

O EMPREGO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES PARA A CAPTURA DE CO₂.

Lucas Vieira de Souza¹
Luiza Cristina de Moura²
Suzane de Sant' Ana Oliveira³

Química ambiental

Resumo

Os níveis da emissão de dióxido de carbono vêm aumentando abruptamente devido às ações antropogênicas. Dessa forma, a captura de CO₂ é de suma importância para a sustentabilidade do meio ambiente, auxiliando no controle do efeito estufa. Um dos compostos utilizados para captura de CO₂ são os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL), também conhecidos como hidrotalcitas e argilas aniônicas. Logo, esse trabalho tem como objetivo mostrar o potencial do HDL na captura de CO₂, por meio de um estudo da revisão da literatura, destacando a capacidade de adsorção desses materiais. Os resultados dos trabalhos selecionados mostram que a influência da temperatura e da pressão empregada, da natureza dos cátions e ânions intercalados nos experimentos pode aumentar ou diminuir a capacidade de adsorção desses materiais. A capacidade de adsorção de CO₂ por diferentes HDL Mg₃Al-CO₃, mostraram uma relação inversamente proporcional entre a pressão e a temperatura. Além disso, a substituição parcial dos cátions de Mg ou Al por Zn ou Ga, respectivamente, na estrutura dos HDL aumentaram a capacidade de adsorção de CO₂. Esses estudos mostraram a alta habilidade dos HDL nos processos de captura de CO₂, gerando possibilidades de mitigação das emissões de CO₂, a favor de um desenvolvimento sustentável e de conservação do meio ambiente.

Palavras-chave: Dióxido de Carbono; Adsorção; Hidrotalcita; Argilas aniônicas, HDL.

¹Aluno de Graduação. Instituto de Química/UFRJ – Departamento de Química Inorgânica, lvsouza1999@gmail.com

²Prof. Dr. Universidade Federal do Rio de Janeiro – Departamento de Química Inorgânica, lcmoura@acd.ufrj.br.

³ Pós-doutorado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, susan.oliver@hotmail.com.

INTRODUÇÃO

Com a emissão de dióxido de carbono atingindo níveis recordes, é grande a preocupação sobre seus efeitos no planeta. A fim de capturar o CO₂, são utilizados processos de captura e armazenamento, a saber, pré-combustão, pós-combustão, oxidação, looping químico e biomassa. Nesses processos são empregadas técnicas de adsorção, que garantem ótimas vantagens como baixo custo e aplicação para uma grande faixa de temperatura e pressão. Um dos compostos utilizados nessa técnica são os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL), também conhecidos como hidrotalcitas e argilas aniônicas (MIRANDA *et al.*, 2018).

Os Hidróxidos Duplos Lamelares são uma classe de compostos com propriedades únicas para a adsorção de CO₂. Os HDL apresentam estruturas derivadas da brucita e fórmula geral $[M^{2+}_{(1-x)} M^{3+}_x(OH)_2](A^{n-}_{x/n}.zH_2O)$ (MOURA, 2002), sendo formados por lamelas catiônicas compostas de octaedros, contendo cátions divalentes e trivalentes no centro e íons hidroxila nos vértices, e ânions intercalados para neutralizar a carga das lamelas. Os HDL são propícios para a adsorção de moléculas, inclusive gases como o CO₂, devido a uma alta área superficial e uma grande quantidade de sítios básicos, além de apresentar características tais como: alta estabilidade térmica e fácil regeneração (MOURA, 2002). A adsorção de CO₂ é favorável, pois esta molécula apresenta um caráter ácido, enquanto os HDL apresentam um caráter básico. Sharma e colaboradores (2008) indicam que a capacidade de adsorção de CO₂ pelos Mg-Al-CO₃ LDH pode alcançar 8–22 cm³/g a 30°C e a uma pressão 1 bar, dependendo da dimensão do espaçamento interlamelar e do ânion intercalado.

Logo, objetiva-se com esse trabalho mostrar o potencial dos HDL na captura de CO₂, por meio de um estudo da revisão da literatura, destacando a capacidade de adsorção desses materiais.

