



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**“SÍNTESE DE HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR:  
EFEITOS DO PROCESSO DE SECAGEM”**

Luiz Daniel da Silva Neto

São Carlos - SP

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**“SINTESE DE HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR:  
EFEITOS DO PROCESSO DE SECAGEM”**

Luiz Daniel da Silva Neto

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química, área concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: José Teixeira Freire

São Carlos - SP



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

---

**Folha de Aprovação**

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Luiz Daniel da Silva Neto, realizada em 20/02/2020:

Prof. Dra. Maria do Carmo Ferreira  
UFSCar

Prof. Dr. Thiago Faggion de Pádua  
UFSCar

Prof. Dr. Lucas Meili  
UFAL

Certifico que a defesa realizou-se com a participação à distância do(s) membro(s) Lucas Meili e, depois das arguições e deliberações realizadas, o(s) participante(s) à distância está(ão) de acordo com o conteúdo do parecer da banca examinadora redigido neste relatório de defesa.

Prof. Dra. Maria do Carmo Ferreira

Dedico esse trabalho à Dona Vera,

Obrigado por tudo.

## **AGRADECIMENTOS**

À minha mãe, Vera Estela, por tudo que ela fez por mim, por todos os incentivos e ensinamentos em todos esses anos e por sempre apoiar as minhas escolhas para o meu futuro. Tudo o que sou, e o que eu venha a ser, é por causa dela.

À minha irmã, a maior Tarrasque DasAlagoas, por me ajudar a criar e ser coadjuvante de As Crônicas do Quase-Balbino.

Aos meus familiares pelos momentos felizes. Ao meu pai, Maurivan Oliveira, que me ensinou muito sem nem ter ideia disso.

Aos meus amigos, pelo incentivo dado para enfrentar as barreiras do mundo. Ao Old Vegas, por fazer os dias serem mais toleráveis. Vocês viram a Queda de Gadeus e a Ascensão de Thorv no mundo de Tellerian. Ao FAPz, meus amigos de longa data que estão sempre presentes, nos melhores momentos da minha vida.

Aos alagoanos em São Carlos, Karla, Raissa, Thalyne e Bárbara, por fazer a distância de casa parecer um pouco menor.

Aos amigos do Centro de Secagem do DEQ/UFSCar, Ronaldo, João Pedro, Júnia, Amarílis, Guilherme, Vanessa, Raíssa Silva, Eduardo, Laira, Lucas e, em especial, ao Nicholas Canabarro e Chayene Anchieta, pela amizade, ajuda e momentos de descontração do dia a dia.

Ao professor Lucas Meili pela ajuda na discussão /e obtenção de caracterizações junto à UFAL, fazendo com que esse trabalho conseguisse ser realizado.

Ao professor José Teixeira Freire pela orientação não só profissional, mas também pessoal. Obrigado por ter acreditado nesse trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq – Processo nº 132551/2019-5) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

*“And be a simple kind of man,  
Oh, be something you love and understand...  
... be a simple kind of man”*

Lynyrd Skynyrd

## RESUMO

Diante da sua versatilidade química, troca iônica e capacidade de regeneração, os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs), foram recentemente reconhecidos como um material promissor devido às suas várias áreas de aplicação. A secagem é um processo essencial na obtenção das propriedades desejadas para o nanomaterial, sendo uma etapa essencial para a formação da estrutura morfológica desses materiais. Esse trabalho teve como objetivo avaliar a influência do processo de secagem na síntese do MgAl-CO<sub>3</sub>/HDL. A síntese do HDL foi realizada segundo o método de coprecipitação descrito por Reichle, mantendo uma proporção 2:1 Mg/Al. Um estudo sobre a cinética de secagem foi realizado nas temperaturas de 75, 90 e 105°C. Para a etapa de secagem um planejamento experimental com 2<sup>2</sup> com 4 pontos axiais e 3 repetições no ponto foi montado. A descrição da estrutura dos materiais produzidos foi realizada através de difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG/DTG), técnica de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Para a cinética de secagem foi observado um transporte de massa predominantemente convectivo, com uma redução do tempo total de secagem em aproximadamente 35% com a adição do ar de secagem. As equações empíricas que apresentaram os melhores ajustes foram Page, Page Modificado e Midilli et al. Os HDLs obtidos apresentaram isotermas do tipo IV e presença de histerese proveniente da presença dos mesoporos. A área superficial e o diâmetro de poros variaram de 4,09 m<sup>2</sup>/g a 18,55 m<sup>2</sup>/g e 12,50 nm a 24,46 nm, respectivamente. Não foi possível observar a presença de microporos. A análise de FTIR apresentou bandas características das ligações química em todos parâmetros estudados, apresentando variação na intensidade das bandas. A análise termogravimétrica é típico e procede sucessivamente pela perda de água adsorvida, interlamelar, do dióxido de carbono e da desidroxilação, apresentando diferentes valores na perda de massa para as condições de secagem. Mediante a análise de DRX e a utilização dos métodos de Scherrer, Williamson-Hall e Halder-Wagner, observou-se tendência no aumento de tamanho de cristalito com a elevação de temperatura de secagem, de 13,10 nm a 38,94 nm. Além disso, observou-se a variação no espaçamento basal, variando de 7,520 Å a 7,543 Å.

**Palavras-chave:** Secagem; Espaçamento Basal; Hidróxido Duplo Lamelar; Hidrotalcita.

## ABSTRACT

Because of its chemical versatility, ionic exchange and regeneration capacity, Layered Double Hydroxides (LDHs), have recently been recognized as a promising material due to their many application areas. Drying is an essential process in obtaining the desired properties for the nanomaterial, being an essential step for the formation of the morphological structure of these materials. This study aimed to evaluate the influence of the drying process on MgAl–CO<sub>3</sub>/LDH synthesis. LDH synthesis was performed according to the coprecipitation method described by Reichle, maintaining a ratio of 2:1 Mg/Al. A study on drying kinetics was carried out at temperatures of 75, 90 and 105°C. For the drying stage, experimental planning with 2<sup>2</sup> with 4 axial points and 3 repetitions at the point was assembled. The description of the structure of the materials produced was carried out through X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TG/DTG), Brunauer, Emmett and Teller (BET) technique and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). For drying kinetics, a predominantly convective mass transport was observed with a reduction of the total drying time by approximately 35% with the addition of drying air. The empirical equations that presented the best adjustments were Page, Page Modified and Midilli et al. The LDHs obtained presented type IV isotherms and the presence of hysteresis from the presence of mesopores. The surface area and pore diameter ranged from 4.09 m<sup>2</sup>/g to 18.55 m<sup>2</sup>/g and 12.50 nm to 24.46 nm, respectively. The presence of micropores could not be observed. The FTIR analysis showed characteristic bands of chemical bonds in all parameters studied, presenting variation in band intensity. Thermogravimetric analysis is typical and proceeds successively by the loss of adsorbed, interlamellar water, carbon dioxide and dehydrogenation, presenting different values in the loss of mass for drying conditions. Through XRD analysis and the use of Scherrer, Williamson-Hall and Halder-Wagner methods, there was a tendency to increase crystallite size with the drying temperature increase from 13.10 nm to 38.94 nm. Besides, the variation in basal spacing was observed, ranging from 7,520 Å to 7,543 Å.

**Keywords:** Drying; Basal Spacing; Layered Double Hydroxides; Hydrotalcite.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura esquemática da Brucita ( $Mg(OH)_2$ ).....	16
Figura 2 – Esquema estrutural dos hidróxidos duplo lamelares. Os centros dos octaedros lamelares são ocupados pelos cátions di e trivalentes, os vértices são ocupados pelas hidroxilas. Entre as lamelas são mostrados os ânions interlamelares e as moléculas de água.....	17
Figura 3 – Esquema representando os possíveis polítipos para os hidróxidos duplos lamelares. ....	18
Figura 4 – Representação esquemática simplificada do “efeito memória”.....	22
Figura 5 – Remoção e imobilização de íons radioativos através de hidróxidos duplos lamelares. ....	23
Figura 6 – Curva de taxa de secagem típica em condições constantes de secagem; taxa de secagem em função da umidade. ....	27
Figura 7 – Fotografias da técnica de MET das amostras de MgO: (a) amostra 1, (b) amostra 2, (c) amostra 3, (d) amostra 4, (e) amostra 5, (f) amostra 6 e (g) amostra 7.....	31
Figura 8 – Diagrama esquemático do processo de spray drying e fatores que afetam a qualidade do produto.....	33
Figura 9 – Diagrama de fases da água. ....	36
Figura 10 – Diagrama de fases do dióxido de carbono. ....	37
Figura 11 – Morfologia das nanopartículas de $TiO_2$ preparadas por diferentes métodos de secagem: (a) Secagem em estufa seguida de calcinação, (b) Extração supercrítica (substituição de etanol) seguida de calcinação, e (c) Secagem em estufa (substituição de etanol).....	38
Figura 12 – (a) isotermas de adsorção-dessorção de $N_2$ à 77 K, (b) curvas de distribuição do tamanho dos poros usando o método BJH. ....	40
Figura 13 – Classificação das isotermas de adsorção.....	42
Figura 14 – Classificação dos <i>loops</i> de histereses.....	43
Figura 15 – Modelo para derivação da equação de Kelvin. ....	44
Figura 16 – Cinética de secagem para o HDL: a) sem convecção e b) com convecção forçada. ....	56
Figura 17 – Dados de cinética de secagem observados e preditos pelos modelos para secagem sem convecção.....	59
Figura 18 – Dados de cinética de secagem observados e preditos pelos modelos para secagem com convecção. ....	60

Figura 19 – Taxa de secagem para o HDL: a) sem convecção e b) com convecção forçada...	60
Figura 20 – Taxa de secagem em função do tempo para secagem em estufa à 105°C .....	61
Figura 21 – Espectro da região de infravermelho do hidróxido duplo lamelar obtido no experimento 5. ....	64
Figura 22 – Desenho esquemático do HDL-CO <sub>3</sub> indicando as principais bandas de acordo com a sua respectiva atribuição dos modos de vibração: vibrações de água, hidroxila e carbonato na hidrotalcita sintetizada. ....	65
Figura 23 – Ilustração para modos normais de vibração. Os vetores de deslocamento estão representados por setas. a) $\nu_1$ (A'1), estiramento simétrico não regenerado; b) $\nu_2$ (A"2), deformação angular fora do plano; c) $\nu_{4a}$ (E'), deformação angular no plano (duplamente degenerado); d) $\nu_{4b}$ (E'), deformação angular no plano (duplamente degenerado); e) $\nu_{3a}$ (E'), estiramento assimétrico (duplamente degenerado); f) $\nu_{3b}$ (E'), estiramento assimétrico (duplamente degenerado). ....	66
Figura 24 – Desenho esquemático do HDL-CO <sub>3</sub> indicando as principais bandas de acordo com a sua respectiva atribuição dos modos de vibração: configuração de carbonato monodentado (A), carbonato bidentado (B) e carbonato de ponte bidentada (C) interagindo com grupos hidroxila na lamela tipo brucita na hidrotalcita sintetizada. ....	67
Figura 25 – Desenho esquemático do HDL-CO <sub>3</sub> calcinado indicando as principais bandas de acordo com a sua respectiva atribuição dos modos de vibração: configuração de carbonato monodentado (D), carbonato bidentado (E) e carbonato de ponte bidentada (F) interagindo com a lamela de óxidos mistos. ....	68
Figura 26 – Isotermas de adsorção/dessorção dos HDLs. ....	68
Figura 27 – Área superficial e diâmetro de poros em função da temperatura de secagem. ....	71
Figura 28 – Esquema dos possíveis caminhos pelos quais as partículas podem reduzir o excesso de energia. a) Densificação seguida de crescimento de grãos; b) Coarsening. ....	72
Figura 29 – Curva de densificação de um pó compacto com o tempo a temperatura constante. ....	72
Figura 30 – Distribuição dos poros nos HDLs. ....	73
Figura 31 – Isotermas de adsorção/dessorção dos óxidos. ....	74
Figura 32 – Modificação textural dos HDL na formação dos óxidos após o processo de calcinação. ....	76
Figura 33 – Curvas de perda de massa e DTG em função da temperatura do experimento 9. ....	78
Figura 34 – Evolução termal da estrutural do MgAl-CO <sub>3</sub> /HDL no processo de calcinação. ....	80
Figura 35 – Difrátograma de todos os ensaios realizados em estufa. ....	81

Figura 36 – Difratoograma do HDL produzido no ensaio 5.....	82
Figura 37 – Superfície de resposta para o parâmetro c.....	84
Figura 38 – Superfícies de resposta para os espaçamentos basais: a) d003; b)d006.....	85
Figura 39 – Difratoograma do óxido produzido a partir da calcinação do HDL do ensaio 5....	86
Figura 40 – Superfícies de resposta para o tamanho de cristalito. a) Tamanho do cristalito de HDL por Scherrer; b) Tamanho do cristalito dos óxidos por Scherrer; c) Tamanho do cristalito de HDL por Williamson-Hall; d) Tamanho do cristalito dos óxidos por Williams-Hall; e) Tamanho do cristalito de HDL por Halder-Wagner; f) Tamanho do cristalito dos óxidos por Halder-Wagner. ....	88
Figura 41 – MEV dos HDLs obtidos com diferentes temperaturas de secagem.....	93

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Algumas argilas aniônicas naturais, com sistemas cristalino e o grupo espacial a que pertencem.....	18
Tabela 2 – Combinação de cátions que produzem HDL.....	20
Tabela 3 – Condições experimentais de secagem para obtenção de MgO.....	30
Tabela 4 – Partículas Preparadas por Freeze-Drying. ....	35
Tabela 5 – Relação entre tamanho da partícula e temperatura de calcinação .....	38
Tabela 6 – Relação entre tamanho da partícula, área superficial específica e volume específico de poros de acordo com o método de secagem utilizado. ....	39
Tabela 7 – Número de registro CAS, fornecedores e pureza dos produtos químicos .....	48
Tabela 8 – Níveis e variáveis do planejamento experimental para secagem.....	49
Tabela 9 – Matriz do planejamento para secagem em estufa .....	50
Tabela 10 – Equações matemáticas semi-empíricas aplicadas à cinética de secagem.....	54
Tabela 11 – Critérios estatísticos para avaliar a qualidade do ajuste das equações matemáticas semi-empíricas em cada ensaio, valores $R^2$ e $REQM$ . ....	57
Tabela 12 – Resultados obtidos para ajuste de parâmetros das equações matemáticas sem convecção forçada. ....	58
Tabela 13 – Resultados obtidos para ajuste de parâmetros das equações matemáticas com convecção forçada. ....	59
Tabela 14 – Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ ) do espectro de infravermelho (Figura 21), de acordo com as Atribuições nas Figuras Figura 22, Figura 24 e Figura 25. ....	63
Tabela 15 – Modos vibracionais fundamentais do $\text{CO}_3^{2-}$ .....	65
Tabela 16 – Resultados texturais dos HDLs produzidos.....	70
Tabela 17 – Resultados texturais dos óxidos derivados dos HDLs produzidos.....	75
Tabela 18 – Perda massa determinadas através da análise térmica. ....	79
Tabela 19 – Valores de espaçamentos basais e parâmetros de rede de acordo com o planejamento experimental.....	83
Tabela 20 – Tamanho dos cristalitos de HDL em nanômetros de acordo com o modelo utilizado .....	86
Tabela 21 – Tamanho dos cristalitos dos óxidos provenientes da calcinação do HDL de acordo com o modelo utilizado .....	87
Tabela 22 – Anova para os modelos do tamanho médio dos cristalitos.....	90

Tabela 23 – ANOVA para o parâmetro $c$ e espaçamento basal. ....	92
--	----

## NOMENCLATURA

$A$	Área de uma molécula de $N_2$
$A^{n-}$	Ânion intercalado $n$ -valente
$\beta$	Adsorbabilidade de um vapor em um dado material em relação ao padrão
$\beta_0$	Parâmetro empírico
$\beta_i$	Parâmetro empírico
$\beta_{ii}$	Parâmetro empírico
$\beta_{ij}$	Parâmetro empírico
$\beta_L$	Largura à meia altura do pico
$\beta_e$	Alargamento da deformação
$C$	Constante de BET
$C_p$	Constante para converter a amplitude de deformação em microdeformação
$d$	Espaçamento basal
$D_{HW}$	Tamanho da partícula determinado pelo método de Halder-Wagner
$D_s$	Tamanho da partícula pelo método de Scherrer
$D_{WH}$	Tamanho da partícula determinado pelo método de Williamson-Hall
$\varepsilon_{HW}$	Microdeformação determinado pelo método de Halder-Wagner
$\varepsilon_{WH}$	Microdeformação determinado pelo método de Williamson-Hall
$\gamma$	Tensão superficial do adsorvato
$H_{ad}$	Entalpia de adsorção
$H_{cond}$	Entalpia de condensação
$K$	Fator de forma
$K_c$	Constante de caracterização da distribuição de tamanho de poros
$\lambda$	Comprimento de onda
$M^{II}$	Cátion metálico divalente
$M^{III}$	Cátion metálico trivalente
$M_a$	Massa da amostra
MR	Umidade adimensional
$n$	Quantidade de gás adsorvido
N	Taxa de secagem
$N_{av}$	Número de Avogrado

$n_m$	Quantidade de gás necessário para formação de uma monocamada
$n_r$	Ordem de reflexão
$\theta$	Ângulo de Bragg
$\theta_1$	Ângulo de contato
$p$	Pressão de adsorbato
$P$	Pressão Capilar
$p_0$	Pressão inicial de adsorbato
$R$	Constante universal dos gases
$r_c$	Raio de curvatura
$r_k$	Raio de Kelvin
$r_p$	Raio de poro
$R^2$	Coefficientes de determinação
$\sigma$	Energia ou tensão superficial da interface líquido – vapor
$S_{BET}$	Área específica
$t$	Espessura da camada adsorvida nas paredes do poro
$T$	Temperatura absoluta
$V$	Volume do gás nas CNTP
$V_0$	Volume total de microporos
$v_1$	Estiramento simétrico não regenerado
$v_2$	Deformação angular fora do plano
$v_3$	Estiramento assimétrico (duplamente degenerado)
$v_4$	Deformação angular no plano (duplamente degenerado)
$x$	Razão $M^{III} / (M^{III} + M^{II})$ .
$x_i$	Variável independente
$x_j$	Variável independente
$X$	Umidade do material
$X_e$	Umidade de equilíbrio
$X_0$	Umidade inicial do material

### Abreviações

a.C.	Antes de Cristo
ANOVA	<i>Analysis of Variance</i>
AWAXS	<i>Anomalous Wide Angle X-Ray Scattering</i>

BD	Butanodiol
BET	Brunauer, Emmett e Teller
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
DRX	Difração de Raios X
DTG	Derivada da Análise Termogravimétrica
EG	Etilenoglicol
E.U.A.	Estados Unidos da América
EXAFS	<i>Extended X-Ray Absorption Fine Structure</i>
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i>
HDL	Hidróxidos Duplos Lamelares
IOS	<i>International Organization for Standardization</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
JCPDS	<i>Joint Commitee on Powder Diffraction Standards</i>
LabCat	Laboratório de Catálise
LCMMAT	Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PIM	porosimetria por injeção de mercúrio
REQM	Raiz do Erro Quadrático Médio
TG	Análise Termogravimétrica



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>15</b>
<b>2.1. HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR .....</b>	<b>15</b>
2.1.1. Estrutura .....	15
2.1.2. Aplicação .....	22
2.1.3. Síntese .....	24
<b>2.2. SECAGEM .....</b>	<b>25</b>
2.2.1. Cinética de secagem .....	26
2.2.2. Secagem de nanomateriais .....	26
2.2.3. Métodos de secagem para nanomateriais .....	30
<b>2.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....</b>	<b>40</b>
2.3.1. Determinação de área específica pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), volume de poros e raio do poro .....	40
2.3.2. Difração de raios-X (DRX) .....	45
<b>3. METODOLOGIA .....</b>	<b>48</b>
<b>3.1. MATERIAIS .....</b>	<b>48</b>
<b>3.2. SÍNTESE DO HDL .....</b>	<b>48</b>
<b>3.3. PROCESSO DE SECAGEM .....</b>	<b>49</b>
<b>3.4. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL .....</b>	<b>50</b>
3.4.1. BET .....	50
3.4.2. DRX .....	51
3.4.3. Termogravimétrica (TG) e derivada (DTG) .....	51
3.4.4. Espectroscopia na região do Infravermelho (FT-IR) .....	52
3.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	52
<b>3.5. CINÉTICA DE SECAGEM .....</b>	<b>52</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>55</b>

<b>4.1. CINÉTICA DE SECAGEM.....</b>	<b>55</b>
<b>4.2. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO .....</b>	<b>63</b>
<b>4.3. DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES TEXTURAIS – POROSIDADE E ÁREA ESPECÍFICA.....</b>	<b>68</b>
<b>4.4. ANÁLISE TÉRMICA .....</b>	<b>76</b>
<b>4.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) .....</b>	<b>80</b>
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>94</b>
<b>6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>96</b>
<b>7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>97</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Os materiais na vida dos seres humanos são de tão significativa importância que algumas eras do início da civilização são definidas de acordo com as descobertas e domínios dos materiais: Idade da Pedra de 600.000 à 4.500 a.C, Idade do Cobre de 4.500 à 3.300 a.C, Idade do Bronze de 3.300 à 1.200 a.C, Idade do Ferro de 1200 à 586 a.C. (NAVARRO, 2006). Desta forma, nota-se que a evolução da espécie humana está ligada à evolução dos materiais. A ciência busca o desenvolvimento humano, seja ele na área tecnológica, econômica, social ou cultural. Diante disso, a nanociência e nanotecnologia emergiram como área de grande destaque científico e tecnológico, representando a vanguarda de novos materiais, com funcionalidades específicas para aplicações nos setores industriais, farmacêuticos, eletrônicos, dentre outros, além de serem estudadas por diversas áreas como física, química, biologia, ciências médicas, ciências ambientais e engenharias (engenharia de materiais, engenharia eletrônica, etc). Em cada uma dessas áreas, a pesquisa e/ou aplicação se concentra em alguns detalhes e aspectos que afetam a terminologia. Devido a isso, existem várias definições relacionadas a “nanomateriais”. As Nações Unidas definem os nanomateriais como aqueles materiais que exibem propriedades únicas diferentes do seu composto químico equivalente em uma dimensão maior (NATIONS, 2012). O Regulamento da Agência Federal de Medicamentos dos E.U.A. define nanomateriais como materiais que têm pelo menos uma dimensão na faixa de aproximadamente 1 a 100 nm e exibem fenômenos dependentes da dimensão (FDA, 2011). A Organização Internacional de Normalização ou Organização Internacional para Padronização (*International Organization for Standardization – IOS*) define como “material com qualquer dimensão em nanoescala externa ou com estrutura de superfície em nanoescala interna” (IOS, 2010). A União Europeia elaborou uma definição em sua legislação, onde o nanomaterial é um material, natural ou sintético, que possui partículas não acopladas, agregadas ou aglomeradas, onde as dimensões externas estão na faixa de tamanho de 1 a 100 nm (JEEVANANDAM et al., 2018).

Diante da sua versatilidade química, troca iônica e capacidade de regeneração, os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs), foram recentemente reconhecidos como um material promissor devido às suas várias áreas de aplicação. Estruturalmente representado por duas lamelas carregadas positivamente, é possível produzir inúmeros tipos de HDLs, variando os cátions utilizados e suas proporções para formação das suas lamelas, além da variação dos ânions intercalados na estabilização dessa lamela. Essa versatilidade estrutural permite uma

grande variedade de aplicações industriais, tais como produtos farmacêuticos, agindo como carregadores, diminuindo os efeitos colaterais das drogas dentro do corpo, fazendo uma liberação controlada; na catálise, agindo tanto como suporte quanto como catalisador; no tratamento de água, na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos; na captura e separação de CO<sub>2</sub>; como aditivos em polímeros, em cromatografia e em produtos químicos ou biossensores; como precursores de materiais magnéticos; dentre outros. (CORONADO et al., 2010; KAMEDA; TAKEUCHI; YOSHIOKA, 2009; KAMEDA; UCHIYAMA; YOSHIOKA, 2016; KHAN et al., 2001; KOOLI et al., 1997; LABAJOS; RIVES; ULIBARRI, 1992; LEROUX; TAVIOT-GUÉHO, 2005; RIVES; DEL ARCO; MARTÍN, 2014; ROLAND-SWANSON; BESSE; LEROUX, 2004; VAYSSE et al., 2003). No entanto, quase todas as aplicações relatadas para o HDL, e seus derivados, são em pó, e pouca atenção foi dada para controlar a forma macroscópica

Os esforços dentro da pesquisa dos nanomateriais visam prever e controlar a morfologia nanométrica, produzindo materiais com nanoestruturas específicas, de acordo com a sua finalidade. Os materiais, do modo que conhecemos, estão diretamente dependentes do tamanho e da forma de suas partículas. Desta forma, quando os materiais estão abaixo de um tamanho crítico, que varia de material para material, suas propriedades se tornam diferenciadas. Esse tamanho crítico varia de acordo com a propriedade analisada, tanto quanto como o material utilizado. Assim, os nanomateriais dimensionados abaixo desse tamanho crítico apresentam a possibilidade de novas estruturas, bem como novas propriedades e utilizações, a partir dos materiais já conhecidos (ZARBIN, 2007). Portanto, a secagem também é utilizada para produzir nanopartículas, superfícies com nanoestruturas e filmes com materiais nanoporosos, sendo uma etapa essencial para a formação da estrutura desejada. A secagem é um processo essencial na obtenção das propriedades desejadas para o nanomaterial, além do que, algumas dessas propriedades só são obtidas de acordo com o processo de secagem específico (PAKOWSKI, 2004).

Diante da ascensão dos nanomateriais como área de grande destaque científico e tecnológico, representando a vanguarda de novos materiais, com funcionalidades específicas para aplicações nos setores industriais, farmacêuticos, eletrônicos, dentre outros, esse trabalho teve como objetivo avaliar a influência do processo de secagem na síntese do hidróxido duplo lamelar. Para isso, foi escolhido o MgAl-CO<sub>3</sub>/HDL, também conhecido como Hidrotalcita como objeto de estudo, sendo esse um dos hidróxidos duplos lamelares mais utilizados. Diante disso, os objetivos específicos para esse trabalho foram: (i) estudo da secagem em estufa do material sintetizado através de um planejamento experimental, avaliando a temperatura e o

tempo de secagem como parâmetros; (ii) avaliação da cinética de secagem com e sem convecção forçada e avaliação secagem em camada fina, utilizando as equações matemáticas semi-empíricas para o ajuste cinético; (iii) realização da caracterização estrutural e textural das hidrotalcitas produzidas após a secagem, avaliando a influência da secagem nos resultados obtidos.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR

As argilas aniônicas, como também são conhecidos os HDLs, são minerais descritos pelos mineralogistas desde o início do século XX. Devido as suas camadas de hidróxidos duplos com ânions interlamelares, o HDL dispõe de uma grande versatilidade estrutural, química, eletrônica, iônica, óptica e magnética, podendo ser utilizado como pó, forma granular, disperso em meio sólido ou em meio líquido.

Com a elevada capacidade de modificação da sua composição, gerando diversas possibilidades de combinações químicas nas camadas lamelares quanto ao ânion intercalado e a quantidade de água na estrutura do composto, tem sido bastante utilizado e é apresentado na literatura com diversos nomes, de acordo com o tipo do mineral e com a sua composição, como por exemplo: hidrotalcita (hidroxicarbonato de magnésio e alumínio), piroaurita (hidroxicarbonato de magnésio e ferro), dentre outros.

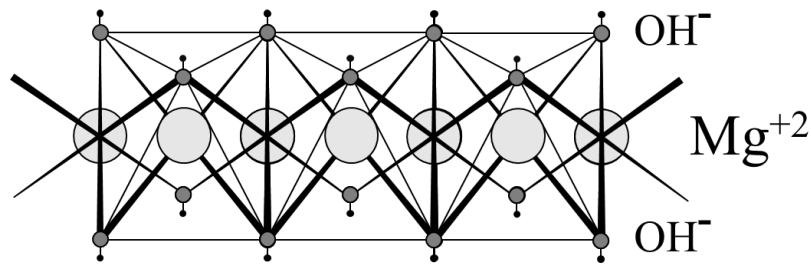
Devido as suas condições específicas de formação, as argilas aniônicas naturais são relativamente raras de serem obtidas, por isso os HDLs sintéticos começaram a ser preparados por Feitknecht (1993) (REICHLE, 1985) através da precipitação controlada de soluções aquosas de cátions metálicos com um base. Desde então, com o progresso significativo no processo de síntese, novas composições e morfologias foram criadas ao longo do tempo, permitindo uma maior área de aplicações e melhoramento desse material.

#### 2.1.1. Estrutura

Os hidróxidos duplos lamelares fazem parte da classe de compostos nanoestruturados das argilas aniônicas. As estruturas dos compostos de HDL consistem em lamelas do tipo brucita ( $Mg(OH)_2$ ) carregadas positivamente. As lamelas de brucita (Figura 1) são neutras, com cátions de magnésio localizadas no interior dos octaedros e com ânions de hidroxila em seus vértices, mantendo-se empilhadas através das ligações de pontes de hidrogênio. Quando certa quantidade de cátions divalentes dessa lamela  $M^{+2}$  ( $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ) são isomorficamente substituídos por cátions trivalentes  $M^{+3}$  ( $Al^{+3}$ ,  $Cr^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Co^{+3}$ ,  $Mn^{+3}$ ), gera-se uma lamela carregada positivamente. Dessa forma, a fim de estabilizar essas lamelas, ânions hidratados, que podem ser inorgânicos ou orgânicos, são intercalados entre as lamelas, promovendo um empilhamento das camadas de hidróxidos. Assim, além das ligações de pontos

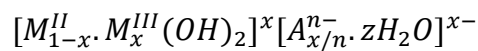
de hidrogênios, essas lamelas também permanecem ligadas através das atrações eletrostáticas entre as lamelas carregadas positivamente e os ânions interlamelares. A Figura 2 apresenta o esquema estrutural do HDL (CREPALDI; VALIM, 1998; SANTOS, 2019; ZÜMREOGLU-KARAN; AY, 2012). Essa estrutura é comum a todos os hidróxidos duplos lamelares. O espaçamento basal é definido como a espessura da camada lamelar e a distância interlamelar, como mostrado na Figura 2.

**Figura 1** – Estrutura esquemática da Brucita ( $Mg(OH)_2$ ).



Fonte: Acervo Pessoal (2020)

Apresentando uma estrutura cristalina, com variação na razão dos cátions e na espécie dos próprios cátions e dos ânions, os hidróxidos duplos lamelares são representados, de uma forma geral, pela fórmula:



Onde:  $M^{II}$  representa o cátion metálico divalente;

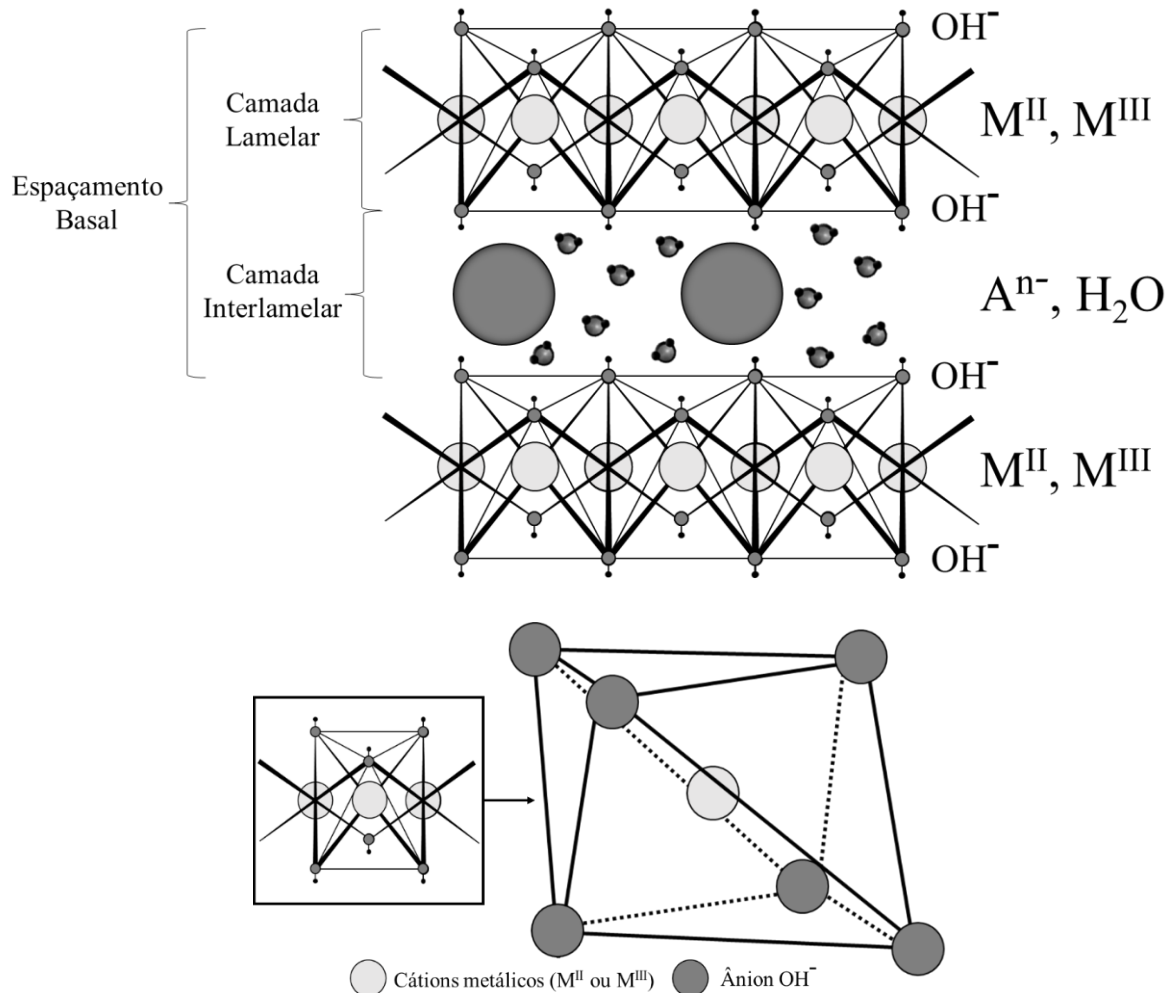
$M^{III}$  representa o cátion metálico trivalente;

$A^{n-}$  representa um ânion intercalado  $n$ -valente;

$z$  representa o número de moles de água;

$x$  representa a razão  $M^{III} / (M^{III} + M^{II})$ .

**Figura 2** – Esquema estrutural dos hidróxidos duplo lamelares. Os centros dos octaedros lamelares são ocupados pelos cátions di e trivalentes, os vértices são ocupados pelas hidroxilas. Entre as lamelas são mostrados os ânions interlamelares e as moléculas de água.



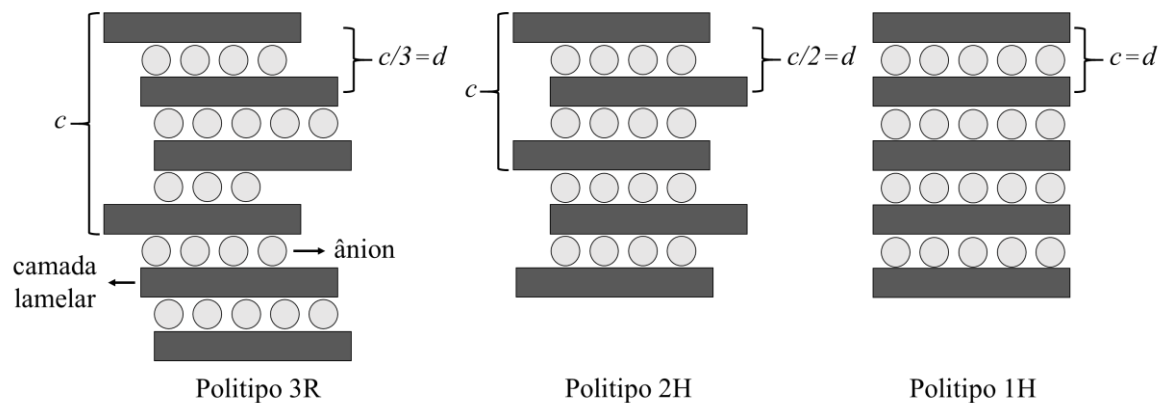
Fonte: Acervo Pessoal (2020)

Encontram-se na literatura três tipos de classificação de sistemas cristalinos para os HDLs, que diferem na sequência do empilhamento: sistema romboédrico (3R) e sistema hexagonal (2H) e o sistema hexagonal (1H). De modo geral, unitária é hexagonal, exceto na proporção  $M^{II}/M^{III} = 1$ , que é ortorrômbica (CREPALDI; VALIM, 1998; SILVÉRIO, 2004). O sistema 3R apresenta o parâmetro  $c$ , parâmetro de rede influenciado pela carga dos cátions, natureza dos ânions e quantidade de água presente na estrutura, três vezes o espaçamento basal (ZHAO et al., 2002). O sistema hexagonal 2H e 1H apresentam o parâmetro  $c$  duas vezes e igual ao espaçamento basal, respectivamente. O polítipo 3R é o comumente encontrado entre os HDLs naturais e sintéticos e o 2H está associado à formação em condições de pressão e



temperatura elevadas. A existência dos tipos 2H e 1H está intimamente ligada ao estado de hidratação do material. A Figura 3 apresenta a diferença entre os empilhamentos dos polítipos 3R, 2H e 1H. A Tabela 1 lista algumas argilas aniônicas naturais com suas respectivas composições químicas, nome dado ao mineral e a simetria encontrada.

