

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

**INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE SECAGEM NAS CARACTERÍSTICAS
FÍSICO-QUÍMICAS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES E SUA
UTILIZAÇÃO COMO MATERIAL ADSORVENTE**

Luiz Daniel da Silva Neto

São Carlos - SP

2024

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

**INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE SECAGEM NAS CARACTERÍSTICAS
FÍSICO-QUÍMICAS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES E SUA
UTILIZAÇÃO COMO MATERIAL ADSORVENTE**

Luiz Daniel da Silva Neto

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. José Teixeira Freire

Coorientador: Prof. Dr. Lucas Meili

São Carlos - SP

2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Luiz Daniel da Silva Neto, realizada em 04/03/2024.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Jose Teixeira Freire (UFSCar)

Profa. Dra. Maria do Carmo Ferreira (UFSCar)

Prof. Dr. Marcos Antônio de Souza Barrozo (UFU)

Prof. Dr. Wanderley Pereira Oliveira (USP)

Prof. Dr. Hugo Perazzini (UNIFEI)

Dedico este trabalho à Luiz Daniel, “Seu
Luizinho” (in memoriam).

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 por me ajudar a criar e ser coadjuvante de As Crônicas do Quase-Balbino.

Aos meus familiares pelos momentos felizes.

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, Edilton, 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, Eduardo, Laira, Lucas e, em especial, ao Nicholas Canabarro e Chayene Anchieta, e aos amigos de São Carlos, Lorena, Marina, Taya e outros pela amizade, ajuda e momentos de descontração do dia a dia.

Ao professor Dr. Lucas Meili pelas conversas e orientação nesse trabalho.

Ao professor Dr. 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.

A busca de nós mesmos no cosmos

“Equipado com seus cinco sentidos, o homem explora o universo ao seu redor e dá à aventura o nome de ciência.”

Edwin P. Hubble, 1948.

RESUMO

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) são materiais naturais ou sintéticos nanoestruturados em duas dimensões que apresentam camadas carregadas positivamente com ânions intercalados para equilíbrio de carga e estrutura. Sendo reconhecidos como materiais promissores para diversas aplicações, é essencial uma exploração completa de suas possíveis propriedades atrativas e de seu processo de síntese. Porém, a secagem, etapa necessária do processo, ainda é pouco estudada. Este trabalho teve como objetivo avaliar a influência do método de secagem nas características físico-químicas na síntese de $MgAl-CO_3/HDL$ e avaliar sua utilização como material adsorvente. A síntese de HDL foi realizada pelo método de coprecipitação, mantendo a relação Mg/Al de 2:1, e secos em estufa, liofilizador e atomizador. Os experimentos de secagem em estufa foram realizados nas temperaturas de 60 °C, 70 °C, 80 °C e 90 °C. Para a secagem por liofilização, as amostras foram congeladas a uma temperatura de -50 °C e secas nas temperaturas de 30 °C, 40 °C e 50 °C. Nos experimentos para a secagem por atomização foram avaliados a temperatura de secagem e concentração da pasta de alimentação, além de discutir uma abordagem estatística para obtenção do coeficiente volumétrico de transferência de calor através de um planejamento experimental. Os resultados obtidos para cinética e taxa de secagem, difusividade efetiva e número de Biot indicam que as condições externas controlam a secagem do HDL. Microesferas de $MgAl-CO_3/HDL$ foram obtidos por atomização em todas as condições estudadas, apresentando com superfície lisa e sem buracos. Os resultados de DRX mostraram que as mudanças no processo de secagem produziram HDLs com variação nos espaçamentos basais, no parâmetro c de rede e no tamanho médio dos cristalitos. O MEV apresentou morfologia diferentes para os HDL obtidos, com os HDLs secos em estufa apresentando formas distintas, mais bem definidas e anguladas de tamanho variados, os liofilizados apresentando superfície rugosa e não homogênea, e o atomizados em formato esférico, apresentando diferença no tamanho das microesferas com o parâmetro de secagem. Foram realizados testes preliminares de adsorção e o HDL foi eficiente na remoção de alguns poluentes. Diante dos resultados obtidos, os materiais produzidos apresentaram diferenças físico-químicas e estruturais com a variação na etapa de secagem, influenciando diretamente no processo de adsorção.

Palavras-Chave: Liofilização; Secagem por Atomização; Transferência de Calor; Material Lamelar; Nanoargilas; Adsorção.

ABSTRACT

Layered Double Hydroxides (LDH) are natural or synthetic materials nanostructured in two dimensions that feature positively charged layers with interspersed anions to balance charge and structure. Being recognized as promising materials for various applications, a complete exploration of their possible attractive properties and their synthesis process is essential. However, drying, a necessary step in the process, is still little studied. This work aimed to evaluate the influence of the drying method on the physicochemical characteristics in the synthesis of MgAl-CO₃/LDH and its use as an adsorbent material. LDH synthesis was carried out using the coprecipitation method, maintaining a Mg/Al ratio of 2:1, and dried in an oven, freeze dryer and atomizer. The oven drying experiments were carried out at temperatures of 60 °C, 70 °C, 80 °C and 90 °C. For freeze-drying, the samples were frozen at a temperature of -50 °C and dried at temperatures of 30 °C, 40 °C, and 50 °C. The experiments for spray drying evaluated the drying temperature and concentration of the feed paste, in addition to discussing a statistical approach to obtain the volumetric heat transfer coefficient through an experimental design. The results obtained for drying kinetics and rate, effective diffusivity and Biot number indicate that external conditions control LDH drying. MgAl-CO₃/LDH microspheres were obtained by atomization in all conditions studied, presenting a smooth surface and no holes. XRD results showed that changes in the drying process produced LDHs with variation in basal spacing, lattice parameter *c* and average crystallite size. The FTIR analysis presented the three characteristic types of chemical bonds in LDH, identifying the functional groups and the intercalated anion. The SEM showed different morphologies for the HDL obtained, with the oven-dried HDLs presenting distinct, defined and angled shapes of varying sizes, the freeze-dried ones presenting a rough and inhomogeneous surface, and the atomized ones in a spherical format, showing a difference in the size of the microspheres with the drying parameter. Preliminary adsorption tests were carried out, and LDH efficiently removed some pollutants. Given the results obtained, the materials produced showed physical-chemical and structural differences with the variation in the drying stage, directly influencing the adsorption process.

Keywords: Freeze drying; Spray Drying; Heat transfer; Layered Material; Nanoclays; Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Fluxograma representativo da divisão dos capítulos da tese.	4
Figura 2.1 – Estrutura esquemática da Brucita [Mg(OH) ₂].	6
Figura 2.2 – Esquema estrutural dos hidróxidos duplo lamelares.	6
Figura 2.3 – Evolução termal da estrutura do MgAl-CO ₃ /HDL no processo de calcinação.	11
Figura 2.4 – Representação esquemática simplificada do “efeito memória”.	12
Figura 2.5 – Curva de taxa de secagem típica em condições constantes; taxa de secagem em função da umidade.	13
Figura 2.6 – Diagrama de fases da água e representação do processo de liofilização.	19
Figura 2.7 – Esboço do processo de liofilização.	19
Figura 2.8 – Curva típica de temperatura em função do tempo para o processo de congelamento.	20
Figura 2.9 – Esquema de transferência de calor e massa durante a liofilização. Transferência de calor por: a) condução; b) radiação.	23
Figura 2.10 – Diagrama esquemático do processo de <i>spray drying</i> e fatores que afetam a qualidade do produto.	28
Figura 2.11 – Curva característica de cinética de secagem por atomização.	29
Figura 2.12 – Encolhimento/formação das gotículas atomizadas	29
Figura 2.13 – Estrutura molecular do violeta cristal.	33
Figura 2.14 – Modelo dinâmico para um sistema de adsorção líquido – sólido.	35
Figura 2.15 – Isotermas de adsorção.	40
Figura 3.1 – Esquema do processo de síntese de HDL.	45
Figura 3.2 – Porta amostras para o processo de secagem.	45
Figura 3.3 – Cinética de secagem para o HDL seco em estufa.	49
Figura 3.4 – Taxa de secagem em função da umidade adimensional para o HDL seco em estufa.	50
Figura 3.5 – Evolução da secagem de HDL em estufa nas temperaturas de 60 °C e 90 °C. Para $t = 60$ min, MR 60 °C = 0,77 e 90 °C = 0,65; para $t = 120$ min, MR 60 °C = 0,57 e 90 °C = 0,34; para $t = 180$ min, MR 60 °C = 0,39 e 90 °C = 0,11; para $t = 240$ min, MR 60 °C = 0,23 e 90 °C = 0,03.	51
Figura 3.6 – Dados da cinética de secagem para os HDLs secos à 60 °C e 90 °C e os dados preditos pelo modelo difusivo.	53

Figura 3.7 – Difusividade efetiva e R_2 em função do número de Bim para as temperaturas de 60 °C e 90 °C.....	55
Figura 3.8 – Dados da cinética de secagem para os HDLs secos à 60 °C e 90 °C e os dados preditos pelo modelo difusivo de um e dois parâmetros, com número de Bim de 0,01.	56
Figura 3.9 – Dados da cinética de secagem em estufa para os HDLs e os dados preditos pelas equações semiempíricas que apresentaram melhor ajuste.....	58
Figura 3.10 – Correlação do tipo Arrhenius entre o logaritmo do coeficiente de difusividade efetiva em função da temperatura para o material seco na estufa.	59
Figura 4.1 – Desenho esquemático do sistema de liofilização.	61
Figura 4.2 – Adaptação da câmara de secagem do liofilizador para aquisição de dados on-line e controle da temperatura de aquecimento realizado por Dal-Bó (2021).....	62
Figura 4.3 – Temperatura de congelamento do HDL em função do tempo. Estágio 1 – Resfriamento; estágio II – congelamento; estágio III - solidificação.....	64
Figura 4.4 – Cinética de secagem para o HDL seco no liofilizador.....	66
Figura 4.5 – Taxa de secagem em função da umidade adimensional para o HDL seco no liofilizador.	67
Figura 4.6 – HDLs secos em estufa, após todo o processo de secagem, e no liofilizador, após 24 h de secagem.....	68
Figura 4.7 – Dados da cinética de secagem no liofilizador para os HDLs e os dados preditos pelas equações semiempíricas que apresentaram melhor ajuste.	72
Figura 4.8 – Correlação do tipo Arrhenius entre o logaritmo do coeficiente de difusividade efetiva em função da temperatura para o material no liofilizador.....	74
Figura 5.1 – Desenho esquemático da unidade experimental. (1) bico pneumático; (2) aquecedor elétrico; (3) câmara de secagem; (4) ciclone e coletor; (5) aspirador para geração de fluxo...77	77
Figura 5.2 – Efeito da temperatura do ar de entrada e da concentração da pasta de alimentação no coeficiente volumétrico de transferência de calor: (a) Superfície de resposta; (b) gráfico de Pareto.	83
Figura 5.3 – Coeficiente volumétrico de transferência de calor em função da temperatura e da concentração da pasta de alimentação.	84
Figura 6.1 – Padrões de difração de raios X dos HDLs produzidos por secagem em estufa, liofilização e atomização.	91
Figura 6.2 – Difratoograma do plano (003) dos HDLs seco em estufa.....	93
Figura 6.3 – Difratoograma do plano (003) dos HDLs liofilizados e seco em estufa.	95

Figura 6.4 – Variação do espaçamento basal em função da temperatura de entrada do ar de secagem e da concentração da pasta de alimentação.....	97
Figura 6.5 – Variação do espaçamento basal em função da temperatura de entrada do ar de secagem e da concentração da pasta de alimentação para a secagem por atomização.....	98
Figura 6.6 – Espectro da região de infravermelho do hidróxido duplo lamelar.....	100
Figura 6.7 – Ilustração para modos normais de vibração. Os vetores de deslocamento estão representados por setas. a) v_1 , estiramento simétrico não regenerado; b) v_2 , deformação angular fora do plano; c) v_{4a} , deformação angular no plano (duplamente degenerado); d) v_{4b} , deformação angular no plano (duplamente degenerado); e) v_{3a} , estiramento assimétrico (duplamente degenerado); f) v_{3b} , estiramento assimétrico (duplamente degenerado).....	102
Figura 6.8 – Desenho esquemático do HDL-CO ₃ indicando as principais bandas de acordo com a sua respectiva atribuição dos modos de vibração: (a) carbonato monodentado, (b) carbonato bidentado e (c) carbonato de ponte bidentada interagindo com grupos hidroxila na lamela tipo brucita na hidrotalcita sintetizada.....	102
Figura 6.9 – Isotermas de adsorção/dessorção dos HDLs obtidos por meio da secagem em estufa (E90), liofilização (L50) e secagem por atomização (S03).....	103
Figura 6.10 – Imagens representativas da microscopia eletrônica de varredura dos HDLs secos em estufa. E60 = Temperatura de 60 °C, E50 = Temperatura de 50 °C, E60 = Temperatura de 60 °C e E90 = Temperatura de 90 °C.....	105
Figura 6.11 – Imagens representativas da microscopia eletrônica de varredura dos HDLs liofilizados. L30 = Temperatura de 30°C, L40 = Temperatura de 40 °C e L50 = Temperatura de 50 °C.....	105
Figura 6.12 – Imagens representativas da microscopia eletrônica de varredura dos HDLs atomizados obtidos com as diferentes condições de secagem. S01 (175 °C / 3 %), S02 (175 °C / 9 %), S03 (205 °C / 3 %) e S04 (205 °C / 9 %).	106
Figura 7.1 – Porcentagem de remoção dos corantes azul de metileno, verde malaquita, alaranjado de metila, safranina, vermelho congo e fucsina básica.....	113
Figura 7.2 – Porcentagem de remoção e capacidade adsortiva do violeta cristal para os HDLs secos em estufa.....	115
Figura 7.3 – Porcentagem de remoção e capacidade adsortiva do violeta cristal para os HDLs secos por liofilização.....	115
Figura 7.4 – Porcentagem de remoção e capacidade adsortiva do violeta cristal para os HDLs secos por atomização.....	116

Figura 7.5 – Porcentagem de remoção e capacidade adsorvente para o teste de dosagem de adsorvente do VC nos adsorventes E90 e L50.	118
Figura 7.6 – Influência do pH na remoção de VC nos adsorventes E90, L50 e S03.	119
Figura 7.7 – Dados experimentais da cinética de adsorção do VC nos adsorventes E90, L50 e S03 ajustados aos modelos cinéticos de PPO, PSO e Elovich.	120
Figura 7.8 – Dados experimentais da cinética de adsorção do VC ajustados aos modelos cinéticos de difusão intrapartícula e Boyd. (a) Adsorvente E90; (b) Adsorvente L50; (c) Adsorvente S03; (d) Modelo de Boyd.	123
Figura 7.9 – Isoterma de adsorção do VC nos adsorventes E90, L50 e S03 ajustados ao modelo de Freundlich. (a) Temperatura de 30 °C; (b) Temperatura de 45 °C; (c) Temperatura de 60 °C.	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Combinação de cátions que produzem HDL.	7
Tabela 2.2 – Razão Mg/Al, área superficial/BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), d_{003} (Å), tamanho do cristal (nm) e deformação dos HDLs sintetizados.	25
Tabela 2.3 – Informações sobre o corante violeta cristal.	33
Tabela 2.4 – Principais diferenças entre adsorção física e química.	35
Tabela 3.1 – Equações matemáticas aplicadas à cinética de secagem.	47
Tabela 3.2 – Valores estimados para difusividade efetiva para o modelo difusivo na secagem em estufa.	52
Tabela 3.3 – Valores estimados para difusividade efetiva de acordo com o respectivo <i>Bim</i> na secagem em estufa.	54
Tabela 3.4 – Parâmetros estatísticos da qualidade do ajuste das equações matemáticas em cada ensaio experimental para secagem em estufa.	57
Tabela 3.5 – Resultados obtidos para ajuste de parâmetros das equações utilizadas para secagem em estufa.	58
Tabela 3.6 – Energia de ativação para secagem em estufa.	59
Tabela 4.1 – Desvio padrão médio para o adimensional de umidade e taxa de secagem.	67
Tabela 4.2 – Valores estimados para difusividade efetiva para o modelo difusivo a um parâmetro para secagem no liofilizador.	69
Tabela 4.3 – Valores estimados para difusividade efetiva de acordo com o respectivo <i>Bim</i> para secagem no liofilizador.	70
Tabela 4.4 – Parâmetros estatísticos dos ajustes das equações matemáticas em cada ensaio experimental para secagem no liofilizador.	71
Tabela 4.5 – Resultados obtidos para ajuste de parâmetros das equações utilizadas para secagem no liofilizador.	72
Tabela 4.6 – Energia de ativação para secagem no liofilizador.	73
Tabela 5.1 – Especificações técnicas do Mini Spray Dryer B-190.	77
Tabela 5.2 – Matriz do planejamento experimental para secagem por atomização.	79
Tabela 5.3 – Resultados experimentais para cálculo do coeficiente volumétrico de transferência de calor.	82
Tabela 5.4 – ANOVA para o modelo de coeficiente volumétrico de transferência de calor. ...	85
Tabela 6.1 – Codificação dos HDLs produzidos e suas respectivas condições de secagem. ...	87

Tabela 6.2 – Espaçamento basal e parâmetro de rede dos HDLs.....	92
Tabela 6.3 – Tamanho médio dos cristalitos dos HDLs obtidos para a secagem em estufa, liofilizador e atomizador.....	97
Tabela 7.1 – Adsorvatos e seus respectivos volumes, comprimento de onda e concentrações utilizados.....	110
Tabela 7.2 – Porcentagem de remoção dos adsorvatos utilizados no teste de seletividade. ..	112
Tabela 7.3 – Porcentagem de remoção e capacidade adsortiva de violeta cristal em todas as amostras de HDLs sintetizados.	114
Tabela 7.4 – Parâmetros dos modelos cinéticos para os modelos PPO, PSO e Elovich.	121
Tabela 7.5 – Parâmetros cinéticos para o modelo de difusão intrapartícula.	122
Tabela 7.6 – Parâmetros dos modelos de equilíbrio Langmuir, Freundlich e Liu.	126
Tabela 7.7 – Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de VC nos adsorventes E90, L50 e S03. ΔG° e ΔH° em kJ mol^{-1} ; ΔS° em $(\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1})$;	128
Tabela 7.8 – Modelo cinético, modelo isotérmico e parâmetros termodinâmicos de outros adsorventes na remoção de violeta cristal.	130

NOMENCLATURA

a	Parâmetro de rede [Å]
A^{n-}	Ânion intercalado n -valente [-]
α_E	Taxa inicial de adsorção [$\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$]
α_R	Constante da isoterma de Redlich–Peterson [L mg^{-1}]
Bi_m	Número adimensional de Biot [-]
β	Expoente do modelo de Redlich–Peterson [-]
β_0	Parâmetro empírico [-]
β_e	Alargamento da deformação [°]
β_E	Extensão da cobertura da superfície de energia de ativação para a dessorção [g mg^{-1}]
β_i	Parâmetro empírico [-]
β_L	Largura à meia altura de reflexão no difratograma [°]
β_{ii}	Parâmetro empírico [-]
β_{ij}	Parâmetro empírico [-]
c	Parâmetro de rede [Å]
C	Concentração de HDL na pasta de alimentação [%]
C_o	Concentração inicial da solução [mg L^{-1}]
C_e	Concentração da espécie analítica no equilíbrio [mg L^{-1}]
C_I	Constante relacionada com a resistência à difusão [mg g^{-1}]
C_p	Constante proporcional [-]
C_{pa}	Calor específico da água [$\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$]
C_{pv}	Calor específico do vapor d'água [$\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$]
$C_{p,ar}$	Calor específico do ar [$\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$]
C_{p2}	Calor específico do pó seco por atomização [$\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$]
C_t	Concentração do soluto em fase líquida [mg L^{-1}]
$d_{(hkl)}$	Espaçamento basal correspondentes aos Índices de Miller - [Å]
D_0	Fator pré-exponencial equivalente à difusividade em alta temperatura [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
D_{eff}	Coeficiente de difusão efetiva - [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
D_{HW}	Tamanho da partícula pelo método de Halder-Wagner - [nm]
D_s	Tamanho da partícula pelo método de Scherrer - [nm]

D_{WH}	Tamanho da partícula pelo método de Williamson-Hall - [nm]
E_a	Energia de ativação - [kJ mol ⁻¹]
ε_{HW}	Microdeformação determinados pelo método de Halder-Wagner - [-]
ε_{WH}	Microdeformação determinados pelo método de Williamson-Hall - [-]
ΔG°	Energia livre de Gibbs - [kJ mol ⁻¹]
G_{p1}	Vazão mássica de entrada do produto - [kg h ⁻¹]
G_{p2}	Vazão mássica de saída do produto - [kg h ⁻¹]
HR	Umidade relativa - [%]
ΔH°	Entalpia - [kJ mol ⁻¹]
h_V	Coefficiente volumétrico de transferência de calor - [kW m ⁻³ K ⁻¹]
ΔH_{vap}	Entalpia de vaporização da água [kJ Kg ⁻¹]
K	Fator de forma [-]
k_1	Constante cinética de pseudo-primeira ordem [min ⁻¹]
k_2	Constante cinética de pseudo-segunda ordem [g mg ⁻¹ min ⁻¹]
k_d	Constante cinética difusão intrapartícula [mg g ⁻¹ min ^{-0,5}]
K_{eq}	Constante de cinética da adsorção [-]
K_F	Constante cinética de Freundlich [L g ⁻¹]
K_L	Constante cinética de Langmuir [L mg ⁻¹]
K_{LF}	Constante cinética de Liu [L mol ⁻¹]
K_R	Constante cinética de Redlich–Peterson [L mg ⁻¹]
K_S	Constante cinética de Sips [L mg ⁻¹]
L	Espessura do material [m]
λ	Calor latente de vaporização da água [kJ kg ⁻¹]
λ_n	Autovalores de Cranck [-]
λ_S	Comprimento de onda do raio X [kV]
M	Massa do adsorvente [g]
m	Massa da amostra [g]
MR	Umidade adimensional [-]
MR_{exp}	Umidade adimensional experimental [-]
$MR_{pre,i}$	Umidade adimensional predito pelo modelo [-]
$\overline{MR}_{exp,i}$	Valor médio da umidade adimensional experimental [-]
M^{II}	Cátion metálico divalente [-]

M^{III}	Cátion metálico trivalente [-]
n	Constante adimensional de Freundlich [-]
n_S	Constante exponencial de Sips [-]
n_{LF}	Constante exponencial de Liu [-]
N	Número de experimentos [-]
n_r	Ordem de reflexão [°]
θ	Ângulo de Bragg [°]
θ_L	Taxa de resfriamento do material [°C s ⁻¹]
P	Pressão capilar [mmHg]
P_S	Pressão de saturação de vapor [mmHg]
P_0	Pressão atmosférica [mmHg]
Q	Calor trocado [kJ h ⁻¹]
$Q_{aquecimento}$	Quantidade de calor necessária para aquecer o produto [kJ h ⁻¹]
q_e	Quantidade da espécie analítica adsorvida no equilíbrio [mg g ⁻¹]
Q_{evp}	Calor necessária para a evaporação da água [kJ h ⁻¹]
$q_{max,L}$	Quantidade máxima de adsorção do modelo de Langmuir [mg g ⁻¹]
$q_{máx,S}$	Quantidade máxima de adsorção do modelo de Sips [mg g ⁻¹]
$q_{max,LF}$	Quantidade máxima de adsorção do modelo de Liu [mol kg ⁻¹]
q_t	Quantidade de soluto adsorvido no material sólido no tempo t [mg g ⁻¹]
R	Constante dos gases [J mol K ⁻¹]
r_c	Raio de curvatura no contato do líquido – vapor [°]
R^2	Coefficiente de Determinação [-]
ρ_{HDL}	Densidade da concentração de HDL [g cm ⁻³]
ΔS°	Entropia [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
σ	Tensão superficial da interface líquido – vapor [-]
T	Temperatura [K]
t	Tempo [min]
T_a	Temperatura ambiente [°C]
T_{ent}	Temperatura de entrada do ar no atomizador [°C]
T_f	Temperatura final do material congelado [°C]
T_i	Temperatura inicial do material [°C]
T_{p1}	Temperatura de entrada do produto [°C]

T_{p2}	Temperatura de saída do produto [°C]
$T_{saída}$	Temperatura de saída da câmara de secagem do secador [°C]
T_w	Temperatura de bulbo úmido [°C]
ΔT_{log}	Média logarítmica entre T_{ent} e $T_{saída}$ câmara de secagem [-]
V	Volume da amostra [L]
v_1	Estiramento simétrico não regenerado [-]
v_2	Deformação angular fora do plano [-]
v_{3a}	Estiramento assimétrico (duplamente degenerado) [-]
v_{3b}	Estiramento assimétrico (duplamente degenerado) [-]
v_{4a}	Deformação angular no plano (duplamente degenerado) [-]
v_{4b}	Deformação angular no plano (duplamente degenerado) [-]
V_A	Volume da câmara de secagem do <i>spray dryer</i> [m ³]
W	Quantidade de água evaporada [kg h ⁻¹]
w_{p1}	Umidade em base úmida [-]
w_{p2}	Umidade em base seca [-]
x	Razão $M^{III} / (M^{III} + M^{II})$ [-]
$X(t)$	Umidade no tempo t [%]
X_0	Umidade inicial [%]
x^2	<i>Chi-quadrado</i> [-]
X_a	Umidade do ar ambiente [%]
X_e	Umidade de equilíbrio [-]
X_i	Umidade no instante inicial ($t = 0$) [-]
x_i	Variáveis independentes não codificadas [-]
x_j	Variáveis independentes não codificadas [-]
X_{ent}	Umidade do ar de entrada [%]
X_{eq}	Umidade de equilíbrio dinâmica [-]
X_{t+dt}	Umidade no tempo $t + dt$ [%]
z	Estado de hidratação do HDL [-]
a	Parâmetro de rede - [Å]

Abreviações

ANOVA	<i>Analysis of Variance</i>
BET	Brunauer, Emmett e Teller
DEMa	Departamento de Engenharia de Materiais
DRX	Difração de Raios X
DRXS	Difração de raio X Síncrotron
DTG	Derivada da Análise Termogravimétrica
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i>
HDL	Hidróxido Duplo Lamelar
JCPDS	<i>Joint Commitee on Powder Diffraction Standards</i>
LCE	Laboratório de Caracterização Estrutural
LCMMat	Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PPO	Pseudo-Primeira Ordem
PSO	Pseudo-Segunda Ordem
<i>REQM</i>	Raiz do Erro Quadrático Médio
SDS	<i>sodium dodecyl sulfate</i>
TG	Análise Termogravimétrica
UFAL	Universidade Federal de Alagoas
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
VC	Violeta Cristal

SUMÁRIO

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO	1
Capítulo 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
2.1. Hidróxido Duplo Lamelar	5
2.1.1. Estrutura	5
2.1.2. Síntese	8
2.1.3. Propriedades e características dos Hidróxidos Duplos Lamelares	9
2.2. Secagem	12
2.2.1. Secagem de Hidróxidos Duplos Lamelares	17
2.2.1.1. Secagem em Estufa	17
2.2.1.2. Liofilização	18
2.2.1.3. Secagem por Atomização	27
2.3. Adsorção	32
2.3.1. Cinética de Adsorção	36
2.3.2. Isotermas de Adsorção	39
2.3.3. Parâmetros Termodinâmicos	42
Capítulo 3 – SECAGEM EM ESTUFA	44
3.1. Introdução	44
3.2. Metodologia Experimental	44
3.2.1. Cinética e Taxa de Secagem	46
3.2.2. Difusividade efetiva e energia de ativação	47
3.3. Resultados	48
3.3.1. Cinética de Secagem na Estufa	48
3.3.2. Taxa de Secagem na Estufa	49
3.3.3. Difusividade Efetiva	51
3.3.4. Energia de Ativação	59
3.4. Considerações Finais	60
Capítulo 4 – LIOFILIZAÇÃO	61
4.1. Introdução	61
4.2. Metodologia Experimental	61
4.2.1. Unidade Experimental	61

4.2.2.	Sistema de Aquisição de Dados	63
4.2.3.	Cinética de Congelamento	63
4.2.4.	Processo de secagem	63
4.3.	Resultados	64
4.3.1.	Cinética de Congelamento	64
4.3.2.	Cinética de secagem no Liofilizador	65
4.3.3.	Taxa de Secagem	66
4.3.4.	Difusividade Efetiva	68
4.3.5.	Energia de Ativação	73
4.4.	Considerações Finais.....	74
Capítulo 5 – SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO		76
5.1.	Introdução.....	76
5.2.	Metodologia Experimental	76
5.2.1.	Densidade Aparente	76
5.2.2.	Unidade Experimental	77
5.2.3.	Processo de secagem.....	78
5.2.4.	Cálculo do Coeficiente Volumétrico de Transferência de Calor (hV)	79
5.3.	Resultados	81
5.4.	Conclusões Parciais.....	86
Capítulo 6 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA		87
6.1.	Introdução.....	87
6.2.	Metodologia Experimental	88
6.2.1.	Difração de Raio X	88
6.2.2.	Espectroscopia na região do Infravermelho (FT-IR).....	90
6.2.3.	Fisissorção de Nitrogênio	90
6.2.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	91
6.3.	Resultados	91
6.3.1.	Difração de Raio X	91
6.3.2.	Espectroscopia na região do Infravermelho (FT-IR).....	99
6.3.3.	Fisissorção de Nitrogênio – B.E.T.....	103
6.3.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	104
6.4.	Considerações Finais.....	108

Capítulo 7 – ADSORÇÃO	109
7.1. Introdução	109
7.2. Metodologia Experimental	109
7.2.1. Preparo dos Adsorvatos e Ensaio de Adsorção – Seletividade	109
7.2.2. Ensaio de Adsorção – Afinidade, Teste de Dosagem de Adsorvente e pH	109
7.2.3. Cinética de Adsorção	111
7.2.4. Isotermas de Adsorção	111
7.2.5. Parâmetros Termodinâmicos	112
7.3. Resultados	112
7.3.1. Teste de Seletividade	112
7.3.2. Teste de Afinidade	114
7.3.3. Teste de Dosagem de Adsorvente	117
7.3.4. Teste de pH	118
7.3.5. Cinética de Adsorção	119
7.3.6. Isotermas de Adsorção	124
7.3.7. Termodinâmica de Adsorção	127
7.4. Considerações Finais	129
Capítulo 8 – CONCLUSÃO	132
Capítulo 9 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	136
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	137

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs), pertencentes a um grupo raro e natural de argilas aniônicas bidimensionais, têm sido amplamente estudados e utilizados em diversos campos e áreas estratégicas. Sua estrutura lamelar, porosidade, área superficial específica e alta capacidade de troca iônica despertam grande interesse por apresentar potenciais utilizações nas áreas de catálise, ciências biomédicas, tecnologia de separação e fotoquímica, como aditivo polimérico, imobilização de enzimas, liberação controlada de pesticidas e fertilizantes, captura e conversão de CO₂, entre outros (ABDELLAOUI et al., 2017; DAZON; TAVIOT-GUÉHO; PRÉVOT, 2023; MALLAKPOUR; HATAMI; HUSSAIN, 2020; YAN et al., 2015).H Vários processos de síntese foram desenvolvidos e se tornaram bastante consolidados, compensando a escassez natural do HDL e permitindo ampla gama de possibilidades, composição química e propriedades estruturais deste material. Dentre os métodos de síntese, a coprecipitação é o mais utilizado e baseia-se na adição de uma solução contendo cátions metálicos divalentes e trivalentes a uma solução de hidróxido com o ânion a ser intercalado. A secagem, etapa necessária do processo, ainda é pouco estudada (BUKHTIYAROVA, 2019; SILVA NETO et al., 2021). A etapa de secagem influencia diretamente no mecanismo formação da estrutura porosa, na aglomeração de partículas e evaporação de solventes, sendo uma operação complexa e intimamente ligada ao arranjo estrutural do material (DAZON; TAVIOT-GUÉHO; PRÉVOT, 2023; MORIYAMA; SASAKI; HIRAJIMA, 2016).

O método de secagem adequado é selecionado com base em estudos laboratoriais, nas características da matéria-prima e do produto obtido, levando em consideração os mecanismos de alterações estruturais, degradação térmica e encolhimento do material durante o processo. Os mecanismos de transferência de calor e massa podem variar durante a secagem devido à variação da estrutura física, temperatura e umidade no material. Foi observado diminuição do espaçamento basal dos HDLs na secagem em estufa, devido à remoção da água interlamelar proveniente do aumento da temperatura (SILVA NETO et al., 2021). Microesferas de HDL foram fabricadas usando o método de secagem por atomização e foram obtidos aglomerados de forma esférica com superfície lisa, sem furos e rachaduras (JULKLANG; WANGRIYA; GOLMAN, 2017; WANG et al., 2008). HDLs liofilizados exibiram cristais pequenos, com baixo grau de cristalinidade e retiveram mais ânions e água molecular (MORIYAMA; SASAKI; HIRAJIMA, 2016).

A poluição ambiental é um dos temas mais discutidos pelos cientistas em todo o mundo. A grande expansão demográfica e industrial observada nos últimos tempos gerou um aumento das atividades humanas sobre os recursos naturais. Atualmente, praticamente todos os ecossistemas já sofreram alguma influência, direta ou indireta, das ações humanas, resultando na diminuição e perda da biodiversidade. A contaminação de compartimentos ambientais, como água, solo e atmosfera, apresenta graves riscos à saúde humana e ao meio ambiente. A necessidade de prevenir e remediar a contaminação do meio ambiente estimula pesquisas em busca de materiais adequados para uso como adsorventes, barreiras de contenção e estabilizantes, entre outros. A compreensão da complexidade do tratamento de cada agente poluente permite escolher a tecnologia que remediará efetivamente os danos ambientais causados pela introdução, sem tratamento adequado, de altas concentrações de compostos indesejados aos ecossistemas ecológicos (STEIBL; LAFORSCH, 2019; WIEDMANN et al., 2020; WU et al., 2020).

Assim, diversos métodos baseados em processos químicos, físicos e biológicos foram desenvolvidos nos últimos anos e vale ressaltar que cada um tem suas limitações e suas vantagens. A adsorção é um fenômeno de transporte que envolve a transferência de massa entre uma superfície de contato envolvendo um sólido e um fluido, líquido ou gasoso. Em geral, esse processo depende das forças interfaciais entre o meio poroso adsorvente e a espécie que se acumula na interface do material, chamada de adsorvato (ALBATRINI; QIBLAWEY; AL-MARRI, 2022; KARIMI; TAVAKKOLI YARAKI; KARRI, 2019). O campo das técnicas de adsorção já tem sido extensivamente pesquisado, com numerosos estudos focados na análise de parâmetros-chave do processo, determinação de constantes cinéticas e desenvolvimento de modelos de adsorção. Além disso, há uma busca contínua para ajustar os parâmetros operacionais para uma preparação econômica e para alcançar a remoção altamente eficiente de contaminantes específicos. Esses tópicos permanecem na vanguarda da pesquisa, impulsionados pela ampla aplicação e importância dos processos de adsorção (FARIAS et al., 2022; GAMA et al., 2022; MANZAR et al., 2023).

Diante das perspectivas observadas, essa tese teve como objetivo avaliar a influência do processo de secagem nas características físico-químicas dos hidróxidos duplos lamelares sintetizados via método de coprecipitação e sua utilização como material adsorvente em poluentes emergentes. Com isso, os objetivos específicos são: (i) obtenção de HDLs por diferentes técnicas de secagem (estufa, liofilização e atomização) e variação nos parâmetros experimentais; (ii) avaliação dos fenômenos de transferência de calor e massa que ocorrem

durante o processo de secagem; (iii) avaliação da influência da temperatura de entrada do ar de secagem e da concentração da pasta de alimentação no coeficiente volumétrico de transferência de calor na secagem por atomização; (iv) Caracterização estrutural e textural dos materiais após a secagem, avaliando a influência da secagem no material obtidos; (v) estudo da influência do processo de secagem dos HDLs na adsorção de poluentes emergentes, realizando estudos cinéticos e de equilíbrio em banho finito com ajuste de modelos não linearizados; (vi) desenvolver novos materiais para a aplicação em diversas áreas industriais e da ciência.

Para que o objetivo proposto fosse atingido e manter uma sequência lógica para as discussões dos resultados obtidos, este trabalho foi dividido em 9 capítulos.

O Capítulo 2 apresenta a fundamentação teórica utilizada para a tese. São apresentados os hidróxidos duplos lamelares, suas características, propriedades e particularidades. O processo de secagem é brevemente discutido, apresentando os secadores utilizados nesse trabalho (estufa, liofilizador e atomizador) e os aspectos quanto a secagem de materiais inorgânicos e nanomateriais. Por fim, é apresentado a revisão da literatura para a secagem dos HDLs.

O Capítulo 3 apresenta os materiais e métodos utilizados para a secagem do HDL em estufa, apresentando a síntese para o HDL utilizada neste trabalho e discutindo os resultados obtidos da cinética e taxa de secagem, difusividade e energia de ativação.

O Capítulo 4 é referente a secagem por liofilização. A unidade experimental e o sistema de aquisição de dados presentes no Centro de Secagem são apresentados. A curva de congelamento e diferenças entre os HDLs secos em estufa e liofilizados são discutidas.

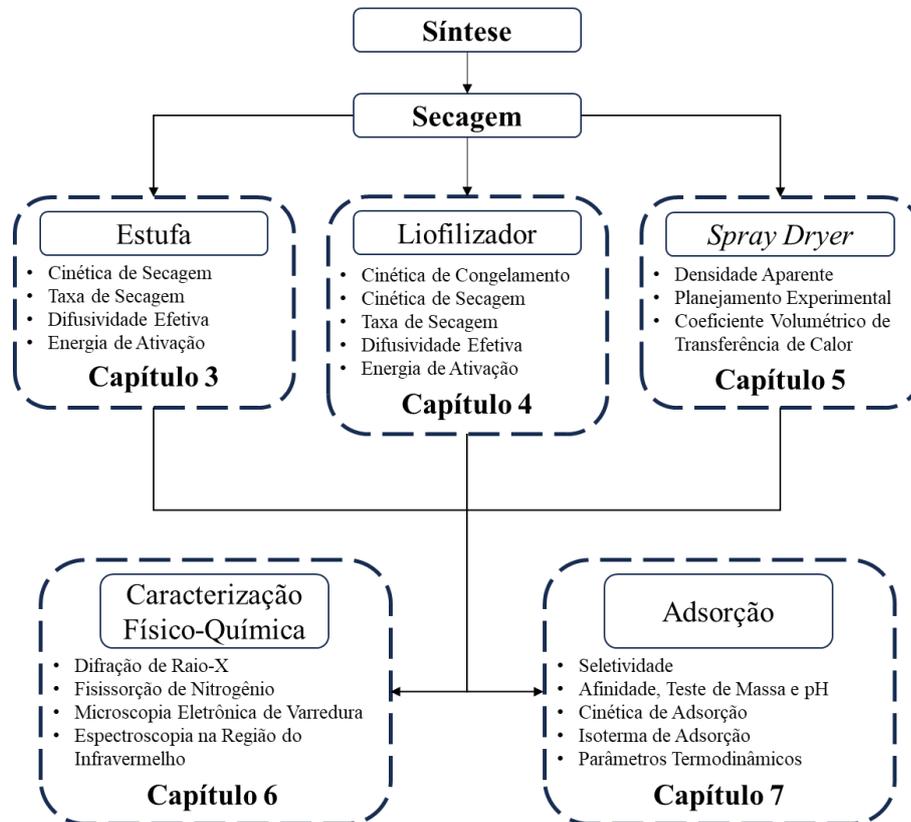
O Capítulo 5 diz respeito à secagem por atomização. Além da obtenção do HDL seco por esse método, esse capítulo apresenta e discute uma abordagem estatística para obtenção do coeficiente volumétrico de transferência de calor para o *Spray Dryer* utilizado.

O Capítulo 6 da tese tem como objetivo apresentar a caracterização dos materiais obtidos pelos diferentes métodos de secagem. Nos resultados é analisada a influência dos métodos estudados na estrutura e morfologia dos HDLs.

O Capítulo 7 apresenta a utilização do HDL material adsorvente. O estudo preliminar de adsorção foi realizado em diferentes poluentes emergentes (17- α -metiltestosterona, ácido salicílico, diclofenaco de sódio, propanolol, paracetamol, amoxicilina, cafeína, azul de metileno, verde malaquita, alaranjado de metila, violeta cristal, safranina, vermelho congo e fucsina básica). A partir disso, o corante Violeta Cristal foi selecionado e utilizado para o estudo de cinética, isoterma e parâmetros termodinâmicos de adsorção.

A Figura 1.1 apresenta um fluxograma com a divisão dos capítulos contendo suas respectivas metodologias, resultados obtidos e discussões.

Figura 1.1 – Fluxograma representativo da divisão dos capítulos da tese.



Fonte: Acervo Pessoal (2024)

Por fim, os Capítulos 8 e 9 apresentam as conclusões para a tese e as sugestões para trabalhos futuros, respectivamente.

Capítulo 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Hidróxido Duplo Lamelar

Os Hidróxidos Duplos Lamelares dispõem de uma grande versatilidade estrutural, química, eletrônica, iônica, óptica e magnética, podendo ser utilizados como pó, na forma granular, dispersos em meio sólido ou em meio líquido (SILVA NETO et al., 2021).

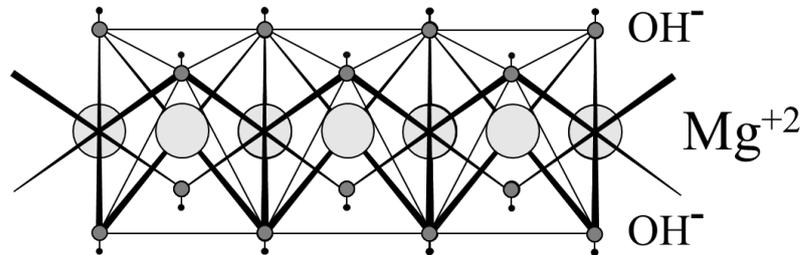
Embora muitos HDLs tenham sido identificados na natureza, essas argilas aniônicas naturais são relativamente raras de serem obtidas devido as suas condições específicas de formação. Diante disso, diversos tipos de HDLs sintéticos começaram a ser preparados em processos em escala laboratorial, piloto e industrial. Com as inúmeras possibilidades de composição, variando os cátions lamelares, ânion intercalado e a quantidade de água na estrutura do composto, essa argila tem sido bastante utilizada. A síntese permite um controle preciso da composição e estrutura do HDL, o que torna esse material importante para diversas aplicações.

2.1.1. Estrutura

De forma geral, os HDLs são materiais formados por camadas de hidróxidos duplos contendo espécies aniônicas entre as lamelas (VACCARI, 1998). Fazem parte da classe de compostos nanoestruturados das argilas aniônicas e sua estrutura se assemelha à lamelas do tipo brucita [$Mg(OH_2)$] carregadas positivamente. As lamelas de brucita (Figura 2.1) são camadas de íons Mg^{2+} coordenadas octaedricamente com ânions de hidroxila em seus vértices, mantendo-se empilhadas por meio de interações fracas de ligações de pontes de hidrogênio, formando lamelas infinitas (GOH; LIM; DONG, 2008). Quando uma fração de íons divalentes M^{2+} da lamela são isomorficamente substituídos por íons trivalentes M^{3+} , gera-se uma lamela carregada positivamente e, dessa forma, moléculas de água e ânions A^n- , inorgânicos ou orgânicos, são intercalados entre as lamelas, promovendo a neutralização de cargas (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; REICHLE, 1986). A Figura 2.2 apresenta o esquema estrutural do HDL comum a todos os hidróxidos duplos lamelares. Os centros dos octaedros lamelares são ocupados pelos cátions di e trivalentes, os vértices são ocupados pelas hidroxilas. O espaçamento basal é definido como a espessura da camada lamelar somada à distância interlamelar. Entre as lamelas são mostrados os ânions interlamelares e as moléculas de água. Esse espaçamento varia de acordo com o tamanho, orientação e força das ligações entre os

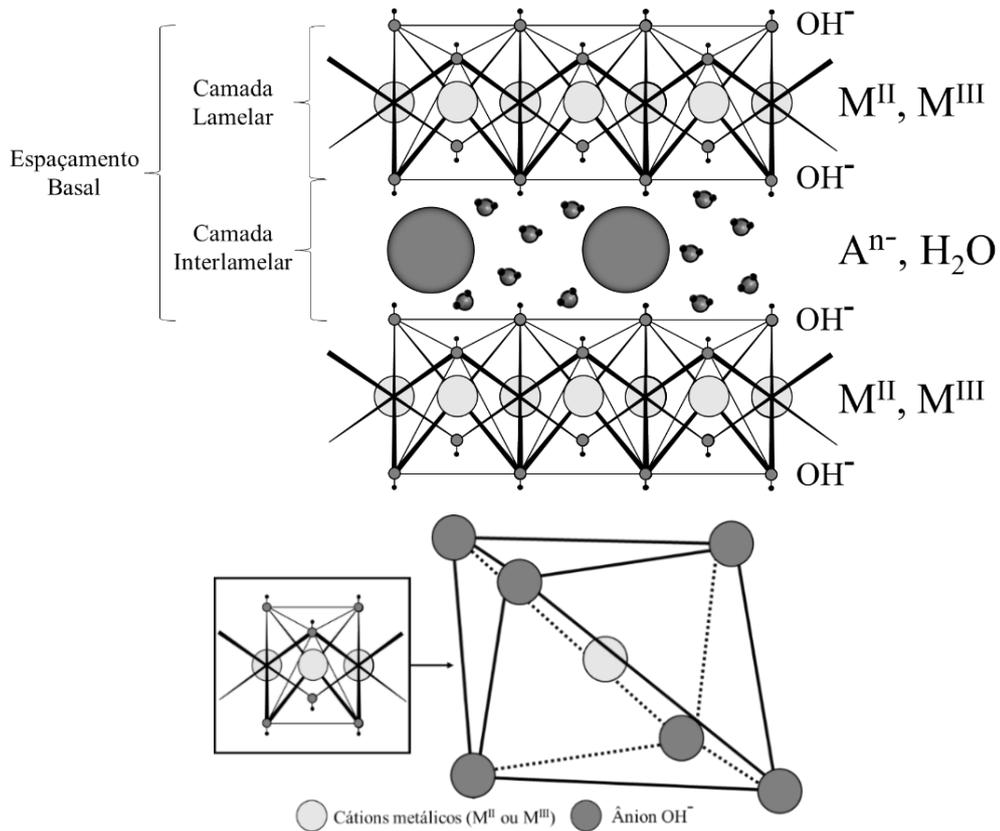
ânions e os grupos hidroxilas da camada lamelar (CREPALDI; VALIM, 1998; SANTOS, 2019; ZÜMREOGLU-KARAN; AY, 2012).