METODOLOGIA

A metodologia utilizada neste trabalho consiste em uma revisão da literatura por meio de artigos científicos e teses a partir de 1990, obtidos nas bases de dados *Science*

Direct e periódicos Capes. O tema dessa pesquisa é a captura de CO₂ por HDL e o conjunto de palavras-chaves, empregado na busca, englobou: *CO₂ capture, Hydrotalcite and CO₂, anionic clays and CO₂ e Layered Double Hydroxide (LDH) and CO₂*. Posteriormente, foram selecionados apenas os artigos que mencionavam HDL e CO₂, hidrotalcita e CO₂, e indicavam tanto a capacidade de adsorção quanto a área superficial desses materiais. Consequentemente foram excluídos os artigos que não forneciam essas informações.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os primeiros trabalhos utilizando hidrotalcita foram realizados em 1998 e 1999, mostrando que este material é potencialmente adequado para a realização de processos de reforma com metano a vapor e indicavam que a capacidade de adsorção de CO₂ era de 0,45 mmol/g, a uma pressão de 10 bar a 673 K. Por consequência, no trabalho de Ding *et al.* (2000), foram utilizadas duas temperaturas diferentes (673 e 753 K) em amostras úmidas de uma hidrotalcita impregnada com Potássio (K), obtendo como saturação da capacidade de adsorção de CO₂ 0,65 e 0,58 mmol/g, respectivamente, mostrando a influência do aumento da temperatura nessas estruturas (DING *et al.*, 2000).

Nos estudos realizados por Ram Reddy e seus colaboradores (2006) avaliou-se a regeneração estrutural e a adsorção de CO₂ pelo HDL Mg-Al-CO₃, calcinado em diferentes temperaturas (373, 473, 573 e 673 K). A melhor adsorção de CO₂ (0,486 mmol/g) foi atribuída à temperatura de 473 K. Tal qual o trabalho realizado por Ding *et al.*, (2000) nota-se, novamente, o quanto a temperatura modifica o poder de adsorção desses materiais.

Radha e Navrotsky (2014) realizaram a síntese dos HDL MgAl-CO₃ com razão 2 e 3, assim como o HDL Mg₃Al-Ureia, feito pelo método de hidrólise da ureia. Os resultados encontram-se na Tabela 1. Os autores notaram uma grande diferença na capacidade de adsorção desses materiais, pois embora tenha sido realizada uma funcionalização com ureia, houve um aumento de cristalinidade no material, o que diminuiu a sua capacidade de adsorção.

Tabela 1 – Dados referentes à adsorção de CO₂ pelos HDL

HDL, M ²⁺ _x M ³⁺	Adsorção (mmol/g)	Pressão (Bar)	Temp. (°C)	Área superficial (m ² /g)	Referências
Mg ₂ Al-CO ₃	0,650	1,0	25,0	71,0	Radha, 2014
Mg ₃ Al-CO ₃	0,620	1,0	25,0	68,0	Radha, 2014
Mg ₃ Al-Ureia	0,026	1,0	25,0	10,0	Radha, 2014
Mg ₃ Al-CO ₃	0,830	1,01	200	103	Wang, 2012
Mg ₃ Al-CO ₃	2,29	~0,01	330	177	Hutson, 2008
Mg ₃ Al-Cl	0,440	~0,01	330	221	Hutson, 2008
Ca ₃ Al-CO ₃	1,79	~0,01	330	22	Hutson, 2008
Mg ₃ Al-CO ₃	2,13	1,01	50,0	216	Rodriguez et al, 2011
Mg ₃ Al-CO ₃	1,15	1,01	50,0	124	Léon et al, 2010
Mg ₂ Al-CO ₃ (Ga)K	1,45	1,0	300	43	Rocha <i>et al.</i> , 2020
Mg-Zn-Al- CO ₃	3,55	1,01	120	83,1	Sakr et al, 2018

O HDL Ca₃Al-CO₃ sintetizado por Hutson e Attwood (2008), mesmo tendo uma capacidade de adsorção de CO₂ similar ao das outras amostras, apresentou uma área superficial muito menor, devido à baixa microporosidade. Além disso, eles observaram que o ânion intercalado desempenha um papel fundamental na adsorção de CO₂, tendo o ânion carbonato maior afinidade com o CO₂ do que o ânion cloreto (Tabela 1).