**Figura 3** – Esquema representando os possíveis polítipos para os hidróxidos duplos lamelares.



Fonte: Adaptado de Crepaldi e Valim (1998)

**Tabela 1** – Algumas argilas aniônicas naturais, com sistemas cristalino e o grupo espacial a que pertencem.

Composição			Mineral	
$M^{II}$	$M^{III}$	$A^{-n}$	Romboédrico	Hexagonal
Mg	Al	$CO_3^{2-}$	Hidrotalcita	Manasseita
Mg	Cr	$CO_3^{2-}$	Estictita	Barbetonita
Mg	Fe	$CO_3^{2-}$	Piroaurita	Esjogrenita
Ca	Al	$OH^-$	-	Hidrocalumita
Ni	Al	$CO_3^{2-}$	-	Tocovita
Ni	Fe	$CO_3^{2-}$	Reevesita	-
Ni	Fe	$SO_4^{2-}$	Honessita	-

Fonte: Adaptado de Crepaldi e Valim (1998)

Quando o material apresenta um empilhamento hexagonal 1H ou 2H, o espaçamento basal obtido pode ser maior que o resultado da soma da espessura da lamela e o espaço interlamelar, isso é devido a existência de moléculas de água entre a lamela e o ânion intercalado (ROY et al., 1992).

Um grande número de HDLs, contendo uma ampla variedade de cátions metálicos e ânions, orgânicos ou inorgânicos, têm sido sintetizados e estudados ao longo dos anos. Diversas combinações de cátions divalentes e trivalentes, com variação da razão entre eles, foram

utilizados para as sínteses desses materiais. Entretanto, para a obtenção dos HDLs, faz-se necessário que o critério de isomorfismo seja satisfeito, portanto os cátions devem apresentar uma similaridade entre os seus raios iônicos, tamanho dos ligantes e número de coordenação. Desta forma, os cátions devem apresentar o raio iônico na faixa de 0,50 – 0,74 Å. Cátions maiores, como  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$  e  $\text{La}^{+3}$ , podem fazer parte da estrutura, mas tornam o arranjo octaédrico instável, distorcendo a região interlamelar (CREPALDI; VALIM, 1998; LINO, 2015). Cátions com raios iônicos muito distintos entre si provavelmente formação seus respectivos hidróxidos simples. A razão entre os cátions divalentes e trivalentes nas lamelas podem variar em uma faixa de 1 a 8, correspondendo a valores na faixa de  $x$  (fórmula geral) de  $0,5 > x > 0,14$  (ROY et al., 1992). Essa razão determina a densidade de carga na lamela, tendo influência na cristalinidade e troca iônica dos materiais. Tichit et al. (2019) atribuem uma faixa de  $0,4 > x > 0,2$  para a razão de cátions. De forma geral, o aumento ou a redução da razão de cátions diminui a cristalinidade do material e dificulta cineticamente a troca iônica, respectivamente. Sendo a obtenção das hidrotalcitas puras na faixa de  $0,20 \leq x \leq 0,33$ , têm-se uma elevada densidade de cátions  $\text{Al}^{+3}$  quando há valores altos de  $x$ , levando à formação do hidróxido de alumínio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Quando o valor  $x$  está a baixo dessa faixa, a densidade de  $\text{Mg}^{+2}$  passa a ser elevada, levando à formação do hidróxido de magnésio ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ). A Tabela 2 apresenta algumas combinações de cátions que foram exploradas ao longo dos anos. A síntese contendo mais de um cátion divalente e/ou trivalente também é possível, ampliando ainda mais o leque de possibilidades e possíveis aplicações para o material. Alguns trabalhos reportam a síntese de HDLs com mais de dois cátions na sua estrutura (BALSAMO et al., 2012; LINO, 2015; TAKEHIRA, 2009). Estruturas com cátions monovalentes ( $\text{Li}^+$ ) (SERNA; RENDON; IGLESIAS, 1982), tetravalentes, como ( $\text{Zr}^{+4}$ ) (POONOOSAMY et al., 2018; ROZOV; CURTIUS; BOSBACH, 2015; TICHIT et al., 2002; VELU et al., 1998),  $\text{Sn}^{+4}$  (VELU et al., 1999, 2000),  $\text{Ti}^{+4}$  (INTISSAR et al., 2004; LI et al., 2013; SILVA et al., 2009; WANG et al., 2015) e cátions de terras raras (ANGELESCU et al., 2004; BÎRJEGA et al., 2005) também foram sintetizados, embora a introdução desses cátions na camada de brucita ainda seja controversa (INTISSAR et al., 2003, 2004; TICHIT; LAYRAC; GÉRARDIN, 2019).

Como já mencionado, ânions são utilizados para compensar a carga positiva gerada a partir da substituição dos cátions nas lamelas dos HDLs. Portanto, a capacidade de estabilização da estrutura lamelar do material é proveniente das ligações de hidrogênio fornecidas pela água molecular e pela capacidade de estabilização do ânion intercalado. O espaçamento basal é determinado pelo número, tamanho, orientação e força das ligações entre os ânions e os grupos hidroxilas da camada lamelar, podendo variar com tamanho e a estrutura geométrica do ânion

intercalado (MIYATA, 1980, 1983). Ânions de tamanhos diferentes (3 – 50 Å) são capazes de preencher a região interlamelar (LUKASHIN et al., 2004). Além dos ânions inorgânicos comumente utilizados ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), muitas outras moléculas carregadas negativamente também foram intercaladas, como algumas moléculas orgânicas (KAMEDA; TAKEUCHI; YOSHIOKA, 2009; MIYATA; KUMURA, 1973; NEWMAN; JONES, 1998; TAGAYA et al., 1993), polioxometalatos (KOOLI et al., 1997; KWON; PINNAVAIA, 1989; RIVES; ULIBARRI, 1999; YUN; PINNAVAIA, 1996a), biomoléculas (LEROUX; TAVIOT-GUÉHO, 2005), polímeros (ROLAND-SWANSON; BESSE; LEROUX, 2004; VAYSSE et al., 2003; WANG et al., 2012), compostos de coordenação (CORONADO et al., 2010; JOBBÁGY; REGAZZONI, 2005; LAYRAC et al., 2011), drogas aniônicas (KHAN et al., 2001; RIVES; DEL ARCO; MARTÍN, 2013, 2014).

**Tabela 2** – Combinação de cátions que produzem HDL.

Cátions	Trivalentes															
	Divalentes	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	Ti*	La	V	Sb	Y	In	Zr**
Mg	x	x	x	x	x			x	x		x	x	x	x	x	x
Ni	x	x	x	x	x		x		x		x					
Zn	x	x	x						x	x						
Cu	x		x													
Co	x	x	x	x							x	x				
Mn	x		x			x			x							
Fe	x	x														
Ca	x															
Li**	x															
Cd	x															

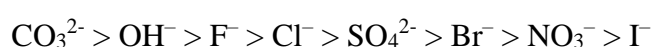
\* tetravalente, \*\* monovalente

Fonte: Santos (2019)

Devido aos diferentes métodos de sinterização, bem como a variedade de cátions e ânions que podem ser intercalados, os HDLs apresentam diversas propriedades que oferecem uma ampla gama de aplicações.

A capacidade de troca iônica possibilita a formação de novos compostos através da troca do ânion intercalado na estrutura do HDL. A troca aniônica ocorre quando os ânions intercalados no material precursor apresentam fracas interações eletrostáticas com a lamela,

resultando na sua fácil substituição. De maneira geral, a reação de troca iônica é feita através da dispersão do precursor em uma solução aquosa do ânion de interesse (CARDOSO, 2002). A densidade de carga do ânion é o parâmetro de determinação para que a troca iônica ocorra, influenciando na tendência de substituição. Nesse caso, quanto maior a densidade de carga do ânion, maior será a interação eletrostática com as camadas lamelares, e isto está diretamente relacionado com a estabilidade estrutural dos HDLs. Considerando a capacidade de estabilização dos ânions inorgânicos, uma sequência de interação com a camada lamelar, e conseqüentemente facilidade de intercalação, foi classificada por (MIYATA, 1983):

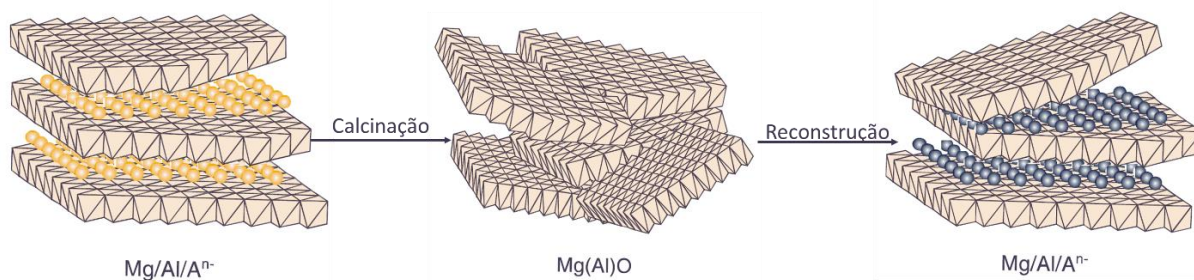


Diante dessa classificação, constata-se que o ânion carbonato torna as lamelas mais estáveis, não sendo eficiente para a troca iônica. Cloreto e nitrato são os ânions comumente utilizados, pois apresentam interações mais fracas que as do carbonato. Quando ânions intercalados são orgânicos, as interações entre as cadeias carbônicas irão influenciar nas interações eletrostáticas com a camada lamelar e as análises levando em consideração só a densidade de carga devem ser aplicadas (CONCEIÇÃO et al., 2007).

O mecanismo de decomposição térmica desses materiais é de crucial importância na catálise, uma vez que as propriedades catalíticas do óxido misto final dependem amplamente do procedimento de ativação (PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2001). A estabilidade térmica dos HDLs é uma propriedade importante, pois apresenta uma decomposição bem característica, estando diretamente ligada com a natureza dos cátions e dos ânions presentes em sua estrutura (SANTOS, 2019). De modo geral, a decomposição pode ser caracterizada por três transições endotérmicas. Na primeira etapa de decomposição térmica corresponde à perda de água de hidratação do material e das moléculas de água adsorvidas, numa temperatura aproximada de 200°C. A segunda faixa de transição, entre 200 e 500°C, ocorre a perda de parte das hidroxilas e do ânion intercalado, produzindo óxidos-hidróxidos mistos. Esse produto calcinado é capaz de reconstruir a camada interlamelar original, através da reidratação e sorção de ânions (GOH; LIM; DONG, 2008). Em temperaturas acima de 500°C, na terceira transição endotérmica, ocorre a decomposição dos grupos hidroxilas residuais, ocasionando o colapso da estrutura lamelar e a predominância de óxidos mistos amorfos. A calcinação acima de 600°C ocasiona a perda da propriedade de reconstituição da camada interlamelar devido ao colapso estrutural (CREPALDI; VALIM, 1998). Os óxidos-hidróxidos mistos apresentam a mesma morfologia do material precursor, característica importante e de interesse industrial, indicando que a

calcinação não causou colapso na morfologia cristalina ou perda de cátions nas lamelas, podendo ser regenerado. Essa propriedade de regeneração, conhecida como “efeito memória” (Figura 4), depende diretamente da temperatura de calcinação e do ânion intercalado, pois a temperatura de decomposição varia com a natureza do ânion, de 200°C, para o bromato até 1200-1240°C, para o sulfato (VIEIRA, 2009).

**Figura 4** – Representação esquemática simplificada do “efeito memória”.



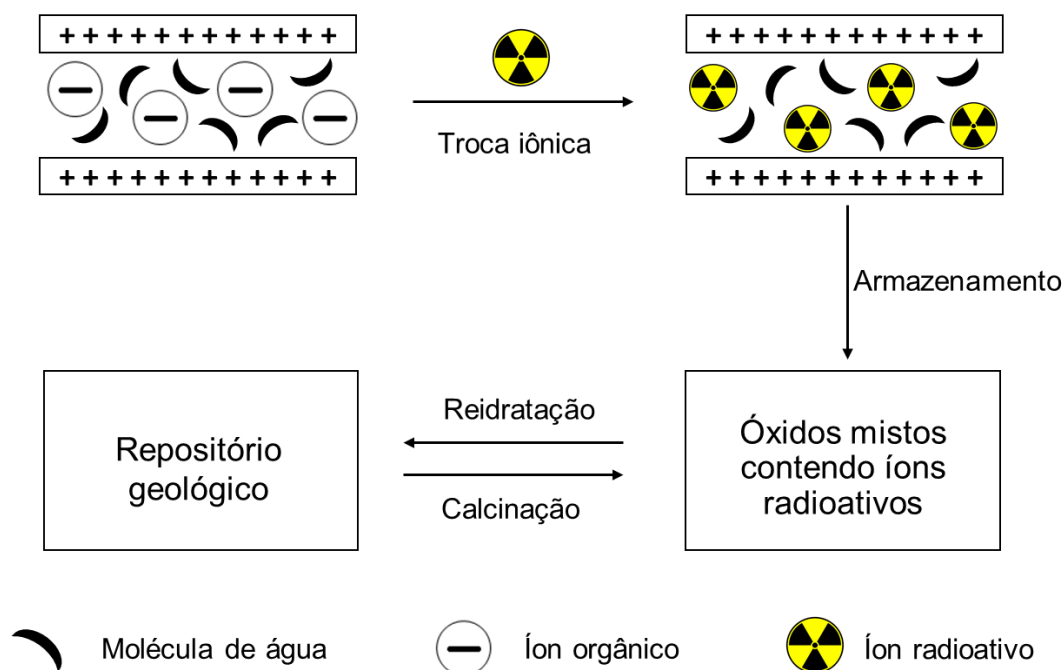
Fonte: Tichit e Coq (2003)

### 2.1.2. Aplicação

Diante de todas as características, como composição química, cristalinidade, estabilidade térmica e diversas outras propriedades físico-químicas, além da possibilidade de processos diferentes de sintetização, os hidróxidos duplos lamelares podem ser aplicados em diversas áreas. Os HDLs se apresentam como um potencial adsorvente para tratamento de águas residuais devido a sua grande área superficial e vários estudos sobre tais aplicações foram publicados. Um avanço significativo foi alcançado na remoção de compostos orgânicos, inorgânicos, corantes sintéticos, metais pesados e nucleares de águas contaminadas (ZÜMREOGLU-KARAN; AY, 2012). Apesar de os HDLs serem considerados adequados na remoção de pesticidas orgânicos aniônicos, eles são menos eficazes para a remoção de compostos orgânicos hidrofóbicos, por apresentar uma difícil ligação desses compostos orgânicos devido à sua superfície hidrofílica. Entretanto, modificando a estrutura do HDL com surfactantes aniônicos, pode-se aumentar essa capacidade de adsorver pesticidas, fenóis e corantes hidrofóbicos (CORNEJO et al., 2008; ZÜMREOGLU-KARAN; AY, 2012). Devido à grande variedade de compostos orgânicos presentes na indústria têxtil, sua toxicidade e influência na fotossíntese do meio aquático, a aplicação de HDL para remoção de corantes nesse ramo industrial é fortemente estudada. Os HDLs têm sido considerados para uso no projeto de repositório de resíduos nucleares de Yucca Mountain devido à possibilidade de serem convertidos termicamente em materiais cerâmicos. A Figura 5 ilustra o mecanismo de remoção

ou imobilização de ânions nucleares através de troca iônica (YUCCA, 2011; ZÜMREOGLU-KARAN; AY, 2012).

**Figura 5** – Remoção e imobilização de íons radioativos através de hidróxidos duplos lamelares.



Fonte: Adaptado de Zümreoglu-karan e Ay (2012).

Os HDLs, tanto na sua forma natural ou sintetizados, têm sido bastante utilizados na área de catálise. Houve um rápido progresso na preparação de nanocompósitos para aplicações e, devido à sua grande superfície básica, são utilizados como catalisadores heterogêneos, como suporte para catalisadores, sendo intercalados entre as lamelas dos hidróxidos duplos, ou suportando diretamente o catalisador, na sua forma aniônica, na superfície. Após um processo de calcinação, os HDLs sintéticos podem servir como precursores para catalisadores, apresentando fortes propriedades básicas e maior área superficial disponível, obtidos através dos óxidos mistos e/ou óxidos-hidróxidos. Além disso, devido à capacidade de atingir estados de oxidações variáveis, íons de metais de transição podem ser incorporados entre as lamelas (BASILE; VACCARI, 2001; CREPALDI; VALIM, 1998; ZÜMREOGLU-KARAN; AY, 2012). O Quadro 1 apresenta algumas aplicações existentes da utilização de diversos tipos de HDL na área de catálise e tratamento de água.

Na indústria de produtos farmacêuticos, os HDL agem como carreadores, diminuindo os efeitos colaterais das drogas dentro do corpo, fazendo uma liberação controlada. São nanocarreadores inorgânicos que não se acumulam no organismo devido à sua alcalinidade e capacidade de lenta degradação em meio ácido (pH 4 – 6), resultando em íons, que deixam as

células através de canais iônicos. E desta forma, o HDL parece apresentar um equilíbrio favorável entre estabilidade química e biodegradabilidade no corpo humano (CUNHA; FERREIRA; CONSTANTINO, 2010). Várias outras utilizações para o material são encontradas na literatura, para as mais diversas áreas do conhecimento, tais como captura e separação de CO<sub>2</sub>; como aditivos em polímeros, em cromatografia e em produtos químicos ou biossensores; como precursores de materiais magnéticos; dentre outros (CREPALDI; VALIM, 1998; GAO et al., 2014).

**Quadro 1** – Utilização de HDL para tratamento de água.

Remoção de contaminantes inorgânicos por adsorção	Fluoreto (CAI et al., 2018; LV et al., 2007; WANG et al., 2007); Cloreto (LV et al., 2006; REN et al., 2002); Sulfeto (LIU et al., 2006) (S <sup>2-</sup> ); Iodetos (MOHANAMBE; VASUDEVAN, 2004); Brometo (CHITRAKAR et al., 2011; JI et al., 2017); Cátions e ânions de metais pesados (IORIO et al., 2010).
Remoção de contaminantes orgânicos por adsorção	Ácido diclorofenoxiacético (CHAO; CHEN; WANG, 2008; LEGROURI et al., 2005); Corantes (CHEN et al., 2012; LI et al., 2016; MEILI et al., 2018); 2-clorofenol (CHUANG et al., 2008).
Catálise	Produção de biodiesel (BRITO et al., 2009; SHUMAKER et al., 2007, 2008); Decomposição de N <sub>2</sub> O (GALEJOVÁ et al., 2009); Craqueamento da nafta (KRUSSINK; VAN REIJEN; ROSS, 1981); Síntese de álcoois superiores ou hidrocarbonetos (GALEJOVÁ et al., 2009);

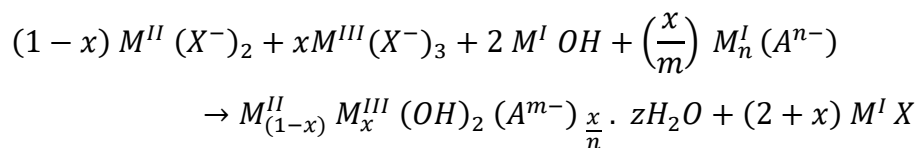
Fonte: Autor (2019)

### 2.1.3. Síntese

Existem diversos métodos de síntese para os HDLs, sendo classificados como métodos de síntese direta (coprecipitação, sal-óxido, hidrotérmica e hidrólise induzida) e síntese indireta (troca iônica e regeneração do precursor) (CREPALDI; VALIM, 1998; REIS, 2009). Com a finalidade de obtenção de compostos lamelares mais cristalinos e puros, o método de síntese impacta diretamente no produto final, pois algumas condições como pH, concentração de sais metálicos, proporções de reagente e tempo de reação, precisam ser controladas (MILAGRES, 2015).

Para a síntese das hidrotalcitas presente nesse trabalho, utilizou-se do método de síntese direta de coprecipitação, que consiste na adição de uma solução contendo os cátions metálicos divalente e trivalentes em uma solução de hidróxido com o ânion a ser intercalado. Para a

realização de HDLs mais cristalinos, com boa organização estrutural e pureza de fases, um tratamento hidrotérmico pode ser utilizado. A reação química que ocorre na síntese, quando se utiliza esse método, pode ser representada por (CREPALDI; VALIM, 1998; MIYATA, 1980):



## 2.2. SECAGEM

A palavra secagem é comumente utilizada para descrever qualquer processo em que a água é removida de uma substância ou material. Esse conceito, no entanto, é impreciso. Embora os mecanismos implícitos sejam os mesmos, a umidade contida também pode ser separada do material através meios mecânicos, como um filtro prensa, ou por arraste sem utilização de meios térmicos, como a extração supercrítica (KEEY, 1972). Desta forma, a operação unitária de secagem é comumente definida como a remoção de um solvente, geralmente água, de um sólido ou semissólido para uma fase insaturada por transferência simultânea de calor e massa (MUJUMDAR, 2014). As razões para a secagem dos materiais são diversas. Diante da diminuição do teor de umidade nos materiais, orgânicos ou não, a secagem possibilita a redução do volume e peso, possibilitando uma melhoria na logística de transporte, manuseio e armazenamento dos mesmos. É um método de preservação biológica que, por diminuir o teor de água no material, reduz a atividade enzimática e o desenvolvimento de microrganismos, aumentando a vida útil do produto final.

A transferência de calor, do meio circundante para o material, resulta na evaporação do líquido contido na superfície e pode ocorrer por convecção, condução, radiação ou por uma combinação desses três mecanismos. À medida que a água superficial do material evapora, o processo de transferência de massa, da água do interior à superfície do material, passa a reger o processo de secagem. Esse transporte de umidade se desenvolve através de um ou vários dos seguintes mecanismos: difusão líquida (se o sólido se encontra a uma temperatura abaixo do ponto de ebulição do líquido), difusão de vapor (se o líquido se vaporiza dentro do material) e diferenças de pressão hidrostática (por tensão interna devido ao encolhimento do material). Os mecanismos de transferência de massa podem variar durante a secagem, devido a variação da estrutura física, temperatura e umidade no material (CLEMENTE et al., 2007; KROKIDA; MARINOS-KOURIS, 2003).



Desta forma, a fim de controlar a morfologia nanométrica, a pesquisa teórica sobre a secagem dos nanomateriais tem como foco principal o mecanismo de degradação das dispersões coloidais de estruturas porosas, aglomeração de nanopartículas e a remoção de solventes durante a secagem (MUJUMDAR, 2014; WANG; YU; WANG, 2002).

### **2.2.1. Cinética de secagem**

Diversos fatores controlam as taxas de transferência de calor e massa. Para compreender como ocorrem as transferências simultâneas de calor e massa, o conhecimento das propriedades físicas, isothermas de equilíbrio e cinética de secagem é fundamental no estudo do processo de secagem. De modo geral, a secagem é feita por aplicação de calor, geralmente por convecção. A troca de energia e de massa é influenciada por diversos parâmetros como estrutura do material, condições operacionais e princípios do secador (MCMINN; MAGEE, 1999; PRADO, 2000). A secagem do material inicia-se efetivamente quando o vapor d'água é removido da superfície do sólido, através dos mecanismos de transferência de massa difusivos e convectivos.

Quando as informações sobre a cinética de secagem do material não são bem conhecidas, o estudo em leito fixo da camada fina é de fundamental relevância, auxiliando no estudo das influências das variáveis de processo (PRADO, 2000). A cinética de secagem está ligada às mudanças no teor médio de umidade do material e na temperatura com o tempo, ao contrário da dinâmica de secagem, que descreve as mudanças nos perfis de temperatura e umidade em todo o corpo de secagem. A cinética de secagem permite que a taxa de secagem, tempo de secagem, consumo de energia, dentre outras coisas, possam ser calculados e determinados através das propriedades físico-químicas do material (STRUMILLO; KUDRA, 1986). Os estudos de secagem em camada fina são de total importância nos experimentos de cinética de secagem dos materiais, pois auxiliam no entendimento dos fenômenos de transferência de calor e massa.

### **2.2.2. Secagem de nanomateriais**

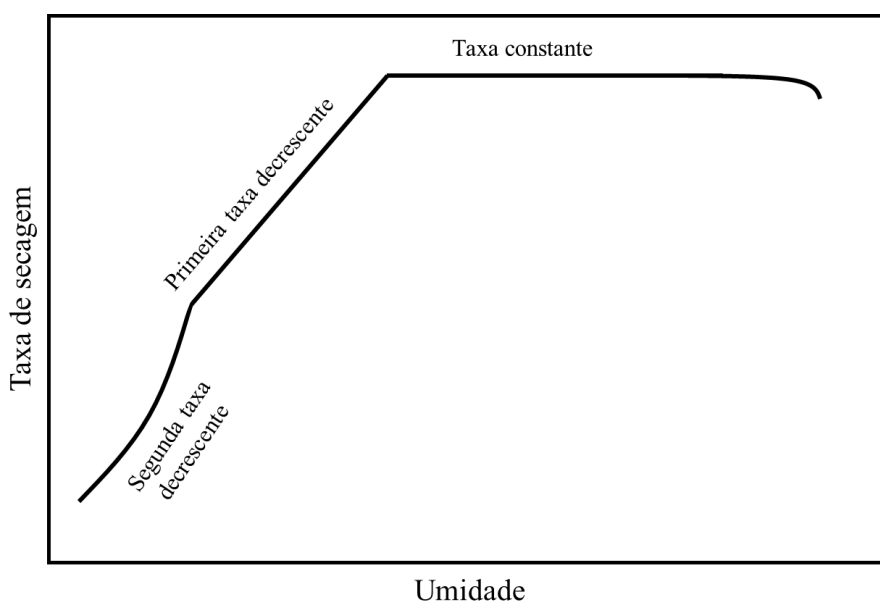
A secagem de materiais com nanoporos segue o mesmo fenômeno teórico que a secagem dos materiais convencionais. O solvente contido no material tem que ser retirado cuidadosamente, afim de não romper as microestruturas porosas das soluções coloidais (solução das nanopartículas e o solvente). Quando a estratégia de síntese é originária processo *bottom-up*, quando o material é criado a partir de átomos ou moléculas, os nanomateriais são

basicamente produzidos por dois métodos: conversão Gás-Partícula e Conversão Líquido-Partícula. No método Gás-Partícula, também chamada de produção por rota seca, as partículas são obtidas pela condensação de vapores dos gases de reação ou do plasma por deposição. Já no método Líquido-Partícula, também chamada de produção por rota úmida, tem-se as partículas obtidas pela secagem de um líquido ou pasta. A produção por rota seca apresenta vantagem por produzir produtos com menor tamanho de partícula (1 – 20 nm), entretanto nem todos os materiais podem ser sintetizados, especialmente os termosensíveis. As vantagens da rota úmida são os processamentos de materiais sensíveis à temperatura, multicomponentes e bioativos, mas as nanopartículas apresentam um maior tamanho comparado a rota seca e uma maior probabilidade de aglomeração (PAKOWSKI, 2007).

### 2.2.2.1. Mecanismos de secagem de nanomateriais

O processo de secagem para nanomateriais segue o mecanismo de secagem dos materiais convencionais, envolvendo as três etapas de evaporação do solvente: secagem à taxa constante, primeira taxa decrescente e a segunda taxa decrescente (Figura 6).

**Figura 6** – Curva de taxa de secagem típica em condições constantes de secagem; taxa de secagem em função da umidade.



Fonte: Adaptado de Foust et al. (1982)

Na etapa de secagem à taxa constante, a taxa é independente do tempo e da espessura da dispersão coloidal. O fluxo do solvente do interior à superfície da dispersão é igual à taxa de

evaporação do líquido na interface entre o material e o ar de secagem. Desta forma, a transferência de líquidos ocorre principalmente por esse fluxo, sendo a difusão responsável apenas por uma pequena fração do fluxo total. Assim, a taxa de encolhimento do volume total da dispersão é igual à taxa de evaporação do solvente. Quando a taxa de encolhimento deixa de ser igual à taxa de evaporação e a superfície do sólido começa a ser exposta, tem-se a primeira etapa de taxa decrescente. Nesta etapa, a transferência de líquido ocorre principalmente por difusão de vapor. Assim, uma fina camada de líquido cobre a região não saturada de poros na superfície. Com a contínua evaporação do solvente, a distância entre a superfície externa do material frente a área superficial onde a secagem está ocorrendo aumenta, o gradiente de pressão e a taxa de fluxo diminuem, tornando a distribuição de líquido superficial descontínua, dando início à segunda etapa de taxa decrescente. Nesta etapa, a evaporação ocorre completamente dentro do corpo do material, visto que todo o solvente externo foi eliminado. A taxa de evaporação do solvente não é mais sensível a condições externas e a transferência de líquido dos poros para o exterior é controlada pelo fluxo difusivo. Contudo, com a diferença de pressão ocasionada pela pressão capilar, juntamente com excesso de evaporação no processo de secagem, vários problemas podem ocorrer com o material, como o desaparecimento dos microporos e a sua deformação estrutural, ocasionando grandes aglomerações (KEEY, 1972; MUJUMDAR, 2014; STRUMILLO; KUDRA, 1986).

#### **2.2.2.2. Mecanismo de degradação térmica**

A pressão capilar é a principal causa que leva os materiais à degradação térmica da estrutura ou à aglomeração de nanopartículas durante a secagem. Quando dois fluidos estão em contato, dentro de uma estrutura porosa, existe uma diferença de pressão na interface entre eles e é essa diferença de pressão na interface que é conhecida como pressão capilar (BARBOSA, 2009; WANG; YU; WANG, 2002).

$$P = \frac{2\sigma \cos\theta}{r_c} \quad (1)$$

Onde:

$P$  = Pressão capilar;

$\sigma$  = Energia ou tensão superficial da interface líquido – vapor;

$\theta_1$  = Ângulo de contato;

$r_c$  = Raio de curvatura.

Portanto, para prevenir o colapso e a aglomeração das nanopartículas, a pressão capilar tem que ser mínima. De acordo com a Equação 1, os seguintes métodos podem ser utilizados:

- Redução da tensão superficial (utilizando processos de secagem como a secagem supercrítica, *freeze-drying* ou a extração por substituição de solventes).
- Fazendo alteração no ângulo de contato, aproximando-o de 90° (secagem por modificação de superfície para nanomateriais);
- Aumentar o tamanho dos poros adequadamente e torná-los uniformes (a pressão capilar é inversamente proporcional ao raio dos poros e o tamanho irregular dos materiais leva a diferentes pressões capilares e danos na nanoestrutura).

### 2.2.2.3. Mecanismo de aglomeração de nanopartículas

É muito difícil definir os conceitos de formação da aglomeração de nanopartículas a partir de uma única teoria, deste modo, existem várias teorias propostas que tentam representar esses mecanismos, como, por exemplo, a teoria de ponte de cristal, a teoria da pressão capilar, a teoria das ligações químicas, etc. (WANG; YU; WANG, 2002). Assim, seguindo Mujumdar (2014), serão mencionados apenas o conceito essencial de algumas dessas teorias.

- Teoria da ponte de cristal: durante a secagem, a pressão capilar permite que as partículas se aproximem umas das outras. Assim, as pontes de cristais se formam e se comprimem devido à formação de hidroxilas de superfície. Com a passar do tempo, essas pontes de cristais se combinam e grandes aglomerados podem ser formados.
- Teoria da pressão capilar: quando os coloides são aquecidos, uma superfície sólida é parcialmente exposta devido à evaporação da água. Assim, a tensão superficial resultante da existência de pressão capilar pode ocasionar o encolhimento das paredes capilares. Esta é a principal causa da formação de aglomerados.
- Teoria das ligações de hidrogênio: as nanopartículas se ligam como resultado dos efeitos da ligação de hidrogênio e, assim, formam aglomerados.

### 2.2.3. Métodos de secagem para nanomateriais

Diferentes métodos de secagem e de extrações de solventes podem ser empregados a fim de produzir diferentes nanopartículas ou materiais nanoestruturados a partir da mesma matéria prima. Esses métodos têm fortes efeitos nas propriedades dos nanomateriais, incluindo tamanho e morfologia de partículas, estrutura porosa, área de superfície específica, etc. Diante disso, selecionar um método adequado para a secagem desses materiais não é simples, pois não há um critério exato a ser seguido. Desta forma, os métodos a serem escolhidos para esses tipos de secagem são determinados de acordo com os resultados e parâmetros obtidos em testes laboratoriais, bem como as características requeridas para o produto final.

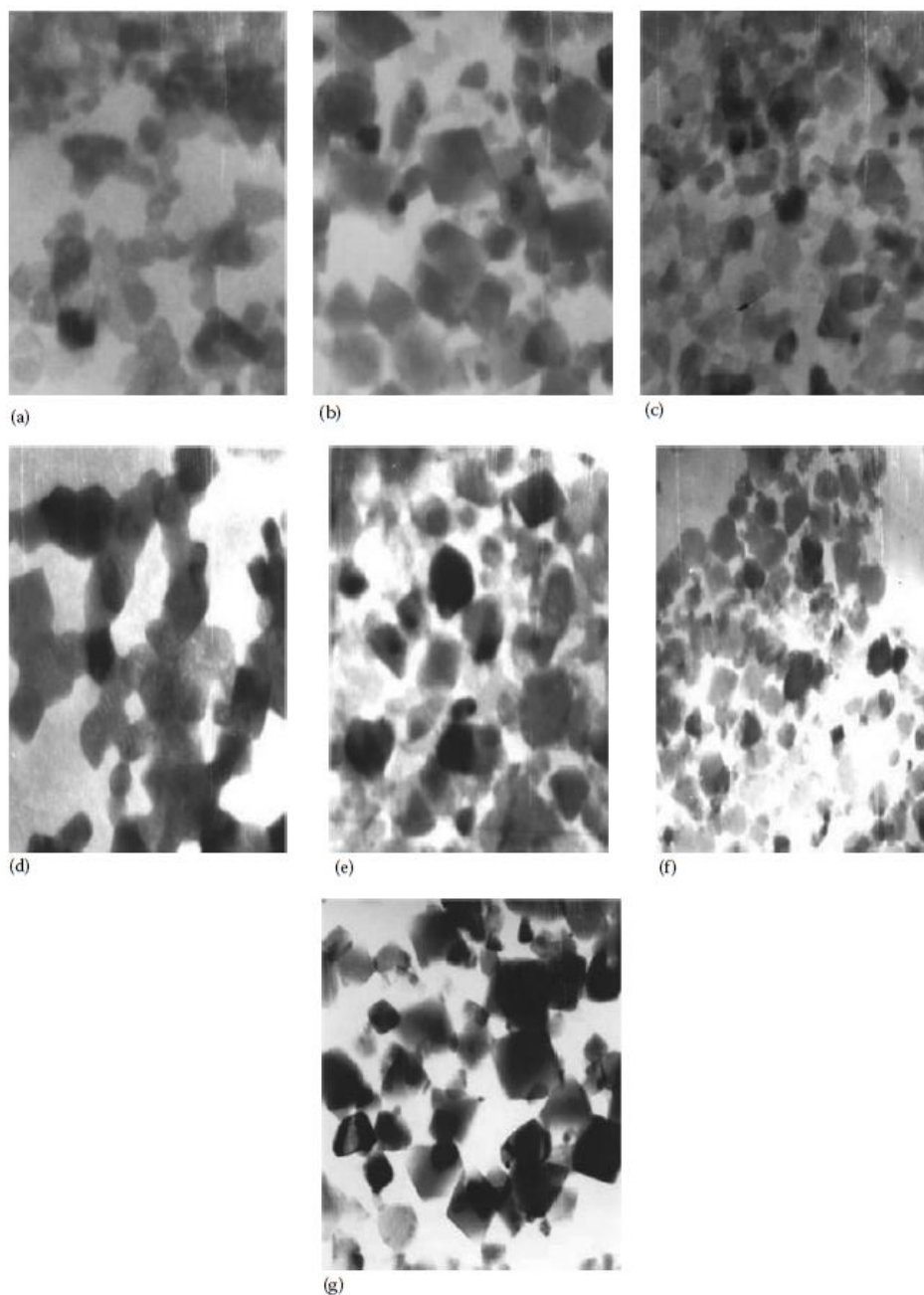
Zhang et al. (2004) obtiveram diferentes tamanhos e condições de aglomeração para o óxido de magnésio alterando o processo de secagem do hidróxido de magnésio, como apresentado na Tabela 3. Observaram que, utilizando secagem direta no forno, foram obtidos maiores tamanhos de partículas e maiores irregularidades na aglomeração dos materiais dentre os processos de secagens utilizados. A amostra 7 apresentou o menor tamanho de partícula (19 nm) e cristalinidade perfeita, pois o processo apresenta uma baixa temperatura e a isenção de pressão capilar, devido à extração supercrítica. As distribuições de tamanho e as aglomerações podem ser observadas na Figura 7, através da análise da técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

**Tabela 3** – Condições experimentais de secagem para obtenção de MgO.

Amostra	Solvente	Métodos de Secagem	Temperatura (°C)
1	Sem Substituição	Estufa	90
2	Etanol	Estufa	90
3	Dimetilformamida	Estufa	90
4	Álcool Butílico	Destilação Azeotrópica	97 - 120
5	Álcool Butílico + Etanol	Destilação Azeotrópica	97 - 120
6	Etanol	Secagem em Micro-ondas	180
7	Etanol	Extração Supercrítica	60

Fonte: ZHANG et al. (2004)

**Figura 7** – Fotografias da técnica de MET das amostras de MgO: (a) amostra 1, (b) amostra 2, (c) amostra 3, (d) amostra 4, (e) amostra 5, (f) amostra 6 e (g) amostra 7.



Fonte: ZHANG et al. (2004)

Existem vários processos de secagem para materiais nanométricos, entretanto não existe uma classificação para eles. Desta forma, seguindo o trabalho de Wang et al. (2005), serão apresentados alguns processos de secagem separados em três métodos: secagem e extração direta, secagem por substituição de solventes e secagem por modificação dos materiais.

### 2.2.3.1. Secagem e Extração direta

O método de secagem e extração direta envolve basicamente a secagem, extração ou calcinação dos materiais precipitados obtidos através da síntese por rota úmida (método Líquido-Partícula). Desta forma, há um contato direto entre o sólido úmido e o meio convectivo.