Figura 2.1 – Estrutura esquemática da Brucita [Mg(OH)₂].



Fonte: Silva Neto (2020)

Figura 2.2 – Esquema estrutural dos hidróxidos duplo lamelares.

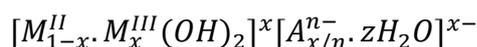


Fonte: Silva Neto (2020)

A capacidade de estabilização da estrutura lamelar do material é proveniente das ligações de hidrogênio fornecidas pela água e pela capacidade de estabilização do ânion intercalado. Cada ânion tem que satisfazer o excesso de cargas positivas em ambas as camadas lamelares. Além disso, é sugerido que a compensação de carga dos HDLs tem muitas das características dos efeitos de ressonância. Assim, além das ligações de pontos de hidrogênios,

essas lamelas também permanecem ligadas por meio das atrações eletrostáticas entre as lamelas carregadas positivamente e os ânions interlamelares (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006).

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 forma geral por meio da fórmula:



em que 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 estado de hidratação do HDL e x representa a razão $M^{3+} / (M^{2+} + M^{3+})$.

Grande variedade de combinações de HDL e métodos de síntese têm sido estudados ao longo dos anos. A síntese contendo mais de dois cátions metálicos também é possível, ampliando ainda mais o leque de possibilidades e aplicações para esse material. Várias sínteses de HDL contendo a utilização de mais de um cátion divalente (ternários ou quaternários) foram reportadas na literatura. A Tabela 2.1 apresenta algumas combinações de cátions que foram exploradas ao longo dos anos.

Tabela 2.1 – Combinação de cátions que produzem HDL.

Cátions	M^{3+}												M^{4+}				M^{6+}	
	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	La	V	Sb	Y	In	Ti	Ce	Zr	Sn	Mo
M^{2+} Mg	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x			x		
Ni	x	x	x	x	x	x		x	x				x	x				
Zn	x	x	x	x		x		x	x				x	x	x		x	
Cu	x	x	x	x				x						x				
Co	x	x	x	x	x	x		x	x	x			x	x		x		x
Mn	x	x	x	x	x		x	x					x					
Fe	x	x																
Ca	x	x	x						x									
Cd	x																	
M^+ Li	x																	

Fonte: Acervo Pessoal (2024)

Além dos ânions inorgânicos comumente utilizados para compensar a carga positiva gerada, outras moléculas carregadas negativamente também foram intercaladas, como

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, 1996), biomoléculas (LEROUX; TAVIOT-GUÉHO, 2005), polímeros (ROLAND-SWANSON; BESSE; LEROUX, 2004; VAYSSE et al., 2003; WANG et al., 2012), drogas aniônicas (KHAN et al., 2001; RIVES; DEL ARCO; MARTÍN, 2013, 2014). Quanto maior a capacidade de estabilização da molécula, mais facilmente o HDL se formará.

2.1.2. Síntese

Ao longo do tempo as argilas aniônicas foram identificadas na natureza como minerais naturais. No entanto, a partir do trabalho de Feitknecht, em 1933, combinações de HDLs começaram a ser preparadas sinteticamente em escala laboratorial, piloto e industrial (CLARK et al., 2019; FEITKNECHT, W ; GERBER, 1942; LI et al., 2016).

O processo de síntese permite o controle da composição e estrutura do material (SILVA NETO et al., 2021; SOTILES; WYPYCH, 2019; ZHI; GUO, 2005). Nesse sentido, métodos de síntese foram criados e/ou adaptados e podem ser classificados em formas diretas e indiretas. Como o nome sugere, nos métodos diretos o HDL é obtido por precipitação direta de cátions tri e divalentes em uma solução de pH alcalino. As principais técnicas são a coprecipitação, método sal-óxido, método sal-gel, hidrólise induzida e método de síntese hidrotérmica (EDAÑOL et al., 2020; HIBINO; OHYA, 2009; RATHEE et al., 2019; SOKOL et al., 2019). Os métodos indiretos consistem na substituição de um ânion interlamelar de um HDL precursor. Este método inclui troca iônica em solução e em meio ácido, substituição em dupla fase e regeneração do material precursor (GOH; LIM; DONG, 2008; IYI et al., 2004; PALIN et al., 2003; PRASANNA; KAMATH, 2009; WANG et al., 2009). A avaliação das propriedades intrínsecas de cada método de síntese é atribuída à morfologia do material, como tamanho das partículas, área superficial, aumento do volume dos poros, cristalinidades, etc. (GONZALEZ RODRIGUEZ et al., 2017; LAIPAN et al., 2020; MALLAKPOUR; HATAMI; HUSSAIN, 2020; SILVA NETO, 2020).

Em suma, no método de coprecipitação, a precipitação entre os cátions (M^{II}/M^{III}) contendo o ânion interlamelar ocorre quando há uma mudança no pH causada pela incorporação de um sal solúvel (geralmente NaOH). Após este processo, a fase de nucleação predomina, aumentando o número de pequenas partículas. Posteriormente ocorre o crescimento e a aglomeração. O precipitado é envelhecido, filtrado e lavado (RANE et al., 2018). Este método

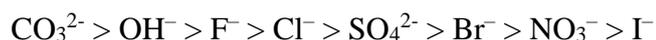
é o mais utilizado para preparar HDLs e é frequentemente descrito como um método simples e barato “*one-pot*”. Inúmeros estudos são encontrados na literatura utilizando esta técnica de duas formas diferentes: coprecipitação em pH constante, em que os cátions precipitam simultaneamente para evitar a formação de $M(OH)_2$; coprecipitação em pH variável, a mudança contínua do pH apresenta materiais menos cristalinos (KOOLI et al., 1997).

2.1.3. Propriedades e características dos Hidróxidos Duplos Lamelares

Troca iônica

A capacidade de troca iônica possibilita a formação de novos materiais por meio 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 em fácil substituição. De maneira geral, a reação de troca iônica é feita por meio da dispersão do HDL precursor em uma solução aquosa com o ânion de interesse. Por apresentar essa característica de substituição, o processo de troca iônica tornou-se uma rota de síntese (GOH; LIM; DONG, 2008; IYI et al., 2004; PALIN et al., 2003; PRASANNA; KAMATH, 2009; WANG et al., 2009). O termo "argila aniônica" para o HDL pode causar confusão, uma vez que as camadas são carregadas positivamente e, portanto, são catiônicas, sendo a designação *aniônica* uma referência à propriedade de troca aniônica desse material.

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 consequentemente facilidade de intercalação, foi classificada por (CREPALDI; VALIM, 1998; MIYATA, 1983):



Diante dessa classificação, o ânion carbonato torna as lamelas mais estáveis, não sendo eficiente para a troca iônica. Cloreto e nitrato são os ânions comumente utilizados para troca iônica, 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 que levam consideração só a densidade de carga não devem ser aplicada (CONCEIÇÃO et al., 2007).

Decomposição térmica

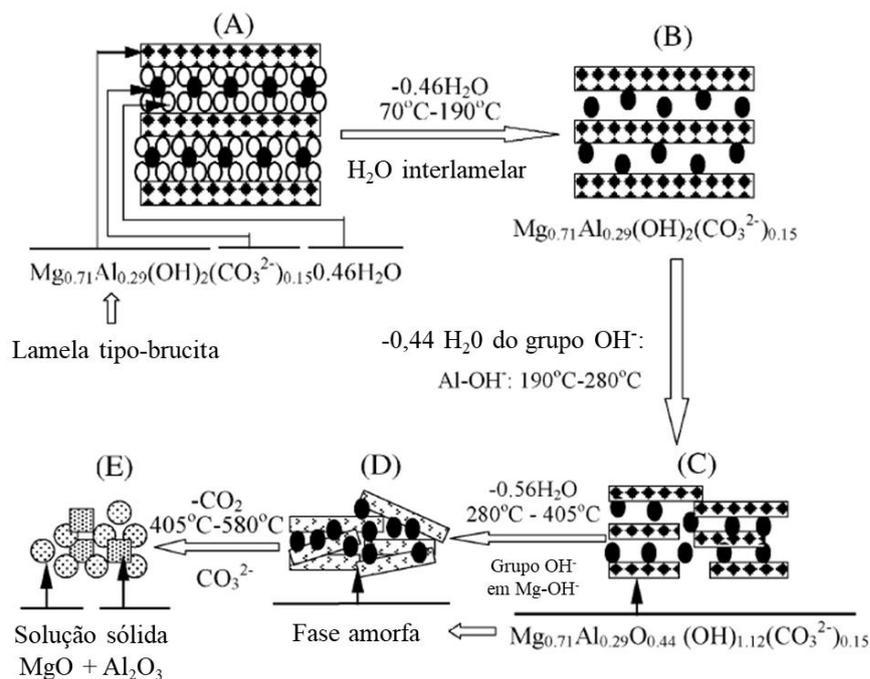
A maioria dos estudos realizados sobre a decomposição térmica dos HDLs refere-se ao uso da hidrotalcita sintética. As regiões de decomposição para os HDLs podem variar de acordo com os cátions di e trivalentes e a razão entre eles, com o ânion interlamelar e a cristalinidade do material. O aquecimento da hidrotalcita em si é típico e procede sucessivamente pela perda de água adsorvida, água interlamelar, dióxido de carbono e desidroxilação (BRATERMAN; XU; YARBERRY, 2004; SILVA NETO et al., 2021). 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). Tsuji *et al.* (1993) mostraram a decomposição de uma série de HDLs do sistema $M^{II}Al-CO_3$, onde M^{II} pode ser Mg, Ni, Zn, Cu e Co. Foi observado que a sequência de decomposição para estes sistemas é muito parecida com a observada para o sistema $MgAl-CO_3$, com diferenças apenas nas faixas de temperatura (TSUJI et al., 1993). Yang *et al.* (2002) propuseram um modelo para a evolução da estrutura do $MgAl-CO_3$ /HDL no processo de calcinação, sob uma atmosfera inerte (Figura 2.3), identificando cinco estágios distintos durante a evolução térmica do material. De modo geral, a decomposição pode ser caracterizada por três transições endotérmicas. A 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. 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).

Efeito memória

Em suma, a calcinação dos HDLs remove a água, os ânions da camada interlamelar e o grupos hidroxilas, resultando em um óxido misto que não é possível de ser obtido por meios mecânicos. Os óxidos 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. Esse material pode ser regenerado à estrutura lamelar precursora, quando exposto à água e ânions. A água é absorvida para reformar as camadas de hidroxila, e os ânions e a água são incorporados à camada interlamelar. Os ânions incorporados não precisam ser necessariamente os que estavam no material precursor, o que faz desse método uma rota importante para obtenção de vários HDLs com ânions inorgânicos e orgânicos interlamelares (ERICKSON; BOSTROM; FROST, 2005; MARCHI; APESTEGUÍA, 1998; ROCHA et al., 1999; STANIMIROVA; KIROV; DINOLOVA, 2001; VACCARI, 1999).

Figura 2.3 – Evolução termal da estrutura do MgAl-CO₃/HDL no processo de calcinação.



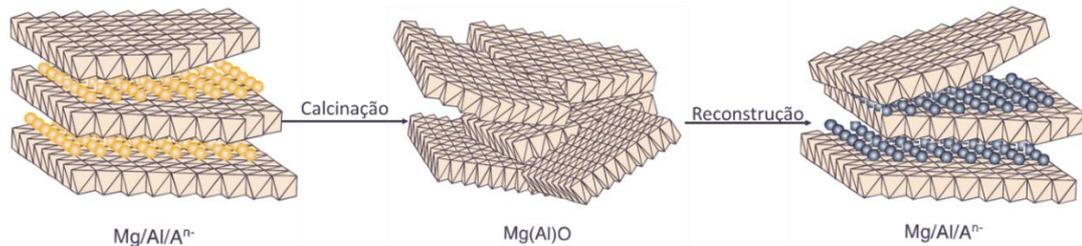
Fonte: Adaptado de Yang *et al.* (2002)

A conversão dos óxidos de metal mistos em HDLs tem sido referida de várias maneiras: regeneração, reconstrução, restauração, reidratação, "processo de calcinação-reidratação", "efeito de memória estrutural" ou simplesmente "efeito de memória". A Figura 2.4 apresenta um esquema simplificado desse processo. Essa propriedade é geralmente utilizada quando há a intenção de intercalar ânions grandes, o que faz dela uma rota de síntese.

Essa propriedade depende diretamente da temperatura de calcinação e da composição química do HDL precursor, visto que a temperatura de decomposição varia com a natureza dos componentes. O "efeito memória" é reduzido ao aumentar a temperatura de calcinação, pois o aumento da temperatura causa a difusão no estado sólido de cátions divalentes em posições

tetraédricas, o que resulta na formação progressiva de espinelas estáveis. Além disso, a temperatura de composição varia com a natureza do ânion, de 200 °C, para o bromato até 1200 – 1240 °C, para o sulfato (MARCHI; APESTEGUÍA, 1998; VIEIRA, 2009).

Figura 2.4 – Representação esquemática simplificada do “efeito memória”.



Fonte: Adaptado de Tichit e Coq (2003)

2.2. Secagem

A secagem é talvez a mais antiga, mais comum, e mais diversa das operações unitárias (MUJUMDAR, 2014). De uma forma simplificada, pode-se definir a secagem em um processo que consiste na transferência de uma substância volátil (umidade) presente em um material sólido, coloidal ou líquido para uma fase gasosa por meio do fornecimento de calor. A análise e avaliação de um processo de secagem requer a compreensão das relações e propriedades termodinâmicas, bem como das mudanças que ocorrem ao longo do processo.

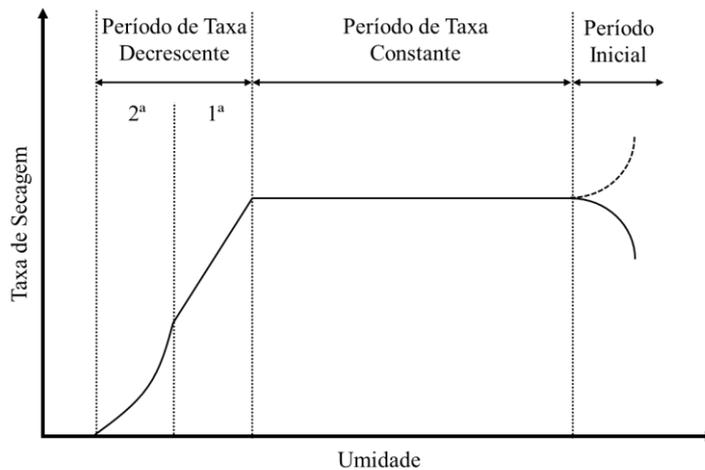
As razões para a secagem dos materiais são diversas. Durante a operação de secagem podem ocorrer significativas transformações químicas, físicas, bioquímicas e enzimáticas, que, em geral, são dependentes das características do material processado, tipo de secador e condições operacionais. Diante disso, as propriedades físico-químicas dos materiais devem ser consideradas em um processo de secagem. Em muitas situações, essas alterações que ocorrem durante o processo são desejáveis, promovendo melhora em características do produto. Entretanto, em outras situações a secagem pode causar transformações indesejadas, como a perda de atividade enzimática, degradação e perda de compostos termosensíveis e/ou voláteis (SILVA NETO, 2020; STRUMILLO; ZBICINIŃSKI; LIU, 1996).

Quando um material é submetido à um processo de secagem, dois processos ocorrem simultaneamente (MUJUMDAR, 2014): (i) transferência de energia do ambiente circundante para o material para evaporação da umidade superficial; e (ii) transferência da umidade interna para a superfície do sólido e sua subsequente evaporação para o ambiente. Esses processos sofrem influência das condições externas ao material (temperatura, velocidade do ar, umidade

relativa, pressão, área exposta) e das condições internas (a estrutura do material em si). A secagem de nanomateriais com nanoporos segue o mesmo fenômeno teórico que a secagem e o solvente contido no material tem que ser retirado cuidadosamente, a fim de não romper as microestruturas porosas (PAKOWSKI, 2007; ZHANG et al., 2004).

O processo característico de secagem envolve três etapas: secagem à taxa constante, primeira taxa decrescente e a segunda taxa decrescente (Figura 2.5). Na etapa de secagem à taxa constante, a taxa é independente do tempo e da espessura da dispersão coloidal. A taxa de movimento de umidade (transporte de massa) do interior à superfície da dispersão é igual à taxa de secagem na interface entre o material e o ar de secagem. Desta forma, a transferência de massa ocorre principalmente por esse comportamento, sendo a difusão responsável apenas por uma pequena fração da transferência de umidade.

Figura 2.5 – Curva de taxa de secagem típica em condições constantes; taxa de secagem em função da umidade.



Fonte: Adaptado de Foust *et al.* (1982)

O fim do período de taxa constante se inicia no instante de tempo em que a migração interna de água para a superfície não consegue mais compensar a taxa de evaporação da água não ligada. Na primeira etapa de taxa decrescente, a transferência de massa ocorre principalmente por difusão. Assim, uma fina camada de líquido cobre a região não saturada de poros na superfície. Com a contínua remoção de umidade, a distância entre a superfície externa do material frente interface de secagem aumenta, o gradiente de pressão e a taxa de secagem diminuem, tornando a distribuição de umidade superficial descontínua, dando início à segunda etapa de taxa decrescente. Nesta etapa, a secagem ocorre completamente dentro do corpo do material, a taxa de secagem não é mais sensível às condições externas e a transferência de massa dos poros para o exterior é controlada pelo fluxo difusivo na forma de vapor. A transferência

de massa no interior do sólido pode ocorrer em fase líquida e/ou gasosa por uma combinação de vários mecanismos como difusão líquida, difusão de vapor, pressão capilar, efusão, termodifusão etc. 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 deformação estrutural, ocasionando grandes aglomerações (KEEY, 1972; MUJUMDAR, 2014; STRUMILLO; KUDRA, 1986).

A pressão capilar é a principal causa que leva os materiais à degradação estrutural ou à aglomeração durante a secagem. Quando dois fluidos estão em contato dentro de uma estrutura porosa apresentam diferença de pressão na interface e é essa diferença que é conhecida como pressão capilar, representada por meio da Equação 2.1 (BARBOSA, 2009; WANG; YU; WANG, 2002):

$$P = \frac{2\sigma \cos\theta}{r_c} \quad (2.1)$$

em que P é pressão capilar, σ é a energia ou tensão superficial da interface líquido – vapor, θ é o ângulo de contato e r_c representa o raio de curvatura no contato do líquido – vapor.

Portanto, para prevenir o colapso e a aglomeração, a pressão capilar tem que ser mínima. Com base em uma análise da Equação 2.1, os seguintes métodos podem ser utilizados:

- Redução da tensão superficial (utilizando processos de secagem como a secagem por liofilização, extração supercrítica ou 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).

Para se obter informações quantitativas a respeito do transporte de umidade é necessário a determinação dos parâmetros de transportes de calor e massa. A resistência ao transporte de calor e massa dependerá da distância interna a ser percorrida pelas moléculas de água durante a secagem e das características internas do material, como a presença ou ausência de poros, diâmetro dos poros e nível de interação entre a água e a matéria seca (MUJUMDAR, 2014; PERAZZINI, 2014). Em função da alta complexidade, proporcionada principalmente pela heterogeneidade do meio, a migração de umidade no interior da matriz sólida é geralmente

representada pelo modelo difusivo baseado na analogia com a segunda lei de Fick da difusão. Assumindo a geometria do material como uma placa plana infinita e a transferência de umidade unidirecional, o modelo proposto (Equação 2.2) tem sido amplamente aplicado para processos de secagem em camada fina de diferentes materiais, partindo do princípio da conservação de massa sem considerar o termo de geração ou consumo (EFREMOV et al., 2008; ERBAY; ICIER, 2010; PERAZZINI, 2014).

$$\frac{\partial X(z,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{eff} \frac{\partial X(z,t)}{\partial z} \right] \quad (2.2)$$

A umidade nesse modelo representa as fases líquida e gasosa, sendo experimentalmente difícil distinguir a transferência de cada estado durante o processo de secagem. Desta forma, o coeficiente de difusão efetiva (D_{eff}) representa a combinação dos diversos mecanismos de transferência de massa presentes no processo (ALTINO, 2019; FREIRE; FREIRE; PERAZZINI, 2014; PERAZZINI, 2014).

Crank (1975) apresentou o formalismo matemático para a solução analítica da equação da difusão, considerando a difusividade efetiva constante e com as condições iniciais e de contorno, representadas pelas equações (CRANK, 1975):

$$C.I.: X(z, t)|_{t=0} = X_i, \quad 0 < z < L \quad (2.3)$$

$$C.C.1: \left[\frac{\partial X(z,t)}{\partial z} \right]_{z=0} = 0, \quad t > 0 \quad (2.4)$$

$$C.C.2: X(z, t)|_{z=L} = X_{eq}, \quad t > 0 \quad (2.5)$$

Com as condições iniciais e condições de contorno e assumindo simetria no processo, tem-se a solução para o modelo difusivo representado pela Equação 2.6:

$$MR = \frac{\bar{X}(t) - X_{eq}}{X_i - X_{eq}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[- \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \pi^2 \frac{D_{eff} t}{L^2} \right] \quad (2.6)$$

em que MR é a unidade adimensional, X_{eq} é a umidade de equilíbrio dinâmica, X_i é a umidade no instante inicial ($t = 0$), n é o número de termos da equação e L é a espessura do material.

Se uma resistência externa à transferência de massa é assumida na superfície do material, a condição de contorno para $t > 0$ e $z = L$ é aplicada (Equação 2.7). A significância relativa dos processos de transferência de massa externa e interna pode ser calculado pelo número de Biot mássico (Equação 2.8). Com base nessas condições iniciais e de contorno, Crank (1975) obteve uma solução analítica que, após ser integrada para determinação da umidade média, resultou na Equação 2.9. Os autovalores (λ_n) são obtidos a partir da equação transcendental (Equação 2.10) (BAINI; LANGRISH, 2008; MEILI et al., 2020). A Equação 2.11 é obtida rearranjando a transcendental e a Equação 2.9 de Crank.

$$C. C. 2: \left[\frac{\partial X(z,t)}{\partial z} \right]_{z=L} = -\frac{h_m}{D_{eff}} (X_{eq} - X_\infty), \quad t > 0 \quad (2.7)$$

$$Bi_m = \frac{h_m L_c}{D_{eff}} \quad (2.8)$$

$$MR = \frac{\bar{X}(t) - X_{eq}}{X_i - X_{eq}} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \sin^2(\lambda_n)}{\lambda_n^2 + \lambda_n \sin(\lambda_n) \cos(\lambda_n)} \exp \left[-\lambda_n^2 \frac{D_{eff} t}{L^2} \right] \quad (2.9)$$

$$Bi_m = \lambda_n \tan(\lambda_n) \quad (2.10)$$

$$MR = \frac{\bar{X}(t) - X_{eq}}{X_i - X_{eq}} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 Bi_m^2}{\lambda_n^2 (\lambda_n^2 + Bi_m^2 + Bi_m)} \exp \left[-\lambda_n^2 \frac{D_{eff} t}{L^2} \right] \quad (2.11)$$

Quando Bi_m tende a zero, a taxa de transferência de massa interna será muito mais rápida que a externa e o processo será controlado pelas condições da camada limite. Por outro lado, quando Bi_m tende ao infinito, a taxa de transferência de massa interna será muito mais lenta que a externa e o processo será limitado pela transferência interna. Como regra geral, pode-se estabelecer que (STRUMILLO; KUDRA, 1986):

$Bi_m < 0,2$: *Condições externas controlam o processo*, visto que a resistência à transferência de massa na camada limite é maior do que a resistência à migração de umidade interna. O processo de secagem é controlado pela resistência da camada limite;

$Bi_m > 50$: *Condições internas controlam o processo*, pois a resistência à transferência de massa através da estrutura interna do material é muito

maior do que a resistência à transferência através da camada limite. As características estruturais internas do material influenciam fortemente na secagem;

$0,2 < Bi_m < 50$: *Condições externas e internas controlam o processo*, as resistências externas e internas à transferência de massa são da mesma ordem de grandeza. A estrutura interna do material e as características da camada limite influenciam o processo de secagem.

2.2.1. Secagem de Hidróxidos Duplos Lamelares

Diferentes métodos de secagem podem ser empregados a fim de produzir os hidróxidos duplos lamelares. Os mecanismos de transferência de calor e massa podem variar durante o processo, devido à variação da estrutura física, temperatura e umidade no material. Diante disso, para realizar tal escolha é necessário levar em consideração os mecanismos de mudanças estruturais, degradação térmica e encolhimento do material (CLEMENTE et al., 2007; KROKIDA; MARINOS-KOURIS, 2003). 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.

Existem vários processos de secagem para materiais nanométricos, entretanto não existe uma classificação para eles. Portanto, aqui serão abordados os métodos de secagem utilizados apenas nesse trabalho.

2.2.1.1. Secagem em Estufa

Normalmente, devido às suas características, a secagem em estufa é usualmente utilizada em processos em escala laboratorial. Como já apresentado, a síntese de HDL por coprecipitação é a metodologia de síntese mais utilizada (ALLOU et al., 2017). A síntese é realizada pela precipitação direta a partir da adição dos cátions tri e divalentes, em uma solução em pH alcalino. Posteriormente, a solução coloidal é centrifugada e lavada e, por fim, é encaminhada à etapa de secagem (REICHLE, 1985). Durante esse processo de secagem uma enorme pressão capilar é gerada nos microporos do material quando o solvente é removido, podendo levar à aglomeração. Uma secagem muito rápida, gerada pelo uso de altas temperaturas e velocidade de escoamento de ar, resulta em 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). Entretanto, segundo Luan *et al.* (1998), para materiais nanométricos, a secagem em taxa baixa o suficiente para ser considerada segura levaria cerca de um ano para terminar e o processo seria economicamente inviável (LUAN; GAO; GUO, 1998; WANG; YU; WANG, 2002).

As nanopartículas obtidas por este método de secagem resultam em severas aglomerações e a qualidade do produto normalmente não é muito boa. No entanto, a secagem em estufa é o meio mais utilizado para a secagem dos HDLs (BRITO *et al.*, 2009; CHEN *et al.*, 2009; CHITRAKAR *et al.*, 2011; KHODAM; REZVANI; AMANI-GHADIM, 2015; MAHJoubi *et al.*, 2017; NATH; DOLUI, 2018; PENG *et al.*, 2018; SANTOS *et al.*, 2020; SHUI *et al.*, 2018; SILVA NETO *et al.*, 2021; TATHOD *et al.*, 2019; THEISS; AYOKO; FROST, 2016; TICHIT; LAYRAC; GÉRARDIN, 2019; XUE *et al.*, 2016).

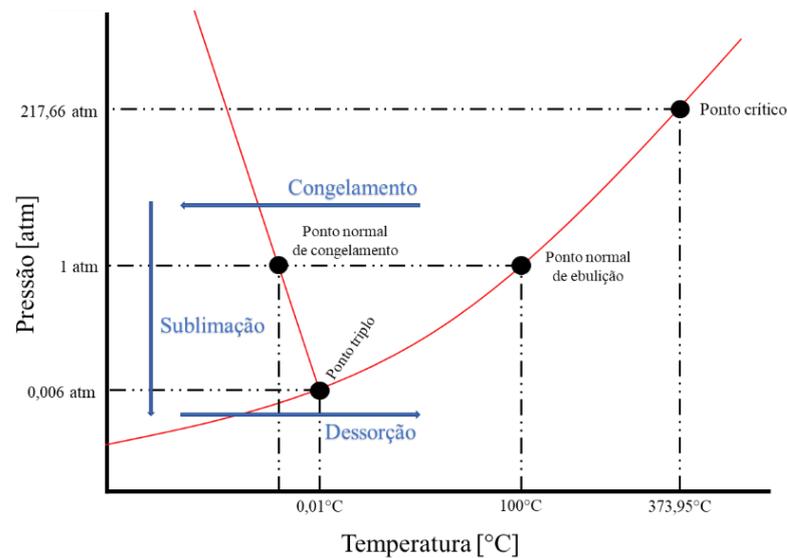
2.2.1.2. Liofilização

O processo de *freeze-drying*, ou liofilização, é um processo de secagem que retira a umidade do material por sublimação, por meio da transformação do gelo em vapor d'água por vácuo. 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 desidratado, minimizando as reações de degradação, oferecendo produtos de elevada qualidade e apresentando um material estável. A liofilização é recomendada para materiais termosensíveis, biológicos (fungos, enzimas, tecidos, sangue), farmacêuticos (antibióticos, vacinas, soros), alimentos (sucos, carnes, legumes, frutas) e produtos químicos, ocasionando uma qualidade superior aos seus produtos quando comparados às outras técnicas de secagem. Contudo, devido à sua baixa taxa de secagem e a necessidade do vácuo, esse processo de secagem tem um custo elevado, sendo que parte do custo é compensado por necessitar de menor logística e gastos com o armazenamento (BEZERRA, 2014; MARQUES, 2008; RATTI, 2001).

2.2.1.2.1. Processo de Secagem em Liofilizador

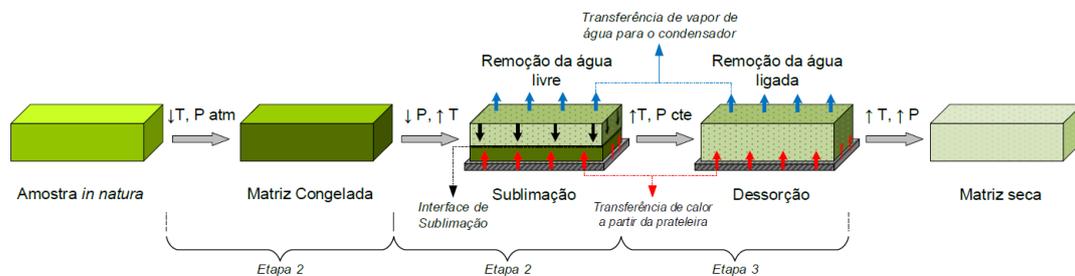
O processo de secagem por liofilização envolve três estágios: etapa de congelamento, primeiro estágio de secagem (sublimação) e segundo estágio de secagem (dessorção). As Figuras 2.6 e 2.7 apresentam, respectivamente, o esquema do processo de remoção de água através do diagrama de fases e de cada etapa do processo com suas condições operacionais (MUJUMDAR, 2014; SADIKOGLU; OZDEMIR; SEKER, 2006). A temperatura é reduzida à pressão constante e o material é congelado (Etapa 1). Em seguida, a pressão do sistema é diminuída abaixo da pressão do ponto triplo da água (0,01 °C e 0,612 kPa). Posteriormente, o calor é fornecido e a sublimação do solvente ocorre (Etapa 2). Por fim, após o gelo ter sido sublimado, ocorre a dessorção com o aumento da temperatura à pressão constante (Etapa 3).

Figura 2.6 – Diagrama de fases da água e representação do processo de liofilização.



Fonte: Acervo Pessoal (2024)

Figura 2.7 – Esboço do processo de liofilização.



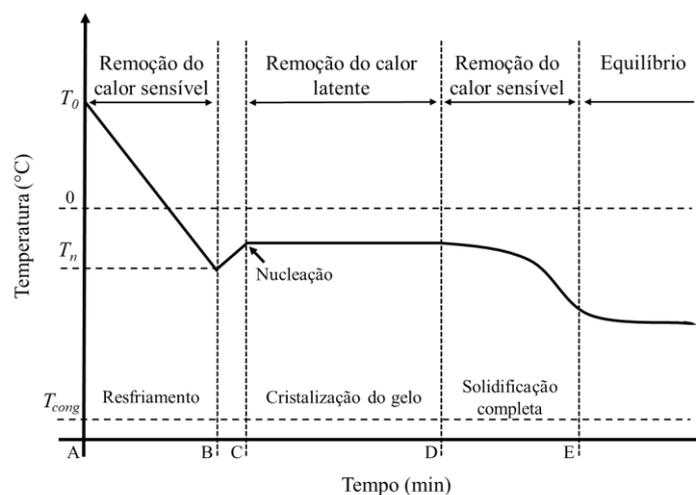
Fonte: Dal-Bó (2021)

Congelamento

O congelamento é o primeiro estágio do processo de liofilização. Nesse estágio a temperatura é baixa o suficiente para que todo o material seja congelado. A secagem depende significativamente dessa etapa, pois define a formação e o tamanho dos poros, a distribuição e a conectividade entre os poros na camada seca, formada durante a sublimação (MUJUMDAR, 2014). Deste modo, a etapa de congelamento influencia diretamente nos parâmetros que caracterizam a transferência de massa e de calor durante a secagem primária e secundária (SADIKOGLU; OZDEMIR; SEKER, 2006).

A resistência à transferência de massa do produto seco está inversamente relacionada ao tamanho dos cristais de gelo. Cristais pequenos e descontínuos deixam um pequeno raio de poro, dificultando o transporte de vapor. Por outro lado, grandes cristais de gelo deixam um grande raio de poro no produto, apresentando baixa resistência à transferência de massa (ASSEGEHEGN et al., 2019). A Figura 2.8 apresenta a curva característica de congelamento. A curva é obtida pelo monitoramento da temperatura no centro do material à medida que o calor é removido. É possível observar a presença dos três estágios típicos de congelamento: resfriamento (I), congelamento ou cristalização (II) e solidificação (III), além da zona de equilíbrio da amostra, também conhecida como pós-congelamento (BRONFENBRENER, 2008; DAL-BÓ, 2021; KIANI; SUN, 2016).

Figura 2.8 – Curva típica de temperatura em função do tempo para o processo de congelamento.



Fonte: Acervo Pessoal (2024)

O segmento AB representa o estágio de resfriamento. A temperatura do material diminui até o início da nucleação do gelo, dando origem a formação do primeiro cristal de gelo no ponto

B (ASSEGEHEGN et al., 2019; DAL-BÓ, 2021). No ponto B acontece o fenômeno conhecido como super-resfriamento, em que a água permanece líquida abaixo de 0 °C e do ponto de congelamento. A duração desse estágio, depende das características do material e da taxa na qual o calor sensível é removido. Com o início da cristalização ocorre liberação de calor, que aumenta a temperatura do ponto B ao ponto C, o ponto de congelamento. O segmento CD consiste no processo de nucleação e crescimento dos cristais, a temperatura permanece praticamente constante, visto que o calor latente é removido à medida que o gelo se forma (KASPER; FRIESS, 2011; NAKAGAWA, 2007).

Durante o congelamento de um material, seu estado térmico é descrito pelo perfil de temperatura interno (DAL-BÓ, 2021). De acordo com o processo de congelamento e do tempo gasto nessa etapa, a taxa de resfriamento (θ), calculada de acordo com a Equação 2.12, pode ser classificada como:

- Muito lenta: abaixo de 0,01 °C s⁻¹;
- Lenta: de 0,01 °C s⁻¹ a 0,06 °C s⁻¹;
- Rápida: de 0,06 °C s⁻¹ a 50 °C s⁻¹;
- Super-rápida: acima de 50 °C s⁻¹.

$$\theta_L = \frac{T_i - T_f}{\Delta t} \quad (2.12)$$

em que θ_L é a taxa de resfriamento do material (°C s⁻¹), T_i é a temperatura inicial do material (°C), T_f é a temperatura final do material congelado (°C) e Δt é o tempo necessário para o material sair da temperatura inicial e atingir a temperatura final (s).

A forma, o tamanho e a distribuição dos cristais de gelo formados são determinados pela taxa de congelamento. Baixas taxas de resfriamento originam produtos com poros grandes. Já as altas taxas produzem produtos com menores poros. Ao final, tem-se segmento DE, estágio de solidificação, em que a temperatura do produto vai do ponto de congelamento em direção ao meio de congelamento, não sendo possível o crescimento adicional de cristais de gelo.

Primeiro estágio de secagem

O primeiro estágio de secagem é um processo de transferência simultânea de calor e massa, onde o solvente congelado é removido por sublimação. A pressão da câmara de secagem

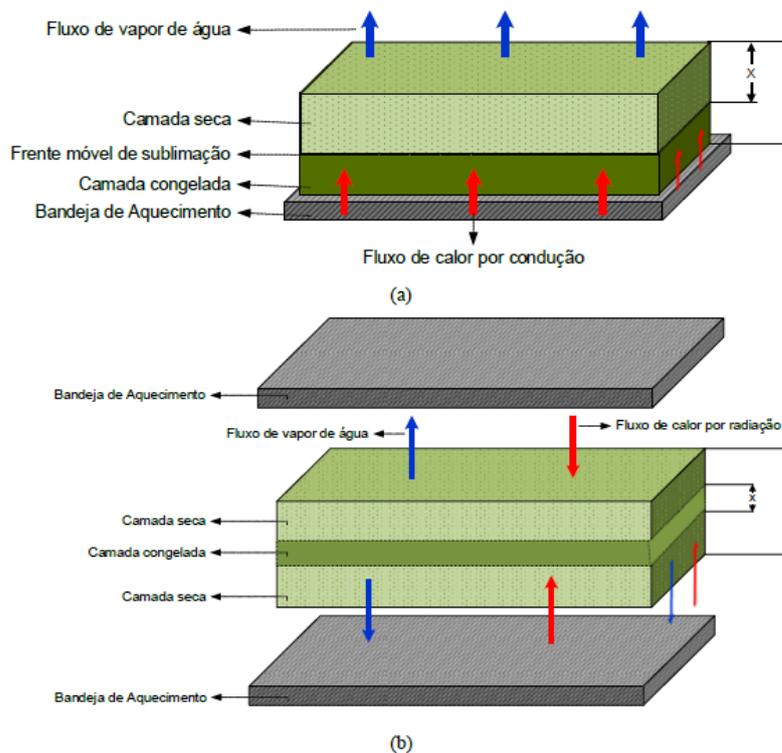
do liofilizador precisa ser menor ou próximo à pressão de vapor de equilíbrio do solvente congelado. Para as moléculas de água sublimarem e entrarem na fase gasosa, a quantidade de energia térmica fornecida ao processo tem que ser equivalente ao calor de sublimação do gelo (2840 kJ kg⁻¹ de gelo). A estabilidade estrutural de um material está relacionada à sua capacidade de passar pelo processo de liofilização sem alteração de tamanho, estrutura porosa e forma. Desta forma, o valor máximo da temperatura na camada congelada do material, durante a etapa de secagem primária, deve ser tal qual o processo de secagem seja conduzido sem perda de propriedade do produto e estabilidade estrutural (MUJUMDAR, 2014).

O vapor de água produzido pela sublimação e pela dessorção da água adsorvida é removido por difusão e fluxo convectivo através da estrutura porosa da camada seca do material. A Figura 2.9 mostra um esquema da transferência de calor e de massa durante a liofilização. À medida que a frente de sublimação avança, observa-se o aumento na espessura da camada seca e, conseqüentemente, o processo passa a ser controlado pela transferência de massa (PIKAL et al., 1983; WANG; CHEN; CHEN, 2012). Deve-se salientar que a maior parte da água removida durante o estágio de secagem primária advém do fenômeno de sublimação. O vapor de água deve ser continuamente removido da câmara de secagem para manter as condições de equilíbrio para a secagem no sistema. O final da secagem primária acontece quando a camada congelada deixa de existir, ou seja, quando não há mais interface de sublimação (DAL-BÓ, 2021).

Segundo estágio de secagem

O estágio de secagem secundária envolve a remoção do solvente que não congelou (no caso da água, é denominada água adsorvida ou ligada). Ocorre com velocidade menor que a sublimação, já que a concentração é menor e a água não está livre, 5 a 10 % do total de água do material (MARQUES; FREIRE, 2009). A taxa de transferência de massa é limitada pela difusão do solvente adsorvido e pela evaporação do solvente da superfície do produto (PIKAL; SHAH, 1990). A água ligada é removida por aquecimento do produto sob vácuo. As temperaturas normalmente empregadas ficam entre 10°C e 35 °C para produtos sensíveis a temperatura e 50 °C ou mais para produtos menos sensíveis a temperatura. Essa etapa deve acontecer até que a umidade residual seja tão pequena quanto a que o material necessite para manter sua estabilidade e qualidade por longo tempo. O vapor de água dessorvido é transportado pelos poros do material seco (MUJUMDAR, 2014).

Figura 2.9 – Esquema de transferência de calor e massa durante a liofilização. Transferência de calor por: a) condução; b) radiação.



Fonte: Dal-Bó (2021)

2.2.1.2.2. Secagem de HDL no Liofilizador

Quanto à secagem de coloides, 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.

Chuang *et al.* (2008) investigaram a remoção de 2-Clorofenol de uma matriz aquosa através do uso de MgAl-HDL e SDS-HDL (*sodium dodecyl sulfate* - HDL). O objetivo do estudo foi utilizar a área de superficial e carga positiva do MgAl-HDL e SDS-HDL intercalado para sorver o 2-Clorofenol e investigar as eficiências de remoção. Os HDLs foram sintetizados pelo método hidrotérmico e secos por liofilização. Nenhuma informação sobre as condições de liofilização foi descrita. O SDS-HDL foi obtido através do efeito memória do MgAl-HDL, sendo calcinado a 550 °C por 5 h, posteriormente reidratado para intercalação do dodecilsulfato de sódio e novamente seco por liofilização. A área superficial e os tamanhos médios de partícula de MgAl-HDL foram 40 m² g⁻¹ e 2 – 6 μm, respectivamente (CHUANG et al., 2008).

Chao *et al.* (2008) investigaram as capacidades e os mecanismos de adsorção de 2,4-diclorofenoxiacético em MgAl/NO₃, variando a densidade de carga de cátions. A síntese foi conduzida pelo método de coprecipitação a pH constante e o material foi posteriormente liofilizado. Os autores não informaram sobre as condições de liofilização do material. O HDL foi caracterizado por DRX com as razões $Al^{3+}/(Al^{3+} + Mg^{2+})$ de 0,33, 0,26 e 0,21, apresentando um espaçamento basal de 8,99, 8,54, 8,04 Å, respectivamente (CHAO; CHEN; WANG, 2008).

Iorio *et al.* (2010), com o objetivo de aumentar o campo de aplicação dos HDLs na remediação de água, estudaram a sorção de polimerina em HDL sintetizados na presença de carbonatos (HDL-CO₃) e cloretos (HDL-Cl) e os seus respectivos óxidos, obtidos na calcinação à 450 °C por 4 h. As sínteses dos HDLs foram realizadas pelo método de coprecipitação e não foram informadas as condições da etapa de liofilização. Os espaçamentos basais calculados a partir da reflexão d_{003} foram 7,60 e 7,58 Å, que correspondem aos ânions carbonato e cloreto nos domínios interlamelares, respectivamente (CONSTANTINO; PINNAVAIA, 1995; LAZARIDIS; HOURZEMANOGLU; MATIS, 2002; RIVES, 2002; ULIBARRI *et al.*, 2001). O trabalho sugere que os materiais secos em estufa e por liofilização não apresentam diferença significativa no espaçamento basal. HDL-Cl e HDL-CO₃ apresentaram área superficial de 421 e 396 m² g⁻¹, respectivamente, um alto valor quando comparado com HDLs secos em estufa. Os autores alegam que isso foi devido ao processo de liofilização, por diminuir a degradação estrutural dos materiais. As capacidades de adsorção desses materiais foram avaliadas na remoção de zinco e arsênio V (arseniato) de águas contaminadas (IORIO *et al.*, 2010).

