



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

JARDYELLE BEATRIZ DE SANTANA

ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE CO₂ DE ARGILAS FUNCIONALIZADAS
COM AMINA

JOÃO PESSOA - PB 2025

JARDYELLE BEATRIZ DE SANTANA

**ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE CO₂ DE ARGILAS FUNCIONALIZADAS COM
AMINA**

JOÃO PESSOA - PB 2025

JARDYELLE BEATRIZ DE SANTANA

**ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE CO₂ DE ARGILAS FUNCIONALIZADAS COM
AMINA**

Trabalho Final de Curso apresentado à
Coordenação de Engenharia Química do
Centro de Tecnologia da Universidade Federal
da Paraíba em cumprimento aos requisitos
para obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química.

Orientador: Genaro Zenaide Clericuzi

JOÃO PESSOA - PB 2025

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S232e Santana, Jardyelle Beatriz de.
 Ensaio de Adsorção de CO₂ de argilas
 funcionalizadas com Amina / Jardyelle Beatriz de
 Santana. - João Pessoa, 2025.
 51 f.

 Orientação: Genaro Zenaide Clericuzi.
 TCC (Graduação) - UFPB/CT.

 1. Caulinita. 2. Bentonita. 3. Funcionalização. 4.
 Amina. 5. Adsorção. I. Genaro Zenaide Clericuzi. II.
 Título.

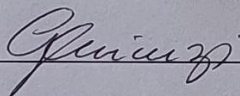
UFPB/CT CDU 666.322(043.2)

JARDYELLE BEATRIZ DE SANTANA

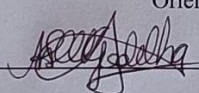
**ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE CO₂ DE ARGILA FUNCIONALIZADAS COM
AMINA**

Trabalho Final de Curso apresentado à
Coordenação de Engenharia Química do
Centro de Tecnologia da Universidade Federal
da Paraíba em cumprimento aos requisitos
para obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química.

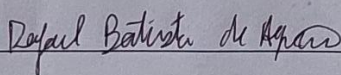
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Genaro Zeanide Clericuzi
Orientador



Profa. Dra. Karla Silvana Menezes Gadelha de Sousa
Examinadora



Me. Rafael Batista de Aquino
Examinador

Aos meus pais, meus maiores incentivadores,
que nunca mediram esforços para tornar
possível a minha formação,

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, ao meu Senhor que me conduziu ao propósito deste curso e me concedeu graça e sabedoria para concluí-lo.

À minha mãe, Mirian, por todo amor incondicional e por ter renunciado a tantas coisas para me proporcionar uma educação de qualidade.

Ao meu pai, Eguinaldo, pelo esforço diário sob o sol intenso, sempre buscando me oferecer o melhor e sendo uma fonte constante de motivação para que eu pudesse alcançar meus sonhos.

Ao meu esposo, Victor, companheiro desde o início da graduação, por todo amor e companheirismo, e por me oferecer a estrutura necessária para que eu pudesse me dedicar integralmente à faculdade.

Ao meu irmão, Eduardo, por sempre torcer por mim e me apoiar.

Aos meus avós, Rosa e Enivaldo, por estar ao meu lado em todos os momentos.

Aos meus tios, pelos conselhos e acolhimento ao longo da caminhada.

À minha tia Val (in memoriam), cuja presença, incentivo e amor continuam vivos na minha memória e trajetória.

À minha sogra, pelo cuidado constante.

Aos amigos de infância, pela consideração e amizade ao longo dos anos.

Aos colegas da UFPB, por compartilharem comigo toda a jornada acadêmica, do início ao fim.

Às minhas amigas de oração, que conheci por meio das missões, Valquíria, Kamila e Meyri, por cada momento partilhado e pelas orações que sempre me sustentaram.

À Jheily e sua família, pela intercessão e suporte nos momentos desafiadores.

Ao professor Genaro Zenaide Clericuzi, meu orientador, pelos ensinamentos, contribuições valiosas e pela orientação dedicada.

À Universidade Federal da Paraíba e ao Departamento de Engenharia Química, minha sincera gratidão pela oportunidade de formação e crescimento.

Ao LABFILM, LFT e LACOM, pelo suporte nas análises e caracterizações, e aos técnicos, pelo acesso aos laboratórios e equipamentos que viabilizaram este trabalho.

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para esta conquista, expresso minha sincera gratidão.

Porque dele, e por ele, e para ele são todas as coisas; glória, pois, a ele eternamente. Amém.

Romanos 11:36

RESUMO

Diante da crescente preocupação com o aumento da concentração de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera, este trabalho avaliou o potencial de argilas naturais (caulinita e bentonita PMT-3) e de suas formas modificadas com 15% de dietilenotriamina (DETA) na adsorção desse gás. As amostras foram caracterizadas por técnicas analíticas como DRX, FTIR, TGA/DTA e FRX, com o objetivo de entender as transformações estruturais, térmicas e químicas promovidas pela funcionalização. Os resultados de DRX e FTIR confirmaram modificações na cristalinidade e a presença de grupos amínicos nas argilas tratadas. A análise térmica evidenciou novas etapas de degradação associadas à amina (DETA), enquanto a FRX revelou diferenças na composição mineralógica entre as argilas. Nos ensaios de adsorção, observou-se um incremento significativo na capacidade de captura de CO₂ nas amostras funcionalizadas, sendo que a bentonita modificada apresentou o melhor desempenho, com 25,2 mg CO₂ /g de adsorvente. Conclui-se que a funcionalização com amina potencializa a performance adsorptiva das argilas, tornando-as materiais promissores para aplicação em tecnologias de sequestro de carbono.

Palavras-chave: Adsorção, CO₂, Argilas, Amina, Funcionalização, Bentonita, Caulinita.

ABSTRACT

Given the growing concern over the increasing concentration of carbon dioxide (CO₂) in the atmosphere, this study evaluated the potential of natural clays (kaolinite and bentonite PMT-3) and their modified forms impregnated with 15% diethylenetriamine (DETA) for CO₂ adsorption. The samples were characterized using X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric and differential thermal analysis (TGA/DTA), and X-ray fluorescence (XRF), aiming to understand the structural, thermal, and chemical changes induced by functionalization. XRD and FTIR analyses confirmed reductions in crystallinity and the successful incorporation of amine groups. Thermal analysis revealed additional decomposition events attributed to amine (DETA), while XRF showed mineralogical differences between the clays. CO₂ adsorption experiments demonstrated a significant increase in adsorption capacity for the functionalized materials, with the modified bentonite achieving the highest performance (25.2 mg of CO₂ per g of adsorbent). The results indicate that amine functionalization enhances the adsorptive properties of clays, making them promising materials for application in carbon capture technologies.

Keywords: Adsorption, CO₂, Clays, Amine, Functionalization, Bentonite, Kaolinite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquematização dos principais processos de captura e separação de CO ₂	19
Figura 2 - Etapas de adsorção em sólidos porosos	20
Figura 3 - Folhas de tetraedros e octaedros formando estruturas de camadas 1:1 e 2:1	22
Figura 4 - Estrutura cristalina da argila caulinita.....	23
Figura 5 - Estrutura cristalina da argila bentonita.....	24
Figura 6 - Sistema de adsorção de CO ₂	27
Figura 7 - Difractogramas de raio x da caulinita natural e impregnada com 15% de DETA	30
Figura 8 - Difractogramas de raio x da bentonita PMT-3 natural e impregnada com 15% de DETA .	31
Figura 9 - Espectros no infravermelho da argila caulinita natural e impregnada com 15% de DETA	33
Figura 10 - Espectros no infravermelho das argila bentonita PMT-3 natural e impregnada com 15% de DETA	35
Figura 11 - Curva de TGA e DTA da caulinita natural	37
Figura 12 - Curva de TGA e DTA da caulinita impregnada com 15% de DETA	38
Figura 13 - Curva de TGA e DTA da bentonita PMT-3 natural.....	39
Figura 14 - Curva de TGA e DTA da bentonita PMT-3 impregnada com 15% de DETA.....	40
Figura 15 - Capacidade de adsorção da argila caulinita natural e impregnada com 15% com DETA.	43
Figura 16 - Capacidade de adsorção da argila bentonita pmt-3 natural e impregnada com 15% de DETA	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química das argilas naturais caulinita e bentonita PMT-3	41
--	----

LISTA DE ABREVIACES

CO ₂	Dióxido de Carbono
CH ₄	Metano
NO _x	óxidos de Nitrogênio
GEE	Gases de Efeito Estufa
CCS	Captura e Armazenamento de Carbono
DETA	Dietilenotriamina
DRX	Difraco de Raios X
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
TG/DTG	Análise Termogravimétrica / Derivada Termogravimétrica
FRX	Fluorescência de Raios X
UFPB	Universidade Federal da Paraíba

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1 OBJETIVOS	16
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL	17
2.2 CAPTURA DE CO ₂	18
2.3 TÉCNICAS DE CAPTURA DE CO ₂	18
2.2.1 PRÉ-COMBUSTÃO	19
2.2.2 OXI-COMBUSTÃO	19
2.2.3 PÓS-COMBUSTÃO	20
2.4 ADSORÇÃO.....	20
2.5 ADSORVENTES	21
2.6 ARGILA TIPO CAULINITA	23
2.7 ARGILA TIPO BENTONITA	24
2.8 IMPREGNAÇÃO POR AMINA EM ARGILAS	25
2.9 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE CO ₂ COM ARGILAS	25
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
3.1 MATERIAIS	26
3.2 METODOLOGIA	26
3.2.1 PREPARO DAS ARGILAS.....	26
3.2.2 IMPREGNAÇÃO DAS ARGILAS	26
3.2.3 ENSAIO DE ADSORÇÃO DE CO ₂	27
3.2.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	28
3.2.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	28
3.2.6 ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA).....	28
3.2.7 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX).....	29
4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	29
4.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	32
4.3 ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA).....	36
4.4 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)	41
4.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE CO ₂	42
5. CONCLUSÕES	45
REFERÊNCIAS	47

1. INTRODUÇÃO

O efeito estufa é um processo natural fundamental para manter a temperatura da Terra em níveis compatíveis com a existência da vida. Sem esse mecanismo, a temperatura média global seria de aproximadamente -18°C , o que impossibilitaria a sobrevivência da maioria das formas de vida conhecidas. Os gases de efeito estufa (GEE), entre eles o dióxido de carbono (CO_2), o metano (CH_4), os óxidos de nitrogênio (NO_x), o ozônio (O_3) e o vapor d'água (H_2O), possuem a capacidade de absorver a radiação infravermelha emitida pela superfície terrestre, o que contribui para o aumento da temperatura do planeta (IPCC, 2023). Nesse contexto, é importante destacar que, entre os GEE, o óxido nitroso (N_2O) apresenta o maior potencial de retenção de calor, sendo que uma única molécula desse gás possui um poder de aquecimento equivalente a 300 moléculas de CO_2 . Em seguida, o metano (CH_4) tem um potencial aproximadamente 24 vezes superior ao do dióxido de carbono. Apesar de apresentar um impacto individual menor, o CO_2 é considerado o principal responsável pelo aumento da temperatura global, pois representa cerca de 81% das emissões globais de GEE. Já o N_2O responde por cerca de 7% e o CH_4 por 10% dessas emissões (LEITE et al., 2020).

Projeções recentes indicam que, se as emissões atuais forem mantidas, a temperatura média global poderá ultrapassar 3°C até o final do século, trazendo consequências severas para os ecossistemas e para a sociedade (LEVIN; BOEHM; CARTER, 2022). Esse cenário reforça a urgência de desenvolver tecnologias de mitigação e captura de carbono, de modo a alcançar um equilíbrio entre emissões e remoções de gases de efeito estufa na segunda metade do século, conforme as recomendações do IPCC e em consonância com as metas do Acordo de Paris (MONTICELI; VASCONCELOS, 2021).

Esse gás, amplamente reconhecido como uma das principais causas das mudanças climáticas globais, contribui significativamente para a elevação da temperatura média do planeta e afeta profundamente os sistemas climáticos e ecológicos (IPCC, 2021). Diante dessa realidade, é essencial explorar e desenvolver tecnologias eficazes para a captura e o armazenamento de CO_2 .

Entre essas tecnologias emergentes, destaca-se a captura e armazenamento de carbono (CCS), que tem se mostrado uma solução promissora para a mitigação das emissões de CO_2 . Essa técnica consiste na captura do gás gerado em processos industriais e energéticos, seguida de seu transporte e armazenamento em formações geológicas subterrâneas. Estudos recentes demonstram a eficácia do CCS na redução das emissões, além de seu potencial para

viabilizar uma transição para um modelo energético mais sustentável (LEE et al., 2023). No entanto, para que essa solução seja amplamente implementada, é necessário o contínuo aprimoramento dos materiais empregados na captura de CO₂.