- Secagem em estufa

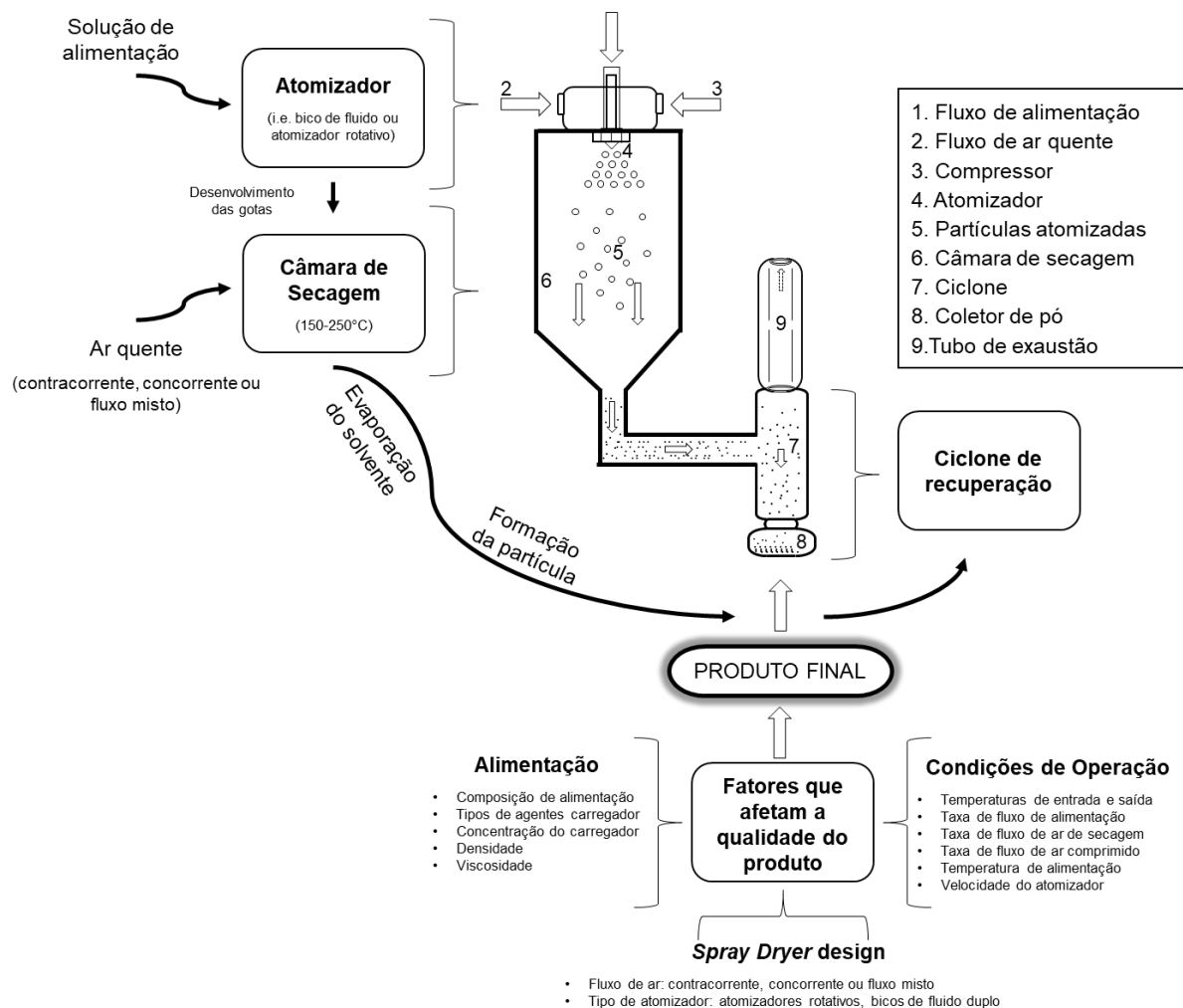
Devido as suas características, a secagem em estufa é usualmente utilizada em processos de escala laboratorial. Durante a secagem, uma intensa pressão capilar é gerada nos microporos quando os solventes são removidos, o que pode levar a aglomerações. Uma secagem muito rápida, gerada pelo uso de altas temperaturas e fluxo de ar, apresenta um grande gradiente de umidade entre o interior do material e a sua superfície, gerando tensões internas. Desta forma, a taxa de secagem deve ser controlada para ser a mais baixa possível, pois essas tensões internas, geradas pelos diferentes coeficientes de expansão térmica, podem ocasionar o trincamento e posterior quebra dos materiais secos, além de possíveis problemas durante o armazenamento (MUJUMDAR, 2014; OLIVEIRA, 2008). De acordo com Luan et al. (1998) e Wang et al. (2002), para materiais nanométricos, a baixa taxa de secagem segura levaria cerca de um ano para terminar, portanto, o processo seria economicamente inviável. As nanopartículas obtidas por este método resultam em severas aglomerações, portanto a qualidade dos produtos não é muito boa.

- *Spray Drying*

A secagem por *spray drying* é um método que se inicia atomizando/pulverizando um fluido em gotículas, seguido por um processo de secagem, resultando em partículas sólidas. O produto seco pode estar na forma de pós, grânulos ou aglomerados, dependendo dos parâmetros de secagem, das propriedades físicas e químicas da alimentação, do projeto do secador e das propriedades finais do pó desejadas (MICHAEL, 1993). O processo de secagem por pulverização transforma o fluido em um produto seco em uma única operação e esse processo envolve basicamente três etapas: atomização da amostra, secagem de gotículas líquidas e recuperação de pó, como mostrado na Figura 8. Durante a atomização, o fluido de alimentação passa através de um atomizador para a câmara de secagem, transformando-o em pequenas partículas líquidas e iniciando o processo de evaporação. A evaporação inicial se dá com a

diferença de pressão entre o atomizador e a câmara de secagem, e as gotículas atomizadas interagem com o ar quente de secagem na câmara, aumentando a taxa de evaporação. Uma camada seca se desenvolve na superfície da gotícula, enquanto o teor de umidade da gota atinge o ponto crítico e, a partir disso, a evaporação é regida pela difusão interna através da camada superficial formada (MORE SWATI; WAGH, 2014; SHISHIR; CHEN, 2017). Outros equipamentos podem ser utilizados para a separação final. Purificadores úmidos são frequentemente usados para purificar e resfriar o ar de secagem antes de ser liberado para a atmosfera.

**Figura 8** – Diagrama esquemático do processo de spray drying e fatores que afetam a qualidade do produto



Fonte: Adaptado de Shishir e Chen (2017)

Como já mencionado, o *spray drying* é o principal processo de secagem para nanomateriais por rota úmida. Sendo assim, vários trabalhos são publicados referentes a esse processo de secagem. Li et al. (1999) sintetizaram pó de  $\text{LiCoO}_2$  em escala nanométrica, via



*spray drying*, e as partículas resultantes apresentaram tamanho homogêneo na ordem de centenas de nanômetros. Chow et al. (2004) usaram *spray drying* para preparar nanopartículas de hidroxiapatita.

- *Freeze-Drying*

O processo de *freeze-drying*, ou liofilização, é um processo de secagem que retira a umidade do material por sublimação, através da transformação do gelo em vapor d'água por vácuo, sem passar pela fase líquida. Dessa forma, o material é previamente congelado e desidratado, em condições de baixas temperaturas e pressão, inferiores às do ponto triplo. Por trabalhar nessas condições, o material passa de um estado totalmente hidratado para um completamente desidratado, o que minimiza as reações de degradação. (BEZERRA, 2014; MARQUES, 2008; RATTI, 2001).

O método de congelamento e secagem é dividido em três etapas: congelamento, secagem primária e secagem secundária (MUJUMDAR, 2014):

- ❖ Congelamento: etapa inicial do processo e responsável pela formação, tamanho e distribuição dos poros, além da conexão dos poros na camada formada durante a sublimação, influenciando os parâmetros de transferência de massa e calor durante as etapas de secagem primária e secagem secundária.
- ❖ Secagem primária: o solvente congelado na etapa inicial é removido por sublimação, com a pressão do sistema menor que a pressão de vapor de equilíbrio do solvente congelado. Desta forma, o vapor produzido é transportado por difusão e fluxo convectivo através dos poros da camada de secagem.
- ❖ Secagem secundária: etapa responsável por retirar a água ligada à estrutura do material, apresentando uma velocidade de secagem menor que a da secagem primária devido a menor concentração de umidade. A água é ligada à estrutura devido aos mecanismos de adsorção física, adsorção química e água de cristalização. Essa água é removida aquecendo o produto sob vácuo.

A Tabela 4 lista alguns produtos em escala nanométrica obtidos por esse método.

**Tabela 4** – Partículas Preparadas por Freeze-Drying.

Partículas	Reagentes	Tamanho (nm)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Salmoura	70 - 220
MgO	Sulfato	100

Fonte: Wanget al. (2005)

Quanto à secagem de materiais coloidais, a situação é mais complexa (SCHERER, 1993; TAMON et al., 1999). A água sofre expansão de volume quando congelada, o que pode separar partículas adjacentes no processo de transformação. Desta forma, as nanopartículas são impedidas de se aglomerar devido à formação da fase sólida.

- Secagem por Micro-ondas

O mecanismo de secagem por micro-ondas apresenta diferenças em relação aos mecanismos de secagem mais “convencionais”. Na secagem “convencional”, a umidade é inicialmente retirada da superfície e a água remanescente do interior do material é difundida, por transporte de massa, até a superfície. Assim, apesar do gradiente de temperatura transferir energia para o interior do material, o gradiente de concentração, entre a água intersticial e a superfície seca, é o responsável pela difusão, sendo geralmente um processo lento. Já na secagem em micro-ondas, a transferência de massa ocorre primeiro devido ao gradiente de pressão total ocasionado pela rápida geração de vapor dentro do material, onde a umidade é vaporizada antes de deixar o material (LYONS; HATCHER; SUNDERLAND, 1972). Quanto maior a umidade inicial da amostra, maior será a influência do gradiente de pressão, ocasionando um processo de secagem mais rápido e com uma menor temperatura na parte externa do material. Utilizando a secagem em micro-ondas para nanomateriais, Zhang et al. (2002) prepararam nanopartículas de CeO<sub>2</sub>, através do processo sol-gel, utilizando ácido cítrico e nitrato de cério. Descobriu-se uma redução no período reacional, de 1 – 3 dias para 30 – 60 minutos, e um menor período de secagem, de 2 – 3 horas para alguns minutos.

- Extração Supercrítica e Subcrítica

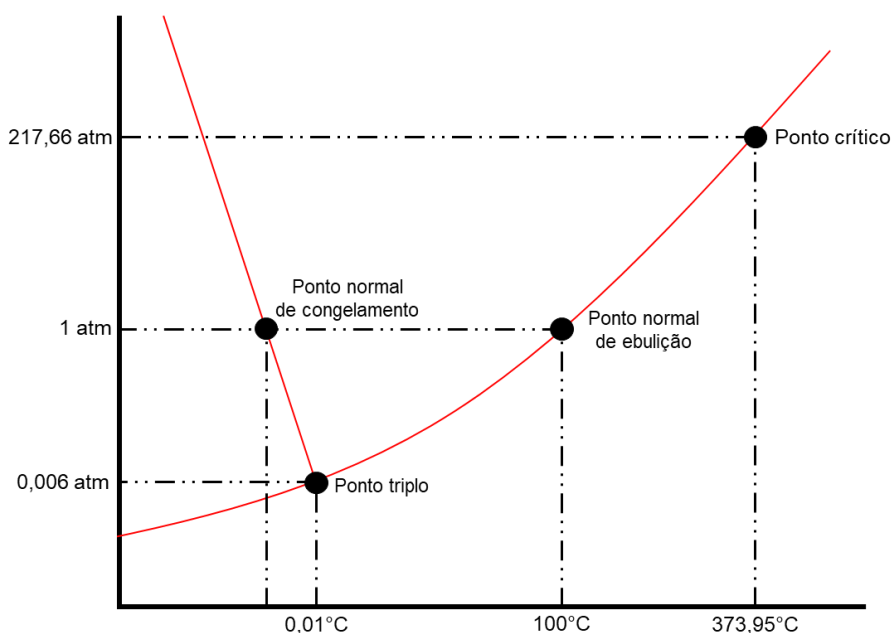
A extração supercrítica é uma alternativa para o processo de secagem, utilizando um fluido supercrítico no lugar do ar aquecido na realização do processo. Um fluido que se encontra em condições de pressão e temperatura superiores aos seus parâmetros críticos é chamado de

fluido supercrítico (CARRILHO et al., 2001). Os fluidos supercríticos que apresentam um elevado interesse para esse tipo de extração são o dióxido de carbono, com baixa temperatura crítica de 31,1°C e pressão crítica moderada (7,2 MPa), e a água, com temperatura crítica de 373,99°C e pressão crítica de 22,1 MPa (BISSON et al., 2007). A Figura 9 e a Figura 10 apresentam os diagramas de fases da água e do dióxido de carbono, respectivamente. Bisson et al. (2007) apresentam mais informações sobre o processo fenomenológico e a obtenção de aerogéis através da extração supercrítica.

A extração supercrítica com CO<sub>2</sub> apresenta algumas vantagens sobre os processos de secagem convencionais (WANG et al., 2005):

- ❖ A temperatura crítica do CO<sub>2</sub> supercrítico é baixa, sendo adequada para materiais termossensíveis, evitando possíveis degradações térmicas;
- ❖ As formas e distribuição de tamanho de partícula são facilmente controladas através da temperatura e pressão;
- ❖ Melhor viabilidade técnica e econômica devido à uma menor pressão crítica;
- ❖ Melhor solubilidade em água de produtos secos, ocasionando uma melhor formação de pó.

**Figura 9** – Diagrama de fases da água.

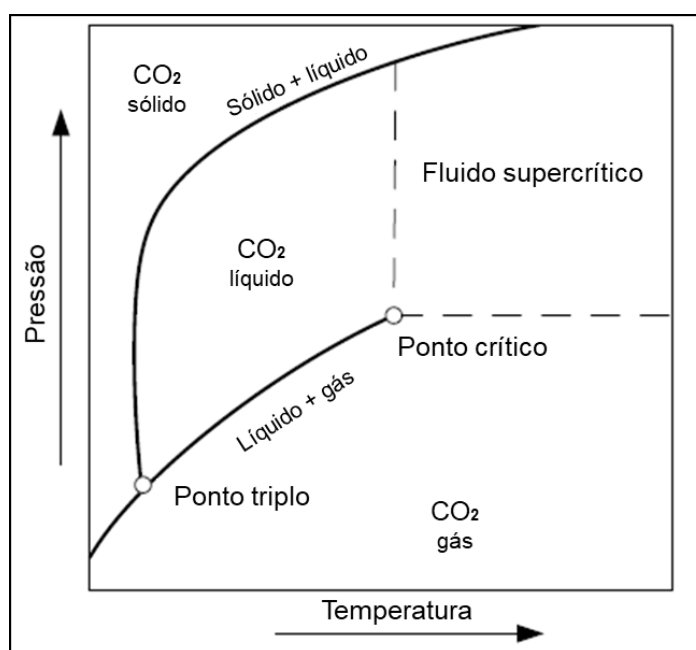


Fonte: Adaptado de Okubayashi et al. (2011)

A extração subcrítica se diferencia da extração supercrítica apenas pelos valores de pressão, temperatura e volume do fluido, apresentando pressão acima da linha de condensação

e temperatura abaixo da crítica (OLIVEIRA, 2011). Os fluidos supercríticos e subcríticos podem coexistir. Devido a sua natureza apolar, o dióxido de carbono dissolve preferencialmente compostos apolares e suas propriedades, no estado supercrítico, são inadequadas na extração de compostos polares. Contudo, isso pode ser contornado com a adição de outros solventes, tal qual água ou etanol, para aumentar a polaridade da mistura, aumentando a solubilidade para compostos polares (PAES, 2016). Nestas condições, o sistema se apresenta em duas fases no estado subcrítico. Campardelli et al. (2015), Reverchon e De Marco (2006) e Vasapollo et al. (2004) apresentam mais informações sobre adição de cossolventes. Wei et al. (2001) obtiveram um aerogel de SiO<sub>2</sub> hidrofóbico a partir de E-40 (multipolysiloxane) como fonte de silício e álcool isobutílico com solvente, utilizando extração supercrítica. Aravind et al. (2006) sintetizaram aerogéis de óxido misto de sílica-alumina pela primeira vez através do método subcrítico. Robertson e Mokaya (2013) sintetizaram aerogéis de carbono altamente microporosos, com uma área superficial de 508 m<sup>2</sup>/g e volume de poro de 0,68 cm<sup>3</sup>/g, onde esses microporos representaram 80% (407 m<sup>2</sup>/g) de área superficial.

**Figura 10** – Diagrama de fases do dióxido de carbono.



Fonte: Adaptado Benali e Boumghar (2014)

- Calcinação Direta

No processo de calcinação direta, a secagem dos nanomateriais ocorre simultaneamente com a calcinação. Apesar de este processo ser mais econômico, não é satisfatório quando o objetivo é obter nanomateriais, pois apresenta grande incidência de aglomeração, maior que o

processo de secagem em estufa (WANG et al., 2005). Zhang et al. (2001) prepararam nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  utilizando uma mufla. A Tabela 5 apresenta a variação do tamanho das partículas de  $\text{TiO}_2$ , de acordo com a temperatura de calcinação. O tamanho das partículas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{MgO}$  aumentaram com o aumento da temperatura de calcinação.

**Tabela 5** – Relação entre tamanho da partícula e temperatura de calcinação

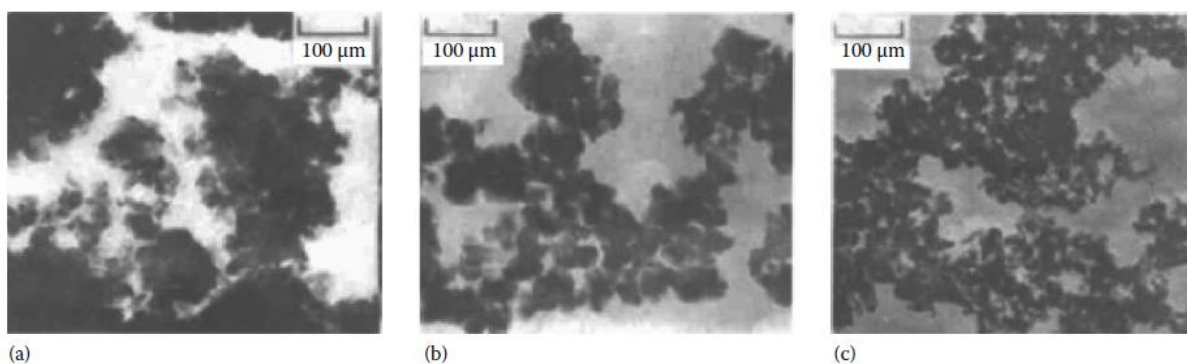
Temperatura (°C)	400	430	450	500	600	700	800	900
MgO (nm)	22	25	32	-	50	-	-	-
TiO <sub>2</sub> (nm)	-	-	22,1	23,9	34,4	41,1	46,9	49,6

Fonte: Zhang et al. (2001)

### 2.2.3.2. Secagem por substituição de solventes

No processo de síntese dos nanomateriais, via rota úmida, é necessário lavar o material com água a fim de livrar dos íons residuais ou fazer correção do pH do mesmo. Essa etapa pode ocasionar severas aglomerações devido à alta umidade presente no material. Substituir a água por solventes orgânicos com baixa tensão superficial pode produzir produtos com menor aglomeração. Após a etapa de lavagem, com água deionizada, Dong et al. (1998) reduziram o tamanho da partícula de  $\text{TiO}_2$  no processo envelhecimento, substituindo a água por etanol. Como observado nos dados da Tabela 6 e na Figura 11, além do tamanho, outras propriedades foram alteradas de acordo com a variação no o processo de secagem.

**Figura 11** – Morfologia das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  preparadas por diferentes métodos de secagem: (a) Secagem em estufa seguida de calcinação, (b) Extração supercrítica (substituição de etanol) seguida de calcinação, e (c) Secagem em estufa (substituição de etanol)



Fonte: Dong et al. (1998)

**Tabela 6** – Relação entre tamanho da partícula, área superficial específica e volume específico de poros de acordo com o método de secagem utilizado.

Amostras	Métodos de secagem	Tamanho da Partícula (nm)	Área Superficial Específica (m <sup>2</sup> /g)	Volume específico de poros (m <sup>3</sup> /g)
1	Secagem em Estufa + Calcinação	50 – 100	4,88	0,027
2	Extração Supercrítica (Substituição de Etanol) + Calcinação	10 – 20	113,8	0,41
3	Secagem em Estufa (Substituição de Etanol) + Calcinação	20 – 40	60,7	0,34

Fonte: Dong et al. (1998)

### 2.2.3.3. Secagem por modificação dos materiais

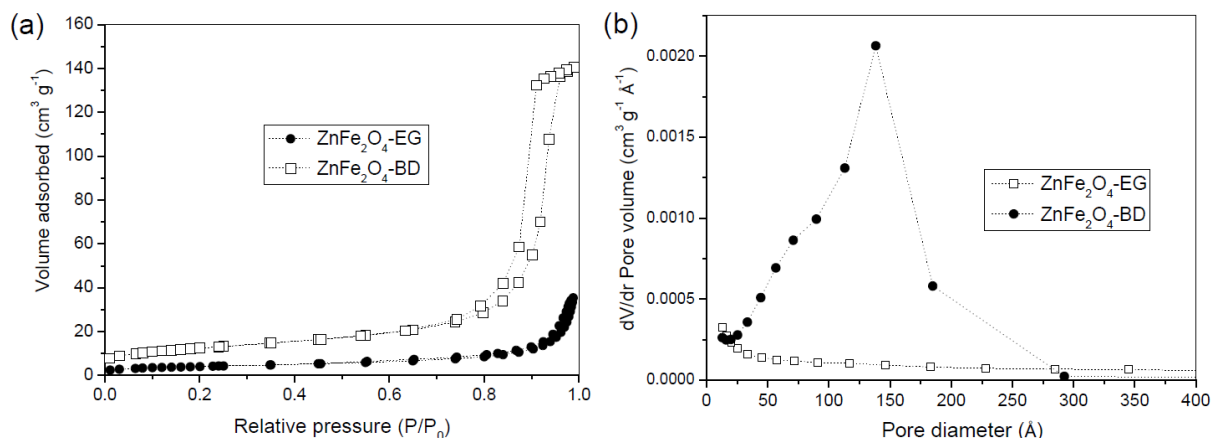
Devido às condições críticas que podem ser necessárias na etapa de secagem ou das especificações e qualidades requeridas ao produto final, algumas modificações nas nanopartículas são necessárias. Assim, a secagem por modificação dos materiais é um pré-tratamento a ser realizado no material antes do processo de secagem. A pressão capilar é inversamente proporcional ao raio dos poros, como observado na Equação 1, e, portanto, há diferentes tensões nos poros do coloide que levam a rachaduras ou quebras durante a secagem. Com o aumento do tamanho do poro, pode-se diminuir a pressão capilar, aumentando o coeficiente de penetração das nanopartículas e reduzindo o estresse de secagem.

Anchieta et al. (2014a) avaliaram o efeito da adição de dióis, etilenoglicol, (-EG) e 1,4-butanodiol (-BD), na síntese de ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, verificando a influência nas propriedades estruturais das partículas, além do estudo do desempenho catalítico na degradação de corante orgânico. A Figura 12a mostra as isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e as correspondentes curvas de distribuição do tamanho dos poros são observadas na Figura 12b. De acordo com a classificação da IUPAC, observou-se que ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-BD apresenta uma predominância estrutural mesoporosa, enquanto ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-EG apresenta predominância estrutural microporosa. As distribuições de tamanho dos poros (Figura 12b) confirma essas estruturas.

Batista et al. (2012) controlaram as mesoestruturas de SiO<sub>2</sub> incorporando óleo de sucupira como agente de intumescimento. Uma eficaz ampliação dos poros e obtenção de diferentes rearranjos estruturais do material mesoporoso foi observado utilizando o óleo como agente

expansor. Outras modificações podem ser aplicadas, como alteração do ponto de volatilização do solvente ou reforço estrutural para o material, pH reacional, adição de líquido iônico, surfactantes ou tensores, etc. (ANCHIETA et al., 2014b; ANCHIETA et al., 2019; BATISTA et al., 2013; WANG et al., 2005).

**Figura 12** – (a) isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  à 77 K, (b) curvas de distribuição do tamanho dos poros usando o método BJH.



Fonte: Anchieta et al. (2014a)

## 2.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Informação sobre tamanho de poros, forma, densidade, distribuição e propriedades de superfície é de grande importância, pois com isso é possível prever propriedades dos materiais. Existem diversos métodos para caracterizar materiais nanoporosos. A classificação dessas técnicas é feita de acordo com a natureza dos parâmetros obtidos. Assim, para a determinação relacionada com parâmetros estruturais e morfológicos existem técnicas como microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX). Para a determinação de parâmetros relacionados com a permeabilidade, existem diversas técnicas, entre as quais se encontram a porosimetria por injeção de mercúrio (PIM) e a determinação de área superficial com técnicas de adsorção-dessorção, conhecida como técnica BET.

### 2.3.1. Determinação de área específica pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), volume de poros e raio do poro

O método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET), em 1938, é utilizado para avaliar a área superficial e a porosidade do material, baseando-se na determinação da

adsorção-dessorção do gás N<sub>2</sub> em diversas pressões à temperatura constante (77 K). Escrevendo a equação de BET (Equação 3), derivada da equação de quimissorção de Langmuir, em termos de  $p$  (pressão) e  $n$  (quantidade de gás adsorvido), tem-se (THOMMES et al., 2015):

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n(1-\frac{p}{p_0})} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \frac{p}{p_0} \quad (3)$$

onde  $n$  é a quantidade de gás adsorvido na pressão  $p$ ,  $n_m$  é a quantidade de gás necessário para formação de uma monocamada,  $p/p_0$  é a pressão relativa de adsorbato e  $C$  é a constante de BET relacionada à energia de adsorção da primeira camada, expressa pela Equação 4:

$$C = \exp\left(\frac{\Delta H_{ad} - \Delta H_{cond}}{RT}\right) \quad (4)$$

onde  $\Delta H_{ad}$  é entalpia de adsorção,  $\Delta H_{cond}$  é a entalpia de condensação,  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  é a temperatura absoluta.

A área específica pode ser calculada conhecendo a quantidade de gás necessário para formação de uma monocamada, determinado através da linearização da Equação 5, pela relação:

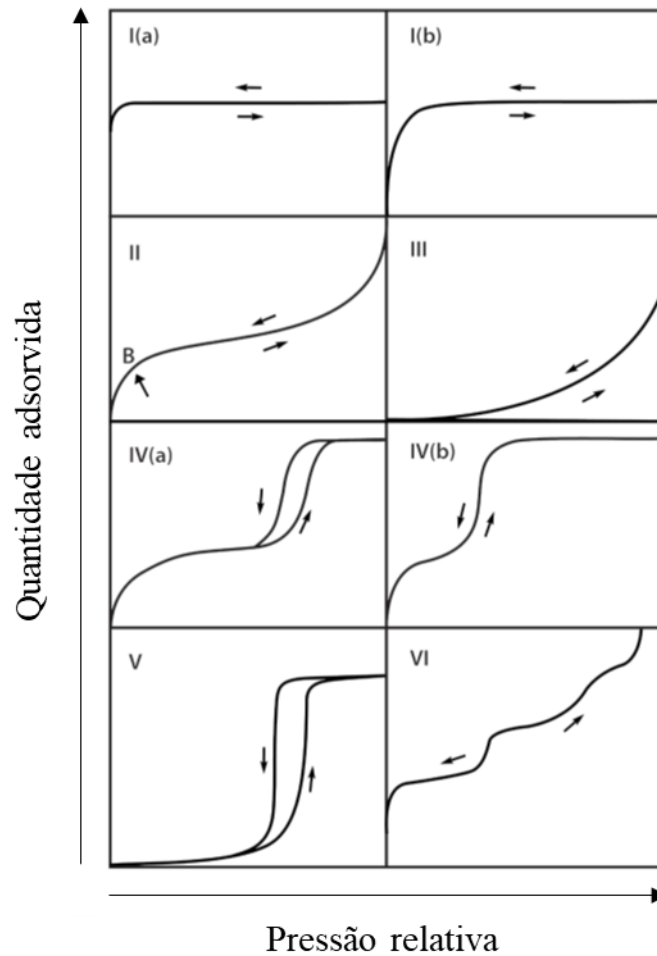
$$S_{BET} = \frac{n_m N_{av} A}{V M_a} \quad (5)$$

onde  $S_{BET}$  é a área específica,  $N_{av}$  é o número de Avogrado,  $A$  é a área de uma molécula de N<sub>2</sub>,  $V$  é o volume do gás nas CNTP e  $M_a$  é a massa da amostra.

A adsorção é possível porque moléculas da superfície de um material estão em desequilíbrio de cargas (pelo menos, uma ligação atômica a menos do que as moléculas do interior do material), pelo que na tentativa de encontrar o equilíbrio, admitem outras moléculas se adsorverem sobre sua superfície. No processo, o gás a ser adsorvido recebe o nome de adsorbato, enquanto que o material analisado recebe o nome de adsorvente. O termo de dessorção indica o processo inverso, no qual a quantidade adsorvida diminui progressivamente. Dependendo do tipo de porosidade do material, ou ausência dos mesmos, as isotermas de adsorção possuirão uma estrutura diferente, como mostrando na Figura 13. Esses tipos característicos de isoterma foram identificados ao longo dos anos e mostraram-se diretamente relacionados às estruturas porosas específicas de cada material



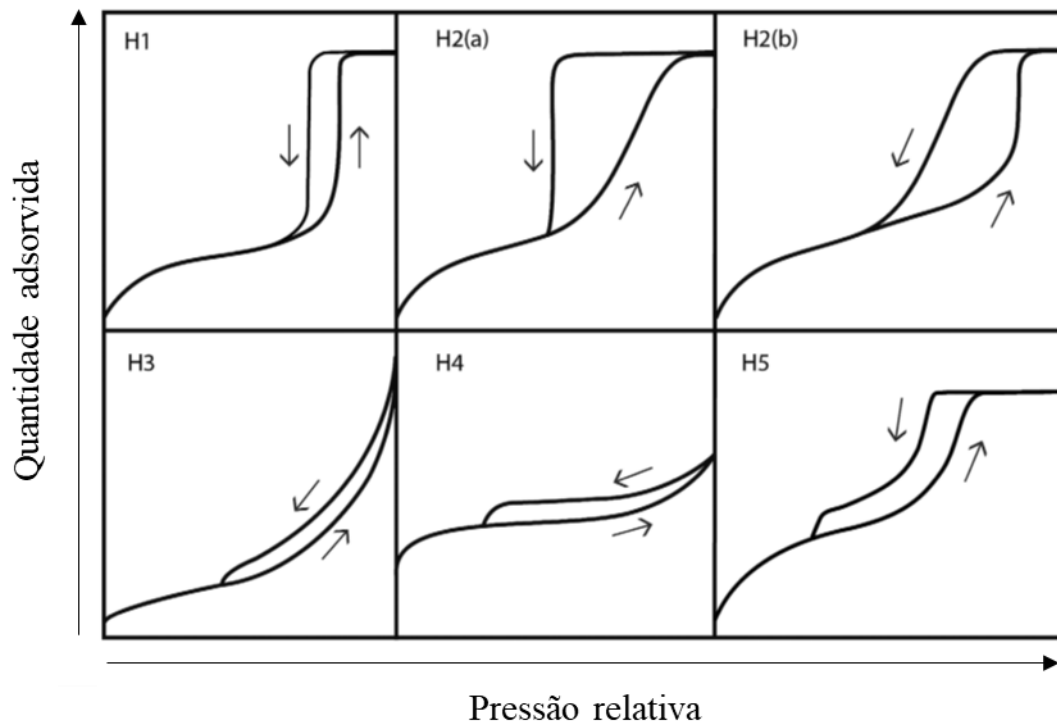
**Figura 13** – Classificação das isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de Thommes et al. (2015)

Quando as curvas de adsorção e dessorção não se sobrepõem ocorre a histerese de adsorção. Muitas formas diferentes de *loop* de histerese foram relatadas (THOMMES et al., 2015), mas os principais tipos são mostrados na Figura 14. Cada um desses seis tipos de *loop* está relacionado a características estruturais dos poros e do mecanismo de adsorção do material, associados com a condensação capilar que pode ocorrer nos mesoporos.

**Figura 14** – Classificação dos *loops* de histereses.



Fonte: Adaptado de Thommes et al. (2015)

Substituindo os valores das constantes e assumindo os poros com formato cilíndrico, o ângulo de contato passa a ser igual a zero e o raio de Kelvin é dado pela Equação 7:

$$r_k = \frac{4,15 \times 10^{-10}}{\log \frac{p}{p_0}} \quad (7)$$

Desta forma, o raio do poro  $r_p$  é calculado através da Equação 8:

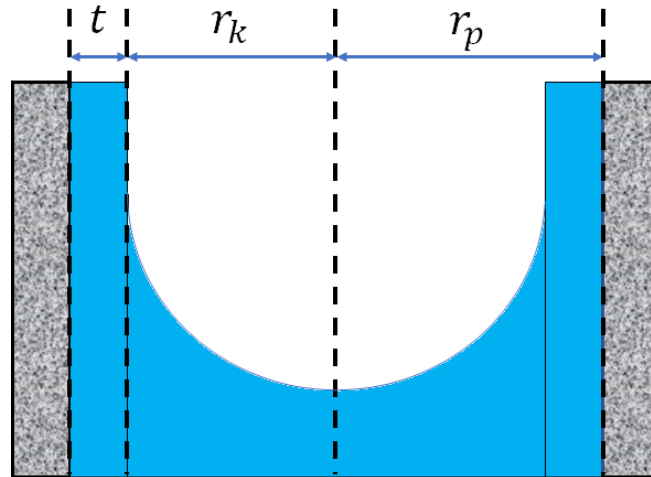
$$r_p = r_k + t \quad (8)$$

onde  $t$  é a espessura da camada adsorvida nas paredes do poro, como mostra a Figura 15 e pode ser calculado através da Equação de Halsey (Equação 9), quando se utiliza carbono não poroso como padrão, ou através da equação de Harkins & Jura (Equação 10), quando utilizado óxido de titânio como padrão. Outras equações foram também derivadas para fornecer valores de  $t$ , porém a equação de Harkins & Jura é a mais utilizada (RUTHVEN, 1984; WEBB; ORR, 1997).

$$t = 3,54 \times 10^{-10} \left( -\frac{5}{2,303 \log \frac{p}{p_0}} \right)^{0,333} \quad (9)$$

$$t = \left[ \frac{13,90}{0,034 - \log \frac{p}{p_0}} \right]^{1/2} \quad (10)$$

**Figura 15** – Modelo para derivação da equação de Kelvin.



Fonte: Adaptado de Ruthven (1984)

A partir destas equações pode-se obter uma relação entre  $r_p$  e  $p/p_0$ , à qual é utilizada no cálculo da distribuição de tamanho de poros na faixa dos mesoporos.

O modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich foi originalmente proposto como adaptação empírica da Teoria do Potencial de Adsorção de Polanyi. A equação é fundamentalmente utilizada para descrever quantitativamente a adsorção de gases e vapores materiais microporosos, sendo geralmente aplicada para sistemas de adsorção envolvendo apenas forças de Van der Waals. Dubinin e Radushkevich sugeriram que para materiais microporosos, o volume do espaço de adsorção pode ser expresso como uma função Gaussiana do potencial de adsorção, a qual se apresenta na forma linearizada pela Equação 11:

$$\log(V) = \log(V_0) - D \log^2 \left( \frac{p_0}{p} \right) \quad (11)$$

onde  $V$  é o volume de gás adsorvido na pressão  $p$ ,  $V_0$  é o volume total de microporos e o parâmetro  $D$  é calculado pela Equação 12:

$$D = \frac{K_c}{\beta^2} (RT)^2 \quad (12)$$

onde termo  $\beta$  é uma medida da adsorbabilidade de um vapor em um dado material em relação a um vapor selecionado como padrão, normalmente o benzeno, e  $K_c$  é uma constante que caracteriza a distribuição de tamanho de poros.

### 2.3.2. Difração de raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios x é um método analítico de fundamental importância pois a partir dessa técnica é possível obter informações estruturais, microestruturais e composicionais como parâmetros da rede, parâmetros da estrutura cristalina, tamanho de cristalito, microdeformações, frações de massa e densidade electrónica (IZUMI; IKEDA, 2014). Quando um feixe de raios x, com comprimento de onda determinado, incide sobre um material sólido, os elétrons do átomo, que apresentam o mesmo ângulo do feixe, irão absorver os fótons associados à radiação e, posteriormente, emitirão esses fótons absorvidos. A intensidade da difração do feixe de radiação, proveniente da radiação do plano cristalográfico, dependerá da densidade de elétrons no plano atingido. Desta forma, durante a análise, a intensidade dos feixes difratados são mapeados e possibilitam a construção de um difratograma. O fenômeno satisfaz e pode ser representado pela equação de Bragg (Equação 13):

$$n_r \lambda = 2d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta \quad (13)$$

onde  $n_r$  é a ordem de reflexão do pico,  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio X utilizado na análise,  $d$  é o espaçamento basal para o pico correspondentes às posições cristalográficas dos Índices de Miller ( $hkl$ ) e  $\theta$  é o ângulo de Bragg determinado através do pico da amostra.

O difratograma típico de um HDL apresenta picos basais com Índices de Miller ( $00l$ ) característicos para estrutura lamelar do material e picos não-basais com Índices de Miller ( $01l$ ), ( $10l$ ) e ( $11l$ ), relacionados à estrutura das camadas e sequência de empilhamento (SILVÉRIO, 2004).