Manohara (2014) avaliou o aumento da área superficial dos óxidos de HDL esfoliando suas camadas precursoras. O óxido resultante exibiu melhor capacidade do que outros óxidos à base de HDL reportados na literatura para mineralizar CO₂ à temperatura ambiente. A síntese de HDL foi realizada para MgAl-NO₃ e, posteriormente, um excesso de 10 vezes do acetato na forma de acetato de sódio foi usado para realização a troca aniônica. A esfoliação do MgAl-CH₃COO/HDL foi obtida pela agitação da dispersão de 250 mg de amostra em 250 mL de água durante dois dias. A suspensão coloidal resultante foi liofilizada e calcinada a 400 °C por 4 h, para obtenção dos óxidos mistos. A esfoliação resultou em nanofolhas com espessuras de 2 – 4 nm, com dimensões laterais na faixa de 100 – 200 nm. A esfoliação leva ao material a uma alta área superficial, devido a separação das camadas lamelares umas das outras. Quando o excesso de água é removido, as camadas se reencontram para originar o HDL precursor, com redução concomitante da área superficial (MANOHARA, 2014). Devido ao processo de esfoliação, a ligação entre as camadas lamelares ao longo da direção de empilhamento é perdida. Durante a

secagem por liofilização, algumas das camadas lamelares são novamente empilhadas, mas a extensão desse empilhamento é mínima. Entretanto, com a diminuição da pressão capilar devido a utilização da liofilização, o material se apresentou menos cristalino após esse processo de empilhamento das lamelas esfoliadas quando comparadas ao empilhamento proveniente das lamelas esfoliadas de um HDL seco em estufa.

Moriyama *et al.* (2016) estudaram a sorção de F^- em HDL com NO_3^- e Cl^- intercalados. Apesar do foco do trabalho ser a remoção de F^- de matrizes aquosas, esse trabalho apresenta comparação direta entre HDLs obtidos por dois processos de secagem diferentes: secagem em estufa e secagem por liofilização. Os autores sintetizaram MgAl- NO_3 e MgAl-Cl pelo método de coprecipitação descrito por (MIYATA, 1975). Após a lavagem, as soluções coloidais foram separadas em dois componentes, um para liofilização e um para secagem em estufa a $100^\circ C$, por 48 h. Os produtos liofilizados foram colocados em um recipiente de aço inoxidável com N_2 líquido e os precipitados secos por método convencional foram moídos em partículas $< 0,38 \mu m$ com o auxílio de um almofariz. A Tabela 2.2 apresenta as caracterizações dos HDLs (MORIYAMA; SASAKI; HIRAJIMA, 2016).

Tabela 2.2 – Razão Mg/Al, área superficial/BET ($m^2 g^{-1}$), d_{003} (Å), tamanho do cristal (nm) e deformação dos HDLs sintetizados.

Material	Mg/Al	BET ($m^2 g^{-1}$)	d_{003} (Å)	Cristal (nm)	Strain
HDL- NO_3 /estufa	2,7	39	7,59	93,0	0,0002
HDL- NO_3 /liofilizador	3,0	154	7,74	61,1	0,0029
HDL-Cl/estufa	3,1	37	7,56	97,1	0,0004
HDL-Cl/liofilizador	2,9	137	7,76	64,9	0,0015

Fonte: Moriyama *et al.* (2016)

A área superficial para os HDLs liofilizados foi pelo menos 3,5 vezes maior do que os HDLs secos a $100^\circ C$ em estufa. As áreas superficiais dos HDL- NO_3 foram ligeiramente maiores que as do HDL-Cl. Esses resultados implicam que o método de liofilização produziu HDLs menos cristalinos, com tamanhos de partícula menores. Como mostra a Equação 2.1 para a pressão capilar, a redução da tensão superficial imposta pela utilização da secagem por liofilização preveniu o colapso e a aglomeração das nanopartículas, devido a redução da pressão capilar no processo de secagem. Os difratogramas dos HDLs liofilizados apresentaram picos menos amplos que HDLs secos em estufa, indicando que a liofilização resultou em materiais amorfos e/ou nanométricos. Os valores de espaçamento basal apresentaram-se $0,20 \text{ \AA}$ maiores

do que os dos HDLs secos convencionalmente. Este espaçamento entre as camadas interlameres indica expansão do gelo e espaçamento pode então ter sido mantido após a desidratação. Através dos resultados de DRX e FTIR, os autores inferem que HDLs liofilizados apresentam maiores espaçamentos basais devido a maior presença ânions e moléculas de água.

2.2.1.2.3. Aquisição de Dados *On-Line* no Liofilizador

Como já mencionado, uma alternativa às técnicas clássicas de secagem é a utilização da secagem por liofilização, onde há menor colapso estrutural e maior retenção das propriedades nutricionais dos materiais (DAL-BÓ, 2021; TRIBUZI; LAURINDO, 2014). Entretanto, a maioria dos dados experimentais para determinação da curva de secagem durante a liofilização são obtidos de forma descontínua, com um número limitado de pontos experimentais. Sendo o conhecimento da taxa de secagem essencial na escolha das condições adequadas de liofilização, a determinação simultânea e contínua da massa e da temperatura da amostra durante o processo de liofilização é útil para identificar a transição da fase de sublimação (secagem primária) para dessorção (secagem secundária) (VALLAN, 2007). Entretanto, poucos trabalhos na literatura apresentam sistemas de aquisição de dados *on-line* durante o processo de liofilização para a medição simultânea de massa e temperatura da amostra, principalmente pela dificuldade em medir a massa sob vácuo (DAL-BÓ, 2021; TRIBUZI; LAURINDO, 2014). Diante disso, estudos estão sendo realizados, principalmente na adaptação de liofilizadores em escala laboratorial, com sistemas de aquisições para coleta de temperatura e massa do material em função do tempo, de modo a se obter as curvas de taxa e de cinética de secagem, e da diferença de pressão entre a câmara de secagem e o ambiente.

O uso do microcontrolador Arduino em conjunto com sensores de baixo custo está sendo bastante utilizado por trazer benefícios como a fácil implementação e o baixo custo geral do aparelho (DAL-BÓ, 2021; SILVA et al., 2019). Além disso, o uso de uma célula de carga como sistema de pesagem oferece a possibilidade de alterar a sensibilidade e a capacidade do sistema, adaptando-o a diferentes necessidades. Entretanto, há estudos e relatos sobre as limitações do funcionamento de alguns sensores e os fatores que podem afetar as medições, como os efeitos das flutuações do processo, vibrações, fluxos de gás e gradientes de temperatura, dentre outros (DAL-BÓ, 2021; FISSORE; PISANO; BARRESI, 2018; SILVA et al., 2019; TRIBUZI; LAURINDO, 2014).

2.2.1.3. Secagem por Atomização

A secagem por atomização (*spray drying*) é um método que se inicia atomizando/pulverizando um fluido em gotículas, seguido por um processo de secagem, resultando em partículas sólidas secas. Sua eficácia está baseada no princípio do aumento da área de contato entre o material e o agente de secagem. Dentre as vantagens dessa técnica encontram-se a possibilidade de alimentação direta e contínua de materiais líquidos, aplicação em escala laboratorial até toneladas por hora e obtenção de produtos nas formas de pós, grânulos ou aglomerados. O processo de secagem envolve basicamente três etapas: atomização da amostra, secagem de gotículas líquidas e recuperação de pó (FILKOVÁ; MUJUMDAR, 1995; MICHAEL, 1993).

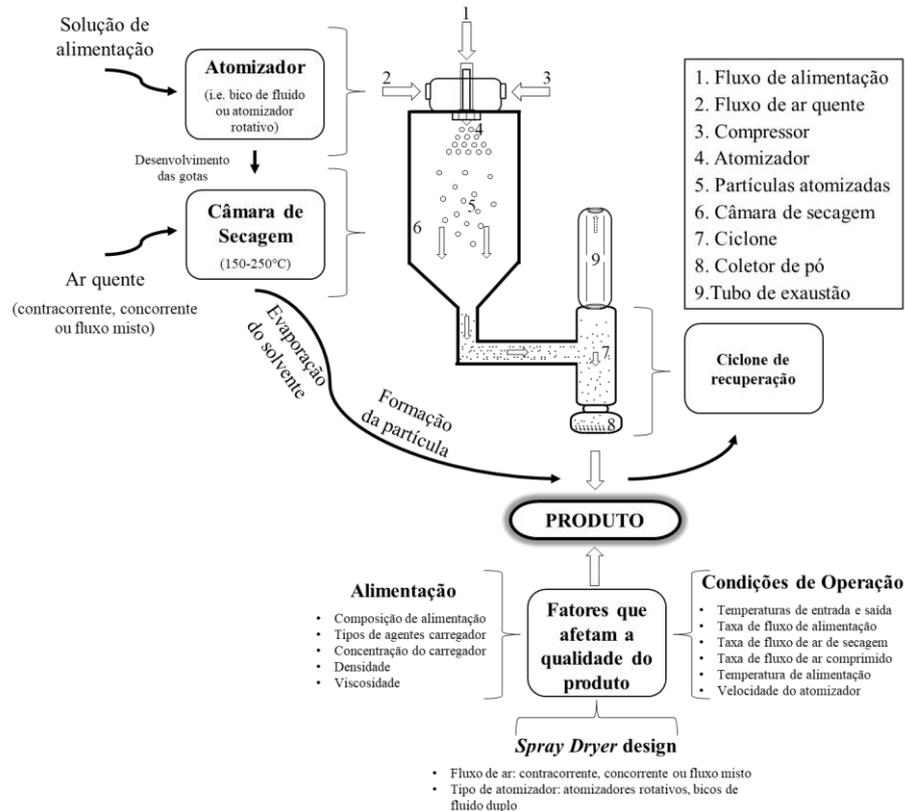
As propriedades dos produtos secos são diretamente influenciadas por um conjunto de parâmetros do equipamento, como os atomizadores, configuração da câmara de secagem e a tipo de coletor. Além disso, uma variedade de especificidades de matéria-prima e parâmetros de processo também desempenham um papel crucial nas características finais do material particulado, conferindo diferentes morfologias, tamanhos ou umidade residual. A Figura 2.10 resume o processo de secagem por atomização e apresenta os principais parâmetros que afetam a qualidade do produto.

Embora os princípios básicos da secagem por pulverização possam parecer simples, eles se tornam complexos devido à escolha dos parâmetros operacionais, condições atmosféricas, preparação e formulação do produto, pois é um processo complexo em termos de transferência de massa, calor e quantidade de movimento (KHANH; HANG, 2021; LISBOA; DUARTE; CAVALCANTI-MATA, 2018).

Durante a atomização, o fluido de alimentação passa por meio de um atomizador para a câmara de secagem, transformando-o em pequenas gotículas líquidas e iniciando o processo de evaporação. Esta etapa é considerada crucial para todo o processo, pois fraciona a solução em várias gotículas, aumentando a área superficial e otimizando a transferência de calor e massa entre as partículas líquidas e o gás de secagem. Normalmente o gás de secagem é o ar atmosférico aquecido. Entretanto, em alguns casos há a necessidade do uso de outros gases inertes para evitar eventuais instabilidades entre o gás e as gotas (SANTOS et al., 2018). As forças de atrito que atuam sobre a superfície do líquido, causadas pela alta velocidade do ar comprimido, ocasionam a atomização da solução de alimentação, fracionando-a em uma nuvem de gotículas (HEDE; BACH; JENSEN, 2008; SANTOS et al., 2018). Posteriormente, o processo avança para a etapa de secagem das gotículas. Essa etapa é regida por dois fenômenos

principais: contato spray-ar e secagem das gotas, resultando na remoção do solvente das gotas e, conseqüentemente, transformando o material em partículas secas (NANDIYANTO; OKUYAMA, 2011; PATEL; PATEL; SUTHAR, 2009).

Figura 2.10 – Diagrama esquemático do processo de *spray drying* e fatores que afetam a qualidade do produto.

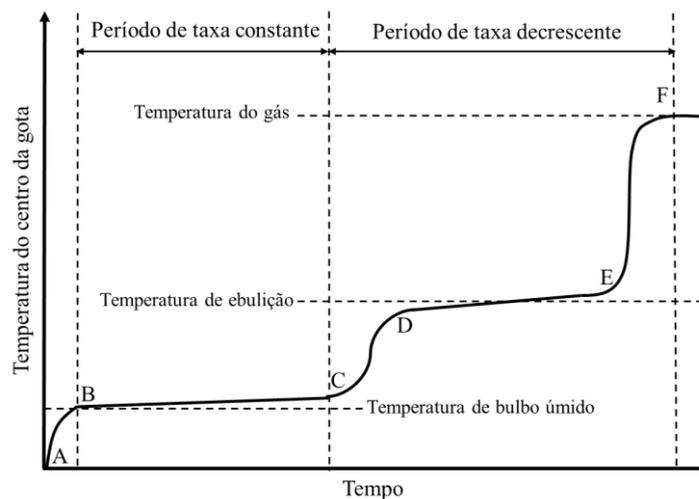


Fonte: Adaptado de Shishir e Chen (2017)

Após o término da etapa de secagem e a conversão do material em particulado sólido, há a separação desse material do ar de secagem. A separação geralmente ocorre em duas etapas, denominadas separação primária e secundária. A separação primária é baseada na densidade do material seco, onde as partículas mais pesadas são depositadas no fundo do secador. Muitos secadores utilizam-se da força centrífuga para a separação primária, onde as partículas mais densas são recuperadas no ciclone existente na saída do secador. Para a separação secundária ser realizada, outros equipamentos são necessários para o processo. As partículas menores e/ou mais finas saem da separação primária na parte superior do ciclone e são coletadas do ar final por purificadores ou membranas externas. Esses equipamentos são escolhidos de acordo com o tamanho das partículas expelidas e com as características desejadas do produto (GHARSALLAOUI et al., 2007; SANTOS et al., 2018).

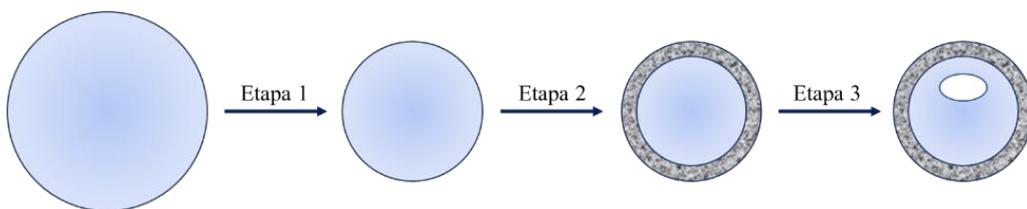
A cinética de secagem da secagem por atomização compreende de várias etapas e apresenta eventos específicos (HANDSCOMB; KRAFT; BAYLY, 2009). Após o contato inicial entre o ar e a, a transferência de calor do ar quente para o material causa um aumento da temperatura, da temperatura inicial para a temperatura de bulbo úmido (Figura 2.11 AB). A superfície da gota permanece saturada de umidade, mantendo sua temperatura constante na temperatura de bulbo úmido (Figuras 2.11 BC). O processo de secagem ocorre a uma taxa de evaporação constante, permitindo uma remoção constante de umidade. Esse estágio de intensa vaporização é marcado pelo encolhimento das gotas, como pode ser observado na Etapa 1 da Figura 2.12.

Figura 2.11 – Curva característica de cinética de secagem por atomização.



Fonte: Adaptado de Santos *et al.* (2018)

Figura 2.12 – Encolhimento/formação das gotículas atomizadas



Fonte: Adaptado de Santos *et al.* (2018)

A evaporação ocorre a uma taxa constante até que o valor crítico de umidade seja atingido. Isso demarca o início do período de queda da taxa de secagem, aumentando a temperatura das partículas (Figura 2.11 CD). Quando a temperatura da gotícula atinge o ponto de ebulição do solvente, ocorre a vaporização (Figura 2.11 DE). Isso significa que não há mais um aquecimento sensível das partículas e o processo de secagem segue impulsionado pela

transferência externa de calor do ar para a partícula. Posteriormente, uma camada seca se desenvolve na superfície da gotícula e, a partir disso, a secagem passa a ser regida pela difusão interna através da casca superficial formada (Etapa 2, Figura 2.12) (MORE SWATI; WAGH, 2014; SHISHIR; CHEN, 2017). Ocorre um aumento da temperatura da partícula até que ela se iguale à do ar circundante, marcando o fim do processo de secagem (Figura 2.11 EF) (HANDSCOMB; KRAFT; BAYLY, 2009). Ao longo do período da queda da taxa secagem, quando a pressão parcial do vapor de umidade no núcleo da gota supera a pressão ambiente, pode ocorrer a formação de bolhas dentro das gotas (Etapa 3, Figura 2.12) (SANTOS et al., 2018).

Para o projeto de um secador, normalmente é necessário determinar o coeficiente de transferência de calor. O coeficiente de transferência de calor é um parâmetro utilizado para quantificar processos convectivos de transferência de calor e dois tipos de coeficientes são empregados para quantificar esse processo: o coeficiente de transferência de calor de superfície e o coeficiente de transferência de calor volumétrico. A aplicação do coeficiente depende do tipo de processo utilizado (KHANH; HANG, 2021; LISBOA; DUARTE; CAVALCANTI-MATA, 2018; NGUYEN; NGUYEN; ALLAF, 2020). O coeficiente de transferência de calor de superfície é utilizado quando a área superficial exata de transferência de calor entre as interfaces de secagem é conhecida. Desta forma, o coeficiente de transferência de calor de superfície é utilizado para calcular a taxa transferência de calor entre os meios. Quando essa área superficial não pode ser definida com precisão, o coeficiente de transferência de calor volumétrico pode ser utilizado para a determinação da taxa de transferência de calor entre os meios. Em um processo de secagem por atomização, se as gotas produzidas pelo bocal não tiverem o mesmo diâmetro, estimar a área de transferência de calor será difícil. Diante disso, utilizar o coeficiente volumétrico representará qualitativamente a transferência efetiva de calor em todo o volume do secador (KHANH; HANG, 2021; NGUYEN; NGUYEN; ALLAF, 2020)

2.2.1.3.1. Secagem de HDL por atomização

A secagem por atomização é um dos principais processos de secagem para nanomateriais por rota úmida, vários trabalhos foram publicados referente a esse processo de secagem. Entretanto, poucos estudos reportando sua utilização para HDL foram encontrados na literatura consultada. Wang *et al.* (2008) prepararam microsferas de HDL por atomização. As nanopartículas de MgAl/HDL intercaladas por ânions de carbonato foram sintetizadas com sucesso por um método envolvendo nucleação separada, envelhecimento e formação

microesferas por atomização, procedimento de síntese desenvolvido pelos próprios autores. Foi suposto pelos autores que esse método forneceria uma faixa mais estreita para o tamanho de partículas do que a obtida por coprecipitação convencional, o que facilitaria a agregação em partículas esféricas mais uniformes. A concentração da solução coloidal foi de 3,0% em peso. Durante o processo de secagem, as temperaturas do ar na entrada e na saída foram fixadas em 423 e 323 K, respectivamente. O diâmetro do bico atomizador era de 1 mm com uma velocidade de rotação de 12.000 rpm. A taxa de alimentação do material foi fixada em 10 mL min^{-1} e a do ar comprimido foi de $12 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. O tamanho das nanopartículas de HDL apresentou-se na faixa entre 20 e 200 nm, com média de 80 nm. A área superficial e o volume de poro total das microesferas de HDL foram $43 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $1,29 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Os autores verificaram que a morfologia esférica dos HDLs foi mantida após a calcinação à $500 \text{ }^\circ\text{C}$, quando empregada uma rampa de aquecimento lenta ($1,0 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$). Isso permitiu a reconstrução do material esférico precursor através do “efeito memória”. A formação de microesferas de HDL macroporoso pode levar a um desempenho aprimorado desses materiais (WANG et al., 2008).

Shi *et al.* (2015) estudaram crescimento do padrão de microesferas de grafeno poroso em catalisadores de óxidos mistos e suas aplicações em baterias de lítio-enxofre. Materiais ativos com formato esférico favorecem a minimização de efeitos viscosos, aumentam a homogeneidade e exibem melhor desempenho eletroquímico devido ao seu caminho de difusão mais curto e mais uniforme, bem como melhores características de fluxo quando comparado à outras partículas anisotrópicas irregulares (SHI et al., 2015). Os autores utilizaram a metodologia e as condições de síntese propostas por Wang *et al.* (2008), envolvendo nucleação separada, envelhecimento e formação de microesferas por atomização para a formação das microesferas. O espaçamento basal encontrado para o HDL seco foi $7,6 \text{ \AA}$, sugerindo que o ânion intercalado é o carbonato. Como o objetivo do trabalho era a utilização do material calcinado, esse processo foi realizado a $950 \text{ }^\circ\text{C}$ sob escoamento de ar (200 mL min^{-1}), com rampa de aquecimento de $30 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Os autores verificaram que a morfologia esférica foi mantida utilizando uma rampa de aquecimento mais rápida, corroborando com os resultados de Wang *et al.* (2008) e mostrando que rampas de aquecimentos e temperaturas de calcinação mais altas mantêm a morfologia do material precursor.

Julklang et al. (2017) investigaram a fabricação de microesferas de hidróxidos duplos lamelares através da secagem por atomização, avaliando os efeitos das condições de secagem. Os autores avaliaram a vazão do ar de atomização ($357 - 601 \text{ L h}^{-1}$), temperatura do ar de secagem ($180 - 220 \text{ }^\circ\text{C}$), concentração da solução de alimentação ($2 - 3 \text{ \% m m}^{-1}$) e vazão de

alimentação ($5 - 15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), investigando os efeitos desses parâmetros na distribuição do tamanho dos aglomerados, morfologia e área específica. Inicialmente, para alimentação no secador, a concentração da solução coloidal era de 5,7 %, em peso. Os autores obtiveram a formação de microesferas de HDL em todas as condições estudadas. Os resultados apresentaram microesferas lisas e sem rachaduras, e poros foram formados. Os aglomerados apresentaram diâmetro entre 2 e 15 μm e área superficial variando de 40 a 101 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$. Os aglomerados de maior área superficial foram fabricados em baixas temperaturas de secagem, baixa vazão de ar de pulverização e alta taxa de alimentação (JULKLANG; WANGRIYA; GOLMAN, 2017).

2.3. Adsorção

Nas últimas décadas, a qualidade da água é um dos temas mais discutidos em todo mundo e um dos tópicos mais relevantes na química ambiental. A presença de poluentes e contaminantes relacionados em corpos hídricos vem despertando o interesse de comunidades científicas, de gestores de recursos hídricos e de órgãos de monitoramento e controle ambiental, por apresentarem um potencial risco à saúde e ao meio ambiente. Esses efluentes podem conter poluentes tóxicos, como os corantes sintéticos, pesticidas, fármacos, metais, entre outros, e os perigos ambientais desses contaminantes devem ser avaliados levando em consideração sua toxicidade ecológica, características físico-químicas e taxas de consumo (NATARAJAN et al., 2022). Devido à natureza complicada das várias combinações encontradas no meio ambiente, mesmo em baixas concentrações, efeitos adversos têm sido encontrados na biota aquática e, conseqüentemente, podem causar um impacto à saúde humana. Acredita-se que os microrganismos sejam os mais afetados negativamente pela exposição a esses poluentes farmacêuticos encontrados nas matrizes aquáticas (DHARUPANEEDI et al., 2019).

Dessa forma, esses poluentes também podem ser consumidos através da ingestão de plantas, vegetais, frutas, frutos do mar e carne. Os fármacos, por exemplo, podem ser aportados no meio ambiente através de excreção após metabolizados pelos seres vivos, que ao serem consumidos são lançados em redes de esgotos compondo uma mistura da composição original em conjunto com metabólitos (HEBERER, 2002). A utilização de medicamentos em criações de animais, em que as excretas contendo o metabólito ou o medicamento inalterado podem ser utilizadas como fertilizante, expondo também o solo e as águas superficiais e subterrâneas aos poluentes. A exposição e lançamento no ambiente podem se dar também através de certos efluentes industriais e da aquicultura. Outra forma dessas substâncias chegarem ao meio

ambiente é através do descarte inadequado em lixo comum e esgoto, fazendo com que compostos bioativos desses poluentes atinjam águas superficiais e subterrâneas. Desta forma, o mapeamento mais preciso do destino desses poluentes no ambiente ainda é um desafio a ser superado e as implicações para a saúde humana pela administração de pequenas doses diárias permanecem desconhecidas (ONG; BLANCH; JONES, 2018).

Dentre esses poluentes, os corantes sintéticos possuem uma ampla aplicabilidade industrial e podem estar presentes em águas residuais de diversas empresas, como as de couro, papel, plásticos, alimentícia, farmacêuticas, automobilística, cosmética etc. São compostos de difícil degradação e que ocasionam redução da taxa fotossintética e a disponibilidade de oxigênio, interferindo na biota aquática, além de apresentarem problemas de toxicidade e riscos à saúde humana (ELMOUBARKI et al., 2017; LI et al., 2020).

Dentre os corantes sintéticos, destaca-se o corante Violeta Cristal (VC) pertencente à família dos triarilmetanos e conhecido como violeta básico, violeta genciana e violeta de metila 10 B. A Figura 2.13 e a Tabela 2.3 apresentam, respectivamente, a estrutura molecular do VC e algumas informações a respeito desse corante (ALI; SHEHATA; RAMADAN, 2016).

Figura 2.13 – Estrutura molecular do violeta cristal.

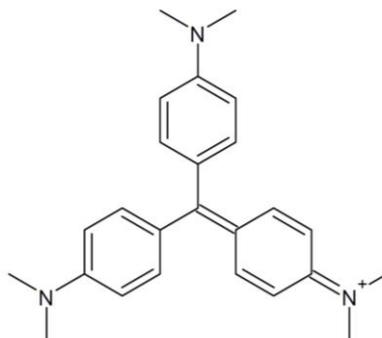


Tabela 2.3 – Informações sobre o corante violeta cristal

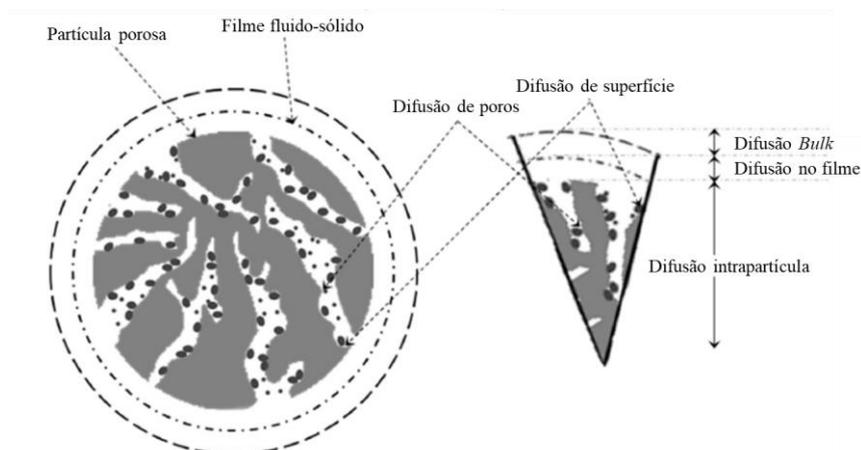
Características	Corante VC
Nome IUPAC	N-[4-[bis-(4-dimetilamino)-fenil-metileno]-2,5-ciclohexadieno-1-ilidino]-N-cloreto metilmetanamina
Número no <i>Colour Index</i>	42.555
Fórmula Molecular	C ₂₅ H ₃₀ N ₃ Cl
Massa Molar	407,98 g mol ⁻¹
Absorbância, $\lambda_{m\acute{a}x}$	582 nm

O VC é um corante sintético utilizado nas industriais de papel, têxtil, coloração de cabelos e tintas de impressão, corante histológico para coloração Gram e como agente bactericida e antisséptico. Apesar de ser altamente tóxico e carcinogênico, o VC é também utilizado como aditivo à ração de aves para infecção de morfo, parasitas e fungos (GÜZEL et al., 2014; SABNA; THAMPI; CHANDRAKARAN, 2016). Causa irritação moderada nos olhos e pode ser absorvido em quantidades nocivas através da pele, podendo causar irritação na superfície da pele e no trato digestivo. Em casos extremos, pode levar à cegueira permanente e insuficiência renal e respiratória (FERREIRA et al., 2015; SABNA; THAMPI; CHANDRAKARAN, 2016). Estudos apontam efeitos tóxicos agudos e crônicos deste corante a organismos aquáticos (FAN et al., 2009; ZHANG et al., 2013) e em plantas (SACCO et al., 2018; SHABBIR; FAHEEM; WU, 2018).

Diante desses problemas em matrizes aquáticas, provenientes principalmente do uso dos poluentes emergentes, como os corantes, várias abordagens para remediação vêm sendo estudadas, incluindo tratamento biológico, degradação fotocatalítica, degradação eletrocatalítica, o processo Fenton, a coagulação-floculação, adsorção, além de outros tratamentos físicos, químicos e biológicos. Dentre esses processos, a adsorção se apresenta como uma alternativa promissora por ser eficiente e seletivo, além da possibilidade de utilizar materiais adsorventes de baixo custo de produção com alta eficiência (ABBASI et al., 2021; ELMOUBARKI et al., 2017).

A adsorção é um fenômeno de transporte que envolve a transferência de massa entre uma superfície de contato envolvendo um sólido e um fluido, líquido ou gasoso. Em geral, esse processo depende das forças interfaciais entre o meio poroso adsorvente e a espécie que se acumula na interface do material, chamada de adsorvato. O processo adsorvativo depende de vários fatores como a natureza do adsorvente, do adsorvato e das condições operacionais do processo. As principais características para o adsorvente são a área superficial, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade. Já a natureza do adsorvato depende da polaridade, tamanho da molécula, solubilidade, acidez ou basicidade e das condições operacionais do processo de adsorção, como a temperatura, natureza e pH do solvente (ALBATRNI; QIBLAWEY; AL-MARRI, 2022; KARIMI; TAVAKKOLI YARAKI; KARRI, 2019). A Figura 2.14 apresenta um modelo dinâmico para um sistema de adsorção líquido – sólido.

Figura 2.14 – Modelo dinâmico para um sistema de adsorção líquido – sólido.



Fonte: Adaptado de Karimi *et al.* (2019)

Dependendo das relações envolvidas na interação adsorvente/adsorvato, o processo de adsorção pode ser de natureza física, fisissorção, ou de natureza química, quimissorção. No processo de natureza física, observa-se mais de uma camada de adsorvato sobre o adsorvente, as forças que regem esse processo são fracas e geralmente o processo ocorre em baixas temperaturas, com um processo adsorptivo relativamente rápido. No processo químico, observa-se apenas uma camada na superfície do adsorvente, as interações são de natureza mais forte que no processo físico e envolve um compartilhamento ou transferência de elétrons. Essa transferência de elétrons promove uma reação química de união entre o adsorvato e o adsorvente, tornando o processo irreversível (KARGE, 2008; RUTHVEN, 1984). A Tabela 2.4 apresenta uma síntese comparativa entre os processos físicos e químicos de adsorção.

Tabela 2.4 – Principais diferenças entre adsorção física e química.

Adsorção física	Adsorção química
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Forças de Van der Waals	Forças eletrostáticas e ligações covalentes
Calor de adsorção $< 40 \text{ kJ mol}^{-1}$	Calor de adsorção $> 80 \text{ kJ mol}^{-1}$
Formação de multicamadas	Formação de monocamadas
Ocorre abaixo da temperatura crítica	Ocorre também em altas temperaturas
Lenta ou rápida	Instantânea
Adsorvente não é afetado	Adsorvente modificado na superfície

2.3.1. Cinética de Adsorção

O estudo cinético do processo de adsorção se faz necessário para compreender os mecanismos de interação adsorvato-adsorvente. Através dos conhecimentos das características físicas e químicas do adsorvato, das condições do sistema e do adsorvente, é possível determinar o mecanismo e a velocidade de remoção do soluto. Os modelos cinéticos são utilizados para avaliar os mecanismos e etapas controladoras do processo. Esses modelos cinéticos são avaliados através do ajuste aos resultados experimentais e calculados através da equação:

$$q_e = \frac{(C_o - C_t)V}{M} \quad (2.13)$$

em que q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), C_o é a concentração inicial da solução (mg L^{-1}), C_t é a concentração do soluto em fase líquida em qualquer tempo (mg L^{-1}), V é o volume da solução (L) e M é a massa do adsorvente (g).

O modelo cinético de Pseudo-Primeira Ordem (PPO), também conhecido como Equação de Lagergren, supõe que a taxa de ocupação dos sítios ativos para adsorção é proporcional a quantidade de sítios desocupados no material adsorvente. A equação de Lagergren parte do princípio de que a velocidade de adsorção em relação ao tempo é diretamente proporcional à diferença de saturação (RAKSHAE; KHOSRAVI; GANJI, 2006). A Equação 2.14 expressa a equação de Lagergren:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.14)$$

em que $\frac{dq}{dt}$ é taxa de adsorção do adsorvato no adsorvente, q_t é quantidade de soluto adsorvido no material sólido no tempo t (mg g^{-1}), q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), t é o tempo (min) e k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

Aplicando as condições de contorno no tempo inicial ($t = 0$), onde não há concentração de adsorvato na camada superficial do adsorvente ($q = 0$), no limite ($t = t$ e $q = q_t$) e integrando, temos a equação:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.15)$$

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.16)$$

O parâmetro k_1 , além de depender da concentração inicial do adsorvato e geralmente diminuir com a concentração crescente do adsorvente, é o fator de escala de tempo, que determina o quão rápido o equilíbrio pode ser alcançado no sistema (PLAZINSKI; RUDZINSKI; PLAZINSKA, 2009).

O modelo cinético de Pseudo-Segunda Ordem (PSO) assume a taxa de ocupação dos sítios ativos para adsorção é proporcional ao quadrado de sítios desocupados no material adsorvente (RAKSHAE; KHOSRAVI; GANJI, 2006). Além disso, o modelo sugere a existência de duas etapas no processo de adsorção, a difusão externa e a difusão entre os poros do adsorvente (HO; PORTER; MCKAY, 2002). O modelo PSO é expresso pela equação:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.17)$$

em que k_2 é a constante cinética de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Aplicando as mesmas condições de contorno do modelo cinético PPO no início e no limite, e expressando o modelo PSO de forma não linear, tem-se:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (2.18)$$

A equação de Elovich é apropriada para processos que envolvem a adsorção química de gases na superfície sólida sem dessorção de produtos, caracterizado pelo decréscimo da velocidade com o tempo, devido ao aumento da cobertura da superfície. Entretanto, esse modelo resultou em um bom ajuste para adsorção em soluções aquosas na remoção de corantes alimentícios e metais de solução (DOTTO; COSTA; PINTO, 2013; KARIMIAN et al., 2019). O modelo cinético de Elovich, em sua forma diferencial, pode ser representado pela equação:

$$q_t = \frac{1}{\beta_E} \ln(-\alpha_E \beta_E + t) \quad (2.19)$$

em que α_E é a taxa inicial de adsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) e β_E indica a extensão da cobertura da superfície de energia de ativação para a dessorção (g mg^{-1}).

Cinéticas de adsorção são normalmente controladas por diferentes mecanismos. Se considerarmos que o adsorvato é provavelmente transportador por solução para a fase sólida através de difusão intrapartícula, as equações de PPO e PSO não podem ser utilizadas para identificar o mecanismo de difusão. Para isso, se recorre à teoria de difusão intrapartícula, derivada da Lei de Fick, que assume a difusão do filme líquido que cerca o adsorvente é desprezível e a difusão intrapartícula controla as etapas do processo de adsorção. O modelo de cinético de difusão intrapartícula proposto por Weber e Morris (1963) entende que a remoção do adsorvato varia com $t^{0,5}$ (NASCIMENTO et al., 2014). O modelo matemático é descrito pela equação:

$$q_t = k_d t^{0,5} + C_I \quad (2.20)$$

em que k_d é a constante de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$) e C_I é uma constante relacionada com a resistência à difusão (mg g^{-1}).

Esses gráficos muitas vezes apresentam multilinearidade, sugerindo que duas ou mais etapas podem ocorrer. A primeira é a adsorção de superfície externa ou fase de adsorção instantânea. A segunda é a fase da adsorção gradual, onde a difusão intrapartícula é limitada e, a terceira, é a fase de equilíbrio final, onde a difusão intrapartícula começa a reduzir a velocidade em função da baixa concentração de soluto na solução e da menor quantidade de sítios de adsorção disponíveis. Uma boa correlação dos dados de taxa neste modelo pode justificar o mecanismo. Materiais adsorventes que apresentam estrutura altamente porosa, caracterizados por grande área de superfície e estrutura interna altamente desenvolvida, resultam em difusão intrapartícula (Ho e Mackay, 1998).

O modelo Boyd é utilizado para descrever o comportamento do sistema e sendo aplicado para determinar qual etapa é a limitante no processo de adsorção, avaliando a difusão no interior dos poros e do filme (BOYD; ADAMSON; MYERS, 1947; MAGDY; ALTAHER, 2018). Os resultados podem ser tratados pela equação:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 B_t) \quad (2.21)$$

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (2.22)$$

em que B_t é um parâmetro matemático relacionado à F , sendo determinados a partir das equações:

$$B_t = -0.4977 - \ln(1 - F) \text{ para } F > 0.85 \quad (2.23)$$

$$B_t = \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \left(\frac{\pi^2 F}{3}\right)} \right)^2 \text{ para } F < 0.85 \quad (2.24)$$

A partir do gráfico B_t versus t é possível determinar qual processo é o limitante na adsorção, sendo controlado pela difusão intrapartícula caso apresente linearidade e passe pela origem do gráfico.

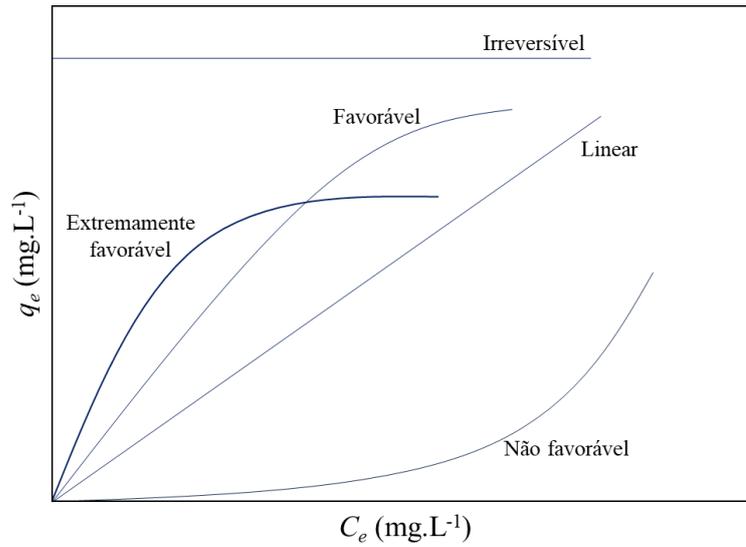
2.3.2. Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção descrevem a capacidade de adsorção dos adsorventes em equilíbrio à temperatura constante. Além disso, o estudo das isotermas auxilia nas informações sobre os poros do adsorvente e nos cálculos dos parâmetros termodinâmicos envolvidos no processo (BONILLA-PETRICIOLET et al., 2019). A partir do formato das curvas de isotermas de equilíbrio é possível obter informações importantes sobre os mecanismos de adsorção, como demonstrado na Figura 2.15.

A curva de isoterma favorável indica uma alta capacidade de remoção do adsorvente, mesmo com baixa concentração da solução. Quando a curva da isoterma não é favorável, faz-se necessário uma alta concentração de adsorvato para que a remoção seja eficaz. A curva linear de isoterma apresenta uma capacidade adsortiva proporcional à concentração do soluto presente em solução. Já as isotermas irreversíveis, não dependem da concentração do soluto e é um caso limite das isotermas favoráveis (McCABE et al., 2000).

Os modelos matemáticos para as isotermas de adsorção predizem o comportamento do adsorvato durante o processo de adsorção. As isotermas são obtidas através da quantidade de soluto adsorvido em função da concentração na solução de equilíbrio. O equilíbrio dos sistemas adsorvato-adsorvente, adsorvato-adsorvato e as moléculas do adsorvato e a solução se dá ao instante em que não ocorre mais adsorção (BONILLA-PETRICIOLET et al., 2019; FALONE; VIEIRA, 2004).

Figura 2.15 – Isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de McCABE *et al.*, 2000

O modelo de Langmuir assume uma adsorção em monocamadas, onde cada sítio adsorve apenas uma molécula e não há interações laterais entre as moléculas adsorvidas. Desta forma, o modelo propõe que energia de adsorção é igual em todos os sítios (BONILLA-PETRICIOLET *et al.*, 2019). A Equação 2.25 apresenta a equação do modelo de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_{max,L} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.25)$$

em que q_e é a quantidade da espécie analítica adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e é a concentração da espécie analítica no equilíbrio (mg L^{-1}), $q_{max,L}$ é a quantidade máxima de adsorção do modelo de Langmuir (mg g^{-1}) e K_L é a constante de Langmuir, que representa uma medida da afinidade adsorvente-adsorvato que está relacionada com a energia livre de adsorção (L mg^{-1}).

Ao contrário do modelo de Langmuir, o modelo de Freundlich assume o processo de adsorção em multicamadas, tendo uma superfície energeticamente heterogênea, no qual os sítios ativos vizinhos podem afetar a adsorção de outras moléculas, podendo haver uma múltipla adsorção no mesmo sítio ativo (SEFTEL *et al.*, 2018). A Equação 2.26 apresenta a equação do modelo de Freundlich:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.26)$$

em que K_F é a constante de Freundlich que mede a capacidade de adsorção ($L g^{-1}$) e n é a constante adimensional que representa a intensidade de adsorção. Em geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de n entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n , mais forte é a interação entre o adsorvato-adsorvente. Para os valores de n entre 1 e 2 tem-se uma capacidade moderada de adsorção, entre 2 e 10 as condições de adsorção são favoráveis, e para n inferior a 1 o processo de adsorção é desfavorável. Valores de n igual a 1 indicam que a adsorção é linear.

A equação proposta por Redlich e Peterson é capaz de avaliar o equilíbrio no processo de adsorção em uma ampla faixa de concentração. É uma equação empírica que incorpora os modelos de Langmuir e Freundlich, sendo aplicado para sistemas homogêneos e heterogêneos e fornecendo um modelo híbrido que não segue a adsorção em monocamada (BONILLA-PETRICIOLET et al., 2019). A Equação 2.27 apresenta a equação da isoterma de Redlich–Peterson:

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (2.27)$$

em que K_R é a constante de Redlich–Peterson que mede a capacidade de adsorção ($L mg^{-1}$), a_R é a constante da isotermas de Redlich–Peterson ($L mg^{-1}$) e β é o expoente do modelo de Redlich–Peterson. Quando β tende a 1, a equação assume a forma da equação de Langmuir. Para β tendendo a 0, a equação de Redlich–Peterson assume a forma da equação de Freundlich.

O modelo de isoterma proposto por Sips é uma extensão ao modelo proposto de Langmuir e sendo semelhante ao modelo de Freundlich, contornando as limitações associadas a esses modelos. Quando o processo adsorvativo ocorre com baixas concentrações de adsorção, o modelo de Sips se comporta como o modelo de Freundlich. Quando o processo ocorre com altas concentrações de adsorção, o modelo se comporta como o modelo de Langmuir (BONILLA-PETRICIOLET et al., 2019). A Equação 2.28 apresenta a equação da isoterma proposta por Sips:

$$q_e = \frac{q_{máx,S} K_S C_e^{n_S}}{1 + K_S C_e^{n_S}} \quad (2.28)$$

em que $q_{máx,S}$ é a quantidade máxima de adsorção do modelo de Sips (mg g^{-1}), K_S é a constante de Sips que mede a capacidade de adsorção (L mg^{-1}) e n_S é a constante exponencial de Sips.

Dentre esses modelos, o modelo Langmuir-Freundlich, ou modelo Liu, tem sido intensamente aplicado para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos (TRAN, 2022). Na literatura, este modelo é frequentemente expresso de diferentes formas, sendo a forma mais comum é expressa como:

$$q_e = \frac{q_{máx,LF}(K_{LF}C_e)^{n_{LF}}}{1+(K_{LF}C_e)^{n_{LF}}} \quad (2.29)$$

em que $q_{max,LF}$ é a quantidade máxima de adsorção do modelo de Liu (mol kg^{-1}), K_{LF} é a constante de Liu que mede a capacidade de adsorção (L mol^{-1}) e n_{LF} é a constante exponencial de Liu.

2.3.3. Parâmetros Termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos auxiliam na compreensão do processo de adsorção através do estudo de variação de temperatura do processo. Sendo o processo de natureza endotérmica ou exotérmica, a temperatura pode alterar o equilíbrio de adsorção. A correlação entre a temperatura e a adsorção é dada através da variação dos parâmetros de energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) (BUDI; STIPP; ANDERSSON, 2018; NGUEAGNI et al., 2020).

A variação da energia livre em um processo de adsorção é geralmente relacionada à constante de equilíbrio pela equação fundamental de Gibbs. A ΔG° avalia a espontaneidade e a viabilidade do processo adsorptivo. Quanto mais negativo for o valor de ΔG° , mais favorável energeticamente será o processo de adsorção. O valor positivo de ΔG° indica um processo não espontâneo de adsorção (BANERJEE et al., 2016). A ΔG° pode ser determinada pela equação:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_{eq}) \quad (2.30)$$

em que R é a constante dos gases (J mol K^{-1}), T é a temperatura (K) e K_{eq} é a constante de cinética da adsorção.

Valores positivos para a variação de entalpia indicam um processo endotérmico, enquanto valores negativos caracterizam um processo exotérmico para a adsorção. A partir da

variação de entropia no processo é possível determinar o grau de aleatoriedade e a afinidade entre o soluto e o adsorvente. Valores positivos para ΔS° indicam o aumento do grau de sítios ativos livres na interface sólido-líquido durante a adsorção, além de avaliar a desordem do sistema na interface e possibilitando mudanças estruturais ou reajustes no complexo adsorvato-adsorvente (BANERJEE et al., 2016; PICCIN et al., 2017).

