fase orgânica deslocando os ânions do domínio interlamelar, tornando a substituição rápida e eficiente. Os HDL assim obtidos apresentam alta organização estrutural e pureza de fase (CREPALDI et al., 1999 e 2000). A seguir a Figura 6 mostra esquematicamente as trocas iônicas em fase dupla.

Figura 6. Métodos empregados para substituição do ânion interlamelar: (A) troca iônica em solução; (B) troca iônica com protonação do ânion interlamelar do precursor; (C) regeneração do precursor calcinado.



Fonte: CREPALDI, 1997.

### 3.3.5 Parâmetros de Síntese

Apesar da síntese de HDL ser relativamente fácil, muitos fatores podem influenciar no resultado do material obtido. Sendo assim, é necessário controlar alguns parâmetros para que os materiais apresentem uma boa qualidade quanto a cristalinidade e pureza de fase (CREPALDI, 1999).

#### 3.3.5.1 Fatores Relacionados aos Cátions

A preparação de uma argila aniônica tem como base uma substituição isomórfica na estrutura do hidróxido de um metal, em certo estado de oxidação, por outro (ou pelo mesmo) em um estado de oxidação diferente. Assim, as regras de isomorfismo são válidas. Desta forma, alguns aspectos são importantes para prever se um par de cátions pode formar um HDL. Dentre eles: (1) diferença entre os raios iônicos dos cátions; (2) número de coordenação; (3) tamanho da esfera de coordenação; (4) energia do retículo.

Cátions com raios iônicos muito diferentes provavelmente não formarão um hidróxido duplo e sim os respectivos hidróxidos simples. Para formar o hidróxido duplo o número de

coordenação dos cátions deve ser o mesmo. Além disso, é importante que os tamanhos dos cátions mais os ligantes (hidroxilas) sejam próximos. Este tamanho é influenciado pelo raio iônico, carga e orbitais disponíveis do cátion. Ainda, as energias reticulares dos cátions devem ser próximas.

A maioria dos HDL's conhecidos possuem cátions com raios iônicos entre 0,5 e 0,74 Å. Para cátions “grandes” (raios iônicos  $\text{Ca}^{2+}$  - 0,99 Å,  $\text{Pb}^{2+}$  - 1,21 Å,  $\text{La}^{2+}$  - 1,05 Å), o arranjo octaédrico torna-se instável, causando uma distorção para o interior do domínio interlamelar, com o cátion deslocado em relação ao plano central da camada (RODRIGUES, 2007).

### **3.3.5.2 Variação do pH e velocidade da reação**

No processo de síntese, o valor do pH tem um efeito importante sobre a formação de HDL's. Os efeitos do pH sobre a formação de hidrotalcitas contendo carbonato de zinco e alumínio, mostrou que em pH baixo não há a formação da estrutura e que com o aumento do mesmo até 12 aumenta-se conseqüentemente a cristalinidade (KLOPROGGE et. al., 2004).

É preciso também controlar a velocidade de adição dos reagentes, já que é observado que quando se adicionam os reagentes lentamente e com forte agitação, a uma melhor formação dos cristais.

### **3.3.6 Propriedades das Argilas Aniônicas**

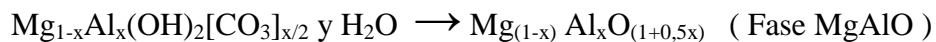
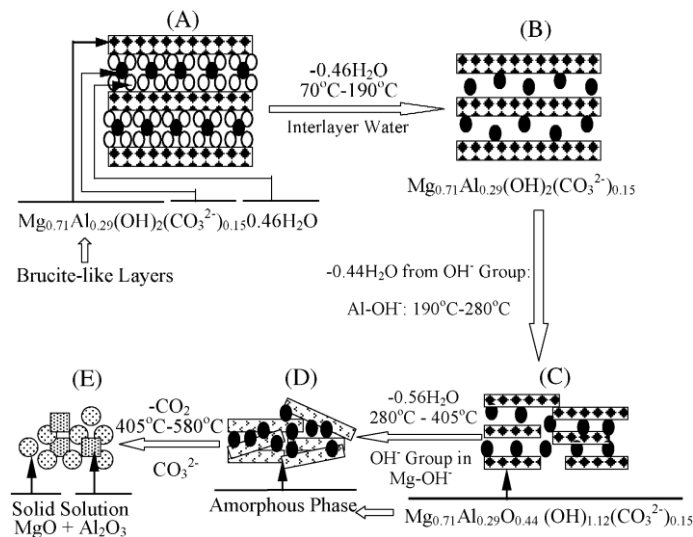
#### **3.3.6.1 Estabilidade Térmica**

Observa-se que a calcinação de hidrotalcitas ocasionam mudanças em suas propriedades físico-químicas, com a formação de óxidos simples ou óxidos mistos, além de fases espinélicas.

A decomposição térmica de hidrotalcitas  $\text{Mg-Al-CO}_3$  é uma seqüência de processos de desidratação, desidroxilação e descarbonatação originando-se uma série de produtos intermediários. Neste processo, a liberação de água interlamelar ocorre entre 70 e 190 °C e a seguir começa o processo de desidroxilação. A destruição dos primeiros grupos OH (190-300 °C) causa uma ruptura de ânions carbonato e leva a formação de outros produtos com distância interlamelar menor. A contínua desidroxilação e decomposição do carbonato com

liberação de  $\text{CO}_2$  (na faixa entre 280 e 580 °C) resultam na destruição da estrutura lamelar e a formação de uma fase amorfa e, logo em seguida, há formação de uma solução sólida cúbica de  $(\text{MgAl})\text{O}$ . A Figura 7 esquematiza a decomposição térmica dos HDL's.

Figura 7. Evolução da decomposição térmica do  $\text{Mg-Al-CO}_3$ .



Fonte: YANG, 2002.

Este mecanismo de decomposição térmica foi estudado através das técnicas da análise termogravimétrica e termodiferencial, difração de raios-X e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, FTIR (STANIMIROVA et al., 2006). Em geral a estrutura da hidrotalcita colapsa a 350° C e fases de  $\text{MgO}$  começam a formar acima de 400 °C. Segundo HOLGADO e colaboradores (1998), precursores tipo hidrotalcita  $\text{MgAl}$  calcinados a 600°C e identificados pelo difratograma de raios-X, levaram a formação de fases com estrutura de  $\text{MgO}$ . As reflexões de  $\text{MgO}$  são largas e os espaçamentos foram levemente menores do que aqueles tabelados para  $\text{MgO}$ . Isto sugere que os íons alumínio estão formando uma solução sólida dentro do cristalito de  $\text{MgO}$ .

A literatura mostra que a estabilidade térmica dos ânions interlamelares é pouco influenciada pelas espécies constituintes da lamela, ou seja, os tipos de cátions, entretanto, foi observado que a densidade de carga da mesma lamela pode influenciar esta decomposição.

Fato este atribuído ao aumento das interações eletrostáticas entre as lamelas e o referido ânion (CREPALDI e VALIM, 1998).

### 3.3.6.2 Porosidade e Área Superficial

A porosidade e área superficial são propriedades interligadas e de suma importância na aplicabilidade dos mesmos como adsorventes e catalisadores. Os valores de áreas superficiais normalmente encontrados na literatura para os HDL's estão na faixa de 50 a 80 m<sup>2</sup>/g. Entretanto Reichle preparou um HDL do tipo Mg-Al-CO<sub>3</sub> com tratamento hidrotérmico em temperaturas variando de 65 °C a 300 °C, obtendo uma área específica de 200 m<sup>2</sup>/g para a amostra que foi tratada na menor temperatura utilizada (REICHLE, 1986; CREPALDI, 1998). Geralmente o domínio interlamelar não se encontra disponível já que apresenta uma alta densidade de carga, estabilizada pela presença de ânions e moléculas de água. Quando ânions são intercalados, estes valores tendem a diminuir pela possibilidade de adsorção destes ânions na superfície, preenchendo os poros de menor diâmetro (NEWMAN, 1998; PUTYERA et al. 1996). Os poros são superficiais, não interconectados e situados nas faixas de microporos (< 2 nm) e mesoporos (2-50 nm) (CREPALDI et al., 1998; REICHLE et al. 1986; SANFILIPPO et al. 1997).

Foi analisada a porosidade do HDL Mg-Al-CO<sub>3</sub> na forma original e na forma calcinada a 450°C. O material na forma original apresentou poros com diâmetros entre 75 e 300 Å. A forma calcinada apresentou poros com diâmetro entre 20 e 40 Å. No material calcinado estes poros de pequeno diâmetro correspondem a 60% da área superficial do material, o que mostra que o aquecimento do material até a formação do oxi-hidróxido duplo causa um expressivo aumento em sua área superficial (REICHLE et al., 1986; CREPALDI, 1999).

A porosidade pode ser também uma característica inerente da estrutura cristalina, como no caso das zeólitas e dos materiais lamelares. O desenvolvimento de materiais porosos com alta capacidade de adsorção e que possam ser reutilizados ou reciclados vem se tornando um grande desafio, principalmente quando os conceitos envolvidos na Tecnologia Limpa são considerados. Assim, haverá economia de matérias-primas e energia e, ainda, redução da quantidade de resíduos gerados (FERREIRA et al., 2003).



### 3.3.6.3 Efeito de memória

Descreve a propriedade de regeneração da estrutura lamelar, característica apenas em HDL dos sistemas Mg-Al e Zn-Al intercalados com ânions que se decompõem termicamente (PUTTASWAMY, 1997).

O efeito de memória acontece quando um Mg-Al-HDL, usualmente contendo carbonato interlamelar, calcinado em uma temperatura suficiente para eliminar a maior parte do ânion interlamelar, é posto em água (ou solução de um dado ânion). O óxido misto obtido por calcinação é reidratado, recuperando a estrutura original, e uma quantidade de ânions deve ser intercalada para manter a eletroneutralidade. Este processo é acompanhado por um aumento no valor de pH da solução. Deste modo, a reconstrução em água pura permite a intercalação de ânions hidroxila, no entanto, a intercalação de outros ânions pode ocorrer se eles estiverem presentes na solução (RODRIGUES, 2007). Também pode ocorrer a regeneração da estrutura pela simples exposição da suspensão aquosa do HDL calcinado ao CO<sub>2</sub> atmosférico, com a intercalação de ânions carbonato (VACCARI, 1998).

Este efeito somente é observado quando o HDL é tratado até determinadas temperaturas, após as quais a decomposição térmica se torna irreversível devido à formação de fases estáveis como o espinélio  $M^{II}M_2^{III}O_4$  e  $M^{II}O$ . No caso da hidrotalcita a fase espinélio forma-se próxima a 1000 °C (MORAES et. al., 2005). As temperaturas dependerão dos metais  $M^{II}$  e  $M^{III}$  e dos ânions presentes na estrutura o HDL (BELLOTO et. al., 1996).

### 3.3.7 Aplicações

Devido à facilidade em sintetizar HDL's a um custo relativamente baixo, um grande número de HDL's contendo uma ampla variedade de cátions tem sido sintetizado e aplicado como adsorventes, catalisadores ou precursores catalíticos e na área farmacêutica. A seguir serão apresentados exemplos (ORTHMAN et al., 2003; AMBROGI et al., 2001).

#### 3.3.7.1 Adsorventes

Os HDL's têm sido utilizados como sorventes e/ou adsorventes para remoção de diversas espécies aniônicas de soluções aquosas, principalmente objetivando o tratamento de

efluentes industriais (GOSWAMEE et al., 1998; VILLA et al. 1999). A sorção pode ser realizada pelo processo de reconstrução, partindo de um HDL calcinado em meio aquoso, com os ânions sorvidos ocupando os espaços interlamelares, enquanto a adsorção ocorre apenas na superfície do HDL, principalmente por interações eletrostáticas dos ânions com as cargas superficiais do adsorvente. Para moléculas neutras, os processos de sorção e adsorção são também possíveis. A inserção de moléculas apolares é possível, utilizando HDL intercalado com moléculas grandes como o ZnCr-DS que é capaz de sorver moléculas de  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$  (CAVANI et al., 1991).

Os HDL's podem ser aplicados como adsorventes recicláveis no tratamento de águas contaminadas por pesticidas como o MCPA (ácido 4-cloro-2- etilfenoxiacético) que possui sais e ácidos livres solúveis em água que podem se acumular nos organismos terrestres e aquáticos (INÁCIO et al., 2001).

Pavlovic e colaboradores (2005) estudaram a adsorção de pesticidas ácidos em hidrotalcitas calcinadas. Os pesticidas ácidos persistem principalmente como espécies aniônicas em solos devido a seu caráter ionizável, capacidade de sorção lenta e alta mobilidade em muitos ambientes.

Pesquisadores observaram que a hidrotalcita (HT) remove corantes orgânicos de soluções aquosas, principalmente espécies com cargas negativas devido à troca iônica. Além disso, o seu efeito de memória possibilita sua regeneração e reutilização. Muitos efluentes orgânicos derivados de indústrias de papéis, plásticos, curtumes, têxteis e alimentícias, que utilizam corantes, apresentam coloração e os métodos biológicos e químicos empregados na remoção deste não são muito eficientes pela natureza não-biodegradável da maioria dos corantes. O carvão ativo tem sido amplamente utilizado devido à sua alta capacidade de adsorção de espécies orgânicas, contudo a sua regeneração envolve dificuldades e o custo elevado, sendo as argilas aniônicas um método alternativo, considerado de baixo custo (ORTHMAN et al., 2003).

No entanto, estes materiais são significativamente mais ativos para remoção de  $\text{CO}_2$  após a decomposição térmica (REDDY et al., 2008), sendo transformado em óxidos mistos básicos (BELLOTTO et al., 1996; TICHIT et al., 1998). Pontos importantes a serem considerados na aplicação de materiais derivados da hidrotalcita para adsorção de  $\text{CO}_2$  são a regeneração do material (possibilidade de regeneração térmica do adsorvente saturado) e a reversibilidade da adsorção (possibilidade de dessorção do adsorvente saturado através de

uma diminuição na pressão adsorbato). Estes aspectos são fundamentais para assegurar o uso eficiente do adsorvente, bem como, para concepção de unidades industriais de adsorção (dessorção térmica, curvas de adsorção pressão e temperatura, etc.). Em relação à regeneração, existem algumas discrepâncias entre os diferentes trabalhos relatados. Alguns autores propõem que uma fração de CO<sub>2</sub> é irreversivelmente quimissorvido sobre o material durante a fase inicial dos ciclos de adsorção/dessorção, quando a dessorção ocorre como resultado de mudanças na pressão na mesma temperatura (SHARMA et al., 2007). Por outro lado, a regeneração do adsorvente saturado por um tratamento térmico indicou uma alta reversibilidade para as hidrotalcitas (REDDY et al., 2006 e 2008). No entanto, todas estas observações são baseadas em medições gravimétrica ou volumétricas de adsorção, sem uma tentativa de correlacionar a irreversibilidade desses processos de adsorção com o mecanismo químico da adsorção (PRESCOTT et al., 2005).

Quando um determinado elemento de metal é incorporado a hidrotalcita, a estabilidade do material é sustentada e de adsorção é melhorada como resultado da interação ácido-base entre o CO<sub>2</sub> ácida e os sítios básicos do material adsorvente, que promove a separação de CO<sub>2</sub> (DING; ALPAY, 2001).

### **3.3.7.2 Catalisadores ou Precursores Catalíticos**

Catalisadores sólidos tem recebido considerável atenção sob os pontos de vista ambiental e econômico, por causa de fatores como facilidade na preparação, facilidade de separação, reciclabilidade, e baixo custo de produção (NISHIMURA et al., 2000). Uma característica particular de um HDL é apresentar sítios básicos de Brønsted, sendo por essa razão utilizados em substituição a catalisadores homogêneos em várias reações orgânicas como: adição de Michael; condensações de Claisen-Schmidt; condensações aldólicas; entre outras (MEDINA et al., 1997; CHEN et al., 1998).

O uso das argilas aniônicas como precursores catalíticos é uma alternativa para preparar catalisadores de metais de transição. Pesquisas reportam que os metais de transição pertencentes aos grupos 8-10 e suas ligas, como também seus óxidos, são amplamente usados como catalisadores, tanto mássicos como suportados em outros óxidos. Estes catalisadores podem ser preparados seguindo diferentes rotas. O uso de catalisadores multi- componentes é, no entanto, limitado pela carência de homogeneidade estrutural e/ou segregação química, que

geralmente conduz a menor atividade catalítica e mudanças na seletividade. Uma alternativa para resolver este problema é usar precursores diferentes, e as argilas aniônicas são bons precursores para preparar estes catalisadores (DEL ARCO et al., 2007).

### 3.3.7.3 Área Farmacêutica

A maior parte das aplicações nesta área são feitas com HDL de  $MgAl-CO_3$  como antiácido estomacal, no tratamento de úlcera gástrica, cuja eficácia foi confirmada por estudos realizados “in vitro” e “in vivo” (MONES et al., 1995; TARNAWSKI et al., 1999). O método efetivo para o tratamento de úlceras gástricas é a inibição da ação de HCl no suco gástrico, que ocorre em função da destruição lenta do HDL liberando  $OH^-$  no meio estomacal, mantendo o pH em aproximadamente 4,0, por um efeito tamponante. Além da capacidade tamponante, composições contendo HDL também podem atuar no sistema digestivo, através da adsorção de pepsina e de ácidos biliares (TARNAWSKI et al., 1999).

Os HDLs podem ser usados com sucesso como matrizes para adaptar estruturas híbridas específicas de orgânicos e argila com novas aplicações potenciais na área farmacêutica ou como novos materiais biocompatíveis. Estudos anteriores também sugerem que os nanohíbridos fármacos-HDLs podem formar a base para desenvolvimento de sistemas de liberação de drogas. Além disso, a incorporação de drogas entre as camadas de metal-hidróxido da argila é capaz de isolar as moléculas do ambiente e assim melhorar a estabilidade em longo prazo e a armazenagem de drogas (CARJA et al., 2007). Os testes de liberação sustentada têm sido realizados para diversos fármacos como antipiréticos, analgésicos, anti-inflamatórios, além de moléculas mais complexas como oligômeros, moléculas de DNA, ou simples nucleotídeos (CHOY et al. 2004). HDL intercalados com DNA tem potenciais aplicações farmacêuticas em áreas como terapia genética (CHOY et al. 2000).

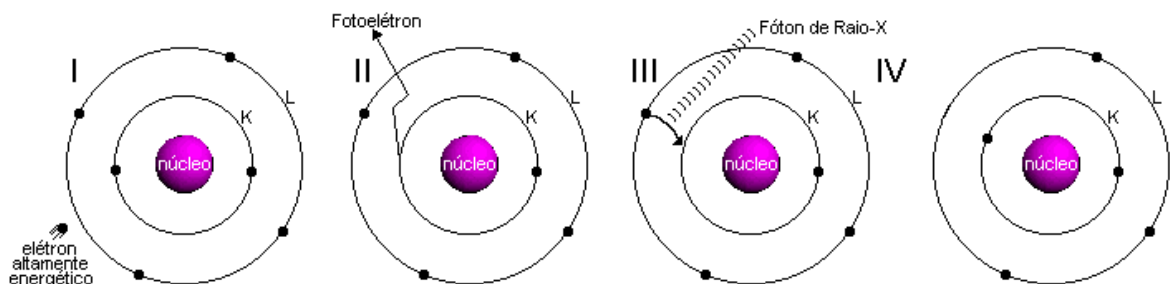
### 3.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS HDL's

A seguir serão descritos os métodos físico-químicos de caracterização dos HDLs utilizados após a síntese.

#### 3.4.1 Difração de raios X

Os Raios-X são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada. O método mais utilizado para produzir raios-X é fazendo com que um elétron de alta energia (gerado no cátodo do tubo catódico) colida com um alvo metálico (ânodo). Na Figura 8, analisamos o fenômeno a nível atômico. Quando esse elétron atinge o alvo (I), um elétron da camada K de um átomo do material é liberado na forma de fotoelétron (II), fazendo com que haja uma vacância nessa camada. Para ocupar o espaço deixado por esse elétron, outro elétron de uma camada mais externa passa à camada K (III), liberando energia na forma de um fóton de Raio-X (IV). A energia desse fóton corresponde à diferença de energia entre as duas camadas. O intervalo de comprimento de onda dos raios X varia de cerca de  $10^{-5}$  Å a 100 Å, porém, geralmente fica restrita à região de 0,1 Å a 25 Å.