Os dados referentes ao tamanho das partículas dos compostos de HDLs produzidos foram determinados através dos métodos de Scherrer, Williamson-Hall e Halder-Wagner. A equação de Scherrer está representada pela Equação 14 (Kibasomba et al., 2018; Motevalizadeh et al., 2014):

$$D_s = \frac{K\lambda}{\beta_L \cos\theta} \quad (14)$$

Onde  $D_s$  é o tamanho da partícula de Scherrer em nanômetros,  $K$  é o fator de forma (aproximado para uma esfera,  $K = 0,91$ ),  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio X utilizado na análise,  $\beta_L$  é a largura à meia altura do pico analisado e  $\theta$  é o ângulo de Bragg determinado através do pico da amostra.

A equação de Scherrer é extremamente utilizada, entretanto apresenta limitações, pois despreza algumas características do material, como a microdeformação.

O modelo de Williamson-Hall (Equação 18) foi proposto para suprir as limitações da equação de Scherrer, baseando-se em fórmulas aproximadas para a largura à meia altura do tamanho do pico,  $\beta_L$  (Equação 15), e o alargamento da deformação,  $\beta_e$  (Equação 16). O método de Halder-Wagner (Equação 19) é utilizado para determinar o tamanho do cristalito quando a anisotropia de deformação for baixa.

$$\beta_L = \frac{K\lambda}{D_s \cos\theta} \quad (15)$$

$$\beta_e = C_p \varepsilon \tan\theta \quad (16)$$

$$\beta_{tot} = \beta_L + \beta_e \quad (17)$$

$$\beta_{tot} \cos\theta = \varepsilon_{WH} \sin\theta + \frac{K\lambda}{D_{WH}} \quad (18)$$

$$\left(\frac{\beta_{tot} \cos\theta}{\sin\theta}\right)^2 = \frac{K\lambda}{D_{HW}} \chi \frac{\beta_{tot} \cos\theta}{\sin^2\theta} + 16\varepsilon_{HW}^2 \quad (19)$$

Onde  $C_p$  é a constante proporcional para converter a amplitude integral da distribuição de deformação em microdeformação.  $\varepsilon_{WH}$  e  $D_{WH}$  são a microdeformação e tamanho da partícula determinados pelo método de Williamson-Hall, respectivamente.  $\varepsilon_{HW}$  e  $D_{HW}$  são microdeformação e tamanho da partícula determinados pelo método de Halder-Wagner.

O parâmetro de rede  $a$  e  $c$  foram calculados de acordo com Pérez-Ramírez et al. (2001). O parâmetro de rede  $a$  da estrutura em camadas corresponde à distância média dos cátions presentes dentro das camadas lamelares, podendo ser calculado através da Equação 20. O parâmetro  $c$ , que está relacionado à espessura da lamela do tipo brucita e à distância interlamelar, é comumente calculado assumindo um politipismo 3R para a hidrotalcita

(Equação 21). Este cálculo é aplicável se as reflexões  $d_{(00l)}$  forem nítidas. Entretanto, se os picos forem amplos, o parâmetro  $c$  pode ser melhor determinado pela média da posição dos picos de difração correspondentes aos planos  $d_{(003)}$ ,  $d_{(006)}$  e  $d_{(009)}$ , de acordo com as Equações 22 e 23:

$$a = 2d_{(110)} \quad (20)$$

$$c = 3d_{003} \quad (21)$$

$$c = \frac{3}{2}(d_{003} + 2d_{006}) \quad (22)$$

$$c = \frac{3}{2}(d_{003} + 2d_{006} + 3d_{009}) \quad (23)$$

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. MATERIAIS

Os reagentes químicos cloreto de magnésio, cloreto de alumínio, carbonato de sódio e hidróxido de sódio possuem grau de pureza analítica, adquiridos comercialmente e utilizados sem qualquer purificação prévia. A fórmula molecular, número de registro CAS, empresa fornecedora e pureza estão listados na Tabela 7.

**Tabela 7** – Número de registro CAS, fornecedores e pureza dos produtos químicos

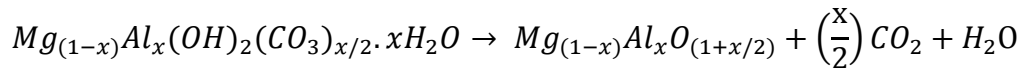
Reagentes	Fórmula Molecular	CAS	Marca	Pureza
Cloreto de Magnésio	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	7991-18-6	Dinâmica	99%
Cloreto de Alumínio	AlCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	7784-13-6	Dinâmica	99%
Carbonato de Sódio	NaCO <sub>3</sub>	497-19-8	Dinâmica	99,5%
Hidróxido de Sódio	NaOH	1310-73-2	Synth	97%

Fonte: Acervo Pessoal (2020)

#### 3.2. SÍNTESE DO HDL

A síntese foi realizada segundo o método de coprecipitação descrito por Reichle (REICHLE, 1985), sendo esse o método mais comumente utilizado (GOH; LIM; DONG, 2008). Uma solução de 203,31g de MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (1 mol) e 120,72g de AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (0,5 mol) é diluída em 700 mL de água deionizada, mantendo uma proporção 2:1 Mg/Al. Adicionou-se a essa solução 280g de NaOH 50% (3,5 mols) e 100g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anidro (0,943 mol), diluída em 1000 mL de água deionizada. Os materiais foram pesados em uma balança de precisão (Mars, modelo AM220), com uma incerteza de ±0.0001 g. A reação foi realizada utilizando-se um agitador mecânico, com velocidade de agitação de 140 rpm, à temperatura ambiente. A suspensão resultante foi mantida nas mesmas condições de agitação e temperatura por 18 horas. As nanopartículas de HDL foram centrifugadas e lavadas com água deionizada a temperatura ambiente, para eliminação de eventuais impurezas e correção de pH. A centrifugação foi realizada em cinco etapas de 5 minutos à 5000 rpm, intercaladas pela lavagem. A dispersão coloidal resultante foi encaminhada à etapa de secagem em estufa, de acordo com o planejamento experimental aplicado.

Após essas etapas, o material seco foi triturado, quando necessário, produzindo um pó carbonatado ( $Mg_{(1-x)}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} \cdot xH_2O$ ). Esse composto foi então aquecido em mufla, numa atmosfera de ar estático, da temperatura ambiente até 650°C, com rampa de aquecimento de 10°C/minuto, e mantido a 650°C por 5 horas, resultando óxido misto ( $Mg_{(1-x)}Al_xO_{(1+x/2)}$ ). A reação química envolvida na calcinação é dada por:



### 3.3. PROCESSO DE SECAGEM

Para essa etapa do trabalho, um planejamento experimental foi montado a fim de avaliar os efeitos envolvidos no processo de secagem, contemplando uma maior região de dados com um menor número de experimentos. Devido aos vários níveis encontrados na literatura (LEGROURI et al., 2005; MEILI et al., 2018; VIEIRA, 2009; WANG et al., 2007; YUN; PINNAVAIA, 1996b), um planejamento experimental  $2^2$  com 4 pontos axiais e 3 repetições no ponto central foi utilizado para obtenção de uma superfície de resposta. A Tabela 8 e Tabela 9 apresentam as variáveis e níveis que serão abordados nesse trabalho e a matriz do planejamento experimental, respectivamente.

Os dados experimentais obtidos foram avaliados pelo procedimento de regressão da superfície de resposta, utilizando a equação polinomial de segunda ordem abaixo (Equação 2):

$$y = \beta_0 + \sum_j \beta_j x_j + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_j \beta_{jj} x_j^2 + e \quad (2)$$

onde  $y$  é a resposta (tamanho de cristalito ou espaçamento basal),  $x_i$  and  $x_j$  são as variáveis independentes não codificadas e  $\beta_0$ ,  $\beta_i$ ,  $\beta_{ii}$  and  $\beta_{ij}$  são coeficientes constantes de interceptação, linear, quadrático e de interação, respectivamente. O software utilizado para avaliação e verificação da qualidade do modelo empírico estatístico foi o *Statistica*® 13.0 Statsoft Inc,

**Tabela 8** – Níveis e variáveis do planejamento experimental para secagem

Fatores	Níveis				
	-1,414	-1	0	+1	+1,414
Temperatura (°C)	68,8	75	90	105	111,2
Tempo (h)	15,2	16	18	20	20,8

Fonte: Acervo Pessoal (2020)



**Tabela 9** – Matriz do planejamento para secagem em estufa

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (h)
1	75	16
2	105	16
3	75	20
4	105	20
5	90	18
6	90	18
7	90	18
8	68,8	18
9	111,2	18
10	90	15,2
11	90	20,8

Fonte: Acervo Pessoal (2020)

### 3.4. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

Para o estudo estrutural dos hidróxidos duplos lamelares, diversas técnicas analíticas convencionais e sofisticadas têm sido amplamente utilizadas. Para o presente trabalho, a caracterização dos materiais foi realizada através de difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG/DTG), fisissorção de nitrogênio pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

#### 3.4.1. BET

Foram obtidos parâmetros de superfície específica e porosidade, para os valores progressivos de pressão relativa no intervalo de 0,03 a 0,99. As áreas superficiais dos materiais foram obtidas através da determinação da quantidade de gás necessária para formar uma monocamada completa na superfície do sólido na faixa de valores de pressão relativa entre 0,05 e 0,3. Através das isotermas de adsorção/dessorção foi possível determinar as características relacionadas à porosidade e forma geométrica dos poros de HDLs produzidos. As análises foram efetuadas em um aparelho QUANTACHROME, modelo NOVA 1200, utilizando-se

aproximadamente 200 mg de amostra. As amostras foram submetidas a um pré-tratamento em atmosfera de N<sub>2</sub> a 200°C por 2 hora. A análise foi realizada no Laboratório de Catálise (LabCat), no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos.

### 3.4.2. DRX

A análise por difração de raios x de todos os materiais foi realizada em um difratômetro Rigaku Multiflex, pelo método do pó, com incidência de radiação CuK<sub>α</sub> ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ; 40kV-15mA), varredura 2 $\theta^\circ$  (2° a 90°), velocidade de varredura 2 $\theta^\circ$ /minuto e passo de 0,02  $\theta^\circ$ . Os resultados obtidos foram comparados com padrões de bancos de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), e também com a literatura. Essas análises objetivaram a identificação e determinação das fases cristalinas, bem como as propriedades estruturais dos materiais. A partir dos difratogramas obtidos, foi possível a identificação estrutural, bem como a determinação dos espaçamentos basais, grau de cristalinidade, parâmetros de rede e tamanho dos cristalitos. A análise foi realizada no Laboratório de Catálise (LabCat), no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos.

### 3.4.3. Termogravimétrica (TG) e derivada (DTG)

A análise térmica possibilita determinar a perda de massa dos materiais com o aumento da temperatura, acompanhando o comportamento e a estabilidade térmica através de uma microbalança sensível. As transformações químicas ou físicas, de natureza exotérmica ou endotérmica, são registradas nas curvas de TG/DTG, apresentando o decréscimo da massa resultante das reações químicas de decomposição, transição e oxidação. A análise desses dados, comparado com a literatura, permitiu determinar a quantidade de água de hidratação e interlamelar presentes nas hidrotalcitas, baseados na faixa de temperatura relacionadas com a perda de massa (VIEIRA, 2009).

As análises termogravimétricas de todos os materiais foram realizadas em um equipamento Simultaneous DTA-TG Apparatus, modelo ATG-DTG 60 H, da Shimadzu. Após o processo de secagem, aproximadamente 15mg de HDL foi utilizado para quantificar a perda de massa do material com aquecimento. O material foi submetido a um fluxo de 50mL/minuto de ar sintético, com rampa de aquecimento de 10°C/minuto até 1000°C. A análise foi realizada no Laboratório de Catálise (LabCat), no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos.

#### **3.4.4. Espectroscopia na região do Infravermelho (FT-IR)**

As espectroscopias na região do infravermelho foram utilizadas para a identificação das ligações químicas presentes nas hidrotalcitas, identificando os grupos funcionais e o ânion intercalado. Esse método analisa as vibrações das unidades octaédricas na camada lamelar, bem como as hidroxilas e o ânion interlamelar. Desta forma, comparando as bandas obtidas nas espectroscopias com os dados da literatura, foi possível a identificação do ânion e dos grupos presentes. Os resultados possibilitaram um maior entendimento dos modos vibracionais em função da metodologia de secagem utilizada.

As análises de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) foram realizadas no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais, no Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, através do espectrofotômetro Shimadzu IRPrestige-21, na região de infravermelho médio na faixa de  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ , pelo método de ATR com pastilhas de KBr. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais (LCMMAT), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, junto ao grupo de Óptica e Nanoscopia.

#### **3.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada com a finalidade de se determinar a morfologia dos catalisadores. As amostras foram previamente recobertas com uma camada de ouro por decomposição com um metalizador SANYU ELCTRON, modelo QUICK COATER SC-701. As análises de MEV foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura SHIMADZU, modelo SSX-550 SUPERSACAN, com tensão de aceleração de 20kV, metalização durante 6 minutos com alvo de ouro em corrente de 10 mA. As micrografias foram realizadas no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais (LCMMAT) do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, junto ao grupo de Óptica e Nanoscopia.

### **3.5. CINÉTICA DE SECAGEM**

Os dados para determinação da curva representativa de cinética de secagem geralmente são obtidos em condições laboratoriais, medindo a massa e a temperatura da amostra de material

em função do tempo. O processo de secagem é realizado no estado estacionário usando ar quente, na maioria dos casos, como agente de secagem (STRUMILLO; KUDRA, 1986).

Após a síntese do material, a etapa de secagem foi realizada em estufa com convecção natural e com convecção forçada, afim de se obter a cinética de secagem. Aproximadamente 10g de HDL foram colocados em placas de petri e os experimentos foram realizados nas temperaturas de 75, 90 e 105°C. O ar de secagem foi estabilizado em  $1 \pm 0,1$  m/s para os experimentos com convecção forçada. Inicialmente as amostras foram pesadas de 5 em 5 minutos, posteriormente esse tempo foi elevado para intervalos de 10, 15 e 30 minutos, de acordo com a perda de massa observada durante o experimento. Ao final da cinética de secagem, as amostras foram levadas para a estufa de convecção natural por 24 h a 105°C para serem secas. Com os dados obtidos, foram calculados a razão de umidade adimensional (MR) e a taxa de secagem (N), através das Equações 24 e 25, respectivamente:

$$MR = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} \quad (24)$$

$$N = \frac{X_{t+dt} - X_t}{dt} \quad (25)$$

onde  $X$  é a umidade do material em um tempo  $t$  qualquer,  $X_e$  é a umidade de equilíbrio e  $X_0$  é a umidade inicial do material.

Para descrever a cinética de secagem em camada fina existem diversos modelos, sendo eles fundamentais ou teóricos, empíricos e semi-empíricos. Desta forma, deve-se observar o modelo ou equação que apresenta o melhor ajuste aos dados experimentais, representado a cinética de secagem. A Tabela 10 indica as equações matemáticas semi-empíricas utilizadas neste trabalho. De modo a avaliar a diferença entre os dados experimentais ( $y_i$ ) e os dados estimado pelas equações ( $f(x_i)$ ), uma análise da regressão desses dados foi analisada. Os coeficientes de determinação,  $R^2$ , e a Raiz do Erro Quadrático Médio,  $REQM$ , foram calculados pelas Equações 26 e 27, respectivamente, afim de verificar a qualidade dos ajustes.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - f(x_i))^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y}_i)^2} \quad (26)$$

$$REQM = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(y_i - f(x_i))^2}{N}} \quad (27)$$

**Tabela 10** – Equações matemáticas semi-empíricas aplicadas à cinética de secagem.

Modelo	Equação	Referências
Lewis	$MR = \exp(-kt)$	(LEWIS, 1921)
Page	$MR = \exp(-kt^n)$	(PAGE, 1949)
Modified Page	$MR = \exp(-(kt)^n)$	(OVERHULTS et al., 1973)
Henderson and Pabis	$MR = a. \exp(-kt)$	(HENDERSON; PABIS, 1961)
Logarithmic	$MR = a. \exp(-kt) + c$	(AKGUN; DOYMAZ, 2005)
Wang and Singh	$MR = 1 + at + bt^2$	(WANG; SINGH, 1978)
Two Term	$MR = a. \exp(-k_0t) + c. \exp(-k_1t)$	(NOOMHORM; VERMA, 1986)
Approach of Diffusion	$MR = a. \exp(-kt) + (1 - a). \exp(-kbt)$	(YALDIZ; ERTEKIN; UZUN, 2001)
Midilli et al.	$MR = a. \exp(-kt^n) + bt$	(MIDILLI; KUCUK; YAPAR, 2002)

Fonte: Acervo Pessoal (2020)

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

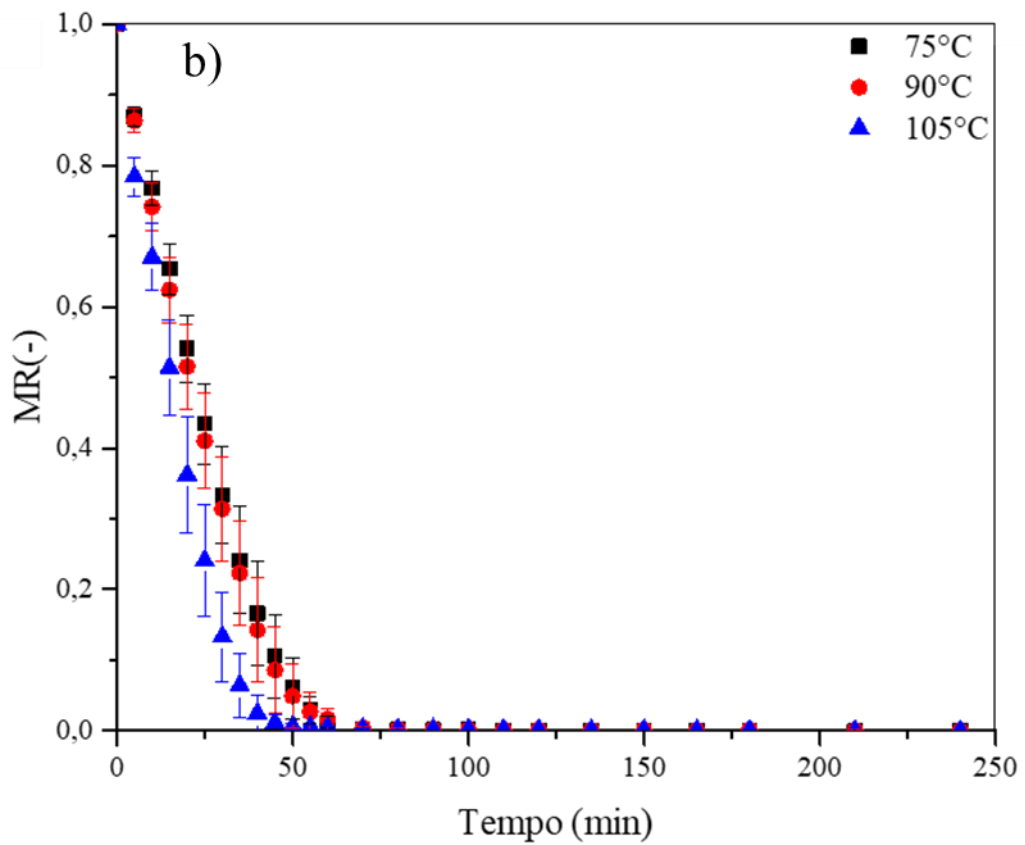
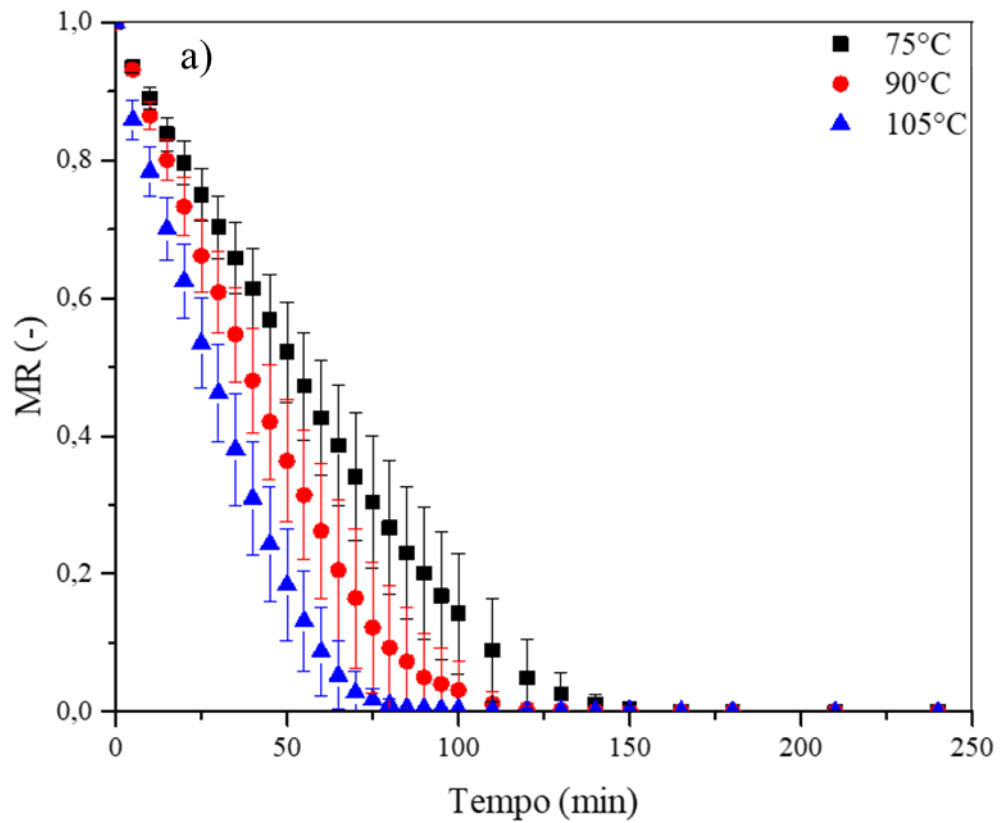
O principal fator envolvido no tamanho e na cristalinidade das partículas de HDL formadas é o método pelo qual elas evoluem. A cristalinidade é uma função direta da organização das lamelas. Assim, o tempo de reação, a temperatura, as concentrações de reagentes, os tratamentos pós-preparativos e o solvente da reação contribuem para as propriedades subsequentes das partículas (BRATERMAN; XU; YARBERRY, 2004). Mantendo todas essas etapas inalteradas, os resultados apresentados são referentes a variação na etapa de secagem do material.

### 4.1. CINÉTICA DE SECAGEM

Com o intuito de investigar a influência da temperatura na secagem da hidrotalcita, as curvas de cinética de secagem foram obtidas em estufa com e sem convecção forçada. Os resultados obtidos estão representados graficamente na Figura 16, apresentando a umidade adimensional do material ao longo do tempo. Observa-se que a temperatura de secagem exerceu grande influência na cinética de secagem, tanto para os experimentos sem convecção quanto para os com convecção forçada. O teor de umidade diminuiu continuamente com o tempo de secagem. Observa-se na Figura 16 que houve uma redução da umidade do material em um menor intervalo para a temperatura de 105°C, quando comparada às curvas de menores temperaturas. Este fenômeno é observado devido ao aumento de energia fornecida ao material, ocasionando uma maior agitação das moléculas de água no interior e na superfície do material. A temperatura do ar de secagem apresentou influência pouco significativa no processo de secagem com convecção forçada quando comparada a secagem sem convecção, se observado apenas a Figura 16, para as curvas obtidas, isso mostra um comportamento de secagem convectiva. A análise entre os dois gráficos da Figura 16 revela a influência significativa do escoamento do ar, onde a convecção forçada diminui o tempo total do processo de secagem em aproximadamente 35% em relação ao processo sem convecção.

Ao contrário da secagem de grãos e sementes, cujo processo difusivo rege a secagem e ocorre essencialmente no período decrescente, a secagem dos HDLs ocorre no período constante, onde o transporte de massa é convectivo e governa a secagem. Este fato possivelmente está ligado às características estruturais do material, como distribuição e tamanho dos poros. Vale ressaltar que a secagem de grãos e sementes normalmente não é realizada em temperaturas como 105°C.

Figura 16 – Cinética de secagem para o HDL: a) sem convecção e b) com convecção forçada.



Fonte: Acervo Pessoal (2020)

A secagem é um processo físico complexo que depende dos fenômenos de transferência de calor e massa. É muito importante ajustar as etapas do processo de secagem de maneira eficaz. As curvas de secagem foram ajustadas com as principais equações semi-empíricas usualmente utilizados para secagem (Tabela 10). A Tabela 11 mostra esses valores para as diferentes equações matemáticas semi-empíricas aplicadas a cada curva de secagem. Para avaliar os ajustes, quatro números significativos foram utilizados. A obtenção dos parâmetros das equações foi realizada com o auxílio do software *Statistica*® 13.0 Statsoft Inc. Através dos valores de  $R^2$  e  $REQM$ , as equações matemáticas que apresentaram os melhores resultados de ajuste foram as de Page, Modified Page e Midilli et al., para os dados experimentais sem convecção (Tabela 12) e com convecção forçada (Tabela 13) em todas as temperaturas analisadas. A equação *Approach of Diffusion* apresentou bom ajuste de  $R^2$  e  $REQM$  para os dados experimentais sem o auxílio da convecção forçada, apresentando valores maiores que 0,9925 o coeficiente de determinação.

**Tabela 11** – Critérios estatísticos para avaliar a qualidade do ajuste das equações matemáticas semi-empíricas em cada ensaio, valores  $R^2$  e  $REQM$ .

Modelo	Temperatura (°C)	Sem convecção		Com convecção	
		$R^2$	$REQM$	$R^2$	$REQM$
Lewis	75	0.9629	0.0622	0.9724	0.0512
	90	0.9647	0.0608	0.9762	0.0467
	105	0.9725	0.0498	0.9771	0.0423
Page	75	0.9946	0.0237	0.9970	0.0168
	90	0.9964	0.0193	0.9968	0.0170
	105	0.9937	0.0238	0.9951	0.0196
Modified Page	75	0.9946	0.0237	0.9970	0.0168
	90	0.9964	0.0193	0.9968	0.0170
	105	0.9937	0.0238	0.9951	0.0196
Henderson and Pabis	75	0.9718	0.0541	0.9781	0.0456
	90	0.9742	0.0519	0.9809	0.0418
	105	0.9768	0.0458	0.9800	0.0395
Logarithmic	75	0.9856	0.0387	0.9811	0.0424
	90	0.9825	0.0428	0.9834	0.0389
	105	0.9822	0.0402	0.9819	0.0376



Modelo	Temperatura (°C)	Sem convecção		Com convecção	
		$R^2$	$REQM$	$R^2$	$REQM$
Wang and Singh	75	0.9952	0.0223	0.6734	0.1761
	90	0.9616	0.0633	0.6282	0.1844
	105	0.8306	0.1238	0.2605	0.2403
Two Term	75	0.9718	0.0541	0.9871	0.0351
	90	0.9779	0.0481	0.9890	0.0317
	105	0.9768	0.0458	0.9800	0.0395
Approach of Diffusion	75	0.9928	0.0274	0.9834	0.0397
	90	0.9944	0.0243	0.9861	0.0356
	105	0.9925	0.0260	0.9866	0.0323
Midilli et al	75	0.9973	0.0167	0.9978	0.0145
	90	0.9977	0.0154	0.9975	0.0152
	105	0.9958	0.0194	0.9959	0.0180

Fonte: Acervo Pessoal (2020)

**Tabela 12** – Resultados obtidos para ajuste de parâmetros das equações matemáticas sem convecção forçada.

Modelos	Temperatura (°C)	Parâmetros			
		k	n	a	b
Page	75	0.0025	1.4385		
	90	0.0033	1.4768		
	105	0.0074	1.3931		
Modified Page	75	0.0155	1.4385		
	90	0.0211	1.4768		
	105	0.0296	1.3931		
Midili et al.	75	0.0014	1.5546	0.9503	-9.40E-05
	90	0.0021	1.5809	0.9583	-4.00E-05
	105	0.0040	1.5433	0.9398	-2.80E-05

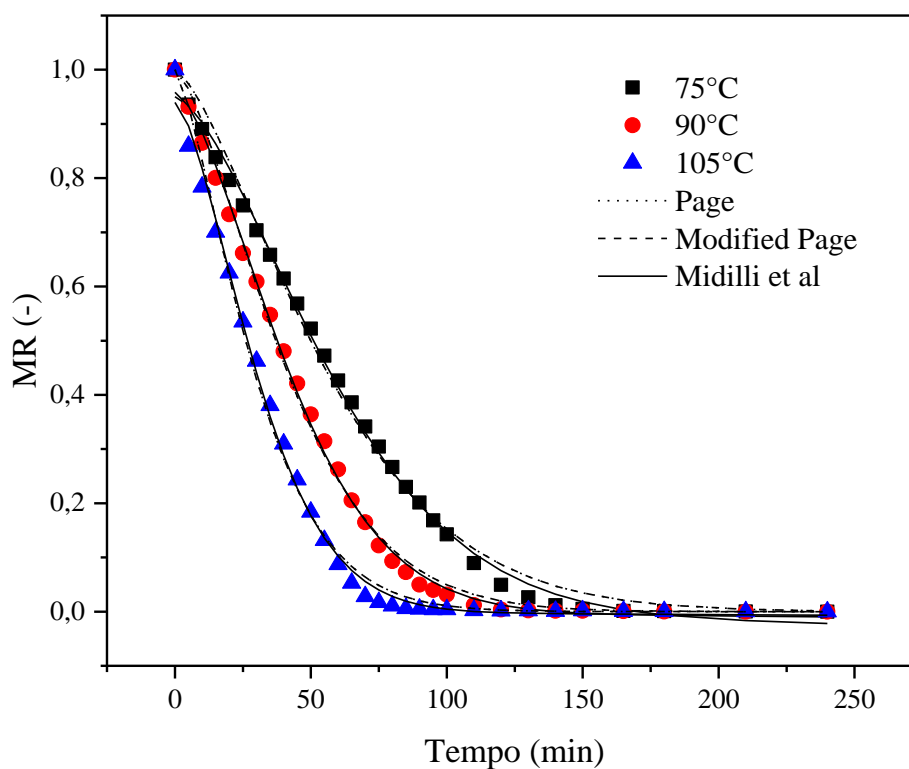
Fonte: Acervo Pessoal (2020)

**Tabela 13** – Resultados obtidos para ajuste de parâmetros das equações matemáticas com convecção forçada.

Modelos	Temperatura (°C)	Parâmetros			
		k	n	a	b
Page	75	0.0076	1.4791		
	90	0.0098	1.4258		
	105	0.0156	1.4171		
Modified Page	75	0.0371	1.4791		
	90	0.0390	1.4258		
	105	0.0531	1.4171		
Midilli et al.	75	0.0053	1.5755	0.9637	-1.10E-05
	90	0.0071	1.5086	0.9666	-8.70E-06
	105	0.0113	1.5089	0.9628	-4.40E-06

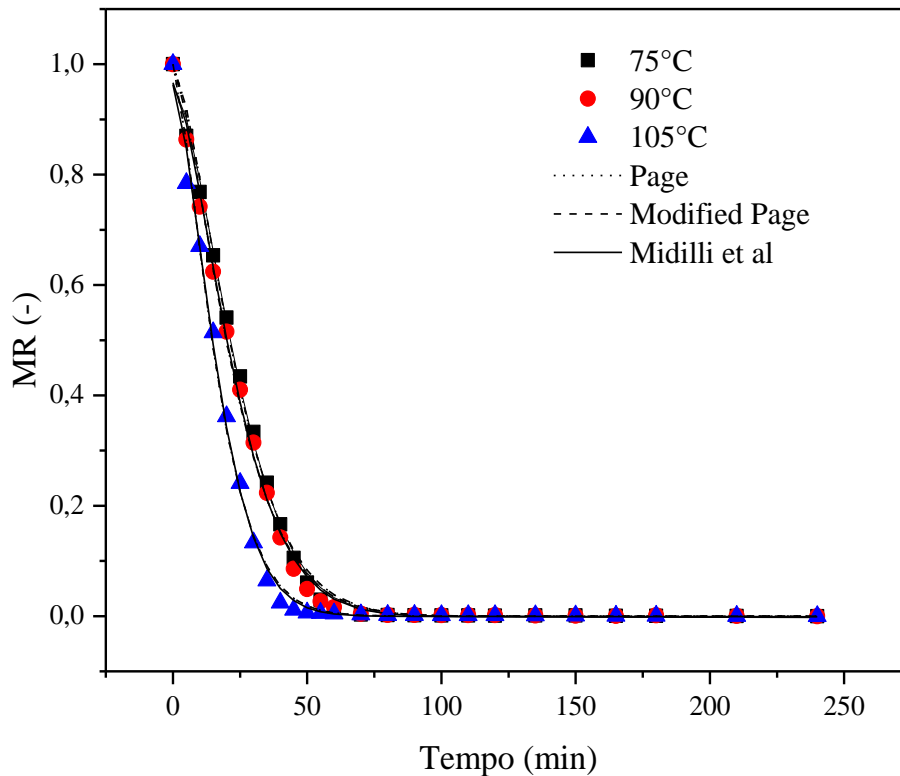
Fonte: Acervo Pessoal (2020)

Nas figuras abaixo são apresentadas uma comparação entre os dados experimentais e os modelos de Page, Modified Page e Midilli *et al.* para os ensaios realizados sem convecção (Figura 17) e com convecção forçada (Figura 18):

**Figura 17** – Dados de cinética de secagem observados e preditos pelos modelos para secagem sem convecção.

Fonte: Acervo Pessoal (2020)

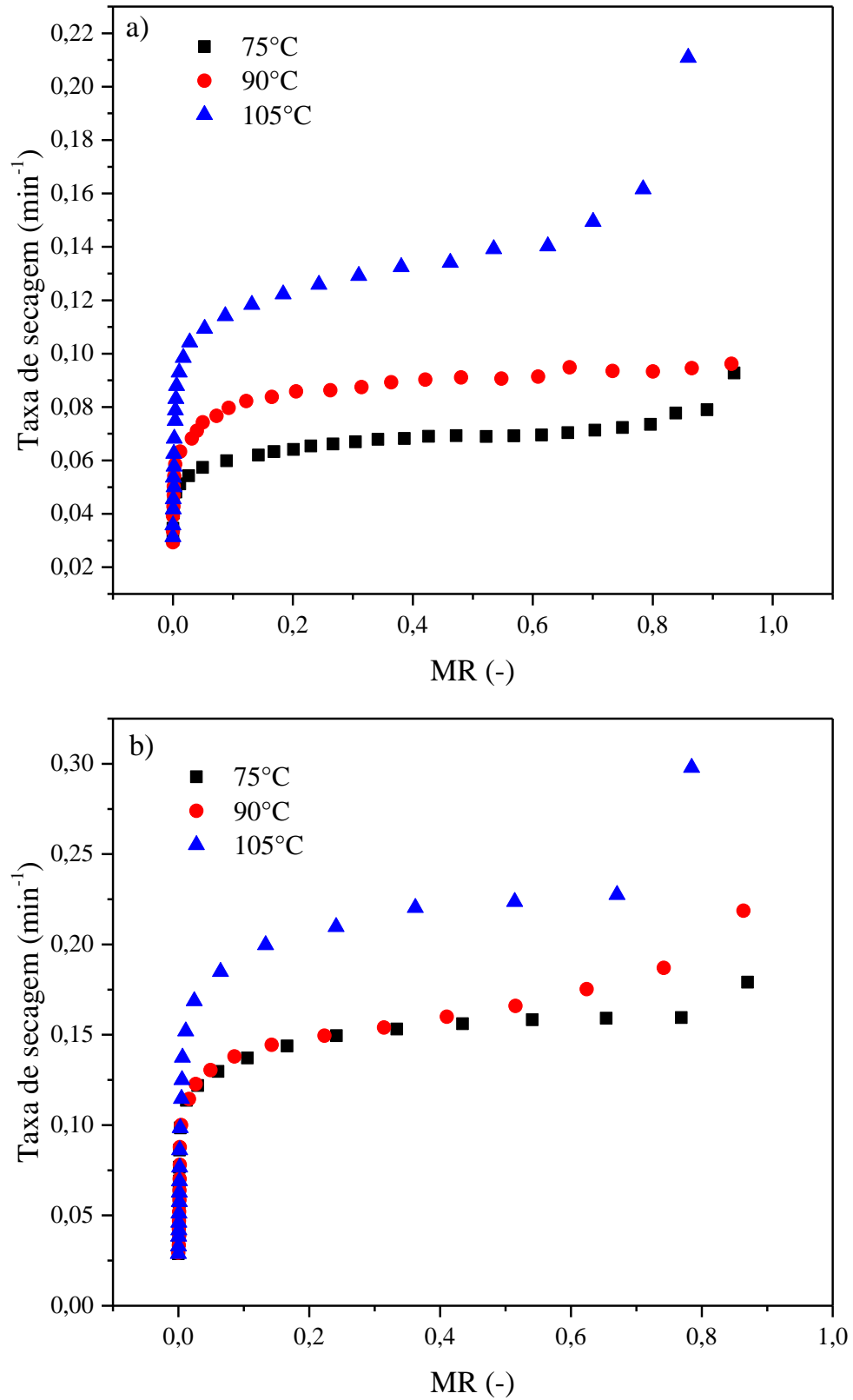
**Figura 18** – Dados de cinética de secagem observados e preditos pelos modelos para secagem com convecção.