A adsorção é uma das principais metodologias para a captura de CO₂ e envolve a transferência de massa do gás para a superfície de um sólido poroso. A eficiência desse processo depende de vários fatores, incluindo a estrutura dos materiais adsorventes e suas propriedades físicas e químicas (SINGH et al., 2020). A compreensão detalhada das etapas de adsorção e dos parâmetros que influenciam a capacidade de captura é essencial para a otimização dos materiais adsorventes e para a melhoria das tecnologias de captura de CO₂.

Neste contexto, os materiais adsorventes, como as argilas, surgem como opções promissoras para a captura de CO₂. As argilas são minerais naturais com uma estrutura lamelar que pode ser modificada para melhorar a eficiência da adsorção de gases. Estudos recentes têm mostrado que as argilas podem ser utilizadas efetivamente em processos de captura de CO₂, aproveitando suas características de alta área superficial e capacidade de troca iônica (Bø Hunvik et al., 2021). A modificação das argilas para maximizar sua capacidade de adsorção é um campo ativo de pesquisa, com novas abordagens e tecnologias sendo continuamente desenvolvidas (Godarziani et al., 2022).

A impregnação de argilas com aminas representa uma inovação significativa na otimização da capacidade de adsorção de CO₂. Esse processo envolve a introdução de grupos amina nas argilas, melhorando sua interação com o gás e facilitando a formação de compostos para captura (ZHANG et al., 2021). Como resultado, os materiais adsorventes apresentam maior eficiência, potencializando a retenção e aprimorando o desempenho do adsorvente.

Portanto, este trabalho tem como objetivo realizar ensaios de adsorção de CO₂ utilizando argilas naturais e argilas modificadas por meio da impregnação com aminas, com a finalidade de avaliar e comparar a eficácia desses materiais quanto à capacidade de captura de dióxido de carbono.

1.1 OBJETIVOS

Avaliar a eficácia de argilas naturais e argilas modificadas por impregnação com aminas na captura de dióxido de carbono (CO_2) por meio de ensaios de adsorção.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar as amostras de argilas naturais e modificadas por meio das técnicas de fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica e térmica diferencial (TGA/DTA);
- Modificar argilas naturais por meio do processo de impregnação com dietilenotriamina (DETA), visando funcionalizar a superfície e aprimorar a capacidade de adsorção de dióxido de carbono (CO_2);
- Realizar ensaios de adsorção de CO_2 , utilizando as argilas bentonita PMT-3 e caulinita, naturais e modificadas, a fim de comparar o desempenho adsorvente e verificar a eficiência da modificação química.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL

O dióxido de carbono (CO_2) é um gás incolor e inodoro cuja molécula possui uma estrutura linear com ligações duplas entre os átomos de carbono e oxigênio ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$) (FELICIA; BROWN; SMITH, 2020). Naturalmente presente na atmosfera, o CO_2 é essencial para o processo de fotossíntese das plantas e é produzido pela oxidação completa ou combustão de compostos orgânicos à base de carbono, como ocorre na queima de combustíveis fósseis, incluindo carvão mineral, petróleo e gás natural.

A partir do século XX, o CO_2 passou a ser reconhecido como um dos principais responsáveis pelo agravamento do efeito estufa, em razão do aumento expressivo da queima de combustíveis fósseis. Esse processo intensificou a emissão e a concentração atmosférica desse gás (FRIEDLINGSTEIN et al., 2023).

De acordo com o Global Carbon Budget 2023, a concentração média global de CO_2 atingiu 419,3 partes por milhão (ppm) em 2023, representando um aumento superior a 50% em relação aos níveis pré-industriais, estimados em 278 ppm (FRIEDLINGSTEIN et al., 2023). Esse acúmulo de gases de efeito estufa eleva a capacidade de retenção de calor na atmosfera, contribuindo para o aumento da temperatura média global.

O Acordo de Paris, firmado em 2015, estabeleceu metas para conter o aumento da temperatura global bem abaixo de 2 °C em relação aos níveis pré-industriais, buscando esforços adicionais para limitá-lo a 1,5 °C. Para viabilizar esse objetivo, estudos apontam que a concentração de CO_2 atmosférico deve permanecer próxima ou abaixo de 450 ppm (GLOBAL CARBON PROJECT, 2023).

Além das alterações climáticas, o excesso de CO_2 na atmosfera causa efeitos colaterais severos, como a acidificação dos oceanos, que compromete a biodiversidade marinha e reduz a capacidade dos oceanos de atuarem como sumidouros naturais de carbono (SMITH et al., 2020). Mudanças nos regimes de precipitação e o aumento de eventos climáticos extremos também impactam negativamente a biodiversidade terrestre e aquática (JONES et al., 2021).

Nesse contexto, torna-se urgente o desenvolvimento e aplicação de tecnologias eficientes para mitigar as emissões de CO_2 . Entre essas alternativas, destaca-se a adsorção como uma técnica promissora, especialmente pelo uso de materiais naturais e abundantes,

como as argilas, que apresentam propriedades adequadas para a captura seletiva de dióxido de carbono em processos de baixo custo e impacto ambiental reduzido.

2.2 CAPTURA DE CO₂

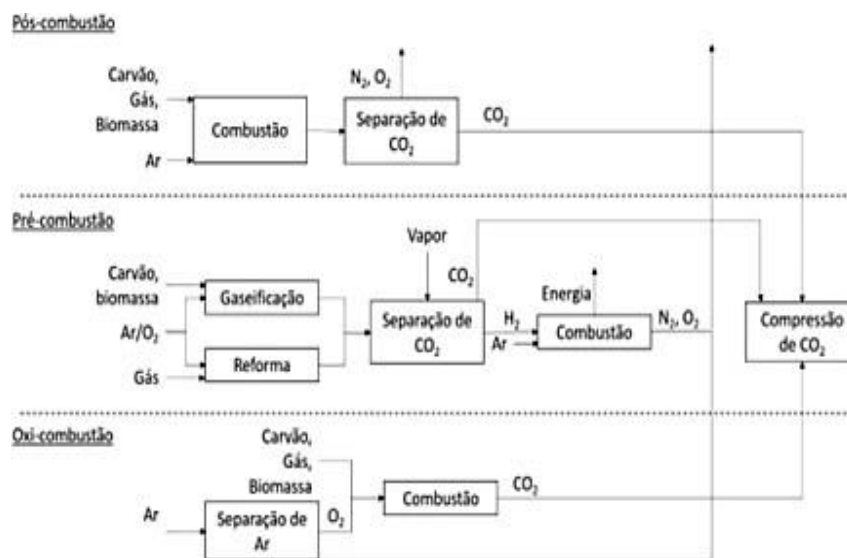
Uma das estratégias emergentes para mitigar o impacto das emissões de CO₂ é a captura e armazenamento de carbono (CCS, carbono capture and storage), refere-se a um conjunto de tecnologias projetadas para capturar CO₂ gerado por processos industriais e de geração de energia, transportá-lo e armazená-lo em formações geológicas subterrâneas, evitando que o gás seja liberado na atmosfera (LEE et al., 2023). Essas tecnologias têm se mostrado promissoras na redução das emissões de CO₂ e na mitigação das mudanças climáticas. Estudos como o de Wang et al. (2022) destacam a importância da transição para fontes de energia renováveis e a integração de CCS para alcançar metas de redução de emissões e promover um futuro sustentável.

A eficácia da captura e armazenamento de carbono (CCS) está intrinsecamente ligada às tecnologias de captura empregadas, que podem ser classificadas em três tipos principais: pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão. Cada uma dessas abordagens apresenta características específicas que influenciam sua aplicabilidade e eficiência em diferentes contextos industriais. A escolha da tecnologia mais adequada depende de fatores como o tipo de instalação, as características do combustível utilizado e os objetivos de redução de emissões. Estudos indicam que a combinação dessas tecnologias com fontes de energia renováveis e a implementação de políticas públicas adequadas são essenciais para maximizar o potencial do CCS na mitigação das mudanças climáticas (DZIEJARSKI; KRZYŻYŃSKA; ANDERSSON, 2023).

2.3 TÉCNICAS DE CAPTURA DE CO₂

As técnicas de captura de CO₂ são amplamente utilizadas para mitigar emissões de carbono e podem ser classificadas em três categorias principais: Pré-Combustão, Pós-Combustão e Oxi-Combustão, apresentadas na Figura 1.

Figura 1 - Esquematisação dos principais processos de captura e separação de CO₂



Fonte: SACRAMENTO (2019)

2.2.1 PRÉ-COMBUSTÃO

A captura de CO₂ por pré-combustão envolve a remoção do dióxido de carbono antes que ocorra a combustão dos combustíveis fósseis. Este método é geralmente aplicado em plantas de gaseificação, onde o combustível é convertido em gás de síntese (syngas) contendo principalmente de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂), antes da combustão em processos de produção de energia (AGHAIE et al., 2018). Durante o processo, o CO é convertido em CO₂ por meio de uma reação de deslocamento gás-água (water-gas shift reaction), produzindo hidrogênio, que pode ser utilizado como fonte de energia limpa. O CO₂ é então separado e capturado antes da combustão.

2.2.2 OXI-COMBUSTÃO

A oxi-combustão consiste na queima de combustíveis em um ambiente com oxigênio puro ou enriquecido, com o objetivo de minimizar a formação de compostos NO_x. Este processo resulta em gases de exaustão que são predominantemente compostos por CO₂ e vapor de água. Após a condensação do vapor, a água é removida quase que completamente, facilitando a separação do CO₂ com alta pureza e sua subsequente reutilização em outros sistemas de processamento (MODAK; JANA, 2019).

2.2.3 PÓS-COMBUSTÃO

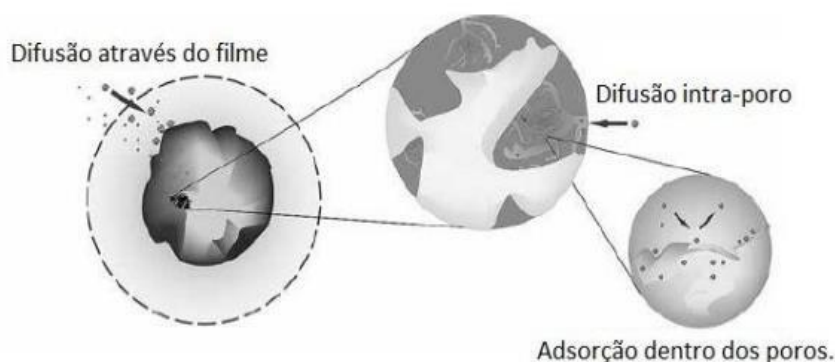
Na pós-combustão, o CO_2 é capturado após a combustão do combustível e antes de sua emissão na atmosfera (MODAK; JANA, 2019). Ela proporciona uma maior sustentabilidade em comparação com outras tecnologias de captura, como oxi-combustão e pré-combustão. Devido à facilidade de implementação da pós-combustão em plantas industriais em comparação com outras técnicas, diversos materiais adsorventes e métodos de captura foram desenvolvidos. Atualmente, são utilizados adsorventes secos e úmidos em técnicas que incluem absorção, separação por membranas, criogenia, cultivo de microalgas e adsorção (ZHAO et al., 2020).

2.4 ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação unitária na qual ocorre a transferência de um ou mais componentes de uma fase fluida (líquida ou gasosa) para a superfície de um sólido adsorvente. Esse processo resulta da atração física ou química entre o adsorvente e o adsorvato, levando à formação de uma camada superficial. A adsorção é amplamente utilizada em processos industriais para separação, purificação e remoção de impurezas, sendo um fenômeno central em diversas aplicações ambientais e de engenharia química (MCCABE; SMITH; HARRIS, 2000).

De forma geral, a adsorção pode ser conduzida por diferentes etapas relacionadas à transferência de massa de um ou mais componentes do fluido até a superfície e interior da partícula adsorvente. A Figura 2 apresenta de forma simplificada as etapas que envolvem o processo de adsorção.

Figura 2 - Etapas de adsorção em sólidos porosos



Fonte: NASCIMENTO et al. (2014)

A primeira etapa do processo envolve a transferência de massa das moléculas da fase fluida para a superfície externa da partícula, através da camada de fluido (ou filme) que cobre o material adsorvente. Na sequência, ocorre a difusão do adsorvato para dentro dos poros da partícula. Finalmente, as moléculas se adsorvem na superfície interna dos poros. A taxa da primeira etapa é influenciada principalmente pela concentração e pela agitação na fase fluida, de modo que concentrações mais altas aceleram a difusão do filme até a superfície do sólido. Entretanto, a segunda etapa, que é a difusão dentro dos poros, costuma ser a mais lenta e, portanto, a etapa limitante na cinética do processo, especialmente para adsorventes microporosos.