Figura 8. Produção de Raios X a nível atômico.

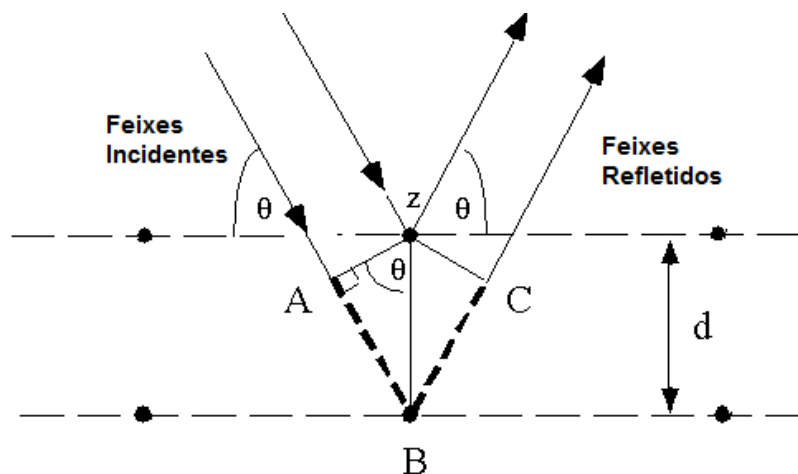


Fonte: BLEICHER; SASAKI, 2000.

A difração de raios X consiste no resultado de interferências construtivas e destrutivas dos raios espalhados pelo ambiente ordenado de um cristal. A radiação X passa por uma amostra de matéria produzindo espalhamento, oriundos da interação do vetor elétrico da radiação com os elétrons do próprio material.

Ao se incidir um feixe de raios X na superfície de um cristal a um ângulo  $\theta$ , parte dele é espalhado pela camada de átomos na superfície. A parte do feixe não espalhada penetra na segunda camada de átomos com distâncias interplanares  $d$  do cristal, e assim sucessivamente. O efeito cumulativo desses centros de espalhamento regularmente espaçados no cristal é chamado de difração de feixe. Podemos observar na Figura 9.

Figura 9. Difração de raios X por um cristal.



Fonte: SCHIELDS, 2010.

Em 1912, W. L. Bragg tratou a difração de raios X através de um feixe estreito de radiação que incidia na superfície de um cristal em um ângulo  $\theta$ , ocorrendo um espalhamento como resultado das interações das radiações atômicas. A equação 3 representa esta radiação.

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (\text{Equação 3.1})$$

onde:  $n$  é um valor inteiro correspondendo à ordem de reflexão e  $\lambda$  é o comprimento de onda a um ângulo  $\theta$ . A equação acima é de grande importância e é denominada como equação de Bragg. Os raios X parecem ser refletidos pelo cristal somente se o ângulo de incidência satisfizer a condição (Equação 4), sendo que para todos os demais ângulos, ocorre interferência destrutiva.

$$\sin \theta = \frac{n \cdot \lambda}{2d} \quad (\text{Equação 3.2})$$

Esta técnica baseia-se no uso dessas radiações de forma controlada em um equipamento para obter informações sobre as propriedades de um determinado material. Abaixo estão descritas quais informações são retiradas:

- a. A estrutura cristalina e o grau de cristalinidade;
- b. Identificação e análise quantitativa de fases;
- c. Parâmetros da cela unitária;
- d. Textura e tamanho dos cristalitos;

A fonte de raio X consiste em um tubo sob alto vácuo no qual é montado um cátodo (tungstênio) onde é aquecido, produzindo os elétrons que são acelerados em direção a um ânodo (alvo) que pode ser formado por diversos metais (prata, molibdênio, cromo, etc).

Uma técnica bastante utilizada para a análise de raios X é o método do pó (SETTLE, 1997). Na técnica de difração pelo método de pó, um feixe de raios X monocromático é direcionado para uma amostra pulverizada, espalhada em um suporte, e a intensidade da difração é medida quando o detector é movido em diferentes ângulos de espalhamento  $2\theta$  (ângulo entre a onda incidente e a onda espalhada). O padrão obtido é característico do material da amostra, conforme Figura 10 (ATKINS; JONES, 2001; BLEICHER; SASAKI, 2000).

### 3.4.2 Termogravimetria

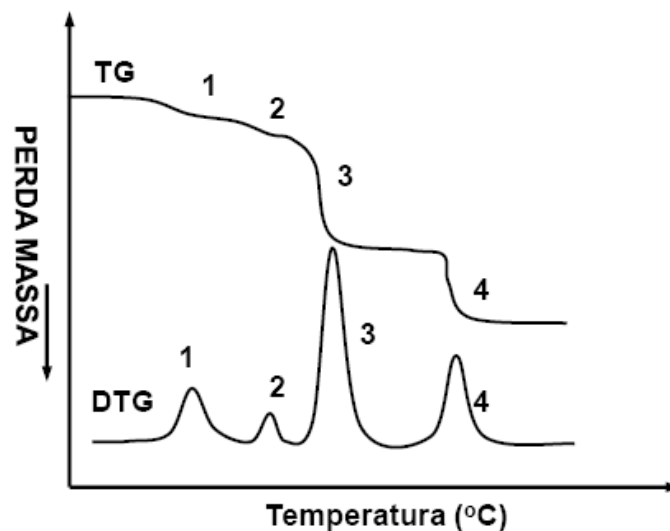
A termogravimetria ou análise térmica baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) sendo determinada em função do tempo e/ou temperatura sob fluxo de atmosfera dinâmica de gás inerte ou oxidante (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

Comumente são utilizados três modos de análise termogravimetria: *TG Isotérmica*, na qual a massa da amostra é registrada em função do tempo a temperatura constante; *TG Quasi-Isotérmica*, na qual existe um programa de temperatura controlado com operação linear e constante de temperatura sobre a determinação de massa em função do tempo; *TG Dinâmica*,

a mais utilizada, na qual a perda de massa se dá através do aquecimento dinâmico de temperatura em função da temperatura e/ou tempo.

As curvas termogravimétricas, exemplificadas na Figura 10, fornecem informações de natureza empírica e permitem tirar conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, sobre a composição e estabilidade térmica da amostra, sobre a composição e a estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição do resíduo. A estabilidade térmica é definida como a capacidade do composto em manter suas propriedades, durante o processamento térmico e condições atmosféricas, o mais próximo possível de suas características iniciais. Estabilidade térmica precisa ser considerada em termos do ambiente imposto ao material e das funções que este deve executar (MOTHÉ;AZEVEDO, 2002).

Figura 10. Exemplos de curvas TG e DTG.



Fonte: MOTHÉ et al., 2002.

Os fatores que podem influenciar a curva de variação de massa da amostra são classificados em duas categorias: os fatores ao equipamento e às características da amostra:

#### *Fatores Instrumentais*

- a. Atmosfera do forno;
- b. Geometria do forno;
- c. Razão de aquecimento;
- d. Composição do cadinho;



- e. Geometria do porta amostra;
- f. Sensibilidade do mecanismo de registro.

*Características da amostra:*

- a. Calor da reação;
- b. Condutividade térmica;
- c. Empacotamento da amostra;
- d. Natureza da amostra;
- e. Quantidade de amostra;
- f. Solubilidade de gás desprendido na amostra;
- g. Tamanho da partícula.

Para uma melhor avaliação e visualização das curvas TG, foram desenvolvidos instrumentos capazes de registarem, automaticamente, a derivada das curvas TG. A termogravimetria derivada (DTG) consiste na derivada da variação de massa em relação ao tempo ( $dm/dt$ ) sendo registrada em função da temperatura ou tempo.

$$dm/ dt = f(T \text{ ou } t) \quad \text{(Equação 3.3)}$$

Neste método são obtidas curvas que correspondem á derivada primeira da curva TG e nos quais os degraus são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais ás alterações de massa sofridas pela amostra. A área sob as curvas fornecem a variação de massa precisa. Essas curvas permite a determinação rápida da temperatura máxima em que a velocidade de perda de massa apresenta um máximo e isto promove informação adicional para a extrapolação de temperatura inicial  $T_i$  e da final  $T_f$ .

### **3.4.3 Adsorção de nitrogênio**

A adsorção de nitrogênio em sólidos ocorre espontaneamente ( $\Delta G < 0$ ). Nesse processo, as moléculas do adsorbato ao serem adsorvidas na superfície do sólido liberam energia, como num processo exotérmico. Assim, de acordo com o princípio de Lê Chatelier -

Van't Hoff, a quantidade do gás adsorvido diminuirá com o aumento da temperatura (CIOLA, 1981).

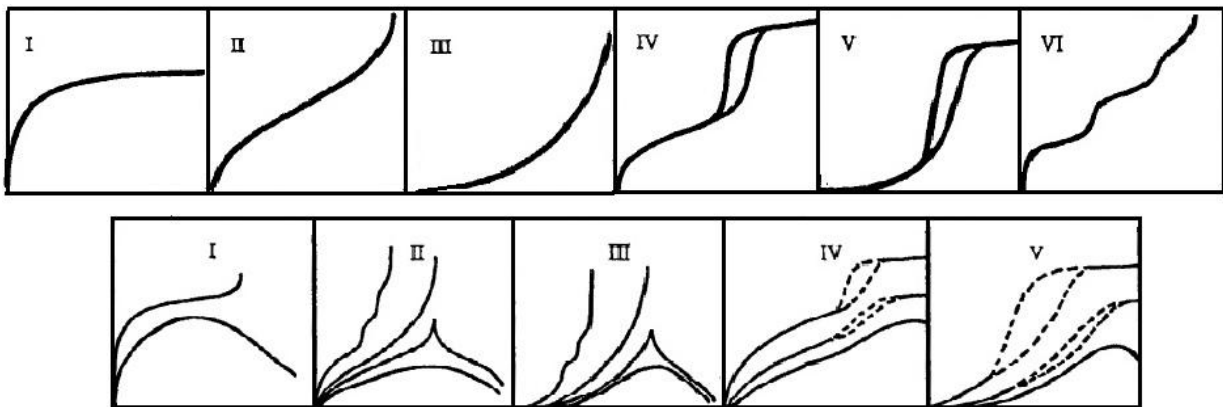
Adsorção é o termo utilizado para descrever a tendência das moléculas da fase fluida aderirem à superfície de um sólido. Esta é considerada uma propriedade fundamental da matéria, ocorrendo forças atrativas entre as moléculas (RUTHVEN, 1984). Denomina-se adsorvente o sólido sobre o qual ocorre o fenômeno de adsorção, adsorbato as espécies químicas retidas pelo adsorvente e adsorvivo o fluido em contato com o adsorvente. Classificam-se os fenômenos adsorvivos quanto às forças responsáveis em dois tipos: adsorção química e adsorção física. A adsorção química é assim denominada porque neste processo ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, ocasionando as seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície sólida, irreversibilidade e liberação de uma quantidade de energia considerável (da ordem de uma reação química). A adsorção física que constitui o princípio da maioria dos processos de purificação e separação é um fenômeno reversível, onde se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. As energias liberadas são relativamente baixas. O fenômeno da adsorção é à base da medição das propriedades superficiais de diversos materiais, como área superficial, volume e distribuição de poros.

Segundo a IUPAC, a maioria dos sólidos obedece a um dos seis tipos de isotermas de adsorção existentes, contudo quatro tipos de isotermas (I, II, IV e VI) são comumente encontradas em caracterização de catalisadores (EVERETT, 1988; ROQUEIROL et al. 1994). A partir de estudos analisando dados experimentais disponíveis e as previsões da teoria da estrutura funcional da densidade (EFD), uma ferramenta teórica que tem sido desenvolvido recentemente, a pesquisadores propuseram uma nova classificação de isotermas de adsorção (DONOHUE, 2010).

A nova classificação mostram resultados qualitativos, mas não todos os detalhes possíveis. Nessa classificação, a isoterma tipo I mostra isotermas de adsorção em adsorventes microporosos subcríticas, perto de condições críticas, e supercrítico. Observe que a isoterma não é monotônica em condições supercríticas. Tipos II e III dar isotermas de adsorção em adsorventes macroporosos com afinidades fortes e fracas, respectivamente. Para temperaturas baixas estes tipos têm etapas, mas o aumento da temperatura transforma-los nas curvas suaves monotônicas que são como aqueles em tipos II e III da classificação da IUPAC. Tipos IV e V

caracterizam adsorventes mesoporosos com afinidades fortes e fracas, respectivamente. A Figura 11 mostra a classificação das isotermas segundo a IUPAC e a nova classificação.

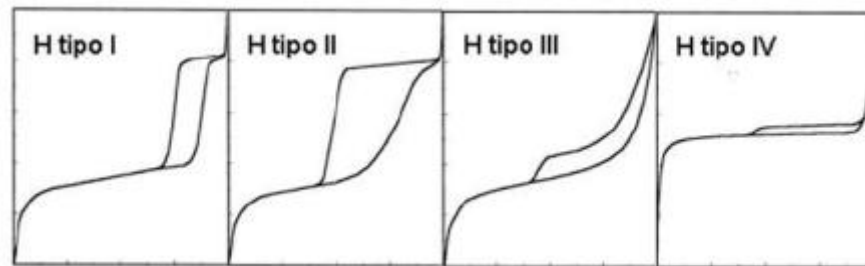
Figura 11. Classificação das isotermas conforme IUPAC e a nova classificação.



Fonte: DONOHUE, 2010.

As histereses para cada material específico são descritas de acordo com Figueiredo (2007) e Almeida (2011). A Histerese tipo H1, verifica-se a existência de dois ramos da isoterma quase paralelos característica de materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme, dispostas de forma regular com poros cilíndricos, ou feitos a partir de agregados ou aglomerados de partículas esferoidais. A Histerese tipo H2, o ramo correspondente à dessorção aparece praticamente vertical. Este tipo está associado aos mecanismos de condensação e evaporação em poros do tipo tinteiro, com um gargalo estreito e corpo largo. A Histerese tipo H3, têm-se os dois ramos da isotérmica a tender assintoticamente para a vertical  $p/p_0 = 1$ . Este tipo de histereses ocorre no caso da existência de agregados não rígidos de partículas em forma de placa originando poros em fenda. As Histereses tipo H4, os dois ramos da isotérmica apresentam-se quase horizontais e paralelos para uma extensa gama de valores da abcissa. Este tipo está associado a poros estreitos em fenda, o carácter tipo I da isotérmica é indicativo da presença de microporos. A Figura 12 mostra a classificação quanto ao tipo de histereses.

Figura 12. Classificação quanto ao tipo de histereses conforme IUPAC.



Fonte: CIOLA, 1981.

Essa técnica possibilita a determinação da área superficial, visto que para a aplicação do material essa propriedade é de fundamental importância. O fenômeno de histerese pode ocorrer, principalmente em função da estrutura dos mesoporos. Isto pode ser explicado pelo fato de que a evaporação do gás condensado em poros mais finos não ocorrer tão facilmente como a sua condensação. Este fenômeno foi estudado por muitos anos por Kelvin (BOND, 1987) que propôs a Equação 6 para explicar esse fenômeno. Onde  $V_m$  é o volume molar do líquido,  $\gamma$  a tensão superficial do gás adsorvido no ponto de ebulição ( $8,85 \text{ ergs cm}^{-2}$  a  $77 \text{ K}$ ),  $r_k$  é o raio do poro,  $P/P_0$  é a pressão relativa do gás adsorvido,  $T$  = temperatura de adsorção ( $77 \text{ K}$  para o Nitrogênio) e  $R$  = constante de gás ( $8,314 \times 10^7 \text{ ergs deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ).

$$r_k = \frac{-2\lambda V_m}{RT \ln(P/P_0)} \quad (\text{Equação 3.4})$$

Através do método BET elaborado por Brunauer e colaboradores em 1938, baseado na adsorção física, pode-se determinar a área superficial específica de um sólido. Cada espécie é adsorvida em uma monocamada superficial e atua como um sítio absorvente de uma segunda molécula permitindo uma adsorção em multicamadas, ocorrendo a diversas pressões e temperaturas. Além da área superficial específica pode-se obter através do método BET a distribuição do tamanho dos poros de um determinado sólido. Este parâmetro é calculado pelo modelo de Barret-Joyner-Halenda (BJH) (BARRET et al., 1951). A equação proposta (Equação 3.5) é derivada da equação de Langmuir aplicada à condensação polimolecular, levando-se em conta a energia de condensação (CIOLA, 1981).

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{I}{V_m C} \quad (\text{Equação 3.5})$$

Onde:  $V$  é o volume de  $N_2$  adsorvido à pressão parcial  $p/p_0$ ;  $V_m$  é o volume de  $N_2$  para cobrir o adsorbato com uma monocamada;  $P_0$  é a pressão de saturação do  $N_2$  líquido;  $C$  uma constante na qual intervém a energia de condensação.

Por definição, os poros de um catalisador são os interstícios contínuos e interconectados, estatisticamente homogêneos, entre os blocos mal-ajustados que formam a sua estrutura. Tais interstícios ocupam parte do volume do catalisador, e o volume destes poros corresponde ao volume de gás adsorvido, em  $p/p_0$  igual à unidade, recalculado para volume de nitrogênio líquido condensado dentro dos poros (CIOLA, 1981).

### 3.4.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria, proporcionando resultados relativos às frequências fundamentais das vibrações normais moleculares. As moléculas apresentam vibrações normais, podendo ser do tipo estiramento de ligação, deformação angular e torções.

As radiações infravermelhas apresentam comprimentos de ondas típicos que variam de 0,78 a 1000  $\mu\text{m}$  e números de ondas variando de 13000 a 10  $\text{cm}^{-1}$ . Do ponto de vista de aplicação e instrumentação, o espectro de infravermelho é dividido em radiações infravermelhas próxima, média e distante. O segmento mais frequentemente utilizado pelos químicos está situado entre 2,5 e 25  $\mu\text{m}$  (4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ), conhecido como região fundamental ou infravermelho médio. A região de mais baixa frequência (600 a 200  $\text{cm}^{-1}$ ) é conhecida como infravermelho longínquo e a região de mais alta frequência (4000  $\text{cm}^{-1}$  até a região do visível) como infravermelho próximo. O número de onda pode ser definido como o recíproco do comprimento de onda (SETTLE, 1997).

A Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) é uma técnica de análise para colher o espectro infravermelho mais rapidamente. Essa técnica difere da espectroscopia convencional pelo fato de que todos os elementos de resolução para um espectro são medidos simultaneamente, reduzindo o tempo necessário para se obter os espectros com qualquer razão sinal/ruído selecionada. O espectrômetro por transformada de Fourier é constituído por uma fonte de radiação, um interferômetro, compartimento da amostra e um detector de radiação infravermelho. O interferômetro é constituído por um divisor de feixe, um espelho fixo e um espelho móvel (JÚNIOR, 2007).

As intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância (T) ou absorvância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorvância é o logaritmo, na base 10, do recíproco da transmitância como mostra a Equação 3.6 (SILVERSTEIN et al., 1995).

$$A = \log_{10}(1/T) \quad (\text{Equação 3.6})$$

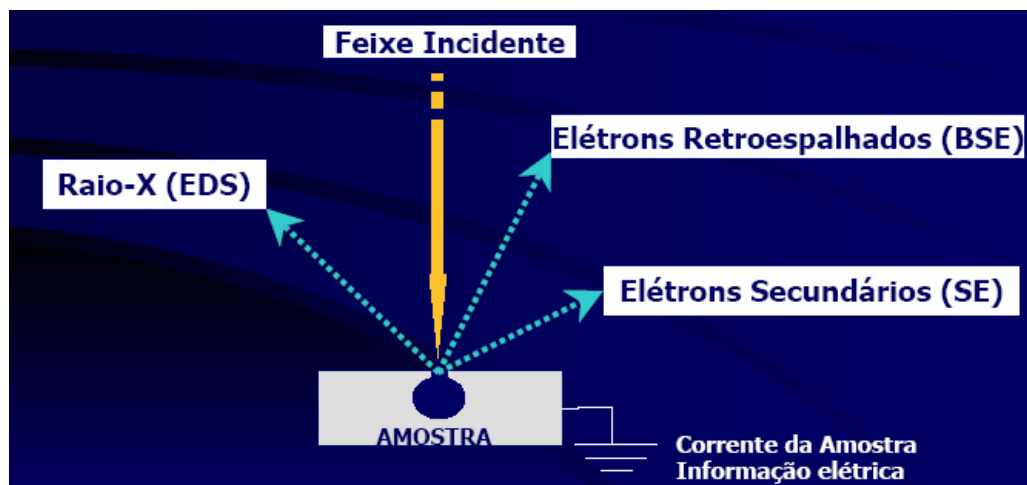
### **3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura com Detector de Energia Dispersiva**

Segundo Maliska, a Microscopia Eletrônica de Varredura tem seu potencial ainda mais desenvolvido com a adaptação na câmara da amostra de detectores de raios-X permitindo a realização de análise química na amostra em observação. Através da captação pelos detectores e da análise dos raios-X característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons. Este procedimento facilita a identificação de precipitados e mesmo de variações de composição química dentro de um grão. Atualmente quase todos os MEV são equipados com detectores de raios-X, sendo que devido à confiabilidade e principalmente devido à facilidade de operação, a grande maioria faz uso do detector de energia dispersiva de raios-X (EDX ou EDS). Esta técnica se encontra extremamente correlacionada com a microscopia eletrônica de varredura, sendo muito usada para a determinação dos elementos presentes em volumes micrométricos.

De todos os sinais que podem ser usados para análise de amostras no MEV o sinal de elétrons secundários é o mais usado. Elétrons secundários (ES) são elétrons que são ejetados de átomos da amostra devido a interações inelásticas dos elétrons energéticos do feixe primário com elétrons pouco energéticos da banda de condução nos metais ou de valência nos semicondutores e isolantes. Por definição os elétrons que são emitidos da amostra com energia inferior a 50 eV são chamados de elétrons secundários. Portanto, os elétrons secundários são definidos somente com base na sua energia cinética. Dentro desta faixa de energia é claro que sempre existirão alguns elétrons retroespalhados que perderam quase toda a sua energia, mas como a sua contribuição é muito pequena eles podem ser efetivamente ignorados.

O princípio dessa análise baseia-se no fato que quando o feixe de elétrons do MEV incide sobre uma amostra, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual será emitida em comprimento de onda no espectro de raios-X. O detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local (exceto materiais com massa atômica inferior a do boro) e, assim, identificar em instantes que mineral está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição mineral em amostras de tamanhos muito reduzidos ( $< 5 \mu\text{m}$ ) permitindo uma análise quase que pontual (CLARKE; EBERHADT, 2002). A Figura 13 mostra a representação do funcionamento do EDS acoplado ao MEV.

Figura 13. Representação do funcionamento do EDS acoplado ao MEV.



Fonte: BARBOSA, 2009.

### 3.4.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A descoberta do microscópio de luz pelo holandês Zacharias Janssen oferecia a possibilidade de estudar a forma exterior de pequenos pedaços de materiais. No entanto, só após o final do século XIX o microscópio foi utilizado para estudar a microestrutura policristalina de metais. Embora a maioria dos elementos da tabela periódica já eram conhecidos nessa época, a estrutura interna de materiais era desconhecida. Algumas décadas depois outras técnicas experimentais foram inventadas (X-ray difração e difração de

electrões) que fez a análise estrutural do interior de materiais. Pouco depois, o microscópio eletrônico foi desenvolvido, que logo ofereceu uma resolução espacial superior ao microscópio óptico. Após alguns anos foi possível preparar a partir de materiais finos seções suficientes para a transmissão de elétrons rápidos. Este foi o advento da resolução na caracterização espacial de materiais. A melhoria na Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) atingiu atualmente níveis de resolução atômica.

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) é uma técnica de caracterização de fundamental importância quando se necessita observar estruturas em escala nanométricas. Este microscópio foi desenvolvido por Max Knoll e Ernest Ruska em 1931, seguindo o princípio da microscopia óptica da luz transmitida, exceto que ao invés do uso de uma fonte de luz visível para se observar os detalhes da amostra, é utilizado, como fonte de luz, um feixe de elétrons acelerado em alto vácuo. O MET é um exemplo de equipamento onde a natureza dual do elétron, ora como partícula ou ora onda, é utilizado plenamente para obtenção de informações microestruturais dos materiais (CANEVAROLO, 2004).



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é descrito toda a metodologia experimental para a síntese, caracterização e modificação, bem como, o procedimento dos testes de adsorção utilizada neste trabalho.

### 4.1 SÍNTESE HIDROTÉRMICA DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDL's)

#### 4.1.1 Reagentes

Nas sínteses realizadas para obtenção dos hidróxidos duplos lamelares (HDLs), foram utilizados os seguintes reagentes:

- Nitrato de magnésio hexahidratado (MERCK)
- Nitrato de alumínio nonahidratado (CROMOLINE)
- Carbonato de sódio (Quimis-Mallinckrodt)
- Hidróxido de sódio (VETEC-lentilhas P.A.)

A composição química molar dos reagentes seguiu a razão abaixo:

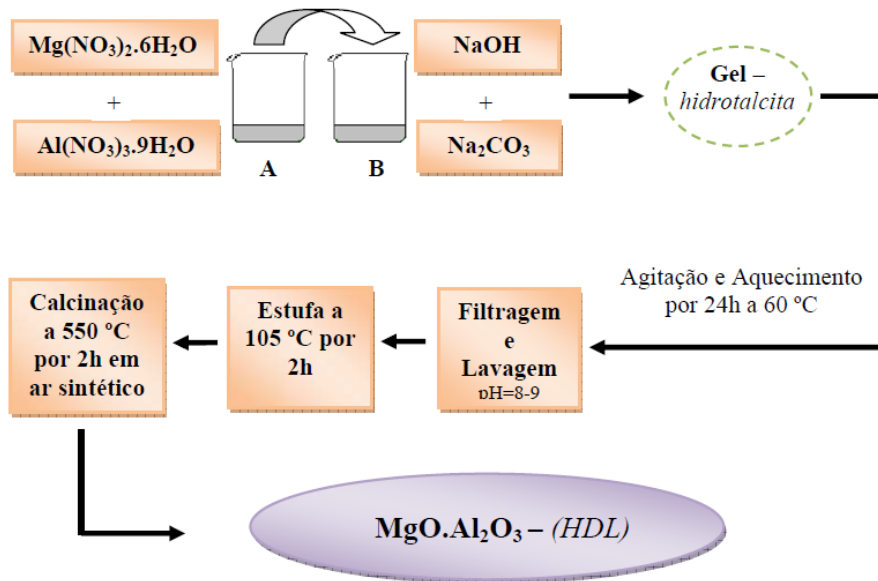
- 2Mg : 1Al

#### 4.1.2 Síntese dos HDL's

Os compostos foram sintetizados pelo método de co-precipitação baseado na sistemática descrita por Reichle et al. (1986). Inicialmente para a síntese do HDL, foi preparada uma solução de 10,25 g do  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e 7,55 g de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  em 28 mL de água destilada, formando a solução A, e adicionou-se esta a uma outra solução chamada de B, que continha 4,0 g de NaOH e 5,65 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  em 45 mL de água destilada. A adição foi feita por gotejamento dos reagentes a temperatura ambiente, sob agitação constante, com agitador magnético TE-0851 da Tecnal. Em seguida, o gel obtido foi envelhecido a 60 °C por 24 horas, mantendo a mesma agitação. A suspensão resultante foi filtrada e o sólido obtido lavado com água destilada até atingir um pH final variando entre 8-9. O material foi seco a

105 °C em estufa por 2 horas. A relação Al/(Al+Mg) utilizada na síntese foi de 0,33. Depois de seco, os precursores foram pulverizados e submetidos à calcinação, que ocorreu em uma mufla EDG 3P-S a 550 °C por 2 horas sob fluxo de ar sintético. O fluxograma da Figura 14 mostra simplificada a metodologia.

Figura 14. Fluxograma de preparação do precursor HDL com carbonato.



Fonte: ALVES, 2009.

#### 4.1.3 Síntese dos Hidróxidos Duplos Lamelares em Presença de Template

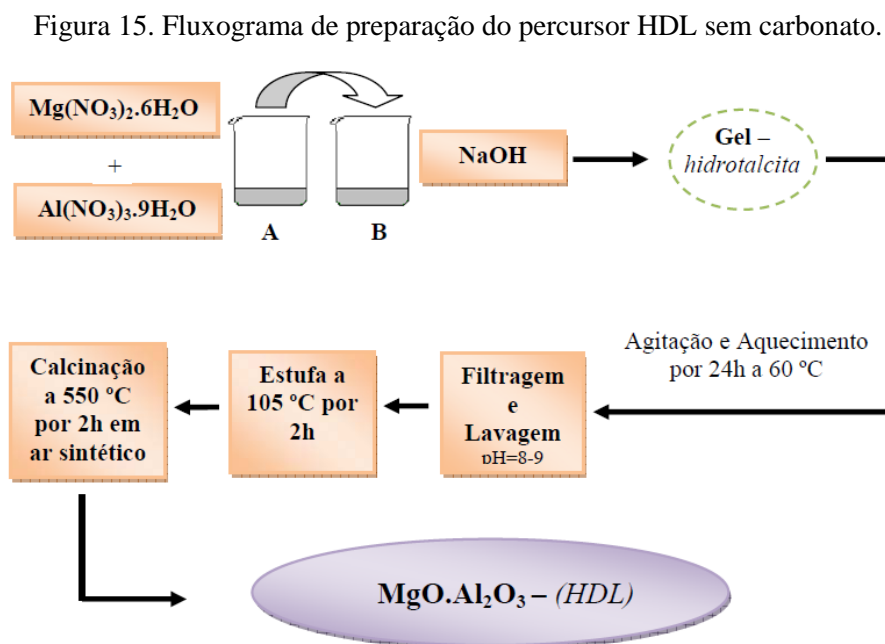
Tratou-se uma determinada quantidade do material sintetizado e calcinado com o direcionador copolímero tribloco P123 (EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>), seguindo o método de síntese do SBA-15 desenvolvidas por Zhao et al. (1998a). Na primeira etapa o copolímero e ácido clorídrico P.A. (HCl) foram misturados a água destilada (H<sub>2</sub>O) e agitado até a completa dissolução do copolímero P123. Em seguida a solução foi adicionada a uma parte do material permanecendo 24 horas sob agitação magnética a uma temperatura aproximadamente de 60°C. Após as 24 horas sob agitação o gel formado foi transferido para um autoclave de inox e levado a um exaustor permanecendo durante 48 horas a uma temperatura de aproximadamente 100°C.

Apos às 48 horas de aquecimento o material foi resfriado a temperatura ambiente e em seguida lavado com uma solução (2%) de ácido clorídrico em etanol, para auxiliar a remoção do direcionador orgânico, o copolímero tribloco P123. Após a lavagem, o material foi filtrado a vácuo utilizando funil de Buchner.

O pH reacional foi ajustado para um valor de 10 por meio da adição de uma solução de NaOH de concentração 4M (WHANG et al., 2010). Após o tratamento o material foi novamente calcinado para a remoção do direcionador.

#### 4.2 SÍNTESE HIDROTÉRMICA DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDL's) SEM CARBONATO

Os compostos foram sintetizados pelo método de co-precipitação baseado na sistemática descrita por Reichle et al. (1986), sendo retirado a solução de carbonato da síntese. Inicialmente foi preparada uma solução de 10,25 g do  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e 7,55 g de  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  em 28 mL de água destilada, formando a solução A, e adicionou-se esta a uma outra solução chamada de B, que continha 4,0 g de NaOH em 17 mL de água destilada. Em seguida o procedimento utilizado foi o mesmo conforme o item (4.1). O fluxograma da Figura 15 resume à metodologia.



Fonte: ALVES, 2009.

#### 4.2.1 Síntese dos Hidróxidos Duplos Lamelares sem carbonato em Presença de Template

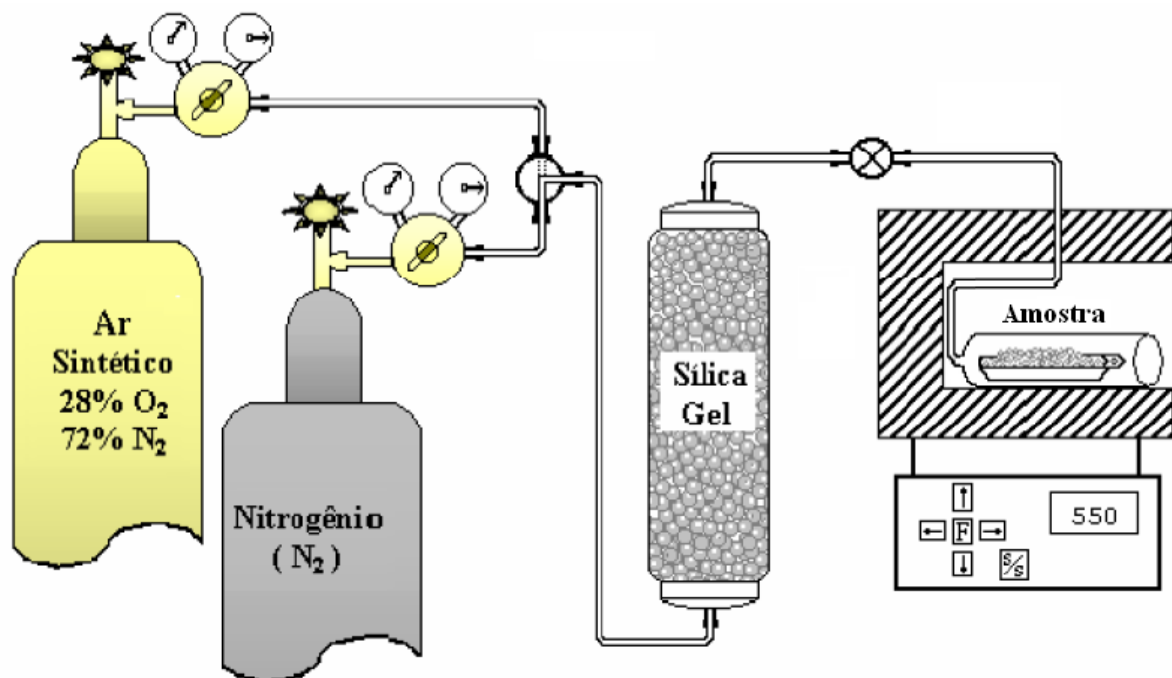
Tratou-se uma determinada quantidade do material sintetizado e calcinado com o direcionador copolímero tribloco P123 ( $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ ), seguindo o método de síntese do SBA-15 desenvolvidas por Zhao et al. (1998a), descrito no item (4.1).

#### 4.3 TRATAMENTO TÉRMICO E REMOÇÃO DO TEMPLATE

Posterior à síntese, as hidrotalcitas finamente dispersas foram submetidas a um tratamento térmico para remoção de água fisissorvida e para a formação dos óxidos.

Após o tratamento utilizando o copolímero P123 os materiais passaram novamente por um tratamento térmico para que houvesse a remoção do template. O tratamento térmico utilizado foi à calcinação em forno mufla com sistema de suporte para amostra horizontal em vidro tipo borossilicato sob fluxo constante (Figura 16).

Figura 16. Sistema de calcinação dos catalisadores.



Fonte: CALDEIRA, 2011.

O tratamento térmico de uma determinada quantidade do material antes do tratamento com o template ocorreu utilizando atmosfera dinâmica de ar sintético, sob razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , com temperatura programada iniciando na temperatura de  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  até  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Já parte das amostras em presença do copolímero P123 foram submetidas ao tratamento térmico com temperatura programada iniciando na temperatura  $30^{\circ}$  até  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sob razão de aquecimento de  $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  em atmosfera dinâmica de ar a um fluxo de  $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  durante seis horas, para total remoção do template inserido no interior do material.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS HDLs

##### 4.4.1 Difractometria de raio X pelo método de pó

Os materiais foram caracterizados por difração de raio X (DRX), pelo método de pó, com o propósito de confirmar a formação da estrutura dos HDLs. Os difratogramas foram obtidos por meio de equipamento Rigaku modelo Miniflex II, utilizando radiação de  $\text{CuK}\alpha$ . Os dados foram coletados na faixa de  $2\theta$  de  $5$  a  $70^{\circ}$ .

Com os resultados puderam-se calcular os valores de  $d$  espaçamento basal, o parâmetro rede da célula  $c$ , podendo ser hexagonal ou romboédrico, e o parâmetro  $a$  referente à distância dos cátions na camada do tipo brucita.

##### 4.4.2 Termogravimetria

As análises termogravimétricas do material teve como finalidade a determinação da decomposição térmica, bem como, as faixas de temperatura em que cada componente da estrutura foi decomposto. As análises foram realizadas em um equipamento TGA-50 modelo Shimadzu.

Inicialmente pesou-se aproximadamente  $10\text{ mg}$  do material sendo aquecidas de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  até cerca de  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e sob atmosfera dinâmica de  $\text{N}_2$ , com fluxo de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Foram utilizados cadinhos de  $\alpha$ -alumina nas análises.

#### **4.4.3 Adsorção e dessorção de nitrogênio**

Para determinação da área superficial dos HDLs utilizou-se a análise de adsorção e dessorção de nitrogênio ( $N_2$ ). As isotermas de adsorção de  $N_2$  foram obtidas em um equipamento Quantachrome Instruments, modelo Nova 1200e. A quantidade de amostra calcinada para cada análise foi aproximadamente 300 mg, o qual foram pré-tratadas a  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , sob vácuo por 3 horas, com a finalidade de remover a umidade da superfície dos sólidos e gases fisissorvidos. As isotermas de adsorção e dessorção a 77 K foram obtidas numa faixa de pressão parcial ( $p/p_0$ ) de 0,01 a 0,95. A área superficial específica das amostras foi determinada pelo método de BET e o volume e diâmetro de poros foram calculados pelo método BJH.

#### **4.4.4 Espectroscopia na região do infravermelho**

As análises de Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi executada com a finalidade de estudar a superfície do material, determinando assim os grupos funcionais contidos em sua estrutura. Cada grupo funcional absorve em uma frequência característica.

Os espectros de absorção foram obtidos na região do infravermelho médio de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . As amostras foram preparadas usando KBr previamente seca em estufa a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora e homogeneizadas em proporções de concentração de aproximadamente 1 mg de amostra com uma quantidade suficiente de KBr para se atingir a concentração de 1% em massa. A mistura foi homogeneizada em um almofariz, submetida a uma pressão de 4,5 toneladas por 3 min, para obtenção das pastilhas a serem analisadas.

#### **4.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura com Detector de Energia Dispersiva**

Para a identificação da morfologia e da homogeneidade do material, foi feita a análise de MEV, juntamente com o Detector de Energia Dispersiva, tendo como finalidade quantificar os elementos presentes na amostra proporcionando informações sobre a porcentagem desses elementos.

Micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas usando um microscópio JEOL SM 840, trabalhando a 15 kV. As amostras foram colocadas em um tambor de alumínio e metalizadas com um filme de ouro usando um íon JEOL Sputter JFC 1100. As medidas de raios-X de energia dispersiva foram registrados usando uma sonda EDAX CM200ST baseado em um detector de SiLi. As amostras foram dispersos em 2-propanol e deixado cair sobre uma grade de Cu.

#### 4.4.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada com a função de visualizar a microestrutura do material analisado, como também, auxiliar nos resultados obtidos na análise de DRX.

As micrografias eletrônicas de transmissão foram obtidas com um microscópio CM Philips 200 trabalhando a 10 kV.