Fonte: Acervo Pessoal (2020)

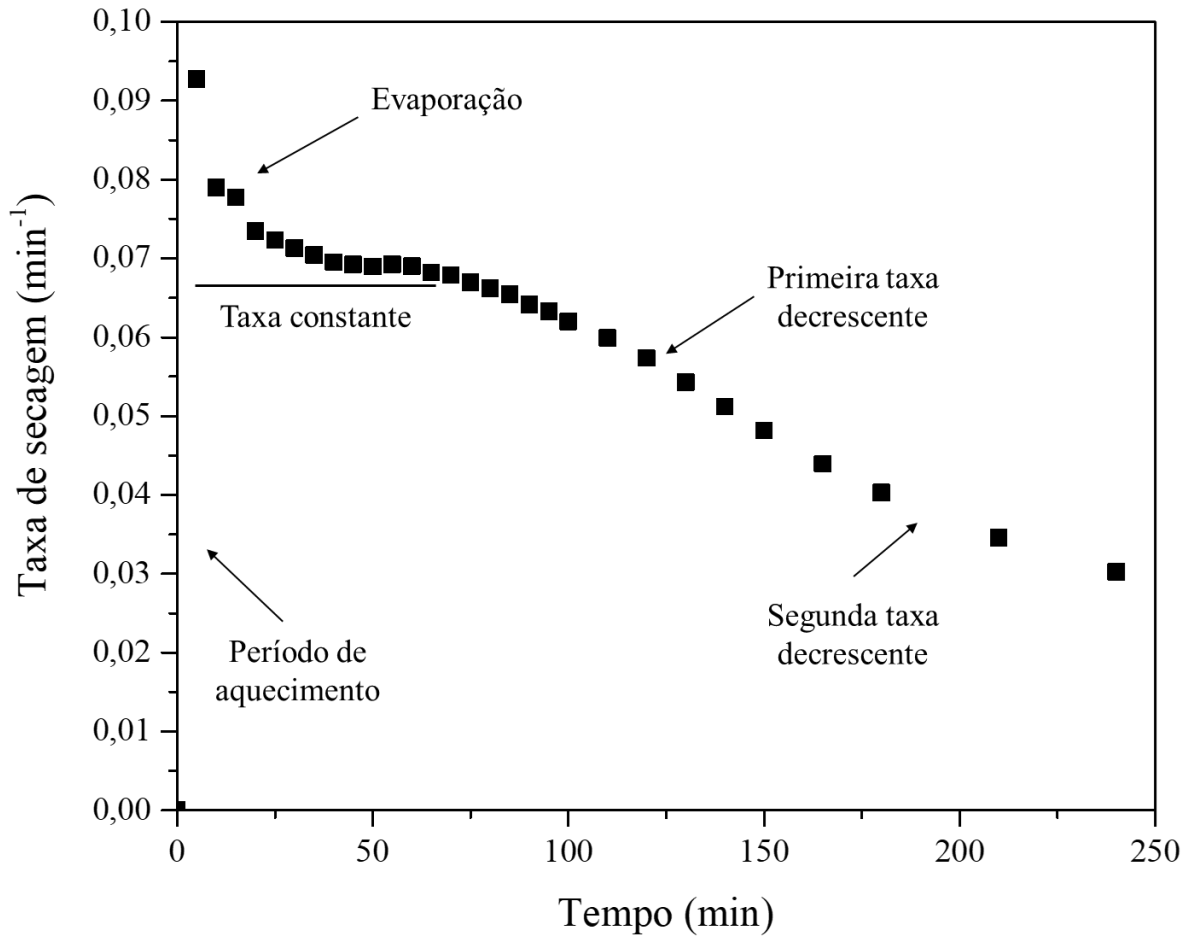
Com os dados experimentais, foi possível obter a taxa de secagem para os HDLs nas temperaturas estudadas através da Equação 25. Como pode ser observado na Figura 19, há inicialmente um decaimento nas curvas provenientes do processo de evaporação devido à grande quantidade de água que se encontra no meio. Nesse período a temperatura do material é igual a temperatura ambiente. Posteriormente, verifica-se o período de taxa constante de secagem, onde o calor cedido pelo ar é utilizado para remoção da água na superfície. Nesse período a temperatura do material é constante e é iniciado a operação unitária de secagem. Atingindo a umidade crítica tem-se a taxa de secagem decrescente onde a difusão passa a controlar o processo, pois a velocidade com que a água migra do interior para a superfície é menor do que a velocidade de remoção da água superficial. Essas etapas podem ser observadas na Figura 20, onde se apresenta a curva da taxa de secagem em função do tempo de secagem. Todas os experimentos apresentaram o mesmo comportamento da curva apresentada na Figura 20.

**Figura 19** – Taxa de secagem para o HDL: a) sem convecção e b) com convecção forçada.



Fonte: Acervo Pessoal (2020)

**Figura 20** – Taxa de secagem em função do tempo para secagem em estufa à 105°C



Fonte: Acervo Pessoal (2020)

Como apresentado na revisão bibliográfica, a diferença de secagem em materiais nanométricos produz diferenças morfológicas no produto final a ser obtido. Desta forma, essas diferenças estruturais ocasionadas no processo de secagem podem contribuir no tempo de secagem do HDL.

Os fatores para a escolha da temperatura empregada na secagem dos nanomateriais difere dos fatores para escolha nos materiais biológicos, principalmente nos processos alimentícios. Os alimentos, dependendo da temperatura à qual é exposto, pode sofrer alterações nas características sensoriais e organolépticas, ocasionando escurecimento, encolhimento e alteração na textura. Já os nanomateriais apresentam modificações estruturais. A diferença de pressão ocasionada por pressão capilar, juntamente com excesso de evaporação no processo de secagem, vários problemas podem ocorrer com o material, como o desaparecimento dos microporos e a deformação estrutural, ocasionando grandes aglomerações. Com o planejamento experimental para a hidrotalcita, serão observadas algumas modificações estruturais.

## 4.2. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

As medidas de espectroscopia na região do infravermelho são de fundamental importância para o entendimento da estrutura do HDL, pois estão associadas com a vibração dos ânions interlamelares e com os íons nas camadas lamelares, através dessas bandas de vibração é possível identificar os grupos funcionais ativos associados às bandas de adsorção em cada amostra. Todos os espectros obtidos apresentaram o conjunto de bandas características do material do tipo hidrotalcita, apresentando variação na transmitância. O espectro obtido através das medidas de espectroscopia na região do infravermelho para o MgAl-CO<sub>3</sub>/HDL do ensaio 5 (ponto central do planejamento experimental) está representado na Figura 21.

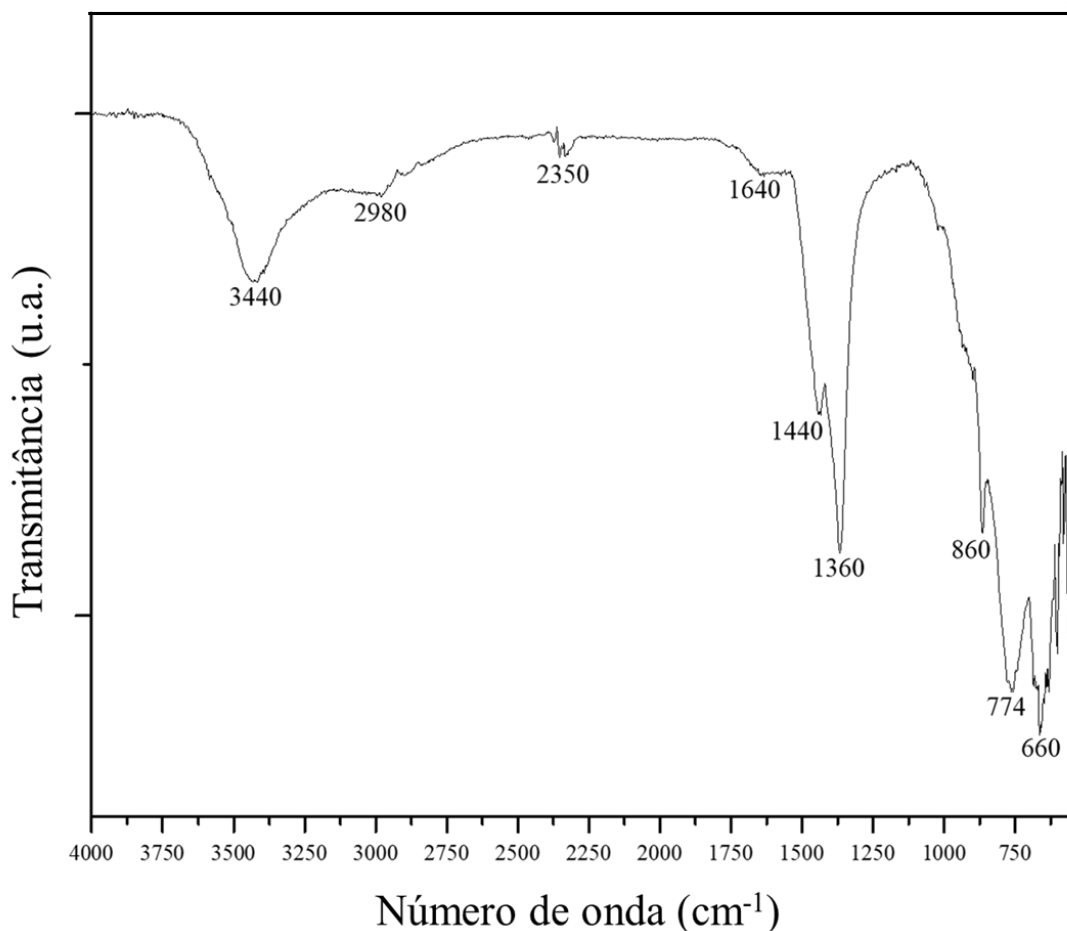
As bandas de vibrações verificadas em torno de 3440 cm<sup>-1</sup> e 3000 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas ao estiramento da ligação O-H de grupos hidroxilas, moléculas de água intercaladas e água fisicamente adsorvida, como observado no Figura 22. A banda de 3000 cm<sup>-1</sup> está relacionada à ligação de hidrogênio de H<sub>2</sub>O a íons CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> no espaço interlamelar. A banda de 1640 cm<sup>-1</sup> é principalmente devida à flexão de HOH de água fisicamente adsorvida (Pérez-Ramírez et al., 2001). A banda em torno de 2350 cm<sup>-1</sup> é devida ao ruído do fundo de CO<sub>2</sub> utilizado no sistema de medição (LINS, 2018; STEVENS JR; SIRIWARDANE; LOGAN, 2008). As várias atribuições e transformações físico-químicas descritas estão resumidas na Tabela 14 e nas Figuras 22, 24 e 25.

**Tabela 14** – Frequência (cm<sup>-1</sup>) do espectro de infravermelho (**Figura 21**), de acordo com as Atribuições nas Figuras Figura 22, Figura 24 e Figura 25.

Vibração	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
Água e grupos hidróxidos	3440	1
	3000	2
	1640	1
CO <sub>2</sub>	2350	--
Carbonatos	1440	3
	1360	5
	860	5
	774	3
Óxido	660	8

Fonte: Acervo Pessoal (2020)

**Figura 21** – Espectro da região de infravermelho do hidróxido duplo lamelar obtido no experimento 5.



Fonte: Acervo Pessoal (2020)

O íon carbonato,  $\text{CO}_3^{2-}$ , é uma espécie atômica não linear, apresenta uma geometria de um triângulo plano com quatro átomos, pertencendo ao grupo de pontos  $D_{3h}$ . Assim, o íon pode ser encontrado em mais de uma espécie atômica na camada interlamelar dos HDLs. Uma molécula de  $N$  átomos contém  $3N$  graus de liberdade (três graus referente a translação e três graus referentes a rotação), sendo assim, o íon carbonato apresenta  $(3N - 6)$  graus de liberdade vibracional. Contudo, apenas três dessas bandas vibracionais são vistas na espectroscopia no infravermelho. O modo vibracional  $A_1'$  só é visto através da técnica de espectroscopia de Raman. Entretanto, a compactação dos íons no estado sólido pode, eventualmente, alterar a simetria, quebrando a degenerescência dos modos de vibração  $E'$ , levando ao aparecimento de bandas adicionais. Além disso, vibrações típicas dos cristais ocorrem juntamente às do ânion carbonato, levando ao surgimento de mais bandas vibracionais. Os seis modos normais de vibração estão ilustrados na Figura 23. Os modos vibracionais fundamentais do íon carbonato livre são mostrados na Tabela 15.

**Tabela 15** – Modos vibracionais fundamentais do  $\text{CO}_3^{2-}$ 

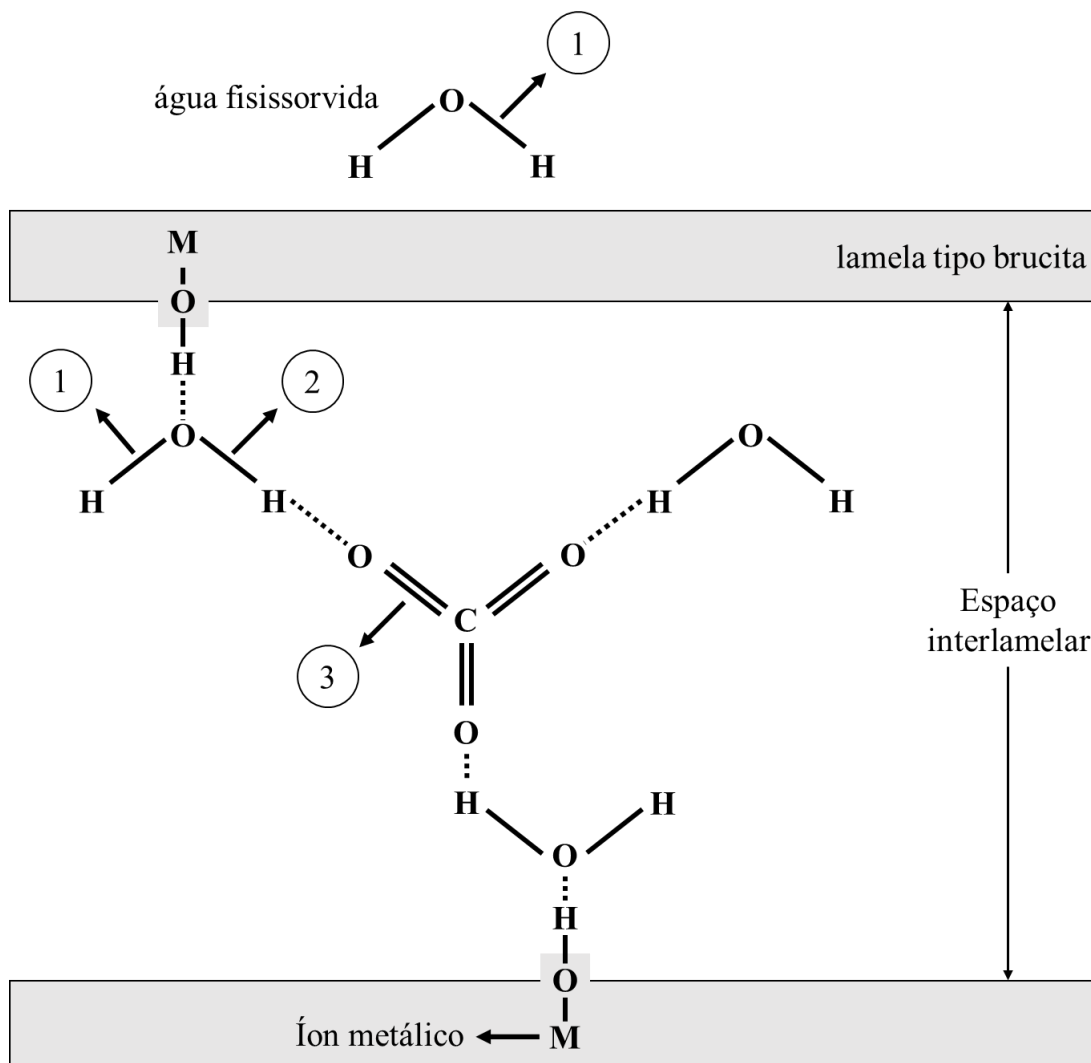
	Forma	Simetria	Método
$\nu_1$	Estiramento simétrico não regenerado	$A'_1$	Raman
$\nu_2$	Deformação angular fora do plano	$A''_2$	IR
$\nu_3$	Estiramento assimétrico (duplamente degenerado)	$E'$	IR + Raman
$\nu_4$	Deformação angular no plano (duplamente degenerado)	$E'$	IR + Raman

Fonte: Buzgar e Apopei (2009)

As bandas correspondentes a presença dos ânions de carbonato, caracterizados por uma simetria planar  $D_{3h}$ , apresentando as vibrações  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  e  $\nu_4$  aparecem em 860, 1360 e 774  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente (MOURID et al., 2019; PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2001). Os espectros indicam que há formação de bandas de carbonato bidentando em ponte em 1360  $\text{cm}^{-1}$ . A interação do  $\text{CO}_2$  com OH pode levar à formação de bicarbonato ou formato. Rege e Yang (2001) observaram, durante a adsorção de  $\text{CO}_2$  em  $\gamma$ -alumina, as bandas 3605, 1640, 1480 e 1235  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas ao bicarbonato. Entretanto, é esperado que as bandas em 1597 e 1377  $\text{cm}^{-1}$  sejam observadas quando há a presença de bicarbonato, desta forma, a banda de 1640  $\text{cm}^{-1}$  é de água fisicamente adsorvida. De acordo com alguns autores, bandas em torno de 1440  $\text{cm}^{-1}$  também são atribuídas às vibrações dos grupos  $\nu_3$  ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), sugerindo uma simetria mais baixa de grupos carbonatos que  $D_{3h}$ , característica dos íons ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) livres, relativamente não distorcidos e possivelmente presentes na superfície (KOUVA et al., 2014, 2015; MARKOV et al., 1990; STEVENS JR; SIRIWARDANE; LOGAN, 2008; VIEIRA et al., 2014). A alta intensidade na banda vibracional em 1360  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 21) sugere a presença de uma quantidade alta de carbonato de baixa simetria no espaço interlamelar (PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2001). Miyata (1975) explicou que ambas as configurações de carbonato monodentado, carbonato bidentado e carbonato de ponte bidentada na camada interlamelar, como ilustrado na Figura 24(A), (B) e (C), originam a divisão das vibrações de carbonato. Não foi observado bandas em torno de 1500 $\text{cm}^{-1}$ , referente a Atribuição 5 presente no Figura 24 (PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2001). As situações nas Figuras Figura 22 e Figura 24 estão de acordo com o que foi proposto por Allman (1970), que afirmou que os grupos hidroxila das lamelas estão ligados aos grupos  $\text{CO}_3^{2-}$  diretamente ou via  $\text{H}_2\text{O}$  interlamelar, através de pontes de hidrogênio.

**Figura 22** – Desenho esquemático do HDL- $\text{CO}_3$  indicando as principais bandas de acordo com a sua respectiva atribuição dos modos de vibração: vibrações de água, hidroxila e carbonato na hidrotalcita sintetizada.



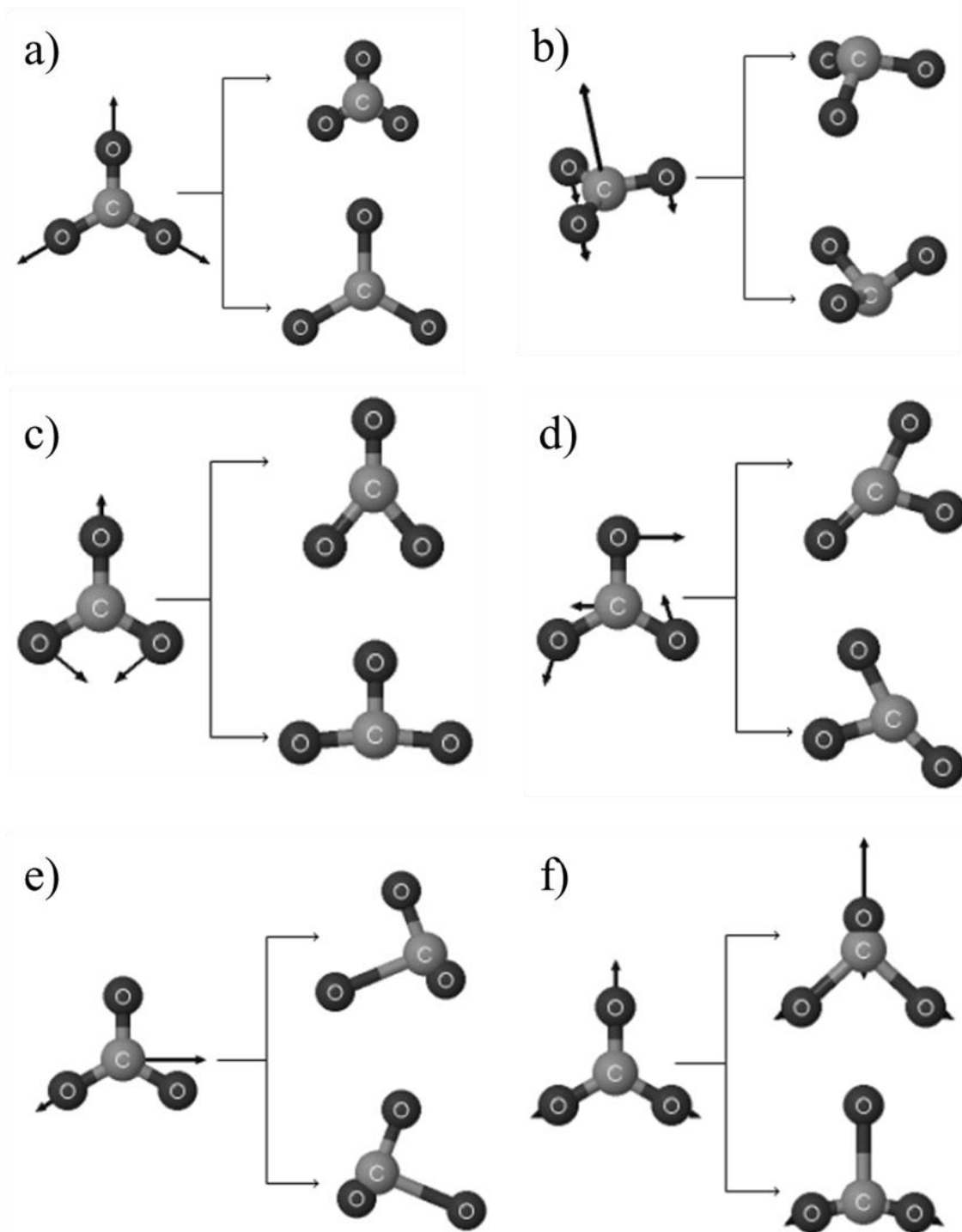


Fonte: Adaptado de Pérez-Ramírez et al. (2001)

As bandas entre 400 e 800  $\text{cm}^{-1}$  podem ser devidas à superposição das absorções vibracionais de óxidos de magnésio e alumínio, desta forma, os picos em torno de 660  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídos às vibrações de alongamento da banda do Mg-O ou Al-O (Figura 25) (LV et al., 2006; MARKOV et al., 1990). A estabilidade do carbonato agora não é mais determinada pela estrutura da hidrotalcita, mas pelas interações com os íons metálicos na fase de óxidos mistos, levando à tendência observada. As atribuições 6 e 7 presentes na Figura 24 só são observadas na fase de óxido misto, mas a análise de espectroscopia de infravermelho não foi realizada para essa fase, visto que foge do escopo do trabalho.

**Figura 23** – Ilustração para modos normais de vibração. Os vetores de deslocamento estão representados por setas. a)  $\nu_1$  ( $A'1$ ), estiramento simétrico não regenerado; b)  $\nu_2$  ( $A''2$ ), deformação angular fora do plano; c)  $\nu_{4a}$  ( $E'$ ), deformação angular no plano (duplamente degenerado); d)  $\nu_{4b}$  ( $E'$ ), deformação angular no plano (duplamente

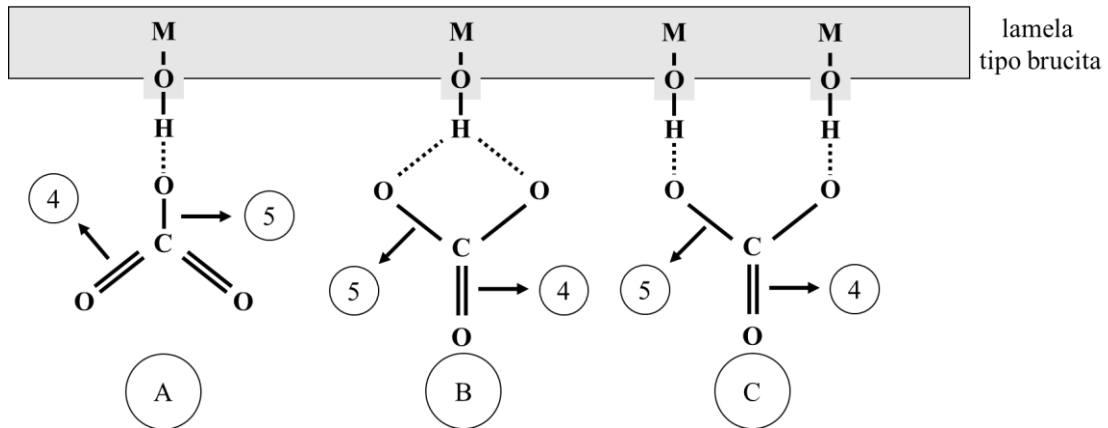
degenerado); e)  $\nu_{3a}$  ( $E'$ ), estiramento assimétrico (duplamente degenerado); f)  $\nu_{3b}$  ( $E'$ ), estiramento assimétrico (duplamente degenerado).



Fonte: Adaptado de Buzgar e Apopei (2009)

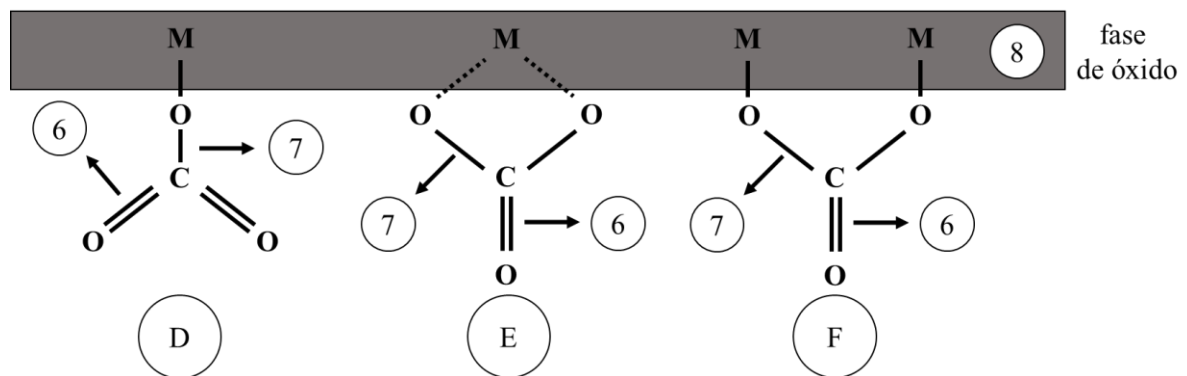
**Figura 24** – Desenho esquemático do HDL-CO<sub>3</sub> indicando as principais bandas de acordo com a sua respectiva atribuição dos modos de vibração: configuração de carbonato monodentado (A), carbonato bidentado (B) e

carbonato de ponte bidentada (C) interagindo com grupos hidroxila na lamela tipo brucita na hidrotalcita sintetizada.



Fonte: Adaptado de Pérez-Ramírez et al. (2001)

**Figura 25** – Desenho esquemático do HDL-CO<sub>3</sub> calcinado indicando as principais bandas de acordo com a sua respectiva atribuição dos modos de vibração: configuração de carbonato monodentado (D), carbonato bidentado (E) e carbonato de ponte bidentada (F) interagindo com a lamela de óxidos mistos.

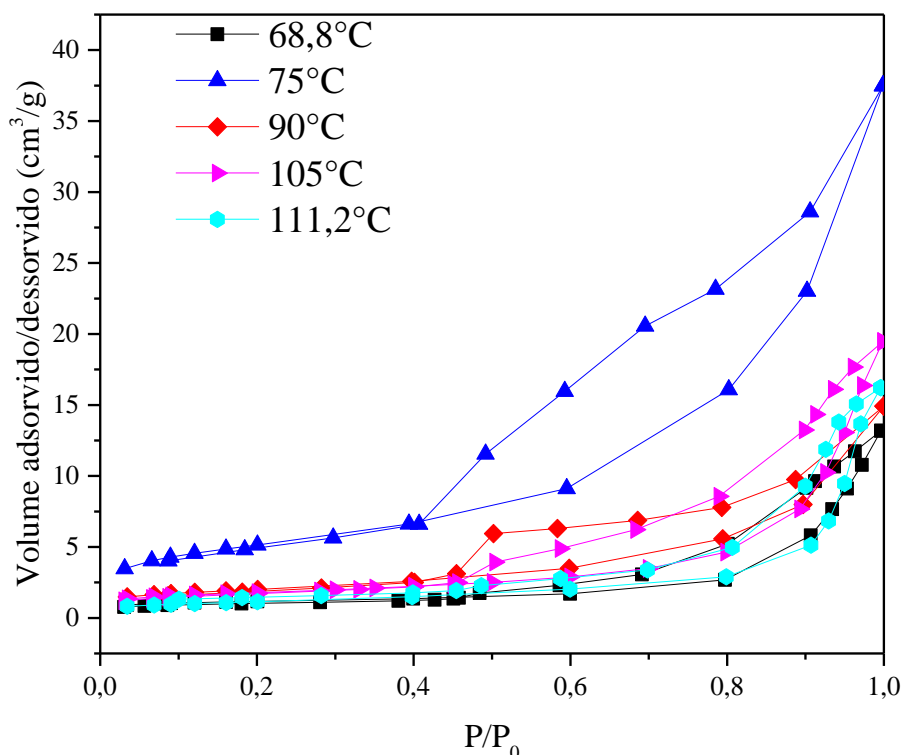


Fonte: Adaptado de Pérez-Ramírez et al. (2001)

#### 4.3. DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES TEXTURAIS – POROSIDADE E ÁREA ESPECÍFICA

Os valores de área superficial e porosidade foram determinados através da técnica de fisissorção de nitrogênio, pelo método de BET. A Figura 26 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção dos HDL obtidos. A técnica de BET foram realizados nos experimentos com diferença na temperatura de secagem a fim de observar a sua influência na área superficial e tamanho de poros das partículas, desta forma, a caracterização não foi realizada em todos os ensaios do planejamento experimental proposto.

**Figura 26** – Isotermas de adsorção/dessorção dos HDLs.



Fonte: Acervo Pessoal (2020)

As isothermas associadas à adsorção e dessorção de  $N_2$  estão diretamente correlacionadas com a porosidade do HDL. Uma isoterma de adsorção que sobe rapidamente a baixas pressões é resultado da adsorção de múltiplas camadas de  $N_2$ , indicando microporosidade, enquanto um aumento suave na isoterma de adsorção a baixa pressão representa a formação de uma monocamada ou mesoporosidade (BRATERMAN; XU; YARBERRY, 2004). Um aumento acentuado na isoterma de adsorção a pressões relativamente altas ilustra que está ocorrendo condensação, o que também é um indicativo de mesoporosidade (RIVES; KANNAN, 2000). Observa-se que todas as isothermas obtidas apresentaram similaridades com as do tipo IV, conforme a classificação da IUPAC (Figura 13). Isothermas do tipo IV se assemelham as isothermas do tipo II em pressão 0,05 até 0,3 (THOMMES et al., 2015; VIEIRA, 2009). A isoterma do tipo II, originada a partir da adsorção em um sólido não poroso pela classificação da IUPAC, mostra um aumento rápido da quantidade de gás adsorvido para valores de baixas pressões relativas, que se torna mais lento para valores intermediários de  $p/p_0$ . Este comportamento se deve à forte interação das primeiras moléculas de gás com os sítios mais ativos do sólido (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001). No caso dos HDLs, são nestas baixas razões de pressão onde há a formação da monocamada. Na Figura 26 observa-se que todas as isothermas mantiveram perfil do tipo II até a razão pressão  $\leq 0,4$  para todos os HDLs produzidos.

Quando a isoterma de adsorção é acoplada a uma isoterma de dessorção e o resultado é um loop de histerese, a estrutura desse *loop* pode transmitir informações relacionadas à geometria e à distribuição dos poros (BRATERMAN; XU; YARBERRY, 2004; LOPEZ et al., 1996). Isotermas do tipo IV e V são isotermas características de sólidos mesoporosos, apresentando o processo de evaporação diferente do processo de condensação. Quando a condensação ocorre no interior dos poros, onde as forças de atração são maiores devido à proximidade entre as moléculas, ocorre o fenômeno conhecido por condensação capilar, onde a condensação ocorre em uma pressão  $p$  menor que a pressão de saturação  $p_0$  (THOMMES et al., 2015). Assim, o processo de evaporação é dificultado pelo formato do poro, ocasionando diferentes caminhos que caracterizam diferença entre as histereses nos processos de adsorção e dessorção. Desta forma, a isoterma do tipo IV é uma variação da do tipo II, onde acontece o fenômeno de condensação capilar e ocasionando a histerese, que se torna mais pronunciada quanto maior for a dispersão dos poros. A ausência de histerese não significa a ausência de porosidade, pois alguns dos formatos de poros podem levar a processos iguais de adsorção e dessorção (THOMMES et al., 2015). Os materiais obtidos apresentaram o fenômeno de histerese, como observado na Figura 26, proveniente da presença dos mesoporos em sua estrutura. Os loops de histerese apresentando são do tipo H3 (Figura 14), pela classificação da IUPAC, presente em agregados não rígidos de partículas semelhante a placas paralelas.

As áreas superficiais, o volume de poros e o diâmetro médio de poros dos materiais sintetizados estão mostrados na Tabela 16.

**Tabela 16** – Resultados texturais dos HDLs produzidos.

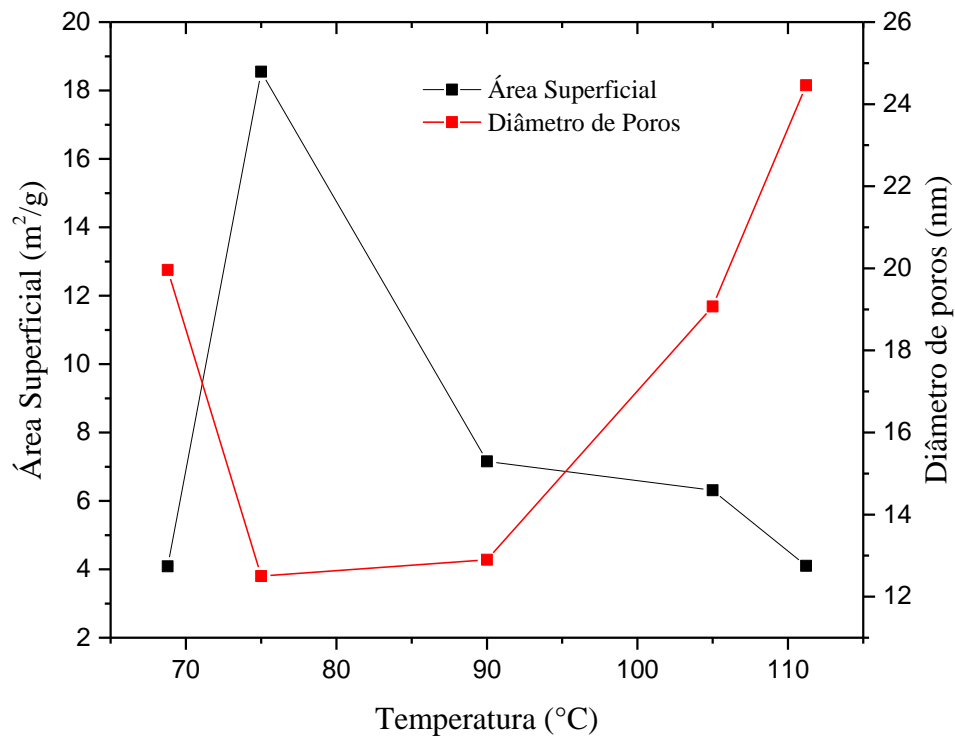
Temperatura (°C)	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volume dos Poros (cm <sup>3</sup> /g)	Diâmetro médio de Poros (nm)	Volume de microporos (cm <sup>3</sup> /g)
68,8	4,088	0,020	19,96	0
75	18,552	0,058	12,50	0
90	7,155	0,023	12,90	0
105	6,313	0,030	19,07	0
111,2	4,102	0,025	24,46	0

Fonte: Acervo Pessoal (2020)

Devido ao processo de sinterização, termo usado para se referir a todos os fenômenos que ocorrem durante o aquecimento, que leva à densificação do pó compacto, observa-se a

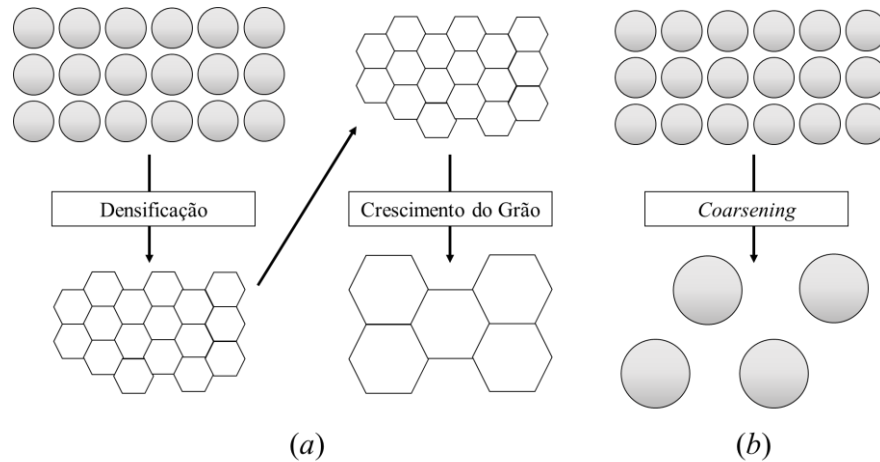
diminuição da área superficial dos HDLs produzidos com temperaturas maiores que 75°C. Pode-se observar que o diâmetro médio de poros apresenta uma tendência inversa, diminuindo com o aumento dessa temperatura, como pode ser visto na Figura 27. A força motriz macroscópica que opera durante o processo de sinterização é a redução do excesso de energia associado à superfície do material, como ocorre em outros processos irreversíveis. A redução dessa energia pode ocorrer com a redução da área superficial total do material através (1) do aumento tamanho médio das partículas, levando ao aumento do tamanho dos grãos à custa dos menores (Figura 28b), e/ou (2) a eliminação das interfaces sólido/vapor e a criação de contorno dos grãos, seguido pelo seu crescimento (Figura 28a) (BARSOUM, 2002). Estes dois mecanismos geralmente competem entre si. Se o processo atômico de densificação for dominante na sinterização, os poros ficam menores e desaparecem com o tempo, acontecendo um encolhimento compacto. Mas se o processo atômico de sinterização for regido pelo processo de *coarsening*, tanto os poros quanto os grãos aumentam com o tempo.