Hutson e Attwood (2008) e Rodriguez *et al.* (2011) obtiveram semelhantes capacidades de adsorção de CO₂ pelo HDL, Mg₃Al-CO₃, 2,29 e 2,13 mmol/g, respectivamente. Esses resultados indicam uma relação inversamente proporcional entre a pressão e a temperatura utilizadas nos respectivos trabalhos. Além disso, a substituição parcial dos cátions de Mg ou Al por Zn ou Ga, respectivamente, na estrutura dos HDL aumentaram a capacidade de adsorção de CO₂ (Tabela 1).

CONCLUSÕES

Os estudos analisados apontam que a captura de CO₂ pelos HDL dependem da área superficial desses materiais, que está relacionada com a pressão e temperatura de trabalho, com os tipos de cátions que compõem a matriz e com os tipos de ânions intercalados. Esses materiais possuem potencial para serem aplicados na captura de CO₂, uma vez que, apresentaram altas adsorções a baixas pressões.

REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, Dantiele WS et al. Evaluation of the behavior of hydrotalcite like-materials for CO₂ capture. In: **Applied Mechanics and Materials**. Trans Tech Publications Ltd, 2016. p. 3-10.
- BUKHTIYAROVA, M. V. A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 269, p. 494-506, 2019
- DING, Y.; ALPAY, E. Equilibria and kinetics of CO₂ adsorption on hydrotalcite adsorbent. **Chemical Engineering Science**, v. 55, n. 17, p. 3461-3474, 2000.
- HUTSON, Nick D.; ATTWOOD, Brian C. High temperature adsorption of CO₂ on various hydrotalcite-like compounds. **Adsorption**, v. 14, n. 6, p. 781-789, 2008.
- LEÓN, Marta et al. Adsorption of CO₂ on hydrotalcite-derived mixed oxides: sorption mechanisms and consequences for adsorption irreversibility. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 49, n. 8, p. 3663-3671, 2010.
- MIRANDA, J. L.; MOURA, L. C.; FERREIRA, H. B. P.; ABREU, T. O Antropoceno e o CO₂: Processos de Captura e Conversão. **Revista Virtual de Química**. 10, 2018.
- MOURA, L. C. Intercalação de polioxometalatos em Hidróxidos Duplos Lamelares, Tese, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.
- RADHA, S.; NAVROTSKY, Alexandra. Energetics of CO₂ adsorption on Mg–Al layered double hydroxides and related mixed metal oxides. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 51, p. 29836-29844, 2014.
- ROCHA, Cláudio; SORIA, M. A.; MADEIRA, Luís M. Doping of hydrotalcite-based sorbents with different interlayer anions for CO₂ capture. **Separation and Purification Technology**, v. 235, p. 116140, 2020.
- SHARMA, Ulka; TYAGI, Beena; JASRA, Raksh V. Synthesis and characterization of Mg–Al–CO₃ layered double hydroxide for CO₂ adsorption. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 47, n. 23, p. 9588-9595, 2008.
- TORRES-RODRÍGUEZ, Daniela A. et al. CO₂ capture at low temperatures (30–80° C) and in the presence of water vapor over a thermally activated Mg–Al layered double hydroxide. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 44, p. 12243-12250, 2011.
- WANG, Qiang et al. Synthesis of nano-sized spherical Mg₃Al–CO₃ layered double hydroxide as a high-temperature CO₂ adsorbent. **RSC advances**, v. 3, n. 10, p. 3414-3420, 2013.
- SAKR, AA-E. et al. Mg-Zn-Al LDH: Influence of intercalated anions on CO₂ removal from natural gas. **Applied Clay Science**, v. 160, p. 263-269, 2018.