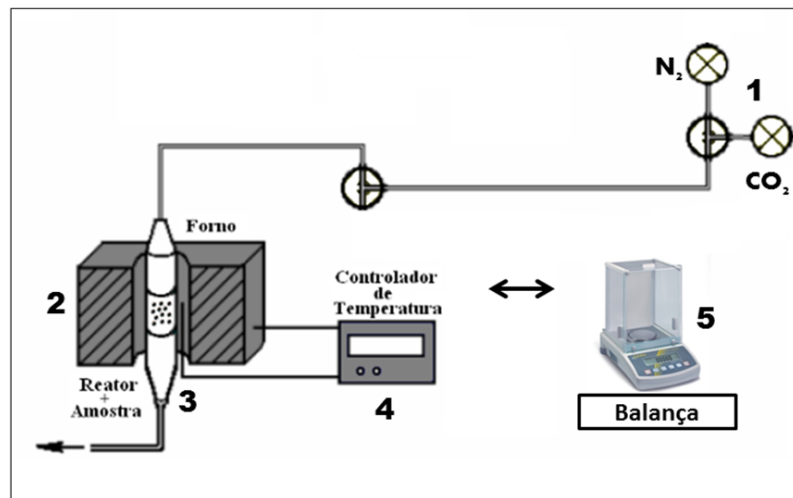
#### 4.5 ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub>

Os adsorventes obtidos após a síntese e tratamento térmico foram avaliados através do processo de adsorção de CO<sub>2</sub>. O equipamento utilizado para a adsorção está apresentado na Figura 17. O procedimento consistiu em pesar inicialmente 140 mg do adsorvente. Este foi previamente ativado sob 100 mL.min<sup>-1</sup> de fluxo de N<sub>2</sub>, enquanto o sistema era submetido a uma temperatura de 200 °C durante 2 horas. Após a ativação as amostras foram submetidas ao processo de adsorção de CO<sub>2</sub>. Utilizou-se um fluxo de 100 mL.min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> sob temperatura de 30 °C.

Para a determinação da quantidade de CO<sub>2</sub> adsorvido as amostras foram previamente pesadas nos seguintes tempos estipulados: 10, 20, 30, 60, 120 e 180 min, respectivamente. As massas adsorvidas foram obtidas utilizando os cálculos da diferença de massa do material após a ativação e a massa do material após a adsorção do CO<sub>2</sub> desenvolvidos durante o trabalho.

Figura 17. Sistema utilizado para os testes de adsorção de CO<sub>2</sub>.

1. Válvulas das vazões dos gases de nitrogênio e dióxido de carbono; 2. Forno; 3. Porta-amostra de vidro; 4. Controlador de temperatura e 5. Balança para a medição de variação de massa.



Fonte: DANTAS, 2012.

#### 4.5.1 Estudo Cinético

A adsorção é normalmente um processo que consiste de duas fases (a) a interação entre o adsorvente e o adsorbato (b) a adsorção até que o equilíbrio seja estabelecido. A equação de Lagergren foi aplicada em primeiro lugar assumindo a cinética da pseudo-primeira ordem. A expressão para a constante de velocidade de primeira ordem  $K_1$  é dada pela lei de velocidade diferencial (LAGERGREN, 1898; HO, 2004).

$$dq_t/dt = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{Equação 4.1})$$

o qual a integração sob condições de limite de  $t = 0$  a  $t = t$  e  $q_t = 0$  a  $q_t = q_t$ , sendo a fórmula mais utilizada a seguinte:

$$\log(q_E - q_t) = \log(q_E) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (\text{Equação 4.2})$$

$q_E$  e  $q_t$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) são as capacidades de adsorção no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente.  $K_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade da pseudoprimeira ordem de adsorção (HO, 2004).



Os valores de  $k_1$  pode ser obtido a partir do declive do gráfico de  $\log (q_E - q_t)$  versus  $t$ . A validade da cinética de primeira ordem e, portanto, a equação Lagergren pode ser testado comparando os valores  $q_E$  partir da interceptação dos gráficos com aqueles obtidos. Se a validade é ineficiente, a cinética pode ser testada para o mecanismo de segunda ordem seguinte de acordo com os cálculos da lei:

$$dq_t/dt = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{Equação 4.3})$$

onde  $k_2$  é a constante de velocidade de segunda ordem, para as condições de limite de  $t = 0$  a  $t = t$  e  $q_t = 0$  a  $q_t = q_t$ , a forma integrada da equação linear é escrita como

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + (1/q_e)t \quad (\text{Equação 4.4})$$

O gráfico  $t/q_t$  versus  $t$  dá uma relação linear, permitindo cálculos de  $q_e$  e  $k_2$ . A validade pode ser novamente testada comparando os valores de  $q_e$  obtidos a partir dos gráficos e do experimento.

Esta forma de gráfico normalizado tem sido utilizado por vários trabalhos que estudam os processos de equilíbrio.

A taxa de sorção inicial,  $h$ , como  $t \rightarrow 0$  é definido como:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (\text{Equação 4.5})$$

A taxa de sorção inicial,  $h$ , a capacidade de sorção de equilíbrio,  $q_e$ , e a constante da pseudosegunda ordem,  $k_2$ , pode ser determinada experimentalmente a partir da inclinação e interceptação do gráfico de  $t/q_t$  contra  $t$  (HO et al., 2001).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nos itens abaixo serão avaliados os materiais sintetizados através das propriedades físicas e químicas dos materiais tanto na presença de template quanto na ausência.

### 5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os difratogramas de raios-X foram executados em todas as amostras. Os valores encontrados na Figura 18 abaixo correspondem às amostras com carbonato na estrutura do HDL.

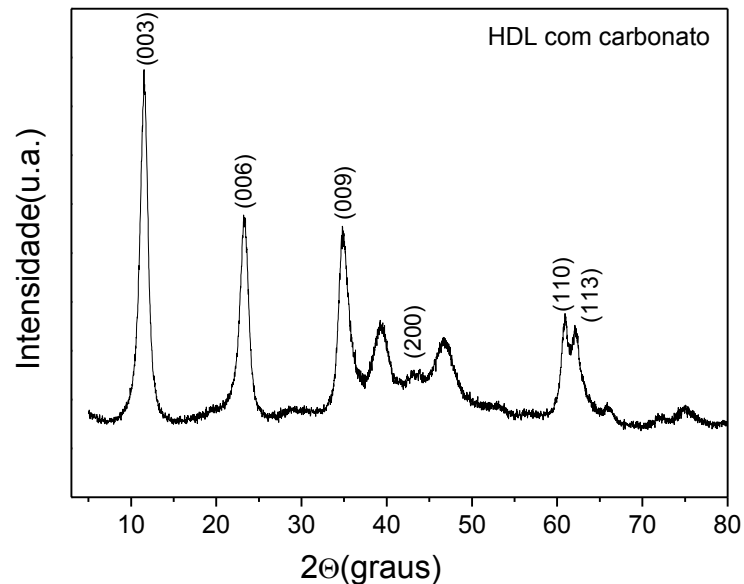
No difratograma da Figura 18 foram encontrados os planos de difração em (003), (006) e (009) com seus picos em  $2\theta = 11,64^\circ$ ,  $23,42^\circ$  e  $35,44^\circ$ , indicativos de formação de estrutura cristalina lamelar com simetria romboédrica (3R) (OTHMAN, 2006) e os planos cristalinos em (110) e (113), referentes a dois picos de difração  $2\theta = 60,45^\circ$  e  $61,79^\circ$ , revelando uma boa dispersão dos íons metálicos na camada de hidróxidos. Os valores de espaçamentos foram obtidos utilizando os picos de difração referentes aos planos (003), (006) e (009), os quais corresponderam a  $d = 7,66$ ,  $3,80$  e  $2,57$  Å respectivamente. O pico de maior intensidade correspondente ao plano (003) que representa o valor de  $d$  referente à soma da espessura da lamela e altura da região interlamelar, podendo variar entre  $7,6$  a  $7,8$  Å, dependendo do grau de hidratação do material (DEL ARCO, 2007). Mudanças nos valores de  $d$  (003) indicam efeito do ânion na estrutura da hidrotalcita.

O valor para o parâmetro  $c$  da hidrotalcita correspondente à altura da célula unitária foi de  $c = 3 \times d(003) = 22,77$  Å, enquanto que para o parâmetro  $a$ , correspondente à distância entre os cátions na camada do tipo brucita foi de  $a = 2 \times d(110) = 3,04$  Å. É revelada também a formação da fase periclase (MgO) em menor proporção com o plano de difração em (200) referente ao pico de difração em  $2\theta = 43,03^\circ$  (JCPDS 003-0998). A literatura relata que esses ânions interlamelares podem encontrar-se arranjados nas galerias tanto na forma monomelar quanto na forma bilamelar (OLANREWAJU et al., 2000).

Observa-se que a estrutura dos HDL's apresentou os mesmos picos característicos do material antes do tratamento, observou-se apenas uma diminuição da intensidade, sendo uma evidência que a estrutura permaneceu a mesma após o tratamento com P123 (Figura 19). Os difratogramas contêm três picos de difração em  $2\theta = 11,71^\circ$ ,  $23,58^\circ$  e  $35,59^\circ$  correspondentes

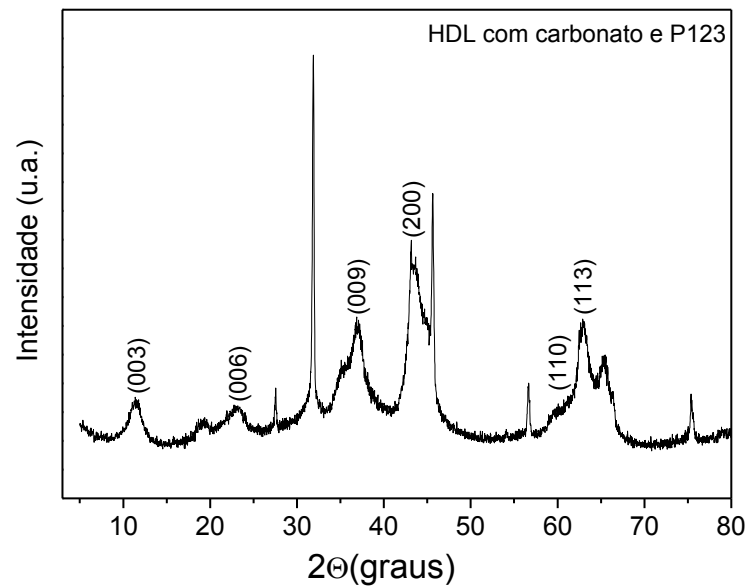
aos planos em (003), (006) e (009). Através desses planos de difração calcularam-se os espaçamentos basais onde os valores obtidos foram de  $d = 7,55, 3,77$  e  $2,52 \text{ \AA}$ . A célula unitária apresentou uma altura de  $c = 3 \times d(003) = 22,65 \text{ \AA}$ , já o parâmetro  $a$ , correspondente à distância entre os cátions na camada do tipo brucita foi  $a = 2 \times d(110) = 3,04 \text{ \AA}$ . Três planos de difração em (111), (200) e (220) referentes aos picos de difração em  $2\theta = 37,01^\circ, 43,00^\circ$  e  $62,44^\circ$  são atribuídos a MgO nos quais apresentaram-se picos bem definidos e nenhuma outra fase cristalina, indicando que a formação dos óxidos mistos é MgO cúbico dopado com espécies amorfas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (WANG et al., 2010). Também foram observadas o aparecimento de impureza, através do cloreto.

Figura 18. Difratoograma de raios-X para HDL's com carbonato.



Fonte: DANTAS, 2012.

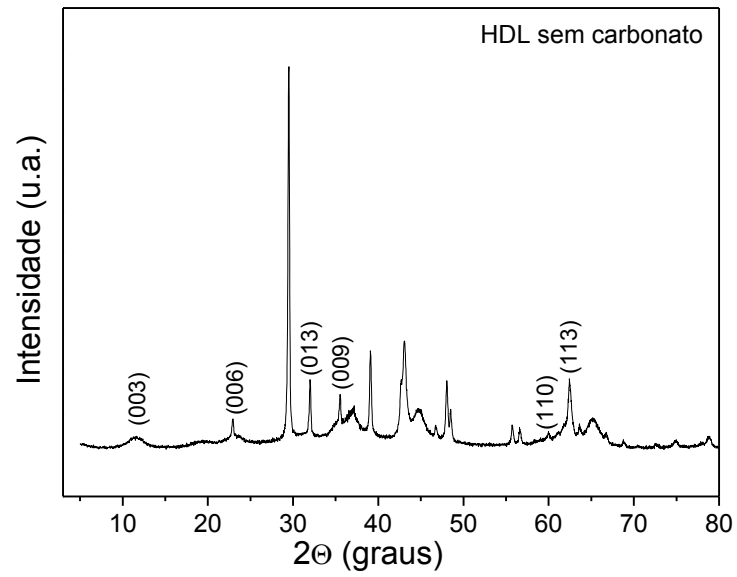
Figura 19. Difratoograma de raios-X para HDL's com carbonato e P123.



Fonte: DANTAS, 2012.

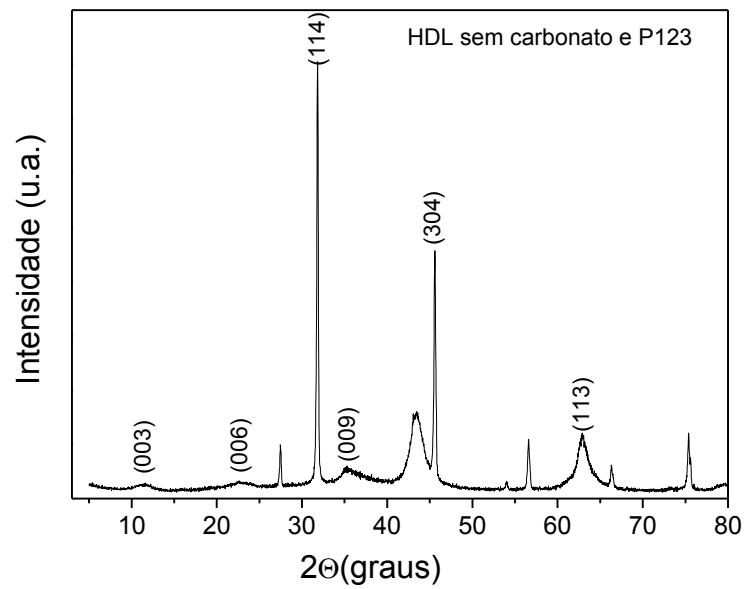
Com relação às amostras onde foi retirado o carbonato da estrutura durante a síntese a Figura 20 mostra que mesmo após a retirada, o material permaneceu com característica lamelar com picos de baixa intensidade nos planos (003), (006) e (009) os quais estão relacionados aos picos em  $2\theta = 11,64^\circ$ ,  $23,42^\circ$  e  $35,44^\circ$ . Houve também a formação de outras fases de óxidos mistos como o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com plano em (013) e (122) e picos de difração em  $2\theta = 31,88^\circ$  e  $34,78^\circ$ . Quando tratada com P123, a amostra apresentou a mesma estrutura lamelar sendo observada na Figura 21 a formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com o maior pico de difração em  $2\theta = 45,81^\circ$ , relativo ao plano de difração em (304) (JCPDS 21-0010) e  $\text{Al}_2\text{H}_6\text{O}_6$  (Gibssita) com pico de difração em  $2\theta = 18,27^\circ$  e plano de difração em (002) (JCPDS 21-0010). Também se observou a formação de impureza, devido a contaminação por cloreto. As características para os espaçamentos basais foram os mesmos encontrados para as amostras com carbonato. A Tabela 3 apresenta os picos reportados na literatura para os HDL.

Figura 20. Difratoograma de raios-X para HDL's sem carbonato.



Fonte: DANTAS, 2012.

Figura 21. Difratoograma de raios-X para HDL's sem carbonato e P123.



Fonte: DANTAS, 2012.

Tabela 3. Picos característicos dos HDL's referentes às amostras.

HDL com carbonato		HDL com carbonato P123		HDL sem carbonato		HDL sem carbonato P123	
2 $\theta$ (°)	hkl	2 $\theta$ (°)	hkl	2 $\theta$ (°)	hkl	2 $\theta$ (°)	hkl
11,64	003	11,71	003	11,65	003	11,49	003
23,42	006	23,58	006	23,42	006	18,27	002
34,88	012	35,60	009	31,88	013	22,90	006
35,44	009	37,01	111	34,78	122	34,74	009
39,44	015	43,00	200	35,44	009	45,81	304
43,03	002	60,94	110	60,76	110	60,45	110
60,76	110	62,32	113	62,11	113	61,79	113
62,11	113	62,44	220	-	-	-	-

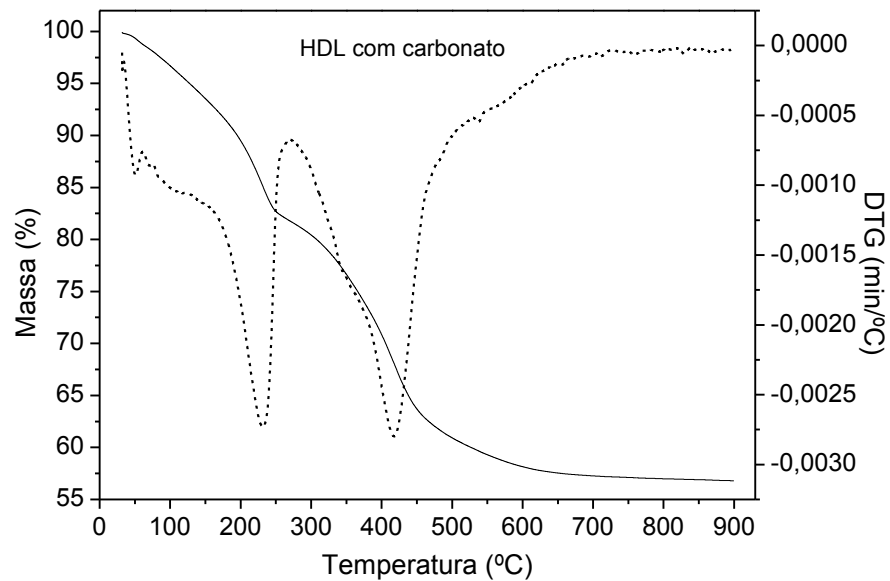
Fonte: DANTAS, 2012.

## 5.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA/DTG)

Para estudar o comportamento térmico dos materiais HDL's foi utilizada a análise termogravimétrica. Esse material é geralmente caracterizado por três perdas de massa: a primeira, que corresponde à perda de água fisissorvida e estrutural, a segunda relacionada à decomposição de parte das hidroxilas e os ânions carbonato e a terceira onde se decompõem o restante das hidroxilas formando um óxido de magnésio e alumínio.

A Figura 22 mostra as curvas termogravimétricas do material contendo carbonato em sua estrutura. Duas perdas de massa são observadas, a primeira com 17,21 % de perda de massa que vai da temperatura ambiente até aproximadamente 250 °C é proveniente a saída da água fisissorvida e estrutural juntamente com parte das hidroxilas e o carbonato intercalado, já a segunda perda de massa de 24,75 % que vai de 250 °C até 630 °C referente à saída das hidroxilas restantes. Após essas perdas a estrutura torna-se um óxido, destruindo assim as fases lamelares.

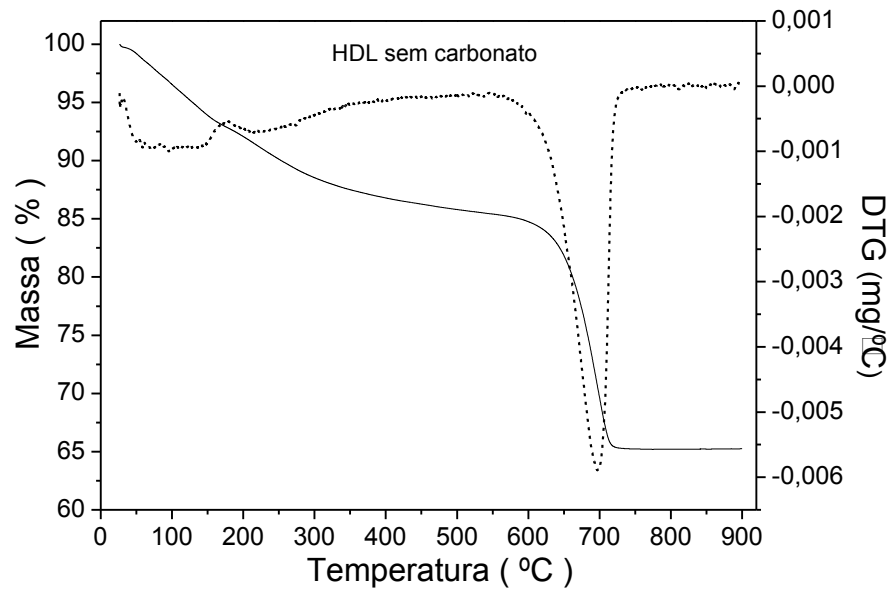
Figura 22. Curvas termogravimétricas dos HDL's com carbonato.