A adsorção do CO₂ é influenciada pelo grau de afinidade entre o adsorvente e o adsorvato. Os principais parâmetros para um potencial adsorvente sólido incluem elevada seletividade, tamanho e volume dos poros, alta área específica e elevada capacidade de regeneração. O sólido empregado para a adsorção de CO₂ deve ser projetado considerando que esta molécula é geometricamente apolar, porém possui alta capacidade de polarização, ou seja, a habilidade de gerar dipolos instantâneos (DUCZINSKI, 2018). Com a saturação do adsorvente, é necessário realizar a dessorção do CO₂. Para regenerar o material adsorvente, pode-se aumentar a temperatura de adsorção ou reduzir a pressão de adsorção. Quando a concentração de CO₂ é baixa, geralmente é aplicado um aumento de temperatura. Em concentrações mais elevadas, é mais comum utilizar a redução da pressão (WILBERFORCE et al., 2019).

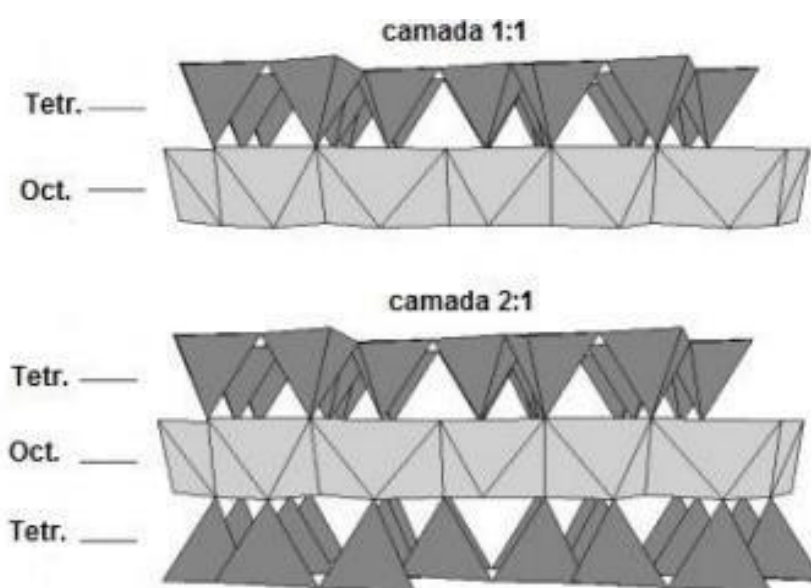
2.5 ARGILAS

A argila é um material de origem natural, com granulometria fina, que apresenta plasticidade quando umedecida. Sua composição é majoritariamente formada por argilominerais, que são partículas cristalinas extremamente pequenas, constituídas por um número limitado de minerais. Esses minerais são quimicamente compostos por silicatos hidratados de alumínio e ferro, além de elementos alcalinos e alcalino-terrosos (SILVA et al., 2021; PEREIRA & COSTA, 2022).

As argilas podem conter partículas de um único argilomineral ou ser constituídas por uma combinação de diferentes argilominerais. As estruturas cristalinas desses minerais são formadas por grupos fundamentais, como os grupos tetraédricos e octaédricos, que consistem em átomos ou íons de oxigênio e hidroxila ao redor de cátions menores, como Si⁴⁺ e Al³⁺ nos

grupos tetraédricos, e Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} e Ti^{4+} nos grupos octaédricos (MARTINS et al., 2020; SANTOS et al., 2023). A partir da organização desses grupos estruturais, é possível classificar os argilominerais em diferentes tipos de arranjos lamelares, como nas formações 1:1 e 2:1. A formação de camadas 1:1 é composta por uma folha tetraédrica e uma octaédrica, já na formação 2:1, uma folha octaédrica é compactada entre duas folhas tetraédricas, conforme na Figura 3.

Figura 3 - Folhas de tetraedros e octaedros formando estruturas de camadas 1:1 e 2:1



Fonte: BRIGATTI, GALAN e THENG, (2006)

Uma das características marcantes dos argilominerais é sua capacidade de realizar trocas iônicas. Íons fixados na superfície, entre as camadas ou nos canais de sua estrutura cristalina podem ser substituídos sem alterar a integridade do cristal. Essa propriedade de troca iônica exerce um impacto direto nas características físico-químicas das argilas, influenciando, por exemplo, suas propriedades plásticas (SOUSA et al., 2020).

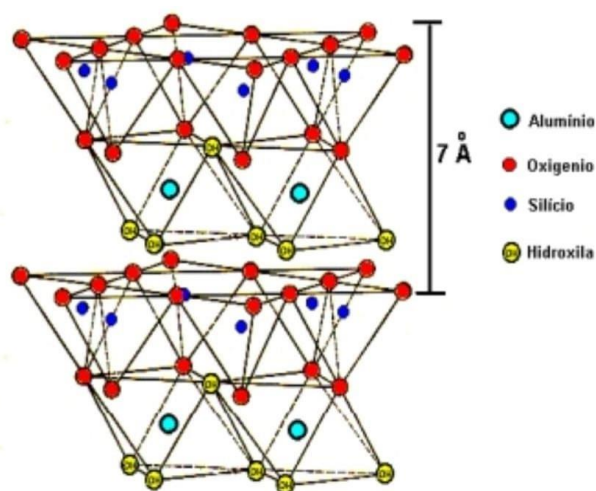
Nos últimos anos, as argilas têm atraído crescente interesse no campo industrial, tanto por suas propriedades físicas e químicas quanto por sua ampla disponibilidade geográfica e baixo custo (PEREIRA et al., 2020). Devido à elevada área superficial específica e sua natureza porosa, as argilas são amplamente empregadas como adsorventes em diferentes sistemas, sejam líquidos ou gasosos (COSTA et al., 2019).

2.6 ARGILA TIPO CAULINITA

A Caulinita é um argilo mineral, sua fórmula química é representada como $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Possui uma estrutura do tipo 1:1, composta por uma camada tetraédrica formada por átomos de silício, coordenados por oxigênio na forma de tetraedros (SiO_4), e uma camada octaédrica composta por átomos de alumínio, coordenados a oxigênio e grupos hidroxila (OH). Dessa maneira, um lado da camada octaédrica é recoberto por grupos OH, enquanto o outro lado é recoberto por átomos de oxigênio (LIU et al., 2022; ZHAO et al., 2020).

A caulinita é única entre os argilominerais lamelares por possuir folhas assimétricas e eletricamente neutras, com ânions OH^- de um lado e O^{2-} do outro. Essa estrutura confere à caulinita um caráter hidrofílico e lipofílico (PEREIRA et al., 2020). A caulinita apresenta dois tipos de empilhamento das folhas octaedrais e tetraédricas. No empilhamento simétrico, as folhas se sobrepõem uniformemente na direção do eixo cristalográfico c, resultando em uma caulinita bem cristalizada (SILVA et al., 2019), conforme na Figura 4.

Figura 4 - Estrutura cristalina da argila caulinita



Fonte: CAMPOS (2011)

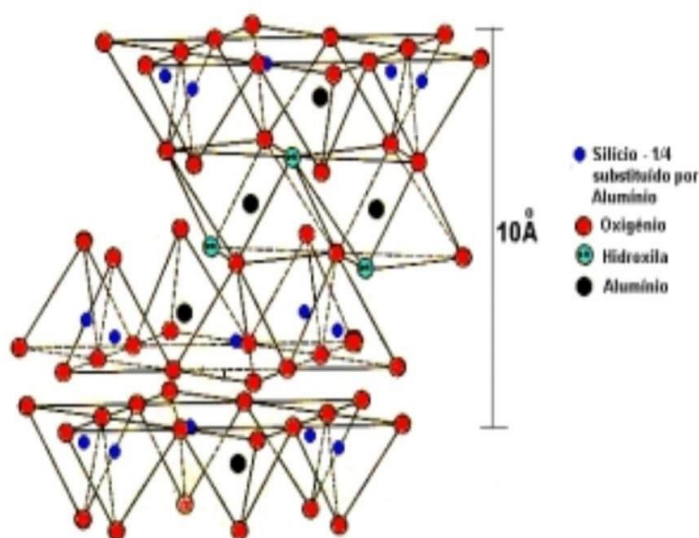
Por outro lado, no empilhamento aleatório, as folhas são dispostas de forma desordenada, tornando a caulinita mal cristalizada e com menos substituições isomórficas, como alumínio por ferro e/ou titânio. Essa caulinita menos ordenada tem maior plasticidade devido à menor dimensão e espessura dos cristais (GONÇALVES et al., 2021). Essa variação

estrutural influencia diretamente sua área superficial específica e sua capacidade de ser funcionalizada quimicamente, fatores decisivos na sua aplicação como suporte para materiais adsorventes de CO₂. Além disso, a ampla disponibilidade da caulinita no Brasil contribui para seu potencial como matéria-prima em tecnologias sustentáveis de captura de carbono.

2.7 ARGILA TIPO BENTONITA

As bentonitas constituem um grupo de argilas composto por argilominerais pertencentes à família da Esmeclita, cuja maioria contém a espécie mineralógica Montmorillonita, de fórmula química $(yM^+)(Al_{2-y}Mg_y)Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$. Sua estrutura cristalina é formada por duas camadas tetraédricas de sílica e oxigênio, e uma camada octaédrica de hidróxido de alumínio, também denominada gibbsita, caracterizando, ao longo do eixo c, a formação da estrutura 2:1 (BARBIERI et al., 2022).

Figura 5 - Estrutura cristalina da argila bentonita



Fonte: CAMPOS (2011)

A Figura 5 apresenta a estrutura cristalina da bentonita, composta principalmente por folhas tetraédricas de sílica (SiO₄) e folhas octaédricas de alumínio (AlO₆), organizadas em camadas empilhadas. Essa configuração confere à bentonita características típicas de filossilicatos, como a presença de espaços interlamelares, que podem ser ocupados por cátions trocáveis, como Na⁺ e Ca²⁺. Esses espaços são fundamentais para os processos de adsorção, pois possibilitam a intercalação de moléculas, como aminas, além de influenciar

diretamente na troca iônica e na capacidade de expansão do material em meio aquoso. A estrutura representada evidencia o arranjo ordenado entre as folhas tetraédricas e octaédricas, que resulta em uma rede com elevada área superficial específica e potencial para aplicações em adsorção de poluentes gasosos, como o CO₂ (HUANG et al., 2021).

2.8 IMPREGNAÇÃO POR AMINA EM ARGILAS

A impregnação por amina em argilas é uma técnica que visa melhorar a capacidade de adsorção dessas argilas para a captura e remoção de poluentes, especialmente gases como o CO₂. Argilas, que são minerais com estrutura lamelar e propriedades específicas, podem ser modificadas quimicamente para potencializar sua eficiência em processos de adsorção. A impregnação por amina envolve a introdução de grupos amina (–NH₂) nas argilas, geralmente através de processos de impregnação química. Neste processo, uma solução contendo compostos amínicos é utilizada para impregnar as argilas. Os grupos amina se ligam às superfícies das argilas, proporcionando uma maior capacidade de interação com moléculas de gases ácidos, como o CO₂. A reação química entre as aminas e o CO₂ resulta na formação de carbamatos ou bicarbonatos, que são mais facilmente adsorvidos pelas argilas modificadas. (PEREIRA et al., 2023).

A impregnação por amina não só aumenta a capacidade de adsorção das argilas, mas também pode melhorar a seletividade do processo de captura de CO₂, tornando as argilas mais eficazes em aplicações industriais e ambientais. Além disso, esta técnica pode ser aplicada a diferentes tipos de argilas, como bentonitas e caulinita, adaptando-se às necessidades específicas de cada processo. Estudos recentes mostram que a impregnação por amina em argilas pode resultar em uma substancial melhoria na capacidade de adsorção de CO₂, o que contribui para soluções mais eficientes e sustentáveis no tratamento de gases e na mitigação de emissões de carbono (ZHANG et al., 2022; LIU et al., 2022).

2.9 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE CO₂ COM ARGILAS

As argilas, devido à sua estrutura porosa e elevada área superficial, têm sido amplamente estudadas como materiais adsorventes para a captura de dióxido de carbono (CO₂). Sua abundância, baixo custo e capacidade de modificação química tornam-nas candidatas promissoras para aplicações em processos de mitigação de gases de efeito estufa.

No estudo de Aquino (2021), foram avaliadas amostras da bentonita PMT-3 submetidas a diferentes tratamentos: natural e impregnada com dietilenotriamina (DETA) em

concentração de 15%. Os resultados demonstraram que a bentonita natural apresentou uma capacidade de adsorção de 12 mg CO₂/g. Após impregnação com 15% de DETA, a capacidade de adsorção aumentou para 19 mg CO₂/g, representando um aumento significativo em relação à amostra natural, evidenciando a eficácia da modificação com aminas na melhoria da capacidade adsorptiva da bentonita.

Em relação à caulinita, embora estudos específicos sobre a adsorção de CO₂ sejam limitados, pesquisas têm explorado sua modificação para melhorar propriedades adsorptivas. No estudo de Oliveira (2021), foram analisadas interações entre matéria orgânica e caulinita, indicando que a caulinita pode adsorver compostos orgânicos, o que sugere potencial para a adsorção de CO₂.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

As argilas utilizadas neste trabalho foram a bentonita PMT-3 e a caulinita natural. Para a etapa de funcionalização, empregou-se dietilenotriamina (DETA, Sigma-Aldrich) como agente modificador e metanol (Vetec) como solvente. Nos ensaios de adsorção, utilizou-se gás carbônico (CO₂) como adsorvato.