Assumindo que as variações de entalpia e entropia são independentes da temperatura, a relação entre ΔG° , ΔH° e ΔS° é expressa através da Equação 2.31. Através do gráfico gerado pela equação de van't Hoff (Equação 2.33) são encontrados os valores de ΔH° e ΔS° (BANERJEE et al., 2016; PICCIN et al., 2017).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.31)$$

$$-RT \ln(K_{eq}) = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.32)$$

$$\ln K_L = \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (2.33)$$

Os parâmetros termodinâmicos de energia livre de Gibbs, variação de entalpia e a variação de entropia do sistema são determinados com o melhor ajuste isotérmico para cada material estudado. Assim, utilizando a equação de van't Hoff (Equação 2.33) e os resultados experimentais de temperatura e da constante de equilíbrio, obtidos a partir do modelo com melhor ajuste isotérmico, é possível calcular os valores de ΔG° , ΔH° e ΔS° .

Capítulo 3 – SECAGEM EM ESTUFA

3.1. Introdução

O estudo da cinética de secagem é de fundamental importância para o projeto do secador, simulação, otimização e melhoria na qualidade do produto. Vários pesquisadores têm descrito as vantagens dos modelos matemáticos para desenvolver melhor entendimento do processo e controle dos parâmetros de secagem. O processo de secagem pode ser descrito por equações teóricas, semiempíricas ou empíricas. Além disso, a determinação da cinética de secagem é indispensável na predição das equações de taxa de secagem e é frequentemente usada para identificar os mecanismos de transferência simultânea de calor e massa.

Neste capítulo será apresentado o procedimento de síntese do hidróxido duplo lamelar pelo método de coprecipitação e os resultados de secagem em estufa. Foi desenvolvido um estudo experimental que possibilitou a determinação de dados de umidade e temperatura em função do tempo para diferentes condições. Realizou-se a estimação de parâmetros de transporte com o intuito de avaliar os mecanismos de transferência de calor e massa existentes na secagem dos HDL, que é um primeiro passo para o entendimento desta importante etapa de síntese.

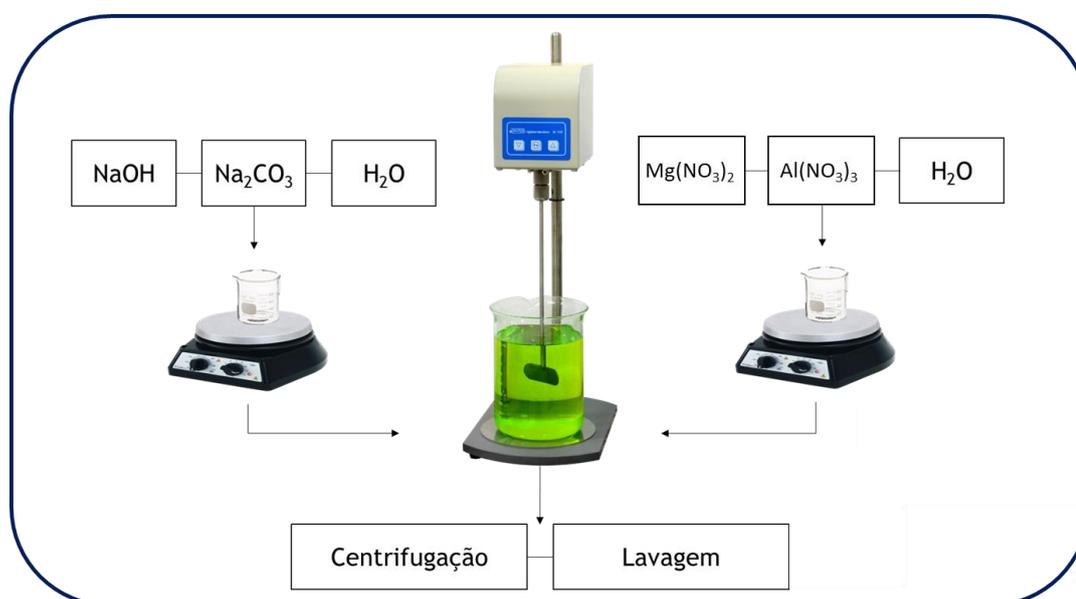
3.2. Metodologia Experimental

As sínteses dos hidróxidos duplos lamelares foram realizadas de acordo com o método de co-precipitação descrito por Reichle (REICHLÉ, 1985). Uma solução de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, com razão de 2/1, foi diluída em água deionizada. Adicionou-se uma solução secundária de NaOH 50% e Na_2CO_3 anidro, diluído em água deionizada. A reação foi realizada em um béquer com auxílio de um agitador mecânico à temperatura ambiente. A suspensão resultante foi mantida sob agitação e temperatura constante durante 18 h. Em seguida, a suspensão foi centrifugada, e os materiais lavados com água deionizada à temperatura ambiente até atingir o pH 10. A dispersão coloidal formada foi conduzida para a etapa de secagem. A Figura 3.1 apresenta o esquema ilustrativo da síntese.

Os experimentos de secagem foram realizados em triplicata em uma estufa com convecção forçada (Tecnal, TE-394/1), onde as temperaturas de 60 °C, 70 °C, 80 °C e 90 °C foram avaliadas. Amostras de 10 g de HDL/ NO_3 foram colocadas em placas de aço inoxidável de 30 x 30 x 10 mm (largura x comprimento x altura) e sobreposto em uma placa de Petri, como

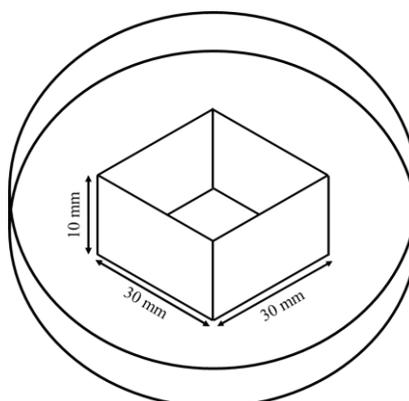
mostrado na Figura 3.2. As perdas de massa da amostra foram monitoradas periodicamente através de uma balança analítica externa com precisão de quatro casas decimais (Mars, AM220), inicialmente de 5 em 5 min e posteriormente elevando o tempo para intervalos de 10, 15 e 30 min, de acordo com a perda de massa observada durante o experimento. Os experimentos foram finalizados até não se observar variação de massa. Ao final do experimento, as amostras foram levadas para a estufa de convecção natural por 24 h à 105 ± 3 °C para determinação da massa seca.

Figura 3.1 – Esquema do processo de síntese de HDL.



Fonte: Acervo Pessoal (2024)

Figura 3.2 – Porta amostras para o processo de secagem.



Fonte: Acervo Pessoal (2024)

3.2.1. Cinética e Taxa de Secagem

Os dados para obtenção da curva de cinética de secagem foram obtidos por meio da medição da massa em função do tempo, em cada uma das temperaturas determinadas. A razão de umidade adimensional (MR), obtida pela Equação 3.1, foi plotada em função do tempo de secagem, $MR = f(t)$:

$$MR = \frac{X(t) - X_e}{X_0 - X_e} \quad (3.1)$$

em que X é a umidade no tempo t , X_0 é a umidade inicial e X_e é a umidade de equilíbrio. Dependendo do processo e das condições de secagem, o erro envolvido na simplificação ao assumir que X_e é igual a zero é negligenciável (DARVISHI; ZAREIN; FARHUDI, 2016; MOUHOUBI et al., 2019). Portanto, a razão de umidade adimensional pode ser simplificada e reescrita de acordo com a equação:

$$MR = \frac{X(t)}{X_0} \quad (3.2)$$

A taxa de secagem indica a quantidade de umidade removida por unidade de tempo. A taxa de secagem pode ser expressa como a variação da umidade em relação ao tempo:

$$N = \frac{X_{t+dt} - X_t}{dt} \quad (3.3)$$

em que X_{t+dt} e X_t representam a umidade no tempo $t + dt$ e a umidade no tempo t , respectivamente, e t é o tempo de secagem em segundos.

Várias equações empíricas são relatadas na literatura para se ajustar os dados experimentais da cinética de secagem em camada fina. Neste estudo, nove equações foram avaliadas e estão listadas na Tabela 3.1 (GÓMEZ-DE LA CRUZ et al., 2015; MOUHOUBI et al., 2019; NGUYEN et al., 2019).

As curvas de secagem foram ajustadas por regressão não linear e os parâmetros das equações foram obtidos com o auxílio do software *Statistica*® 13.0 Statsoft Inc. A avaliação da qualidade dos ajustes às equações matemáticas foi realizada com base no Coeficiente de Determinação (Equação 3.4), R^2 , Raiz do Erro Quadrático Médio (Equação 3.5), $REQM$, e Qui-

quadrado (Equação 3.6), x^2 . Os critérios para um ajuste adequado incluem valores de R^2 próximos de 1 e baixos valores de x^2 e $REQM$ (GÓMEZ-DE LA CRUZ et al., 2015; NGUYEN et al., 2019).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (MR_{exp,i} - MR_{pre,i})^2}{\sum_{i=1}^N (\overline{MR_{exp,i}} - MR_{pre,i})^2} \quad (3.4)$$

$$REQM = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (MR_{exp,i} - MR_{pre,i})^2} \quad (3.5)$$

$$x^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (MR_{exp,i} - MR_{pre,i})^2}{N - z} \quad (3.6)$$

em que MR_{exp} é o valor da umidade adimensional experimental, $MR_{pre,i}$ é o valor de umidade adimensional predito pelo modelo, $\overline{MR_{exp,i}}$ é o valor médio da umidade adimensional experimental, N é o número medidas e z é o número de parâmetros no modelo matemático.

Tabela 3.1 – Equações matemáticas aplicadas à cinética de secagem.

Nome	Equação
Lewis	$MR = \exp(-kt)$
Page	$MR = \exp(-kt^n)$
Modified Page	$MR = \exp(-(kt)^n)$
Henderson and Pabis	$MR = a \cdot \exp(-kt)$
Logarithmic	$MR = a \cdot \exp(-kt) + c$
Wang and Singh	$MR = 1 + at + bt^2$
Two Term	$MR = a \cdot \exp(-k_0t) + c \cdot \exp(-k_1t)$
Approach of Diffusion	$MR = a \cdot \exp(-kt) + (1 - a) \cdot \exp(-kbt)$
Midilli et al.	$MR = a \cdot \exp(-kt^n) + bt$

Fonte: Acervo Pessoal (2022)

3.2.2. Difusividade efetiva e energia de ativação

A determinação dos coeficientes de difusão foi efetuada utilizando a forma unidimensional da segunda lei de difusão de Fick (Equação 2.2). A solução unidimensional

desta equação diferencial parcial (Equação 2.6) foi obtida por Crank (CRANK, 1975), assumindo uma distribuição de umidade inicial uniforme, resistência à transferência de massa externa desprezível, espessura da amostra constante (sem encolhimento) e umidade de equilíbrio final próxima de zero (GÓMEZ-DE LA CRUZ et al., 2015). (BAINI; LANGRISH, 2008; MEILI et al., 2020).

No processo de secagem, a energia de ativação representa a energia necessária para que as moléculas de água migrem do interior para a superfície do material (KASHANINEJAD et al., 2007). A energia de ativação foi determinada através da dependência da difusividade de umidade efetiva na temperatura por uma equação do tipo Arrhenius (GÓMEZ-DE LA CRUZ et al., 2015; NGUYEN et al., 2019; YOUNIS; ABDELKARIM; ZEIN EL-ABDEIN, 2018):

$$D_{eff} = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (3.7)$$

em que Ea é a energia de ativação (kJ mol^{-1}), D_0 é um fator pré-exponencial equivalente à difusividade em alta temperatura (coeficiente de difusão limite) ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), R é a constante universal dos gases ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta (K). A inclinação do gráfico plotado de $\ln(D_{eff})$ contra $1/T$ fornece a energia de ativação.

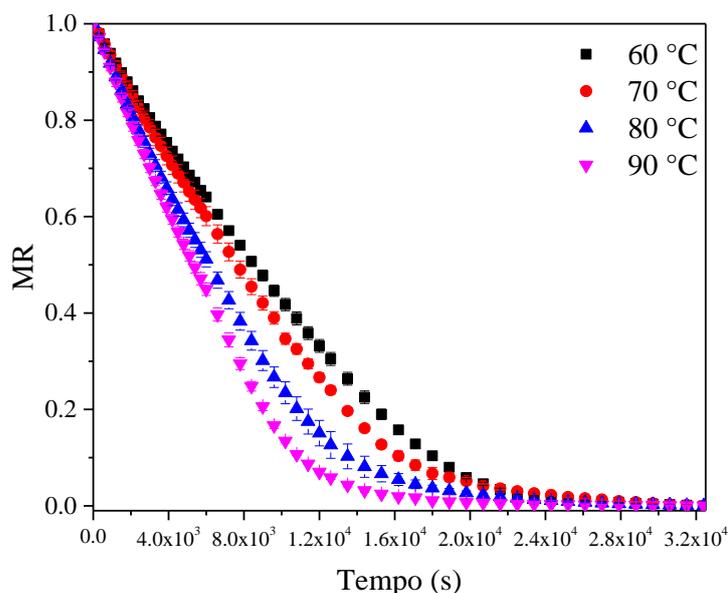
3.3. Resultados

3.3.1. Cinética de Secagem na Estufa

Os resultados da cinética de secagem para os HDLs MgAl-CO_3 obtidos em estufa estão representados graficamente na Figura 3.3, onde tem-se a umidade adimensional do material em função do tempo.

Pela própria definição de umidade adimensional, ela é inicialmente igual a 1, em todas as condições experimentais e diminuiu continuamente com o tempo. Este fenômeno é devido ao aumento de energia fornecida ao material, ocasionando maior agitação das moléculas de água no interior e na superfície do material, e rompendo as ligações da água superficial e estrutural dos HDLs (AMAMI et al., 2017; ARAL; BEŞE, 2016).

Figura 3.3 – Cinética de secagem para o HDL seco em estufa.



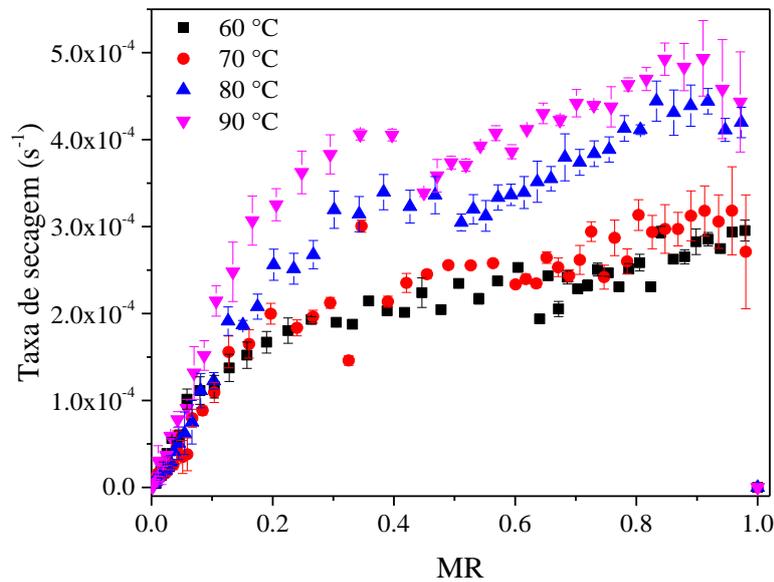
Fonte: Acervo Pessoal (2024)

3.3.2. Taxa de Secagem na Estufa

A Figura 3.4 apresenta a taxa de secagem para todas as condições de secagem estudadas, obtidas por meio da Equação 3.3. A taxa apresenta maiores valores em maiores temperaturas de secagem e decrescem com a diminuição de umidade. Observando a Figura 3.4, as temperaturas de 80 °C e 90 °C apresentaram período de aquecimento inicial, até em torno da umidade adimensional 0.9. A ausência do período de aquecimento inicial para as temperaturas de 60 e 70 °C provavelmente se deve à dinâmica de transferência de massa mais lenta que a dinâmica de aquecimento do material. Assim, apesar de existente, o período de aquecimento não é refletido nas curvas de taxa de secagem dentro dessas condições (ALTINO, 2019).

Na secagem à taxa constante, o calor cedido pelo ar de secagem é utilizado para remoção de água superficial. A secagem do HDL ocorre principalmente nessa etapa, apresentando maior taxa de secagem em comparação aos outros estágios. A difusão é responsável apenas por uma pequena fração, o que corrobora com a afirmação sobre o mecanismo de secagem convectiva. Quando o filme do líquido começa a desaparecer e a maior parte da superfície do sólido começa a ser exposta, tem-se a etapa de taxa decrescente. Esse estágio é governado por fenômenos de convecção e difusão, ocorre principalmente porque a superfície da amostra ainda possui umidade em contato com o ar de secagem e há movimento da água de dentro da dispersão coloidal para a superfície (KRALCHEVSKY; DENKOV, 2001; RABINOVICH; ESAYANUR; MOUDGIL, 2005)..

Figura 3.4 – Taxa de secagem em função da umidade adimensional para o HDL seco em estufa.



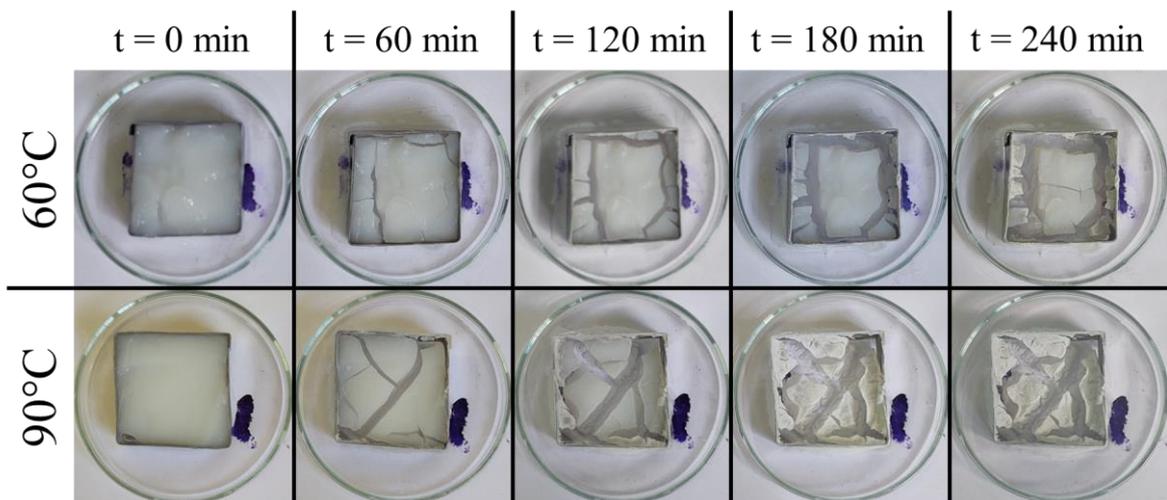
Fonte: Acervo Pessoal (2024)

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 diminuem, tornando a distribuição de líquido superficial e de vapor descontínua. Nesta etapa, a evaporação ocorre completamente dentro do corpo do material, visto que todo o líquido externo foi eliminado. Além disso, à medida que ocorre a secagem, o volume de líquido reduz e as partículas de HDL se aproximam e ocorre uma alteração na interação entre as partículas. À medida que a secagem avança, surgem forças de capilaridade elevadas devido à tensão superficial e interferem na taxa de secagem (KRALCHEVSKY; DENKOV, 2001; RABINOVICH; ESAYANUR; MOUDGIL, 2005). As forças de ligação entre a água e a estrutura dos HDLs são mais intensas nesta etapa, tornando mais difícil a remoção de umidade, contribuindo para redução da velocidade de secagem (ADAMIEC et al., 2006). A taxa de evaporação do solvente não é mais sensível às condições externas e a transferência de líquido dos poros para o exterior é controlada pelo fluxo difusivo e pelo escoamento do vapor (ALTINO, 2019; FOUST et al., 1982).

Com a diferença de pressão ocasionada pela pressão capilar, juntamente com excesso de evaporação que pode ocorrer no início do processo de secagem, vários problemas podem ocorrer com o material, como o desaparecimento dos microporos e deformação estrutural, ocasionando grandes aglomerações (KEEY, 1972; MUJUMDAR, 2014; STRUMILLO; KUDRA, 1986). A estrutura particular do material e as características mecânicas em equilíbrio

definem o volume da amostra, determinando seu tamanho e formato. Quando a água é removida, um desequilíbrio de pressão é produzido entre o interior do material e a pressão externa, gerando contração que leva o material a encolher ou entrar em colapso, mudando a forma e ocasionalmente produzindo rachaduras no produto. Esta é também uma das razões pela qual a secagem a vácuo e a liofilização promovem, em geral, um menor encolhimento (MAYOR; SERENO, 2004). Na Figura 3.5 observa-se o avanço da secagem e o surgimento de rachaduras que deformam o material e ocasionam aglomerações. Observa-se que a secagem à 90°C apresenta maiores rachaduras com uma hora de secagem quando comparado a temperatura de 60°C, devido a maior energia utilizada nesse processo.

Figura 3.5 – Evolução da secagem de HDL em estufa nas temperaturas de 60 °C e 90 °C. Para $t = 60$ min, MR 60 °C = 0,77 e 90 °C = 0,65; para $t = 120$ min, MR 60 °C = 0,57 e 90 °C = 0,34; para $t = 180$ min, MR 60 °C = 0,39 e 90 °C = 0,11; para $t = 240$ min, MR 60 °C = 0,23 e 90 °C = 0,03.



Fonte: Acervo Pessoal (2024)

3.3.3. Difusividade Efetiva

O coeficiente de difusão efetivo de umidade reflete a desidratação dos materiais sob certas condições de secagem, sendo considerado um dos parâmetros mais importantes para um projeto de processo de secagem (WANG et al., 2020). A Tabela 3.2 apresenta os valores estimados de difusividade efetiva obtidos através do modelo difusivo (Equação 2.6) para cada condição experimental.

Os valores máximo e mínimo encontrados para a difusividade foram $4,87 \times 10^{-09}$ e $2,96 \times 10^{-09} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para as temperaturas de 90 °C e 60 °C, respectivamente. Na secagem convectiva, o aumento dos valores de D_{eff} com a temperatura pode ser explicado pelo fato de que o

aumento da temperatura ativa fortemente as moléculas de água, acelerando sua transferência para a superfície do material. Isso é consistente com a regra geral de secagem, de que uma difusão mais lenta leva a um tempo de secagem mais longo. (AMAMI et al., 2017; ARAL; BEŞE, 2016).

Tabela 3.2 – Valores estimados para difusividade efetiva para o modelo difusivo na secagem em estufa.

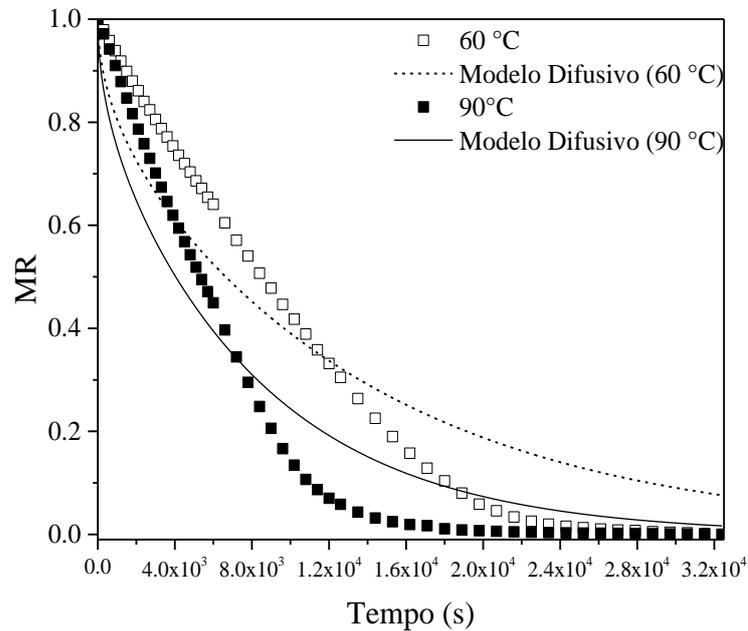
Temperatura	D_{eff} (m² s⁻¹)	x^2	$REQM$	R^2
60 °C	$2,96 \times 10^{-9}$	0,0116	0,1078	0,9050
70 °C	$3,29 \times 10^{-9}$	0,0102	0,1008	0,9161
80 °C	$4,11 \times 10^{-9}$	0,0080	0,0892	0,9318
90 °C	$4,87 \times 10^{-9}$	0,0087	0,0933	0,9262

Fonte: Acervo Pessoal (2024)

De forma geral, este parâmetro caracteriza a facilidade com que a umidade existente no sólido é transferida para a corrente de ar. A Figura 3.6 apresenta as curvas de cinética de secagem para os HDLs secos à 60 °C e 90 °C e os dados preditos pelo Modelo Difusivo. A equação resultante do modelo foi resolvido pelo método de separação de variáveis (CRANK, 1975).

Com base nos resultados obtidos, observa-se que, apesar dos valores para o coeficiente de determinação serem superiores a 0.9, o ajuste proporcionado pelo modelo difusivo com D_{eff} constante não é satisfatório, subestimando os dados na etapa constante e superestimando na etapa difusiva, ao término do processo de secagem. No modelo difusivo, utiliza-se uma solução analítica que considera apenas a difusividade interna para estimativa de D_{eff} pelo ajuste da Equação 2.2 aos dados cinéticos experimentais. Desta forma, possivelmente os desvios encontrados entre os dados observados e preditos podem estar relacionados com as considerações feitas para solução do modelo. É importante salientar que o coeficiente de difusão efetiva não deve ser interpretado apenas em termos do coeficiente de difusão molecular, mas sim como um parâmetro de definições muito mais complexas. A difusividade efetiva, neste caso, também apresenta indicativo da presença da resistência externa à transferência de umidade na superfície do meio poroso, sendo um fator importante da cinética de secagem desse material, como observado nos resultados de cinética e taxa de secagem.

Figura 3.6 – Dados da cinética de secagem para os HDLs secos à 60 °C e 90 °C e os dados preditos pelo modelo difusivo.



Fonte: Acervo Pessoal (2024)

Com o intuito de investigar o ajuste proporcionado pelo modelo difusivo quando a resistência externa é considerada, um modelo difusivo com dois parâmetros mássicos, o número adimensional de Biot (Bi_m) e a difusividade efetiva do líquido (D_{eff}), foi aplicado (Equação 2.11). A Tabela 3.3 apresenta os valores estimados de difusividade efetiva obtidos através do modelo difusivo para cada condição experimental, estimados para os seus respectivos valores de Bi_m .

Os valores máximo e mínimo encontrados foi $1,68 \times 10^{-6}$ e $2,96 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para Bi_m igual a 0,01 e Bi_m tendendo ao infinito, respectivamente, com para Bi_m igual a 0,01 apresentando melhor ajuste aos dados experimentais. Os valores para Bi_m Inf foram aproximadamente na grandeza de $Bi_m > 100000$. Utilizando o modelo difusivo com dois parâmetros mássicos, os valores de difusividade foram maiores quando comparados com modelo utilizando apenas um parâmetro, saindo de uma grandeza de 10^{-9} para 10^{-6} .

Comparando a Tabela 3.2 e a Tabela 3.3, observa-se que o modelo difusivo com dois parâmetros apresenta maiores valores para R^2 e menores valores de $REQM$ e χ^2 , quando comparado ao modelo difusivo com apenas um parâmetro. É possível observar na Tabela 3.3 que os menores valores de Bi_m , quando as condições externas controlam o processo, forneceram melhores ajustes. Para valores de $Bi_m > 100$, quando as condições internas controlam o processo, é possível observar que os valores de D_{eff} se aproxima, e até se igualam

em determinadas temperaturas, aos valores de D_{eff} obtidos para o modelo difusivo com um parâmetro, com a ordem de grandeza de 10^{-9} .

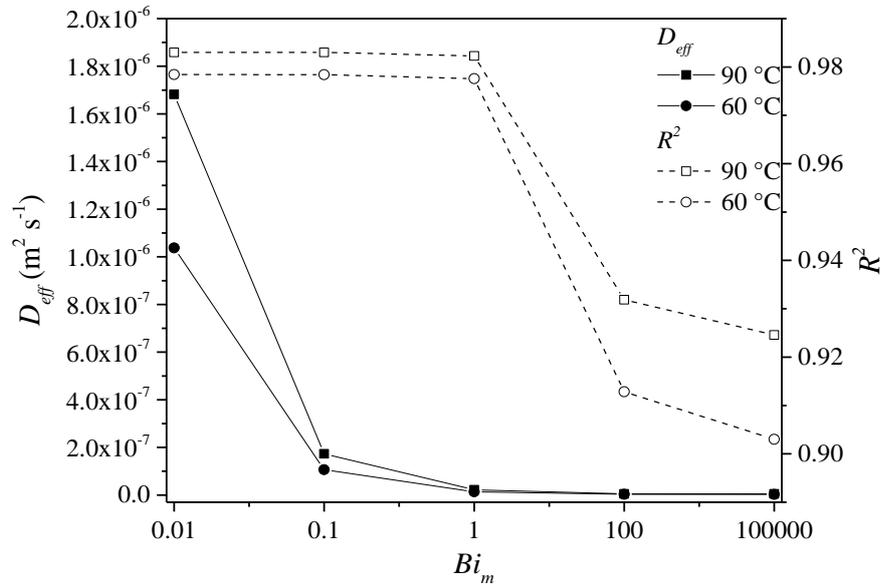
Tabela 3.3 – Valores estimados para difusividade efetiva de acordo com o respectivo Bi_m na secagem em estufa.

Bi_m	Temperatura	Bi_m Calculado	D_{eff} ($m^2 s^{-1}$)	x^2	REQM	R^2
0,01	60 °C	0,0105	$1,04 \times 10^{-6}$	0,0026	0,0509	0,9784
	70 °C	0,0105	$1,15 \times 10^{-6}$	0,0020	0,0437	0,9839
	80 °C	0,0105	$1,41 \times 10^{-6}$	0,0014	0,0373	0,9879
	90 °C	0,0106	$1,68 \times 10^{-6}$	0,0020	0,0443	0,9830
0,1	60 °C	0,1057	$1,07 \times 10^{-7}$	0,0026	0,0509	0,9784
	70 °C	0,1057	$1,18 \times 10^{-7}$	0,0020	0,0437	0,9839
	80 °C	0,1053	$1,46 \times 10^{-7}$	0,0014	0,0373	0,9879
	90 °C	0,1065	$1,73 \times 10^{-7}$	0,0020	0,0443	0,9830
1	60 °C	1,1045	$1,39 \times 10^{-8}$	0,0027	0,1427	0,9776
	70 °C	1,1040	$1,54 \times 10^{-8}$	0,0020	0,1062	0,9831
	80 °C	1,0970	$1,89 \times 10^{-8}$	0,0015	0,0777	0,9872
	90 °C	1,1166	$2,25 \times 10^{-8}$	0,0021	0,1086	0,9823
100	60 °C	$2,27 \times 10^{22}$	$3,10 \times 10^{-9}$	0,0107	0,1023	0,9129
	70 °C	$1,71 \times 10^{34}$	$3,44 \times 10^{-9}$	0,0093	0,0954	0,9234
	80 °C	$1,29 \times 10^{34}$	$4,29 \times 10^{-9}$	0,0072	0,0842	0,9380
	90 °C	$8,65 \times 10^{33}$	$5,08 \times 10^{-9}$	0,0082	0,0888	0,9319
Inf	60 °C	$2,40 \times 10^{32}$	$2,96 \times 10^{-9}$	0,0119	0,1079	0,9030
	70 °C	$4,86 \times 10^{19}$	$3,29 \times 10^{-9}$	0,0104	0,1009	0,9143
	80 °C	$1,29 \times 10^{34}$	$4,29 \times 10^{-9}$	0,0072	0,0842	0,9380
	90 °C	$4,93 \times 10^{19}$	$4,87 \times 10^{-9}$	0,0089	0,0934	0,9246

Para os HDLs, o melhor ajuste do modelo foi alcançado com os $Bi_m = 0,01$. Para ilustrar essa tendência, a Figura 3.7 apresenta os valores de D_{eff} e R^2 em razão do aumento do número de Biot para as temperaturas de 60 °C e 90 °C. Observa-se que à medida que o número de Biot

tende ao infinito, o valor da D_{eff} diminui e o R^2 decresce de um platô estável, onde as condições externas controlam o processo, para menores números de R^2 , onde as condições internas controlam o processo de secagem.

Figura 3.7 – Difusividade efetiva e R^2 em função do número de Bi_m para as temperaturas de 60 °C e 90 °C.



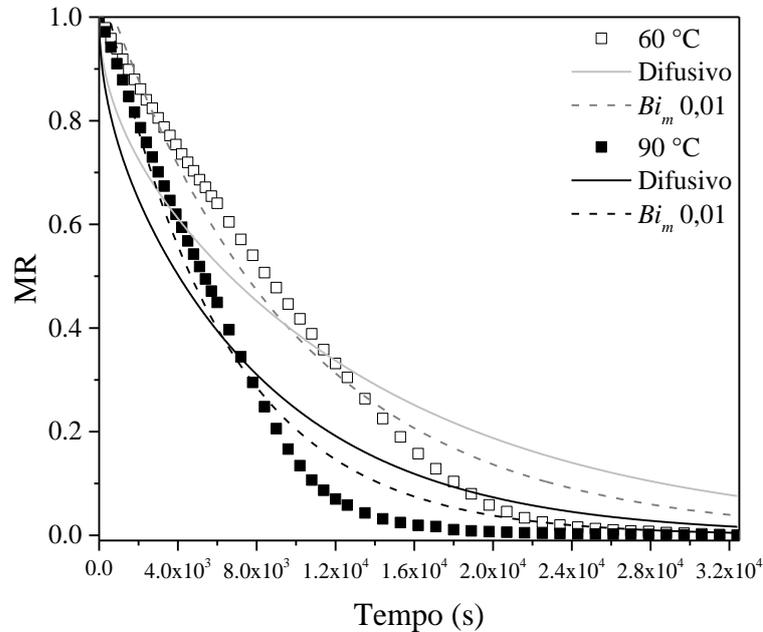
Fonte: Acervo Pessoal (2024)

A Figura 3.8 apresenta as curvas experimentais de cinética de secagem para os HDLs secos à 60 °C e 90 °C e os dados preditos pelo modelo difusivo de um e dois parâmetros, com número de Biot de 0,01. Observa-se que, da mesma forma que o modelo difusivo, o modelo com dois parâmetros subestima os valores da umidade adimensional no início do processo e superestima ao final. Entretanto, o modelo com $Bi_m = 0,01$ apresenta menor diferença entre os dados experimentais e preditos, apresentando melhor ajuste aos dados. Além disso, D_{eff} é um parâmetro efetivo que contabiliza diversos mecanismos simultâneos de transferência de umidade, os quais influenciam de diferentes formas no processo de secagem. Assim, é uma simplificação representar esse conjunto complexo de mecanismos em apenas poucos parâmetros. Além do mais, é preciso lembrar que as amostras apresentaram rachaduras e deformações significativas durante a secagem, e o modelo em princípio se aplica para materiais homogêneos e "bem-comportados". (ALTINO, 2019; PERAZZINI, 2014).

Até o momento desse trabalho, não foram encontrados relatos na literatura sobre a difusividade efetiva para secagem de HDL. Para materiais inorgânicos, como a alumina, valores de D_{eff} na grandeza de 10^{-8} a 10^{-6} $m^2 s^{-1}$ foram encontrados (FREIRE; FREIRE; PERAZZINI,

2014; PERAZZINI; FREIRE; FREIRE, 2017). Observa-se que os valores encontrados nesse trabalho Bi_m tendendo à zero situam-se na faixa desses materiais inorgânicos.

Figura 3.8 – Dados da cinética de secagem para os HDLs secos à 60 °C e 90 °C e os dados preditos pelo modelo difusivo de um e dois parâmetros, com número de Bi_m de 0,01.



Além do modelo difusivo, foram feitos também o ajuste das curvas de secagem por meio de equações semiempíricas exponenciais usualmente utilizados para secagem, os quais estão apresentados na Tabela 3.4. Os resultados indicaram bom ajuste das equações semiempíricas aos dados experimentais de secagem. As equações matemáticas que apresentaram os melhores resultados de ajuste foram as de Page, Page Modificado e Midilli *et al.*, sendo Midilli *et al.* a equação semiempírica mais indicadas para representar a cinética de secagem desse material. A Tabela 3.5 apresenta os parâmetros obtidos para essas equações e a Figura 3.9 apresenta as curvas experimentais e do ajuste das equações.

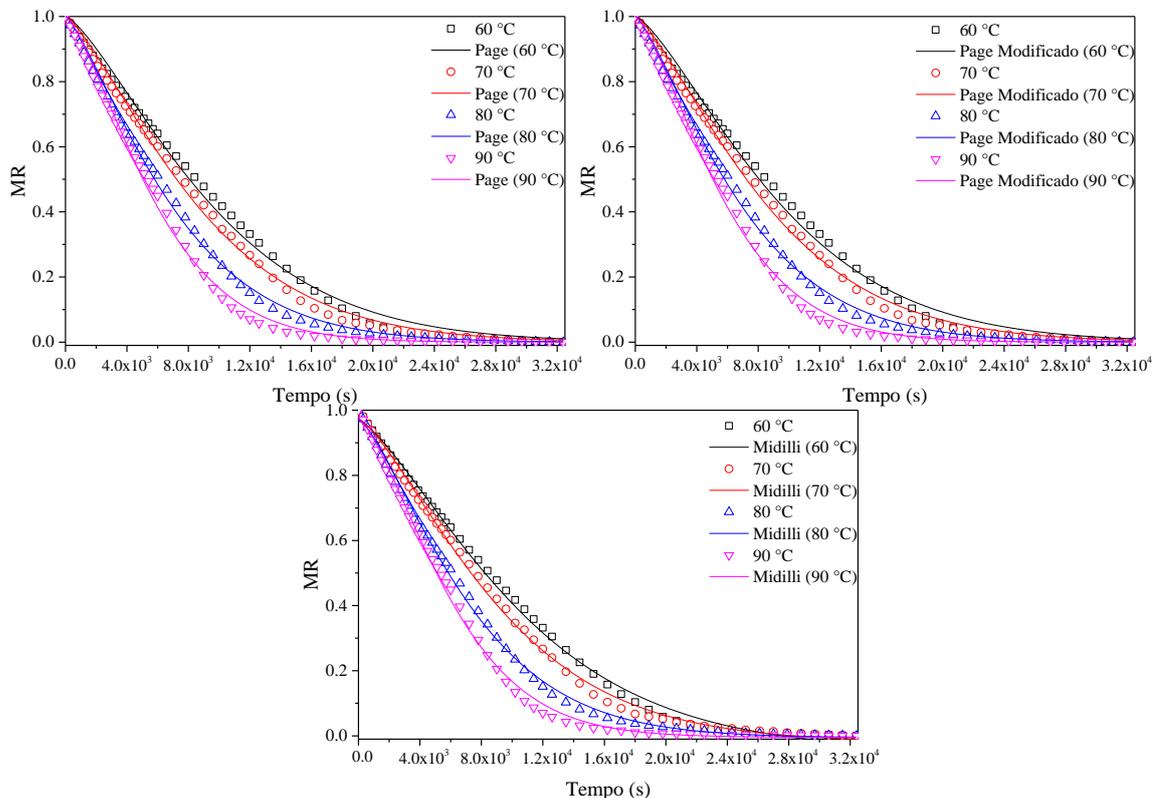
Tabela 3.4 – Parâmetros estatísticos da qualidade do ajuste das equações matemáticas em cada ensaio experimental para secagem em estufa.

Modelo	Temperatura	X^2	<i>REQM</i>	R^2
Lewis	60 °C	0,0036	0,0600	0,9706
	70 °C	0,0028	0,0532	0,9766
	80 °C	0,0021	0,0453	0,9824
	90 °C	0,0028	0,0532	0,9760
Page	60 °C	0,0006	0,0241	0,9952
	70 °C	0,0003	0,0181	0,9973
	80 °C	0,0002	0,0154	0,9979
	90 °C	0,0003	0,0184	0,9971
Page Modificado	60 °C	0,0006	0,0241	0,9952
	70 °C	0,0003	0,0181	0,9973
	80 °C	0,0002	0,0154	0,9979
	90 °C	0,0003	0,0184	0,9971
Henderson e Pabis	60 °C	0,0026	0,0509	0,9784
	70 °C	0,0020	0,0437	0,9839
	80 °C	0,0014	0,0373	0,9879
	90 °C	0,0020	0,0443	0,9830
Logarítmico	60 °C	0,0009	0,0293	0,9927
	70 °C	0,0009	0,0296	0,9925
	80 °C	0,0009	0,0297	0,9922
	90 °C	0,0015	0,0385	0,9870
Wang e Sigh	60 °C	0,0002	0,0132	0,9986
	70 °C	0,0003	0,0171	0,9976
	80 °C	0,0015	0,0383	0,9872
	90 °C	0,0036	0,0595	0,9694
Dois termos	60 °C	0,0006	0,0240	0,9950
	70 °C	0,0003	0,0176	0,9973
	80 °C	0,0015	0,0373	0,9874
	90 °C	0,0021	0,0443	0,9824
Approach of Diffusion	60 °C	0,0037	0,0600	0,9695
	70 °C	0,0029	0,0532	0,9757
	80 °C	0,0021	0,0453	0,9817
	90 °C	0,0029	0,0532	0,9750
Midilli <i>et al.</i>	60 °C	0,0003	0,0163	0,9977
	70 °C	0,0002	0,0138	0,9983
	80 °C	0,0002	0,0125	0,9986
	90 °C	0,0003	0,0154	0,9979

Tabela 3.5 – Resultados obtidos para ajuste de parâmetros das equações utilizadas para secagem em estufa.

Modelos	Temperatura	Parâmetros			
		k	n	a	b
Page	60 °C	$3,36 \times 10^{-6}$	1,3602		
	70 °C	$4,91 \times 10^{-6}$	1,3344		
	80 °C	$8,88 \times 10^{-6}$	1,3000		
	90 °C	$4,88 \times 10^{-6}$	1,3915		
Page modificado	60 °C	$9,47 \times 10^{-5}$	1,3603		
	70 °C	$1,05 \times 10^{-4}$	1,3346		
	80 °C	$1,30 \times 10^{-4}$	1,3020		
	90 °C	$1,52 \times 10^{-4}$	1,3934		
Midilli et al.	60 °C	$2,83 \times 10^{-6}$	1,3677	0,9687	$-1,23 \times 10^{-6}$
	70 °C	$3,46 \times 10^{-6}$	1,3658	0,9727	$-5,17 \times 10^{-7}$
	80 °C	$5,58 \times 10^{-6}$	1,372	0,9731	$-1,60 \times 10^{-7}$
	90 °C	$3,10 \times 10^{-6}$	14379	0,9070	$-1,50 \times 10^{-7}$

Figura 3.9 – Dados da cinética de secagem em estufa para os HDLs e os dados preditos pelas equações semiempíricas que apresentaram melhor ajuste.



Fonte: Acervo Pessoal (2024)

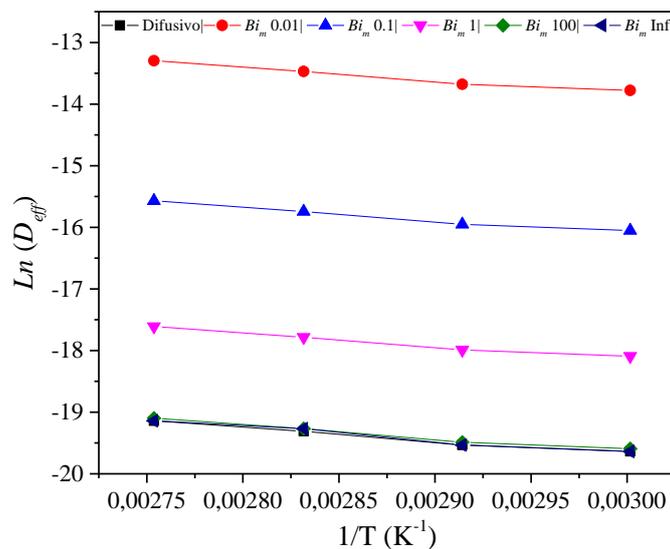
3.3.4. Energia de Ativação

A Figura 3.10 apresenta a linearização da Equação 3.7. A inclinação da curva de correlação do tipo Arrhenius fornece a relação Ea/R e sua intersecção com o eixo das ordenadas fornece o valor de D_0 . A Tabela 3.6 apresenta os valores obtidos para energia de ativação e os coeficientes de determinação. Com o aumento do número de Biot, os valores para o modelo de dois parâmetros se aproximam do modelo difusivo de um parâmetro, onde as condições internas controlam o processo de secagem.

Tabela 3.6 – Energia de ativação para secagem em estufa.

Modelo	Ea (kJ mol ⁻¹)	R^2
Difusivo	17,15	0,9783
Bi_m 0,01	16,62	0,9778
Bi_m 0,1	16,61	0,9779
Bi_m 1	16,60	0,9779
Bi_m 100	17,07	0,9783
Bi_m Infinito	17,61	0,9684

Figura 3.10 – Correlação do tipo Arrhenius entre o logaritmo do coeficiente de difusividade efetiva em função da temperatura para o material seco na estufa.