Fonte: DANTAS, 2012.

A análise termogravimétrica dos HDL's sem carbonato está representada na Figura 23. No termograma são observadas duas perdas de massa, a primeira na faixa que vai da temperatura ambiente até cerca de 200 °C tendo-se a perda de aproximadamente 8% referente à água fisissorvida e interlamelar e a segunda perda na faixa de 550 ° a 730 °C correspondente a uma porcentagem de 19,9 % do material, sendo relacionada à decomposição das hidroxilas, já que o material não continha carbonato em sua estrutura.

Figura 23. Curvas termogravimétricas dos HDL's sem carbonato.

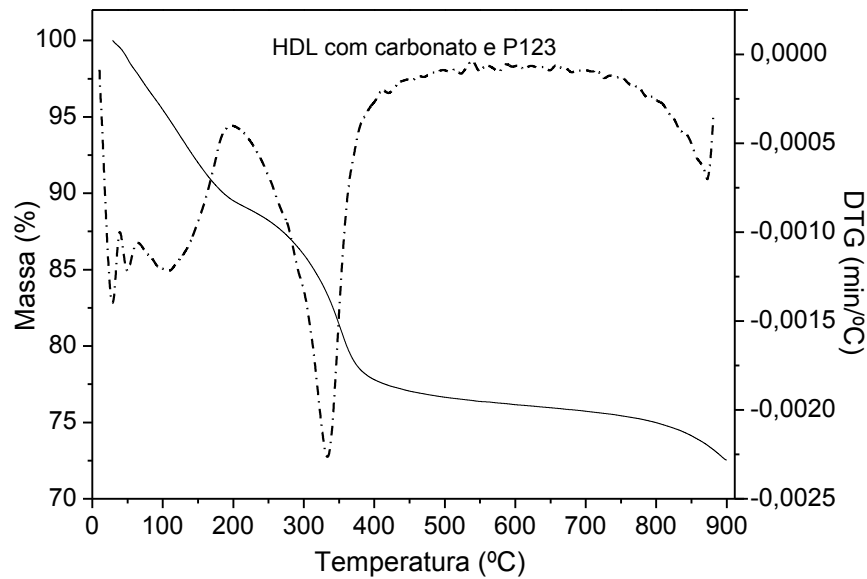


Fonte: DANTAS, 2012.

Para as amostras tratadas com P123 (Figura 24) são evidenciadas três perdas de massa. A primeira começando da temperatura ambiente até 180 °C equivale a aproximadamente 6 % em perda de massa relativas à saída da água fisissorvida e estrutural. A segunda perda de 200 °C até 450 °C é relacionada à saída de carbonato que possivelmente se regenerou quando o material foi exposto ao ar e a parte das hidroxilas, relativa a aproximadamente 11%. E uma terceira perda de 2,8% que vai de 750 a 900 °C devido provavelmente ao restante das hidroxilas formando um óxido de magnésio e alumínio. Esse retardamento na perda de parte das hidroxilas pode ter sido ocasionado pelo tratamento com o template ao qual o material foi submetido



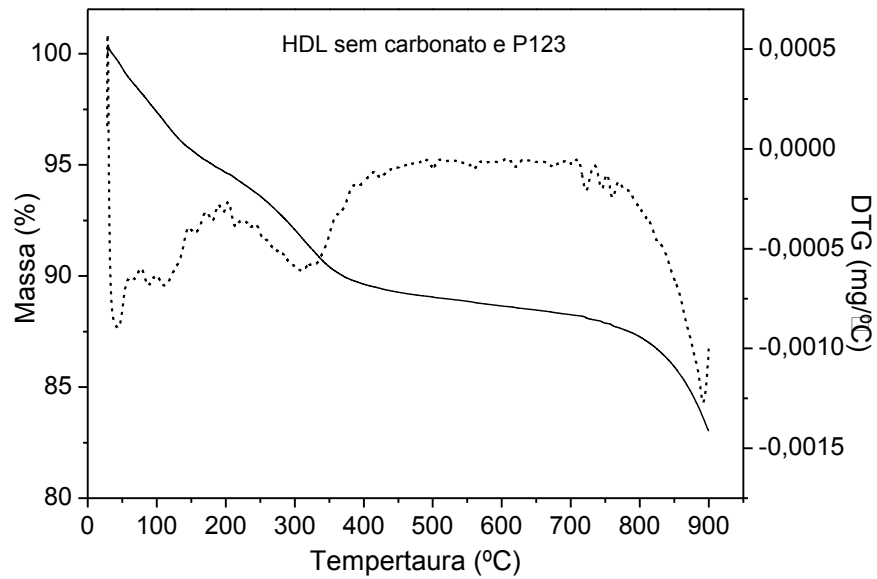
Figura 24. Curvas termogravimétricas dos HDL's com carbonato e P123.



Fonte: DANTAS, 2012.

As curvas termogravimétricas do material após tratamento com P123 estão reportadas na Figura 25 onde se têm três perdas na faixa de 30 °C a 900 °C. A primeira perda com aproximadamente 5% encontra-se na faixa de 31 °C a 197 °C e é relativa à água fisissorvida e a água estrutural. A segunda entre 198 °C a 427 °C com aproximadamente 5% de perda é relacionada à parte das hidroxilas. A terceira e última perda de aproximadamente 11% se dá na faixa de 770 °C a 900 °C tratando-se da perda do restante das hidroxilas. Corroborando com os resultados observados para a amostra com carbonato na estrutura. Na tabela 4 são mostradas as porcentagens de perdas de massa para os materiais.

Figura 25. Curvas termogravimétricas dos HDL's sem carbonato e P123.



Fonte: DANTAS, 2012.

Tabela 4. Porcentagens de perdas de massa para os HDL's.

Amostras	Água Fisissorvida e Interlamelar	Carbonato	Hidroxilas
	25 – 250 °C	200 – 450 °C	250 – 900 °C
HDL com carbonato	17,21 %	17,21 %	24,75 %
HDL com carbonato e P123	6 %	11%	2,8%
HDL sem carbonato	8%	-	19,9 %
HDL sem carbonato e P123	5%	-	16%

Fonte: DANTAS, 2012.

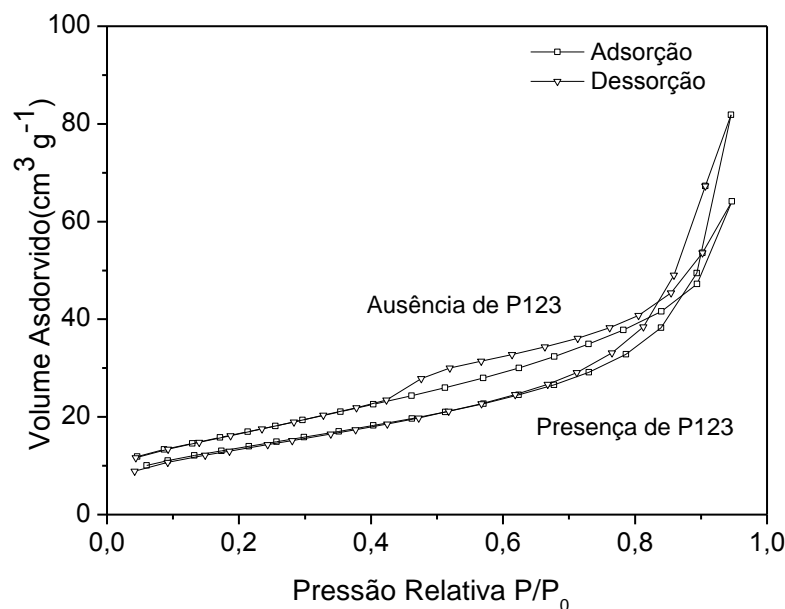
### 5.3 ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N<sub>2</sub>

As propriedades texturais foram caracterizadas através de medidas de adsorção de N<sub>2</sub>. As isotermas de adsorção foram utilizadas para determinar as áreas superficiais totais dos materiais pelo método BET, como também, a distribuição e o volume dos poros pelo método BJH.

As isotermas de adsorção/dessorção dos HDL's com carbonato em sua estrutura tanto na ausência quanto na presença de P123 estão representadas na Figura 25. É mostrada uma isoterma do tipo III, onde caracterizam materiais os quais a interação do adsorbato com a camada adsorvida é maior do que a adsorção com a superfície do adsorvente. Apresentam histerese tipo H3, sendo associada a partículas agregadas em forma de placas, originando poros em fenda.

São mostradas nas isotermas que houve um aumento tanto na área superficial como também no volume e diâmetro de poros para as amostras tratadas com template. Isso pode ser uma evidência de que os poros do material tiveram um alargamento, podendo ser um indicativo de que o tratamento foi eficaz para obter melhores dimensões no material.

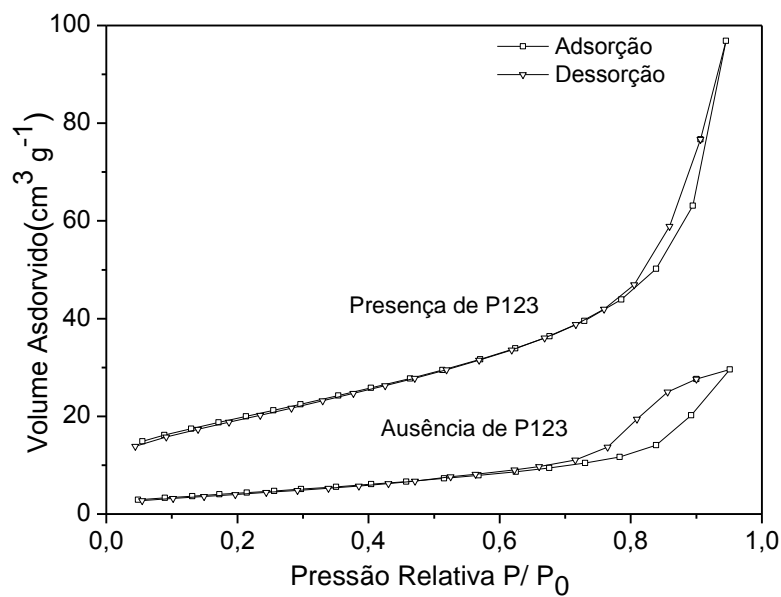
Figura 26. Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> dos HDLs com carbonato e com carbonato e P123.



Fonte: DANTAS, 2012.

Para as amostras sem carbonato as isotermas de adsorção/dessorção são mostradas na Figura 26. Nelas são mostradas as mesmas características das isotermas do material com carbonato, isotermas do tipo III e histereses do tipo H3. Entretanto com relação ao perfil é observado que quando a amostra é tratada com o template a um aumento na área superficial do material, havendo também um pequeno aumento nos resultados do diâmetro de poro.

Figura 27. Isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  dos HDLs sem carbonato e sem carbonato e P123.



Fonte: DANTAS, 2012.

Os resultados de área superficial, volume de poros e diâmetro de poros para as amostras estão representados na Tabela 5.

Tabela 5. Propriedades Texturais dos HDL's.

<b>Amostras</b>	<b>Área Superficial (m<sup>2</sup>. g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Volume de Poros (cm<sup>3</sup>. g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Diâmetro de Poros (nm)</b>
HDL com carbonato	50,1	0,12	1,53
HDL com carbonato e P123	61,1	0,10	1,80
HDL sem carbonato	16,2	0,05	1,53
HDL sem carbonato e P123	70,4	0,13	1,61

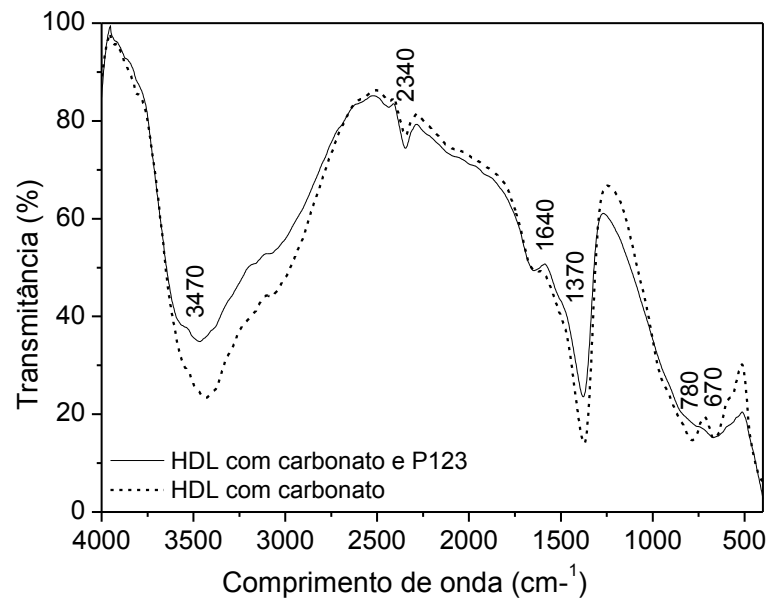
Fonte: DANTAS, 2012.

#### 5.4 ANÁLISES DE INFRAVERMELHO

Os espectros vibracionais do material foram obtidos através das análises de infravermelho. Esta medida de energia absorvida possibilita a caracterização dos materiais sintetizados, identificando os principais grupos funcionais existentes.

Na Figura 27 são mostrados os espectros de FTIR para as amostras com carbonato e com carbonato e P123. Nos espectros para as duas amostras são observados uma banda larga e intensa próximo a 3470 cm<sup>-1</sup> correspondente a banda de deformação das hidroxilas e água de hidratação. A banda em 2340 cm<sup>-1</sup> é atribuída provavelmente ao CO<sub>2</sub> atmosférico. A banda com baixa intensidade em 1640 cm<sup>-1</sup> é referente á água interlamelar. O pico em 1370 cm<sup>-1</sup> se dá devido ao estiramento vibracional ao ânion carbonato. As vibrações em 780 e 670 cm<sup>-1</sup> são atribuídas aos óxidos dos metais (Mg-O e Al-O), já que bandas entre 650-850 cm<sup>-1</sup> são atribuídas principalmente a vibração desses óxidos (DÁVILA et al., 2008).

Figura 28. Espectros de FTIR dos HDL's com carbonato e com carbonato e P123.



Fonte: DANTAS, 2012.

Nos espectros para as amostras de HDL sem carbonato e sem carbonato e P123 (Figura 28) observa-se que as bandas praticamente foram iguais às encontradas nas amostras com carbonato. A banda de vibração em  $3470\text{ cm}^{-1}$  equivalente às hidroxilas e a água de hidratação. A vibração em  $2360\text{ cm}^{-1}$  corresponde provavelmente ao  $\text{CO}_2$  da atmosfera. A banda em  $1645\text{ cm}^{-1}$  está relacionada à água interlamelar. Os picos em  $1370$  e  $1400$  são referentes ao ânion carbonato, isso porque durante a preparação do material é difícil evitar a contaminação com  $\text{CO}_2$  atmosférico, havendo assim uma interação entre o  $\text{CO}_3^{2-}$  e o  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  (YANG et al. 2002). Abaixo é mostrada a reação de reconstituição do carbonato. Os estiramentos em  $650$  e  $840\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos as vibrações dos  $\text{Mg-O}$  e  $\text{Al-O}$ .

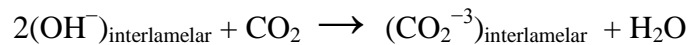
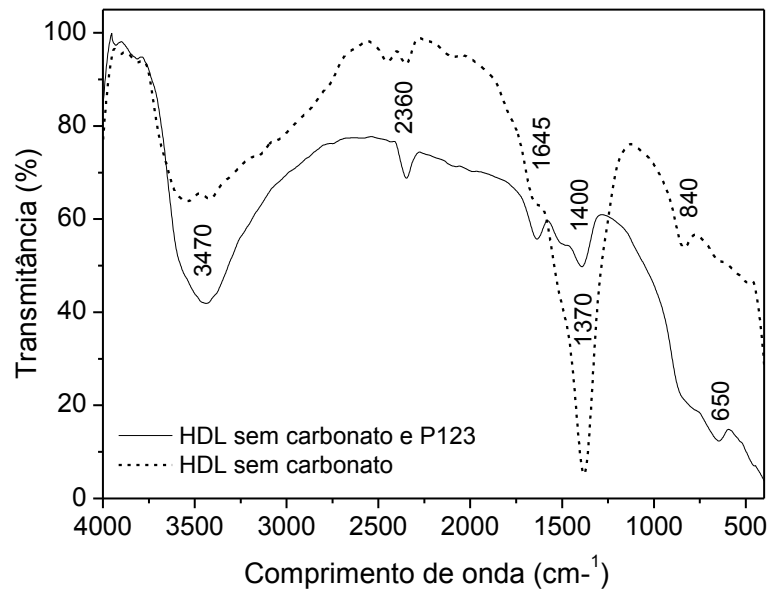


Figura 29. Espectros de FTIR dos HDL's sem carbonato e sem carbonato e P123.

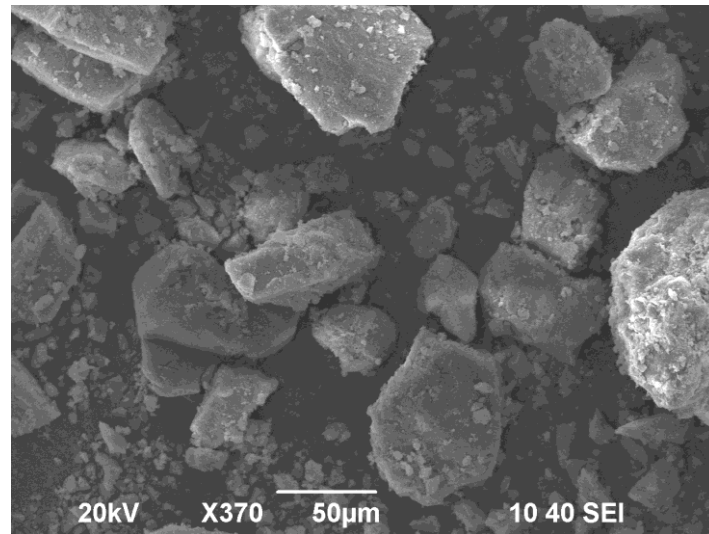


Fonte: DANTAS, 2012.

## 5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA E VARREDURA COM DETECTOR DE ENERGIA DISPERSIVA

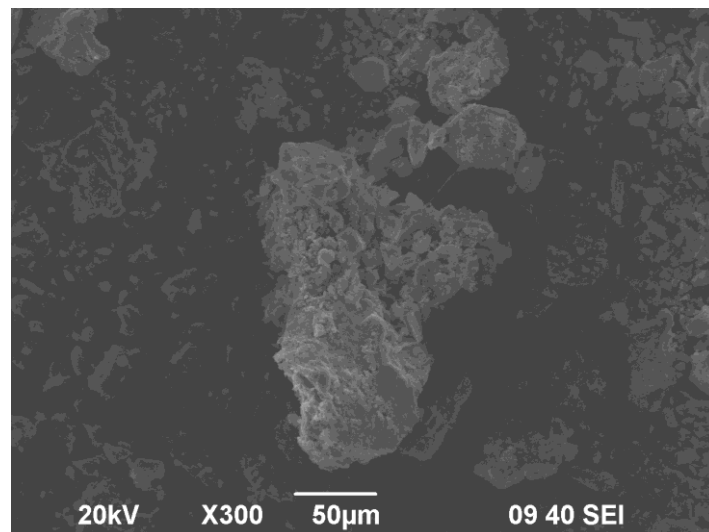
As análises de MEV foram realizadas com o objetivo de examinar a morfologia e juntamente com o Detector de Energia Dispersiva quantificar os elementos presentes no material. As micrografias da Figura 29 mostra a morfologia das amostras com carbonato e com carbonato e P123. As Figuras indicam partículas com superfícies irregulares, formas não bem definidas, como também, agregados de partículas com diferentes tamanhos e morfologia. Nota-se que a forma plana das partículas é consistente com a estrutura lamelar. Pode ser visto que todos os tamanhos de partículas de HDL's e as laminas de HDL's são empilhadas como folhas perpendiculares sobre a superfície (WANG et al., 2010).