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 PREPARO DAS ARGILAS

As amostras de bentonita PMT-3 e caulinita foram secas em estufa a 100 °C por 24 horas, visando à eliminação da umidade residual e à obtenção de maior precisão nas análises e caracterizações subsequentes.

3.2.2 IMPREGNAÇÃO DAS ARGILAS

As argilas foram modificadas por meio de impregnação com dietilenotriamina (DETA). Inicialmente, foi preparada uma solução contendo 15% de DETA (Sigma-Aldrich) dissolvida em 10 mL de metanol, sob agitação magnética por 20 minutos para assegurar homogeneização completa. Em seguida, foram adicionados 1,0 g de argila à solução, mantendo-se a agitação por mais 1 hora para favorecer a interação entre a amina e a

superfície do sólido. Após esse período, a mistura foi seca em estufa a 80 °C por 24 horas, com o objetivo de remover o solvente e obter o material funcionalizado (AQUINO, 2021).

3.2.3 ENSAIO DE ADSORÇÃO DE CO₂

Os ensaios de adsorção de dióxido de carbono foram conduzidos no Laboratório de Fenômenos de Transporte (LFT), da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). O sistema experimental foi composto por um recipiente de vidro, no qual o gás CO₂, proveniente de um cilindro, foi direcionado por mangueiras de silicone. A vazão de entrada foi controlada por um fluxômetro e mantida constante em 10 mL/min. A saída do gás permaneceu em fluxo livre, sem controle adicional de vazão, conforme a Figura 6.

Figura 6 - Sistema de adsorção de CO₂



Fonte: Adaptado de AQUINO (2021)

No interior do recipiente, foi posicionado um tubo contendo 1,0 g da amostra adsorvente previamente pesada, acompanhado por uma placa com material secante para remoção da umidade. Após 1 hora de exposição ao gás, o tubo foi removido e novamente pesado em balança analítica, com precisão de quatro casas decimais. A quantidade de CO₂ adsorvida foi determinada pela diferença entre as massas inicial e final (AQUINO, 2021).

A aplicação deste procedimento é fundamental para quantificar a capacidade de adsorção dos materiais desenvolvidos. Através dele, é possível verificar a influência da funcionalização com aminas no desempenho dos adsorventes, além de fornecer dados

comparativos entre as amostras naturais e modificadas, servindo como base para discussões cinéticas e termodinâmicas.

3.2.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

As análises de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), utilizando o equipamento D2 PHASER, da Bruker, com radiação Cu-K α . As varreduras foram conduzidas no intervalo de 2θ de 5° a 50°.

A difração de raios X (DRX) é amplamente utilizada na caracterização estrutural de materiais cristalinos, permitindo a identificação de fases minerais e avaliação da cristalinidade. No caso das argilas modificadas com aminas para captura de CO₂, a técnica possibilita observar alterações no espaçamento interlamelar, deslocamentos de picos e eventuais formações de fases amorfas, indicadores da eficácia da funcionalização e da estabilidade da estrutura após o tratamento.

3.2.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

As análises na região do infravermelho foram realizadas no Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos (LabFilm/CEAR), da UFPB, utilizando o espectrofotômetro IRTracer-100, da Shimadzu.

A FTIR permite a identificação de grupos funcionais característicos presentes nos materiais, possibilitando a confirmação da incorporação de aminas à estrutura argilosa. As bandas de estiramento e deformação associadas a ligações N–H, C–N e O–H evidenciam interações químicas relevantes entre os modificadores orgânicos e a matriz inorgânica. Essa abordagem também contribui para detectar possíveis mudanças estruturais e avaliar o grau de funcionalização obtido.

3.2.6 ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA)

As análises térmicas foram realizadas no Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos (LabFilm), vinculado ao Centro de Energias Alternativas e Renováveis (CEAR) da UFPB. Utilizou-se um analisador térmico simultâneo modelo SDT 650, da TA

Instruments, com cadinhos de alumina. As medições foram conduzidas sob atmosfera de ar sintético, com vazão de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min, até 1000 °C.

As curvas termogravimétricas fornecem dados quantitativos sobre as perdas de massa associadas à eliminação de água, de compostos orgânicos e à decomposição térmica dos componentes das amostras. Por sua vez, a DTA identifica eventos endotérmicos e exotérmicos que ajudam a interpretar essas variações. No contexto das argilas funcionalizadas, esse diagnóstico permite estimar o teor de amina incorporada e avaliar a estabilidade térmica do material, aspectos cruciais para a aplicação em processos de adsorção de gases.

3.2.7 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

As análises de FRX foram realizadas no Departamento de Química da UFPB, utilizando o espectrômetro EDX-720, da Shimadzu.

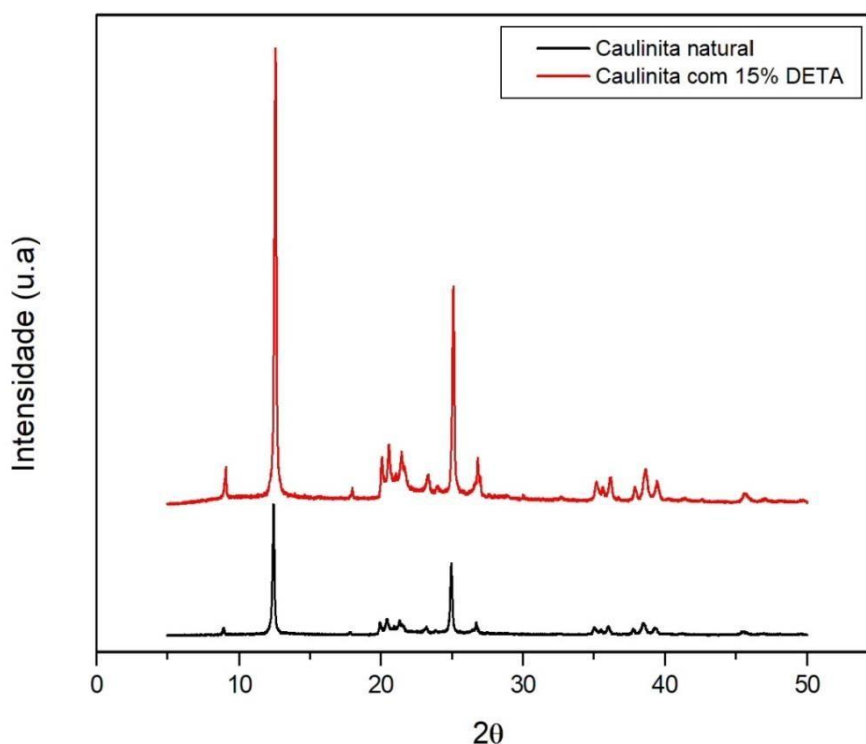
A técnica de fluorescência de raios X possibilita a determinação qualitativa e quantitativa dos principais óxidos presentes, cuja proporção interfere diretamente nas propriedades físico-químicas da superfície adsorvente. Também permite verificar a presença de impurezas ou elementos residuais introduzidos ou removidos no processo de modificação. Esses dados são fundamentais para estabelecer relações entre a composição elementar e o desempenho do material na captura de CO₂.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os padrões de difração de raios X (DRX) das amostras de caulinita e da bentonita PMT-3, nas formas natural e impregnada com 15% de DETA, foram analisados com o objetivo de investigar as modificações estruturais dessas amostras. Essa análise permitiu avaliar o comportamento cristalino das argilas, evidenciando possíveis alterações nos picos característicos da matriz argilosa que indicam interações químicas e mudanças na cristalinidade decorrentes da presença da amina.

Figura 7 - Difratomogramas de raio x da caulinita natural e impregnada com 15% de DETA



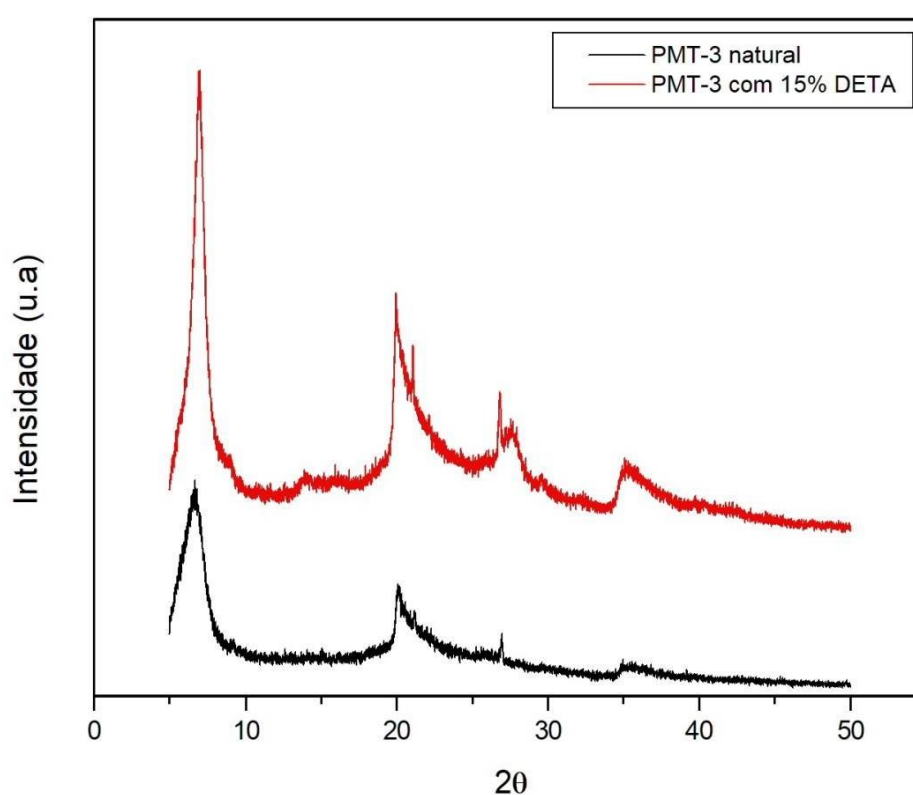
Fonte: Autora (2025)

O difratograma de DRX da caulinita natural, conforme a Figura 7, apresentou picos intensos, estreitos e bem definidos, característicos de um material com alta cristalinidade e boa organização estrutural. O pico mais proeminente, em $2\theta \approx 12,3^\circ$, corresponde ao plano basal (001), com espaçamento interplanar de aproximadamente $7,14 \text{ \AA}$, sendo o principal indicativo da presença de caulinita. Também foram observados picos em $2\theta \approx 20,1^\circ$ – $20,4^\circ$ (plano 110), $24,8^\circ$ (002), 36° e 38° , todos compatíveis com a estrutura cristalina típica do argilomineral. Um reflexo em $2\theta \approx 26,6^\circ$ indica a presença de quartzo, uma impureza mineral comum em amostras naturais de argila. O alto grau de nitidez e a largura reduzida desses picos confirmam a boa cristalinidade da amostra, conforme relatado por Wang et al. (2020) em estudos com caulinitas de diferentes origens.

Já a amostra de caulinita funcionalizada com 15% de DETA apresentou alterações notáveis no padrão de difração. O pico em $2\theta \approx 12,3^\circ$ demonstrou aumento de intensidade, acompanhado por alargamento e perda de simetria, sugerindo interferência na estrutura basal devido à introdução da amina. Observou-se também elevação da linha de base entre 15° e 35° e alargamento de múltiplos reflexos, o que evidencia uma redução global da cristalinidade e

possível formação de fases amorfas ou intercaladas. Além disso, o pico em $2\theta \approx 26,6^\circ$ tornou-se mais pronunciado, indicando maior evidência da fase de quartzo após a funcionalização. A região entre 30° e 40° passou a apresentar um padrão mais difuso, típico de materiais com heterogeneidade estrutural e presença de fases mistas. Esses resultados estão de acordo com os achados de Raji et al. (2020), que relataram comportamento semelhante em caulinitas modificadas com agentes orgânicos.