Fonte: Acervo Pessoal (2024)

Como pode ser observado na Tabela 3.6, os máximos valores encontrados de energia de ativação foram para os modelos que propõem que as condições internas controlam o processo

de secagem, $17,15 \text{ kJ mol}^{-1}$ para o modelo difusivo e $17,61 \text{ kJ mol}^{-1}$ para Bi_m tendendo ao infinito. Os valores mínimos de energia de ativação foram $16,60 - 16,62 \text{ kJ mol}^{-1}$, encontrados para os menores valores de Bi_m , onde as condições externas influenciam no processo. Observa-se que os valores de R^2 se apresentam em torno de 0,9780.

Assim como para difusividade efetiva, não foram encontrados relatos na literatura sobre a energia de ativação para a secagem de HDL. As magnitudes de energia de ativação para produtos agrícolas e alimentícios são geralmente relatadas entre 13 e 110 kJ mol^{-1} (AGHBASHLO; KIANMEHR; SAMIMI-AKHIAHANI, 2008; ARAL; BEŞE, 2016; GÓMEZ-DE LA CRUZ et al., 2015; NGUYEN et al., 2019), onde mais de 90 % está na faixa de $14,42$ e $43,26 \text{ kJ mol}^{-1}$ (NGUYEN et al., 2019; TAJUDIN et al., 2019). Devido às estruturas, revestimentos externos, características e composições internas, os produtos alimentícios e agrícolas apresentam valores de energia de ativação relativamente altos, apresentando taxa de secagem regida pela transferência de massa interna ($Bi_m > 50$). O aumento na velocidade do ar causa o aumento na energia de ativação, como pode ser observado nos trabalhos de Chayjan *et al.* (2013), secando semente de abóbora, e por Aghbashlo *et al.* (2008), secando os frutos de bérberis (AGHBASHLO; KIANMEHR; SAMIMI-AKHIAHANI, 2008; CHAYJAN et al., 2013).

3.4. Considerações Finais

As curvas de cinética de secagem e as taxas de secagem foram calculadas e analisadas, indicando a presença da etapa constante de secagem. As equações matemáticas que apresentaram os melhores resultados de ajuste foram as de Page, Page Modificado e Midilli *et al.*, sendo Midilli *et al.* a equação semiempírica mais indicada para representar a cinética de secagem desse material. O modelo difusivo com dois parâmetros apresentou melhor ajuste aos dados experimentais, com os melhores resultados para $Bi_m < 0,2$, onde as condições externas controlam o processo de secagem. Os menores valores de energia de ativação foram encontrados para os menores valores de Bi_m .

Capítulo 4 – LIOFILIZAÇÃO

4.1. Introdução

O processo de secagem é uma etapa crítica na preparação de nanopartículas e pode afetar suas propriedades físico-químicas. A liofilização é um processo de desidratação em que a redução da quantidade de água contida no material é realizada por meio do congelamento e posterior sublimação do solvente. A liofilização é um processo eficiente para obter um pó fino e homogêneo, com excelente controle sobre a estrutura, composição e impurezas.

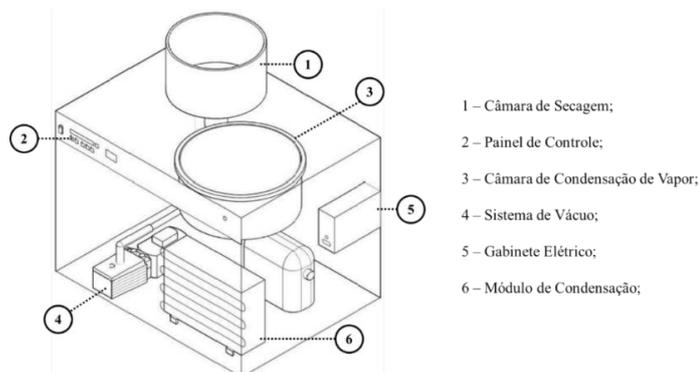
Neste capítulo é apresentado o sistema de liofilização com adaptações realizadas para o controle da temperatura e aquisição de dados *on-line* da perda de massa do material. Dados referentes à curva de congelamento, cinética e taxa de secagem, difusividade efetiva e energia de ativação são discutidos e comparados com os resultados obtidos para a secagem de HDL secos em estufa. Além disso, são apresentadas algumas diferenças encontradas entre os materiais secos nesses dois diferentes tipos de secadores.

4.2. Metodologia Experimental

4.2.1. Unidade Experimental

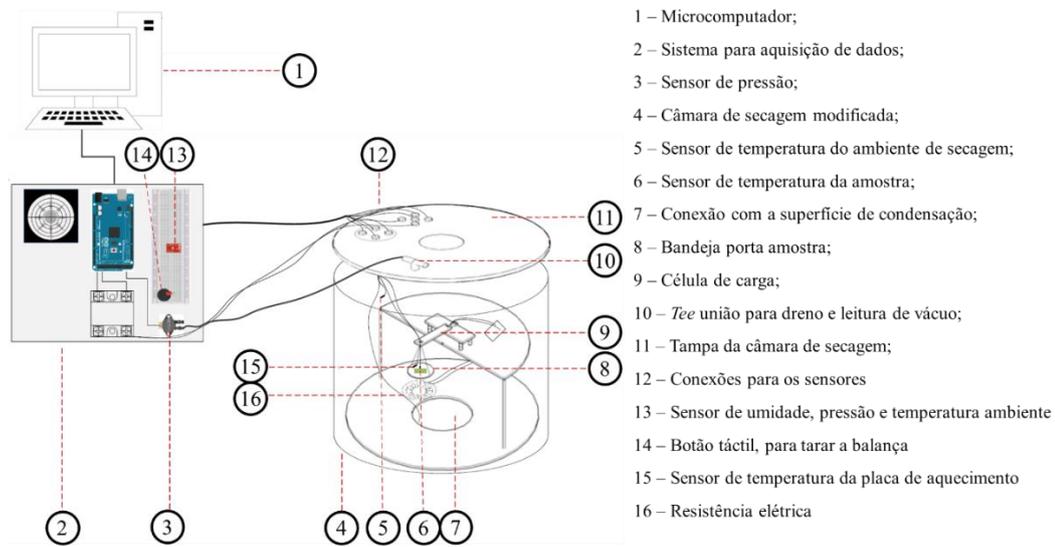
A unidade experimental empregada na secagem por sublimação foi um liofilizador em escala laboratorial Labconco® (modelo FreeZone, console 6L) esquematizado na Figura 4.1. A Figura 4.2 apresenta a adaptação realizada na câmara de secagem do liofilizador para aquisição *on-line* de dados. O liofilizador utilizado foi adaptado por Dal-Bó (2021) e é descrito a seguir.

Figura 4.1 – Desenho esquemático do sistema de liofilização.



Fonte: Adaptado de Dal-Bó (2021)

Figura 4.2 – Adaptação da câmara de secagem do liofilizador para aquisição de dados on-line e controle da temperatura de aquecimento realizado por Dal-Bó (2021).



Fonte: Adaptado de Dal-Bó (2021)

O liofilizador utilizado é composto por câmara de secagem (1), painel de controle (2), câmara de condensação do vapor (3) e o sistema vácuo (4). O vácuo é produzido por uma bomba de vácuo JB Industries® (modelo: DV 142N 250 Platinum 5 CFM, 2 estágios, vácuo máximo de 2,0 μPa e vazão de 8,52 $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$). O ambiente de secagem é composto por uma câmara cilíndrica em acrílico com medidas internas de 220 x 270 mm (diâmetro x altura) e uma tampa em acrílico com espessura de 20 mm e diâmetro de 230 mm. O acoplamento hermético da tampa foi feito com anel de vedação de borracha.

A câmara apresenta um sistema de medida de massa por célula de carga Zhipu® (modelo 200g, faixa de temperatura operacional -20 °C a 60 °C). Um botão tátil (14) foi adicionado ao sistema para tarar a balança quando necessário. A célula de carga foi conectada a um suporte em acrílico acoplado a três hastes em aço inoxidável, por meio de quatro molas helicoidais. As molas foram inseridas com a finalidade de minimizar a influência vibracional do liofilizador nas medidas obtidas pela célula de carga. O suporte foi centralizado na câmara de secagem e uma bandeja porta amostras (8), feita em alumínio, foi pendurada na célula de carga.

O sistema de aquecimento, uma resistência elétrica de 25 W (16), fica localizado abaixo do suporte para medição da massa, e sua temperatura é medida por um sensor de temperatura Maxim Integrated® (modelo DS18B20, faixa operacional: -55 °C a 125 °C, precisão $\pm 0,5$ °C). Outros sensores de temperatura (DS18B20) e pressão (Freescale™ modelo MPX5500DP, faixa operacional de 0 a 500 kPa diferencial, precisão $\pm 2,5$ %), foram distribuídos na câmara e na placa protoboard, conforme apresentado na Figura 4.2.

4.2.2. Sistema de Aquisição de Dados

O sistema de aquisição de dados utilizado neste trabalho foi desenvolvido por Dal-Bó (2021) por meio de uma plataforma Arduino (modelo Arduino[®] Mega R3, ATmega 2560). A rotina de leitura e escrita de dados do sistema foi desenvolvida no *software* Arduino[®] IDE 1.8.5. A captação dos dados foi registrada, em tempo real, em uma planilha de cálculo MS-Excel da Microsoft[®]. A comunicação entre o microcontrolador e o *software* MS-Excel foi realizada pelo *add-in* Parallax Inc. (PLX – DAQ).

4.2.3. Cinética de Congelamento

A cinética de congelamento foi realizada na superfície do condensador, utilizando 10g do material sobre o porta amostra apresentado na Figura 3.2. A temperatura em função do tempo de congelamento foi obtida por meio de um termopar inserido axialmente no centro da amostra. As curvas foram registradas por meio de um sistema de aquisição de dados em Arduino[®]. A taxa de congelamento foi obtida por meio da média da temperatura no centro térmico do material, conforme Equação 2.12.

4.2.4. Processo de secagem

Inicialmente, as amostras, de aproximadamente 10 g de HDL/NO₃, foram colocadas sobre o porta amostra (Figura 3.2) e foram congeladas a uma temperatura de -50 °C. O material congelado foi transferido para a bandeja conectada à célula de carga dentro da câmara de secagem, o sistema foi fechado e a bomba de vácuo foi acionada. A pressão operacional média, a partir do acionamento da bomba, foi de $0,22 \pm 0,01$ kPa e a temperatura da superfície de condensação foi de $-50,2 \pm 0,5$ °C.

Seguindo um procedimento semelhante ao da cinética de secagem em estufa, os experimentos de secagem foram realizados em triplicata na unidade experimental descrita no item 4.2.1. As temperaturas utilizadas para a secagem na etapa de desorção foram 30 °C, 40 °C e 50 °C, respeitando o limite de temperatura da célula de carga, que é de 60 °C.

A obtenção das curvas de secagem foi realizada por meio do registro automatizado da massa da amostra, em intervalo médio de três segundos, pelo sistema de pesagem automática descrito no item 4.2.1. Os dados foram registrados pelo sistema de aquisição de dados conforma

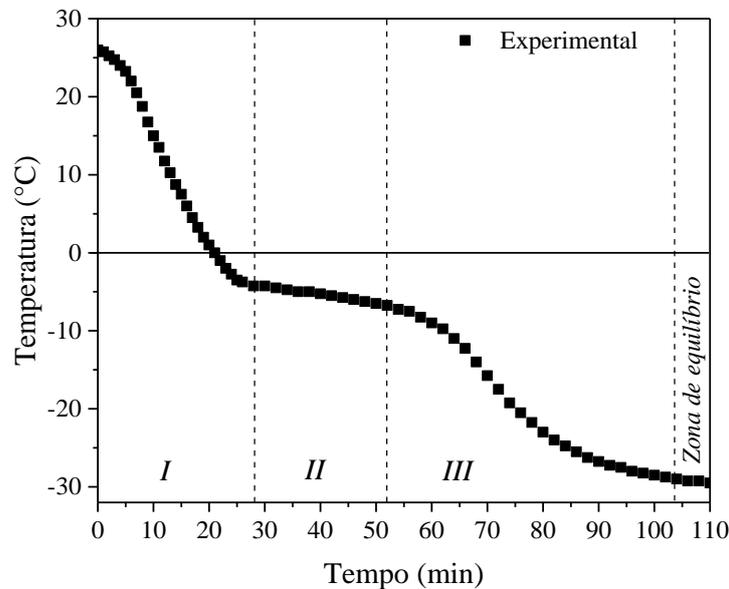
a seção 4.2.2. Todos os testes foram realizados em, no mínimo, triplicata e finalizados no tempo estipulado de 24 h.

4.3. Resultados

4.3.1. Cinética de Congelamento

A Figura 4.3 apresenta os valores da temperatura de congelamento em função do tempo para o HDL. A partir dessa curva de congelamento, é possível observar a presença dos três estágios típicos do congelamento.

Figura 4.3 – Temperatura de congelamento do HDL em função do tempo. Estágio I – Resfriamento; estágio II – congelamento; estágio III - solidificação.



Fonte: Acervo Pessoal (2024)

Na curva apresentada observa-se o processo de congelamento. O estágio I, de resfriamento, é o período decorrido entre o início do processo, em que as moléculas de água tendem a se agregar diminuindo suas atividades, até formar os primeiros cristais de gelo, na transição do estágio I para o estágio II, que ocorreu em aproximadamente 27 minutos de congelamento.

A temperatura inicial para o estágio II foi de aproximadamente $-4,25$ °C, sugerindo a existência do fenômeno de super-resfriamento, onde a água permanece líquida abaixo de 0 °C, e indicando essa temperatura como a temperatura de congelamento do material. O gelo começa

a se formar com a passagem de um arranjo aleatório na fase líquida para o ordenado na fase sólido. O calor latente é removido à medida que o gelo se forma, fazendo com que a temperatura do material decresça lentamente e a curva seja quase plana (PAN et al., 2020). A temperatura média referente a esse estágio foi aproximadamente $-5,5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Em seguida, pode-se observar a transição do estágio II, de cristalização, para o estágio III, solidificação, em aproximadamente 52 min. No último estágio ocorre a solidificação do material. A umidade residual do HDL é congelada, a temperatura continua a diminuir e se iguala à do meio congelante, $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nesta etapa o calor sensível é removido do gelo enquanto a cristalização, da água e do soluto, continua até que não seja mais possível ocorrer o congelamento da água. Assim, a temperatura do produto passa a entrar em equilíbrio com a temperatura do meio congelante (DAL-BÓ, 2021; PAN et al., 2020; SHIVKUMAR et al., 2019). O tempo total necessário para o crescimento dos cristais de gelo (definido como o platô de congelamento) foi de aproximadamente 103 min (Figura 4.3). Este tempo é dependente da taxa de transferência de água da fase líquida para os núcleos, bem como da taxa na qual o calor é removido (ASSEGEHEGN et al., 2019; SHIVKUMAR et al., 2019).

As taxas de resfriamento para os estágios I, II e III foram, respectivamente, $0,61\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, $0,10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e $0,43\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. O resultado obtido é caracterizado como taxa de congelamento lenta, favorecendo a formação de grandes cristais de gelo.

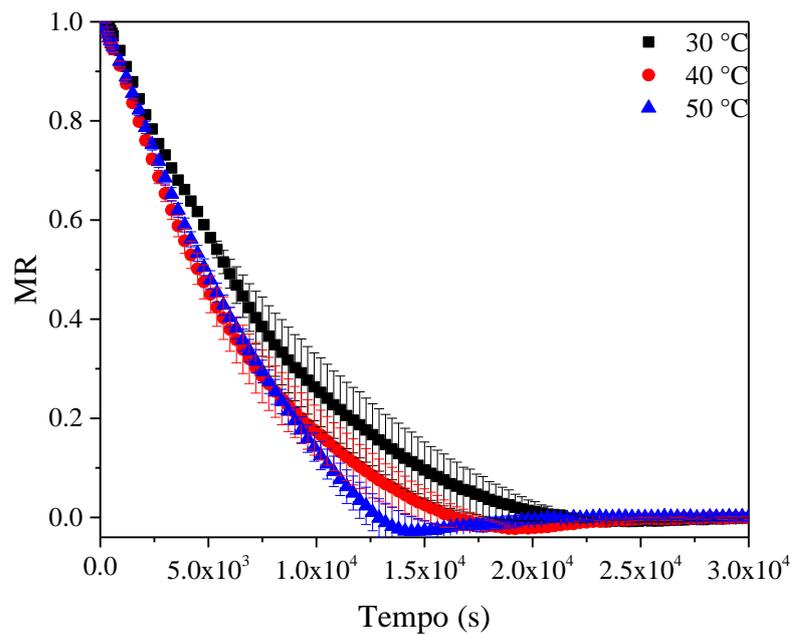
4.3.2. Cinética de secagem no Liofilizador

Os resultados da cinética de secagem para os HDLs MgAl-CO_3 obtidos no liofilizador estão representados graficamente na Figura 4.4, onde tem-se a umidade adimensional do material em função do tempo. Observa-se que o fornecimento de calor diminuiu o tempo de secagem do material. Entretanto a temperatura teve influência pouco significativa, com os pontos coincidindo dentro do desvio padrão das replicações, principalmente nas temperaturas de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estruturalmente falando, como o material foi congelado nas mesmas condições experimentais em todos os ensaios, independente da posterior temperatura de secagem, espera-se que os tipos de cristais e as características estruturais relativos à etapa de congelamento sejam da mesma ordem de grandeza.

Além disso, pode-se observar que os valores de adimensionais de umidade apresentaram-se menores que zero por um determinado tempo, apresentando as limitações operacionais da célula de carga utilizada pelo sistema de aquisição de dados. Como mencionado no Capítulo 2, há estudos e relatos sobre as limitações alguns desses sensores devido ao efeito

das flutuações do processo, vibrações, fluxos de gás e gradientes de temperatura, dentre outros (DAL-BÓ, 2021; FISSORE; PISANO; BARRESI, 2018; SILVA et al., 2019; TRIBUZI; LAURINDO, 2014). Entretanto, o controle de temperatura não sofre com essas influências devido à robustez do sistema e dos sensores de temperatura utilizados, como pode ser observado através Figura 4.3.

Figura 4.4 – Cinética de secagem para o HDL seco no liofilizador.



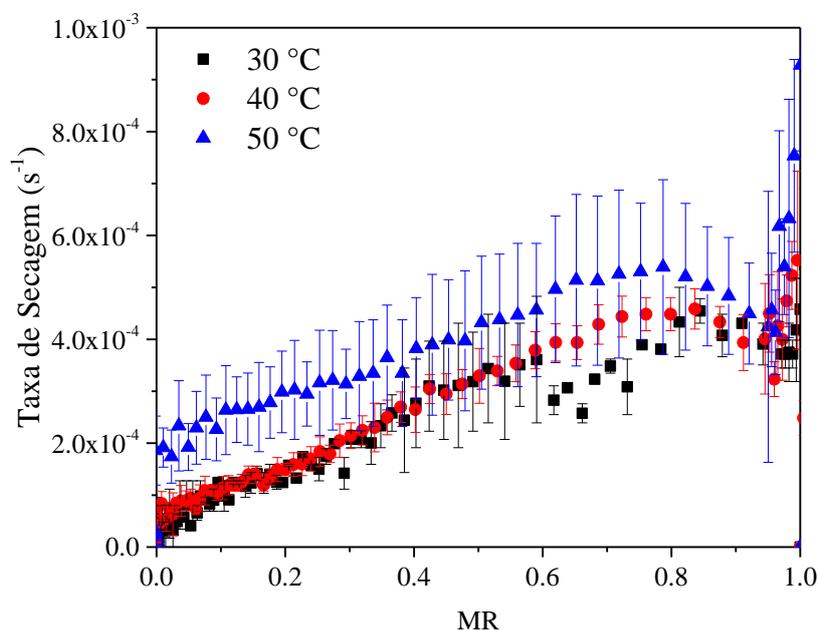
Fonte: Acervo Pessoal (2024)

4.3.3. Taxa de Secagem

A Figura 4.5 apresenta a relação entre a umidade adimensional e a taxa de secagem para os HDL liofilizados. A taxa de secagem apresenta maiores valores em maiores temperaturas de secagem e decresce com a diminuição de umidade, não apresentando influência significativa entre as temperaturas de 30 e 40 °C. Entretanto, como pode ser observado, com o aumento da temperatura também houve o aumento do desvio padrão para os resultados. Ao adicionar calor em excesso, ocorre a elevação da temperatura do produto e possivelmente um aumento da velocidade de secagem.

Na Tabela 4.1 são apresentados os valores médios dos desvios padrão para o adimensional de umidade e para a taxa de secagem. Observa-se que com o aumento da temperatura, o desvio padrão da umidade adimensional diminuiu, enquanto o da taxa de secagem aumentou.

Figura 4.5 – Taxa de secagem em função da umidade adimensional para o HDL seco no liofilizador.



Fonte: Acervo Pessoal (2024)

Tabela 4.1 – Desvio padrão médio para o adimensional de umidade e taxa de secagem.

Temperatura	Desvio Padrão Médio	
	Adimensional de Umidade	Taxa de Secagem
30 °C	0,0234	$2,82 \times 10^{-5}$
40 °C	0,0195	$3,56 \times 10^{-5}$
50 °C	0,0133	$6,48 \times 10^{-5}$

Os desvios significativos obtidos podem ser justificados pelo princípio de funcionamento da célula de carga. As células de carga possuem extensômetros que, deformam conforme a carga é aplicada sobre a área de contato, e conseqüentemente ocorre um aumento na sua resistência (MULLER et al., 2010; SILVA et al., 2019). Além disso, a temperatura utilizada de 50 °C é muito próxima do limite de temperatura operacional para célula de carga, que é de 60 °C. Têm-se que levar em consideração também as oscilações na temperatura, que fazem essa temperatura chegar ainda mais próxima desse limite. Alguns fatores como a linearidade, histerese, repetibilidade ou fluência influenciam na variação ôhmica do extensômetro (HERNANDEZ, 2006; MULLER et al., 2010). Os ruídos provenientes da rede elétrica e oscilações de pressão e vibrações provocadas pela bomba de vácuo também reduzem a precisão da medida (DAL-BÓ, 2021; HERNANDEZ, 2006). Assim, a fim de minimizar essas

interferências, foram realizadas adaptações para diminuição vibrações externas e blindagens na rede elétrica, como o uso de nobreak e filtros de ruídos.

Diferente da secagem em estufa, a secagem por liofilização minimiza a pressão capilar proveniente da diferença de pressão na interface de secagem, prevenindo o colapso e a aglomeração dessas nanopartículas. Nesse processo, 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 (MUJUMDAR, 2014; SCHERER, 1993; TAMON et al., 1999). Na Figura 4,6 observar-se a diferença dos materiais secos por estufa e seco por liofilização. A secagem na estufa apresenta rachaduras em sua estrutura aglomerada, enquanto o material liofilizado apresenta a estrutura íntegra devido ao processo sublimação da água no material.

Figura 4.6 – HDLs secos em estufa, após todo o processo de secagem, e no liofilizador, após 24 h de secagem.



Fonte: Acervo Pessoal (2024)

4.3.4. Difusividade Efetiva

As Tabelas 4.2 e 4.3 apresentam os valores estimados de difusividade efetiva obtidas através dos modelos difusivos de um parâmetro e de dois parâmetros mássicos,

respectivamente, estimados para cada condição experimental e para os seus respectivos valores de número de Biot.

A Tabela 4.2 exhibe que os valores máximo e mínimo encontrados para difusividade efetiva no modelo de um parâmetro mássico foi $4,53 \times 10^{-9}$ e $5,86 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para as temperaturas de 30 °C e 50 °C, respectivamente. Na Tabela 4.3, para o modelo de dois parâmetros mássicos estimados para os seus respectivos valores do número de Bi_m , os valores de difusividade foram maiores, saindo de uma grandeza de 10^{-9} para 10^{-6} , com o valor máximo obtido de $1,91 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ na temperatura de 50 °C.

Tabela 4.2 – Valores estimados para difusividade efetiva para o modelo difusivo a um parâmetro para secagem no liofilizador.

Temperatura	D_{eff} ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	χ^2	$REQM$	R^2
30 °C	$4,53 \times 10^{-9}$	0,0063	0,0793	0,9465
40 °C	$5,76 \times 10^{-9}$	0,0051	0,0707	0,9548
50 °C	$5,86 \times 10^{-9}$	0,0072	0,0846	0,9384

Com base nos resultados obtidos, observa-se que todos os coeficientes de determinação foram superiores a 0,9, com os maiores valores obtidos para o modelo com dois parâmetros mássicos e menores números de Biot. Esses resultados, em conjunto com os dados da cinética e a taxa de secagem, corroboram que as condições externas de secagem influenciam no processo, assim como discutido na cinética de secagem de HDLs na estufa. Nota-se na Tabela 4.3 que os menores valores de Bi_m , quando as condições externas controlam o processo, forneceram melhor ajuste. Observa-se que o valor do R^2 na temperatura de 50 °C é menor que a temperatura de 40 °C e isso pode ser devido à temperatura limite da célula de carga, que é de 60 °C (MULLER et al., 2010; SILVA et al., 2019). Trabalhar perto do limite gera mais instabilidades, como pode ser observado na Figura 4.5 de taxa de secagem, onde a temperatura de 50 °C apresenta maiores valores de desvio padrão. Para valores de $Bi_m > 100$, quando as condições internas controlam o processo, é possível observar que os valores de D_{eff} se aproximam aos valores de D_{eff} obtidos para o modelo difusivo de um parâmetro, com a ordem de grandeza de 10^{-9} .

Tabela 4.3 – Valores estimados para difusividade efetiva de acordo com o respectivo Bi_m para secagem no liofilizador.

Bi_m	Temperatura	Bi_m Calculado	D_{eff} ($m^2 s^{-1}$)	x^2	$REQM$	R^2
0,01	30 °C	0,0105	$1,46 \times 10^{-6}$	0,0010	0,0317	0,9914
	40 °C	0,0104	$1,83 \times 10^{-6}$	0,0009	0,0299	0,9919
	50 °C	0,0106	$1,91 \times 10^{-6}$	0,0024	0,0481	0,9801
0,1	30 °C	0,1053	$1,50 \times 10^{-7}$	0,0010	0,0317	0,9914
	40 °C	0,1044	$1,89 \times 10^{-7}$	0,0009	0,0299	0,9919
	50 °C	0,1061	$1,96 \times 10^{-7}$	0,0024	0,0481	0,9801
1	30 °C	1,0956	$1,95 \times 10^{-8}$	0,0011	0,0326	0,9909
	40 °C	1,0797	$2,46 \times 10^{-8}$	0,0010	0,0307	0,9914
	50 °C	1,1080	$2,55 \times 10^{-8}$	0,0024	0,0488	0,9795
100	30 °C	1,17 38	$4,70 \times 10^{-9}$	0,0056	0,0744	0,9525
	40 °C	$-2,27 \times 10^{36}$	$5,99 \times 10^{-9}$	0,0045	0,0662	0,9600
	50 °C	$-7,99 \times 10^{44}$	$6,16 \times 10^{-9}$	0,0071	0,0835	0,9401
Inf	30 °C	$-3,71 \times 10^{38}$	$4,53 \times 10^{-9}$	0,0064	0,0794	0,9459
	40 °C	$3,18 \times 10^{45}$	$5,76 \times 10^{-9}$	0,0051	0,0708	0,9543
	50 °C	$8,49 \times 10^{26}$	$5,93 \times 10^{-9}$	0,0078	0,0877	0,9339

A Tabela 4.4 apresenta os ajustes para equações matemáticas comumente utilizadas para a cinética de secagem. Como pode ser observado, os ajustes também apresentam o valor de R^2 menor na temperatura de 50 °C quando comparada com a temperatura de 40 °C. As equações de Page, Page Modificado e Midilli *et al.* foram as que se apresentaram com os melhores ajustes, sendo Midilli *et al.* a equação semiempírica mais indicadas para representar a cinética de secagem desse material. Os parâmetros obtidos estão apresentados na Tabela 4.5. A Figura 4.7 apresenta as curvas experimentais e das equações ajustadas.

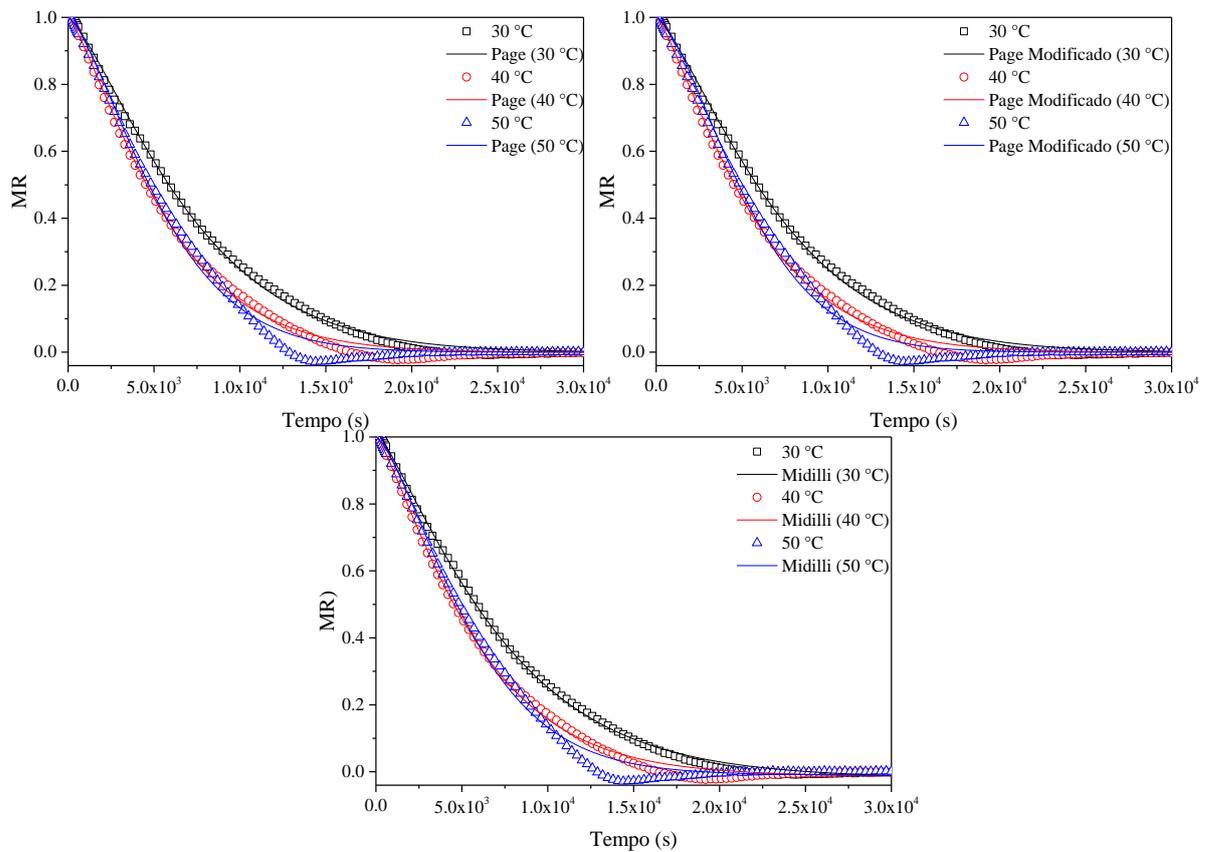
Tabela 4.4 – Parâmetros estatísticos dos ajustes das equações matemáticas em cada ensaio experimental para secagem no liofilizador.

Modelo	Temperatura	X^2	<i>REQM</i>	R^2
Lewis	30 °C	0,0017	0,0408	0,9858
	40 °C	0,0013	0,0358	0,9884
	50 °C	0,0027	0,0514	0,9773
Page	30 °C	0,0002	0,0133	0,9985
	40 °C	0,0003	0,0161	0,9976
	50 °C	0,0003	0,0183	0,9971
Page Modificado	30 °C	0,0002	0,0131	0,9985
	40 °C	0,0003	0,0158	0,9977
	50 °C	0,0003	0,0183	0,9971
Henderson e Pabis	30 °C	0,0010	0,0317	0,9914
	40 °C	0,0009	0,0299	0,9919
	50 °C	0,0020	0,0439	0,9833
Logarítmico	30 °C	0,0005	0,0213	0,9961
	40 °C	0,0005	0,0227	0,9953
	50 °C	0,0015	0,0383	0,9872
Wang e Sigh	30 °C	0,0036	0,0593	0,9698
	40 °C	0,0092	0,0951	0,9177
	50 °C	0,0105	0,1015	0,9105
Dois Termos	30 °C	0,0010	0,0308	0,9917
	40 °C	0,0009	0,0299	0,9917
	50 °C	0,0020	0,0439	0,9830
Approach of Diffusion	30 °C	0,0002	0,0147	0,9981
	40 °C	0,0003	0,0167	0,9974
	50 °C	0,0005	0,0223	0,9957
Midilli <i>et al.</i>	30 °C	0,0001	0,0110	0,9990
	40 °C	0,0002	0,0143	0,9981
	50 °C	0,0004	0,0185	0,9970

Tabela 4.5 – Resultados obtidos para ajuste de parâmetros das equações utilizadas para secagem no liofilizador.

Modelos	Temperatura	Parâmetros			
		k	n	a	b
Page	30 °C	$9,71 \times 10^{-6}$	1,29		
	40 °C	$1,93 \times 10^{-5}$	1,25		
	50 °C	$2,73 \times 10^{-6}$	1,47		
Page modificado	30 °C	$1,29 \times 10^{-4}$	1,31		
	40 °C	$1,64 \times 10^{-4}$	1,27		
	50 °C	$1,62 \times 10^{-4}$	1,47		
Midili <i>et al.</i>	30 °C	$1,63 \times 10^{-5}$	1,23	1,01	$-5,43 \times 10^{-7}$
	40 °C	$2,20 \times 10^{-5}$	1,23	1,00	$-4,49 \times 10^{-7}$
	50 °C	$4,91 \times 10^{-6}$	1,40	1,00	$-2,99 \times 10^{-7}$

Figura 4.7 – Dados da cinética de secagem no liofilizador para os HDLs e os dados preditos pelas equações semiempíricas que apresentaram melhor ajuste.



Fonte: Acervo Pessoal (2024)

4.3.5. Energia de Ativação

Como pode ser observado na Tabela 4.6, os valores de energia de ativação para o modelo difusivo com dois parâmetros mássicos foram 11,02 – 11,10 kJ mol⁻¹, com o máximo valor encontrado para valor de Biot tendendo ao infinito.

Tabela 4.6 – Energia de ativação para secagem no liofilizador.

Modelo	<i>Ea</i> (kJ mol⁻¹)	<i>R</i>²
Difusivo	10,62	0,8154
<i>Bi_m</i> 0,01	11,02	0,8696
<i>Bi_m</i> 0,1	11,02	0,8695
<i>Bi_m</i> 1	11,04	0,8696
<i>Bi_m</i> 100	11,08	0,8431
<i>Bi_m</i> Infinito	11,10	0,8450

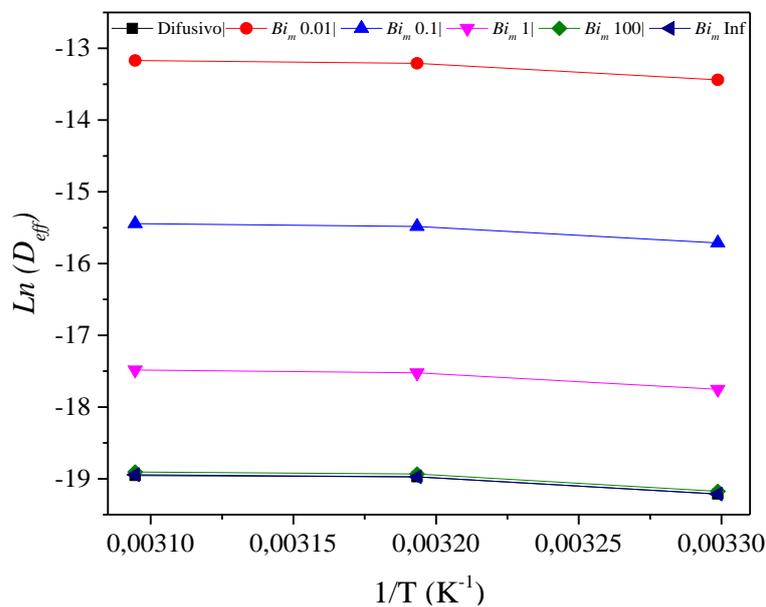
Fonte: Acervo Pessoal (2024)

Como discutido na energia de ativação para secagem em estufa, a Figura 4.8 apresenta a curva de correlação do tipo Arrhenius, fornecendo a relação Ea/R com de D_0 . Observa-se que com o aumento do número de Bi_m , o modelo com dois parâmetros se aproxima do modelo difusivo usando apenas um parâmetro, onde as condições internas controlam o processo de secagem. Nas condições em que apresentou maior energia de ativação para o modelo difusivo de um parâmetro, a secagem por liofilização apresentou o menor valor, de 10,62 kJ mol⁻¹. Pode-se observar, no entanto, que esse modelo apresentou menor valor de R^2 , indicando que esse modelo apresentou o pior ajuste aos dados. Observa-se que os valores de R^2 para secagem em liofilização se apresentam em torno de 0,8520, bem abaixo de 0,9780 encontrado para secagem em estufa. Esse resultado pode ser devido às limitações da célula de carga e do sistema de aquisição de dados. Além das limitações do sistema de aquisição, os próprios modelos podem se apresentar limitados para descrever esse processo de secagem.

Como discutido no Capítulo 3, não há resultados para a difusividade efetiva e energia de ativação para a secagem de HDL em liofilização. Observa-se que os valores de energia de ativação para a cinética de secagem no liofilizador foram menores que na secagem em estufa, em torno de 11 kJ mol⁻¹ enquanto na estufa foi de 16,94 kJ mol⁻¹. Melo *et al.* (2021) e Silva *et al.* (2022) observaram o mesmo comportamento para a energia de ativação, apresentando menores valores durante a secagem por liofilização, avaliando o extrato de gergelim e na

estabilidade de pigmentos produzidos por *Monascus purpureus*, respectivamente (MELO et al., 2021; SILVA et al., 2022). Além disso, como nos materiais agrícolas e alimentares, o HDL apresenta água livre e água ligada em sua estrutura. Entretanto, para remoção da água estrutural se faz necessário temperaturas acima de 180 °C e mais energia é necessária para essa remoção (LEE et al., 2019; SILVA NETO et al., 2021; STANIMIROVA et al., 1999; YANG et al., 2002).

Figura 4.8 – Correlação do tipo Arrhenius entre o logaritmo do coeficiente de difusividade efetiva em função da temperatura para o material no liofilizador.



Fonte: Acervo Pessoal (2024)

4.4. Considerações Finais

Diferentemente da secagem em estufa, que apresenta encolhimento e rachaduras em sua estrutura, o HDL liofilizado apresentou estrutura íntegra devido. Foi possível observar a presença dos três estágios típicos do congelamento. O HDL apresentou taxa de congelamento lenta, o que favorece a criação de grandes cristais de gelo. A temperatura inicial para a etapa de cristalização foi de aproximadamente -4,25 °C, sugerindo a existência do fenômeno de super-resfriamento, onde a água permanece líquida abaixo de 0 °C.

Assim como na secagem em estufa, as equações de Page, Page Modificado e Midilli *et al.* foram as que se apresentaram com os melhores ajustes. Os valores de energia de ativação para o modelo difusivo com dois parâmetros mássicos foram 11,02 – 11,10 kJ mol⁻¹, com os

maiores valores encontrados para $Bi_m < 0,2$, onde as condições externas controlam o processo de secagem.

Vale salientar que a variação de temperatura para o estudo ocasionou variação no desvio padrão nas curvas de cinética e taxa de secagem. Os desvios significativos obtidos podem ser justificados pelo princípio de funcionamento da célula de carga, ruídos provenientes da rede elétrica e oscilações de pressão e vibrações provocadas pela bomba de vácuo. Um sistema de medição mais robusto se faz necessário para melhorar a aquisição de dados de massa on-line. A aquisição de dados para a temperatura se apresentou robusta e eficiente.

Capítulo 5 – SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO

5.1. Introdução

A secagem por atomização tem sido amplamente aplicada em várias indústrias como método para produção de microsferas. É um processo complexo que envolve a transferência de calor e massa entre as gotas do material atomizado e o meio de secagem. O tamanho, forma e morfologia dos aglomerados secos dependem substancialmente dos parâmetros de processo. O coeficiente volumétrico de transferência de calor usualmente é utilizado para projetar um secador e estimar seu consumo de energia, quantificando a troca de calor entre as partículas atomizadas e o ar de secagem.

Neste trabalho, o secador *Mini Spray Dryer B-190* é utilizado. Os efeitos da temperatura de secagem e concentração da pasta foram avaliados em uma abordagem estatística, por meio de um planejamento experimental, para obtenção do coeficiente volumétrico de transferência de calor. Os materiais obtidos nos pontos principais do planejamento foram caracterizados e utilizados na etapa de adsorção, apresentada no Capítulo 7.

5.2. Metodologia Experimental

5.2.1. Densidade Aparente

A densidade aparente foi determinada pelo método de picnometria líquida utilizando água como líquido de referência. O método foi aplicado nas soluções de HDL nas concentrações de 1,76; 3; 6; 9 e 10,24 % (m m⁻¹). A partir dos dados de temperatura e densidade da água, foi possível determinar a densidade das concentrações por meio da Equação 5.1.

$$\rho_{HDL} = m/V \quad (5.1)$$

em que ρ_{HDL} é a densidade da concentração de HDL (g cm⁻³), m é a massa da amostra (g) e V é o volume da amostra (cm³).

Os resultados de picnometria foram utilizados para o cálculo do coeficiente volumétrico de transferência de calor.

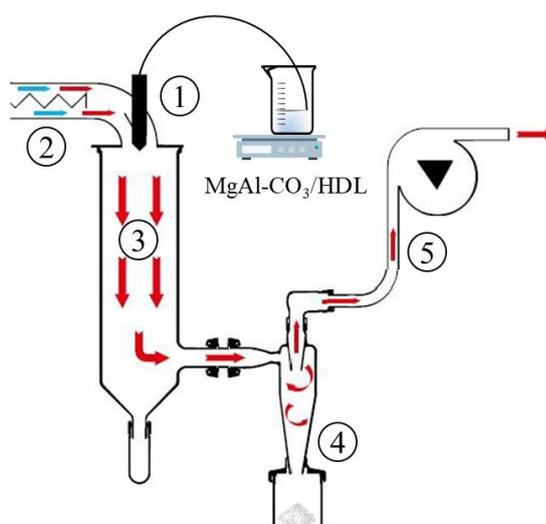
5.2.2. Unidade Experimental

A unidade experimental empregada na secagem por pulverização foi um *spray dryer* de escala laboratorial da empresa Buchi (Mini *Spray Dryer* B-190). As especificações técnicas do equipamento encontram-se na Tabela 5.1. O equipamento é equipado com um bico para atomização de 0.5 mm de diâmetro com um acessório pneumático para prevenção de entupimento do bico. A Figura 5.1 apresenta o esquema da unidade experimental.

Tabela 5.1 – Especificações técnicas do Mini Spray Dryer B-190.

Tensão de rede	240 V / 50Hz
Consumo de energia	2900 W
Consumo de corrente	12 A
Temperatura máxima do ar de secagem	220 °C
Fluxo máximo do ar de secagem	ca 45 m ³
Ar comprimido para fluxo de atomização (pressão)	5 – 8 bar
Consumo de ar comprimido	1000 NL h ⁻¹ (máximo)
Dimensões	50 x 60 x 100 cm
Peso	48 kg
Volume	0.8 m ³ (aproximadamente)

Figura 5.1 – Desenho esquemático da unidade experimental. (1) bico pneumático; (2) aquecedor elétrico; (3) câmara de secagem; (4) ciclone e coletor; (5) aspirador para geração de fluxo.



Fonte: Acervo Pessoal (2024)

5.2.3. Processo de secagem

A fim de avaliar o processo de secagem por atomização, as condições de secagem foram determinadas com base na literatura disponível e nas limitações do Mini *Spray Dryer* Büchi 190 (JULKLANG; WANGRIYA; GOLMAN, 2017; SHI et al., 2015; WANG et al., 2008). Os efeitos da temperatura de secagem e concentração da pasta foram avaliados. As temperaturas de entrada do *Spray Dryer* foram 175 e 205 °C, e as concentrações da pasta de alimentação foram 3 e 9 %, definidos a partir do trabalho de Julklang *et al.* (2017) e com o intuito de ampliar os limites utilizados. O ar comprimido para a vazão de atomização e a vazão do ar de secagem foram mantidos constantes em 4 kgf cm⁻² e 22,5 m³ h⁻¹, respectivamente. Um cronômetro externo e uma balança analítica foram utilizados para aferir a vazão de alimentação do material, onde foi medido a quantidade de massa de água retirada de um béquer em um minuto pela bomba peristáltica do secador. Para alcançar os valores de concentração, as diluições foram realizadas com água deionizada e mantidas sob agitação, através de um agitador magnético, até o final do processo de secagem. A temperatura e a umidade relativa do ar ambiente foram medidas por meio de um Tri-Sene[®] Cole Parmer 37000-90. O material seco foi recuperado no ciclone e a umidade foi determinada usando o método da estufa que foi mantida à 105 °C por 24 h (GÓMEZ-DE LA CRUZ et al., 2015).