Figura 30. Micrografia MEV dos óxidos mistos MgAl a 370X da amostra com carbonato.



Fonte: DANTAS, 2012.

Figura 31. Micrografia MEV dos óxidos mistos MgAl a 300X da amostra com carbonato e P123.

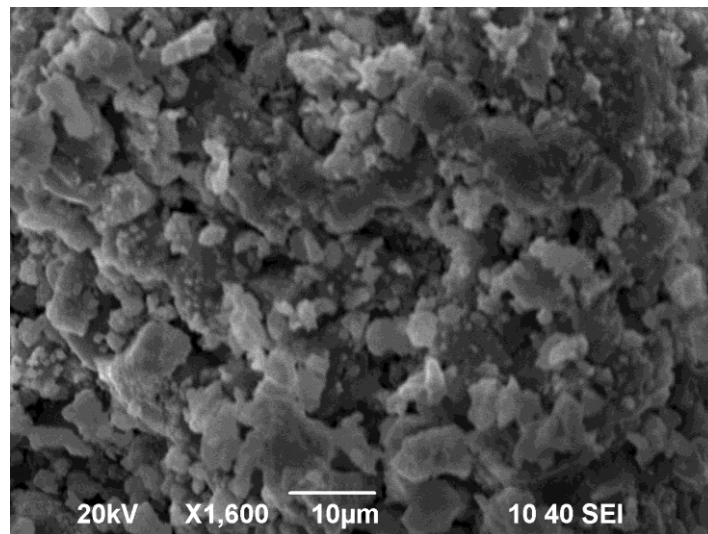


Fonte: DANTAS, 2012.

A Figura 30 mostra resultados da morfologia estrutural para as amostras sem carbonato e com carbonato e P123. As micrografias indicam que mesmo quando retirado o carbonato durante a síntese as amostras apresentaram uma diminuição no tamanho das partículas e morfologia, mas a irregularidade na superfície e as formas não bem definidas permanecem.

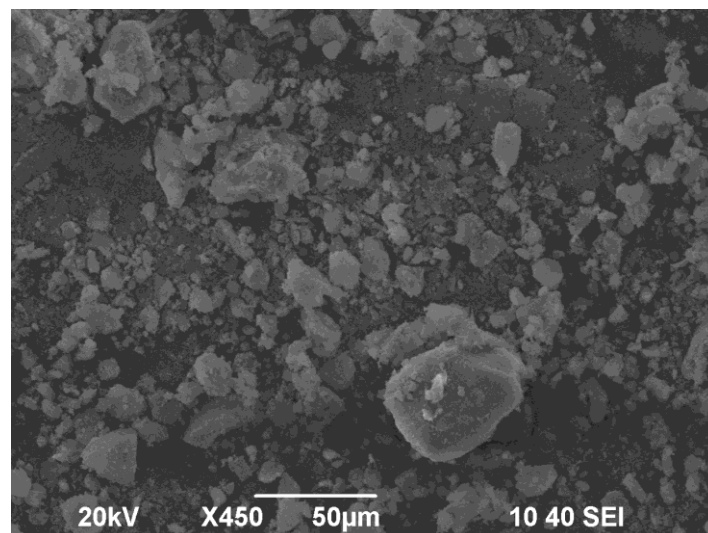


Figura 32. Micrografia MEV dos óxidos mistos MgAl a 1600X da amostra sem carbonato.



Fonte: DANTAS, 2012.

Figura 33. Micrografia MEV dos óxidos mistos MgAl a 450X da amostra sem carbonato e P123.



Fonte: DANTAS, 2012.

A Tabela 6 mostra os componentes elementares das amostras. A análise mostra as composições semi-quantitativa dos materiais. A partir dos percentuais de massa de cada elemento presente nos materiais podemos prever a fórmula mínima.

Onde,

$x = \% \text{ massa do Mg} / M \text{ do Mg};$

$y = \% \text{ massa do Al} / M \text{ do Al.}$

$M = \text{massa atômica de 1 mol de átomos}$

A fórmula mínima para os HDL's são equivalentes as seguintes fórmulas:  $\text{Mg}_{0,70}\text{Al}_{0,40}$  com razão de  $\text{Mg/Al} = 1,75$ , para HDL's com carbonato;  $\text{Mg}_{0,64}\text{Al}_{0,50}$  com razão  $\text{Mg/Al} = 1,28$ , HDL's com carbonato e P123;  $\text{Mg}_{0,72}\text{Al}_{0,53}$  com razão  $\text{Mg/Al} = 1,36$ , HDL's sem carbonato e  $\text{Mg}_{0,46}\text{Al}_{0,21}$  com razão  $\text{Mg/Al} = 2$ , HDL's sem carbonato e P123 (Tabela 5.4). Os valores numéricos das fórmulas mínimas são referentes aos números de moles de cada elemento presente nos materiais. Observa-se que com relação a razão utilizada na síntese que foi de  $\text{Mg/Al} = 2$ , as razões encontradas foram menores, evidenciando possivelmente que parte do Mg não participou da estrutura. A última amostra apresentou a real razão esperada. O aparecimento do Cl na composição do material corrobora com os resultados encontrados nos difratogramas de raio-X, devido a contaminação por cloreto encontradas no material.

Em todas as amostras as maiores porcentagens de elementos estão relacionadas ao oxigênio, já que utilizando esta técnica o elemento apresenta baixa energia fazendo com que haja uma maior facilidade de escapar de regiões bem superficiais. Isso pode ser um dos fatores responsáveis pelo aumento na proporção desse elemento no material.

Tabela 6. Componentes Elementares das amostras.

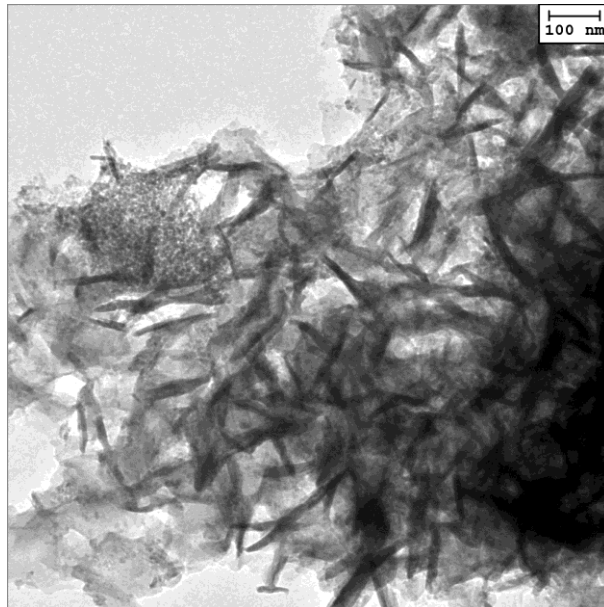
Amostras	Composição Química (%)						Mg/Al = 2
	C	O	Na	Mg	Al	Cl	Razões Molares
HDL com carbonato	27,09	54,62	-	16,90	10,40	-	Mg/Al = 1,75
HDL com carbonato e P123	27,05	50,08	2,27	15,52	12,40	4,81	Mg/Al = 1,28
HDL sem carbonato	-	50,68	17,32	17,71	14,28	-	Mg/Al = 1,36
HDL sem carbonato e P123	31,36	34,07	3,31	11,19	5,83	5,96	Mg/Al = 2

Fonte: DANTAS, 2012.

## 5.6 MICROSCOPIAS ELETRÔNICAS DE TRANSMISSÃO

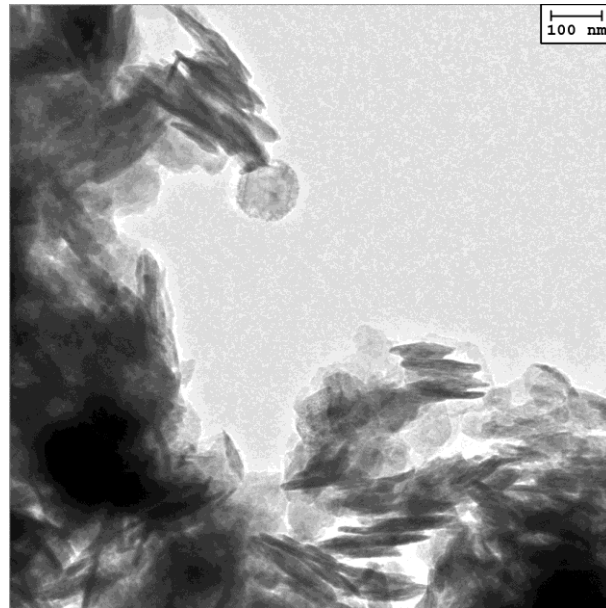
Foi realizada esta técnica para investigar a morfologia do material antes e após o tratamento. Na Figura 33 observa-se que as amostras de HDL's formam partículas agregadas formando lâminas não empilhadas. O material aparece como grãos e distribuições irregulares, como também folhas com formas arredondadas. A estrutura desordenada dos óxidos é claramente evidente a partir da HRTEM (BENITO et al., 2010). Quando os materiais são tratados termicamente perdem a cristalinidade (BÉRES et al., 1999), havendo assim, um colapso na estrutura, podendo ser uma das explicações para a diminuição da intensidade do pico em d003.

Figura 34. MET das amostras com carbonato.



Fonte: DANTAS, 2012.

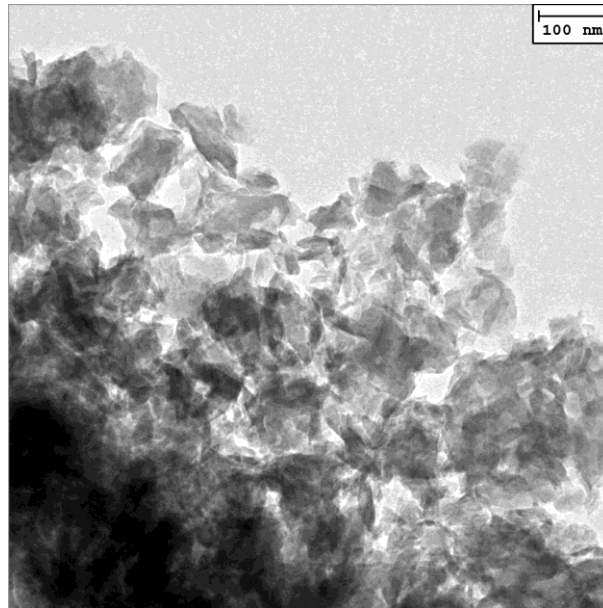
Figura 35. MET das amostras com carbonato e P123.



Fonte: DANTAS, 2012.

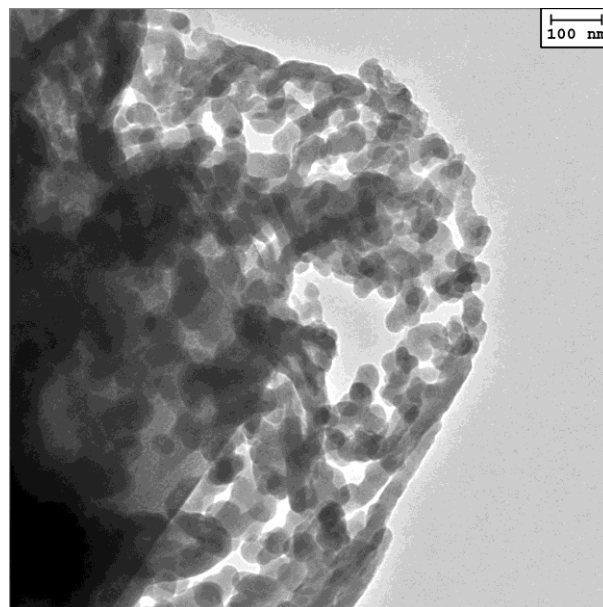
A amostra sem carbonato apresentou as mesmas características com relação às amostras com carbonato. Através da Figura 35, observou-se que as características microestruturais foram iguais para os dois materiais. Com relação à amostra sem carbonato a qual foi tratada com P123, são mostradas partículas com formas arredondadas e mais organizadas, não apresentando colapso na estrutura. As partículas formadas mostraram diâmetro de aproximadamente 78 nm formadas aleatoriamente.

Figura 36. MET das amostras sem carbonato.



Fonte: DANTAS, 2012.

Figura 37. MET das amostras sem carbonato e P123.



Fonte: DANTAS, 2012.

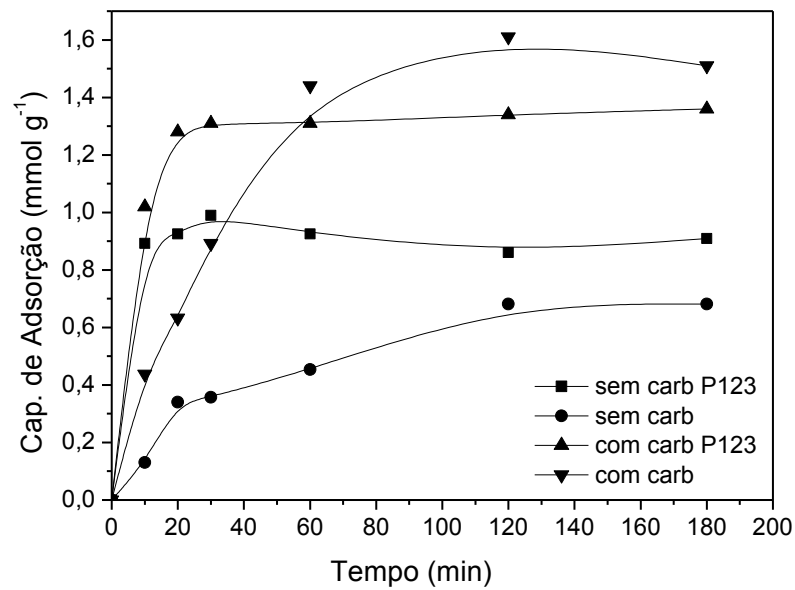
## 5.7 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

Os testes de adsorção de CO<sub>2</sub> foram realizados para avaliar a capacidade de adsorção do material. Na Figura 37 é mostrada o gráfico da capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> durante 3 horas de teste, onde foi alcançado o equilíbrio. Para as amostras de HDL com carbonato e carbonato e P123 as capacidades de adsorção foram as maiores, diferentemente, as amostras de HDL sem carbonato e sem carbonato e P123 apresentaram as menores capacidades de adsorção.

Comparando as amostras, o HDL com carbonato mostrou uma boa interação com o CO<sub>2</sub> e uma adsorção de 1,51 mmol.g<sup>-1</sup> no equilíbrio. Já para o HDL que passou pelo tratamento com o P123, a quantidade de CO<sub>2</sub> adsorvido no equilíbrio foi de 1,36 mmol.g<sup>-1</sup>. Para os HDL's sem carbonato, a capacidade de adsorção foi de 0,909 mmol.g<sup>-1</sup>, enquanto que para a amostra sem carbonato tratada com template a capacidade foi de 0,681 mmol.g<sup>-1</sup>.

As diferenças na capacidade de adsorção podem ter sido causadas por alterações químicas na superfície do material, podendo ter ocorrido quando se tratou o material com o P123. A capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> também pode ser influenciada pelos parâmetros de síntese utilizados durante a preparação do material. Entre os vários parâmetros de síntese, razão molar dos cátions, o modo de adição de precursores de magnésio e alumínio, temperatura de adição, agitação e secagem desempenham um papel importante nas características estruturais e texturais o material estrutural e textural, que influência ainda mais a adsorção.

Figura 38. Capacidade de Adsorção dos HDL's.



Fonte: DANTAS, 2012.

A capacidade de adsorção foi calculada com base nas seguintes fórmulas:

$$\Delta m = n \cdot MM_{(CO_2)} \text{ e } Cap.Ads. = n / m_{(ads)}$$

Onde:

$\Delta m$  = variação de massa (%) obtida na pesagem da amostra;

$n$  = número de *mols* de gás carbônico adsorvido;

$MM$  = massa molar do gás carbônico;

Cap.Ads. = capacidade de adsorção da amostra ou adsorvente;

$m$  = massa do adsorvente inicial ou sem gás adsorvido (puro).

Na Tabela 7 é mostrada a correlação das propriedades texturais e da capacidade de adsorção dos materiais.

Tabela 7. Correlação das propriedades texturais e da capacidade de adsorção dos materiais.

<b>Amostras</b>	<b>Cap. de Adsorção (mmol. g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Área Superficial (m<sup>2</sup>. g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Volume de Poros (cm<sup>3</sup>. g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Diâmetro de Poros (nm)</b>
HDL com carbonato	1,51	50,1	0,12	1,53
HDL com carbonato e P123	1,36	61,1	0,10	1,80
HDL sem carbonato	0,91	16,2	0,05	1,53
HDL sem carbonato e P123	0,68	70,4	0,13	1,61

Fonte: DANTAS, 2012.

## 5.8 ESTUDO CINÉTICO

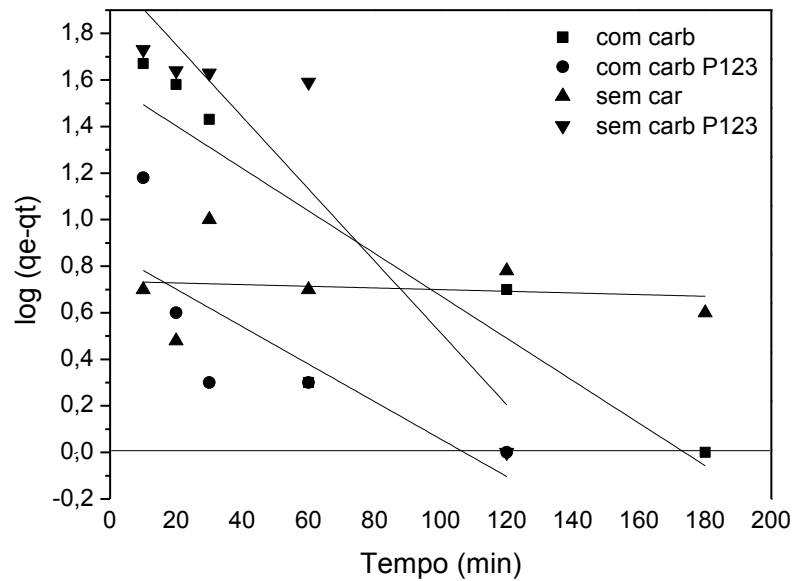
Para avaliar a velocidade de adsorção e a quantidade de CO<sub>2</sub> adsorvido foram feitas equações cinéticas de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para as quatro amostras.

A equação cinética da pseudoprimeira ordem é largamente utilizada para prever a cinética de adsorção. A velocidade de adsorção pode ser determinada por uma expressão de velocidade de pseudoprimeira ordem dada por Lagergren para a capacidade de adsorção do sólido. Lagergren assumiu que a velocidade de remoção do adsorbato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos de sólido. A avaliação quantitativa dos modelos foi realizada através dos coeficientes de comparação ( $R^2$ ) e da comparação entre os  $q_e$  calculados com os  $q_e$  experimentais para os dois modelos (LAGERGREN, 1989; HO, 2004).

Nos resultados obtidos observa-se na Figura 38 que o processo de adsorção não se enquadrou ao mecanismo de pseudoprimeira ordem. Os gráficos mostram que praticamente todos os pontos caíram fora da linearização da reta. Isso proporciona valores  $R^2$  baixos, ou mesmo fora dos padrões. Para três das amostras os valores de  $q_e$  calculados foram menores do que o  $q_e$  experimental. A amostra que apresentou um valor maior de  $q_e$  calculado, não obteve um valor de  $R^2$  coerente.