Figura 8 - Difratomogramas de raio x da bentonita PMT-3 natural e impregnada com 15% de DETA



Fonte: Autora (2025)

O difratograma de DRX da bentonita PMT-3 natural, de acordo com a Figura 8, revelou picos relativamente bem definidos, característicos da presença de montmorilonita com grau moderado de cristalinidade. O principal reflexo, em $2\theta \approx 6,0^\circ$, corresponde ao plano basal (001), associado a um espaçamento interplanar de aproximadamente $14,7 \text{ \AA}$, típico de montmorilonitas sódicas ou cálcicas hidratadas. Também foram identificados picos secundários em $2\theta \approx 19,8^\circ$ (110), $28,5^\circ$ (004) e reflexos em torno de 35° e 50° , os quais estão relacionados à estrutura lamelar e à presença de fases acessórias como illita ou clorita. O pico

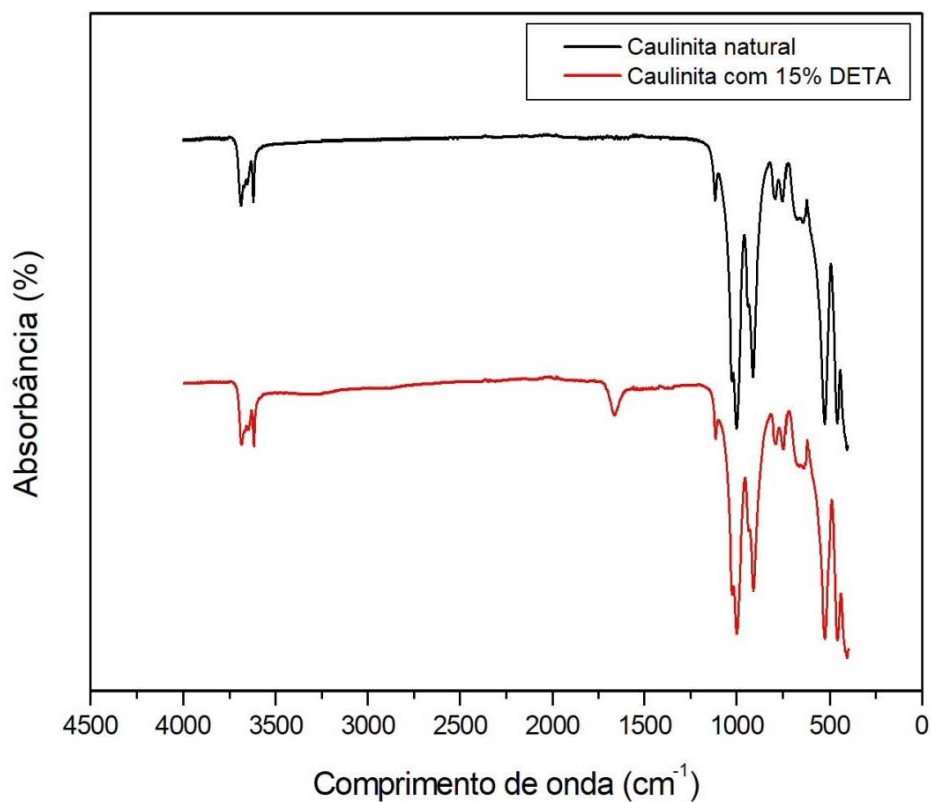
em $2\theta \approx 26,6^\circ$ indica a presença de quartzo, impureza mineral comum em bentonitas naturais. A forma estreita desses reflexos confirma uma estrutura parcialmente ordenada, em conformidade com o perfil de bentonitas sódicas descrito por Djadoun et al. (2020).

A amostra funcionalizada com 15% de DETA apresentou alterações típicas de modificação estrutural por intercalação. O pico em $2\theta \approx 6,0^\circ$ mostrou redução de intensidade e discreto deslocamento para ângulo menor, sugerindo expansão interlamelar provocada pela introdução da amina. Observou-se ainda alargamento generalizado dos picos, aumento da linha de base entre 15° e 35° , e maior difusão dos sinais entre 20° e 35° , indicando perda de ordem estrutural e formação de fases parcialmente amorfas. O aumento da intensidade em $2\theta \approx 26,6^\circ$ pode estar relacionado à exposição ou aglomeração de partículas de quartzo durante o processo de funcionalização. Esses comportamentos são compatíveis com os efeitos observados por Akpor et al. (2022) em bentonitas modificadas com aminas orgânicas.

4.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros no infravermelho das amostras de caulinita e PMT-3, nas formas natural e impregnada com 15% de DETA, foram analisados para investigar as modificações estruturais e funcionais das amostras. Essa análise permitiu avaliar o comportamento vibracional das argilas, evidenciando possíveis alterações nos grupos funcionais da matriz argilosa que indicam interações químicas e mudanças na estrutura decorrentes da presença da amina.

Figura 9 - Espectros no infravermelho da argila caulinita natural e impregnada com 15% de DETA



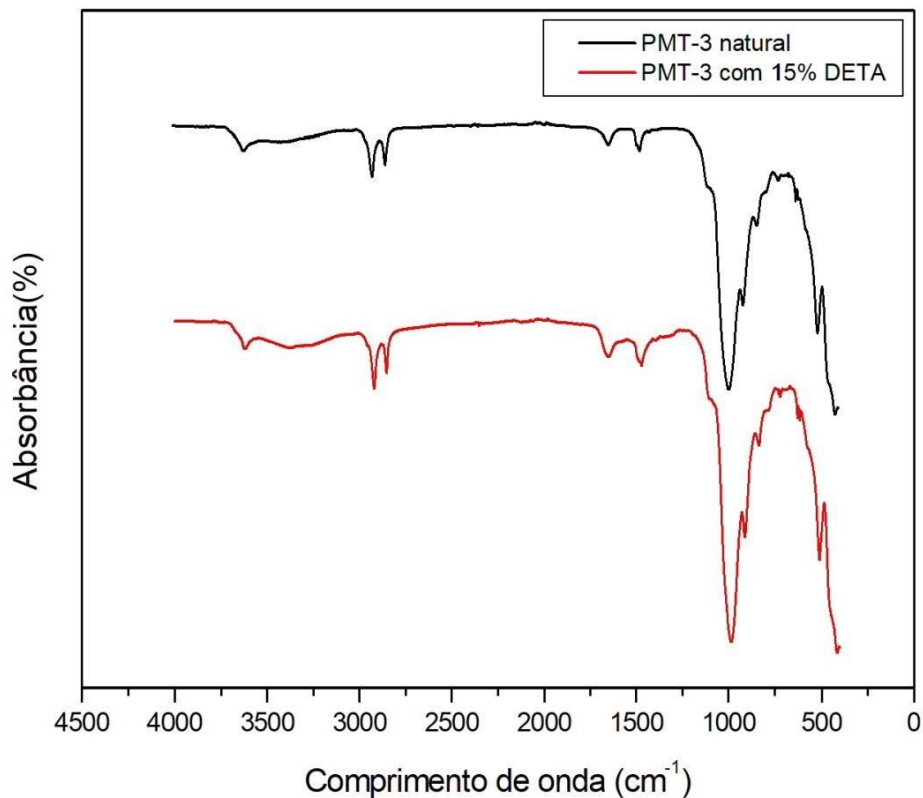
Fonte: Autora (2025)

A análise do espectro de FTIR da caulinita natural, conforme a Figura 9, revela bandas características relacionadas à sua estrutura cristalina. As regiões de 3695 a 3619 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento dos grupos hidroxila estruturais, enquanto as bandas próximas a 1113 e 1016 cm^{-1} referem-se às vibrações dos grupos Si–O. Bandas adicionais em torno de 987 e 931 cm^{-1} estão associadas às ligações Al–OH. Na faixa de 500 a 1000 cm^{-1} , observam-se bandas em aproximadamente 912, 754 e 538 cm^{-1} , atribuídas, respectivamente, à vibração de flexão do grupo Al–OH, à flexão do grupo Si–O–Al e à deformação do octaedro de alumínio (Al–O–Si), reforçando a presença de camadas estruturais bem definidas. Esses resultados confirmam a integridade estrutural da caulinita, em conformidade com estudos recentes que correlacionam essas bandas à presença de camadas bem ordenadas de silicatos e aluminatos (BOULET et al., 2020).

Na amostra de caulinita impregnada com 15% de DETA, observam-se mudanças significativas no espectro. As bandas em 2924 cm^{-1} e 2854 cm^{-1} tornam-se evidentes, sendo atribuídas aos estiramentos do grupo metileno ($-\text{CH}_2$) da amina. A banda em 2924 cm^{-1}

representa o estiramento assimétrico, no qual os átomos de hidrogênio vibram em sentidos opostos em torno do carbono central, enquanto a banda em 2854 cm^{-1} corresponde ao estiramento simétrico, em que vibram na mesma direção. A distinção desses modos vibracionais indica liberdade conformacional da cadeia orgânica da DETA, confirmando sua presença e distribuição eficaz sobre a estrutura da argila. Adicionalmente, destaca-se na amostra funcionalizada um novo pico em aproximadamente 1638 cm^{-1} , ausente na caulinita natural. Este sinal pode ser atribuído à vibração de flexão do grupo N–H da amina, potencialmente envolvido em ligações de hidrogênio com os grupos –OH superficiais da argila. Na faixa de 500 a 1000 cm^{-1} , observa-se uma discreta redução na intensidade das bandas previamente identificadas, especialmente a 912 cm^{-1} , sugerindo interação do agente funcional com os grupos aluminol estruturais da argila. Essas transformações evidenciam a bem-sucedida funcionalização com DETA, a qual, segundo Santos et al. (2023) e Mahdavi et al. (2022), favorece a criação de sítios básicos ativos capazes de interagir seletivamente com CO_2 , aumentando a capacidade adsortiva da argila.

Figura 10 - Espectros no infravermelho das argila bentonita PMT-3 natural e impregnada com 15% de DETA



Fonte: Autora (2025)

A amostra PMT-3 natural, de acordo com a Figura 10, apresenta bandas típicas de argilas do tipo esmectita ou argilas com estrutura lamelar complexa. As absorções entre $3620\text{--}3410\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas às vibrações de estiramento dos grupos --OH estruturais e da água adsorvida. A banda em torno de 1630 cm^{-1} indica a presença de água interlamelar, comum em esmectitas. Já as bandas localizadas entre 1050 e 990 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento do grupo Si--O , enquanto os sinais mais intensos na região de 900 a 500 cm^{-1} podem estar relacionados às vibrações de flexão de Al--O--Si e Si--O--Si , o que é consistente com a literatura sobre minerais argilosos naturais (GHASEMI et al., 2021; HOSSEINI et al., 2020).

Na amostra de PMT-3 funcionalizada com 15% de DETA, destacam-se alterações importantes no espectro. As bandas em 2924 e 2854 cm^{-1} tornam-se mais pronunciadas, sendo relativas aos estiramentos C--H dos grupos metileno da cadeia orgânica. A presença simultânea do estiramento assimétrico (2924 cm^{-1}) e do simétrico (2854 cm^{-1}) sugere que as

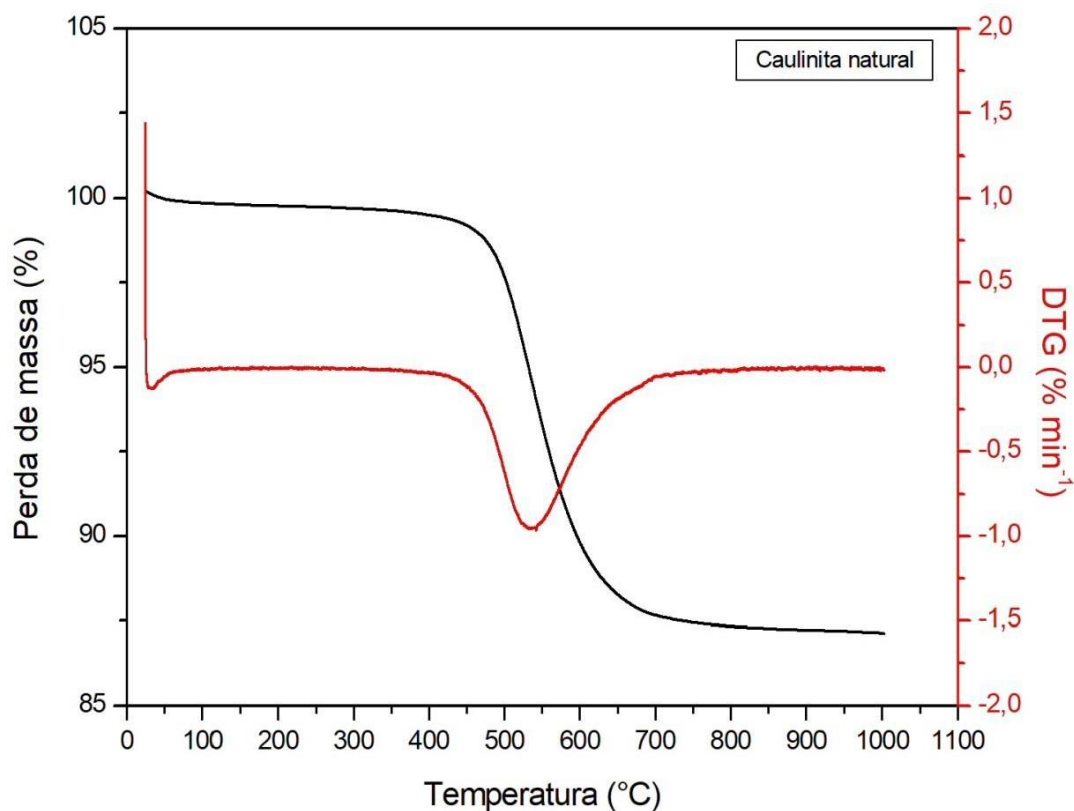
cadeias de DETA se encontram distribuídas de forma livre e acessível na matriz da argila, o que reforça a eficiência da impregnação.