Para observar os efeitos da temperatura de entrada de secagem (T_{ent}) e da concentração de HDL na pasta de alimentação (C) no coeficiente volumétrico de transferência de calor (h_V), um planejamento experimental composto central rotacional foi adotado a partir dos experimentos S1 a S4. Assim, foram somados 4 pontos axiais e 3 repetições no ponto central para obtenção de uma superfície de resposta. A Tabela 5.2 apresenta a matriz experimental com as codificações, variáveis e níveis avaliados. Para obtenção da superfície de resposta foi utilizado o software *Statistica*[®] 13.0 Statsoft Inc.

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

$$h_V = \beta_0 + \sum_j \beta_j x_j + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_j \beta_{jj} x_j^2 \quad (5.2)$$

em que h_V é a resposta (coeficiente volumétrico de transferência de calor), x_i e x_j são as variáveis independentes codificadas e β_0 , β_i , β_{ii} e β_{ij} são coeficientes constantes de interceptação, linear, quadrático e de interação, respectivamente. A Análise de Variância

(ANOVA) foi realizada para avaliar se as diferenças observadas eram estatisticamente significativas a um nível de confiança de 95 %.

Tabela 5.2 – Matriz do planejamento experimental para secagem por atomização.

Ensaio	Variável		Variável Codificada	
	T_{ent} (°C)	C (%)	T_{ent} (X_1)	C (X_2)
S1	175	3	-1	-1
S2	175	9	-1	+1
S3	205	3	1	-1
S4	205	9	1	+1
S5	168	6	-1,41	0
S6	211	6	+1,41	0
S7	190	1,8	0	-1,41
S8	190	10,2	0	+1,41
S9	190	6	0	0
S10	190	6	0	0
S11	190	6	0	0

5.2.4. Cálculo do Coeficiente Volumétrico de Transferência de Calor (h_V)

O coeficiente volumétrico de transferência de calor foi calculado de acordo com a Equação 5.3 (MUJUMDAR, 2014; NGUYEN; NGUYEN; ALLAF, 2020):

$$h_V = \frac{Q}{V_A \cdot \Delta T_{log}} \quad (5.3)$$

em que Q é o calor trocado (kJ h^{-1}), V_A é volume da câmara de secagem do *spray dryer* (m^3) e ΔT_{log} é a diferença média logarítmica entre as temperaturas de entrada e saída da câmara de secagem.

A quantidade de calor (Equação 5.4) é a soma da quantidade de calor necessária para a evaporação da água (Q_{evp}) e da quantidade de calor necessária para aquecer o produto ($Q_{aquecimento}$). A quantidade de calor necessária para evaporação da água e para o aquecimento do produto foram determinados por meio das Equações 5.5 e 5.6, respectivamente.

$$Q = Q_{evp} + Q_{aquecimento} \quad (5.4)$$

$$Q_{evp} = W(\lambda + C_{pv} \cdot T_{saída} - C_{pa} T_{p1}) \quad (5.5)$$

$$Q_{aquecimento} = G_{p2} \cdot C_{p2} (T_{p2} - T_{p1}) \quad (5.6)$$

em que W é a quantidade de água evaporada (kg h^{-1}), λ é o calor latente de vaporização da água (kJ kg^{-1}), $T_{saída}$ é a temperatura de saída da câmara de secagem do secador (K), T_{p1} é a temperatura de entrada do produto (K), C_{pv} é o calor específico do vapor d'água ($\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$), C_{pa} é o calor específico da água ($\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$), G_{p2} é a vazão mássica de saída do produto (kg h^{-1}), C_{p2} é o calor específico do pó seco por atomização ($\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$) e T_{p2} é a temperatura de saída do produto (K).

A vazão mássica de saída do produto de saída foi calculada por meio da equação (NGUYEN; NGUYEN; ALLAF, 2020):

$$G_{p2} = G_{p1} \frac{(1-w_{p1})}{(1-w_{p2})} \quad (5.7)$$

em que G_{p1} é a vazão mássica de entrada do produto (kg h^{-1}), w_{p1} e w_{p2} representam a umidade em base úmida e base seca do material, respectivamente.

A quantidade de água evaporada é dada pela Equação 5.8 e a diferença média logarítmica de temperatura da câmara de secagem é determinada através da Equação 5.9 (FILKOVÁ; MUJUMDAR, 1995; MUJUMDAR, 2014).

$$W = G_{p1} - G_{p2} \quad (5.8)$$

$$\Delta T_{log} = \frac{(T_{in} - T_{p1}) - (T_{saída} - T_{p2})}{\ln\left(\frac{T_{in} - T_{p1}}{T_{saída} - T_{p2}}\right)} \quad (5.9)$$

A umidade do ar de entrada no secador (X_{ent}) é igual à do ar ambiente (X_a). A razão de umidade do ar ambiente foi calculada pelas seguintes equações:

$$X_a = 0,622 \frac{P_s.RH}{P_0 - P_s.RH} \quad (5.10)$$

$$P_s = \exp \left[46,784 - \frac{6435}{T_a + 273,15} - 3,868 \cdot \ln(T_a + 273,15) \right] \quad (5.11)$$

em que P_0 é a pressão atmosférica (mmHg), RH é a umidade relativa, T_a é a temperatura ambiente ($^{\circ}\text{C}$) e P_s é a pressão de saturação de vapor (mmHg) à uma determinada temperatura (Equação de Dupré) (NGUYEN; NGUYEN; ALLAF, 2020).

Devido à dificuldade de determinar a temperatura das partículas na saída da câmara de secagem (T_{p2}), assume-se que a temperatura de saída das partículas é igual à temperatura da superfície saturada da partícula que é representada pela temperatura de bulbo úmido (T_w) (LISBOA; DUARTE; CAVALCANTI-MATA, 2018; NGUYEN; NGUYEN; ALLAF, 2020). Durante a secagem por atomização, a gota do material é aquecida da sua temperatura inicial, normalmente temperatura ambiente, até a temperatura de equilíbrio de evaporação. Durante este período, a remoção de umidade da superfície da gota segue uma taxa constante, mantendo a gota a uma temperatura constante devido ao calor latente de vaporização. Como a superfície da gota está saturada de umidade, a temperatura máxima alcançada é a temperatura de bulbo úmido (LISBOA; DUARTE; CAVALCANTI-MATA, 2018; NGUYEN; NGUYEN; ALLAF, 2020). Desta forma, isso significa que $T_{p2} = T_w$. A temperatura de bulbo úmido pode ser estimada pela equação (LISBOA; DUARTE; CAVALCANTI-MATA, 2018; MCCABE; SMITH; HARRIOT, 1993):

$$T_w = T_{ent} - \frac{(X_{ent} - X_{saida}) \cdot \Delta H_{vap}}{C_{p,ar}} \quad (5.12)$$

em que T_{ent} é a temperatura de entrada do ar ($^{\circ}\text{C}$), ΔH_{vap} é a entalpia de vaporização da água (kJ kg^{-1}) e $C_{p,ar}$ é o calor específico do ar ($\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$).

5.3. Resultados

A Tabela 5.3 apresenta os resultados experimentais para a secagem por atomização. Os valores para h_V para o Mini *Spray Dryer* Büchi 190 nas condições estudadas variaram de 4,31 a 5,36 $\text{W m}^{-3} \text{K}^{-1}$, coincidindo com os resultados encontrados por Lisboa *et al.* (2018) (LISBOA; DUARTE; CAVALCANTI-MATA, 2018). Entretanto, em comparação a alguns trabalhos de

secagem por atomização, o coeficiente volumétrico de transferência de calor obtido neste trabalho foi baixo (MUJUMDAR, 2014; NGUYEN; NGUYEN; ALLAF, 2020; RAJASEKAR; RAJA, 2023). Segundo Mujumdar *et al.* (2014) os secadores por pulverização clássicos têm um coeficiente volumétrico de transferência de calor de cerca de $130 - 180 \text{ W m}^{-3} \text{ K}^{-1}$ (MUJUMDAR, 2014; NGUYEN; NGUYEN; ALLAF, 2020).

Esse baixo valor de h_V pode ser devido à baixa vazão mássica de material utilizada nesse trabalho. A Equação 5.5 mostra que o Q_{evp} é diretamente proporcional a quantidade de água evaporada, em kg h^{-1} . Enquanto Nguyen *et al.* (2020) utilizaram a vazão mássica de entrada em torno 20 kg h^{-1} para leite de soja, nesse trabalho foi utilizado uma vazão mássica de entrada de $0,45 \text{ kg h}^{-1}$, 40 vezes menor. Rajasekar e Raja (2023) investigaram as características de transferência de calor e massa durante a síntese do catalisador $\text{Na}_2\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{PO}_4\text{F/C}$ através da secagem por atomização intermitente com uma vazão mássica de entrada variando entre 3,50 e $6,95 \text{ kg h}^{-1}$, obtendo valores entre 1,5 e $3,5 \text{ kW m}^{-3} \text{ K}^{-1}$ para o coeficiente volumétrico de transferência de calor.

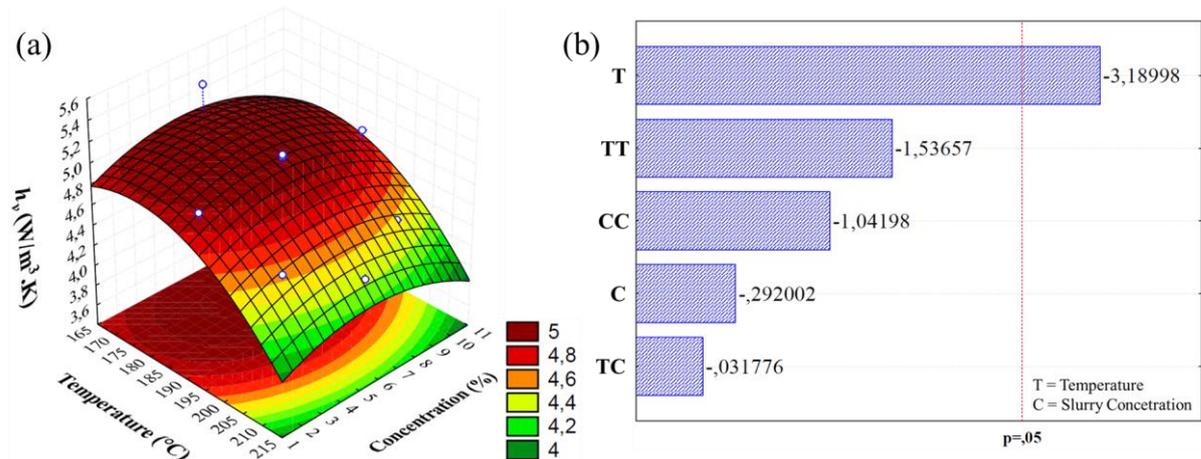
Tabela 5.3 – Resultados experimentais para cálculo do coeficiente volumétrico de transferência de calor.

Ensaio	T_{ent} (°C)	C (%)	T_{saida} (°C)	T_w (°C)	ΔT_{log} (–)	h_V ($\text{W m}^{-3} \text{ K}^{-1}$)
S1	175	3	101	82,15	62,96	4,81
S2	175	9	109	89,68	64,33	4,74
S3	205	3	135	117,81	68,79	4,54
S4	205	9	135	117,18	69,60	4,45
S5	168	6	108	93,18	56,76	5,36
S6	211	6	135	116,82	72,73	4,31
S7	190	1,8	121	105,95	62,63	4,94
S8	190	10,2	113	98,47	61,67	4,92
S9	190	6	113	99,49	60,28	5,06
S10	190	6	113	97,65	62,49	4,87
S11	190	6	113	99,54	59,97	5,08

Os efeitos de T_{ent} e C no coeficiente volumétrico de transferência de calor na secagem por atomização do MgAl-CO_3 é apresentado na Figura 5.2. Através da superfície de resposta na Figura 5.2a, é possível observar o comportamento de h_V com a variação dos parâmetros

avaliados, indicando grande influência da temperatura de entrada do ar. O gráfico Pareto (Figura 5.2b) demonstra que apenas a variável de Temperatura apresentou influência significativa no h_V , como observado na superfície.

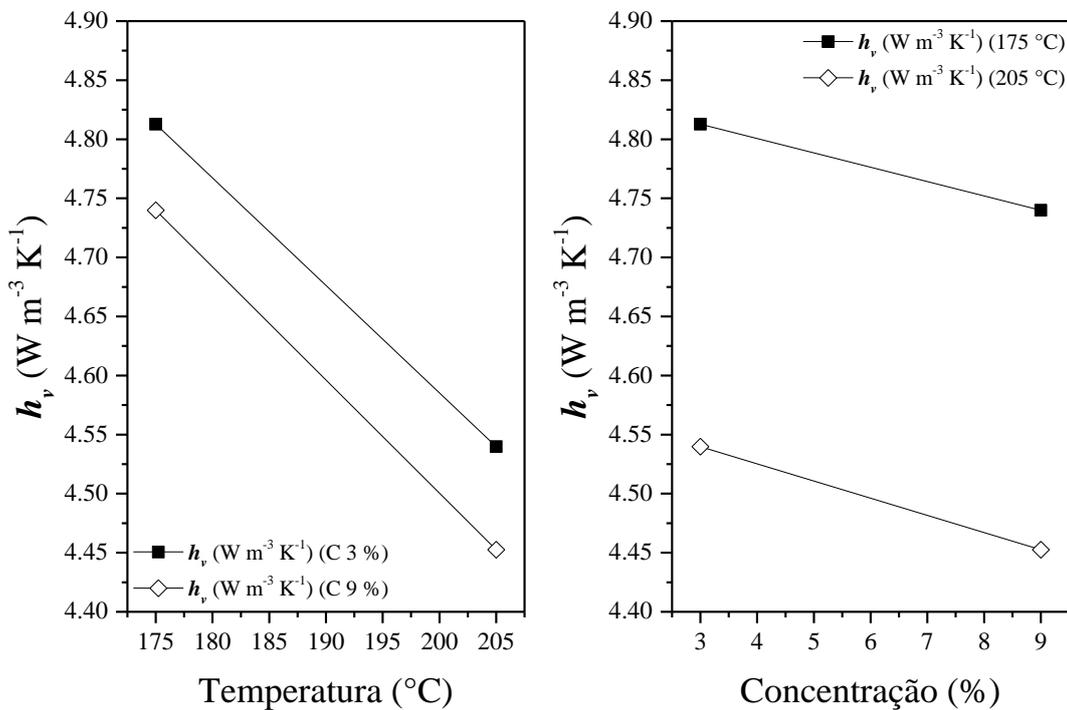
Figura 5.2 – Efeito da temperatura do ar de entrada e da concentração da pasta de alimentação no coeficiente volumétrico de transferência de calor: (a) Superfície de resposta; (b) gráfico de Pareto.



Fonte: Acervo Pessoal (2024)

Na Figura 5.3 observa-se que o coeficiente volumétrico de transferência de calor diminuiu com o aumento da temperatura do ar de entrada. O maior e o menor valor de h_V encontrados foram 5,36 e 4,31 W m⁻³ K⁻¹ justamente nos pontos axiais de menor e maior temperatura, 168 e 211 °C respectivamente. O aumento da temperatura do ar na entrada ocasionou uma maior diferença entre a temperatura de entrada e a saída no equipamento e, sendo h_V inversamente influenciado pelo ΔT_{log} , como pode ser observado na Equação 5.3, esse resultado é consistente. Além disso, o aumento da temperatura do ar de entrada possivelmente faz com que ocorra diminuição do tempo médio de residência das partículas devido à redução da densidade do ar, resultando no aumento de velocidade e arraste das partículas no processo de secagem. Esse comportamento pode ser observado na Tabela 5.3, os ensaios S3 e S4 apresentaram maiores valores de ΔT_{log} e menores valores de diminuição de T_w (em porcentagem) em relação aos ensaios S1 e S2, onde a temperatura de secagem é menor, indicando maior aproveitamento da energia fornecida. Segundo Lisboa et al. (2018), a temperatura de bulbo úmido é cerca de 12 % abaixo da temperatura de saída e isso foi observado nos experimentos S3 e S4, mas para os ensaios S1 e S2 essa porcentagem chega a cerca de 18 % (LISBOA; DUARTE; CAVALCANTI-MATA, 2018).

Figura 5.3 – Coeficiente volumétrico de transferência de calor em função da temperatura e da concentração da pasta de alimentação.



Fonte: Acervo Pessoal (2024)

De acordo com o gráfico de Pareto obtido (Figura 5.2b), a concentração de alimentação não teve efeito significativo no coeficiente volumétrico de transferência de calor nas condições estudadas. Nguyen *et al.* (2020) relataram que o aumento na quantidade de sólidos nas gotas atomizadas, devido ao aumento da concentração, implica na diminuição da quantidade de água evaporada na câmara de secagem (NGUYEN; NGUYEN; ALLAF, 2020). Assim, a quantidade total de calor recebida pelas partículas diminui e, conseqüentemente, o coeficiente volumétrico de transferência de calor também diminuiu. Esse comportamento também foi observado nos pontos principais (ensaios S1 a S4) do planejamento estudado nesse trabalho (Figura 5.3), com o h_v diminuindo com o aumento da concentração de MgAl-CO₃/HDL. A concentração inicial utilizada por Nguyen *et al.* (2020) é relativamente alta quando comparada com esse trabalho. Assim, possivelmente a influência da temperatura seja maior em concentrações mais baixas, diminuindo sua influência com o aumento da concentração inicial de sólidos. Vale ressaltar que em seu trabalho, Nguyen *et al.* (2020) cometeram equívoco nos cálculos realizados, utilizando uma temperatura na unidade errada, fazendo com que os valores h_v sejam menores do que os reportados no trabalho, sendo necessário refazer todo o estudo estatístico e rever as significâncias das variáveis estudadas no trabalho.

O planejamento experimental permitiu avaliar a influência tanto dos termos lineares da temperatura de entrada do ar de secagem e da concentração de material, quanto dos termos quadráticos e de interação entre essas variáveis. A Tabela 5.4 apresenta a ANOVA (*Analysis of Variance*) com os resultados estatísticos. O modelo empírico ajustado, também dito como modelo completo ajustado, é dado pela Equação 5.13:

$$h_V = 5,005 - 0,256 \cdot T_{ent} - 0,147 \cdot T_{ent}^2 - 0,024 \cdot C - 0,100 \cdot C^2 - 0,004 \cdot T_{ent} \cdot C \quad (5.13)$$

Tabela 5.4 – ANOVA para o modelo de coeficiente volumétrico de transferência de calor.

Modelo	Parâmetros	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Teste F	F tabelado (95%)
h_V	Regressão	0,7	5	0,1	2,6	5,05
	Resíduo	0,3	5	0,1		
	Falta de Ajuste	0,9	3	0,1	5,79	19,16
	Erro Puro	0,0	2	0,0		
	Total	0,2	10			
	R^2	0,7223	R	0,8005		
	R^2 Máximo	0,9713	R Máximo	0,9685		

Fonte: Acervo Pessoal (2024)

Observa-se por meio dos resultados apresentados na ANOVA que o modelo não apresentou ajuste estatístico aos dados experimentais. O Teste F é utilizado para verificar a qualidade do modelo gerado, por meio 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 95 % de confiança, como observado na Tabela 5.4. A análise estatística apresentou ajuste empírico aos dados experimentais com R^2 igual a 0,7223. O h_V reflete apenas a transferência de calor entre o material atomizado e o ar quente na câmara de secagem. Diante disso, estudos para otimização de produto em relação a qualidade devem levar em consideração as características estruturais e morfológicas, como espaçamento basal, porosidade, tamanho de partícula, etc.

5.4. Conclusões Parciais

Os hidróxidos duplos lamelares MgAl-CO₃/HDL foram obtidos por atomização em todas as condições estudadas. As mudanças nos parâmetros de temperatura e de concentração provocaram variação no coeficiente volumétrico de transferência de calor, entre 4,310 e 5,360 W m⁻³ K⁻¹. Supõem-se que os baixos valores podem ser devido à baixa vazão de alimentação utilizada. O h_V é usado para quantificar a transferência de calor, uma vez que a área superficial específica exata da transferência de calor ativa entre o meio de secagem e as gotículas de HDL é desconhecida. Portanto, trabalhos de otimização da produção de microesferas de HDL por atomização devem considerar o espaçamento basal, a porosidade, o tamanho das partículas e a aglomeração, entre outras particularidades deste nanomaterial.

Capítulo 6 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

6.1. Introdução

Informação sobre tamanho de poros, forma, densidade, distribuição e propriedades de superfície dos materiais 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.

Para o estudo estrutural dos hidróxidos duplos lamelares, diversas técnicas analíticas têm sido amplamente utilizadas. Para o presente trabalho, a caracterização dos materiais foi realizada por meio 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).

Para facilitar a discussão dos resultados, os materiais produzidos foram codificados e a Tabela 6.1 apresenta essa codificação com suas respectivas condições de secagem.

Tabela 6.1 – Codificação dos HDLs produzidos e suas respectivas condições de secagem.

Secador	Condições de Secagem		Codificação
	Temperatura (°C)	Concentração (%)	
Estufa	60	–	E60
	70	–	E70
	80	–	E80
	90	–	E90
Liofilizador	30	–	L30
	40	–	L40
	50	–	L50
<i>Spray-Dryer</i> (Atomizador)	175	3	S01
	175	9	S02
	205	3	S03
	205	9	S04

6.2. Metodologia Experimental

6.2.1. Difração de Raio X

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_α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$; 40kV-15 mA), varredura $2\theta^\circ$ (2° a 90°), velocidade de varredura $2\theta^\circ/\text{minuto}$ 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 com a literatura. As análises 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.

A partir dos difratogramas obtidos, é possível obter informações estruturais, microestruturais e composicionais como parâmetros da rede, parâmetros da estrutura cristalina, tamanho de cristalito e microdeformações. 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 por meio dos métodos de Scherrer, Williamson-Hall e Halder-Wagner. A equação de Scherrer está representada pela Equação 6.1 (Kibasomba et al., 2018; Motevalizadeh et al., 2014):

$$D_s = \frac{K\lambda}{\beta_L \cos\theta} \quad (6.1)$$

em que D_s é o tamanho da partícula de Scherrer em nanômetros, K é o fator de forma (aproximado para uma esfera, $K = 0,91$), λ_s é o comprimento de onda do raio X utilizado na análise, β_L é a largura à meia altura do pico analisado e θ é o ângulo de Bragg determinado através do pico da amostra, calculado pela Equação 6.2. A equação de Scherrer é bastante utilizada, entretanto apresenta limitações, pois despreza algumas características do material, como a microdeformação.

$$n_r \lambda = 2d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta \quad (6.2)$$

em que n_r é a ordem de reflexão do pico e d_{hkl} é o espaçamento basal para o pico correspondentes às posições cristalográficas dos Índices de Miller (hkl) (\AA).

O modelo de Williamson-Hall (Equação 6.6) 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, β_L (Equação 6.3), e o alargamento da deformação, β_e (Equação 6.4). O método de Halder-Wagner (Equação 6.7) é utilizado para determinar o tamanho do cristalito quando a anisotropia de deformação for baixa (Kibasomba et al., 2018; Motevalizadeh et al., 2014).

$$\beta_L = \frac{K\lambda}{D_s \cos\theta} \quad (6.3)$$

$$\beta_e = C_p \varepsilon \tan\theta \quad (6.4)$$

$$\beta_{tot} = \beta_L + \beta_e \quad (6.5)$$

$$\beta_{tot} \cos\theta = \varepsilon_{WH} \sin\theta + \frac{K\lambda}{D_{WH}} \quad (6.6)$$

$$\left(\frac{\beta_{tot} \cos\theta}{\sin\theta} \right)^2 = \frac{K\lambda}{D_{HW}} x \frac{\beta_{tot} \cos\theta}{\sin^2\theta} + 16\varepsilon_{HW}^2 \quad (6.7)$$

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

O parâmetro de rede a da estrutura lamelar corresponde à distância média dos cátions presentes, podendo ser calculado por meio da Equação 6.8. 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 6.9). 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 $d_{(003)}$ e $d_{(006)}$, de acordo com as Equação 6.10.

$$a = 2d_{(110)} \quad (6.8)$$

$$c = 3d_{003} \quad (6.9)$$

$$c = \frac{3}{2}(d_{003} + 2d_{006}) \quad (6.10)$$

6.2.2. Espectroscopia na região do Infravermelho (FT-IR)

As espectroscopias na região do infravermelho são utilizadas para a identificação das ligações químicas presentes nos HDLs, 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, é possível a identificação do ânion e dos grupos presentes.

As análises de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) foram realizadas no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais (LCMMat), no Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), através do espectrofotômetro Shimadzu IRPrestige-21, na região de infravermelho médio na faixa de 4000-400 cm^{-1} , pelo método de ATR com pastilhas de KBr.

6.2.3. Fisissorção de Nitrogênio

Compreender os princípios dos fenômenos de adsorção de gases e como esses fenômenos estão relacionados às propriedades estruturais é essencial para uma caracterização textural confiável baseada na fisissorção. A fisissorção ocorre quando um gás adsorvente (adsorvato) é colocado em contato com a superfície de um sólido (o adsorvente).

As análises foram realizadas no Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCaR), no Instituto de Química da Universidade Federal de Alagoas (UFAL) usando um analisador automatizado de sorção de gás, QUANTACHROME, NOVA 4200e, EUA. Serão obtidos parâmetros de superfície específica e porosidade, para os valores progressivos de pressão relativa no intervalo de 0,03 a 0,99. Por meio das isotermas de adsorção/dessorção é possível determinar as características relacionadas à porosidade, forma geométrica dos poros e área superficial dos materiais produzidos. As análises foram realizadas utilizando-se aproximadamente 500 mg de amostra, submetidas a um pré-tratamento a 150 °C por 24 h. Posteriormente, um fluxo de gás nitrogênio foi aplicado a -196 °C para obtenção da área superficial específica pelo método Brunauer, Emmett, Teller (BET).

6.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

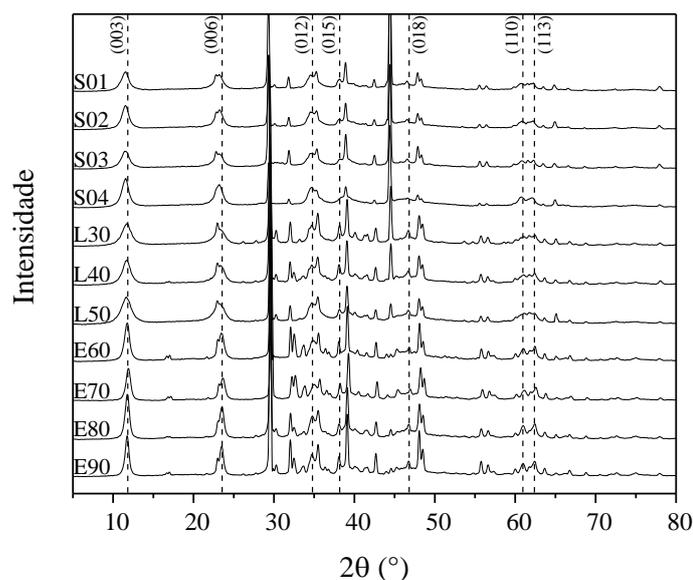
As análises microestruturais dos materiais foram realizadas por meio das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) a fim de investigar as características morfológicas dos materiais produzidos. As análises de MEV foram realizadas no microscópio FEI (modelo Inspect S 50) com tensão de aceleração de 20kV e 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.

6.3. Resultados

6.3.1. Difração de Raio X

Por meio da Figura 6.1 observa-se a confirmação da síntese de HDL em todas as condições estudadas. Os HDLs produzidos apresentaram reflexões características dos materiais do tipo hidrotalcita com reflexões simétricas para os planos $2\theta = 11,56^\circ$ (003), $23,20^\circ$ (006), $34,70^\circ$ (009/012), $60,76^\circ$ (110) e $62,22^\circ$ (113), e reflexões assimétricas para os planos não-basais $2\theta = 34,70^\circ$ (009/012), $38,16^\circ$ (015) e $46,52^\circ$ (018) (RADHA; KAMATH; SHIVAKUMARA, 2007).

Figura 6.1 – Padrões de difração de raios X dos HDLs produzidos por secagem em estufa, liofilização e atomização.



Fonte: Acervo Pessoal (2024)

Por meio da intensidade e largura dos picos é possível determinar algumas características, como espaçamentos basais, parâmetros de rede e o tamanho médio dos cristalitos. 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 d_{003} e os parâmetros a e c , referente à distância entre os íons metálicos na camada lamelar e o empilhamento lamelar, respectivamente, são apresentados na Tabela 6.2. Assim, os resultados demonstraram que as mudanças nos métodos de secagem influenciaram na intensidade e largura dos picos, produzindo HDLs com variações estruturais.

Observa-se que, como todos os HDLs produzidos apresentam os mesmos cátions metálicos na estrutura das camadas lamelares, magnésio e alumínio, o raio iônico entre eles se mantém constante e o parâmetro de rede a , obtido por meio Equação 6.8, não sofre alteração significativa no seu valor.

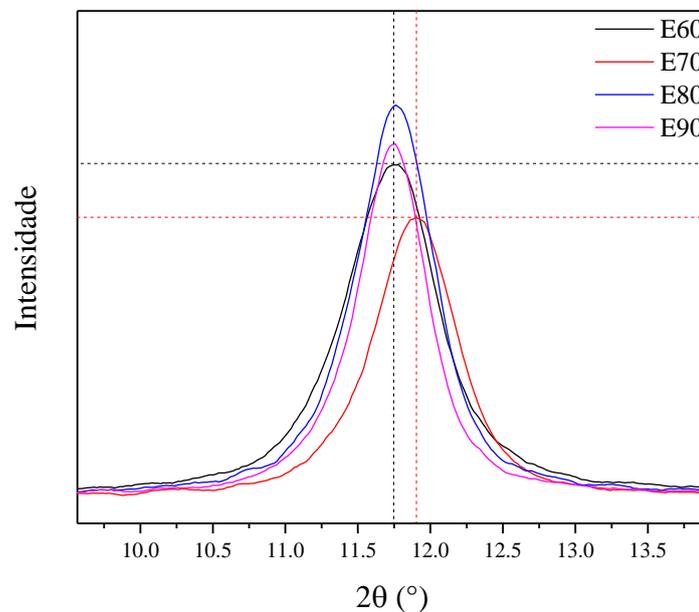
Tabela 6.2 – Espaçamento basal e parâmetro de rede dos HDLs

Amostra	Espaçamento Basal (Å)		Parâmetro de Rede (Å)	
	d_{003}	d_{110}	a	c
E60 (60°C)	7,550	1,52	3,04	22,935
E70 (70°C)	7,447	1,52	3,03	22,700
E80 (80°C)	7,546	1,52	3,04	22,917
E90 (90°C)	7,533	1,52	3,04	22,914
L30 (30°C)	7,577	1,52	3,04	22,765
L40 (40°C)	7,591	1,52	3,04	22,921
L50 (50°C)	7,611	1,52	3,04	23,029
S01 (175° C / 3 %)	7,705	1,52	3,05	23,163
S02 (175° C / 9 %)	7,685	1,52	3,05	23,062
S03 (205° C / 3 %)	7,694	1,52	3,05	23,168
S04 (205° C / 9 %)	7,691	1,52	3,05	23,144

Para os resultados obtidos na secagem em estufa (E60 – E90), observa-se que, no geral, os valores para o espaçamento basal do plano diminuem com o aumento da temperatura de secagem. Assim, há uma diminuição do espaçamento basal devido da remoção da água interlamelar proveniente do aumento da temperatura de secagem. Yang *et al.* (2002)

apresentam a evolução termal da estrutural do MgAl-CO₃/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 (YANG et al., 2002). Silva Neto *et al.* (2021) apresentam a diminuição do espaçamento basal com o aumento da temperatura de secagem, de 75 °C para 105 °C, devido à remoção da água interlamelar proveniente do aumento da temperatura (SILVA NETO et al., 2021). Entretanto, o material E70, seco à 70 °C, não seguiu o comportamento apresentado pelos outros materiais, apresentando o menor valor de espaçamento basal entre os materiais seco em estufa. A Figura 6.2 apresenta especificamente o difratograma do plano (003) dos materiais secos em estufa e é possível observar que o material E70 apresentou o pico deslocado para a direita e menor intensidade. Esse comportamento foi observado em todos os picos, indicando a ocorrência de um *shift* possivelmente ocasionado durante a obtenção desse difratograma. Além de impactar diretamente no espaçamento basal do hidróxido duplo lamelar, esse resultado impacta diretamente no tamanho médio dos cristalitos, principalmente nos equacionamentos matemáticos que dependem fortemente desse plano para o cálculo, como a equação de Scherrer (Equação 6.10) onde D_s é inversamente proporcional do β_L .

Figura 6.2 – Difratograma do plano (003) dos HDLs seco em estufa.



Fonte: Acervo Pessoal (2024)

Na Tabela 6.2 também se observa a tendência de diminuição do parâmetro c com o aumento da temperatura de secagem. Sendo geralmente três vezes maior que o tamanho do

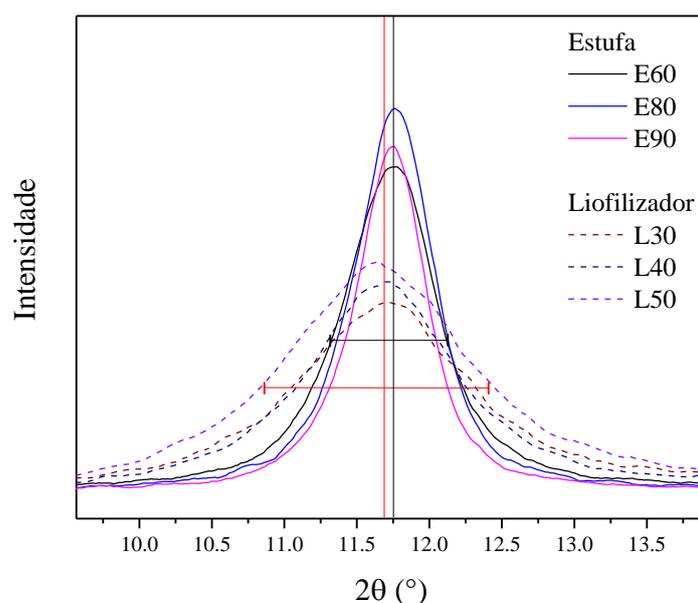
espaçamento basal, para os diferentes ânions inorgânicos intercalados, o parâmetro é diretamente influenciado pela natureza do ânion, umidade e carga dos cátions na lamela (ZHAO et al., 2002). Desta forma, esse parâmetro sofre influência do plano (003), visto que ele está relacionado com a espessura da camada lamelar e a distância entre essas lamelas. Assim, o mesmo comportamento encontrado para o espaçamento basal já é esperado. Um dos fatores que pode 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. Os valores obtidos para os espaçamentos basais e parâmetros de rede estão de acordo com os registros na literatura para o HDL MgAl-CO₃ (HAN et al., 1998).

Na Tabela 6.2 é possível observar que o plano (003) para o material liofilizado apresenta aumento do espaçamento basal com o aumento da temperatura de secagem, apresentando comportamento inverso ao do material seco em estufa. Esse aumento no plano (003) pode ser devido à expansão do gelo durante a sua reorganização molecular na etapa de congelamento do material, sendo mantido após o processo de desidratação. Além disso, observa-se também maiores valores para esse plano, variando de 7,577 a 7,611 Å, enquanto os resultados para o material da estufa apresentam valores de 7,533 a 7,550 Å. A formação de cristais de gelo durante o congelamento faz com que o material se expanda. A sublimação a baixas temperaturas e pressões preserva a estrutura e composição original. A baixa temperatura e pressão de processamento reduzem muito as tensões físicas e limitam as mudanças estruturais (DHARA et al., 2023). Possivelmente o aumento da temperatura de secagem da liofilização proporciona maior energia vibracional para as moléculas de água ligada no interior do material, exercendo pressão interna sobre a camada lamelar e ocasionando maior tamanho para camada interlamelar. Moriyama *et al.* (2016) estudaram a sorção de F⁻ em HDL com NO₃⁻ e Cl⁻ intercalados. Apesar do foco do trabalho ser a remoção de F⁻ de matrizes aquosas, esse trabalho apresenta comparação direta entre HDLs obtidos por dois processos de secagem diferentes: secagem convencional (estufa) e liofilização. Os valores de espaçamento basal apresentaram-se 0,20 Å maiores na liofilização do que os dos HDLs secos em estufa, indicando que a expansão do gelo e espaçamento podem então ter sido mantido após a desidratação. (MORIYAMA; SASAKI; HIRAJIMA, 2016).

A Figura 6.3 apresenta o difratograma do plano (003) dos materiais secos em estufa e liofilizados, sem a presença do HDL seco à 70°C em estufa. Observa-se que os materiais

apresentaram o pico característico em torno de $11,7^\circ$. Entretanto, para fins comparativos, observa-se que os difratogramas dos HDLs liofilizados apresentaram picos mais amplos e com menor intensidade que HDLs secos em estufa, sugerindo que a liofilização resulta em HDL com menor tamanho de partícula. A equação para pressão capilar (Equação 2.1) indica que a redução da tensão superficial imposta pela utilização da secagem por liofilização previne o colapso e a aglomeração das nanopartículas, devido à redução da pressão capilar no processo de secagem. Apesar da literatura indicar que picos mais amplos e com menor intensidade em uma análise por DRX refletem em materiais menos cristalinos, trabalhos recentes com luz síncrotron descartam essa afirmação. Semelhante ao DRX, a difração de raio X síncrotron (DRXS) funciona com base no princípio da lei de Bragg. Entretanto, o DRXS oferece melhor sensibilidade e resolução de picos de difração do que DRX devido ao alto fluxo, comprimento de onda bem definido ajustável e melhor colimação, melhorando a identificação de minerais menores. Essa técnica reduz a heterogeneidade da amostra no volume de difração, criando possibilidades para mapear orientações de grãos *in-situ*, distribuição de fase cristalina, tensores de deformação/tensão e que permite a coleta de mapas de espécies minerais a partir de uma matriz geoquímica complexa e heterogênea (HAMDALLA et al., 2023; SHARMA; HESTERBERG, 2020; TAMURA et al., 2002).

Figura 6.3 – Difratograma do plano (003) dos HDLs liofilizados e seco em estufa.



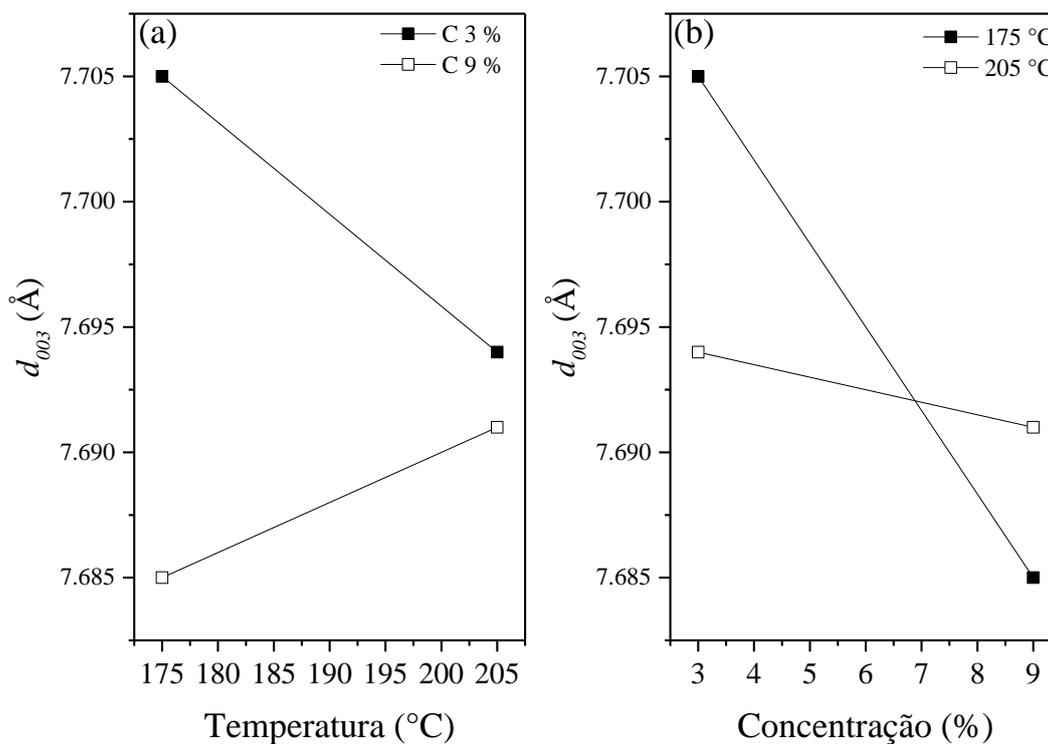
Fonte: Acervo Pessoal (2024)

Os resultados para os HDLs secos por atomização demonstram que a variação nos parâmetros de secagem estudados produziu HDLs com diferenças estruturais. Os resultados obtidos para o espaçamento basal d_{003} variam de 7,685 a 7,705 Å, apresentando-se maiores que os materiais secos por liofilização e em estufa. Silva Neto *et al.* (2022) fizeram estudos preliminares da secagem de $MgAlCO_3$ por atomização e encontraram valores de espaçamento basal na mesma magnitude, variando de 7,716 e 7,784 Å (SILVA NETO; MEILI; FREIRE, 2022). Os materiais secos por atomização apresentaram o mesmo comportamento dos materiais liofilizados, apresentando picos mais amplos e com menor intensidade quando comparados com os materiais secos por estufa, sugerindo que a atomização também resulta em HDL com menor tamanho médio de cristalitos. Além disso, a Figura 6.4 apresenta a variação do espaçamento basal d_{003} em função da temperatura e da concentração de pasta. Avaliando a temperatura isoladamente (Figura 6.4a) é possível observar que a concentração de pasta de 9 % apresentou aumento do espaçamento basal com o aumento da temperatura, enquanto a concentração de pasta de 3 % apresentou comportamento inverso, diminuindo com o aumento da temperatura. Ao manter a temperatura constante e aumentar a concentração (Figura 6.4b) de pasta houve diminuição do espaçamento basal para ambas as concentrações, apresentando um comportamento mais pronunciado na temperatura de 175° C. Diante disso, é possível que algum outro parâmetro de secagem possa apresentar maior influência no espaçamento basal do que a temperatura e um estudo isolado desses parâmetros se faz necessário.

O tamanho médio dos cristalitos foi determinado por meio da intensidade e largura dos picos dos picos $2\theta = 11^\circ, 22^\circ, 34^\circ, 60^\circ$ e 61° , correspondente aos planos 003, 006, 012, 110 e 1013 (MORIYAMA; SASAKI; HIRAJIMA, 2016). Os resultados foram calculados utilizando as Equações de Scherrer (Equação 6.1), Williamson-Hall (Equação 6.6) e Halder-Wagner (Equação 6.7). A Tabela 6.3 apresenta os resultados obtidos para a secagem em estufa, liofilização e atomização.

O resultado de secagem em estufa apresentou o comportamento esperado de crescimento dos cristais com o aumento da temperatura (BARSOUM, 2002; REICHLE, 1986; SILVA NETO *et al.*, 2021). Entretanto, para a equação de Scherrer, a temperatura de 70°C não apresentou essa tendência, apresentando menor tamanho de cristalito, o que era esperado devido ao *shift* que ocorreu durante a análise de DRX e apresentou menor valor no plano basal (003). Silva Neto *et al.* (2021) observaram que o tamanho médio dos cristalitos de HDL aumentaram com o aumento da temperatura de secagem em estufa (SILVA NETO *et al.*, 2021).

Figura 6.4 – Variação do espaçamento basal em função da temperatura de entrada do ar de secagem e da concentração da pasta de alimentação.