**Figura 27** – Área superficial e diâmetro de poros em função da temperatura de secagem.



Fonte: Acervo Pessoal (2020)

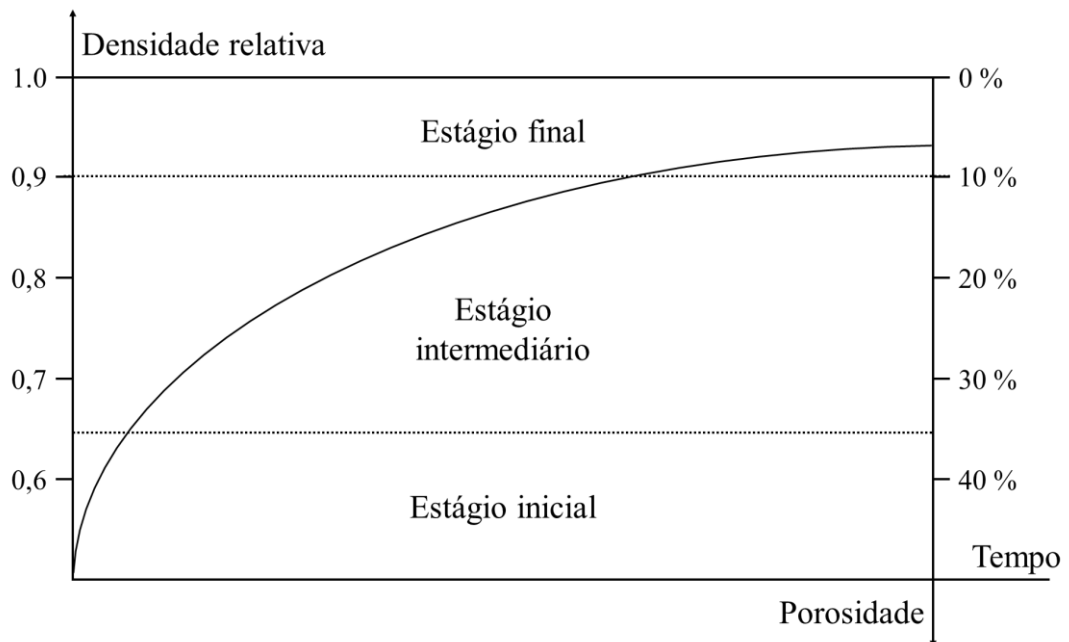
**Figura 28** – Esquema dos possíveis caminhos pelos quais as partículas podem reduzir o excesso de energia. a) Densificação seguida de crescimento de grãos; b) Coarsening.



Fonte: Adaptado de Barsoum (2002)

Também pode ocorrer uma mudança na forma das partículas com o tempo, geralmente resultando em um aumento no tamanho médio dos grãos. A Figura 29 mostra a curva esquemática da densificação com o tempo, a temperatura constante (BARSOUM, 2002; LERICHE et al., 2017).

**Figura 29** – Curva de densificação de um pó compacto com o tempo a temperatura constante.

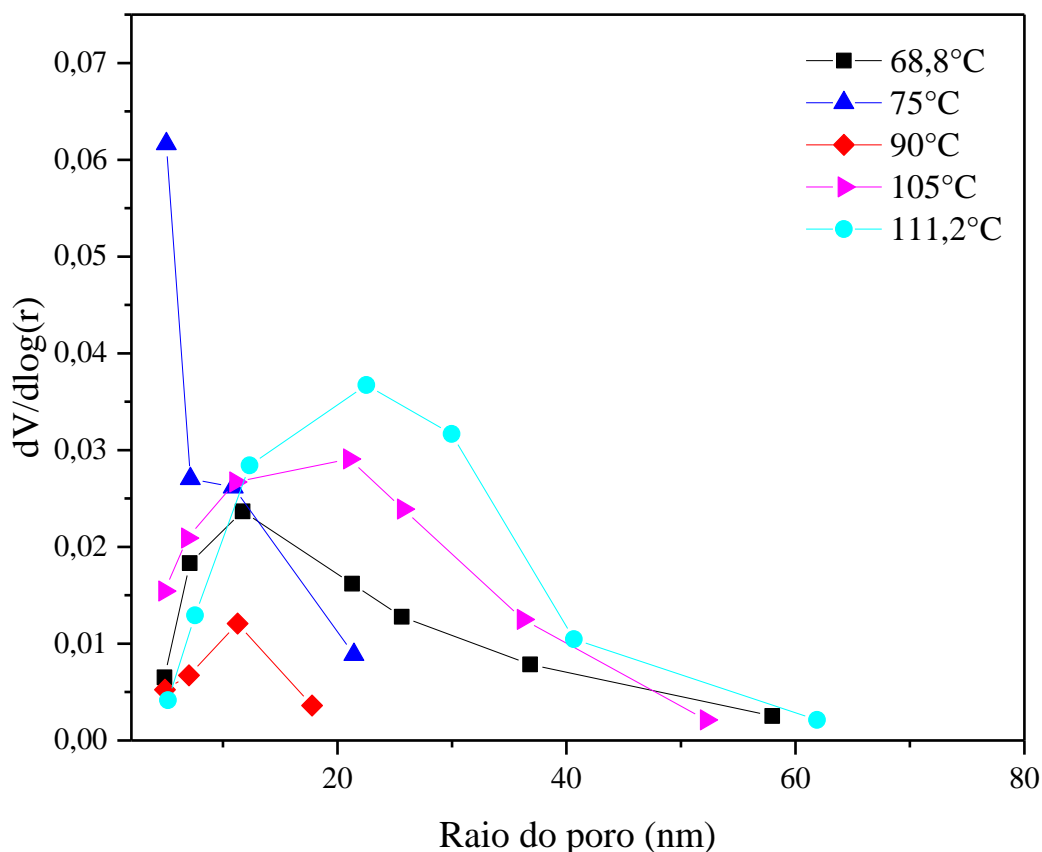


Fonte: Adaptado de Leriche, Cambier e Hampshire (2017)

A área superficial é um parâmetro importante, pois está diretamente relacionada com o processo de adsorção no material, e conseqüentemente pode ser utilizada para avaliação na eficiência na remoção de ânions (VIEIRA, 2009).

A porosidade do material pode ser usada para descrever a distribuição de poros e o tamanho dos poros associados. A distribuição dos poros está relacionada ao método de formação e aos íons contidos na camada lamelar, enquanto o tamanho dos poros está relacionado a síntese de preparação e conexão entre as lamelas de HDL (YUN; PINNAVAIA, 1995). A Figura 30 apresenta a distribuição do raio dos poros, sendo observado picos na faixa de 4 nm a 62 nm para os materiais sintetizados. O material seco à 90°C apresentou menores valores para faixa de distribuição, apresentando sua distribuição na faixa de 4 nm a 20 nm.

**Figura 30** – Distribuição dos poros nos HDLs.



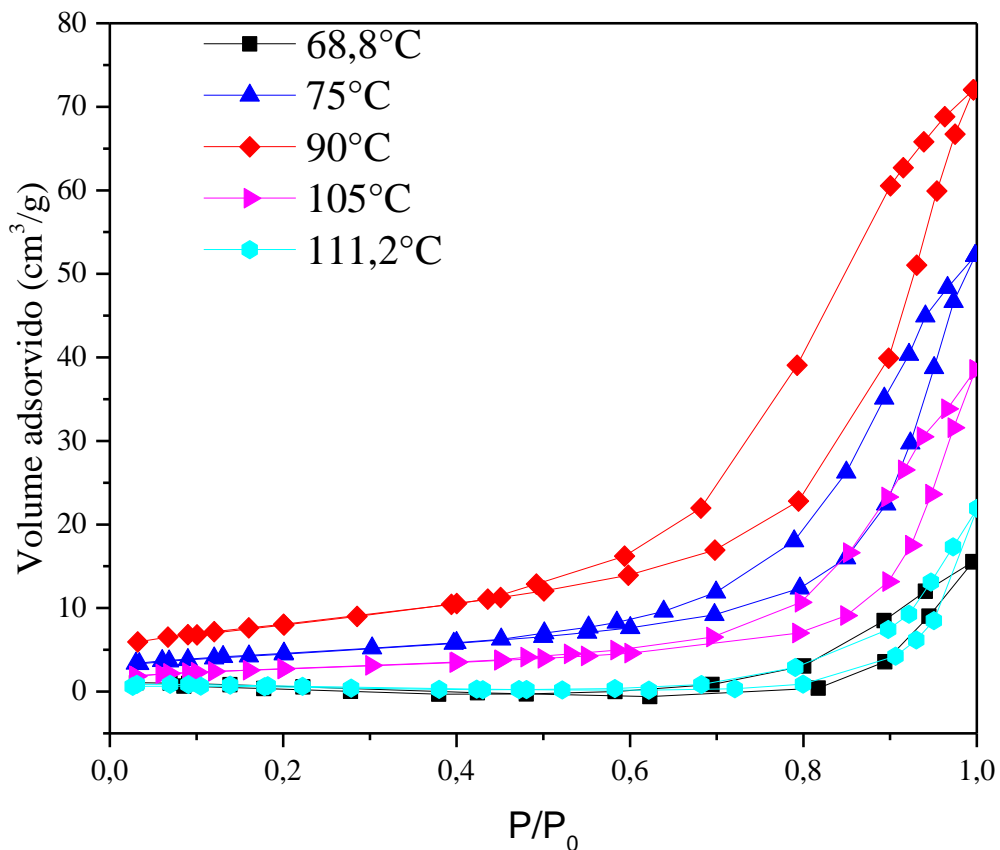
Fonte: Acervo Pessoal (2020)

Posteriormente à secagem dos HDLs, parte desse material foi enviado para calcinação, a fim de avaliar o efeito de secagem no produto final calcinado a uma mesma temperatura. A Tabela 17 apresenta os resultados texturais dos óxidos provenientes dos HDLs e a Figura 31 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção desses materiais. Devido ao aumento da



temperatura para a calcinação, ocorre o colapso estrutural dos HDLs, influenciando na área superficial e no tamanho de poros. Quando o material é calcinado, a remoção de água, a decomposição dos ânions interlamelares, na forma de dióxido de carbono, e a desidroxilação das lamelas do tipo brucita, além da formação dos cristalitos dos óxidos recém nucleados, provocam a formação de novos poros ou o crescimento dos poros antigos, devido a difusão atômica que ocorre na sinterização (BRATERMAN; XU; YARBERRY, 2004; SANTOS et al., 2017). As isotermas obtidas para os óxidos apresentaram similaridades com as do tipo IV, contendo o *loop* de histerese de materiais mesoporosos. Entretanto, comparando a Tabela 16 e Tabela 17 observa-se o aumento do diâmetro médio de poros para todas as amostras de HDL após o processo de calcinação, com os óxidos provenientes da secagem de 68,8°C e 111,2°C apresentando diâmetros médio de poro maiores que 50 nm, indicando a presença de macroporos de acordo com a classificação da IUPAC.

**Figura 31** – Isotermas de adsorção/dessorção dos óxidos.



Fonte: Acervo Pessoal (2020)

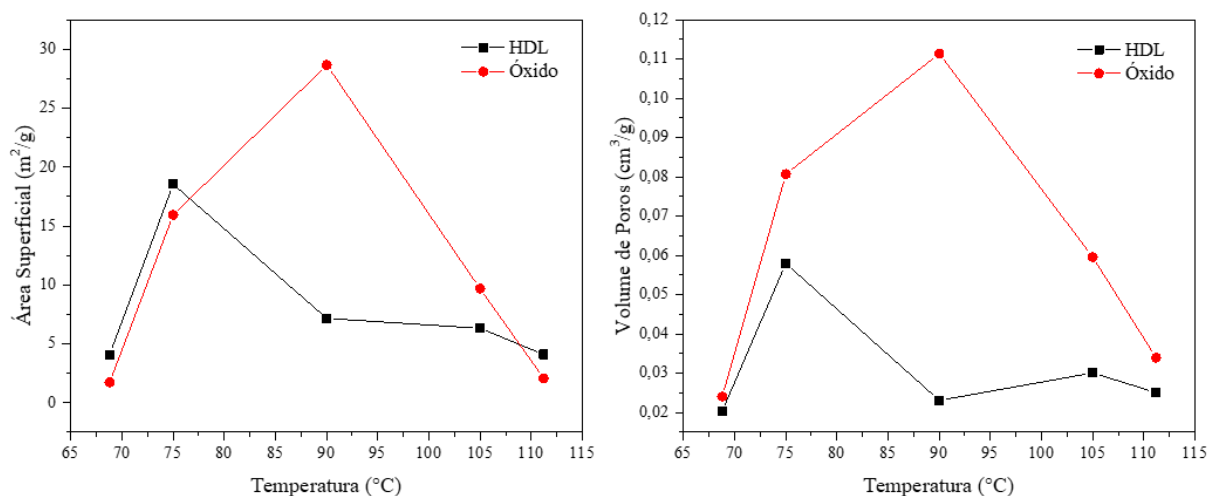
**Tabela 17** – Resultados texturais dos óxidos derivados dos HDLs produzidos.

Temperatura (°C)	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volume dos Poros (cm <sup>3</sup> /g)	Diâmetro médio de Poros (nm)
68,8	1,731	0,024	55,58
75	15,934	0,081	20,26
90	28,662	0,111	15,55
105	9,690	0,060	24,60
111,2	2,066	0,034	65,68

Fonte: Acervo Pessoal (2020)

A Figura 32 apresenta a modificação textural dos HDL na formação dos óxidos no processo de calcinação. Observa-se que o volume de poros foi maior para os óxidos, o que era esperado devido à eliminação do carbono e da água na matriz estrutural do material. Entretanto, a área superficial não apresentou o mesmo comportamento. Apenas os materiais secos nas temperaturas de 90°C e 105°C apresentaram o aumento da área superficial após o processo de calcinação, o que era esperado (REICHLER, 1986). O não aumento da área superficial pode ter sido ocasionado pela presença do cloreto de sódio residual na síntese dos hidróxidos duplos lamelares, que segura o avanço difusivo dos átomos no aumento da área superficial. Além disso, a presença de possíveis microporos no material faz com que o comportamento textural no material após a secagem se apresente de forma desordenada. O volume de microporos foi calculado através do método de Dubinin-Radushkevich (Equação 11) e, como relatado na Tabela 16, não foi observado a presença de microporos. Entretanto, é esperado que sejam encontrados microporos através dos dados da isotermas de adsorção/dessorção em baixos valores na razão de pressão, onde seria possível observar um ponto de inflexão no início das curvas obtidas, como mostram os tipos de isoterma na Figura 13 da IUPAC, mas que não foram observados na Figura 26 pois os valores de adsorção de N<sub>2</sub> foram realizados após esse possível ponto de inflexão. A equação de Dubinin frequentemente falha no caso em que o adsorvente microporoso é muito heterogêneo em relação à superfície química e/ou textura, como é observado na distribuição de raio de poros (Figura 30). Devido à complexidade e o custo envolvido para realização da técnica de fisissorção de N<sub>2</sub>, não foi possível realizar uma nova análise para menores valores na razão de  $p/p_0$ .

**Figura 32** – Modificação textural dos HDL na formação dos óxidos após o processo de calcinação.



Fonte: Acervo Pessoal (2020)

Com observado nas Tabelas 16 e 17, baixos valores foram encontrados para as áreas superficiais dos HDLs e dos seus respectivos óxidos mistos, evidenciando a limitação da técnica para o material produzido. A adsorção de nitrogênio tem sido geralmente aceita como o método padrão para análises de tamanho de microporos e mesoporos. A natureza quadrupolar da molécula de nitrogênio é responsável pela interação dos grupos funcionais da superfície dos materiais e íons expostos. Desta forma, as moléculas N<sub>2</sub> podem bloquear as entradas de microporos fazendo com que a pressão de enchimento dos poros não seja claramente correlacionada com o tamanho/estrutura dos poros. Diante disso, ao contrário do nitrogênio, o argônio não exibe interações específicas com os grupos funcionais da superfície. O argônio preenche microporos estreitos a pressões relativas mais altas em comparação com o nitrogênio. Isso leva ao equilíbrio acelerado e permite a medição de isotermas de adsorção de alta resolução. Portanto, a adsorção de argônio permite obter uma correlação muito mais direta entre a pressão de enchimento dos poros e o efeito de confinamento, dependendo da largura e do formato dos poros (THOMMES et al., 2015)..

Assim, uma análise por fisissorção de argônio e porosimetria de mercúrio obteria resultados mais confiáveis, principalmente para análises de tamanho de microporos.

#### 4.4. ANÁLISE TÉRMICA

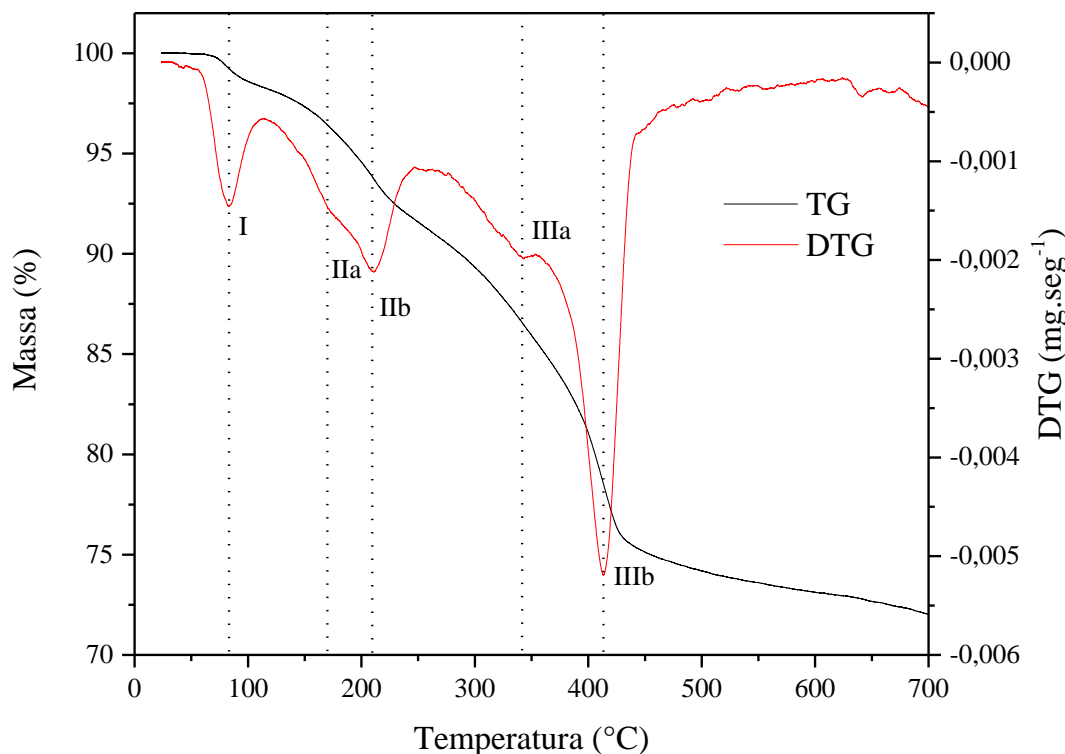
Analisando as curvas de análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTG) foi possível identificar as faixas de decomposição, perda de massa e transições de temperatura

nos materiais produzidos. As regiões de decomposição podem variar de acordo com a natureza dos cátions e sua proporção, com o ânion interlamelar e a cristalinidade do material.

A maioria dos estudos realizados sobre a decomposição térmica de dos HDLs refere-se ao uso da própria hidrotalcita sintética. O aquecimento da hidrotalcita em si é típico e procede sucessivamente pela perda de água adsorvida, interlamelar, do dióxido de carbono e da desidroxilação e é acompanhada pela formação de microporos (BRATERMAN; XU; YARBERRY, 2004). De modo geral, os HDL contendo carbonato como ânion interlamelar apresentam três etapas de transição térmica, cujas propriedades (temperatura e intensidade) variam de acordo com o teor de alumínio na camada lamelar. A decomposição térmica da hidrotalcita ( $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(CO_3)_{\frac{x}{2}} \cdot (1 - \frac{3x}{2})H_2O$  |  $0,20 < x \leq 0,33$ ) é uma sequência complexa de desidratação, desidroxilação e descarbonatização do material inicial, sendo atribuídos, de acordo com os resultados da DTA à perda de água entre as lamelas, dos grupos hidroxila estruturais (como H<sub>2</sub>O) e dos carbonatos interlamelares, respectivamente (MIYATA, 1980; RIVES, 2001; STANIMIROVA et al., 2004; YUN; PINNAVAIA, 1996a). Esse processo de perda de massa e desestruturação é de grande importância na produção de óxido e catalisadores suportados por óxido (BRATERMAN; XU; YARBERRY, 2004). A Figura 33 mostra os resultados correspondentes da análise TG/DTG da amostra de MgAl–CO<sub>3</sub>/HDL em função das temperaturas em uma atmosfera de gás inerte.

Os picos registrados na Figura 33, que correspondem a processos de perda de massa, são: pico II a 210°C, correspondente a desidratação, e pico III, com dois componentes, a 341°C (IIIa) e 413°C (IIIb), correspondentes a desidroxilação e descarbonatização, respectivamente. No entanto, como será explicado mais à frente nesse mesmo capítulo, um pico adicional (pico I) pode ser exibido à temperatura abaixo de 100°C, como foi observado. Os resultados obtidos para os 11 ensaios corroboram os relatados na literatura (LABAJOS; RIVES; ULIBARRI, 1992; MIYATA, 1980; REY; FORNÉS; ROJO, 1992).

**Figura 33** – Curvas de perda de massa e DTG em função da temperatura do experimento 9.



Um breve resumo sobre a origem química dos efeitos térmicos detectados (RIVES, 2001) é apresentado a seguir:

- *Remoção de água adsorvida*

Relacionado ao pico I, exibido na Figura 33, este processo ocorre entre a temperatura ambiente e a temperatura de 100°C, e normalmente apresenta-se com uma perda de massa entre 1% e 2%, devido a umidade de equilíbrio do sistema. No entanto, apesar da secagem à 105°C ser suficiente para remover essa água, a exposição às condições ambientais (mesmo durante o manuseio da amostra) é suficiente para uma reidratação parcial externa da amostra, dando origem à reabsorção da água. O pico I também pode ser observado em amostras previamente equilibradas com vapor de água em períodos prologados, de aproximadamente 70 horas (RIVES, 2001).

- *Remoção de moléculas de água entre camadas*

Relacionado ao pico II, a água entre camadas é responsável pela perda de peso em torno de 220°C, apresentando dois estágios consecutivos podem ser distinguidos. O primeiro, até 140 – 180°C, a camada intermédia é desidratada, e, segundo alguns autores, não apresenta efeito no

espaçamento basal da hidrotalcida. O segundo estágio, até 240 – 260°C, tem-se a formação total da fase desidratada (MIYATA, 1980; MIYATA; OKADA, 1977; STANIMIROVA et al., 1999).

- *Descarbonatação e Desidroxilação*

Esses dois processos são responsáveis pela perda de massa observada até 450 – 500°C, variando de acordo com a natureza da amostra. A perda de massa é, no entanto, geralmente registrada como um único efeito, embora a curva derivada (DTG) seja assimétrica, sugerindo dois processos consecutivos; características semelhantes podem ser observadas nos traços do DTA. Portanto, a desidroxilação de OH ligada ao cátion de alumínio presente na lamela é atribuído ao pico presente entorno de 305 – 320°C, enquanto o pico a 375 – 400°C é atribuído à desidroxilação de OH ligada ao cátion de magnésio e a principal descarbonatação por CO<sub>2</sub> (MIYATA, 1980; RIVES, 2001). Yang et al. (2002) propuseram um modelo para a evolução da estrutura do MgAl–CO<sub>3</sub>/HDL no processo de calcinação, sob uma atmosfera inerte (Figura 34), identificando cinco estágios distintos durante a evolução térmica do material.

A análise quantitativa dos traços de TG pode ser usada para determinar a quantidade de moléculas de água no espaço interlamelar dos HDLs (LABAJOS; RIVES; ULIBARRI, 1992; RIVES, 2001). As perdas de massa estão indicadas na Tabela 18.

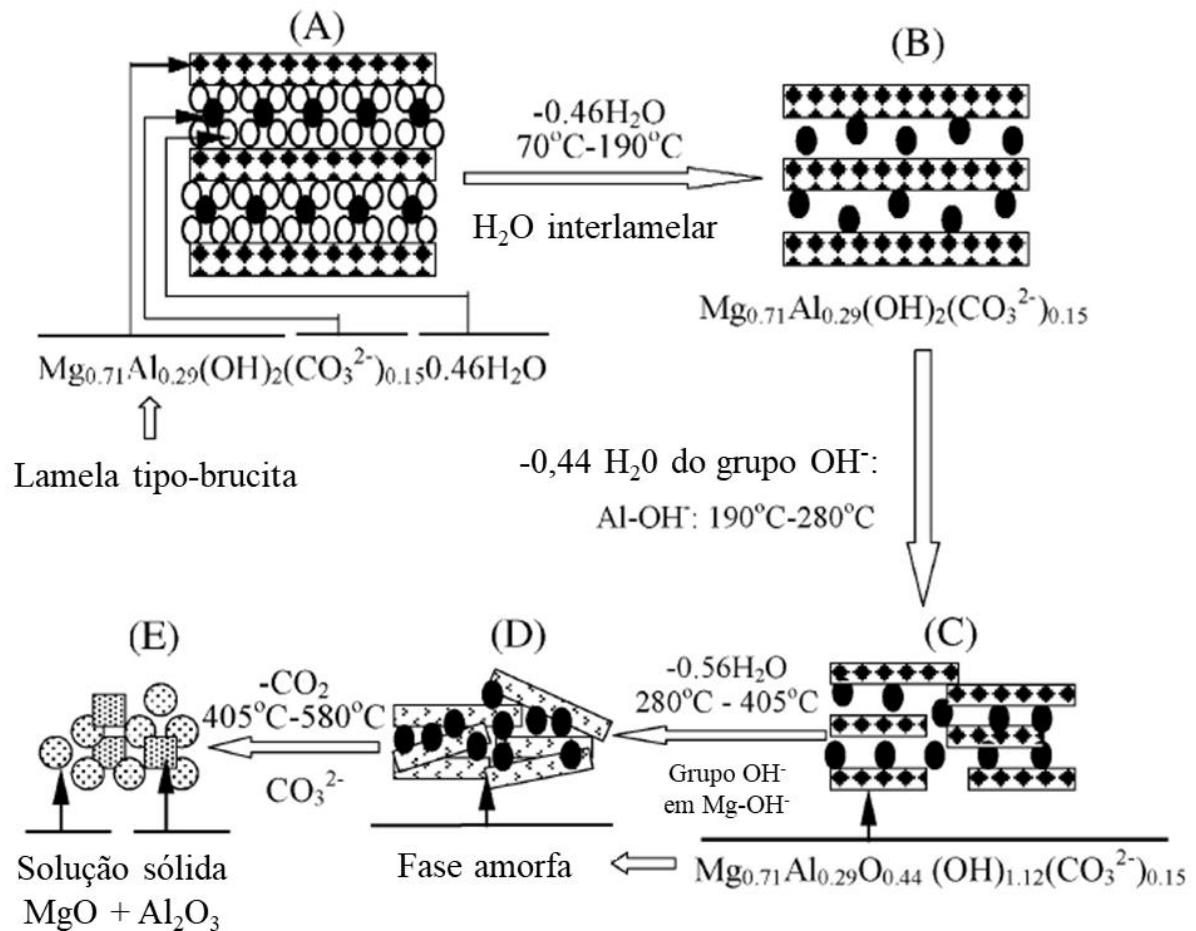
**Tabela 18** – Perda massa determinadas através da análise térmica.

Ensaio	Perda de massa (%)			
	Pico I	Pico II	Pico III	Total
1 (75°C / 16 h)	5,60	9,67	16,57	31,84
2 (105°C / 16 h)	2,14	6,98	15,45	24,57
3 (75°C / 20 h)	3,12	9,52	16,79	29,43
4 (105°C / 20 h)	1,33	7,63	18,42	27,38
5 (90°C / 18 h)	4,07	9,37	21,63	35,07
6 (90°C / 18 h)	3,24	7,19	17,68	28,11
7 (90°C / 18 h)	6,52	7,45	16,11	30,08
8 (68,8°C / 18 h)	3,69	7,48	19,34	30,51
9 (111,2°C / 18 h)	1,70	6,57	16,87	25,14
10 (90°C / 15,2 h)	1,78	6,91	16,46	25,14
11 (90°C / 20,8 h)	2,38	7,38	17,28	27,04

Fonte: Acervo Pessoal (2020)

A cinética de desidratação e as entalpias das fases intermediárias de reidratação foram estudadas. Os estágios intermediários para esses procedimentos são complexos e são estudados pelos métodos de AWAXS (*Anomalous Wide Angle X-Ray Scattering*) e EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*), porém não fornecem uma descrição adequada dos processos (BRATERMAN; XU; YARBERRY, 2004).

**Figura 34** – Evolução termal da estrutural do MgAl-CO<sub>3</sub>/HDL no processo de calcinação.



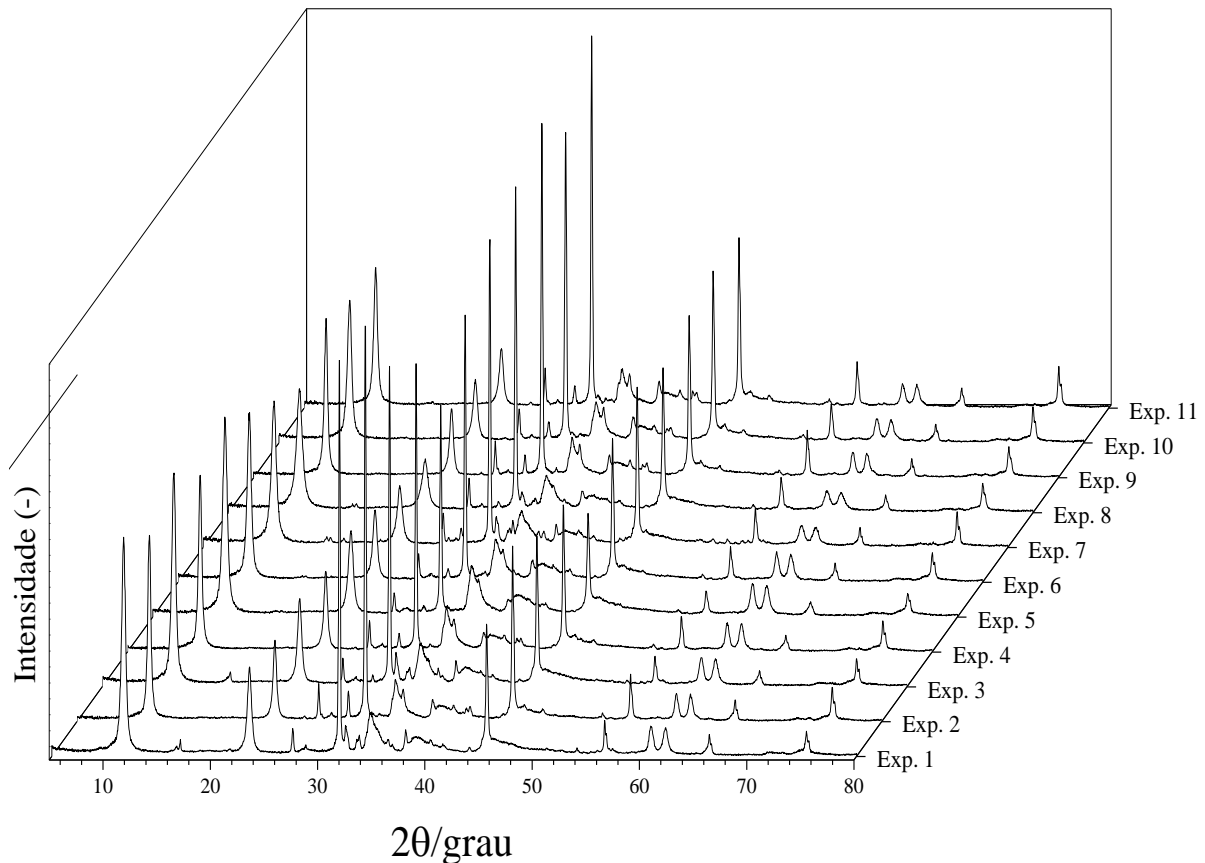
Fonte: Yang et al. (2002)

#### 4.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Para os HDLs produzidos foram realizadas análises por DRX para todas as condições de temperatura de secagem e para as respectivas amostras calcinadas. Observou-se uma produção bem-sucedida de hidrotalcita em todas as condições estudadas, como mostra a Figura 35. Todos os ensaios reproduziram os picos resultantes da estrutura, diante disso escolheu-se o

difratograma do ensaio 5, um dos pontos centrais do planejamento, para avaliação detalhada e discussão dos resultados. A Figura 36 apresenta o difratograma obtido.

**Figura 35** – Difratograma de todos os ensaios realizados em estufa.



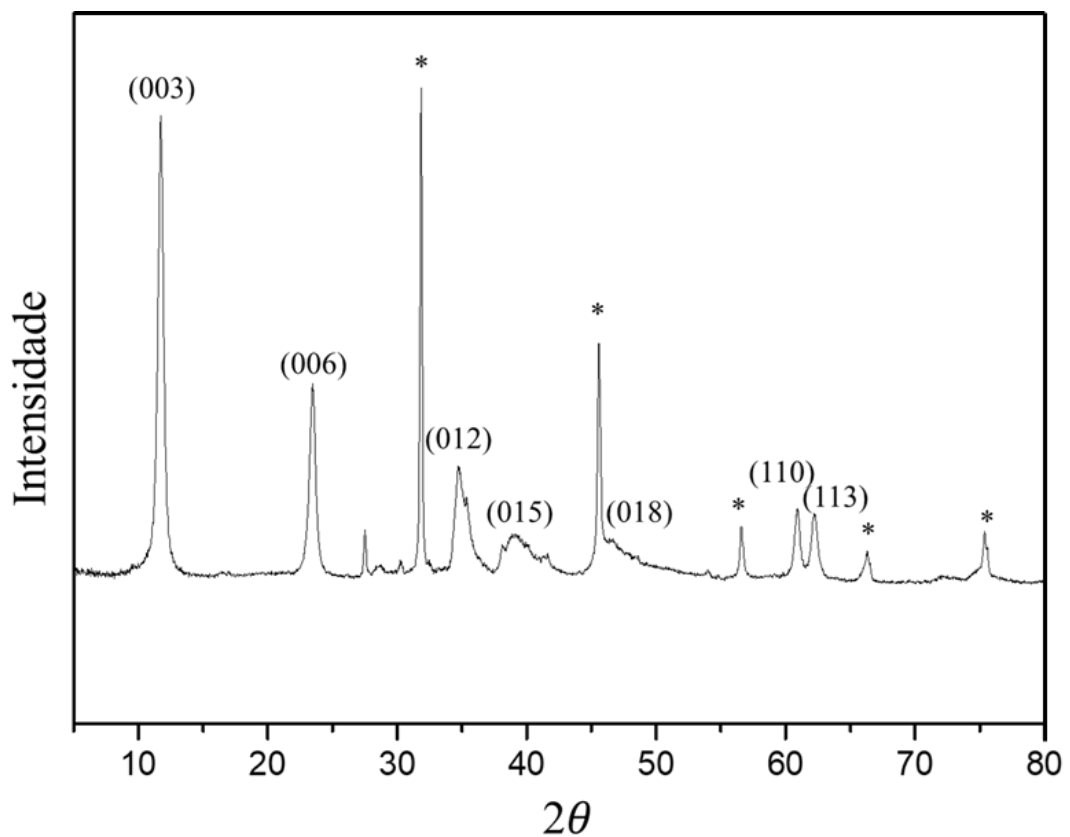
Fonte: Acervo Pessoal (2020)

Os HDLs produzidos apresentaram picos característicos dos materiais do tipo hidrotalcita com reflexões simétricas para os planos (003), (006), (009), (110) e (113), e reflexões assimétricas para os planos não-basais (012), (015) e (018), comprovando que a fase sintetizada é um material de alta cristalinidade. Os planos basais (00*l*) indicam o grau de crescimento dos cristais, enquanto os não-basais (0*kl*) sugerem falhas no empilhamento da estrutura (Radha et al., 2007). Defeitos de empilhamento estrutural contribuem para a estabilidade termodinâmica dos hidróxidos duplos lamelares e facilitam a intercalação dos ânions em sua camada interlamelar. Na região de  $2\theta = 34^\circ$  ocorre uma sobreposição entre os planos (009) e (012) em todos os ensaios, indicando uma desordem estrutural nos HDLs produzidos. O espaçamento basal  $d_{003}$  representa a formação da camada lamelar constituída pelos cátions divalente/trivalente, provida por uma camada interlamelar contendo o ânion hidratado, neutralizando as cargas e promovendo um empilhamento das camadas de hidróxidos. O



espaçamento basal  $d_{006}$  refere-se à camada lamelar constituída dos cátions metálicos e do oxigênio. Os demais reflexos observados na Figura 36 são atribuídos ao cloreto de sódio, impureza formada na sintetização do HDL (Theiss et al., 2016). Através da intensidade e largura dos picos, foi possível determinar algumas características, como a determinação dos espaçamentos basais, grau de cristalinidade, parâmetros de rede, organização quanto ao empilhamento das lamelas e o tamanho médio dos cristalitos de HDL. Os espaçamentos basais  $d_{003}$  e  $d_{006}$ , bem como o parâmetro  $c$ , relacionado ao empilhamento lamelar e ao espaçamento basal, e os parâmetros  $a$ , referente à distância entre os íons metálicos na camada lamelar, estão dispostos na Tabela 19, de acordo com o planejamento experimental utilizado. Os resultados mostram que a mudança na etapa de secagem produziu HDLs com variação nos espaçamentos basais e no parâmetro  $c$  de rede.