Além disso, observa-se uma banda larga entre 3400–3300 cm^{-1} , atribuída à superposição das vibrações N–H da amina com os estiramentos dos grupos –OH da argila. Essa sobreposição indica interações por ligações de hidrogênio e possíveis interações eletrostáticas entre a amina e os sítios ácidos da superfície argilosa. Há ainda leve deslocamento nas bandas de Si–O, sugerindo reorganização superficial após a funcionalização. Esses resultados corroboram os achados de Zhao et al. (2020) e Liu et al. (2021), apontando que a presença de grupos básicos acessíveis melhora a afinidade do material funcionalizado com o CO_2 , contribuindo diretamente para seu desempenho em processos de adsorção seletiva.

4.3 ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA)

As Figuras 11, 12, 13 e 14 apresentam os perfis termogravimétricos (TGA) e de derivada termogravimétrica (DTA) das amostras de caulinita e bentonita PMT-3, avaliadas em suas formas natural e funcionalizada com 15% de DETA, respectivamente.

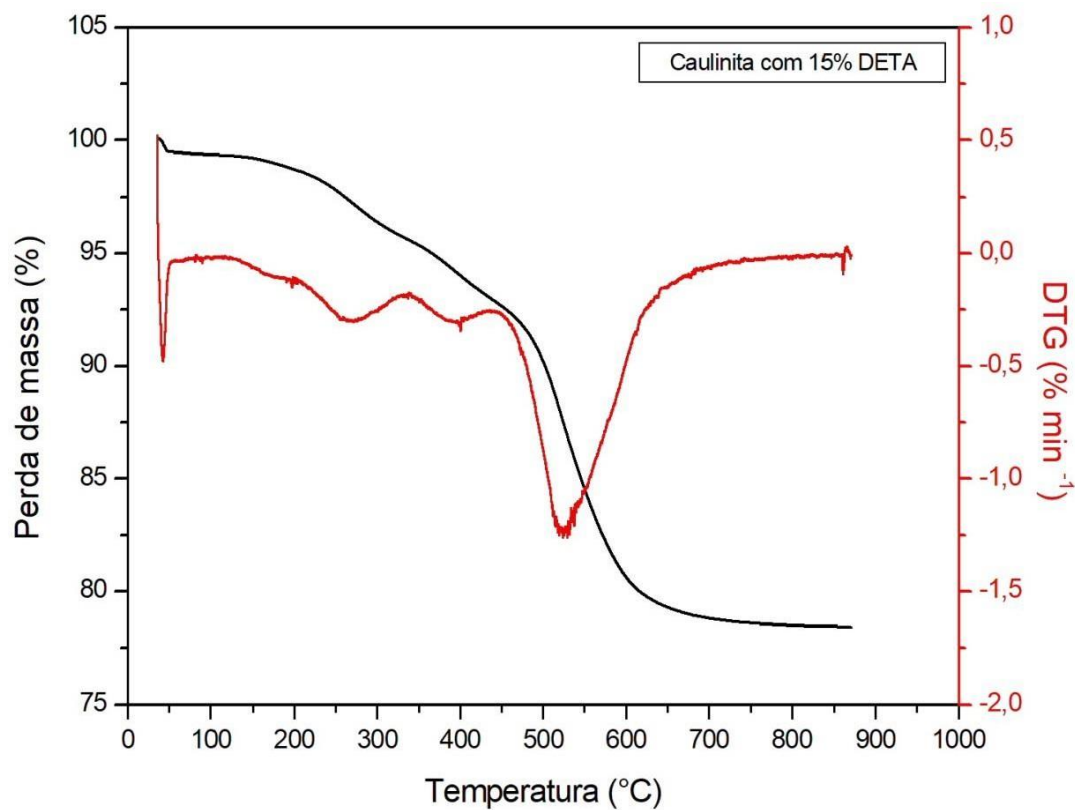
Figura 11 - Curva de TGA e DTA da caulinita natural



Fonte: Autora (2025)

A análise térmica da caulinita natural revelou dois principais eventos de perda de massa, conforme na Figura 11. O primeiro, até aproximadamente 150 °C, está associado à eliminação de água fisicamente adsorvida, correspondendo a uma perda de cerca de 4,5% da massa total. O segundo evento, mais expressivo, ocorre entre 450 e 600 °C, com uma perda adicional de aproximadamente 5,5%, atribuída à desidroxilação dos grupos hidroxila estruturais, processo no qual a caulinita se transforma em metacaulinita. Esse fenômeno é confirmado pela presença de um pico acentuado na curva DTG em torno de 510 °C, típico da transição térmica desse tipo de argilomineral. Acima de 700 °C, observa-se estabilidade térmica do resíduo, sem variações significativas de massa. Esse comportamento está de acordo com os dados reportados por Gonçalves et al. (2021), que caracterizaram caulinitas brasileiras por análise térmica, e também por Liu et al. (2020), os quais destacam a estabilidade térmica após a eliminação dos hidroxilas estruturais.

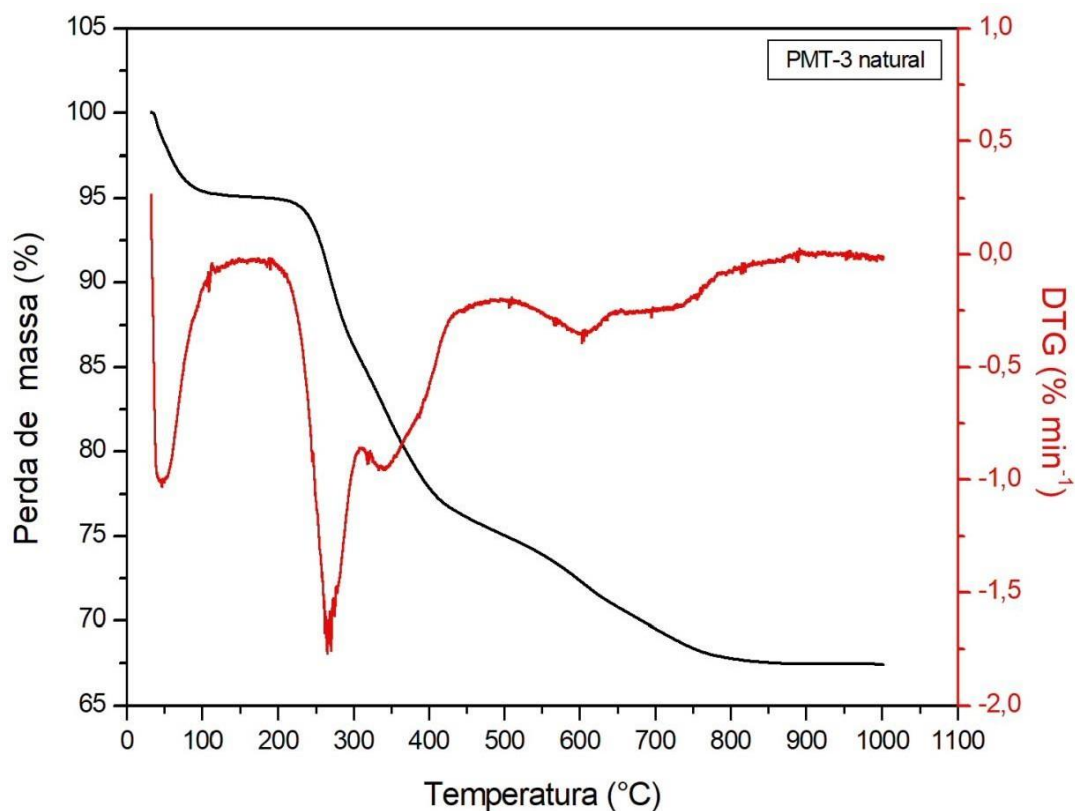
Figura 12 - Curva de TGA e DTA da caulinita impregnada com 15% de DETA



Fonte: Autora (2025)

A caulinita impregnada com 15% de DETA apresentou alterações marcantes no perfil térmico, conforme demonstrado na Figura 12. A curva TGA indica uma perda inicial de 5,0% até 150 °C, relacionada tanto à remoção da umidade superficial quanto à liberação de amina fracamente adsorvida. Entre 200 e 400 °C, observam-se inflexões nas curvas TGA e DTG, com destaque para um pico de decomposição em 320 °C, atribuído à degradação térmica das cadeias etilenadas da DETA. Esta etapa representa uma perda de massa de aproximadamente 5,8%. A etapa de desidroxilação, ainda presente entre 450 e 600 °C, é menos intensa que na amostra natural, resultando em perda de massa de cerca de 4,0% e pico DTG deslocado para 495 °C, o que indica alterações na cristalinidade e interação dos grupos amina com os hidroxilas da estrutura lamelar (FAROOQ et al., 2021). Acima de 700 °C, o material apresenta menor resíduo final, reforçando a presença de compostos orgânicos voláteis e a consequente redução da fração mineral estável (DINIZ et al., 2021).

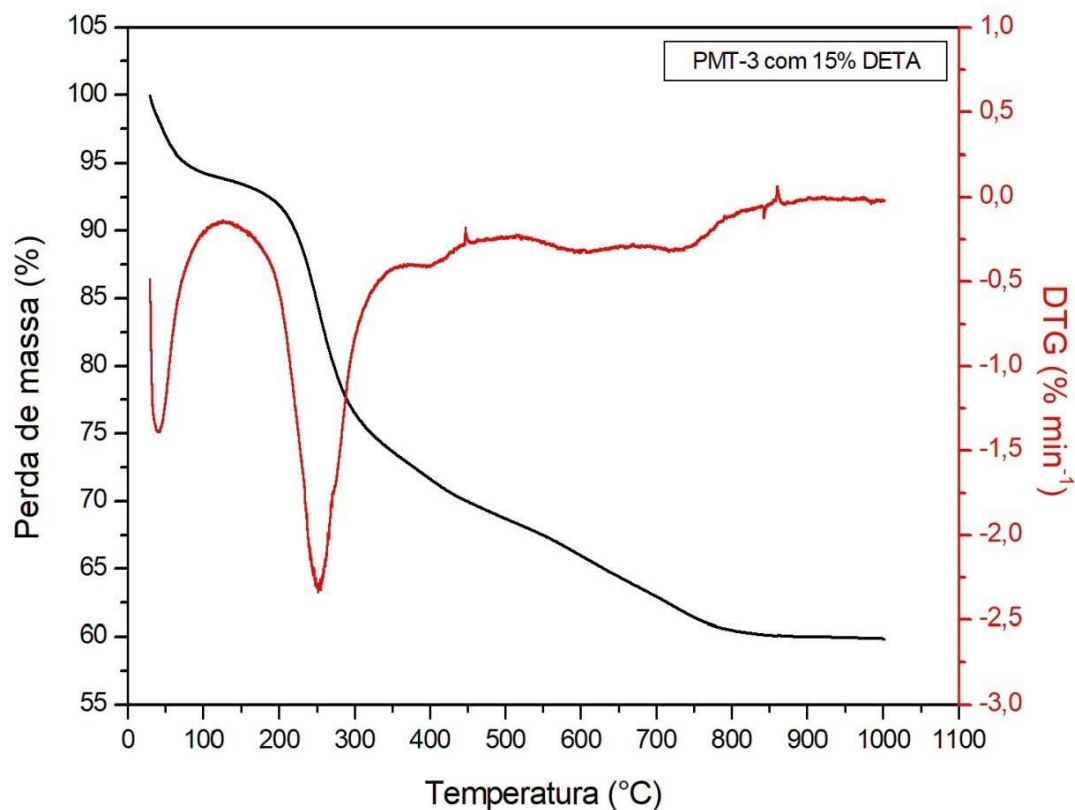
Figura 13 - Curva de TGA e DTA da bentonita PMT-3 natural



Fonte: Autora (2025)

O comportamento térmico da bentonita PMT-3 natural segue o perfil típico de argilas esmectíticas, conforme ilustrado na Figura 13. A primeira etapa de perda de massa, até cerca de 150 °C, corresponde à eliminação da água fisicamente adsorvida e representa aproximadamente 7% da massa total. Em seguida, entre 200 e 400 °C, ocorre uma perda de cerca de 10%, associada à liberação de água interlamelar e à desidroxilação parcial dos grupos estruturais da matriz lamelar. A partir de 500 °C, observa-se uma perda contínua de massa, totalizando cerca de 27%, relacionada à degradação progressiva da estrutura cristalina. A curva DTG mostra um pico definido próximo a 300 °C, corroborando o processo de desidroxilação gradual típico de esmectitas.(ALVER; GÜNAL, 2021).