Fonte: Acervo Pessoal (2024)

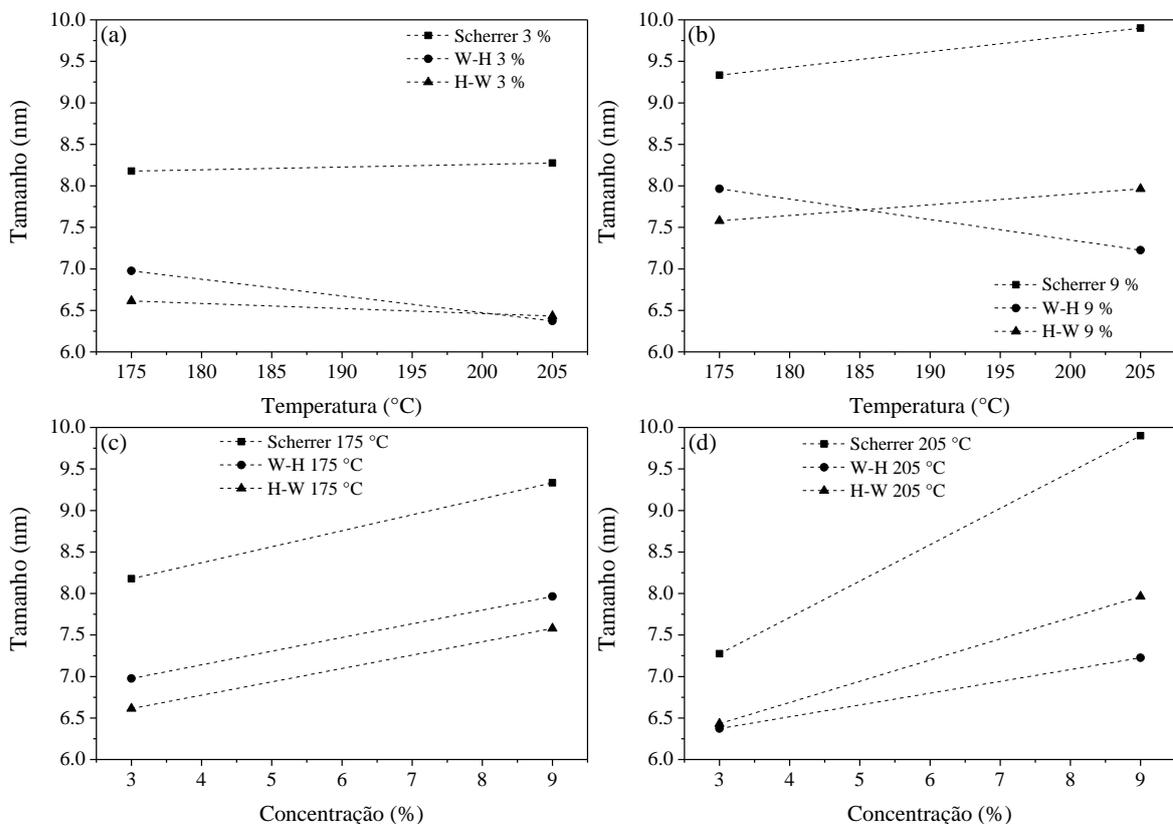
Tabela 6.3 – Tamanho médio dos cristalitos dos HDLs obtidos para a secagem em estufa, liofilizador e atomizador.

Amostra	Tamanho (nm)				
	Scherrer		Williamson-Hall		Halder-Wagner
	Tamanho	Tamanho	Deformação	Tamanho	Deformação
E60	17,280	14,161	0,002	10,385	0,002
E70	15,295	15,931	0,002	11,586	0,004
E80	17,546	17,096	0,001	12,297	0,004
E90	19,974	17,746	0,001	14,019	0,003
L30	8,448	8,198	0,003	5,699	0,008
L40	8,269	8,011	0,000	6,315	0,009
L50	6,538	6,582	0,002	5,251	0,008
S01	8,178	6,975	0,002	6,613	0,008
S02	9,333	7,965	0,002	7,578	0,005
S03	8,275	6,372	0,004	6,431	0,008
S04	9,901	7,226	0,004	7,965	0,002

Para os materiais secos por liofilização observa-se que o material apresentou diminuição do tamanho médio dos cristaltos nas equações de Scherrer e de Williamson-Hall, enquanto Halder-Wagner se apresentou inconclusivo, com o material L40 apresentando maior tamanho médio. Quando comparado com o material seco em estufa, o tamanho médio foi menor, como esperado e discutido anteriormente. Moriyama *et al.* (2016) estudaram a sorção de F^- em HDL secos em estufa e por liofilização. Os autores calcularam o tamanho médio dos cristaltos dos materiais secos utilizando a equação de Halder-Wagner e observaram que os tamanhos variaram de 61,1 a 64,9 nm para os HDLs liofilizados e de 93,0 a 97,1 nm para os HDLs secos a 100°C, intercalados com NO_3^- e Cl^- respectivamente. Os autores apresentaram resultados em que o método de liofilização produziu HDLs menos cristalinos e com tamanhos menores tamanhos de partículas (MORIYAMA; SASAKI; HIRAJIMA, 2016).

A Figura 6.5 apresenta graficamente a variação do tamanho do cristalito dos HDLs secos por atomização em função da temperatura e da concentração de pasta.

Figura 6.5 – Variação do espaçamento basal em função da temperatura de entrada do ar de secagem e da concentração da pasta de alimentação para a secagem por atomização.



Fonte: Acervo Pessoal (2024)

Avaliando o tamanho dos cristalitos em função da temperatura isoladamente (Figura 6.5a e 6.5b), é possível observar que a equação de Scherrer indicou o aumento do tamanho dos cristais com o aumento da temperatura para as duas concentrações de pasta de alimentação estudadas, apresentando maior influência na concentração de 9 %, de 9,33 para 9,90 nm. Entretanto, a equação de W-H apresentou tendência inversa, com o tamanho dos cristalitos diminuindo com o aumento da temperatura para ambas as concentrações estudadas. Halder-Wagner se apresentou inconclusivo, pois apresentou comportamento opostos entre as duas concentrações utilizadas. Ao manter a temperatura constante e aumentar a concentração, todos os equacionamentos indicaram que o tamanho médio dos cristalitos aumenta com o aumento da concentração de pasta (Figura 6.5c e 6.5d), com a temperatura de 205 °C apresentando maior magnitude para o crescimento para os cristais (BARSOUM, 2002; REICHLE, 1986). Diante disso, é possível que, apesar da temperatura de entrada do ar de secagem e da concentração da pasta de alimentação apresentarem influência no tamanho médio dos cristalitos, outros parâmetros da secagem por atomização também influenciem diretamente no tamanho médio dos cristalitos. Algumas informações adicionais como forma e tamanho de poros auxiliariam em um melhor entendimento do comportamento de crescimento dos desses materiais (BARSOUM, 2002; REICHLE, 1986; SILVA NETO et al., 2021).

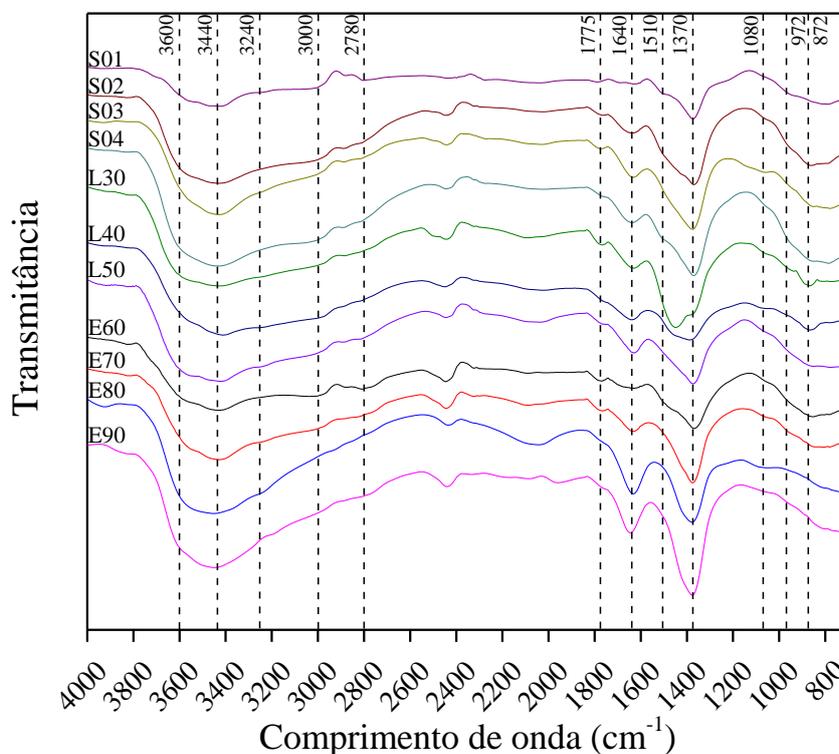
6.3.2. Espectroscopia na região do Infravermelho (FT-IR)

As medidas de espectroscopia na região do infravermelho são de fundamental importância para o entendimento estrutural HDL, pois estão associadas com a vibração dos ânions interlamelares e com os íons nas camadas lamelares. A partir das vibrações é possível identificar os grupos funcionais presentes associados às bandas de adsorção em cada amostra. Por meio dos resultados dos espectros da região de infravermelho, três tipos gerais de vibrações podem ser encontrados nos HDLs: vibrações moleculares dos grupos hidroxila, vibrações de rede das camadas octaédricas do material e vibrações dos ânions intercalados. Os espectros da região de infravermelho de MgAl-CO₃/HDL obtidos estão representados na Figura 6.6. Todos HDLs produzidos e caracterizados por FTIR apresentaram as bandas características do material tipo hidrotalcida (SILVA; DUARTE; MEILI, 2021).

Como pode ser observado na Figura 6.6, todos os espectros apresentaram larga banda entre 3900-2500 cm⁻¹, que exibe vibrações relacionadas ao estiramento de hidroxila da camada lamelar e das moléculas de água. Essas vibrações de estiramento hidroxila-água são intensas no infravermelho devido a mudança de momento dipolo. A amplitude dessas bandas é um

indicativo que as ligações químicas dessas vibrações são do tipo pontes de hidrogênio (KAUR; COUPERTHWAITE; MILLAR, 2018).

Figura 6.6 – Espectro da região de infravermelho do hidróxido duplo lamelar.



As bandas presentes na região de $3690\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas a vibração da ligação Mg-Al-OH no HDL ou em $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_7$ (KAUR; COUPERTHWAITE; MILLAR, 2018). Na região $3500\text{-}3300$ são as atribuídas as vibrações OH sobrepostas, possivelmente originárias do metal na camada lamelar, da água interlamelar e do carbonado solvatado (RIVES, 2001). As bandas de vibrações verificadas em torno de 3440 cm^{-1} e 3030 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento da ligação O-H de grupos hidroxilas, moléculas de água intercaladas e água fisicamente adsorvida. A banda de 3000 cm^{-1} está relacionada à ligação de hidrogênio de H_2O a íons CO_3^{2-} no espaço interlamelar. Apesar de geralmente não ser mencionada, a banda de 1775 cm^{-1} também é atribuída a vibrações de água interlamelar, apresentando o mesmo comportamento decrescente da banda característica em torno de 3000 cm^{-1} em espectros de IR com o aumento da temperatura. A banda de 1640 cm^{-1} é principalmente devida à flexão de H-O-H de água fisicamente adsorvida (KAUR; COUPERTHWAITE; MILLAR, 2018; MELIÁN-

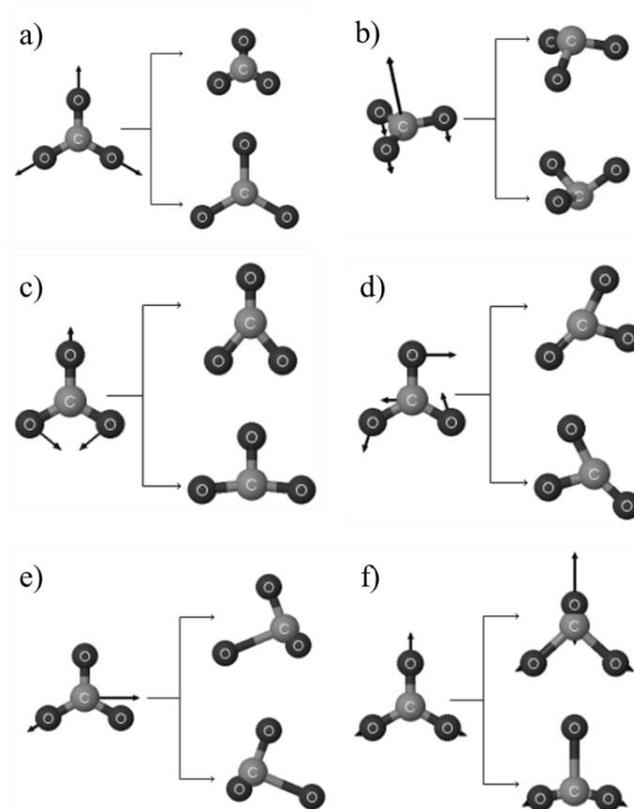
CABRERA; LÓPEZ GRANADOS; FIERRO, 2002; PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2001; SILVA NETO et al., 2021).

O íon carbonato (CO_3^{2-}) é uma espécie atômica não linear, que apresenta uma geometria de um triângulo plano com quatro átomos e pertence ao grupo de pontos D_{3h} . Assim, o íon pode ser encontrado em mais de uma espécie atômica na camada interlamelar dos HDLs. A banda em torno de 1510 cm^{-1} é atribuída às vibrações do íon CO_3^{2-} com simetria reduzida a carbonatos mododentados, que interagem com o metal da camada lamelar. Além disso, os espectros indicam que há formação de bandas de carbonato bidentado, em 1370 cm^{-1} (OGINO et al., 2018; ZĂVOIANU et al., 2018). De acordo com alguns autores, bandas em torno de 1440 cm^{-1} também são atribuídas às vibrações dos grupos CO_3^{2-} , sugerindo uma simetria mais baixa de grupos carbonatos, característica dos íons livres, relativamente não distorcidos e possivelmente presentes na superfície. A banda em torno de 2800 cm^{-1} tem sido associada a interações entre as hidroxilas com o íon carbonato na camada interlamelar dos HDL (KOUVA et al., 2014, 2015; MARKOV et al., 1990; STEVENS JR; SIRIWARDANE; LOGAN, 2008; VIEIRA et al., 2014). A compactação dos íons no estado sólido pode, eventualmente, alterar a simetria, 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 6.7 (BUZGAR; APOPEI, 2009).

Miyata (1975) explicou que ambas as configurações de carbonato monodentado, carbonato bidentado e carbonato de ponte bidentada na camada interlamelar, como ilustrado na Figura 6.8a, 6.8b e 6.8c originam a divisão das vibrações de carbonato. As situações nas Figuras 6.8 estão de acordo com o que foi proposto por Allman (1970), que afirmou que os grupos hidroxila das lamelas estão ligados aos grupos CO_3^{2-} diretamente ou via H_2O interlamelar, através de pontes de hidrogênio.

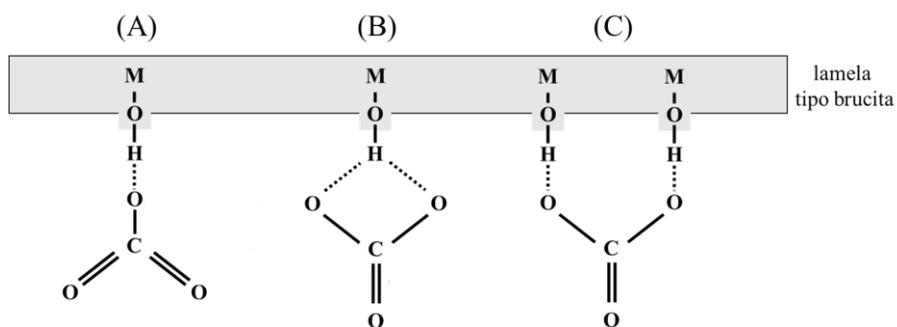
As bandas entre 800 e 400 cm^{-1} podem ser devidas à superposição das absorções vibracionais de óxidos de magnésio e alumínio (LV et al., 2006; MARKOV et al., 1990). A estabilidade do carbonato agora não é mais determinada pela estrutura da hidrotalcita, mas pelas interações com os íons metálicos na fase de óxidos mistos, levando à tendência observada. As bandas em torno de 972 e 872 cm^{-1} podem ser derivadas do estiramento de O-H e à deformação das ligações metal-OH, separada das camadas octaédricas (PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2001)

Figura 6.7 – Ilustração para modos normais de vibração. Os vetores de deslocamento estão representados por setas. a) ν_1 , estiramento simétrico não regenerado; b) ν_2 , deformação angular fora do plano; c) ν_{4a} , deformação angular no plano (duplamente degenerado); d) ν_{4b} , deformação angular no plano (duplamente degenerado); e) ν_{3a} , estiramento assimétrico (duplamente degenerado); f) ν_{3b} , estiramento assimétrico (duplamente degenerado).



Fonte: Adaptado de Buzgar e Apopei (2009)

Figura 6.8 – Desenho esquemático do HDL-CO₃ indicando as principais bandas de acordo com a sua respectiva atribuição dos modos de vibração: (a) carbonato monodentado, (b) carbonato bidentado e (c) carbonato de ponte bidentada interagindo com grupos hidroxila na lamela tipo brucita na hidrotalcita sintetizada.

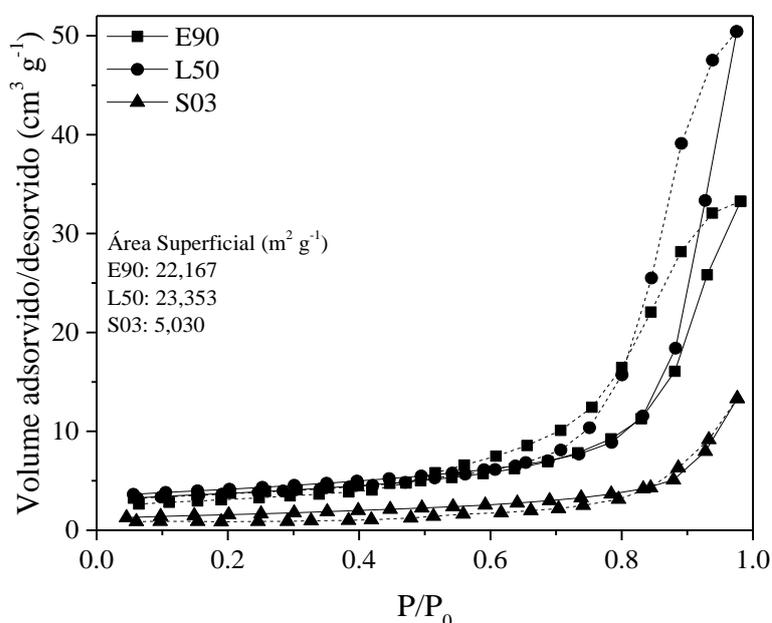


Fonte: Adaptado de Pérez-Ramírez et al. (2001)

6.3.3. Fisissorção de Nitrogênio – B.E.T.

Os valores de área superficial foram determinados através da técnica de fisissorção de nitrogênio, pelo método de BET. A Figura 6.9 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção dos HDL obtidos. O BET foi realizado em amostras obtidas por meio dos diferentes métodos de secagem utilizados nesse trabalho a fim de observar sua influência na área superficial. Entretanto, essa caracterização foi realizada apenas no material que apresentou melhor resultado de adsorção para cada secador, que será apresentado no próximo capítulo. Desta forma, a caracterização não foi realizada em todos os materiais produzidos.

Figura 6.9 – Isotermas de adsorção/dessorção dos HDLs obtidos por meio da secagem em estufa (E90), liofilização (L50) e secagem por atomização (S03).



Fonte: Acervo Pessoal (2024)

Observa-se que as isotermas obtidas para os materiais apresentaram similaridade com as do tipo IV, conforme a classificação da IUPAC. A forma da isoterma de adsorção de fluidos puros em superfícies planas e materiais porosos depende das forças de interações da interação entre fluido-adsorvente e fluido-fluido, juntamente com efeitos de confinamento causados pela estrutura dos poros do adsorvente (SCHLUMBERGER; THOMMES, 2021). As isotermas do tipo IV são características para materiais mesoporosos, como géis de óxidos, peneiras moleculares e argilas. O comportamento de adsorção nos mesoporos é determinado pelas interações adsorvente-adsorvato e pelas interações entre as moléculas no estado condensado.

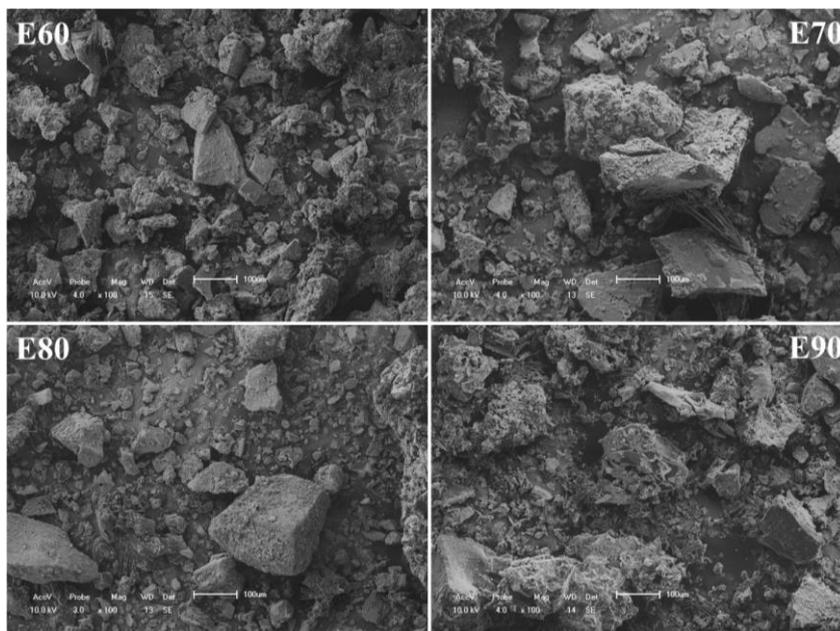
Em materiais meosporosos, a formação monocamada-multicamada é seguida pela condensação de poros, onde o gás condensa para um estado semelhante a líquido em um poro a uma pressão menor que a pressão de saturação do líquido (SCHLUMBERGER; THOMMES, 2021). A condensação de poros mesoporoso geralmente é acompanhada de histerese, que é observada tanto em poros únicos como em redes de poros e a estrutura desse *loop* pode transmitir informações relacionadas à geometria e à distribuição 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 do tipo H3, presente em agregados não rígidos de partículas semelhante a placas paralelas.

Os valores para a área superficial dos materiais sintetizados podem ser observados na Figura 6.9. O material que apresentou maior área superficial foi o seco por liofilização, $23,353 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Moriyama *et al.* (2016) estimaram que a área superficial dos HDLs produzidos foram pelo menos 3,5 vezes maiores que os secos à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ em estufa, como pode ser observado na Tabela 2.2 (MORIYAMA; SASAKI; HIRAJIMA, 2016). Chuang et al. (2008) sintetizaram $\text{Mg}_3\text{Al-NO}_3$, utilizando metodologia modificada para o método de coprecipitação, e encontraram área superficial de $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o material liofilizado (CHUANG et al., 2008). Wang *et al.* (2008) avaliaram algumas das propriedades texturais das microesferas de MgAl-HDL por porosimetria de mercúrio, determinando a área superficial medida de $43 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e o volume total de poros de $1,29 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (WANG et al., 2008). Julklang *et al.* (2017) classificaram as isotermas de adsorção e dessorção das microesferas encontradas em seu trabalho como do tipo IV, típica de materiais mesoporosos, com diâmetro entre 2 e $15 \text{ }\mu\text{m}$ e área superficial variando de 40 a $101 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Além disso, os autores indicaram que as variações da área superficial do aglomerado e da taxa de secagem das gotas atomizadas com os parâmetros dos processos estudados apresentam-se com tendências opostas, com a taxa de secagem das gotas diminuindo com o aumento do tamanho das gotas (JULKLANG; WANGRIYA; GOLMAN, 2017).

6.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

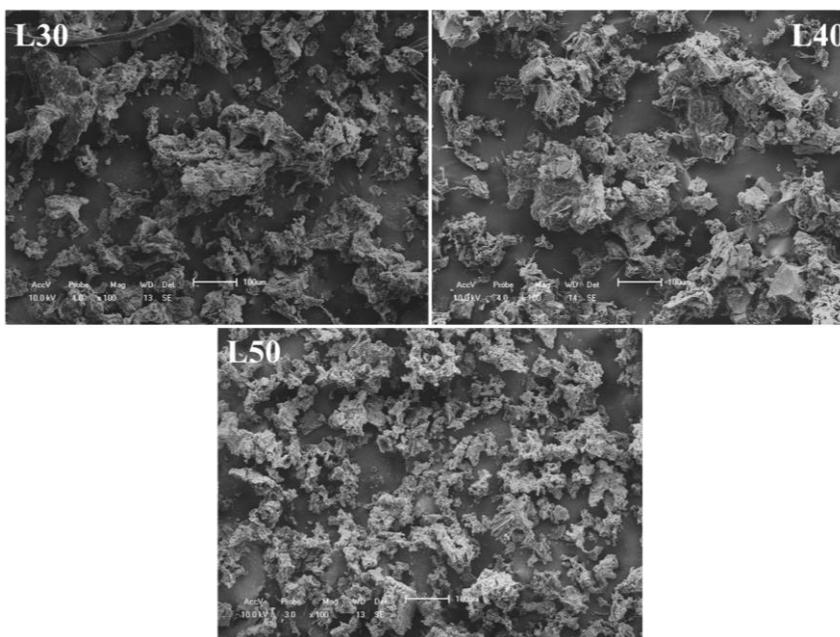
As Figuras 6.10, 6.11 e 6.12 apresentam as imagens obtidas por meio da microscopia eletrônica de varredura para os experimentos realizados nos diferentes secadores, mostrando a morfologia dos materiais obtidos.

Figura 6.10 – Imagens representativas da microscopia eletrônica de varredura dos HDLs secos em estufa. E60 = Temperatura de 60 °C, E50 = Temperatura de 50 °C, E60 = Temperatura de 60 °C e E90 = Temperatura de 90 °C.



Fonte: Acervo Pessoal (2024)

Figura 6.11 – Imagens representativas da microscopia eletrônica de varredura dos HDLs liofilizados. L30 = Temperatura de 30°C, L40 = Temperatura de 40 °C e L50 = Temperatura de 50 °C.



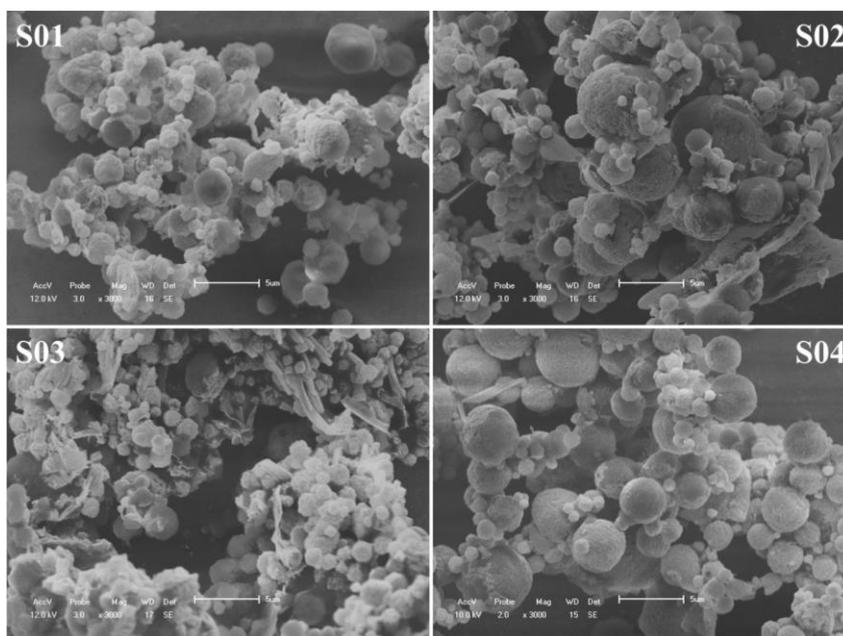
Fonte: Acervo Pessoal (2024)

A morfologia superficial dos HDLs obtidos por diferentes tipos de secadores são claramente diferentes entre si. A imagem dos HDL secos em estufa (Figura 6.10) apresentam formas distintas, mais bem definidas e anguladas de tamanho variados. A Figura 6.11 apresenta

uma superfície rugosa e não homogênea pertencente aos materiais secos por liofilização. Suas texturas superficiais *fluffy* podem ser provenientes da aglomeração de nanopartículas. A etapa de congelamento é agressiva ao material, causando tensões que induzem severas aglomerações ou fusão de nanopartículas (EL HASSANI et al., 2019; WANG et al., 2005). Vale ressaltar que os HDL liofilizados eram menos densos e podiam ser pulverizados mais facilmente do que os HDL secos em estufa. El Hassani *et al.* (2019) e Moriyama *et al.* (2016) encontraram resultados que corroboram os encontrados nesse trabalho, com HDLs liofilizados apresentando superfície não homogênea e com textura *fluffy* (EL HASSANI et al., 2019; MORIYAMA; SASAKI; HIRAJIMA, 2016). Os resultados de área superficial e difração de raios-X discutidos acima estão de acordo com essas morfologias de superfície.

A Figura 6.12 apresenta as imagens obtidas através do MEV para os diferentes HDLs obtidos por meio da secagem por atomização, mostrando a morfologia desses materiais. As imagens confirmam a produção de microesferas de HDL sem o uso de qualquer aglutinante ou carreador em todas as condições experimentais avaliadas. Os materiais apresentaram forma esférica, com superfície lisa e sem buracos.

Figura 6.12 – Imagens representativas da microscopia eletrônica de varredura dos HDLs atomizados obtidos com as diferentes condições de secagem. S01 (175 °C / 3 %), S02 (175 °C / 9 %), S03 (205 °C / 3 %) e S04 (205 °C / 9 %).



Fonte: Acervo Pessoal (2024)

As características da pasta de alimentação são muito importantes para o processo de secagem por atomização. O tamanho dos aglomerados secos é principalmente determinado pelo tamanho das gotas geradas no atomizador e observa-se na Figura 6.12 que os parâmetros de secagem estudados influenciaram no tamanho das microesferas de MgAl/HDL. Nas microscopias das amostras com aproximação de x3000 é possível observar que o aumento da concentração de HDL na pasta de alimentação de 3 % para 9 % aumentou o tamanho dos aglomerados nas duas temperaturas estudadas, como pode ser observado nas amostras S02 e S04 (Figura 6.12). O tamanho das gotas gerados pelo atomizador variam com a viscosidade da pasta de alimentação a uma mesma taxa de atomização (JINAPONG; SUPHANTHARIKA; JAMNONG, 2008; SHISHIR; CHEN, 2017). Assim, o aumento de concentração ocasiona aumento da viscosidade da pasta, amortecendo as oscilações de energia na superfície do líquido e gerando a formação de maiores gotas no processo de atomização. A menor viscosidade da pasta com 3 % de concentração pode ter proporcionado melhor atomização do material, conseqüentemente maior quantidade de partículas e menor aglomeração, como observado nas microscopias das amostras S01 e S03 (HEDE; BACH; JENSEN, 2008; JULKLANG; GOLMAN, 2015). Esse comportamento também foi observado por Julklang *et al.* (2017) na fabricação de microesferas de HDL por secagem por atomização, com maiores tamanhos médios de aglomerados de HDL a partir de maiores concentrações de pasta. Avaliando a influência da concentração de maltodextrina no rendimento da microencapsulação da polpa de açaí por atomização, Tonon *et al.* (2018) observaram que o aumento da concentração de maltodextrina aumentou a viscosidade da pasta de alimentação, gerando maiores aglomerados de partículas ao final do processo e redução do rendimento de pó (TONON; BRABET; HUBINGER, 2008).

O aumento da temperatura do ar de secagem provoca o aumento da taxa de evaporação de água, resultando em partículas maiores devido ao menor tempo para encolhimento, proporcionando formação acelerada dessas microesferas, e/ou uma possível expansão das gotas devido à pressão de vapor. Julklang *et al.* (2017) sugerem que o tamanho médio dos aglomerados de HDL aumentam ligeiramente com o aumento da temperatura do ar de secagem devido ao aumento da taxa de evaporação das gotículas na câmara de secagem (JULKLANG; WANGRIYA; GOLMAN, 2017). Tendências semelhantes ao foram observadas por Nijdam e Langrish (2006), Tonon *et al.* (2008) e Shishir *et al.* (2016) obtendo menores partículas com menores temperaturas do ar de secagem no processo de atomização (NIJDAM; LANGRISH, 2006; SHISHIR *et al.*, 2016; TONON; BRABET; HUBINGER, 2008). Esse comportamento

não foi passível de ser confirmado para esse trabalho através apenas da microscopia eletrônica de varredura.

A morfologia resultante da calcinação das microesferas de HDL foi observada por Wang *et al.* (2008) e Shi *et al.* (2015). Os autores verificaram que o óxido duplo lamelar proveniente da calcinação manteve o formato de microesferas, tornando o processo de secagem por atomização interessante para obtenção dessas microesferas (SHI *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2008).

6.4. Considerações Finais

Os hidróxidos duplos lamelares MgAl-CO₃/HDL foram obtidos em todos os secadores utilizados. Através dos resultados de difração de raios X foi possível constatar que alterações nos métodos de secagem durante a etapa de preparação produziram HDLs com variação no espaçamento basal e no parâmetro de rede *c*. Utilizando os métodos de Scherrer, Williamson-Hall e Halder-Wagner foi possível observar a tendência de crescimento do tamanho dos cristalitos, bem como a modificação estrutural. A análise de espectroscopia na região do infravermelho médio apresentou bandas características das ligações químicas presentes no hidróxido duplo lamelar, identificando os grupos funcionais e o ânion intercalado, apresentando variação na intensidade dessas bandas. As isotermas obtidas apresentaram similaridades com as do tipo IV e os materiais apresentaram o fenômeno de histerese proveniente da presença dos mesoporos em sua estrutura, com *loops* de histerese do tipo H3. As análises de microscopia eletrônica de varredura mostraram que a morfologia superficial dos HDLs obtidos por diferentes tipos de secadores são claramente diferentes entre si.

Capítulo 7 – ADSORÇÃO

7.1. Introdução

Neste capítulo será apresentado o estudo referente à remoção do Violeta Cristal utilizando os hidróxidos duplos lamelares produzidos através da síntese por coprecipitação e secos em estufa, liofilização e atomização. A quantificação do soluto em solução foi realizada por meio da técnica de espectrofotometria UV-Vis e foram analisadas as cinéticas, isothermas e os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção.

7.2. Metodologia Experimental

7.2.1. Preparo dos Adsorvatos e Ensaios de Adsorção – Seletividade

Inicialmente, foram realizados testes preliminares de adsorção utilizando sete fármacos e sete corantes a fim de verificar a afinidade desses adsorvatos com o material adsorvente. Os testes de afinidade foram realizados misturando 0,05 g de HDL com o adsorvato em determinada concentração e volume, descrito na Tabela 7.1, em frascos de âmbar de 30 mL. Por fim, esta mistura seguiu para o Shaker sendo mantidos sob agitação por 24 h a 150 rpm em temperatura ambiente, de aproximadamente 30 °C. Após 24 h no Shaker, as amostras foram centrifugadas a 2.000 rpm por 10 min e a concentração de cada adsorvato no sobrenadante foi determinada através de espectrofotometria UV-Vis, utilizando seu respectivo comprimento de onda. Água destilada foi utilizada para o preparo de todas as soluções utilizadas para o processo de adsorção. Após esse teste, foi determinado o adsorvato utilizado para os próximos estudos relacionados ao processo de adsorção.

7.2.2. Ensaios de Adsorção – Afinidade, Teste de Dosagem de Adsorvente e pH

O estudo de afinidade dos HDLs com o Violeta Cristal, adsorvato selecionado para o estudo completo de adsorção, foi realizado com os materiais obtidos nos três secadores: estufa, liofilizador e atomizador. No capítulo anterior, a Tabela 6.1 apresentou os materiais codificados com suas respectivas condições de secagem. Para realização de todos os experimentos de adsorção com o VC, uma solução matriz de 1 g L⁻¹ foi produzida. A partir dessa matriz, alíquotas foram retiradas para realização das diluições necessárias para obtenção das concentrações desejadas.

Os experimentos de afinidade foram realizados adicionando 0,03 g de adsorvente e 20 mL de VC, em uma concentração de 30 mg L⁻¹, em frasco de âmbar de 30 mL. Para esse teste, a amostra E90 foi utilizada. Os frascos com o adsorvente e adsorvato seguiram para o processo de adsorção em banho finito por 24 h a 150 rpm em temperatura ambiente de aproximadamente 30 °C. Após 24 horas no Shaker, as amostras foram centrifugadas a 2.000 rpm por 10 min e a concentração de VC no sobrenadante foi determinada através de espectrofotometria UV-Vis.

Tabela 7.1 – Adsorvatos e seus respectivos volumes, comprimento de onda e concentrações utilizados.

Adsorvato	Concentração	Volume	λ	Fabricante
17- α -metiltestosterona	1 mg L ⁻¹	15 mL	248 nm	-
Ácido Salicílico	5 mg L ⁻¹	15 mL	295 nm	Synth
Diclofenaco de Sódio	5 mg L ⁻¹	15 mL	276 nm	Sigma-Aldrich
Propranolol	5 mg L ⁻¹	15 mL	284 nm	Ao Farmacêutico
Paracetamol	5 mg L ⁻¹	15 mL	243 nm	Ao Farmacêutico
Amoxicilina	5 mg L ⁻¹	15 mL	228 nm	Ao Farmacêutico
Caféina	5 mg L ⁻¹	15 mL	273 nm	Sigma-Aldrich
Azul de Metileno	10 mg L ⁻¹	20 mL	665 nm	Synth
Verde Malaquita	10 mg L ⁻¹	20 mL	617 nm	Synth
Alaranjado de Metila	10 mg L ⁻¹	20 mL	464 nm	Química Moderna
Violeta Cristal	10 mg L ⁻¹	20 mL	582 nm	Dinâmica
Safranina	10 mg L ⁻¹	20 mL	520 nm	Neon
Vermelho Congo	10 mg L ⁻¹	20 mL	498 nm	Dinâmica
Fucsina Básica	10 mg L ⁻¹	20 mL	546 nm	Dinâmica

Para o teste de dosagem de adsorvente os experimentos foram realizados adicionando 20 mL de VC em uma concentração de 30 mg L⁻¹ e em frascos de âmbar de 30 mL. As massas de 0,01, 0,02 e 0,03 g de HDL foram avaliadas nos materiais E90 e L50. Os frascos com o adsorvente e adsorvato seguiram para o processo de adsorção em banho finito por 24 h a 150 rpm em temperatura ambiente de aproximadamente 30 °C. Após 24 h no Shaker, as amostras foram centrifugadas a 2.000 rpm por 10 min e a concentração de VC no sobrenadante foi determinada através de espectrofotometria UV-Vis. Devido a quantidade de experimentos e o menor rendimento de síntese para os materiais secos por atomização, o teste não foi realizado para esse método de secagem.

Para o teste de pH os experimentos foram realizados adicionando 0,02 g de HDL-E90 e 20 mL de VC, em uma concentração de 30 mg L^{-1} , em frasco de âmbar de 30 mL. A análise da influência do pH sobre adsorção do violeta cristal foi realizada com o pH da solução variando o pH em 2, 4, 6, 8, 10 e 12, sendo ajustados com adição de HCl 0,1 M e NaOH 0,1 M. O teste foi realizado nos materiais E90, L50 e S03. Os frascos com o adsorvente e adsorvato seguiram para o processo de adsorção em banho finito por 24 h a 150 rpm em temperatura ambiente de aproximadamente $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Após 24 horas no Shaker, as amostras foram centrifugadas a 2.000 rpm por 10 min e a concentração de VC no sobrenadante foi determinada através de espectrofotometria UV-Vis.

7.2.3. Cinética de Adsorção

O estudo cinético foi realizado nos HDLs que apresentaram maior remoção de VC na matriz aquosa para cada tipo de secador utilizado: E90, L50 e S03. Desta forma, 0,02 g do adsorvente, 20 mL de adsorvato a 30 mg L^{-1} e pH, ajustado ao resultado determinado pelo teste de influência de pH, foram adicionados a frascos de âmbar de 30 mL. Os experimentos foram realizados em banho finito a velocidade de 150 rpm em temperatura ambiente de aproximadamente 30°C e variando o tempo de contato entre adsorvente – adsorvato. As amostras foram coletadas em intervalos de 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 350, 480, 720, 960, 1200 e 1440 minutos para a construção da curva cinética. Os dados obtidos foram avaliados e ajustados aos modelos matemáticos de Pseudo-primeira ordem (Equação 2.16), Pseudo-segunda ordem (Equação 2.18), Elovich (Equação 2.19), Intrapartícula (Equação 2.20) e Boyd (Equação 2.21) através do software *OriginPro*[®].

7.2.4. Isotermas de Adsorção

O estudo das isotermas de adsorção utilizou os materiais E90, L50 e S03. Os experimentos foram realizados com massa de 0,02 g do adsorvente, 20 mL de adsorvato, pH natural e tempo de interação adsorvente – adsorvato determinado por meio do experimento da cinética de adsorção. As isotermas foram realizadas nas concentrações de 10, 30, 50, 100, 200, 300, 400 e 500 mg L^{-1} , utilizando as temperaturas de 30, 45 e $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Os dados obtidos foram avaliados e ajustados aos modelos matemáticos de Langmuir (Equação 2.25), Freundlich (Equação 2.26), Redlich-Peterson (Equação 2.27), Sips (Equação 2.28) e Liu (Equação 2.29) por meio do software *OriginPro*[®].

7.2.5. Parâmetros Termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos de energia livre de Gibbs, variação de entalpia e a variação de entropia do sistema foram determinados com o melhor ajuste isotérmico para cada material estudado. Assim, utilizando a equação de van't Hoff (Equação 2.33) e os resultados experimentais de temperatura e da constante de equilíbrio, obtido a partir do modelo com melhor ajuste isotérmico, foi possível calcular os valores de ΔG° (Equação 2.31), ΔH° (Equação 2.33) e ΔS° (Equação 2.33).

7.3. Resultados

7.3.1. Teste de Seletividade

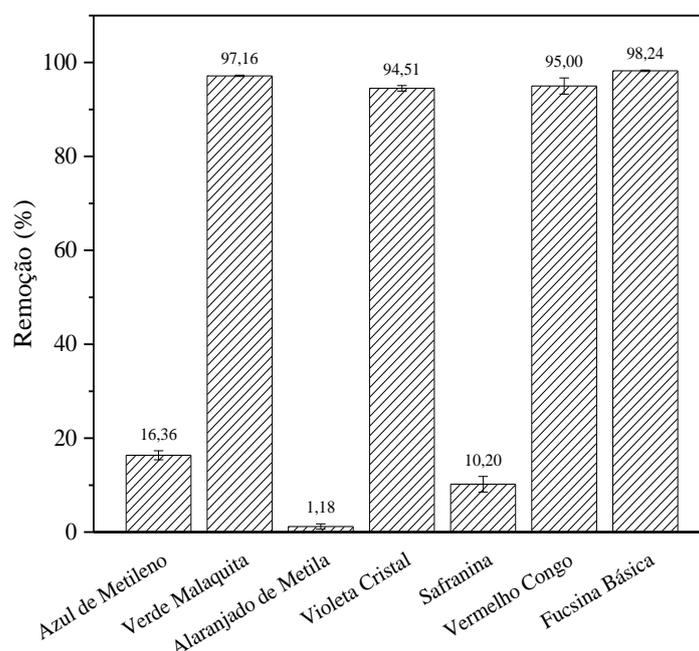
Os experimentos preliminares de adsorção foram realizados a fim de avaliar a seletividade e a capacidade de remoção do HDL com os poluentes emergentes selecionados. A Tabela 7.2 apresenta os resultados obtidos para essa etapa.

Tabela 7.2 – Porcentagem de remoção dos adsorvatos utilizados no teste de seletividade.

Adsorvato	Concentração Inicial	Remoção (%)
17- α -metiltestosterona	1 mg L ⁻¹	–
Ácido Salicílico	5 mg L ⁻¹	–
Diclofenaco de Sódio	5 mg L ⁻¹	–
Propranolol	5 mg L ⁻¹	–
Paracetamol	5 mg L ⁻¹	–
Amoxicilina	5 mg L ⁻¹	–
Cafeína	5 mg L ⁻¹	–
Azul de Metileno	10 mg L ⁻¹	16,36 \pm 0,98
Verde Malaquita	10 mg L ⁻¹	97,16 \pm 0,15
Alaranjado de Metila	10 mg L ⁻¹	1,18 \pm 0,57
Violeta Cristal	10 mg L ⁻¹	94,51 \pm 0,58
Safranina	10 mg L ⁻¹	10,20 \pm 1,66
Vermelho Congo	10 mg L ⁻¹	95,00 \pm 1,73
Fucsina Básica	10 mg L ⁻¹	98,24 \pm 0,15

É possível observar que o material sintetizado não apresentou seletividade para os poluentes 17- α -metiltestosterona, ácido salicílico, diclofenaco de sódio, propranolol, paracetamol, amoxicilina e cafeína, não apresentando valores consideráveis de adsorção. Já os corantes safranina, azul de metileno, verde malaquita, alaranjado de metila, vermelho congo e fucsina básica apresentaram seletividade com o material, com alguns desses adsorvatos apresentando remoção maiores que 90%. A Figura 7.1 apresenta graficamente a porcentagem de remoção para esses contaminantes.

Figura 7.1 – Porcentagem de remoção dos corantes azul de metileno, verde malaquita, alaranjado de metila, safranina, vermelho congo e fucsina básica.



Fonte: Acervo Pessoal (2024)

Os corantes azul de metileno, alaranjado de metila e safranina apresentaram baixos valores de remoção, com o alaranjado de metila apresentando 1,18 % de remoção. Os corantes verde malaquita, violeta cristal, vermelho congo e fucsina básica apresentaram altos valores de remoção para as condições estudadas, com valores maiores que 94 % de remoção. Alguns corantes são utilizados como indicador de pH e apresentam variação na sua coloração. O verde malaquita, por exemplo, apresenta coloração amarela em pH ácido abaixo de 2, verde para pH entre 2 e 12 e incolor para pH básico acima de 12 (GUENFOUD; MOKHTARI; AKROUT, 2014). Desta forma, como apresentando no Capítulo 2, através dos resultados obtidos no teste de seletividade e das particularidades de cada corante, optou-se pela utilização do violeta cristal como adsorvato para avaliação do processo adsorvido, realizando os testes de pH, cinética,

isotermas e parâmetros de adsorção com os HDLs produzidos por diferentes métodos de secagem e apresentados na Tabela 7.2.