**Figura 36** – Difratoograma do HDL produzido no ensaio 5.



(\*) picos provenientes da Halite (NaCl).

Fonte: Acervo Pessoal (2020)

**Tabela 19** – Valores de espaçamentos basais e parâmetros de rede de acordo com o planejamento experimental

Ensaio	Condições	Espaçamento Basal (Å)		Parâmetros de rede (Å)	
		$d_{003}$	$d_{006}$	$a$	$c$
1	(75°C / 16 h)	7,577	3,800	3,04	22,76
2	(105°C / 16 h)	7,546	3,797	3,04	22,71
3	(75°C / 20 h)	7,594	3,804	3,05	22,80
4	(105°C / 20 h)	7,520	3,791	3,04	22,65
5	(90°C / 18 h)	7,548	3,794	3,04	22,70
6	(90°C / 18 h)	7,605	3,808	3,05	22,83
7	(90°C / 18 h)	7,643	3,816	3,05	22,91
8	(68,8°C / 18 h)	7,623	3,817	3,05	22,88
9	(111,2°C / 18 h)	7,540	3,796	3,04	22,70
10	(90°C / 15,2 h)	7,641	3,818	3,05	22,91
11	(90°C / 20,8 h)	7,587	3,806	3,05	22,80

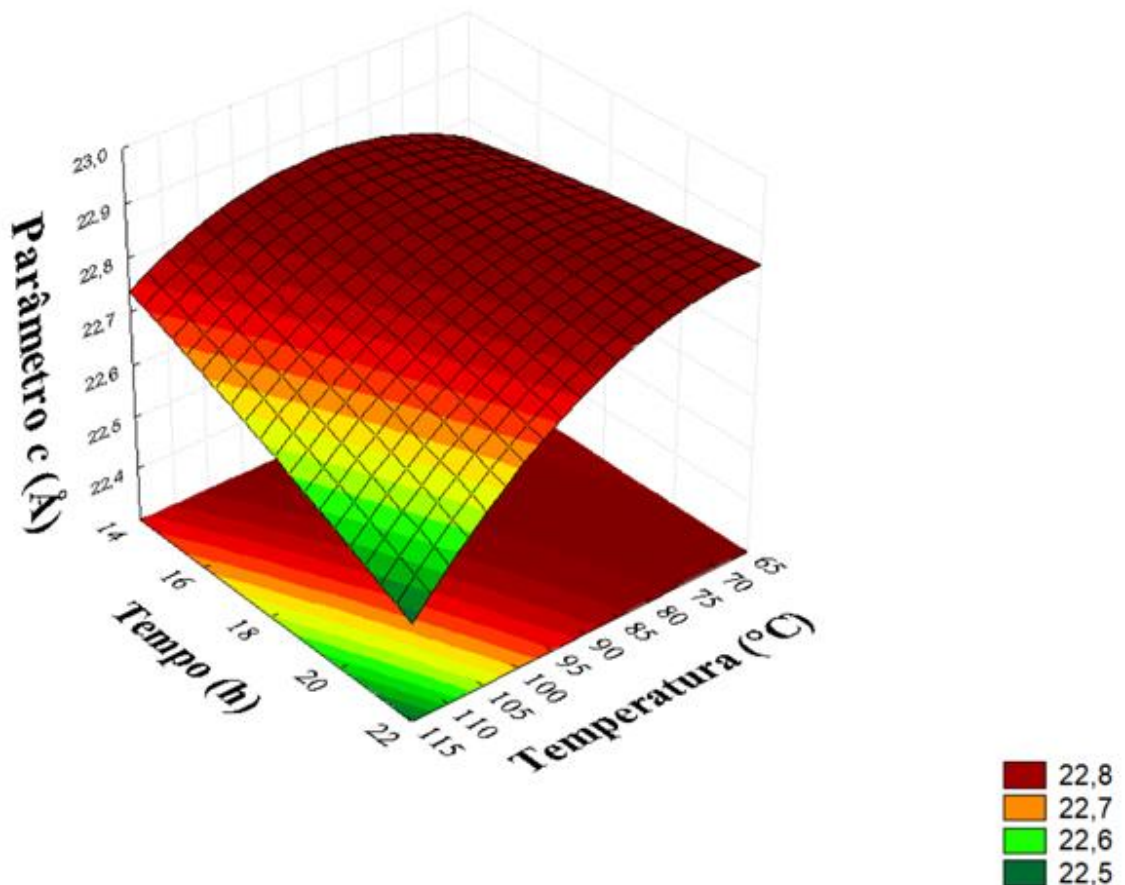
Fonte: Acervo Pessoal (2020)

Como pode ser observado na Tabela 19, o parâmetro de rede  $a$ , calculado de acordo com a Equação 20, não sofre alteração significativa no seu valor, como esperado. Visto que os ensaios realizados não sofreram alteração na metodologia de síntese, todas as HDLs produzidas são do tipo hidrotalcita e apresentam os mesmos cátions metálicos na estrutura das camadas lamelares, magnésio e alumínio. Como o raio iônico se mantém constante, nesse caso, era esperado que o parâmetro  $a$  não variasse, apresentando apenas uma pequena variação possivelmente proveniente da metodologia do equacionamento utilizado.

Utilizando o planejamento experimental para analisar os resultados para o parâmetro de rede  $c$ , calculado através da Equação 22, tem-se a Figura 37. Observa-se uma tendência de diminuição do parâmetro  $c$  com o aumento do tempo e temperatura de secagem. Sendo três vezes maior que o tamanho do espaçamento basal, para os diferentes ânions inorgânicos intercalados, o parâmetro é diretamente influenciado pela natureza desse ânion, umidade e carga dos cátions na lamela (ZHAO et al., 2002). Desta forma, esse parâmetro pode ter sido influenciado pela variação no espaçamento basal, visto que ele está relacionado com a espessura da camada lamelar e a distância entre essas lamelas. Assim, o mesmo comportamento é esperado para o espaçamento basal. Analisando, através do planejamento experimental, os espaçamentos basais  $d_{003}$  e  $d_{006}$ , calculado através das Equações 20 e 22, respectivamente, confirmou-se mesma tendência do parâmetro  $c$ . A Figura 38 apresenta o comportamento para

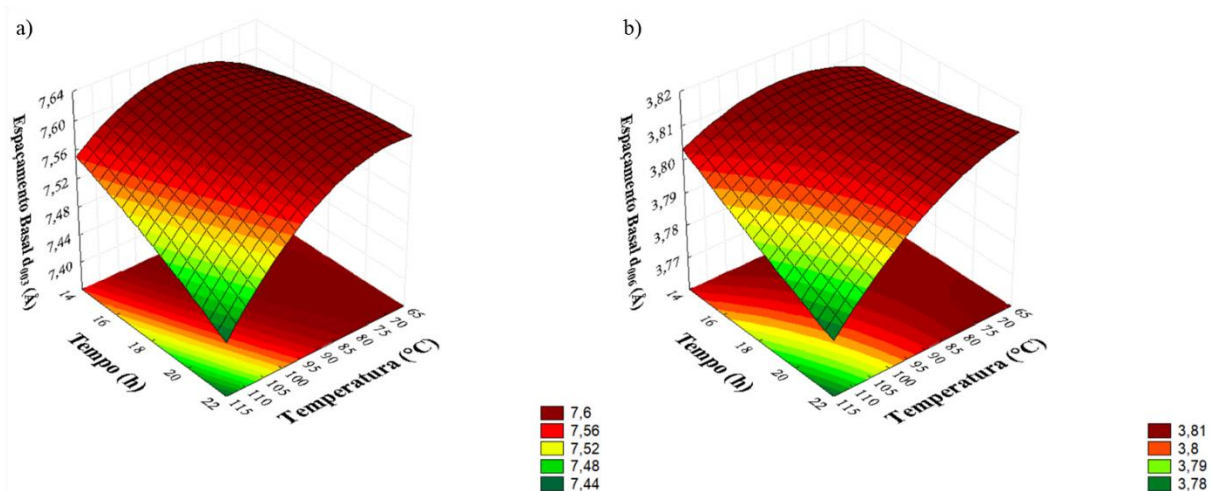
o espaçamento basal de acordo com o planejamento. Observa-se que, tanto o espaçamento  $d_{003}$  quanto o espaçamento  $d_{006}$  apresentaram diminuição de tamanho com o aumento da temperatura e aumento do tempo de secagem. Dependendo do grau de hidratação do HDL, o espaçamento basal pode variar, influenciando diretamente no valor do parâmetro  $c$ . Um dos fatores que podem afetar a diminuição dos espaçamentos basais e do parâmetro de rede  $c$ , além do grau de hidratação, são as interações eletrostáticas entre os cátions. (DOS SANTOS; CORRÊA, 2011; LINO, 2015). Além disso, segundo HAN et al. (1998), o parâmetro  $c$  também relaciona o raio iônico dos ânions interlamelares à força eletrostática entre esses ânions e as hidroxilas da camada lamelar, como mostram a Figura 22 e Figura 24. Os valores obtidos para os espaçamentos basais e parâmetros de rede estão de acordo com os registros na literatura para o HDL MgAl-CO<sub>3</sub>.

Figura 37 – Superfície de resposta para o parâmetro  $c$ .



Fonte: Acervo Pessoal (2020)

**Figura 38** – Superfícies de resposta para os espaçamentos basais: a) d003; b)d006.



Fonte: Acervo Pessoal (2020)

É possível estimar o tamanho das partículas utilizando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão, entretanto não foi possível realizar essa caracterização. Desta forma, para fins comparativos foi utilizado o DRX para comparar os tamanhos médios de cristalitos.

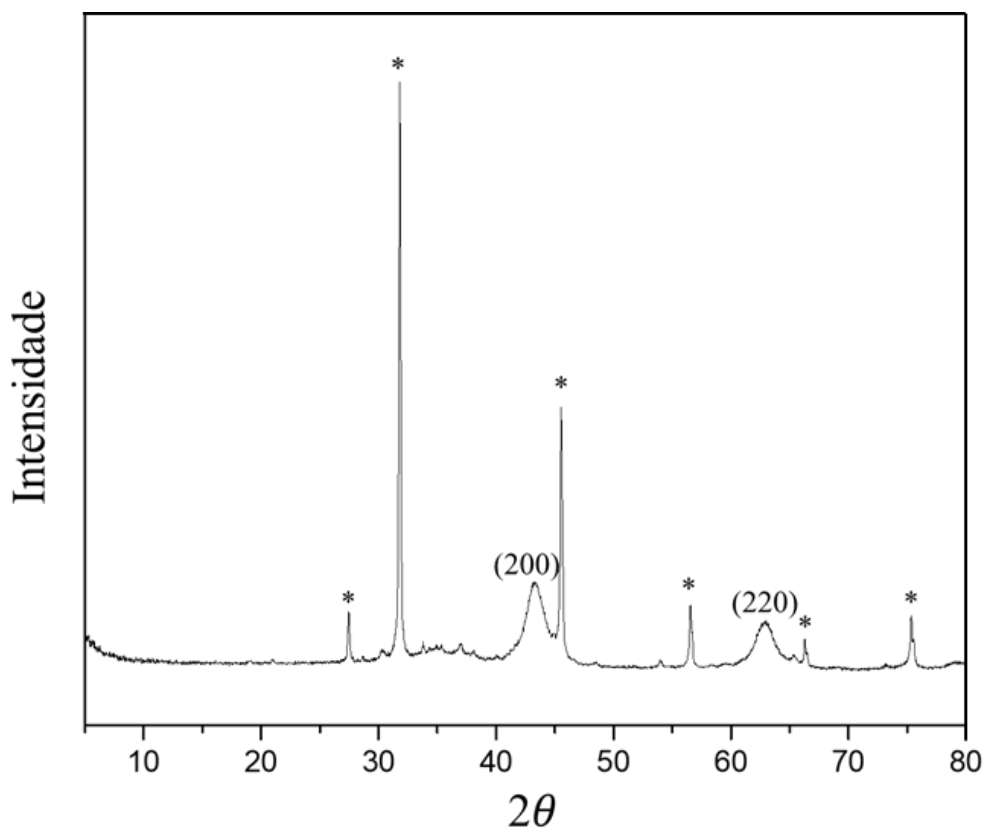
Através da intensidade e largura dos picos no difratograma da Figura 36, foi possível determinar o tamanho médio dos cristalitos de HDL. Os valores obtidos resultaram dos picos (003), (006), (012), (015) e (018), proveniente da estrutura lamelar do HDL, e dos picos  $2\theta = 31,79^\circ$  e  $2\theta = 45,60^\circ$ , resultante da impureza proveniente do cloreto de sódio. Devido a sua característica iônica, o cloreto frequentemente apresenta resíduos na estrutura final do material (Meili et al., 2018; Theiss et al., 2016; Zhang et al., 2013). Os resultados foram calculados utilizando as Equações 14, 18 e 19 provenientes do método de Scherrer, Williamson-Hall e Halder-Wagner, respectivamente, e estão apresentados na Tabela 20.

A calcinação dos HDLs levou à formação dos óxidos mistos pelo colapso da estrutura lamelar. Todas as amostras apresentaram picos característicos derivados da decomposição térmica dos hidróxidos duplos em camadas de alumínio e magnésio, como mostra a Figura 39. Estes materiais óxidos mistos podem atuar como catalisadores básicos para a reação de transesterificação, por exemplo. A Tabela 21 apresenta os resultados obtidos para o tamanho dos cristalitos dos óxidos mistos, utilizando as Equações 14, 18 e 19, provenientes do método de Scherrer, Williamson-Hall e Halder-Wagner, respectivamente (BRITO et al., 2009; CHEN et al., 2009).

**Tabela 20** – Tamanho dos cristalitos de HDL em nanômetros de acordo com o modelo utilizado

Ensaio	Scherrer	Williamson-Hall		Halder-Wagner	
	Tamanho (nm)	Tamanho (nm)	Deformação	Tamanho (nm)	Deformação
1	26,750	22,982	0,003	19,745	0,007
2	33,212	60,953	0,006	16,890	0,006
3	26,278	31,862	0,006	16,301	0,008
4	29,417	30,476	0,003	21,241	0,006
5	23,210	18,207	0,001	16,689	0,005
6	27,797	26,451	0,004	16,493	0,007
7	24,053	14,603	0,001	15,931	0,007
8	23,181	12,191	0,000	13,102	0,007
9	29,344	38,942	0,005	19,471	0,006
10	25,452	21,568	0,003	17,308	0,007
11	37,470	35,048	0,004	16,114	0,006

Fonte: Acervo Pessoal (2020)

**Figura 39** – Digratograma do óxido produzido a partir da calcinação do HDL do ensaio 5.

(\*) picos provenientes da Halite (NaCl).

Fonte: Acervo Pessoal (2020)

**Tabela 21** – Tamanho dos cristalitos dos óxidos provenientes da calcinação do HDL de acordo com o modelo utilizado

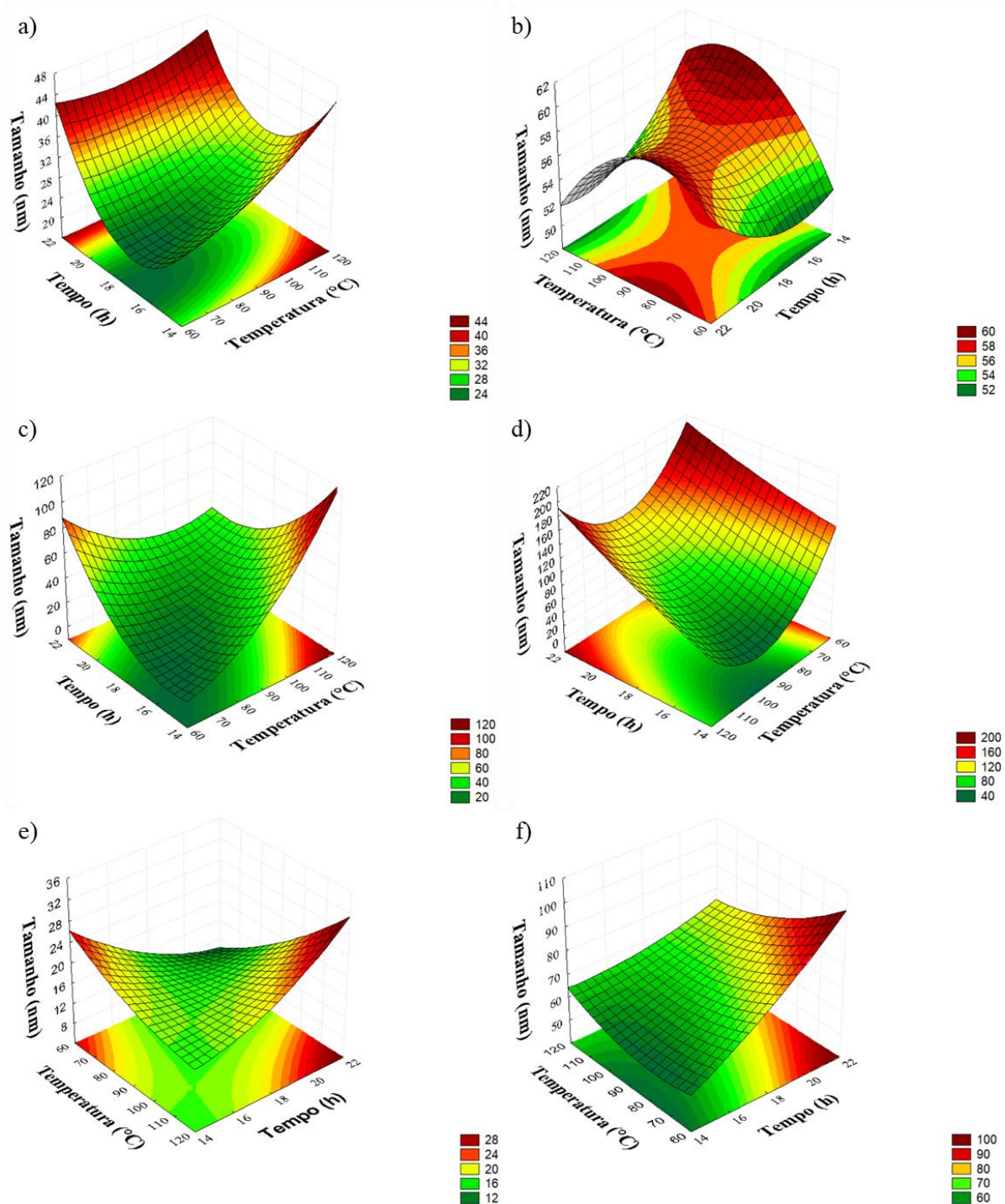
Ensaio	Scherrer	Williamson-Hall		Halder-Wagner	
	Tamanho (nm)	Tamanho (nm)	Deformação	Tamanho (nm)	Deformação
1	56,562	73,785	0,000	60,953	0,000
2	54,131	60,953	0,000	56,076	0,000
3	57,714	127,446	0,001	87,619	0,001
4	52,418	127,446	0,000	73,785	0,001
5	53,632	73,785	0,000	66,758	0,001
6	58,047	87,619	0,001	66,758	0,001
7	58,181	70,095	0,000	63,723	0,000
8	52,000	140,191	0,000	66,758	0,001
9	58,615	87,619	0,001	66,758	0,001
10	59,359	58,413	0,000	60,953	0,000
11	58,370	100,136	0,001	70,095	0,001

Fonte: Acervo Pessoal (2020)

Com os resultados obtidos para o tamanho dos cristalitos de HDL e dos óxidos misto, foi obtida uma curva superfície de resposta através do planejamento experimental montado. A Figura 40 demonstra as superfícies de resposta para os HDLs e os óxidos calcinados, pelos métodos de Scherrer, Williamson-Hall e Halder-Wagner.

Devido ao processo de sinterização, termo usado para se referir a todos os fenômenos que ocorrem durante o aquecimento e que leva à densificação do pó compacto, o crescimento dos cristais com o aumento da temperatura já era esperado. Observa-se tamanhos dos cristalitos de HDL entre 12,191 nm, no ensaio 8, a 60,953 nm, no ensaio 2, variando com o tempo e a temperatura de secagem, bem como o método utilizado para o cálculo de tamanho. Entretanto, após a calcinação, observa-se na Figura 40 que a tendência do crescimento foi inversa ao observado inicialmente, com os cristalitos de maior tamanho sendo obtidos a partir dos HDLs produzidos com a menor temperatura de secagem. Os cristalitos obtidos após a calcinação dos HDLs apresentaram tamanho entre 52,00 nm, no ensaio 8, a 140,19 nm, no mesmo ensaio, variando com o tempo e a temperatura de secagem, bem como o método utilizado para o cálculo de tamanho

**Figura 40** – Superfícies de resposta para o tamanho de cristalito. a) Tamanho do cristalito de HDL por Scherrer; b) Tamanho do cristalito dos óxidos por Scherrer; c) Tamanho do cristalito de HDL por Williamson-Hall; d) Tamanho do cristalito dos óxidos por Williams-Hall; e) Tamanho do cristalito de HDL por Halder-Wagner; f) Tamanho do cristalito dos óxidos por Halder-Wagner.



Fonte: Acervo Pessoal (2020)

Desta forma, o resultado dos grãos inicialmente menores por causa da temperatura de secagem se tornarem maiores após a calcinação pode ser ocasionado pelo processo atômico de densificação favorecido na sinterização do HDL. Baixas temperaturas e maior tempo de secagem favorecem o mecanismo de densificação, fazendo com que haja uma redução na porosidade desse material. Deste modo, o posterior crescimento através da calcinação levará a tamanhos maiores do grão, pois os poros não estarão presentes para segurar o avanço do contorno.

Com os resultados foi possível efetuar uma análise da variância e, desta forma, construir uma tabela ANOVA (*Analysis of Variance*). Na Tabela 22 estão relacionados os diversos parâmetros do modelo proposto. O planejamento experimental permitiu avaliar a influência tanto dos termos lineares da temperatura e do tempo de secagem, quanto dos termos quadráticos e de interação entre essas variáveis. Os modelos empíricos ajustados, também dito como modelo completo ajustado, ficam caracterizados pelos Equações 2, modelo de Scherrer, Equação 18, modelo de Williamson-Hall, e Equação 29, modelo de Halder-Wagner, Equação 30, onde  $y$  é o tamanho médio dos cristalitos. Devido à grande variabilidade inerente aos processos de degradação estrutural dos nanomateriais com a pressão capilar, adotou-se um nível de significância de  $\alpha = 0,10$ .

$$y = 25,020 + 2,2896.T + 0,6344.T^2 + 1,5911.t + 3,2336.t^2 - 0,8308.T.t \quad (28)$$

$$y = 19,754 + 9,3021.T + 5,3142.T^2 - 0,3167.t + 6,6849.t^2 - 9,8393.T.t \quad (29)$$

$$y = 16,371 + 1,3865.T + 0,4691.T^2 - 0,0977.t + 0,68137.t^2 + 1,9488.T.t \quad (30)$$

Observa-se por meio dos resultados obtidos na ANOVA que os modelos não apresentaram ajuste aos dados experimentais. Os valores para os coeficientes de determinação apresentaram valores menores que 0,8, com Williamson-Hall apresentando o maior valor, com 0,7484. Isso pode ser atribuído ao fato que, além da temperatura e do tempo, outros parâmetros influenciam diretamente no conteúdo no tamanho final dos cristalitos, como o processo de sinterização e a formação poros. Sendo assim, um modelo empírico constituído pelo tamanho dos cristalitos, utilizando os métodos estudados, em função da temperatura, do tempo e da interação entre eles torna-se parcialmente inadequado para representar o fenômeno em questão. Entretanto, o modelo é coerente e reflete o que foi observado nas superfícies de respostados



obtidos. Como já discutido, com a elevação da temperatura também ocasionou o aumento dos tamanhos médios dos cristais.

**Tabela 22** – Anova para os modelos do tamanho médio dos cristalitos.

Modelos	Parâmetros	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Teste F	F tabelado (90%)	
Scherrer	Regressão	123,9	5	24,8	1,8	3,45	
	Resíduo	68,7	5	13,7			
	Falta de Ajuste	54,7	3	18,9	3,15	9,16	
	Erro Puro	12	2	6,0			
	Total	193,4	10				
		R <sup>2</sup>	0,6408	R	0,8005		
		R <sup>2</sup> Máximo	0,9379	R Máximo	0,9685		
William son-Hall	Regressão	1397,9	5	279,6	3,0	3,45	
	Resíduo	463	5	972			
	Falta de Ajuste	389,5	3	129,8	3,52	9,16	
	Erro Puro	73,8	2	36,9			
	Total	1867,9	10				
		R <sup>2</sup>	0,7484	R	0,8651		
		R <sup>2</sup> Máximo	0,9605	R Máximo	0,9800		
Halder- Wagner	Regressão	33,6	5	6,7	2,2	3,45	
	Resíduo	15,5	5	3,1			
	Falta de Ajuste	15,2	3	5,1	32,65	9,16	
	Erro Puro	0,3	2	0,2			
	Total	49,3	10				
		R <sup>2</sup>	0,6830	R	0,8264		
		R <sup>2</sup> Máximo	0,9937	R Máximo	0,9989		

Fonte: Acervo Pessoal (2020)

O Teste F é utilizado para verificar a qualidade do modelo gerado, através do cálculo das médias quadráticas, efetuando uma comparação entre as variâncias calculadas. É desejável que a razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática do resíduo seja algumas vezes maior que o F tabelado, isso mostra que o modelo é confiável e pode ser utilizado para fazer previsões estatísticas. Entretanto, os resultados de F foram menores que o valor de F

tabelado, com 5 graus de liberdade para cada variância e 90% de confiança, como observado na Tabela 22. Outro Teste F, comparando as médias quadráticas da falta de ajuste e do erro puro, foi realizado. O valor de F tabelado com 3 graus de liberdade para a falta de ajuste e 2 graus para o erro puro é de 9,16, com 90% de significância. Nesse caso, espera-se que as médias quadráticas sejam estatisticamente iguais, que os resultados se confundam, fazendo com que o valor do Teste F seja próximo de 1, sendo essa situação ideal para um modelo. Dessa forma, é possível afirmar que os modelos de Scherrer e Williamson-Hall não apresentaram falta de ajuste. A incapacidade dos modelos de se ajustarem aos valores reais se confunde com o erro contido nas réplicas autênticas do ponto central. O modelo de Halder-Wagner apresentou falta de ajuste, com o valor de F igual a 32,65, aproximadamente 3,5 vezes maior que o valor do F tabelado.

Visto que os modelos de Scherrer, Williamson-Hall e Halder-Wagner apresentam suas limitações quando ao cálculo do tamanho de cristalitos para materiais nanoestruturados, a falta de ajuste e a não significância dos modelos empíricos obtidos eram esperadas.

Com os resultados obtidos para o parâmetro  $c$  e para o espaçamento basal ( $d_{003}$ ), também foi realizada a análise de variância, construindo uma tabela ANOVA (Tabela 23). Os modelos empíricos para o parâmetro  $c$  e espaçamento basal estão representados pelas Equações 31 e 32, respectivamente.

$$c = 22.813 - 0.0568.T - 0.0348.T^2 - 0.0220.t - 0.0022.t^2 - 0.025.T.t \quad (31)$$

$$d_{003} = 7.599 - 0.0228.T - 0.0182.T^2 - 0.0107.t - 0.0020.t^2 - 0.0108.T.t \quad (32)$$

Como pode ser observado na Tabela 23, os modelos apresentaram baixos valores para os coeficientes de determinação, não apresentando ajuste para os dados experimentais. O Teste F para a razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática do resíduo apresentaram-se menores que o F tabelado, mostrando que o modelo não é confiável para a significância de 90% com 5 graus de liberdade para as variâncias. Entretanto, o Teste F para as médias quadráticas da falta de ajuste e do erro puro apresentaram valores perto de 1, mostrando que essas médias quadráticas são estatisticamente iguais e se confundem, afirmando que o modelo não apresenta falta de ajuste.

**Tabela 23** – ANOVA para o parâmetro  $c$  e espaçamento basal.

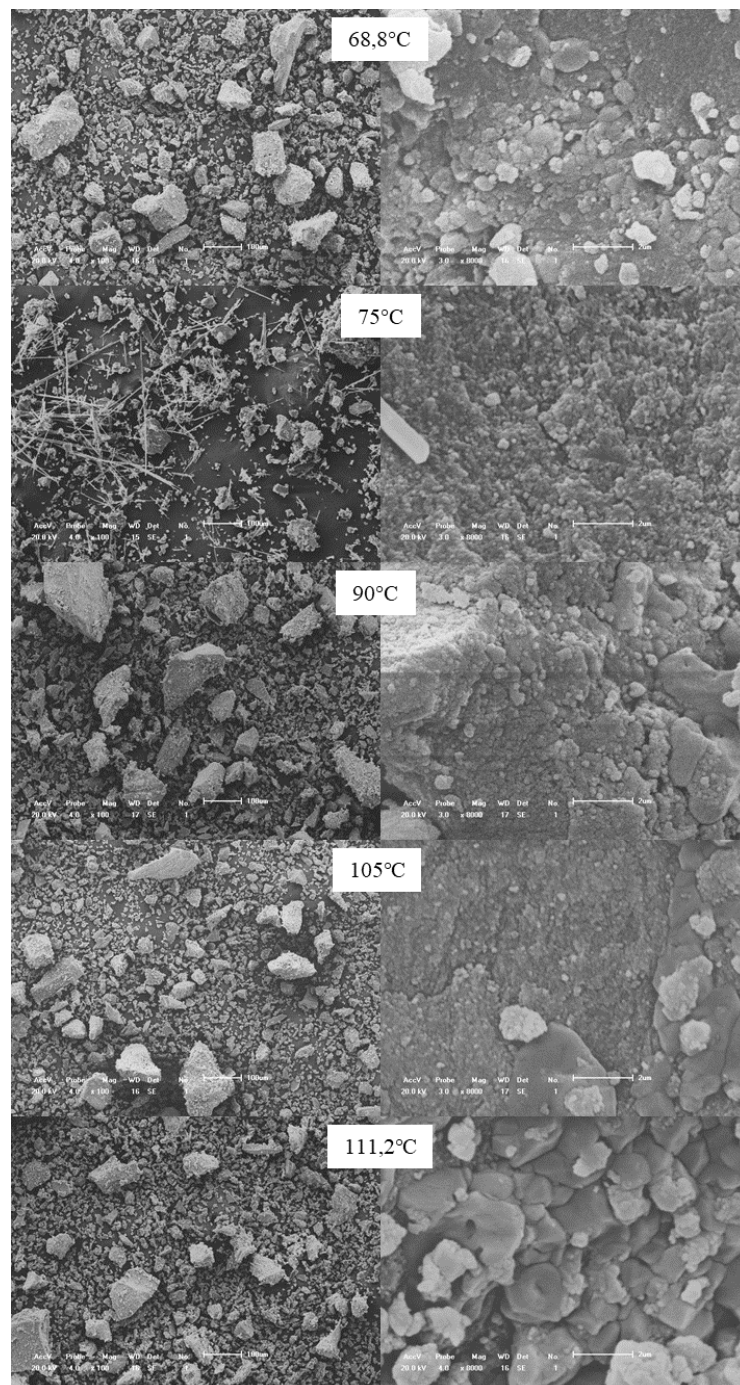
Modelos	Parâmetros	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Teste F	F tabelado (90%)
$c$	Regressão	0,0393	5	0,008	0,9	3,45
	Resíduo	0,0422	5	0,008		
	Falta de Ajuste	0,0197	3	0,007	0,59	9,16
	Erro Puro	0,0225	2	0,011		
	Total	0,0817	10			
		$R^2$	0,4807	R	0,6933	
	$R^2$ Máximo	0,7249	R Máximo	0,8514		
$d_{003}$	Regressão	0,0077	5	0,002	0,6	3,45
	Resíduo	0,0123	5	0,002		
	Falta de Ajuste	0,0077	3	0,003	1,12	9,16
	Erro Puro	0,0046	2	0,002		
	Total	0,208	10			
		$R^2$	0,3708	R	0,6089	
	$R^2$ Máximo	0,7803	R Máximo	0,8833		

Fonte: Acervo Pessoal (2020)

Nas Figura 37 e Figura 38 observa-se a diminuição dos parâmetros  $c$  e do espaçamento basal  $d_{003}$  com o aumento da temperatura, o que fisicamente faz sentido e é confirmado pelos modelos empíricos obtidos. Nas Equações 31 e 32 observa-se que os valores dos coeficientes para os parâmetros de temperatura e tempo são negativos, fazendo com que o espaçamento basal diminua, conseqüentemente diminuindo o parâmetro  $c$ , quando há o aumento nesses parâmetros. Como observado na Figura 33, o pico relacionado a temperatura de até 140 – 180°C, proveniente da desidratação interlamelar, não deveria apresentar variação no espaçamento basal (MIYATA, 1980; MIYATA; OKADA, 1977; STANIMIROVA et al., 1999), entretanto, a Figura 34, proposta por Yang et al. (2002), apresenta a evolução termal da estrutural do MgAl-CO<sub>3</sub>/HDL no processo de calcinação, onde há uma diminuição no espaçamento basal e no parâmetro  $c$  quando o material sai da temperatura de 70°C e chega à 190°C, corroborando com os resultados obtidos nesse trabalho, onde há uma diminuição do espaçamento basal devido da remoção da água interlamelar proveniente do aumento da temperatura de secagem.

A Figura 41 apresenta as imagens obtidas através da microscopia eletrônica de varredura para os ensaios com diferentes temperaturas, mostrando a morfologia dos materiais obtidos. Observa-se uma morfologia na forma de placas, exibindo agregados de partículas características de materiais pequenos, com tendência à aglomeração, corroborando com os resultados obtidos nas análises de DRX e BET. Na temperatura de 75°C é possível observar estruturas semelhantes a fios, possivelmente originadas a partir de impurezas na amostra.

**Figura 41** – MEV dos HDLs obtidos com diferentes temperaturas de secagem.



Fonte: Acervo Pessoal (2020)

## 5. CONCLUSÕES

Através dos experimentos realizados, pode-se observar o efeito da etapa de secagem na síntese do hidróxido duplo lamelar MgAl-CO<sub>3</sub>. Propriedades estruturais e texturais foram alteradas a partir das condições de secagem utilizadas. Em todos os parâmetros estudados, dentro do planejamento experimental, foi obtido êxito na formação do HDL.

A análise entre a secagem com e sem convecção forçada revela a influência significativa para o ar de secagem. A convecção forçada diminui o tempo total do processo em aproximadamente 35%. Através dos valores de  $R^2$  e  $REQM$ , as equações matemáticas que apresentaram os melhores resultados de ajuste foram as de Page, Modified Page e Midilli et al.

A análise de espectroscopia na região do infravermelho médio apresentou bandas características das ligações química presentes no hidróxido duplo lamelar, identificando os grupos funcionais e o ânion intercalado, apresentando variação na intensidade dessas bandas.

Os valores de área superficial e porosidade foram determinados através da técnica de adsorção de nitrogênio, pelo método de BET. Observou-se que todas as isotermas obtidas apresentaram similaridades com as do tipo IV. Os materiais apresentaram o fenômeno de histerese proveniente da presença dos mesoporos em sua estrutura. Os *loops* de histerese foram do tipo H3, presente em agregados não rígidos de partículas semelhante a placas paralelas. O volume de microporos foi calculado através do método de Dubinin-Radushkevich (Equação 11) e não foi observado a presença dos mesmos.

Analisando as curvas de análise termogravimétrica (TG) e a derivada da perda de massa (DTG) foi possível identificar as faixas de decomposição, perda de massa e transições de temperatura nos materiais produzidos. O aquecimento da hidrotalcita em si é típico e procede sucessivamente pela perda de água adsorvida, interlamelar, do dióxido de carbono e da desidroxilação.

Os resultados mostraram que a mudança na etapa de secagem produziu HDLs com variação nos espaçamentos basais e no parâmetro  $c$  de rede. Observou-se que o parâmetro de rede  $c$  acompanha a variação que os espaçamentos basais sofrem com a variação nos parâmetros de secagem, corroborando trabalhos encontrados na literatura. Foi possível observar variação no espaçamento basal em temperaturas abaixo de 120°C. Já o parâmetro de rede  $a$  não sofre alteração significativa no seu valor, como esperado.

Mediante a análise de difração de raio X e a utilização dos métodos de Scherrer, Williamson-Hall e Halder-Wagner, foi possível observar a tendência de crescimento do tamanho de cristalito, bem como a influência estrutural. Observa-se tamanhos dos cristalitos de

HDL entre 12,191 nm, no ensaio 8, a 60,953 nm, no ensaio 2, variando com o tempo e a temperatura de secagem, bem como o método utilizado para o cálculo de tamanho.