Figura 14 - Curva de TGA e DTA da bentonita PMT-3 impregnada com 15% de DETA



Fonte: Autora (2025)

A análise térmica da bentonita PMT-3 funcionalizada com 15% de amina DETA revelou um aumento expressivo na perda de massa total, atingindo aproximadamente 35%, conforme demonstrado na Figura 14. Esse valor é significativamente superior ao observado na amostra natural, refletindo a presença significativa de material orgânico incorporado à estrutura do mineral. A primeira etapa de perda, até cerca de 120 °C, está associada à eliminação da água fisicamente adsorvida.

Entretanto, o comportamento mais marcante ocorre na faixa de 150 a 400 °C, com destaque para um pico DTG em torno de 290 °C, que representa a decomposição térmica das cadeias etilenadas da amina DETA. Essa etapa evidencia que a funcionalização promoveu a inserção estável do composto orgânico na matriz argilosa, contribuindo para a modificação de suas propriedades térmicas e estruturais. O aumento total da perda de massa, aliado ao perfil de degradação térmica, válida de forma clara a incorporação da amina, demonstrando a eficácia do processo de impregnação adotado neste estudo (RAMOS FILHO et al., 2023).

4.4 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

A Tabela 1 apresenta os resultados de FRX para a argila bentonita PMT-3 e caulinita natural, onde pode-se identificar a composição dos compostos inorgânicos presentes na amostra analisada. Verifica-se que a argila caulinita apresentou altos teores de Al_2O_3 (51,82%) e SiO_2 (47,49%), o que confirma sua estrutura lamelar do tipo 1:1, composta por uma camada tetraédrica de sílica e uma octaédrica de alumina, sendo esta estrutura característica de materiais com alta pureza mineralógica e baixos teores de impurezas como Fe_2O_3 , CaO e K_2O (ZHANG et al., 2022).

Tabela 1 - Composição química das argilas naturais caulinita e bentonita PMT-3

Argilas		
Óxidos	Caulinita	PMT-3
SiO_2	47,49%	60,62%
Al_2O_3	51,82%	26,05%
MgO	-	10,94%
K_2O	0,35%	-
Fe_2O_3	0,19%	1,22 %
SO_3	0,04%	0,07%
CaO	0,03%	0,72%
TiO_2	-	0,06%
Outros	0,08%	0,30%

Fonte: Autora (2025)

No entanto, a amostra PMT-3 revelou uma composição química típica de argilas do grupo das esmectitas, com destaque para o elevado teor de SiO_2 (60,62%), a presença expressiva de MgO (10,94%) e CaO (0,724%), além de uma maior quantidade de óxidos residuais (0,3%). Esses teores indicam tratar-se de uma bentonita cálcica, cuja estrutura lamelar expansível é rica em cátions trocáveis, favorecendo tanto a área superficial quanto a capacidade de troca iônica — duas propriedades essenciais para processos adsorptivos, como a captura de dióxido de carbono (GREKOV et al., 2020).

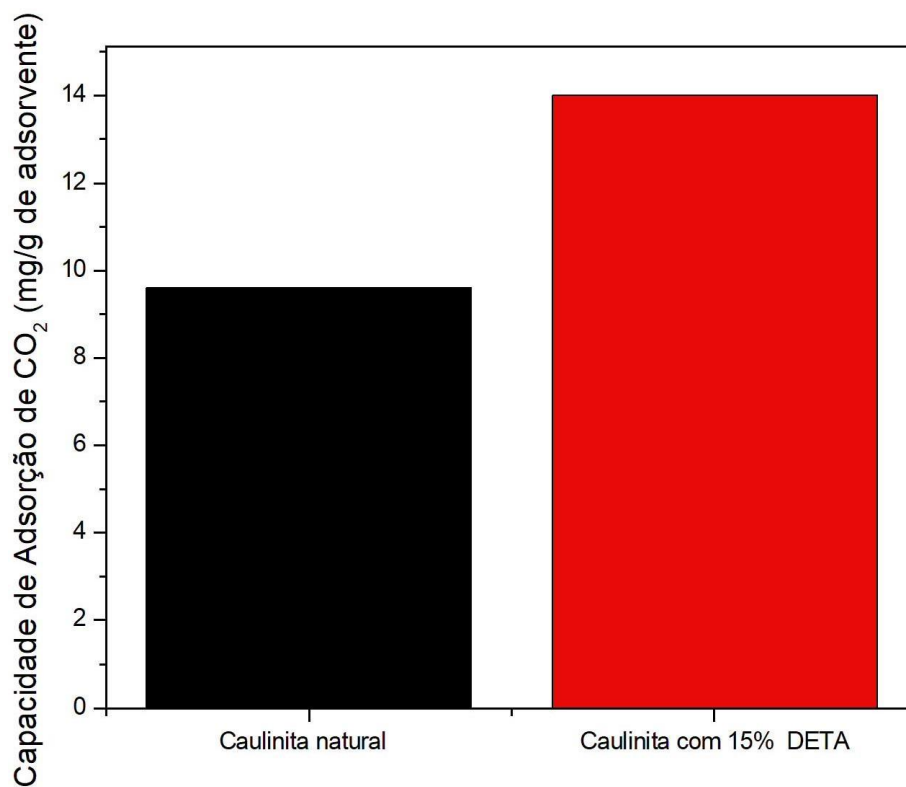
Com base nesses resultados, observa-se que o elevado teor de MgO está associado à presença de camadas octaédricas flexíveis e altamente reativas, que facilitam o intercâmbio de cátions e a interação com moléculas polares, como o CO₂. Por sua vez, a presença de CaO sugere a ocorrência de cátions cálcio intercalares, os quais contribuem para o equilíbrio estrutural da argila e oferecem sítios ativos favoráveis à funcionalização com aminas, ampliando o número de sítios básicos disponíveis para adsorção química. Em conjunto, essas características estruturais e químicas reforçam o potencial da bentonita PMT-3 como suporte versátil e eficiente para adsorventes modificados com compostos nitrogenados.

Além disso, o teor mais elevado de Fe₂O₃ (1,22%) na PMT-3 pode estar relacionado à substituição isomórfica nos sítios octaédricos ou à presença de impurezas minerais, conforme também relatado em outros estudos com argilas esmectíticas. Dessa forma, os dados obtidos evidenciam a natureza distinta das amostras: enquanto a caulinita se mostra mais adequada para aplicações que exigem alta pureza, a PMT-3 destaca-se como um material estrutural e quimicamente mais dinâmico, ideal para modificações superficiais e uso em sistemas de adsorção seletiva de CO₂, em consonância com os objetivos deste trabalho (OLIVERA,2021).

4.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE CO₂

As amostras das argilas caulinita e PMT-3, tanto natural quanto funcionalizadas com 15% de DETA, foram submetidas a ensaios de adsorção de CO₂, cujos resultados estão apresentados nas Figuras 15 e 16.

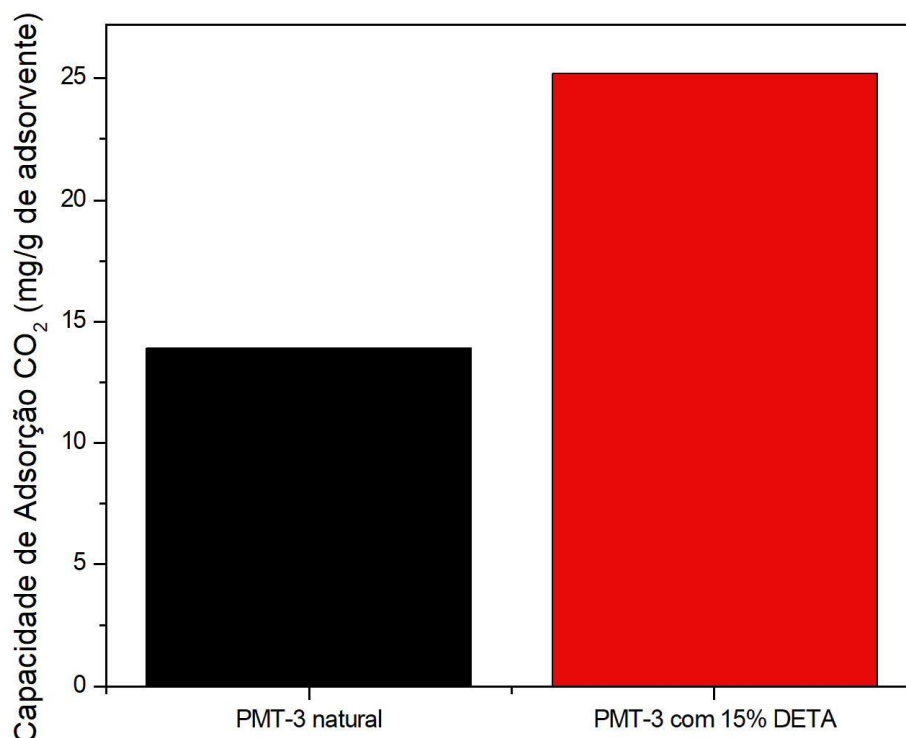
Figura 15 - Capacidade de adsorção da argila caulinita natural e impregnada com 15% com DETA



Fonte: Autora (2025)

A caulinita natural apresentou capacidade média de adsorção de 9,5 (mg CO₂ /g de adsorvente), enquanto a amostra funcionalizada com 15% de DETA atingiu cerca de 14,0 (mg CO₂ /g de adsorvente), evidenciando um acréscimo de aproximadamente 47%. Esse desempenho está associado à presença de grupos amínicos, que favorecem interações químicas com o CO₂, especialmente por meio da formação de carbamatos e bicarbonatos. Apesar da limitação estrutural da caulinita (estrutura 1:1), que reduz a área superficial disponível, a funcionalização promove novos sítios ativos para adsorção química (LI et al., 2020). Tais modificações demonstram a viabilidade do uso de argilas como suportes para adsorventes amínicos em processos de captura de carbono.

Figura 16 - Capacidade de adsorção da argila bentonita pmt-3 natural e impregnada com 15% de DETA



Fonte: Autora (2025)

No caso da bentonita PMT-3, observou-se desempenho ainda mais expressivo. A amostra natural adsorveu cerca de 13,9 (mg CO₂ /g de adsorvente), enquanto a bentonita funcionalizada com 15% de DETA apresentou capacidade de adsorção de aproximadamente 25,2 (mg CO₂ /g de adsorvente) , um aumento de quase 79%. A estrutura lamelar expansível do tipo 2:1 da montmorilonita (componente predominante da bentonita) proporciona maior área superficial e capacidade de troca catiônica, o que facilita a incorporação de grupos amínicos e a difusão do CO₂ entre as camadas (ZHANG et al., 2022). Comparativamente, a bentonita funcionalizada se mostrou mais eficiente que a caulinita, tanto por suas características estruturais quanto pela maior afinidade com o gás após a modificação. Estudos recentes confirmam que a combinação entre argilas esmectíticas e aminas representa uma abordagem eficaz e economicamente viável para processos de adsorção seletiva de CO₂ (LIU, 2021).

5. CONCLUSÕES

O presente trabalho apresentou uma investigação experimental sobre o uso de argilas naturais — caulinita e bentonita PMT-3 — e suas respectivas versões funcionalizadas com dietilenotriamina (DETA) como materiais adsorventes para captura de dióxido de carbono (CO_2). Por meio da caracterização físico-química e dos ensaios de adsorção, foi possível avaliar o efeito da modificação com aminas no comportamento estrutural, térmico e na eficiência adsortiva dos materiais estudados.

A caracterização por difração de raios X (DRX) evidenciou que a caulinita funcionalizada apresentou redução na intensidade dos picos característicos, indicando perda parcial da cristalinidade e possível reorganização da estrutura lamelar. No caso da bentonita, foi possível observar deslocamento e alargamento do pico basal, refletindo uma expansão interlamelar típica de processos de intercalação. Esses resultados indicam que a estrutura 2:1 da bentonita favorece a modificação com compostos orgânicos, diferentemente da estrutura 1:1 mais rígida da caulinita.

As análises por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) confirmaram a presença de grupos amínicos nas superfícies das argilas modificadas. Em ambas as argilas, foram identificadas bandas associadas aos grupos $-\text{NH}$ e $-\text{CH}_2$ da amina DETA, além de interações com as hidroxilas estruturais. Entretanto, a bentonita pmt-3 apresentou bandas mais intensas, sugerindo maior afinidade e incorporação da amina em sua matriz.

Os dados termogravimétricos (TGA/DTA) reforçaram as alterações estruturais observadas. A caulinita funcionalizada apresentou perdas de massa associadas à degradação térmica da amina, enquanto a bentonita funcionalizada exibiu maior variação térmica, refletindo maior quantidade de composto orgânico incorporado. Tais resultados indicam que a bentonita pmt-3 possui maior estabilidade térmica após a modificação, tornando-a mais adequada para processos que envolvam regeneração térmica do adsorvente.

A análise de fluorescência de raios X (FRX) evidenciou diferenças significativas na composição elementar entre as argilas. A caulinita apresentou elevados teores de Al_2O_3 e SiO_2 , característica de materiais com alta pureza mineralógica. Já a bentonita pmt-3 demonstrou maior heterogeneidade química, com presença expressiva de MgO , Fe_2O_3 e CaO , além de óxidos residuais, o que favorece processos de troca iônica e funcionalização.