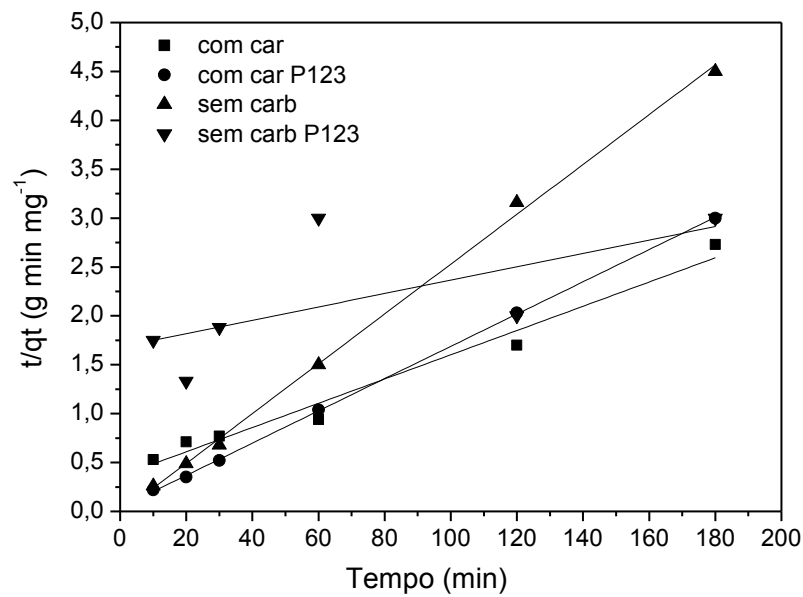
Figura 39. Gráfico da pseudoprimeira ordem para as amostras de HDL's.



Fonte: DANTAS, 2012.

Já para o mecanismo de pseudossegunda ordem os processos de adsorção mostraram resultados com maior coerência tanto para os valores de coeficiente de comparação  $R^2$ , quanto para as quantidades adsorvidas no equilíbrio ( $q_e$ ) (HO, 2001). A Figura 39 mostra os gráficos aplicados à adsorção de pseudossegunda ordem. A Tabela 8. Apresenta os parâmetros cinéticos para as amostras de HDL's.

Figura 40. Gráfico da pseudossegrunda ordem para as amostras de HDL's.



Fonte: DANTAS, 2012.

Para três das amostras observa-se que houve uma boa linearidade dos gráficos e apresentaram valores de R satisfatórios. A velocidade da reação da adsorção é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio. Quando os valores das quantidades adsorvidas calculadas são maiores do que as experimentais, as constantes de velocidades apresentarão valores baixos, proporcionando assim resultados positivos para o modelo. Estes valores para as capacidades de adsorção estão de acordo com dados da literatura, tanto para materiais do tipo hidrotalcita, como também, matérias microporosos como a zeólitas e mesoporosos como SBA-15 e MCM-41, relatados na Tabela 9.

Tabela 8. Parâmetros cinéticos para as amostras de HDL's.

<b>Pseudo- 1ª ordem</b>					
<b>Amostras</b>	<b><math>k_1 \times 10^{-2}</math> (<math>\text{min}^{-1}</math>)</b>	<b><math>qe_{\text{calc.}}</math> (<math>\text{mg/g}</math>)</b>	<b><math>qe_{\text{exp.}}</math> (<math>\text{mg/g}</math>)</b>	<b><math>R_1^2</math></b>	
<b>Com carb</b>	2,1	39	66	0,399	
<b>Com carb P123</b>	1,8	8	60	0,518	
<b>Sem carb</b>	0,082	5	40	n.d.	
<b>Sem carb P123</b>	3,7	115	59	0,819	
<b>Pseudo- 2ª ordem</b>					
<b>Amostras</b>	<b><math>k_2 \times 10^{-2}</math> (<math>\text{g/mg min}</math>)</b>	<b>h (<math>\text{mg/g min}</math>)</b>	<b><math>qe_{\text{calc.}}</math> (<math>\text{mg.g}^{-1}</math>)</b>	<b><math>qe_{\text{exp.}}</math> (<math>\text{mg.g}^{-1}</math>)</b>	<b><math>R_2^2</math></b>
<b>Com carb</b>	0,042	2,8	81	66	0,971
<b>Com carb P123</b>	0,7	26,1	61	60	0,999
<b>Sem carb</b>	-3,6	54,8	39	40	0,997
<b>Sem carb P123</b>	0,0028	0,60	146	59	n.d.

Fonte: DANTAS, 2012.

Tabela 9. Valores da capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> de alguns adsorventes encontrados na literatura.

<b>Adsorventes</b>	<b>Capacidade de Adsorção (<math>\text{mmol.g}^{-1}</math>)</b>	<b>Referências</b>
Zeólita 13X	0,09	HARLICK e SAYARI, 2006.
MCM-41	0,50	BELMABKHOUT et al, 2009.
SBA-15	0,44	SANZ et al, 2012.
HDL	1,56	Este trabalho.

Fonte: DANTAS, 2012.

## 6 CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos e das técnicas físico-químicas utilizadas para a caracterização da estrutura do material, bem como, os ensaios de adsorção e os estudos cinéticos, conclui-se que:

- Os resultados obtidos mostraram que os HDL's sintetizados pelo método de coprecipitação a pH constante apresentou uma boa cristalinidade, como também valores de espaçamento basal e áreas superficiais similares aos encontrados na literatura. A retirada do carbonato durante a síntese mostrou-se eficiente, não afetando a estrutura do material, sendo uma rota alternativa para sínteses de HDL's.
- Para os HDL's os quais foram submetidos ao tratamento pós-síntese utilizando o copolímero tribloco P123 verificou-se que houve um pequeno aumento na área superficial. O tratamento influenciou os testes de adsorção do CO<sub>2</sub>.
- Os padrões de DRX para as amostras apresentaram os picos característicos dos HDL's nos planos de difração em: (003), (006), (009) indicativos de formação de estrutura cristalina lamelar com simetria romboédrica (3R). Os planos cristalinos em (110) e (113) revelando uma boa dispersão dos íons metálicos na camada de hidróxidos. Os materiais apresentaram formação de outras fases. A intensidade dos picos de difração em (003) foi menor para as amostras sem carbonato e as amostras que foram tratadas com o copolímero.
- Para as análises termogravimétricas (TGA/DTG) dos materiais, as curvas indicam perdas de massa características, sendo a primeira referente à saída de água fisissorvida e interlamelar, a segunda relacionada à decomposição das hidroxilas. Quando o material apresenta carbonato na estrutura, a decomposição das hidroxilas se dá juntamente com o carbonato intercalado.
- Os materiais para a análise de adsorção de N<sub>2</sub> apresentaram isotermas do tipo III e histereses tipo H3. As isotermas mostraram um pequeno aumento na área superficial, no volume e diâmetro de poros para as amostras tratadas com template. Isso pode ser uma evidência de que os poros do material tiveram um alargamento, podendo ser um indicativo de que o tratamento foi eficaz para se obter melhores dimensões no material.

- O espectro de infravermelho mostrou as possíveis bandas de vibração dos materiais, indicando os grupos funcionais presentes na estrutura. A análise mostrou as bandas relacionadas às hidroxilas, ao carbonato, a água estrutural e aos óxidos presentes na estrutura dos materiais.
- As micrografias eletrônicas de varredura apresentaram partículas com superfícies irregulares, formas não bem definidas e agregados de partículas com diferentes tamanhos e morfologia. A forma plana das partículas é consistente com a estrutura lamelar.
- A técnica de microanálise de raios-X (EDX) determinou a composição química elementar dos materiais. Através deste método, obtiveram-se as fórmulas mínimas dos materiais, HDL's com carbonato e com carbonato e P123 e para os HDL's sem carbonato e sem carbonato e P123:  $Mg_{0,70}Al_{0,40}$ ,  $Mg_{0,64}Al_{0,50}$ ,  $Mg_{0,72}Al_{0,53}$  e  $Mg_{0,46}Al_{0,21}$ , respectivamente.
- A investigação da morfologia dos materiais através da microscopia eletrônica de transmissão apresentaram partículas agregadas formando lâminas não empilhadas. O material aparece como grãos irregulares, distribuição irregular e folhas com formas arredondadas. Quando os materiais são tratados termicamente perdem a cristalinidade, sendo uma evidência do colapso da estrutura.
- Através da adsorção de  $CO_2$  estudou a capacidade de adsorção dos materiais em relação ao tempo de contato entre o gás e o adsorvente, mostrando bons resultados para esta aplicação. Os materiais contendo carbonato apresentaram melhores capacidades de adsorção. Com base nos resultados obtidos a capacidade foi calculada, sendo os resultados os seguintes:  $1,51 \text{ mmol.g}^{-1}$  (HDL's com carbonato),  $1,36 \text{ mmol.g}^{-1}$  (HDL's com carbonato e P123),  $0,909 \text{ mmol.g}^{-1}$  (HDL's sem carbonato) e  $0,681 \text{ mmol.g}^{-1}$  (HDL's sem carbonato e P123).
- As amostras que apresentaram maiores áreas texturais, obtiveram menores capacidades de adsorção de  $CO_2$ . Isso pode ser causado por alterações químicas na superfície do material, provavelmente devido ao tratamento com o copolímero P123. Os parâmetros de síntese como a razão molar dos cátions, o modo de adição de precursores de magnésio e alumínio, temperatura de adição, agitação e secagem desempenham um papel importante nas características estruturais e texturais, também podem ser fatores que influenciam nesta capacidade.

- Os estudos cinéticos de adsorção foram realizados através do método de Lagergren para a pseudoprimeira ordem e a pseudossegunda ordem. O modelo que se enquadrou melhor mostrando resultados satisfatórios foi o de pseudossegunda ordem, dando valores de coeficientes de comparação ( $R^2$ ) elevados e as quantidades calculadas de  $\text{CO}_2$  adsorvidas maiores que as quantidades experimentais.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar a introdução de metais na estrutura do HDL no intuito de melhorar seu potencial como adsorvente no processo de adsorção de CO<sub>2</sub>.
- Impregnar vários tipos de aminas aos materiais para avaliar se há aumento na capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>.
- Variar outros parâmetros durante os ensaios de adsorção de CO<sub>2</sub>.
- Aplicar outros modelos cinéticos para o estudo de adsorção.
- Testar outros tipos de gases provenientes das atividades petrolíferas.

## REFERÊNCIAS

ALLMANN, R. Crystal structure of pyroaurite **Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Chystal Chemistry**, v 24, p 972-977, 1968. Disponível em: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0567740868003511>. Acesso em: 22 Maio. 2012.

ALVES, A.A. **Hidróxidos Duplo Lamelares aplicados a obtenção de biodiesel**. 110p Dissertação (Mestrado em Química). Centro de Ciências Exatas e da Terra. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

AMBROGI, V., et al. Intercalation compounds of hydrotalcite-like anionic clays with antiinflammatory agents--I. Intercalation and in vitro release of ibuprofen. **International journal of pharmaceutics**, v. 220, n. 1-2, p. 23-32, 2001. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11376964>. Acesso em: 22 Maio. 2012.

ANALYSIS, E. T. CO<sub>2</sub> Capture and storage. Disponível em: [http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2008/CCS\\_2008.pdf](http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2008/CCS_2008.pdf). Acesso em: 22 Maio 2012.

ARAMENDÍA, M. A., et al. Thermal decomposition of Mg/Al and Mg/Ga layered-double hydroxides: a spectroscopic study. **Journal of Materials Chemistry**, v. 9, n. 7, p. 1603-1607, 1999. Disponível em: [pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1999/jm/a900535h](http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1999/jm/a900535h). Acesso em: 05 Jul. 2012.

BAKER, R. W.; LOKHANDWALA, K. Natural Gas Processing with Membranes: An Overview. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 7, p. 2109-2121, 2008. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie071083w>>. Acesso em: 24 Maio. 2012 .

BARBOSA, B. N. **Síntese, caracterização e aplicação de MCM-41 funcionalizado com diisopropilamina no processo de adsorção do dióxido de carbono**. 104p. Dissertação (Mestrado em Química). Centro de Ciências Exatas e da Terra. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

BARBOSA, R., et al. Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila entonita nacional ( Effect of quaternary ammonium salts on the organophilization of national bentonite clay). **Cerâmica**, v. 52, p. 264-268, 2006. Disponível em: [scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0366-69132006000400009](http://scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132006000400009). Acesso em: 24 Maio. 2012 .

BELLOTTO, M., et al. Hydrotalcite Decomposition Mechanism: A Clue to the Structure and Reactivity of Spinel-like Mixed Oxides. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 20, p. 8535-8542, 1996. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp960040i>. Acesso em: 05 Jul. 2012.

BENITO, P., et al. Production of carbon nanotubes from methane use of Co-Zn-Al catalysts prepared by microwave-assisted synthesis. **Chemical Engineering Journal**, v. 149, n. 1-3, p. 455-462, 2009. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894709001338>. Acesso em: 03 Jun. 2012.



BENSON, S. M.; ORR, F. M. Carbon Dioxide Capture and Storage, v. 33, p. 303-306, 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1557/mrs2008.63>. Acesso em: 30 Maio. 2012.

BERNAL, M. P., et al. Separation of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixtures using MFI-type zeolite membranes. **AIChE Journal**, v. 50, n. 1, p. 127-135, 2004. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/aic.10012>>. Acesso em: 05 Jul. 2012.

BISH, D. L. **Bull. Minéral**, v 103, p. 170, 1980. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40421998000300011>. Acesso em: 30 Maio. 2012.

BOEHM, H. P.; STEINLE, J.; VIEWEGE, C. **Angew. Chem. Int. Ed**, v. 16, p. 265, 1977. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.197702651>. Acesso em: 05 Jul. 2012.

CALDEIRA, V. P. S. **Avaliação da síntese e caracterização de zeólita ZSM-5 ausente de direcionador orgânico estrutural**. 87p. Dissertação (Mestrado em Química). Centro de Ciências Exatas e da Terra. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

CARDOSO, L. P. **Estudo da remoção de compostos orgânicos derivados da produção de poliéster presentes em efluentes industriais, por meio de sorção em hidróxidos duplos lamelares do sistema Mg-Al-CO<sub>3</sub>**. 87p. Dissertação (Mestrado em Química). Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto. Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2002.

CARJA, G.; CHIRIAC, H.; LUPU, N. New magnetic organic–inorganic composites based on hydrotalcite-like anionic clays for drug delivery. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 311, n. 1, p. 26-30, 2007. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304885306025030>. Acesso em: 30 Jun. 2012.

CHEN, Y. Z.; HWANG, C. M.; LIAW, C. W. One-step synthesis of methyl isobutyl ketone from acetone with calcined Mg/Al hydrotalcite-supported palladium or nickel catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 169, p. 207-214, 1998. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00019-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00019-2). Acesso em: 05 Jul. 2012.

CANEVAROLO Jr, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artiber, 2004.

CAVANI, F.; TRIFIRÓ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, p. 173-301, 1991. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K). Acesso em: 21 Jun. 2012.

CREPALDI, E. L.; PAVAN, P. C.; VALIM, J. B. A new method of intercalation by anion exchange in layered double hydroxides. **Chemical Communications**, n. 2, p. 155-156, 1999. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=a808567f>. Acesso em: 05 Jul. 2012.

CREPALDI, E. L.; PAVAN, P. C.; VALIM, J. B. Anion exchange in layered double hydroxides by surfactant salt formation. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, n. 6, p.

1337-1343, 2000a. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=a909436i>. Acesso em: 18 Jun. 2012.

CREPALDI, E.L. E VALIM, J.B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, n. 3, 1998. Disponível em: [scielo.br/pdf/qn/v21n3/3279.pdf](http://scielo.br/pdf/qn/v21n3/3279.pdf). Acesso em: 03 Jun. 2012.

**CO<sub>2</sub> Capture and Storage in Geological Formations**: zero emissions technologies for fossil fuels. França, Disponível em: [iea.org/ciab/papers/co2\\_background.pdf](http://iea.org/ciab/papers/co2_background.pdf). Acesso em: 05 Jul 2012.

CRITTENDEN, B.; THOMAS, W. J. **Adsorption Technology & Design**. Butterworth: Heinemann, 1998.

DANTAS, T.C.M. **Arquivos de imagens referentes ao trabalho intitulado como Hidróxidos Duplos Lamelares de Magnésio e Alumínio modificados com carbonato e P123 para a Adsorção de Dióxido de Carbono**. 104p. Dissertação (Mestrado em Química). Centro de Ciências Exatas e da Terra. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

DEL ARCO, M.; GUTIERREZ, S.; MARTIN, C.; RIVES, V.; ROCHA, J. Effect of the Mg:Al Ratio on Borate (or Silicate)/Nitrate Exchange in Hydrotalcite. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 151, n. 2, p. 272-280, 2000. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022459600986535>. Acesso em: 30 Jun. 2012.

DEL ARCO, M.; FERNANDEZ, A.; MARTIN, C.; RIVES, V. Intercalation of mefenamic and meclofenamic acid anions in hydrotalcite-like matrixes. **Applied Clay Science**, v. 36, n. 1-3, p. 133-140, 2007. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131706001529>. Acesso em: 6 Jul. 2012.

DE PAULA, C.C., et al. Organic bilayers intercalated in Zinc (II) – Chromium (III) layered double hydroxides. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**. v 356, p 1, 327-335, 2001. Disponível em: <http://doi/pdf/10.1080/10587250108023712>. Acesso em: 17 Jul. 2012.

DE ROY, A.; FORANO, C.; BESSE, J. P. Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v 202, p 127, 1991. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40421998000300011](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40421998000300011). Acesso em: 30 Jun. 2012.

DING, Y.; ALPAY, E. Equilibria and kinetics of CO<sub>2</sub> adsorption on hydrotalcite adsorbent. **Chemical Engineering Science**, v. 55, n. 17, p. 3461-3474, 2000. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250999005965>. Acesso em: 05 Jul. 2012.

DING, Y.; ALPAY, E. High temperature recovery of CO<sub>2</sub> from flue gases using hydrotalcite adsorbent. **Trans IChemE**, v. 79, 2001. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1205/095758201531130>. Acesso em: 25 Jul. 2012.

DING, Y.; ALPAY, E. Adsorption-enhanced steam–methane reforming. **Chemical Engineering Science**, v. 55, n. 18, p. 3929-3940, 2000. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250999005977>. Acesso em: 17 Jul. 2012.

DÁVILA, V.; LIMA, E.; BULBULIAN, S.; BOSCH, PEDRO. Mixed Mg(Al)O oxides synthesized by the combustion method and their recrystallization to hydrotalcites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 107, n. 3, p. 240-246, 2008. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181107001618>. Acesso em: 30 Jun. 2012.

ELLIOTT, P., et al. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. **Computations from Nitrogen Isotherms**, v. 73, p. 1948, 1951.

EL MALKI, K.; ROY, A.; BESSE, J.P. Evolution related to hygrometry of two lamellar double hydroxide pillared structures [Cu-Cr-SO<sub>4</sub>] and [Zn-Al-SO<sub>4</sub>]. **Nanostructured Materials**, v. 2, n. 2, p. 169-173, 1993. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/0965-9773\(93\)90022-4](http://dx.doi.org/10.1016/0965-9773(93)90022-4). Acesso em: 17 Jul. 2012.

EMMETT, P. H. Gases in Multimolecular Layers, v. 407, n. 1, 1936. Disponível em: <http://dns2.asia.edu.tw/~ysho/YSHO-English/1000 WC/PDF/J Ame Che Soc60, 309.pdf>. Acesso em: 30 Jun 2012.

EVERETT, D. H. Characterization of Porous Solids. Amsterdam: **Elsevier**, 1988

EVERHARDT, D. S. The Nature of the Thermal Decomposition of a Catalytically Anionic **Clay Mineral**, n. 7, p. 352-359, 1986. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(86\)90262-9](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(86)90262-9). Acesso em: 25 Abr. 2012.

FALKOWSKI, P. The Global Carbon Cycle: A Test of Our Knowledge of Earth as a System. **Science**, v. 290, n. 5490, p. 291-296, 2000. Disponível em: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.290.5490.291>. Acesso em: 05 Mar. 2012.