As microscopias corroboraram com os resultados obtidos nas análises de DRX e BET, apresentando uma morfologia na forma de placas, exibindo agregados de partículas característicos de materiais pequenos, com tendência à aglomeração.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os estudos conduzidos nesse trabalho revelaram a necessidade de trabalhos futuros na secagem de nanomateriais tanto quanto na secagem de HDLs. Diante disso, algumas sugestões podem ser propostas:

- Realizar estudos da cinética de secagem com variação na velocidade do ar de secagem;
- Modelar o processo de secagem dos materiais estudados em leito fixo e camada fina;
- Realizar estudos de secagem em outros tipos de sacadores, como *Spray Dryer* e Liofilizador, de modo a observar a influência das características e parâmetros de secagem;
- Estudar a possível correlação entre os fenômenos de pressão capilar e condensação capilar, afim de controlar a porosidade e a tendência a aglomeração do material;
- Realizar estudos de caracterização utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), verificar a diferença de morfologia entre os materiais produzidos, além de observar o tamanho dos cristalitos formados;
- Realizar estudos de caracterização utilizando outras técnicas como Porosimetria por Injeção de Mercúrio (PIM), Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX), Potencial Zeta e Espectroscopia Raman, para um melhor entendimento estrutural do material;
- Realização de síntese de HDL com outros materiais, como Níquel, Ferro e Zinco.

## 7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- AKGUN, N. A.; DOYMAZ, I. Modelling of olive cake thin-layer drying process. **Journal of Food Engineering**, [s. l.], v. 68, n. 4, p. 455–461, 2005.
- ALLMAN, R. Double Layer Structures with Layer Ions (Me (II)(1-Me (III)(x)(OH)<sub>2</sub>)(X<sup>+</sup>) of Brucite Type. **Chimia**, [s. l.], v. 24, p. 99–108, 1970.
- ANCHIETA, C. et al. Effects of Solvent Diols on the Synthesis of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Particles and Their Use as Heterogeneous Photo-Fenton Catalysts. **Materials**, [s. l.], v. 7, n. 9, p. 6281–6290, 2014. a.
- ANCHIETA, C. G. et al. Synthesis of ternary zinc spinel oxides and their application in the photodegradation of organic pollutant. **Ceramics International**, [s. l.], v. 40, n. 3, p. 4173–4178, 2014. b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.074>>
- ANCHIETA, C. G.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M. Effect of ionic liquid in Ni/ZrO<sub>2</sub> catalysts applied to syngas production by methane tri-reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], n. xxxx, 2019.
- ANGELESCU, E. et al. Cyanoethylation of ethanol on Mg – Al hydrotalcites promoted by Y<sup>3+</sup> and La<sup>3+</sup>. **Catalysis Communications**, [s. l.], v. 5, p. 647–651, 2004.
- ARAVIND, P. R. et al. Mesoporous silica-alumina aerogels with high thermal pore stability through hybrid sol-gel route followed by subcritical drying. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 96, n. 1–3, p. 14–20, 2006.
- BALSAMO, N. et al. Synthesis and Characterization of Metal Mixed Oxides from Layered Double Hydroxides. **Procedia Materials Science**, [s. l.], v. 1, p. 506–513, 2012.
- BARBOSA, J. M. D. **Influência da areia argilosa na recuperação de petróleo por injeção de vapor**. 2009. Universidade Federal de Natal, [s. l.], 2009.
- BARSOUM, M. **Fundamentals of Ceramics**. 1st Editio ed. [s.l.] : CRC Press, 2002.
- BASILE, F.; VACCARI, A. Applications of hydrotalcite-type anionic clays (layered double hydroxides) in catalysis. In: RIVES, V. (Ed.). **Layered double hydroxides: Present and Future**. 1. ed. Nova York: Nova Science Publishers, 2001. p. 323–365.
- BATISTA, J. N. M. et al. Controlling silicate meso-structures using sucupira oil as a new swelling agent. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 258, n. 12, p. 5111–5116, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.01.143>>
- BATISTA, J. N. M. et al. PH affects sol-gel formation of core-shell mesoporous silica coatings on polyamide. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 52, n. 2,



p. 779–784, 2013.

BENALI, M.; BOUMGHAR, Y. Supercritical Fluid-Assisted Drying. In: MUJUMDAR, A. S. (Ed.). **Handbook of Industrial Drying**. Fourth ed. [s.l.] : CRC Press, 2014. p. 1261–1270.

BEZERRA, T. S. **Caracterização física, química e morfológica de polpa de marolo liofilizada**. 2014. Universidade Federal de Lavras, [s. l.], 2014.

BÎRJEGA, R. et al. Rare-earth elements modified hydrotalcites and corresponding mesoporous mixed oxides as basic solid catalysts. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 288, p. 185–193, 2005.

BISSON, A. et al. Drying of Silica Gels to Obtain Aerogels: Phenomenology and Basic Techniques. **Drying Technology**, [s. l.], v. 21, n. 4, p. 593–628, 2007.

BRATERMAN, P. S.; XU, Z. P.; YARBERRY, F. Layered Double Hydroxides (LDHs). In: AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. (Eds.). **Handbook of Layered Materials**. 1st. ed. Nova York: CRC Press, 2004. v. 1p. 664.

BRITO, A. et al. Biodiesel production from waste oil using Mg - Al layered double hydroxide catalysts. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 23, n. 6, p. 2952–2958, 2009.

BUZGAR, N.; APOPEI, A. I. The Raman study of Carbonates. **Geologie**, [s. l.], v. 55, n. 2, p. 97–112, 2009.

CAI, J. et al. Enhanced fluoride removal by La-doped Li/Al layered double hydroxides.

**Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 509, p. 353–359, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.09.038>>

CAMPARDELLI, R.; BALDINO, L.; REVERCHON, E. Supercritical fluids applications in nanomedicine. **Journal of Supercritical Fluids**, [s. l.], v. 101, p. 193–214, 2015.

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>**. 2002. Universidade de São Paulo, [s. l.], 2002.

CARRILHO, E. et al. Fluidos supercríticos em química analítica. I. Cromatografia com fluido supercrítico: conceitos termodinâmicos. **Química Nova**, [s. l.], v. 24, n. 4, p. 509–515, 2001.

CHAO, Y. F.; CHEN, P. C.; WANG, S. L. Adsorption of 2,4-D on Mg/Al-NO<sub>3</sub> layered double hydroxides with varying layer charge density. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 40, n. 1–4, p. 193–200, 2008.

CHEN, D. et al. Efficient removal of dyes by a novel magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnCr-layered double hydroxide adsorbent from heavy metal wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 243, p. 152–160, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.10.014>>

CHEN, S. et al. Studies on adsorption of phenol and 4-nitrophenol on MgAl-mixed oxide

- derived from MgAl-layered double hydroxide. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 67, n. 2, p. 194–200, 2009.
- CHITRAKAR, R. et al. Fe-Al layered double hydroxides in bromate reduction: Synthesis and reactivity. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 354, n. 2, p. 798–803, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2010.11.010>>
- CHOW, L. C.; SUN, L.; HOCKEY, B. Properties of Nanostructured Hydroxyapatite prepared by a Spray Drying Technique. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, [s. l.], v. 109, n. 6, p. 543–551, 2004.
- CHUANG, Y. H. et al. Removal of 2-chlorophenol from aqueous solution by Mg/Al layered double hydroxide (LDH) and modified LDH. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 47, n. 11, p. 3813–3819, 2008.
- CLEMENTE, G. et al. Natural convection drying at low temperatures of previously frozen salted meat. **Drying Technology**, [s. l.], v. 25, n. 11, p. 1885–1891, 2007.
- CONCEIÇÃO, L. et al. Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. **Química Nova**, [s. l.], v. 30, n. 5, p. 1077–1081, 2007.
- CORNEJO, J. et al. Interactions of pesticides with clays and layered double hydroxides: a review. **Clay Minerals**, [s. l.], v. 43, n. 02, p. 155–175, 2008.
- CORONADO, E. et al. Confined growth of cyanide-based magnets in two dimensions. **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 49, n. 4, p. 1313–1315, 2010.
- CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, [s. l.], v. 21, n. 3, p. 300–311, 1998.
- CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. M. C.; CONSTANTINO, V. R. L. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Química Nova**, [s. l.], v. 33, n. 1, p. 159–171, 2010.
- DONG, G.; GAO, Y.; CHEA, S. Effect of Different Drying Methods on the Properties of TiO<sub>2</sub> Particles. **Acta Physico-Chimica Sinica**, [s. l.], v. 2, p. 142–146, 1998.
- DOS SANTOS, S. S.; CORRÊA, J. A. M. Síntese de hidróxidos duplos lamelares do sistema Cu, Zn, Al-CO<sub>3</sub>: Propriedades morfológicas, estruturais e comportamento térmico. **Cerâmica**, [s. l.], v. 57, n. 343, p. 274–280, 2011.
- FDA, F. D. A. **Considering Whether an FDA-Regulated Product Involves the Application of Nanotechnology**. 2011. Disponível em: <<https://www.fda.gov/RegulatoryInformation/Guidances/ucm257698>>. Acesso em: 15 set. 2019.
- FOUST, A. S. et al. **Princípios das Operações Unitárias**. 2. ed. [s.l.] : LTC, 1982.

- GALEJOVÁ, K. et al. N<sub>2</sub>O catalytic decomposition — effect of pelleting pressure on activity of Co-Mn-Al mixed oxide catalysts. **Chemical Papers**, [s. l.], v. 63, p. 172–179, 2009.
- GAO, C. et al. Millimeter-sized Mg-Al-LDH nanoflake impregnated magnetic alginate beads (LDH-n-MABs): A novel bio-based sorbent for the removal of fluoride in water. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 2, n. 7, p. 2119–2128, 2014.
- GOH, K. H.; LIM, T. T.; DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. **Water Research**, [s. l.], v. 42, n. 67, p. 1343–1368, 2008.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. 1st. ed. London: Academic Press, 1982.
- HAN, S. et al. Structure and the point of zero charge of magnesium aluminum hydroxide. **Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions**, [s. l.], v. 94, n. 7, p. 915–918, 1998.
- HENDERSON, S. M.; PABIS, S. Grain drying theory II: Temperature effects on drying coefficients. **Journal of Agricultural Engineering Research**, [s. l.], v. 6, p. 169–174, 1961.
- INTISSAR, M. et al. Reinvestigation of the Layered Double Hydroxide Containing Tetravalent Cations: Unambiguous Response Provided by XAS and Mossbauer Spectroscopies. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 15, n. 7, p. 4625–4632, 2003.
- INTISSAR, M. et al. Incorporation of Ti<sup>4+</sup> into layered double hydroxide sheets? The response by X-ray diffraction and absorption study. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [s. l.], v. 65, n. 3, p. 453–457, 2004.
- IORIO, M. et al. Synthesis, characterization, and sorption capacity of layered double hydroxides and their complexes with polymerin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s. l.], v. 58, n. 9, p. 5523–5530, 2010.
- IOS, I. O. for S. Nanotechnology ISO/TS 80004-1:2010. Geneva, 2010. Disponível em: <<https://www.iso.org/standard/51240.html>>
- IZUMI, F.; IKEDA, T. Implementation of the Williamson – Hall and Halder – Wagner Methods into RIETAN-FP. **Advanced Ceramics Research Center Annual Report**, [s. l.], v. 3, p. 33–38, 2014.
- JEEVANANDAM, J. et al. Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, [s. l.], v. 9, p. 1050–1074, 2018.
- JI, H. et al. Enhanced adsorption of bromate from aqueous solutions on ordered mesoporous Mg-Al layered double hydroxides (LDHs). **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 334, p. 212–222, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.04.014>>

- JOBÁGY, M.; REGAZZONI, A. E. Anion-exchange equilibrium and phase segregation in hydrotalcite systems: Intercalation of hexacyanoferrate(III) ions. **Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 109, n. 1, p. 389–393, 2005.
- KAMEDA, T.; TAKEUCHI, H.; YOSHIOKA, T. Hybrid inorganic/organic composites of Mg-Al layered double hydroxides intercalated with citrate, malate, and tartrate prepared by co-precipitation. **Materials Research Bulletin**, [s. l.], v. 44, n. 4, p. 840–845, 2009.
- KAMEDA, T.; UCHIYAMA, T.; YOSHIOKA, T. Equilibrium and kinetics studies on the adsorption of substituted phenols by a Cu-Al layered double hydroxide intercalated with 1-naphthol-3,8-disulfonate. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 670, p. 322–328, 2016.
- KEEY, R. B. **Drying Principles and Practice**. 1. ed. New York: Pergamon Press, 1972. v. 1  
Disponível em: <<http://www.ams.org/books/pspum/059/pspum059-endmatter.pdf>>
- KHAN, A. I. et al. Intercalation and controlled release of pharmaceutically active compounds from a layered double hydroxide. **Chemical Communications**, [s. l.], v. 21, n. 22, p. 2342–2343, 2001.
- KIBASOMBA, P. M. et al. Strain and grain size of TiO<sub>2</sub> nanoparticles from TEM, Raman spectroscopy and XRD: The revisiting of the Williamson-Hall plot method. **Results in Physics**, [s. l.], v. 9, p. 628–635, 2018. Disponível em:  
<<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.03.008>>
- KOOLI, F. et al. An alternative route to polyoxometalate-exchanged layered double hydroxides: the use of ultrasound. **Journal of Materials Science Letters**, [s. l.], v. 16, 1997.
- KOUVA, S. et al. Water and carbon oxides on monoclinic zirconia: Experimental and computational insights. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 16, n. 38, p. 20650–20664, 2014.
- KOUVA, S. et al. Review: Monoclinic zirconia, its surface sites and their interaction with carbon monoxide. **Catalysis Science and Technology**, [s. l.], v. 5, n. 7, p. 3473–3490, 2015.
- KROKIDA, M. K.; MARINOS-KOURIS, D. Rehydration kinetics of dehydrated products. **Journal of Food Engineering**, [s. l.], v. 57, n. 1, p. 1–7, 2003.
- KRUISSINK, E. C.; VAN REIJEN, L. L.; ROSS, J. R. H. Coprecipitated nickel–alumina catalysts for methanation at high temperature. Part 1.—Chemical composition and structure of the precipitates. **Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 1**, [s. l.], v. 77, p. 649–663, 1981.
- KWON, T.; PINNAVAIA, T. J. Pillaring of a Layered Double Hydroxide by Polyoxometalates with Keggin-Ion Structures. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 1, n. 4, p.

381–383, 1989.

LABAJOS, F. M.; RIVES, V.; ULIBARRI, M. A. Effect of hydrothermal and thermal treatments on the physicochemical properties of Mg-Al hydrotalcite-like materials. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 27, n. 6, p. 1546–1552, 1992.

LAYRAC, G. et al. Controlled growth of cyano-bridged coordination polymers into layered double hydroxides. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 115, n. 8, p. 3263–3271, 2011.

LEGROURI, A. et al. Removal of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetate from water to zinc-aluminium-chloride layered double hydroxides. **Water Research**, [s. l.], v. 39, n. 15, p. 3441–3448, 2005.

LERICHE, A.; CAMBIER, F.; HAMPSHIRE, S. Sintering of Ceramics. In: **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**. [s.l.] : Elsevier Inc., 2017. p. 1–23.

LEROUX, F.; TAVIOT-GUÉHO, C. Fine tuning between organic and inorganic host structure: New trends in layered double hydroxide hybrid assemblies. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 15, n. 35–36, p. 3628–3642, 2005.

LEWIS, W. K. The Rate of Drying of Solid Materials. **Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 13, n. 5, p. 427–432, 1921.

LI, B. et al. Visible-Light-Responsive Photocatalysts toward Water Oxidation Based on NiTi-Layered Double Hydroxide / Reduced Graphene Oxide Composite Materials. **Applied Materials & Interfaces**, [s. l.], v. 5, p. 10233–10239, 2013.

LI, B. et al. Different dye removal mechanisms between monodispersed and uniform hexagonal thin plate-like MgAl-CO<sub>3</sub>--LDH and its calcined product in efficient removal of Congo red from water. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 673, p. 265–271, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.248>>

LI, Y. X. et al. Preparation of ultrafine LiCoO<sub>2</sub> powders by spray drying. **Journal of Inorganic Materials**, [s. l.], v. 14, n. 4, p. 657–660, 1999.

LINO, A. V. P. **Hidrotalcitas multimetálicas para produção de gás de síntese a partir do biogás**. 2015. Universidade Federal de São Carlos, [s. l.], 2015.

LINS, P. V. dos S. **Síntese de compósito MgAl-HDL/biocarvão de osso bovino para aplicação como agente adsorvente**. 2018. Universidade Federal de Alagoas, [s. l.], 2018.

LIU, M. et al. Performance and mechanism of Mg, Al layered double hydroxides and layered double oxides for sulfide anion removal. **Chinese Journal of Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 22, p. 1771–1777, 2006.

- LOPEZ, T. et al. Synthesis and characterization of sol-gel hydrotalcites. Structure and texture. **Langmuir**, [s. l.], v. 12, n. 1, p. 189–192, 1996.
- LUAN, W. ling; GAO, L.; GUO, J. kun. Study on drying stage of nanoscale powder preparation. **Nanostructured Materials**, [s. l.], v. 10, n. 7, p. 1119–1125, 1998.
- LUKASHIN, A. V. et al. A Study of the Anion Exchange in Layered Double Hydroxides with the Use of a Tritium Label. **Doklady Chemistry**, [s. l.], v. 396, n. 1–3, p. 95–98, 2004.
- LV, L. et al. Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies. **Water Research**, [s. l.], v. 40, n. 4, p. 735–743, 2006.
- LV, L. et al. Treatment of high fluoride concentration water by MgAl-CO<sub>3</sub> layered double hydroxides : Kinetic and equilibrium studies. **Water Research**, [s. l.], v. 41, p. 1534–1542, 2007.
- LYONS, R. W.; HATCHER, J. D.; SUNDERLAND, J. E. Drying of a Porous Medium With Internal. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, [s. l.], v. 15, p. 897–905, 1972.
- MARKOV, L. et al. The thermal decomposition mechanism of iron(III) hydroxide carbonate to  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 25, n. 7, p. 3096–3100, 1990.
- MARQUES, L. G. **Liofilização de frutas tropicais**. 2008. Universidade Federal de São Carlos, [s. l.], 2008.
- MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Principles, methods and applications of the convective drying of foodstuffs. **Transactions of the Institution of Chemical Engineers, Part C**, [s. l.], v. 77, n. 3, p. 175–193, 1999.
- MEILI, L. et al. MgAl-LDH/Biochar composites for methylene blue removal by adsorption. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 168, n. May 2018, p. 11–20, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.10.012>>
- MICHAEL, J. K. Spray drying and spray congealing of pharmaceuticals. In: **Encyclopedia of pharmaceutical technology**. Marcel Dekker INC, 1993.
- MIDILLI, A.; KUCUK, H.; YAPAR, Z. A new model for single-layer drying. **Drying Technology**, [s. l.], v. 20, n. 7, p. 1503–1513, 2002.
- MILAGRES, J. L. **PREPARO E AVALIAÇÃO DO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR DE CÁLCIO E ALUMÍNIO NA REMOÇÃO DE COBRE(II), NÍQUEL(II), ZINCO(II) E CROMO(VI) DE SOLUÇÃO AQUOSA**. 2015. Universidade Federal de Viçosa, [s. l.], 2015.
- MIYATA, S. THE SYNTHESSES OF HYDROTALCITE-LIKE COMPOUNDS AND THEIR STRUCTURES AND PHYSICO-CHEMICAL PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES - I:

- THE SYSTEMS  $Mg^{2+}-Al^{3+}-NO_3^-$ ,  $Mg^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$ ,  $Mg^{2+}-Al^{3+}-ClO_4^-$ ,  $Ni^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$  AND  $Zn^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$ . **Clays and Clay Minerals**, [s. l.], v. 23, p. 369–375, 1975.
- MIYATA, S. Physico-Chemical Properties of Synthetic Hydrotalcites in Relation to Composition. **Clays and Clay Minerals**, [s. l.], v. 28, n. 1, p. 50–56, 1980.
- MIYATA, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. **Clays and Clay Minerals**, [s. l.], v. 31, n. 4, p. 305–311, 1983.
- MIYATA, S.; KUMURA, T. Synthesis of new hydrotalcite-like compound and their physico-chemical properties. **Chemical Society of Japan**, [s. l.], v. 1, p. 843–848, 1973.
- MIYATA, S.; OKADA, A. Synthesis of Hydrotalcite-Like Compounds and their Physico-Chemical Properties—The Systems  $Mg^{2+}-Al^{3+}-SO_4^{2-}$  and  $Mg^{2+}-Al^{3+}-CrO_4^{2-}$ . **Clays and Clay Minerals**, [s. l.], v. 25, n. 1, p. 14–18, 1977.
- MOHANAMBE, L.; VASUDEVAN, S. Insertion of iodine in a functionalized inorganic layered solid. **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 43, n. 20, p. 6421–6425, 2004.
- MORE SWATI, K.; WAGH, M. Review on Spray Drying Technology. **International Journal of Pharmaceutical, Chemical and Biological Sciences**, [s. l.], v. 4, n. 2, p. 219–225, 2014.
- MOTEVALIZADEH, L.; HEIDARY, Z.; ABRISHAMI, M. E. Facile template-free hydrothermal synthesis and microstrain measurement of ZnO nanorods. **Bulletin of Materials Science**, [s. l.], v. 37, n. 3, p. 397–405, 2014.
- MOURID, E. H. et al. Wastewater treatment test by removal of the sulfamethoxazole antibiotic by a calcined layered double hydroxide. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 168, p. 87–95, 2019.
- MUJUMDAR, A. S. **Handbook of Industrial Drying**. Fourth Edition. [s.l.] : CRC Press, 2014.
- NATIONS, U. **Questions About Nanotechnology**. 2012. Disponível em: <<https://www.epa.gov/chemical-research/research-nanomaterials>>. Acesso em: 15 set. 2019.
- NAVARRO, R. F. A Evolução dos Materiais. Parte 1: da Pré-história ao Início da Era Moderna. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, [s. l.], v. 1, n. 1, p. 1–11, 2006. Disponível em: <[www.dema.ufcg.edu.br/revista](http://www.dema.ufcg.edu.br/revista)>
- NEWMAN, S. P.; JONES, W. Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. **New Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 22, n. 2, p. 105–115, 1998.
- NOOMHORM, A.; VERMA, L. R. GENERALIZED SINGLE-LAYER RICE DRYING MODELS. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, [s. l.], v. 29,

n. 2, p. 587–591, 1986.

OKUBAYASHI, S. et al. Supercritical Dyeing of Polyester Fibers in a Mini-Plant Possessing Internal Circulator. **Senti Gakkaishi**, [s. l.], v. 67, n. 2, p. 27–33, 2011.

OLIVEIRA, M. **Temperatura na secagem e condições de armazenamento sobre propriedades da soja para consumo e produção de biodiesel**. 2008. Universidade Federal de Pelotas, [s. l.], 2008.

OLIVEIRA, M. T. R. **Secagem e qualidade do óleo essencial de *pectis brevipedunculata* (gardner) Sch. Bip.** 2011. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, [s. l.], 2011.

OVERHULTS, D. G. et al. Drying Soybeans With Heated Air. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, [s. l.], v. 16, p. 112–113, 1973.

PAES, J. **Concentração de compostos bioativos de resíduos de mirtilo (*Caccinium Myrtilus L.*) usando extração com CO<sub>2</sub> supercrítico e nanofiltração**. 2016. Universidade Estadual de Campinas, [s. l.], 2016. Disponível em:

<<http://ir.obihiro.ac.jp/dspace/handle/10322/3933>>

PAGE, G. E. Factors influencing the maximum rates of air drying shelled corn in thin layers. [s. l.], 1949.

PAKOWSKI, Z. Drying of Nanoporous and Nanostructured Materials. **Drying**, [s. l.], n. A, p. 69–88, 2004. A.

PAKOWSKI, Z. Modern methods of drying nanomaterials. **Transport in Porous Media**, [s. l.], v. 66, n. 1–2, p. 19–27, 2007.

PÉREZ-RAMÍREZ, J. et al. A spectroscopic study of the effect of the trivalent cation on the thermal decomposition behaviour of Co-based hydrotalcites. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 11, n. 10, p. 2529–2536, 2001.

POONOOSAMY, J. et al. Zr-containing layered double hydroxides : Synthesis , characterization , and evaluation of thermodynamic properties. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 151, p. 54–65, 2018.

PRADO, M. M. **Secagem de sementes de mamão papaya**. 2000. Universidade Federal de São Carlos, [s. l.], 2000.

RADHA, A. V.; KAMATH, P. V.; SHIVAKUMARA, C. Conservation of order, disorder, and “crystallinity” during anion-exchange reactions among Layered Double Hydroxides (LDHs) of Zn with Al. **Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 111, n. 13, p. 3411–3418, 2007.

RATTI, C. Hot air and freeze-drying of high-value foods: A review. **Journal of Food**



**Engineering**, [s. l.], v. 49, n. 4, p. 311–319, 2001.

REGE, S. U.; YANG, R. T. A novel FTIR method for studying mixed gas adsorption at low concentrations: H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> on NaX zeolite and  $\gamma$ -alumina. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 56, n. 12, p. 3781–3796, 2001.

REICHLER, W. T. Catalytic Reactions by Thermally Activated, Synthetic, Anionic Clay Minerals. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 94, p. 547–557, 1985.

REICHLER, W. T. Synthesis of Anionic Clay Minerals (Mixed Metal Hydroxides, Hydrotalcite). **Solid States Ionics**, [s. l.], v. 22, p. 135–141, 1986.

REIS, M. J. **Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares preparados na presença de polímeros orgânicos ou com macromoléculas intercaladas**. 2009. Universidade de São Paulo, [s. l.], 2009.

REN, Z. F. et al. Removal of chloride anion by calcined layered double hydroxides. **Fine Chemicals**, [s. l.], v. 19, p. 339–342, 2002.

REVERCHON, E.; DE MARCO, I. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. **Journal of Supercritical Fluids**, [s. l.], v. 38, n. 2, p. 146–166, 2006.

REY, F.; FORNÉS, V.; ROJO, J. M. Thermal decomposition of hydrotalcites. An infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopic study. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, [s. l.], v. 88, p. 2233–2238, 1992.

RIVES, V. Study of Layered Double Hydroxides by Thermal Methods. In: VICENTE RIVES (Ed.). **Layered Double Hydroxides: Presente and Future**. 1. ed. Nova York: Nova Science Publishers, 2001. p. 127–152.

RIVES, V.; DEL ARCO, M.; MARTÍN, C. Layered double hydroxides as drug carriers and for controlled release of non-steroidal antiinflammatory drugs (NSAIDs): A review. **Journal of Controlled Release**, [s. l.], v. 169, n. 1–2, p. 28–39, 2013.

RIVES, V.; DEL ARCO, M.; MARTÍN, C. Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: A review. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 88–89, p. 239–269, 2014.

RIVES, V.; KANNAN, S. Layered double hydroxides with the hydrotalcite-type structure containing Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup>. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 10, n. 2, p. 489–495, 2000.

RIVES, V.; ULIBARRI, M. A. Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. **Coordination Chemistry Reviews**, [s. l.], v. 181, n. 1, p. 61–120, 1999.

ROBERTSON, C.; MOKAYA, R. Microporous activated carbon aerogels via a simple

- subcritical drying route for CO<sub>2</sub> capture and hydrogen storage. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 179, p. 151–156, 2013.
- ROLAND-SWANSON, C.; BESSE, J.-P.; LEROUX, F. Polymerization of sulfopropyl methacrylate, a surface active monomer, within layered double hydroxide. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 16, n. 25, p. 5512–5517, 2004.
- ROY, A. et al. Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry. In: OCCELLI, M. L.; ROBSON, H. E. (Eds.). **Synthesis of Microporous Materials**. 1. ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992. p. 108–169.
- ROZOV, K.; CURTIUS, H.; BOSBACH, D. Preparation, characterization and thermodynamic properties of Zr-containing Cl-bearing layered double hydroxides ( LDHs ). **Radiochimica Acta**, [s. l.], v. 103, n. 5, p. 369–378, 2015.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. 1st. ed. Toronto.
- SANTOS, R. M. M. Dos et al. Adsorption of Acid Yellow 42 dye on calcined layered double hydroxide: Effect of time, concentration, pH and temperature. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 140, p. 132–139, 2017.
- SANTOS, G. E. de S. **Síntese de compósitos MgAl/HDL-biocarvão de ouricuri para aplicação na remoção de poluentes emergentes**. 2019. Universidade Federal de Alagoas, [s. l.], 2019.
- SCHERER, G. W. Freezing gels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [s. l.], v. 155, p. 1–25, 1993.
- SERNA, C. J.; RENDON, J. L.; IGLESIAS, J. E. CRYSTAL-CHEMICAL STUDY OF LAYERED [A<sub>12</sub>Li(OH)<sub>6</sub>]+X<sup>-</sup>.nH<sub>2</sub>O. **Clays and Clay Minerals**, [s. l.], v. 30, n. 3, p. 180–184, 1982.
- SHISHIR, M. R. I.; CHEN, W. Trends of spray drying: A critical review on drying of fruit and vegetable juices. **Trends in Food Science & Technology**, [s. l.], v. 65, p. 49–67, 2017.
- SHUMAKER, J. L. et al. Biodiesel production from soybean oil using calcined Li–Al layered double hydroxide catalysts. **Catalysis Letters**, [s. l.], v. 115, n. 1–2, p. 56–61, 2007.
- SHUMAKER, J. L. et al. Biodiesel synthesis using calcined layered double hydroxide catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 82, n. 1–2, p. 120–130, 2008.
- SILVA, C. G. et al. Layered Double Hydroxides as Highly Efficient Photocatalysts for Visible Light Oxygen Generation from Water. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 131, p. 13833–13839, 2009.
- SILVÉRIO, F. **Adsorção de aminoácidos em hidróxidos duplos lamelares: efeito da temperatura, pH e força iônica do meio**. 2004. Universidade de São Paulo, [s. l.], 2004.

- STANIMIROVA, T. et al. Thermal decomposition products of hydrotalcite-like compounds: low-temperature metaphases. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 34, n. 17, p. 4153–4161, 1999.
- STANIMIROVA, T. et al. Thermal evolution of Mg-Al-CO<sub>3</sub> hydrotalcites. **Clay Minerals**, [s. l.], v. 39, n. 2, p. 177–191, 2004.
- STEVENS JR, R. W.; SIRIWARDANE, R. V.; LOGAN, J. In situ fourier transform infrared (FTIR) investigation of CO<sub>2</sub> adsorption onto zeolite materials. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 22, n. 5, p. 3070–3079, 2008.
- STRUMILLO, C.; KUDRA, T. **Drying: Principles, Applications and Design**. 1. ed. Nova York: Gordon and Breach Science Publishers, 1986.
- TAGAYA, H. et al. Preferential Intercalation of Isomers of Naphthalenecarboxylate Ions into the Interlayer of Layered Double Hydroxides. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 5, n. 10, p. 1431–1433, 1993.
- TAKEHIRA, K. “Intelligent” reforming catalysts: Trace noble metal-doped Ni/Mg(Al)O derived from hydrotalcites. **Journal of Natural Gas Chemistry**, [s. l.], v. 18, n. 3, p. 237–259, 2009. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1003-9953\(08\)60123-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-9953(08)60123-1)>
- TAMON, H. et al. Preparation of mesoporous carbon by freeze drying. **Carbon**, [s. l.], v. 37, n. 12, p. 2049–2055, 1999.
- TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. PRINCIPAIS MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DA POROSIDADE DE RESINAS À BASE DE DIVINILBENZENO. **Química Nova**, [s. l.], v. 24, n. 6, p. 808–818, 2001.
- THEISS, F. L.; AYOKO, G. A.; FROST, R. L. Iodide removal using LDH technology. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 296, p. 300–309, 2016.
- THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, [s. l.], v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.
- TICHIT, D. et al. Preparation of Zr-Containing Layered Double Hydroxides and Characterization of the Acido-Basic Properties of Their Mixed Oxides. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 14, p. 1530–1538, 2002.
- TICHIT, D.; COQ, B. Catalysis by Hydrotalcites and Related Materials. **CATTECH**, [s. l.], v. 7, n. 6, p. 206–217, 2003.
- TICHIT, D.; LAYRAC, G.; GÉRARDIN, C. Synthesis of layered double hydroxides through continuous flow processes: A review. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 369, n. December 2018, p. 302–332, 2019. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894719305248>>

VASAPOLLO, G. et al. Innovative supercritical CO<sub>2</sub> extraction of lycopene from tomato in the presence of vegetable oil as co-solvent. **Journal of Supercritical Fluids**, [s. l.], v. 29, n. 1–2, p. 87–96, 2004.

VAYSSE, C. et al. Acrylate intercalation and in situ polymerization in iron-, cobalt-, or manganese-substituted nickel hydroxides. **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 42, n. 15, p. 4559–4567, 2003.

VELU, S. et al. New Hydrotalcite-like Anionic Clays Containing Zr<sup>4+</sup> in the Layers : Synthesis and Physicochemical Properties. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 10, n. 17, p. 3451–3458, 1998.

VELU, S. et al. Synthesis of New Sn-Incorporated Layered Double Hydroxides and Their Thermal Evolution to Mixed Oxides. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 11, p. 2163–2172, 1999.

VELU, S. et al. Effect of Sn Incorporation on the Thermal Transformation and Reducibility of M ( II ) Al-Layered Double Hydroxides [ M ( II ) ) Ni or Co ]. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 12, p. 719–730, 2000.

VIEIRA, A. de C. **Síntese, Caracterização e Aplicação de Hidróxidos Duplos Lamelares**. 2009. Universidade Federal de Ouro Preto, [s. l.], 2009. Disponível em: <[http://www.repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/3345/1/DISSERTAÇÃO\\_SínteseCaracterizaçãoAplicação.pdf](http://www.repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/3345/1/DISSERTAÇÃO_SínteseCaracterizaçãoAplicação.pdf)>

VIEIRA, E. F. S. et al. Obtenção e caracterização de matriz apropriada para sistemas de liberação prolongada-estudos de liberação dos herbicidas atrazina e diuron. **Quimica Nova**, [s. l.], v. 37, n. 3, p. 398–403, 2014.

WANG, B. et al. Progress in drying technology for nanomaterials. **Drying Technology**, [s. l.], v. 23, n. 1–2, p. 7–32, 2005.

WANG, B. H.; YU, C. Y.; WANG, X. Z. Supercritical Drying for Nanometer Porous Materials. In: PROCEEDINGS OF THE EIGHTH NATIONAL DRYING SYMPOSIUM 2002, Harbin. **Anais...** Harbin

WANG, C. Y.; SINGH, R. P. Use of variable equilibrium moisture content in modeling rice drying. **Transactions of American Society of Agricultural Engineers**, [s. l.], v. 11, n. 6, p. 668–672, 1978.

WANG, D. et al. Selenium doped Ni – Ti layered double hydroxide ( Ni – Ti LDH ) films with selective inhibition effect to cancer cells and bacteria. **RSC Advances**, [s. l.], v. 5, p. 106848–106859, 2015.

- WANG, H. et al. Defluoridation of drinking water by Mg/Al hydrotalcite-like compounds and their calcined products. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 35, n. 1–2, p. 59–66, 2007.
- WANG, Q. et al. Polypropylene/layered double hydroxide nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 22, p. 19113–19121, 2012.
- WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical Methods in Fine Particle Technology**. 1st. ed. Norcross: Micromeritics Instruments Corp., 1997.
- WEI, J. D. et al. Hydrophobic SiO<sub>2</sub> aerogel dried at sub-critical condition. **Journal of Inorganic Materials**, [s. l.], v. 16, n. 3, p. 545–549, 2001.
- YALDIZ, O.; ERTEKIN, C.; UZUN, H. I. Mathematical modeling of thin layer solar drying of sultana grapes. **Energy**, [s. l.], v. 26, n. 5, p. 457–465, 2001.
- 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**, [s. l.], v. 57, n. 15, p. 2945–2953, 2002.
- YUCCA, M. **Yucca Mountain nuclear repository project**. 2011. Disponível em: <<http://www.yuccamountain.org>>.
- YUN, S. K.; PINNAVAIA, T. J. Water Content and Particle Texture of Synthetic Hydrotalcite-like Layered Double Hydroxides. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 7, n. 2, p. 348–354, 1995.
- YUN, S. K.; PINNAVAIA, T. J. Layered Double Hydroxides Intercalated by Polyoxometalate Anions with Keggin ( $\alpha$ -H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>6-), Dawson ( $\alpha$ -P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub>6-), and Finke (Co<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>)<sub>2</sub>10-) Structures. **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 35, p. 6853–6860, 1996. a.
- YUN, S. K.; PINNAVAIA, T. J. Layered Double Hydroxides Intercalated by Polyoxometalate Anions with Keggin ( $\alpha$ -H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>6-), Dawson ( $\alpha$ -P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub>6-), and Finke (Co<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>)<sub>2</sub>10-) Structures. **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 35, n. 23, p. 6853–6860, 1996. b.
- ZARBIN, A. J. G. Química De (Nano)Materiais. **Química Nova**, [s. l.], v. 30, n. 6, p. 1469–1479, 2007.
- ZHANG, H. H. et al. Preparation of nanocrystalline CeO<sub>2</sub> by sol–gel method. **Fine Chemical Intermediates**, [s. l.], v. 32, n. 5, p. 30–31, 2002.
- ZHANG, M. et al. Phosphate removal ability of biochar/MgAl-LDH ultra-fine composites prepared by liquid-phase deposition. **Chemosphere**, [s. l.], v. 92, n. 8, p. 1042–1047, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.02.050>>
- ZHANG, M.; YANG, J.; YANG, X. J. XRD research on nanometer TiO<sub>2</sub> prepared by stearic

acid gel method. **Missiles Space Vehicles**, [s. l.], v. 4, p. 51–53, 2001.

ZHANG, W. et al. Effect of different drying methods on the morphology and particle size of magnesium oxide nanoparticles. In: INTERNATIONAL WORKSHOP AND SYMPOSIUM ON INDUSTRIAL DRYING 2004, Mumbai. **Anais...** Mumbai

ZHAO, Y. et al. Preparation of layered double-hydroxide nanomaterials with a uniform crystallite size using a new method involving separate nucleation and aging steps. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 14, n. 10, p. 4286–4291, 2002.

ZÜMREOGLU-KARAN, B.; AY, A. N. Layered double hydroxides - Multifunctional nanomaterials. **Chemical Papers**, [s. l.], v. 66, n. 1, p. 1–10, 2012.