Dessa forma, conclui-se que a funcionalização com aminas é uma estratégia eficaz para otimizar materiais adsorventes naturais, com destaque para a bentonita Pmt-3, que

apresentou melhor desempenho estrutural, térmico e químico ao longo das análises. Sua estrutura expansível e composição favorável à modificação química conferem a esse material um alto potencial para aplicações em tecnologias de captura seletiva de CO₂, consolidando-se como uma alternativa promissora, acessível e ambientalmente sustentável no enfrentamento das mudanças climáticas.

REFERÊNCIAS

- AGHAIE, M.; RAEISI, M.; KESHAVARZ, A.; RAHIMPOUR, M. R. A systematic review on CO₂ capture with ionic liquids: Current status and future prospects. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 132, p. 1-21, 2018.
- AKPOR, O. B. et al. **Optimization of CO₂ sorption onto spent shale with diethylenetriamine (DETA) and ethylenediamine (EDA)**. *Materials*, v. 15, n. 23, p. 8293, 2022.
- ALVER, B. E.; GÜNAL, A. **Effect of Montmorillonite Layer Charge on the Thermal Stability of Bentonite**. *Clays and Clay Minerals*, [S. l.], v. 69, n. 3, p. 328–338, 2021.
- AQUINO, R. B. de. **Remoção de CO₂ em argilas bentoníticas e zeólitas ZSM-5 modificadas com aminas**. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2021.
- BARBIERI, D. M. et al. **Calcium bentonite and sodium bentonite as stabilizers for roads unbound**. *Cleaner Engineering and Technology*, v. 6, p. 100372, 2022.
- BODANSKY, D.; GATTEN, J.; ZHANG, Y. **Climate Change and Carbon Emissions: Global Impacts and Policy Responses**. *Environmental Science & Policy*, v. 117, p. 1-10, 2022.
- BOULET, P. et al. **New insight into the relationships between structural and FTIR spectroscopic features of kaolinites**. *Clays and Clay Minerals*, v. 68, p. 325–339, 2020.
- BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B. K. G. *Clays and Clay Minerals: Properties and Uses*. London: Springer, 2006.
- BRITO, A. C. O. **Espectroscopia no infravermelho associada à quimiometria para análise da formação de agregados no sistema argila polifosfato**. 2019. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2019.
- BØ HUNVIK, Kristoffer W.; SCHUMACHER, John C.; NORBY, Poul. *CO₂ adsorption enhanced by tuning the layer charge in a clay mineral*. *Langmuir*, v. 37, n. 48, p. 14182-14191, 2021.
- CHAGAS, F. M. et al. **Amine-modified clays: insights into CO₂ adsorption and thermal behavior**. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 918, p. 164145, 2022.
- CHEN, Xinyi; CHENG, Hongfei; ZHAO, Bingxin; HU, Mianshu; JIA, Xiaohui. **Carbon Dioxide Adsorption Property of Kaolinite-Based Mesoporous Composites**. *Journal of Synthetic Crystals*, v. 50, n. 9, p. 1756, 2021.
- COSTA, T.; BARROS, R.; FERREIRA, L. **Uso de Argilas na Remoção de Contaminantes em Águas Residuais**. *Environmental Science and Technology*, v. 34, n. 4, p. 78-89, 2019.

DINIZ, C. H. G. et al. **Functionalized clay hybrids for CO₂ capture: Structural, thermal, and sorptive insights.** *Materials Today Communications*, v. 29, p. 103179, 2021.

DJADOUN, S.; ZERMANE, H.; DJABRI, L.; MEZIANE, M.; KHODJA, M. **Structural and textural characterization of Algerian bentonite clay modified with organic surfactants for environmental applications.** *Applied Clay Science*, v. 196, p. 105754, 2020.

DUCZINSKI, J. **Properties and performance of solid adsorbents for CO₂ capture.** *Chemical Engineering Science*, v. 184, p. 77-89, 2018.

DZIEJARSKI, B.; KRZYZYŃSKA, R.; ANDERSSON, K. **Current status of carbon capture, utilization, and storage technologies in the global economy: A survey of technical assessment.** *Fuels*, v. 342, p. 127776, jun. 2023.

FAROOQ, U. et al. **Interlayer interaction of functionalized kaolinite for enhanced surface performance.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 624, p. 127100, 2021.

FELICIA, T. M.; BROWN, D.; SMITH, J. Symmetry breaking of the bending mode of CO₂ in the presence of Ar. *arXiv*, 2020.

FRIEDLINGSTEIN, P. et al. **Global Carbon Budget 2023.** *Earth System Science Data*, v. 15, p. 5301–5330, 2023.

GHASEMI, M. et al. **Surface modification of montmorillonite with amines for CO₂ capture: Structural and spectroscopic evidence.** *Applied Clay Science*, v. 200, p. 105871, 2021.

GLOBAL CARBON PROJECT. **Global Carbon Budget 2023.**

GODARZIANI, Azadeh; KARIMZADEH, Iraj; EBRAHIMI, Kamal; ABBASNEZHAD, Hossein; SHAMELI, Kamyar. *Triethanolamine-modified montmorillonite clay as a new adsorbent for CO₂ capture: Characterization, adsorption, and RSM modeling.* *Journal of the Chinese Chemical Society*, v. 69, n. 10, p. 1997-2008, 2022.

GONÇALVES, M. F.; LIMA, D. A.; MARTINS, P. L. **Propriedades de caulinita mal cristalizada e sua aplicação em materiais plásticos.** *Revista de Materiais e Engenharia*, v. 32, n. 3, p. 89-102, 2021.

GREKOV, D. I. et al. **Thermodynamic data of adsorption reveal the entry of CH₄ and CO₂ in a smectite clay interlayer.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 22, n. 29, p. 16727–16733, 2020.

HOSSEINI, S. M. et al. **Characterization and application of Iranian natural clays for CO₂ adsorption.** *Environmental Science and Pollution Research*, v. 27, p. 33421–33434, 2020.

HUANG, X.; ZENG, X.; ZHANG, X. **Structure and Properties of Kaolinite and Its Applications in Nanocomposites**. Journal of Materials Science and Engineering, v. 32, n. 5, p. 1204-1219, 2021.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). **Climate Change 2023: Synthesis Report. Summary for Policymakers**.

JONES, A. T.; WILSON, H. R.; LOPEZ, M. A. **Ocean Acidification and Biodiversity Loss: The Impacts of Increased CO₂ Levels**. Marine Ecology Progress Series, v. 677, p. 15-27, 2021.

KAUFHOLD, S. et al. **N₂-BET specific surface area of bentonites**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 349, n. 1, p. 275-282, set. 2010. DOI: 10.1016/j.jcis.2010.05.018.

LEE, J. S.; KIM, H. Y.; HONG, S. E. **Advances in Carbon Capture and Storage Technologies: A Review**. Energy & Environmental Science, v. 16, n. 4, p. 903-920, 2023.

LEITE, V. P. et al. **Emissões de gases de efeito estufa no estado de São Paulo: análise do setor de transportes e impactos na saúde**. Vitale - Revista de Ciências da Saúde, v. 32, n. 3, p. 143-153, 2020.

LEVIN, K.; BOEHM, S.; CARTER, R. **Impacto das mudanças climáticas: 6 descobertas do relatório do IPCC de 2022 sobre adaptação**. WRI Brasil, 2022.

LI, P. et al. **Enhanced CO₂ adsorption performance of amine-modified clay minerals: Role of structure and surface chemistry**. Journal of Hazardous Materials, v. 398, p. 122942, 2020.

LIU, H.; ZHAO, Q.; LI, X. **Performance of Amine-Impregnated Clays in CO₂ Adsorption and Their Application in Gas Separation**. Journal of Hazardous Materials, v. 429, p. 128245, 2021.

MAHDAVI, H. et al. **Surface modification of clay minerals with organic molecules for environmental and catalytic applications: A review**. Applied Clay Science, v. 222, 2022.

MARTINS, C. R.; SOUZA, D. P.; LIMA, R. V. **Structural Aspects of Clay Minerals: A Detailed Analysis of Tetrahedral and Octahedral Groups**. Advances in Mineralogy, v. 32, n. 2, p. 78-91, 2020.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIS, D. R. *Unit Operations of Chemical Engineering*. 7. ed. New York: McGraw-Hill, 2000.

MODAK, A.; JANA, S. **Advancement in porous adsorbents for post-combustion CO₂ capture**. Microporous Mesoporous Materials, v. 276, p. 107-132, 2019.

MONTICELI, I. S.; VASCONCELOS, R. C. A. **Captura de CO₂: viabilidade, aplicações e relevância ambiental**. 2021.

OLIVEIRA, R. O. de. **Mecanismos de adsorção de matéria orgânica em óxidos de ferro e caulinita**. 2021. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2021.

PEREIRA, L. C.; SILVA, R. F.; CASTRO, E. M. **Caracterização estrutural e propriedades de caulinita: uma revisão recente**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 44, p. 1-15, 2020.

PEREIRA, J. F.; COSTA, H. M. **Natural Clays: Properties and Emerging Applications in Industry**. Journal of Industrial Materials, v. 12, n. 1, p. 115-130, 2022.

PEREIRA, R. L.; SILVA, A. M.; COSTA, L. S. **Enhanced CO₂ Capture by Amine-Modified Clay Materials: Mechanisms and Efficiency**. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 11, n. 4, p. 108273, 2023.

RAJI, M.; QAIS, A. E. K.; BOUHFID, R. **Effects of bleaching and functionalization of kaolinite on the mechanical and thermal properties of polyamide 6 nanocomposites**. RSC Advances, v. 10, p. 4916–4926, 2020.

RAMOS FILHO, F. G. S. et al. **Thermal, Morphological and Mechanical Properties of Multifunctional Composites Based on Biodegradable Polymers/Bentonite Clay: A Review**. Polymers, [S. l.], v. 15, n. 16, p. 3443, 2023.

SACRAMENTO, Raísa Amorim et al. **Síntese de materiais mesoporosos impregnados com zircônia e aminas para adsorção de CO₂**. 2019.

SANTOS, T. P.; ALMEIDA, R. S.; FONSECA, G. P. **Comprehensive Study on the Crystal Structures of Clay Minerals**. International Journal of Materials Research, v. 29, n. 1, p. 45-58, 2023.

SILVA, A. R.; OLIVEIRA, T. A.; FERREIRA, J. M. **Estudo do empilhamento das folhas de caulinita e suas implicações em propriedades físicas**. Geochimica Brasiliensis, v. 23, n. 2, p. 45-56, 2019.

SILVA, A. L.; PEREIRA, R. T.; ANDRADE, L. M. **Clay Minerals and Their Industrial Applications: An Updated Overview**. Clay Science Journal, v. 45, n. 3, p. 203-215, 2021.

SINGH, G.; LEE, J.; KARAKOTI, A.; et al. Emerging trends in porous materials for CO₂ capture and conversion. *Chemical Society Reviews*, v. 49, p. 4360–4404, 2020.

SMITH, P.; GARCIA, M.; TAYLOR, C. **Effects of Carbon Dioxide Emissions on Ocean Health**. Journal of Climate Change Research, v. 34, p. 45-60, 2020.

SOUSA, F.; COSTA, A.; ALMEIDA, R. **Características e Aplicações Recentes de Argilominerais em Processos Industriais**. Revista de Materiais Avançados, v. 25, n. 2, p. 101-110, 2020.

WANG, Z. et al. **Characterization and thermal behavior of natural kaolinite from different sources**. Applied Clay Science, v. 184, p. 105385, 2020.

WANG, X.; ZHANG, L.; YU, Q. **Renewable Energy Transition and CO₂ Emission Reduction: A Comprehensive Review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 144, p. 365-378, 2022.

WILBERFORCE, T.; EL-HALWAGI, M. M.; SABARUDDIN, F. A. **Strategies for the regeneration of adsorbents in CO₂ capture: A review**. Separation and Purification Technology, v. 212, p. 38-56, 2019.

ZHANG, B. et al. **Effect of the SiO₂/Al₂O₃ molar ratio on the microstructure and properties of clay-based geopolymers: A comparative study of kaolinite-based and halloysite-based geopolymers**. Clays and Clay Minerals, v. 70, n. 6, p. 882–902, 2022.

ZHANG, Tingting et al. **Removal of heavy metals and dyes by clay-based adsorbents: From natural clays to 1D and 2D nano-composites**. Chemical Engineering Journal, v. 420, p. 2, 2021.

ZHANG, W. et al. **Amine-modified layered clay materials for efficient carbon dioxide capture**. Chemical Engineering Journal, v. 435, p. 135117, 2021.

ZHAO, X.; XU, Y.; CHEN, H.; ZHANG, Y. **Recent advances in adsorption-based CO₂ capture technologies: A comprehensive review**. Journal of Environmental Management, v. 260, p. 110152, 2020.