FEITKNECHT, W. **Helv. Chim. Acta**, v 21, p. 766, 1938.

FEITKNECHT, W. **Helv. Chim. Acta**, v 25, p. 555, 1942.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogénea**, 2 ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.

FIGUEROA, J. D., et al. Advances in CO<sub>2</sub> capture technology—The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 2, n. 1, p. 9-20, 2008. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1750583607000941>. Acesso em: 29 Fev. 2012.

FORSTER, P., et al. **Climate change 2007: the physical science basis**. IN TRENDS: Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, 2007.

GOH, K.-H.; LIM, T.-T.; DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review. **Water research**, v. 42, n. 6-7, p. 1343-68, 2008. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18061644>. Acesso em: 08 Mar. 2012.

GREENE, D. L. et. al. **Energy Assurance** : Essential Energy Technologies for Climate Protection and Energy Security, Estados Unidos, 2009. Disponível em: <http://info.ornl.gov/sites/publications/files/Pub22574.pdf>. Acesso em: 29 Fev. 2012.

GUPTA, M.; COYLE, I.; THAMBIMUTHU, K. **Capture Technologies and Opportunities in Canada “Strawman Document for CO<sub>2</sub> capture and Storage (CC&S) Technology Roadmap”**, p. 18-19, 2003. Disponível em: <http://canmetenergy.nrcan.gc.ca/clean-fossils-fuels/carbon-capture-storage/2464>. Acesso em: 05 Jul. 2012.

HIRAYAMA, Y.; KASE, Y.; TANIHARA, N.; SUMIYAMA, Y. Permeation properties to CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> of poly (ethylene oxide) -containing and crosslinked polymer films. **Journal of Membrane Science**, v. 160, p 87-99, 1999. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00080-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00080-0). Acesso em: 30 Jun. 2012.

HO, Y. S.; NG, J. C. Y.; MCKAY, G. Removal of lead(II) from effluents by sorption on peat using second-order kinetics. **Separation Science and Technology**, v. 36, n. 2, p. 241-261, 2001. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/SS-100001077>. Acesso em: 05 Jul. 2012.

HOLGADO, M. J.; SAN ROMÁN, M. S.; RIVES, V. Oxidation of n-butane and propene on ex-hydrotalcite Mg, Al, Fe mixed oxides. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 65, n. 1, p. 53-58, 1998. Disponível em: <http://www.springerlink.com/index/10.1007/BF02475315>. Acesso em: 05 Jul. 2012.

HOLLER, F.J.; SKOOG, D.A.; CROUCH, S.R. **Princípios de análise instrumental**. Tradução: Celio Pasquini, et al. Porto Alegre: Bookman, 2009.

INACIO, J., et al. Adsorption of MCPA pesticide by MgAl-layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v. 18, n. 5-6, p. 255-264, 2001. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131701000291>. Acesso em: 18 Jun. 2012.

KANEZAKI, E. Effect of atomic ratio mg/al in layers of mg and al layered double hydroxide on thermal stability of hydrotalcite-like layered structure by means of in situ high temperature powder x-ray diffraction. **Materials Research Bulletin**, v. 33, n. 5, p. 773-778, 1998. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S0025-5408\(98\)00021-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0025-5408(98)00021-X). Acesso em: 30 Maio. 2012.

KIRICSI, I.; BE, A.; MIZUKAMI, F. Layered double hydroxides and their pillared derivatives  $\pm$  materials for solid base catalysis ; synthesis and characterization. **Applied Catalysis A: General**, v. 182, p. 237-247, 1999. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00009-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00009-5). Acesso em: 17 Jul. 2012.

KLOPROGGE, J. T.; HICKEY, L.; FROST, R. L. The effects of synthesis pH and hydrothermal treatment on the formation of zinc aluminum hydrotalcites. **Journal of Solid**

**State Chemistry**, v. 177, n. 11, p. 4047-4057, 2004. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022459604003895>. Acesso em: 03 Mar. 2012.

KOOLI, F.; KOSUGE, K.; HIBINO, T.; Tsunashima, A. **Journal Material Science**. v 28, p. 2769, 1993

KUMAR, P. S., et al. New absorption liquids for the removal of CO<sub>2</sub> from dilute gas streams using membrane contactors. **Chemical Engineering Science**, v. 57, n. 9, p. 1639-1651, 2002. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250902000416>. Acesso em: 25 Abr. 2012.

KUNG, H. H.; KO, E. I. Preparation of oxide catalysts and catalyst supports a review of recent advances. **The Chemical Engineering**, v. 64, p. 203-214, 1996. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S0923-0467\(96\)03139-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0923-0467(96)03139-9). Acesso em: 17 Jul. 2012.

LAL, M.; HOWE, A. T. High proton conductivity in pressed pellets of zincochromium hydroxide. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 15, p. 737, 1980. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/DOI=c39800000737>. Acesso em: 30 Jun. 2012.

LEOFANTI, G., et al. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, p. 207-219, 1998. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00050-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00050-9). Acesso em: 03 Jun. 2012.

LI, S.; FALCONER, J. L.; NOBLE, R. D. SAPO-34 membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separations: Effect of Si/Al ratio. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 110, n. 2-3, p. 310-317, 2008. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S138718110700371X>. Acesso em: 28 Abr. 2012.

LIN, H.; FREEMAN, B. D. Materials selection guidelines for membranes that remove CO<sub>2</sub> from gas mixtures. **Journal of Molecular Structure**, v. 739, n. 1-3, p. 57-74, 2005. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022286004007331>. Acesso em: 12 Mar. 2012.

LOCHAN, R., et al. Adsorption of Cr (VI) in layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v. 13, p. 21-34, 1998. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317\(98\)00010-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317(98)00010-6). Acesso em: 17 Jul. 2012.

LOPEZ, T., et al. Synthesis and Characterization of Sol-Gel Hydrotalcites. Structure and Texture. **Langmuir**, v. 12, n. 1, p. 189-192, 1996. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la940703s>. Acesso em: 06 Mar. 2012.

LÓPEZ-SALINAS, E., et al. Formation of Base Sites on Calcined Mg-Ga Hydrotalcite-like [Mg<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub>](CO<sub>3</sub>)<sub>x/2</sub> · mH<sub>2</sub>O. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 26, p. 5112-5117, 1997. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp9702558>. Acesso em: 05 Jul. 2012.

MACEDO, J. D. S.; FÁTIMA, I. D.; SILVA, L. Ecomateriais: desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para proteção ambiental. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 464-

467, 2007. Disponível em:

[http://lqes.iqm.unicamp.br/images/pontos\\_vista\\_artigo\\_revisao\\_odair\\_2006.pdf](http://lqes.iqm.unicamp.br/images/pontos_vista_artigo_revisao_odair_2006.pdf). Acesso em: 28 Maio. 2012.

MEDINA, F., et al. Characterization and activity of hydrotalcite-type catalysts for acetonitrile hydrogenation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 119, n. 1-3, p. 201-212, 1997. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1381116996004840>. Acesso em: 30 Jun. 2012.

MANASSE, E. **Atti Soc Toscana Sc Nat.** v 24, p 92, 1915. Disponível em: <http://www.wiley.com/WileyCDA/>. Acesso em: 05 Jul. 2012.

MARLAN D.G.; BODEN T.A.; ANDRES; R.J. Global regional and national CO<sub>2</sub> emissions. IN **TRENDS: a compendium of data on global change. Department of Energy**, Tennessee, 2007. Disponível em: <http://cdiac.ornl.gov/trends/emis/overview.html>. Acesso em: 03 Jun. 2012.

MONES, J., et al. Gastric-emptying of 2 radiolabeled antacids with simultaneous monitoring of gastric ph. **European Journal of Nuclear Medicine**, v. 22, p. 1123-1128, 1995. Disponível em: [http://spogli.cib.unibo.it/cgi-ser/start/it/spogli/dfs.tcl?prog\\_art=3175014&language=ITALIANO&view=articoli](http://spogli.cib.unibo.it/cgi-ser/start/it/spogli/dfs.tcl?prog_art=3175014&language=ITALIANO&view=articoli). Acesso em: 17 Jul. 2012.

MIYATA, S. Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds. **Clays and Clay Minerals**, v. 31, n. 4, p. 305-311, 1983. Disponível em: [http://www.clays.org/journal/archive/volume\\_31/31-4-305.pdf](http://www.clays.org/journal/archive/volume_31/31-4-305.pdf). Acesso em: 30 Jun. 2012.

MORPURGO, S.; JACONO, M. LO; PORTA, P. Pillared hydroxycarbonates and mixed oxides. **Journal of Materials Chemistry**, v. 4, n. 2, p. 197, 1994. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=jm9940400197>>. Acesso em: 5/7/2012. Acesso em: 30 Jun. 2012.

NEWMAN, S. P.; JONES, W. Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. **New Journal of Chemistry**, v. 22, n. 2, p. 105-115, 1998. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=a708319j>. Acesso em: 05 Jul. 2012.

NISHIMURA, T., et al. Palladium(II)-supported hydrotalcite as a catalyst for selective oxidation of alcohols using molecular oxygen. **Chemical Communications**, n. 14, p. 1245-1246, 2000. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b002447n>. Acesso em: 02 Abr. 2012.

OOKUBO, A., et al. Phase Transition of Cl<sup>-</sup>-Intercalated Hydrotalcite-like Compound during Ion Exchange with Phosphates. **Langmuir**, v. 10, n. 2, p. 407-411, 1994. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la00014a013>. Acesso em: 05 Jul. 2012.

ORTHMAN, J.; ZHU, H. Y.; LU, G. Q. Use of anion clay hydrotalcite to remove coloured organics from aqueous solutions. **Separation and Purification Technology**, v. 31, n. 2003, p. 53-59, 2006. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S1383-5866\(02\)00158-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00158-2). Acesso em: 18 Jun. 2012.

OTHMAN, M. R.; RASID, N. M.; FERNANDO, W. J. N. Mg–Al hydrotalcite coating on zeolites for improved carbon dioxide adsorption. **Chemical Engineering Science**, v. 61, n. 5, p. 1555-1560, 2006. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250905007517>. Acesso em: 30 Jun. 2012.

PASSOS, G. D. **Injeção de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) como método de recuperação terciária de petróleo em campos maduros**. 95p. Monografia de Especialização. Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2001.

PAVLOVIC, I., et al. Adsorption of acidic pesticides 2,4-D, Clopyralid and Picloram on calcined hydrotalcite. **Applied Clay Science**, v. 30, n. 2, p. 125-133, 2005. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131705000451>. Acesso em: 30 Jun. 2012.

PENNLIN, H. W., et al. Carbon Dioxide Capture and Separation Techniques for Gasification-Based Power Generation Point Sources. **Annual Conference and Exhibition**. p 1-8, Pittsburgh, 2007. Disponível: <http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/915509-WCGnSx/915509.pdf>

PUTYERA, K., et al. Effect of template constraints on adsorption properties of synthetic carbons prepared within the gallery of layered double hydroxides. **Carbon**, v. 34, n. 12, p. 1559-1567, 1996. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223\(96\)00112-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(96)00112-1). Acesso em: 30 Jun. 2012.

PUTTASWAMY, N. S.; VISHNU KAMATH, P. Reversible thermal behaviour of layered double hydroxides: a thermogravimetric study. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, n. 9, p. 1941, 1997. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/DOI=a701911d>. Acesso em: 30 Jun. 2012.

RAM REDDY, M. K.; XU, Z. P.; DINIZ DA COSTA, J. C. Influence of Water on High-Temperature CO<sub>2</sub> Capture Using Layered Double Hydroxide Derivatives. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 8, p. 2630-2635, 2008. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie0716060>. Acesso em: 05 Jul. 2012.

RAM REDDY, M. K., et al. Layered Double Hydroxides for CO<sub>2</sub> Capture: Structure Evolution and Regeneration. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 22, p. 7504-7509, 2006. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie060757k>. Acesso em: 05 jul. 2012.

RAMSAY, J. D. F.; SING, K. S. W.; UNGER, K. K. Guidelines for the Characterization of Porous Solids. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 87, n. 1, 1994. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)63059-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991(08)63059-1). Acesso em: 06 Jul. 2012.

REICHLER, W. T. Synthesis of anionic clay minerals (Mixed Metal Hydroxides, Hydrotalcite). **Solid State Ionics**, v. 22, p. 135-141, 1986. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738\(86\)90067-6](http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738(86)90067-6). Acesso em: 17 Jul. 2012.

REICHLER, W. T. Catalytic reactions by thermally activated, synthetic, anionic clay minerals. **Journal of Catalysis**, v. 557, p. 547-557, 1985. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(85\)902192](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(85)902192). Acesso em: 18 Jun. 2012.

RIVES, VICENTE; ULIBARRI, M. A. Layered Double Hydroxides (LDH) Intercalated with Metal Coordination Compounds and Oxometalates. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 181, p. 61-120, 1999. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/chin.199915303>. Acesso em: 30 Jun. 2012.

RODRIGUES, J. C. **Síntese, caracterização e aplicação de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita**. 94p. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

ROUQUEROL, J., et al. Recommendations for the characterization of porous solids. **International Union of Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 8, p 1739-1758, 1994. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1351/pac199466081739>. Acesso em: 18 Jun. 2012.

ROY, A. D.; BESSE, J. P.; BONDOT, P. Structural approach and conductivity of lamellar hydroxides  $Zn_2Cr(OH)_6X \cdot nH_2O$  ( $X = ANION$ ) by xanes, exafs and x-ray diffraction. **Mat. Res. Bull.**, v. 20, n. 20, p 1091-1098, 1985. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408\(85\)90209-0](http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408(85)90209-0). Acesso em: 17 Jul. 2012.

ROY, A., et al. **Synthesis of Microporous Materials**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Desorption processes**, New York: John Wiley & Sons, 1984.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**, São Paulo: Edgard Blucher, 1989.

SERRA, T.C. Mudanças climáticas (guia de informação) in: FÓRUM BRASILEIRO DE MUDANÇAS CLIMÁTICAS. **Anais...** Brasília, 2002. Disponível em: [http://books.google.com.br/books/about/Mudan%C3%A7as\\_clim%C3%A1ticas\\_guia\\_de\\_informa%C3%A7%C3%A7%C3%A3o.html?id=R7hcAAAAMAAJ&redir\\_esc=y](http://books.google.com.br/books/about/Mudan%C3%A7as_clim%C3%A1ticas_guia_de_informa%C3%A7%C3%A7%C3%A3o.html?id=R7hcAAAAMAAJ&redir_esc=y). Acesso em: 03 de Agos. 2012.

SHEKHAWAT, D.; LUEBKE, D. R; PENNLIN, H. W. A Tropical Report: A Review of Carbon Dioxide Selective Membranes. **United States Department of Energy**. p. 1-93. Estados Unidos, 2003. Disponível em: [osti.gov/bridge/product.biblio.jsp?osti\\_id=819990](http://osti.gov/bridge/product.biblio.jsp?osti_id=819990). Acesso em: 30 Jun. 2012.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. p. 85-875. Ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., 1995.

STRAZISAR, B. R.; ANDERSON, R. R.; WHITE, C. M. Degradation of Monoethanolamine Used in Carbon Dioxide Capture from Flue Gas of a Coal-fired Electric Power Generating Station. **National Energy Technology Laboratory**, Pittsburgh. Disponível em: [netl.doe.gov/publications/proceedings/01/carbon\\_seq/4b3.pdf](http://netl.doe.gov/publications/proceedings/01/carbon_seq/4b3.pdf). Acesso em: 30 Jun. 2012.

SONG, C. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of  $CO_2$  for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. **Catalysis Today**, v. 115, n. 1-4, p. 2-32, 2006. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586106000757>. Acesso em: 09 Mar. 2012.



STANIMIROVA, T.; HIBINO, T.; BALEK, V. Thermal behavior of Mg – Al – CO<sub>3</sub> layered double hydroxide characterized by emanation thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 84, p. 473-478, 2006. Disponível em: <http://www.akademai.com/content/w25u36m8880361u0/>. Acesso em: 05 Jul. 2012.

SCHUTZ AND A.; P. BILOENT. Interlamellar Chemistry of Hydrotalcites I. Polymerization of Silicate Anions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 68, p. 360-368, 1987. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(87\)90323-9](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(87)90323-9). Acesso em: 17 Jul. 2012.

TARNAWSKI, A., et al. Digestion, The antacid Talcid adsorbs and neutralizes all proteins secreted by H. pylori including Vacuolotoxin: a new mechanism for its ulcer-healing action. **Digestion**, v. 60, n. 5, p. 449-455, 1999. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10473969>. Acesso em: 03 Jun. 2012.

TICHIT, D., et al. Decomposition Processes and Characterization of the Surface Basicity of Cl<sup>-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> Hydrotalcites. **Langmuir**, v. 14, n. 8, p. 2086-2091, 1998. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la970543v>. Acesso em: 05 Jul. 2012.

TICHIT, D., et al. Activation under oxidizing and reducing atmospheres of Ni-containing layered double hydroxides. **Applied Catalysis A: General**, v. 159, p. 241-258, 1997. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00085-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00085-9). Acesso em: 30 Jun. 2012.

TRONTO, J. **Síntese, caracterização e estudo de hidróxidos duplos lamelares intercalados com polímeros condutores**. 207p. Tese (Doutorado em Química). Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto-SP, Brasil, 2006.

VACCARI, A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. **Catalysis Today**, v. 41, p. 53-71, 1998. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00038-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00038-8). Acesso em: 30 Jun. 2012.

VALCHEVA-TRAYKOVA, M. L.; DAVIDOVA, N. P.; WEISS, A. H. J. Thermal decomposition of Mg, Al-hydrotalcite material. **Journal of Materials Science**, v. 28, n. 8, p. 2157-2162, 1993. Disponível em: DOI: 10.1007/BF00367577. Acesso em: 05 Jul. 2012.

VILLA, M. V.; SANCHEZ-MARTIN, M. J.; SANCHEZ-CAMAZANO, M., Hydrotalcites and organo-hydrotalcites as sorbents for removing pesticides from water. **Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes**, v. 34, n. 3, p. 509-525, 1999. Disponível em: 10.1080/03601239909373211. Acesso em: 30 Jun. 2012.

WHITE, C., et al. Separation and capture of CO<sub>2</sub> from large stationary sources and sequestration in geological formations: Coalbeds and deep saline aquifers. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 53, n. 6, p. 645-715, 2003. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12828330>. Acesso em: 17 Jul. 2012.

YAMAMOTO T., et al. Synthesis of hydrotalcite with high layer charge for CO<sub>2</sub> adsorbent. **Energy Convers. Mgmt**, v. 36, n. 6-9, p. 637-640, 1995. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/0196-8904\(95\)00086-S](http://dx.doi.org/10.1016/0196-8904(95)00086-S). Acesso em: 30 Jun. 2012.

YAMAKASI, A. J. An overview of CO<sub>2</sub> mitigation options for global warming emphasizing CO<sub>2</sub> sequestration options. **J. Chem. Eng. Jpn**, v. 36, n 4, p 361-375, 2003. Disponível em: <http://sciencelinks.jp/j-east/article/200312/000020031203A0337629.php>. Acesso em: 05 Jul. 2012.

YANG, W., et al. A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg – Al – CO<sub>3</sub> layered double hydroxide. **Chemical Engineering Science**, v. 57, p. 2945-2953, 2002. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00185-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00185-9). Acesso em: 17 Jul. 2012.

YONG, Z.; RODRIGUES, A. E. Hydrotalcite-like compounds as adsorbents for carbon dioxide. **Energy Conversion and Management**, v. 43, n. 14, p. 1865-1876, 2002. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S019689040100125X>. Acesso em: 30 Jun. 2012.

YUH-SHAN, H. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, n. 1, p. 171-177, 2004. Disponível em: <http://www.springerlink.com/openurl.asp?id=doi:10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf>. Acesso em: 05 Jul. 2012.

ZHAO, Z., et al. Book reviews. **Population studies**, v. 66, n. 2, p. 213-8, 2012. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22690953>. Acesso em: 30 Jun. 2012.