7.3.2. Teste de Afinidade

Os experimentos de afinidade para remoção do Violeta Cristal estão dispostos na Tabela 7.3. Observa-se que todos os materiais sintetizados apresentaram valores elevados de remoção, apresentando remoção superior a 90% para quase todos os materiais. Os resultados de porcentagem de remoção e quantidade adsorvida variaram entre $43,66 \pm 1,94$ a $94,49 \pm 1,11$ % e $8,39 \pm 0,37$ a $18,25 \pm 0,22$ mg g⁻¹, respectivamente, sendo o menor valor para o HDL S04, seco por atomização, e o maior para o HDL L50, seco por liofilização.

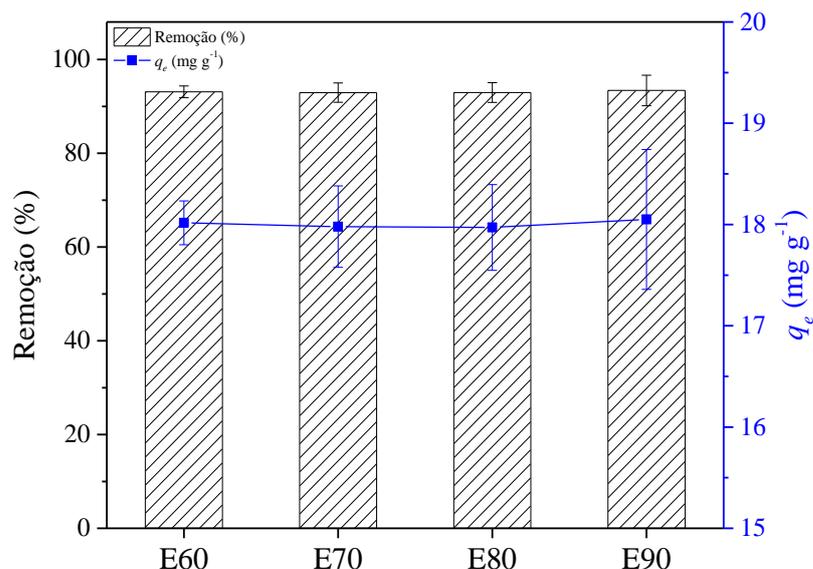
Tabela 7.3 – Porcentagem de remoção e capacidade adsorptiva de violeta cristal em todas as amostras de HDLs sintetizados.

Secador	Amostra	Remoção (%)	q_e (mg g ⁻¹)
Estufa	E60	$93,09 \pm 1,26$	$18,02 \pm 0,22$
	E70	$92,92 \pm 2,07$	$17,98 \pm 0,40$
	E80	$92,95 \pm 2,10$	$17,97 \pm 0,42$
	E90	$93,39 \pm 3,24$	$18,05 \pm 0,69$
Liofilizador	L30	$92,35 \pm 1,22$	$17,75 \pm 0,23$
	L40	$94,33 \pm 0,90$	$18,13 \pm 0,17$
	L50	$94,49 \pm 1,11$	$18,25 \pm 0,22$
Spray-Dryer (Atomizador)	S01	$86,51 \pm 2,83$	$16,90 \pm 0,27$
	S02	$78,41 \pm 1,20$	$15,45 \pm 0,15$
	S03	$90,59 \pm 0,38$	$17,58 \pm 0,09$
	S04	$43,66 \pm 1,94$	$8,39 \pm 0,37$

Comparando os resultados obtidos para os materiais secos em estufa, observa-se uma pequena variação na remoção de VC com o aumento da temperatura de secagem. Entretanto, esses valores estão dentro do desvio padrão experimental obtido, podendo-se considerar que não houve variação da adsorção com o aumento da temperatura de secagem em estufa. Os valores para capacidade adsorptiva seguem o mesmo comportamento e se apresentam dentro do desvio padrão experimental, como pode ser observado na Figura 7.2. Os resultados de adsorção obtidos para os materiais secos por liofilização apresentaram um leve aumento da remoção de

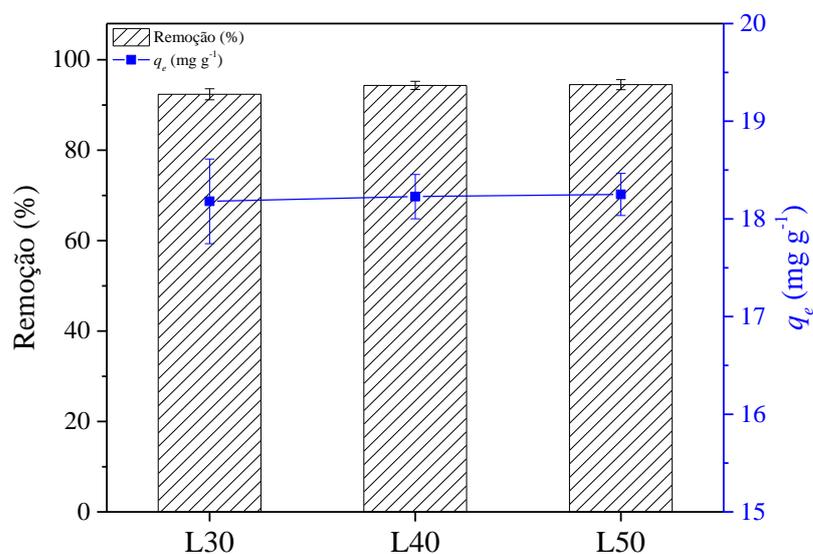
VC com o aumento da temperatura de liofilização. Entretanto, da mesma forma que a secagem por estufa, os valores encontrados estão na faixa de desvio padrão obtido experimentalmente. Os resultados de remoção para os materiais secos por liofilização variaram de 92,35 a 94,49 %, para os materiais L30 e L50 respectivamente. A Figura 7.3 apresenta graficamente os resultados de porcentagem de remoção e capacidade adsortiva para os HDLs secos por liofilização.

Figura 7.2 – Porcentagem de remoção e capacidade adsortiva do violeta cristal para os HDLs secos em estufa.



Fonte: Acervo Pessoal (2024)

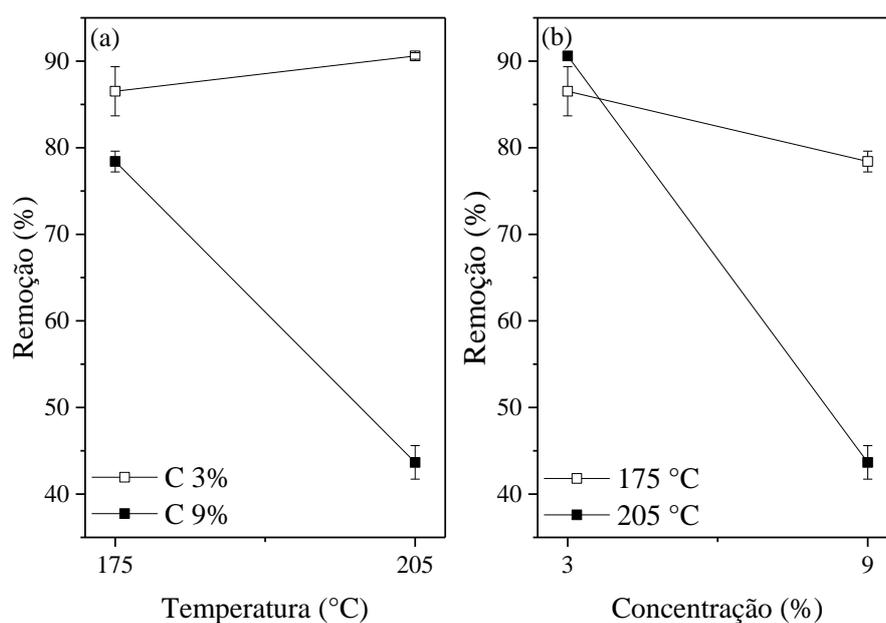
Figura 7.3 – Porcentagem de remoção e capacidade adsortiva do violeta cristal para os HDLs secos por liofilização.



Fonte: Acervo Pessoal (2024)

Os resultados obtidos para o teste de afinidade de adsorção para os materiais secos por atomização estão graficamente apresentados na Figura 7.4. A Figura 7.4a apresenta os resultados da porcentagem de remoção com a mudança de temperatura de secagem e mantendo a concentração constante. Para os materiais com 3 % de concentração de HDL na alimentação do secador, observa-se o aumento da remoção de VC com o aumento de temperatura de secagem, sendo 86,51 % para o S01 e 90,59 % para S03, respectivamente os materiais secos à 175 e 205 °C. Para os materiais com 9 % concentração inicial o comportamento foi o inverso, houve uma diminuição da remoção do poluente com o aumento de temperatura do ar de secagem, sendo 78,41 % para o S02 e 43,66 % para o S04, respectivamente os materiais secos à 175 e 205 °C. Já Figura 7.4b apresenta os resultados da porcentagem remoção mantendo a temperatura de secagem constante e variando a concentração HDL na alimentação do secador. O comportamento de remoção de VC foi o mesmo para as duas temperaturas de ar de secagem, apresentando uma diminuição da porcentagem remoção com o aumento da concentração inicial. A temperatura de 175 °C apresentou uma redução de 9,36 % com o aumento da concentração inicial, enquanto a temperatura de 205 °C apresentou aproximadamente 51,80 % de redução com esse aumento. Os valores da porcentagem de remoção do VC saíram de 86,51 % (S01) para 78,41 % (S02), para os HDLs secos à 175 °C, e de 90,59 % (S03) para 43,66 % (S04), para os HDLs secos à 205 °C.

Figura 7.4 – Porcentagem de remoção e capacidade adsortiva do violeta cristal para os HDLs secos por atomização.



Fonte: Acervo Pessoal (2024)

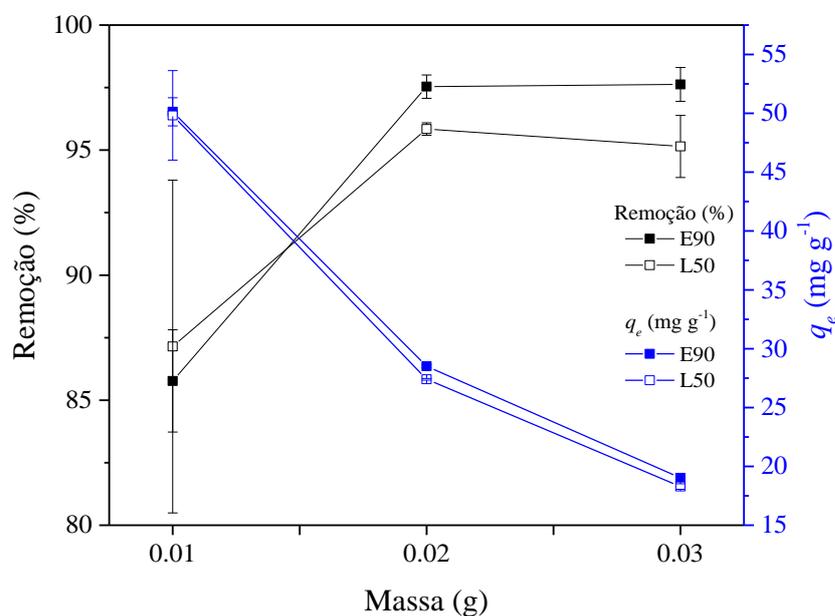
7.3.3. Teste de Dosagem de Adsorvente

A massa de adsorvente utilizada é um fator importante que influencia o processo de adsorção porque a adsorção depende principalmente da área superficial e da disponibilidade de locais de ligação no adsorvente. A partir dos resultados do teste de afinidade, as amostras selecionadas para o teste de dosagem de adsorvente foram as que apresentaram maiores porcentagens de remoção nos seus respectivos secadores: E90 e L50. Devido a quantidade de experimentos e o menor rendimento de síntese para os materiais secos por atomização, o teste de dosagem de adsorvente não foi realizado para esse determinado secador. A amostra S03 será utilizada nas próximas etapas de adsorção utilizando como base de massa o resultado obtido com as amostras E90 e L50.

Para a avaliação do efeito da massa de adsorvente, as amostras foram submetidas a ensaios de adsorção variando a massa de 0,01 a 0,03 g. Os resultados para porcentagem de remoção e quantidade adsorvida estão apresentados na Figura 7.5. Observa-se um comportamento similar para ambas as amostras, tanto para a porcentagem de remoção quanto para a quantidade adsorvida. A porcentagem de remoção apresenta comportamento crescente até a massa de 0,02 g de adsorvente. Esse aumento pode ser atribuído ao aumento da área superficial dos adsorventes e, conseqüentemente, aumento de sítios ativos para o processo de adsorção. Entretanto, há um pequeno comportamento decrescente com a elevação da massa para 0,03 g e um aumento no desvio padrão para esse resultado, indicando um platô de comportamento constante nos resultados de porcentagem de remoção (FOROUGH-DAHR et al., 2015; OGUNTMEIN, 2015; WANYONYI; ONYARI; SHIUNDU, 2014).

No entanto, o resultado de quantidade adsorvida de VC por massa de HDL evidenciaram comportamento contrário ao de percentual de remoção, apresentando diminuição do q_e com o aumento da massa de adsorvente. Isso demonstra que maior quantidade de adsorvente promove maior remoção de adsorvato, mas gera queda no rendimento devido à diminuição na relação adsorvato/adsorvente, apresentando menor quantidade de corante adsorvida por grama de adsorvente. Além disso, o aumento da massa de adsorvente pode alterar o pH do meio, contribuindo para basicidade e alterando o processo adsorvativo. Alguns autores discutem que o aumento da massa pode ocasionar a formação de aglomerados dessas partículas, aumentando e dificultando o caminho de difusão do adsorvato, além de diminuir os sítios livres para adsorção (ALENCAR et al., 2012; ALGHAMDI et al., 2019; BAYOMIE et al., 2020; SILVA et al., 2018).

Figura 7.5 – Porcentagem de remoção e capacidade adsortiva para o teste de dosagem de adsorvente do VC nos adsorventes E90 e L50.



Fonte: Acervo Pessoal (2024)

Comportamentos semelhantes à esses resultados foram observados por Nunes *et al.* (2011), na adsorção de azul de metileno em *Raphanus Sativus*, obtido por carbonização em forno de micro-ondas, e Ferreira *et al.* (2015), na adsorção de VC em bagaço de cana funcionalizado com carboxilato (FERREIRA *et al.*, 2015; NUNES; FRANCA; OLIVEIRA, 2011).

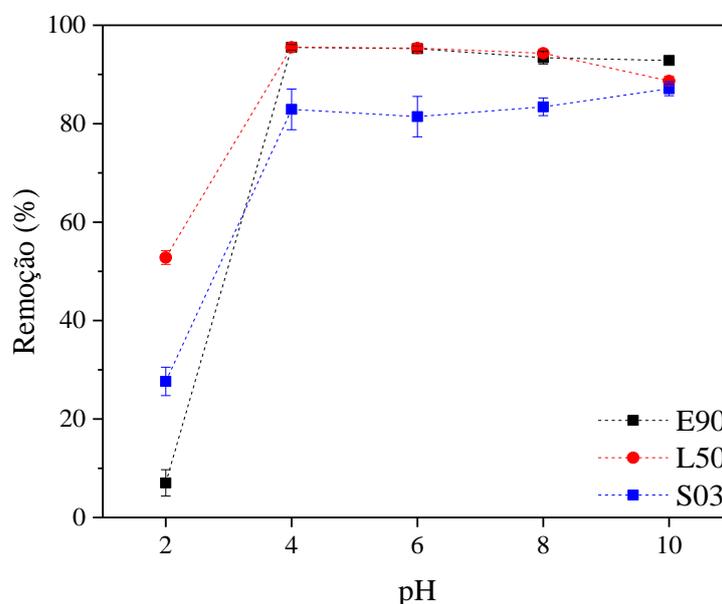
7.3.4. Teste de pH

Os resultados da influência do pH do meio na remoção de VC está disposto na Figura 7.6. A porcentagem de remoção do corante aumentou com o aumento de pH de 2 para pH 4 e atingiu um platô constante de remoção máxima em cada um dos adsorventes estudados até o pH 10. No platô atingido, os adsorventes E90, L50 e S03 apresentaram, em média, a remoção de $94,25 \pm 1,15$, $93,48 \pm 2,80$ e $83,72 \pm 2,08$ %, respectivamente.

Em pH ácido, o excesso de íons H^+ compete com as moléculas do corante catiônico em solução e ocupa os sítios de ligação disponíveis no adsorvente, diminuindo a porcentagem de remoção em pH mais baixos. Assim, com o aumento do pH do meio, o número de íons H^+ diminui e tornando o processo de adsorção mais favorável (HEIDARINEJAD *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2018; SABNA; THAMPI; CHANDRAKARAN, 2016). Segundo Cotoruelo *et al.* (2012),

em valores de pH entre 0 e 2, VC está na forma de $CV^{3+} \cdot 3Cl^-$, de 2 a 9 CV está na forma de $CV^{2+} \cdot 2Cl^-$ e $CV^+ \cdot Cl^-$ e em pH acima de 9 CV é na forma de $CV \cdot OH$ (COTORUELO et al., 2011; FERREIRA et al., 2015). Além disso, quando o pH inicial da solução é modificado, a superfície do adsorvente e do adsorvato pode sofrer alteração positiva ou negativamente. Há trabalhos na literatura que avaliam a estabilidade estrutural dos HDLs sob influência do pH do meio, indicando possível desestruturação das camadas lamelares em meios com $pH < 4$ (JOBÁGY; REGAZZONI, 2011; MISHRA; DASH; PANDEY, 2018; RAMIREZ-LLAMAS et al., 2015).

Figura 7.6 – Influência do pH na remoção de VC nos adsorventes E90, L50 e S03.



Fonte: Acervo Pessoal (2024)

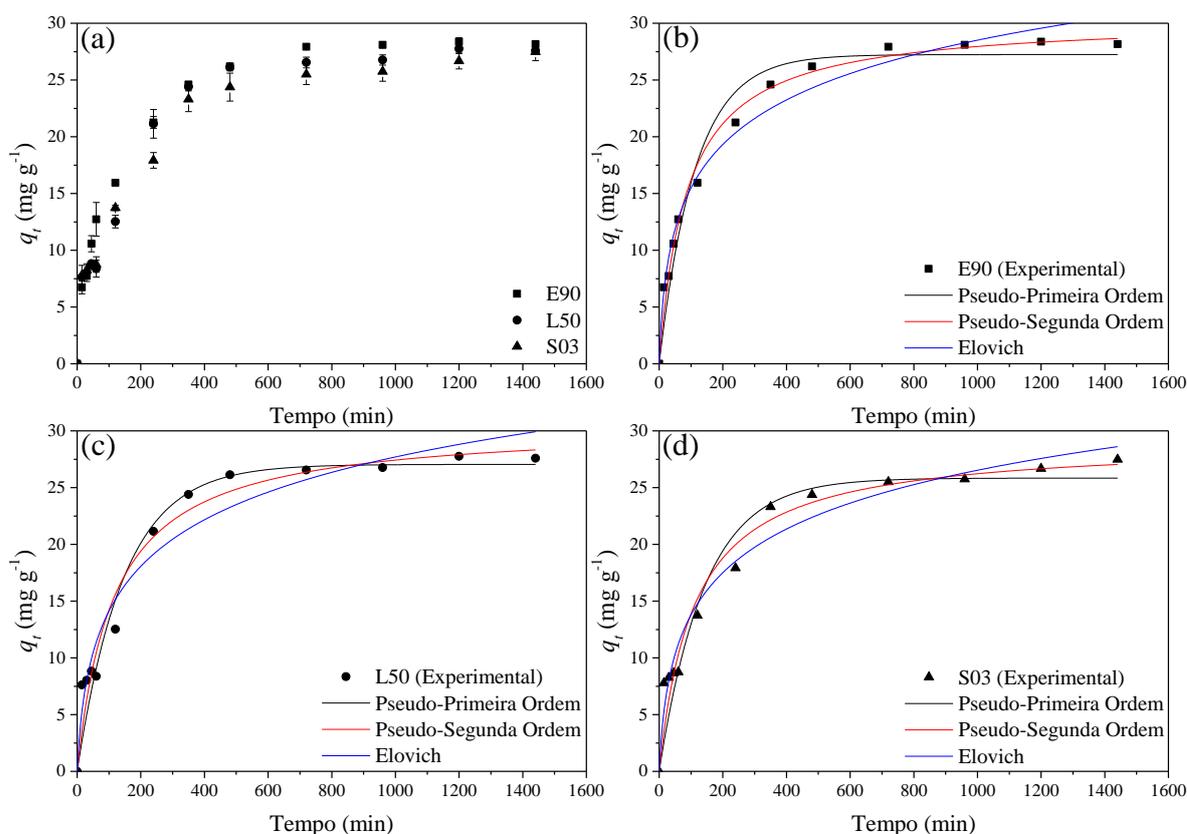
7.3.5. Cinética de Adsorção

A capacidade de adsorção do violeta cristal em função do tempo é mostrada na Figura 7.7. É possível observar que o processo de adsorção ocorre em duas etapas distintas (Figura 7.7a). Inicialmente, há um rápido aumento da capacidade de adsorção do VC até 480 min, com o a capacidade de adsorção chegando a 26 mg g^{-1} , para os adsorventes E90 e L50, e 24 mg g^{-1} , para o adsorvente S03. Em seguida, há um processo mais lento até o sistema atingir o estado de equilíbrio, com a capacidade de adsorção chegando a 28,15, 27,59 e $27,48 \text{ mg g}^{-1}$ para os adsorventes E90, L50 e S03, respectivamente. A alta taxa de adsorção inicial pode ser atribuída aos sítios ativos disponíveis e a alta concentração de adsorvato no meio que, em

função do tempo, apresentam redução de disponibilidade (PHATTHANAKITTIPHONG; SEO, 2016). O estado de equilíbrio foi alcançado em aproximadamente 12 h de tempo de contato.

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de PPO, PSO e Elovich, em sua forma não linear, e estão dispostos na Figura 7.7. Na Tabela 7.4 estão os parâmetros referentes aos ajustes desses modelos.

Figura 7.7 – Dados experimentais da cinética de adsorção do VC nos adsorventes E90, L50 e S03 ajustados aos modelos cinéticos de PPO, PSO e Elovich.



Fonte: Acervo Pessoal (2024)

A Figura 7.7 demonstra bom ajuste aos dados experimentais para os modelos cinéticos utilizados. Entretanto, considerando os maiores valores de R^2 e menores valores de χ^2 , ARE e AIC disponíveis na Tabela 7.4, o modelo de PSO apresentou melhor ajuste aos adsorventes E90 ($R^2 = 0,9911$, $\chi^2 = 0,946$, $AIC = 3,619$, $ARE = 0,633$) e L50 ($R^2 = 0,9673$, $\chi^2 = 3,521$, $AIC = 19,394$, $ARE = 1,465$), enquanto o modelo de Elovich apresentou melhor ajuste ao adsorvente S03 ($R^2 = 0,9718$, $\chi^2 = 2,679$, $AIC = 16,116$, $ARE = 1,205$). O modelo de PSO considera que a taxa de ocupação dos sítios ativos para adsorção é proporcional ao número total de sítios livres. Elovich assume que os sítios ativos do adsorvente são heterogêneo, exibindo diferença

nas energias de ativação para a sorção do adsorvato (AKSAKAL; UCUN, 2010). No modelo de Elovich, o valor obtido para a taxa de adsorção (α_E) foi superior ao da constante de velocidade de dessorção (β_E) para todos os adsorventes, indicando a aplicabilidade do HDL como adsorvente para remoção de VC de soluções aquosas (DE LA LUZ-ASUNCIÓN et al., 2020; MAHMOUD, 2020). Além disso, observar que o modelo de Elovich apresenta bom ajuste aos dados, é este um indicativo de irregularidade da superfície do adsorvente S03, observada na variação do tamanho dos aglomerados na microscopia de varredura eletrônica. Os modelos de PSO e Elovich não propõem nenhum mecanismo definido para a interação adsorvato-adsorvente, fazendo-se necessária a avaliação de estudos de equilíbrio e termodinâmico (ABBASI et al., 2021; LI et al., 2020; ZHAO et al., 2017).

Tabela 7.4 – Parâmetros dos modelos cinéticos para os modelos PPO, PSO e Elovich.

Modelo	Parâmetro	E90	L50	S03
Pseudo-primeira Ordem	q_t (mg g ⁻¹)	27,239	27,046	25,841
	k_1 (min ⁻¹)	8,82x10 ⁻³	6,81x10 ⁻³	6,97x10 ⁻³
	R^2	0,9704	0,9617	0,9467
	x^2	3,158	4,129	5,061
	AIC	18,087	21,307	23,749
	ARE	1,409	1,618	1,660
Pseudo-segunda Ordem	q_t (L mg ⁻¹)	30,399	30,584	29,098
	k_2 (min ⁻¹)	3,76x10 ⁻⁴	2,84x10 ⁻⁴	3,13x10 ⁻⁴
	R^2	0,9911	0,9673	0,9680
	x^2	0,946	3,521	3,036
	AIC	3,619	19,394	17,616
	ARE	0,633	1,465	1,332
Elovich	β (mg g ⁻¹)	0,172	0,163	0,174
	α (mg.g ⁻¹ min ⁻¹)	0,777	0,550	0,576
	R^2	0,9814	0,9563	0,9718
	x^2	1,985	4,711	2,679
	AIC	12,516	22,889	16,116
	ARE	0,757	1,514	1,205

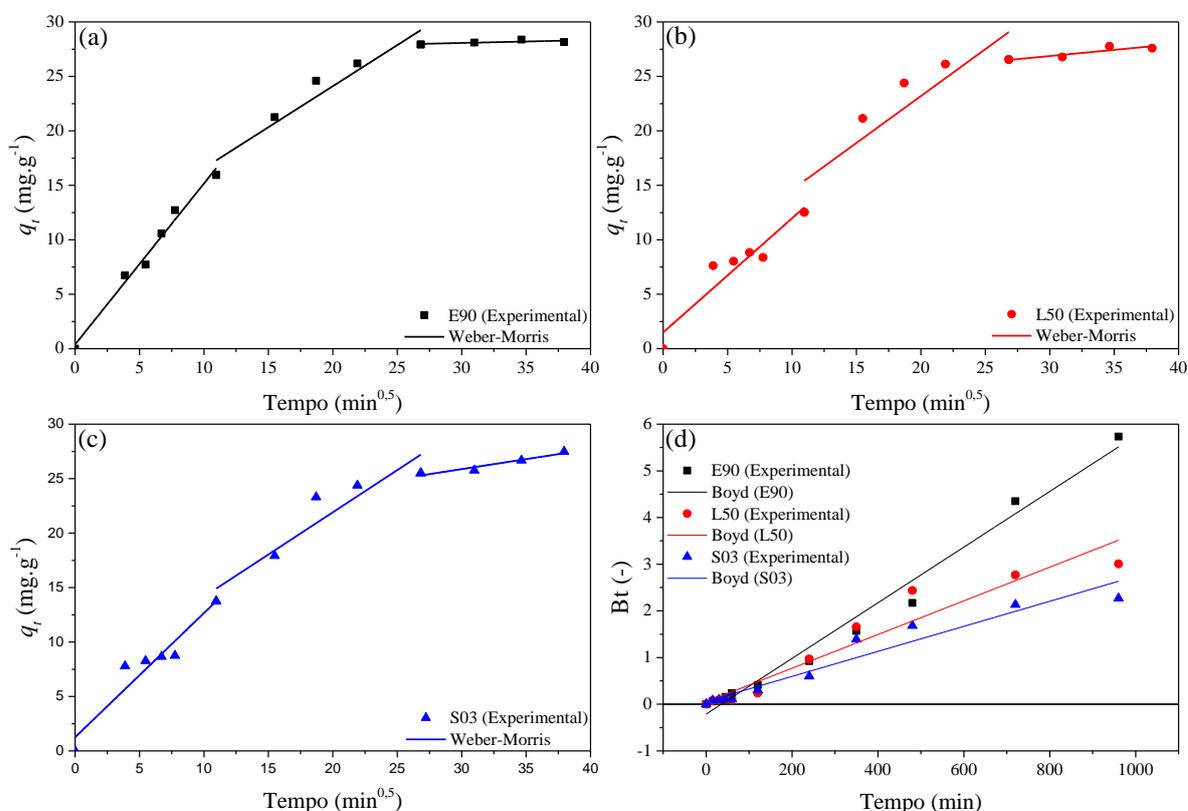
Nos processos de adsorção, há a possibilidade de que a difusão intrapartícula seja a etapa limitante da adsorção. Assim, o modelo de Weber-Morris (1963) foi utilizado para avaliar esse possível comportamento e é apresentado na Figura 7.8. Como pode ser observado, o modelo apresenta multilinearidade, envolvendo segmentos de reta para explicar adsorção e indicando que mais de uma etapa controla o processo (WEBER; MORRIS, 1963). A Tabela 7.5 apresenta os valores para os coeficientes de difusão intrapartícula e a constante C_I , relacionada à resistência a difusão. A constante C_I dá uma ideia da espessura da camada limite, quanto maior for o valor da constante maior será o efeito da camada limite e menores serão os valores para o coeficiente de difusão.

Tabela 7.5 – Parâmetros cinéticos para o modelo de difusão intrapartícula.

Amostra	Faixa	k_d (mg g ⁻¹ min ^{-0,5})	C_I (mg g ⁻¹)	R^2
E90	1	1,478	0,386	0,9845
	2	0,754	9,032	0,9284
	3	0,027	27,270	0,4743
L50	1	1,048	1,491	0,8940
	2	0,861	5,982	0,8128
	3	0,113	23,480	0,8048
S03	1	1,140	1,254	0,9313
	2	0,775	6,411	0,8868
	3	0,184	20,369	0,9351

Os resultados para todos os materiais foram representados por três faixas lineares com valores de C_I positivos. Nos gráficos a, b e c da Figura 7.8, a primeira faixa linear representa o efeito de camada limite, sugerindo que a resistência à transferência de massa externa é significativa apenas no início do processo. A segunda faixa representa um processo de adsorção progressivo, controlado pela difusão intrapartícula, e a terceira faixa linear representa o equilíbrio do processo de adsorção, no qual a difusão intrapartícula começa a diminuir, possivelmente devido à baixa concentração do soluto no meio (ABDELWAHAB; AMIN, 2013). Souza *et al.* (2019) também observaram o mesmo fenômeno para a difusão intrapartícula de VC em bentonita. O modelo sugere que se a primeira faixa linear apresentar o coeficiente linear igual a zero ($C = 0$), a difusão intrapartícula controla o processo de adsorção, que não é o caso (SOUZA; DOTTO; SALAU, 2019).

Figura 7.8 – Dados experimentais da cinética de adsorção do VC ajustados aos modelos cinéticos de difusão intrapartícula e Boyd. (a) Adsorvente E90; (b) Adsorvente L50; (c) Adsorvente S03; (d) Modelo de Boyd.



Fonte: Acervo Pessoal (2024)

Avaliando os adsorventes isoladamente, observa-se que o aumento dos valores de C_I aumentam com o passar do tempo de adsorção, indicando aumento na camada limite e, conseqüente, aumento na resistência à difusão. Isso é observado no comportamento do coeficiente de difusão intrapartícula, que diminui com o aumento do tempo de processo, indicando menor difusão intrapartícula à medida que o corante é adsorvido. Entretanto, quando se compara os adsorventes, o E90 apresentou menor valor do parâmetro C_I e maior valor de k_d que os adsorventes L50 e S03, indicando menor resistência à difusão no início do processo. A Figura 7.8 demonstra esse comportamento, os valores experimentais para E90 se apresentam bem distribuídos, aumentando a quantidade adsorvida com o aumento do tempo no primeiro segmento de reta, entre 3,9 e 11,0 $\text{min}^{0.5}$. Esse comportamento não é observado para os adsorventes L50 e S03, que atingem um platô constante entre 3,9 e 7,5 $\text{min}^{0.5}$, mantendo a capacidade de adsorção constante e voltando a aumentar após esse tempo.

Diante dos resultados, modelo de Weber-Morris sugere que a transferência de massa e a difusão intrapartícula contribuíram no mecanismo de adsorção do violeta cristal (LÓPEZ-LUNA et al., 2019; MELO et al., 2013; SOUSA NETO et al., 2011). Este resultado corrobora

com o melhor ajuste apresentado pelo modelo cinético de PSO e Elovich aos dados experimentais obtidos. O modelo Boyd foi utilizado para avaliar se o processo está controlado conforme identificado no modelo Weber e Morris, cujo perfil é mostrado na Figura 7.8d. Os dados experimentais não passam pela origem, demonstrando que o processo de adsorção foi controlado por mais de um processo, corroborando com os resultados obtidos pelo modelo de difusão intrapartícula (LIU et al., 2013; VADIVELAN; KUMAR, 2005).

7.3.6. Isotermas de Adsorção

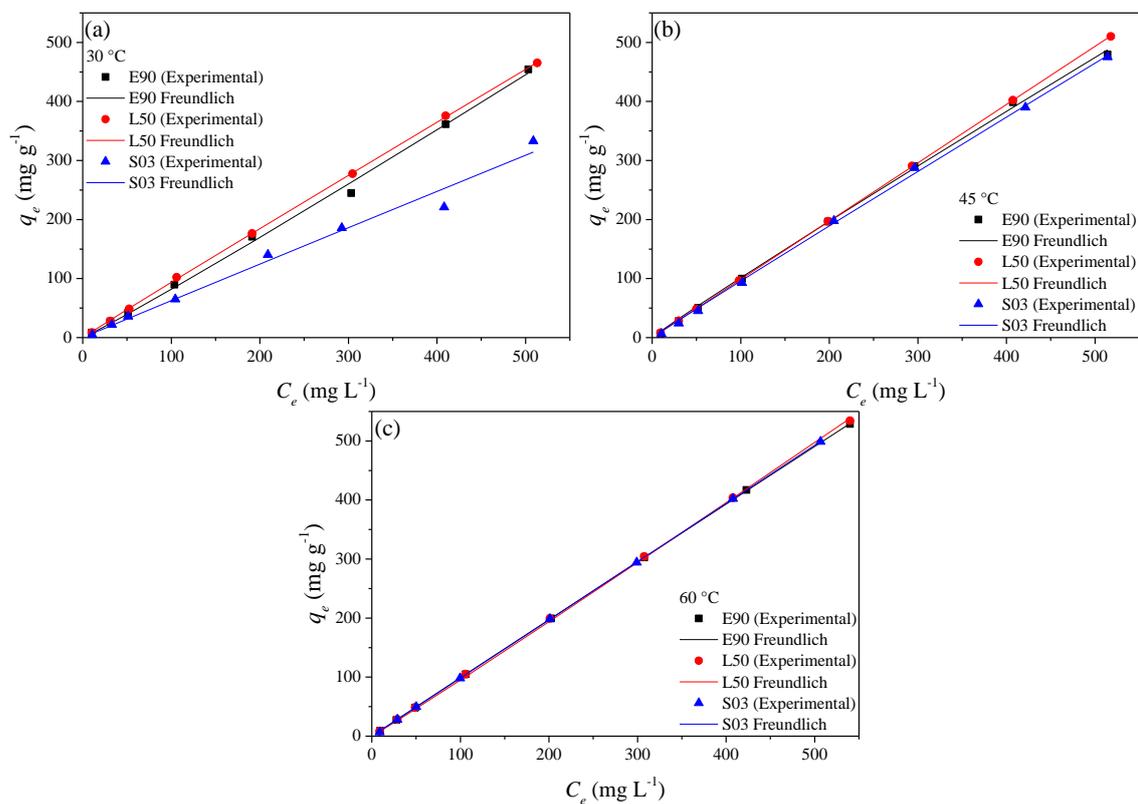
Os resultados de equilíbrio de adsorção estão apresentados na Figura 7.9. Os dados experimentais foram analisados através dos modelos não linearizados de Langmuir, Freundlich, Liu, Redlich-Peterson e Sips, nas temperaturas de 30, 45 e 60 °C e nas concentrações de 10 mg.L⁻¹ a 500 mg L⁻¹. Os parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos estão mostrados na Tabela 7.6. Não é recomendada a utilização dos modelos de isotermas em sua forma linearizada, pois o uso apresenta discordância entre os parâmetros obtidos aos dados experimentais, alterando a estrutura e a distribuição de erro (HO, 2006; TRAN et al., 2020).

Através da Figura 7.9 é possível observar que a adsorção não entrou em equilíbrio nas condições estudadas, podendo ser classificados como do tipo “C”. As isotermas são divididas em quatro classes principais, denominadas por conveniência em *S*, *L* (*Langmuir-type*), *H* (*High Affinity*) e *C* (*constant partition*), sendo *S* e *L* mais comumente encontradas. As isotermas do *C* recebem pouca atenção teórica. A característica comum a esses tipos de sistema é um adsorvente microporoso e/ou um adsorvato que apresente maior afinidade química pelo adsorvente do que pelo solvente. Para as isotermas do tipo *L*, a inclinação da curva cai continuamente com o aumento da concentração devido a diminuição dos locais vagos para adsorção, tornando mais difícil a progressão da adsorção e chegando ao equilíbrio. Um comportamento similar acontece com as do tipo *S*, apresentando facilidade para as moléculas do adsorvato encontram sítios ativos disponíveis no início do processo e, eventualmente, encontrando o ponto de saturação do adsorvente, quando não restarem mais sítios disponíveis para adsorção (GILES; SMITH; HUITSON, 1974).

A fim de investigar o comportamento dos resultados encontrados, os experimentos foram realizados em maiores concentrações em algumas condições de temperatura, de até 1200 mg L⁻¹. Entretanto, o comportamento dos resultados experimentais permaneceu o mesmo. Além disso, algumas limitações experimentais começaram a aparecer em maiores valores de concentração. A centrifugação não estava sendo suficiente para separar o sobrenadante do

adsorvente e parte do soluto estava aderindo às superfícies dos tubos Falcon. Diante disso, optou-se por trabalhar até a concentração de 500 mg L^{-1} .

Figura 7.9 – Isoterma de adsorção do VC nos adsorventes E90, L50 e S03 ajustados ao modelo de Freundlich. (a) Temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$; (b) Temperatura de $45 \text{ }^\circ\text{C}$; (c) Temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Acervo Pessoal (2024)

Tabela 7.6 – Parâmetros dos modelos de equilíbrio Langmuir, Freundlich e Liu.

Modelo	Parâmetros	E90			L50			S03		
		30°C	45°C	60°C	30°C	45°C	60°C	30°C	45°C	60°C
Langmuir	K_L (L mg ⁻¹)	0,000198	0,000344	0,000272	0,000263	0,000253	0,000242	0,000261	0,000299	0,000278
	q_{max} (mg g ⁻¹)	4782,657	3178,126	4019,668	3830,307	4301,957	4509,881	2613,221	3507,543	3933,585
	R_L	0,910	0,853	0,880	0,884	0,888	0,892	0,885	0,870	0,878
	R^2	0,9968	0,99947	0,99913	0,99946	0,99923	0,99917	0,99084	0,99921	0,99909
	χ^2	5,041	3,518	2,516	1,647	2,904	2,198	7,548	6,106	3,276
	AIC	45,872	32,895	38,150	32,340	36,547	37,656	48,568	36,002	37,710
	ARE	0,615	1,032	0,519	0,534	0,708	0,477	0,951	1,351	0,847
Freundlich	K_F (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n})	0,644	1,225	1,011	1,013	0,989	0,831	0,652	1,042	0,981
	n	0,951	1,043	1,005	1,018	1,000	0,972	1,009	1,019	0,999
	R^2	0,9988	0,9996	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,99199	0,9995	0,9999
	χ^2	2,699	2,878	0,026	0,486	0,284	0,772	7,059	3,652	0,488
	AIC	38,395	31,567	-0,367	13,971	4,443	23,430	47,500	31,991	2,318
	ARE	0,465	0,969	0,064	0,318	0,250	0,300	0,920	1,074	0,330
Liu	q_{LF} (mol kg ⁻¹)	3527,781	1615,252	2471,803	2144,347	2439,948	2473,307	2265,770	1548,219	2292,242
	K_{LF} (mol L ⁻¹)	0,000359	0,000922	0,000581	0,000611	0,000591	0,000590	0,000356	0,000968	0,000634
	n	1,132	1,156	1,133	1,117	1,134	1,139	1,075	1,189	1,140
	R^2	0,9983	0,9998	0,9998	0,9997	0,9998	0,9997	0,9912	0,9998	0,9997
	χ^2	5,373	0,862	2,613	1,257	1,339	3,100	7,872	0,379	1,804
	AIC	42,394	27,580	31,129	31,824	29,261	33,946	52,521	28,190	32,129
	ARE	0,792	0,306	0,410	0,390	0,427	0,650	0,813	0,171	0,410

Com base nos coeficientes estatísticos, os resultados indicam que a isoterma de Freundlich é o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais, apresentando maiores valores de R^2 e menores valores de X^2 , AIC e ARE . Os valores da constante de Freundlich variaram entre 0,644 e 1,225 $\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$. O modelo considera o sólido heterogêneo e aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os diferentes tipos de sítios de adsorção que apresentam diferentes energias de ativação, onde alguns sítios possuem alta energia (ocorrendo elevada interação entre adsorvato e o adsorvente), enquanto outros são menos energéticos (interação entre adsorvato e o adsorvente acontece com menor força). Por se apresentar de forma exponencial, o valor de q_e continua a aumentar à medida que o valor da concentração C_e aumenta, como pode ser observado na Figura 7.9. Além disso, observa-se na Tabela 7.6 que os valores de n são praticamente 1, indicando uma possível adsorção é linear e energia de ativação idênticas em todos os sítios disponíveis para adsorção. Uma isoterma linear consistente com condições nas quais o número de sítios ativos para adsorção, não necessariamente de igual energia, permanece constante ao longo de toda a faixa de concentrações de adsorvato até a saturação do adsorvente. Isto significa que a superfície disponível para adsorção aumenta proporcionalmente com a quantidade de adsorvato adsorvido até que a saturação seja atingida e a curva provavelmente mudará abruptamente para a horizontal (GILES; SMITH; HUITSON, 1974)

7.3.7. Termodinâmica de Adsorção

O estudo dos parâmetros termodinâmicos desempenha um papel importante na compreensão do tipo de mecanismo de adsorção sob variação de temperatura. A mobilidade das moléculas de adsorvato, entre os sítios de adsorção, podem sofrer oscilações consideráveis quando a temperatura do sistema é aumentada ou diminuída. Diferentes abordagens teóricas avaliam as variáveis termodinâmicas envolvidas em um sistema adsorvato-adsorvente. Contudo, o método eficaz para tais cálculos matemáticos devem considerar a aplicação da constante de equilíbrio da reação. Apesar do modelo de Freundlich ter o melhor ajuste aos dados isotérmicos, não é sugerido a utilização da constante de equilíbrio de Freundlich para avaliação dos parâmetros termodinâmicos. K_F não é conversível sem $K_{e,q}^\circ$ e seus parâmetros termodinâmicos não apresentam significados físicos (KOPINKE; GEORGI; GOSS, 2018; SALVESTRINI; AMBROSONE; KOPINKE, 2022; TRAN, 2020, 2022).

Assim, os valores das constantes de equilíbrio obtidas pelos modelos de Liu e de Langmuir foram utilizados para estimar os parâmetros termodinâmicos utilizando a equação de van't Hoff (Equação 2.33). Os parâmetros termodinâmicos obtidos são mostrados na Tabela 7.7.

Tabela 7.7 – Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de VC nos adsorventes E90, L50 e S03. ΔG° e ΔH° em kJ mol^{-1} ; ΔS° em $(\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1})$;

Adsorvente	T (°C)	Langmuir			Liu		
		ΔG°	ΔH°	ΔS°	ΔG°	ΔH°	ΔS°
E90	30	-11,378	9,227	0,068	-19,992	14,082	0,090
	45	-12,397			-18,487		
	60	-13,417			-20,637		
L50	30	-11,786	-2,325	0,031	-18,652	-0,992	0,043
	45	-12,255			-19,663		
	60	-12,723			-20,595		
S03	30	-11,848	1,857	0,045	-20,013	16,767	0,099
	45	-12,526			-18,358		
	60	-13,204			-20,395		

O fluxo de energia no meio pode ser empregado com critério de espontaneidade. Aqueles em que a energia deixa o sistema são denominados de exergônicos ($\Delta G^\circ < 0$) e, portanto, espontâneos. Inversamente a isso, quando a energia aporta no sistema ($\Delta G^\circ > 0$), o processo é dito endergônico, e é não espontâneo. A energia livre de Gibbs apresentou sinal negativos para todos os adsorventes e temperaturas estudadas, indicando que o processo acontecerá espontaneamente, embora não se possa prever sobre o tempo necessário para que o processo ocorra. Além disso, a obtenção de valores mais negativos na variação da energia de Gibbs com o aumento da temperatura confirma que o processo de adsorção é favorecido em maiores temperaturas, mesmo esse aumento não sendo linear para alguns dos materiais. Este comportamento pode ser atribuído ao aumento da agitação (energia) do violeta cristal em solução, facilitando a difusão para o interior do filme e dos poros (GAMA et al., 2022; TRAN, 2022).

A magnitude do ΔH° pode sugerir o tipo de adsorção. Valores de ΔH° para ligações covalentes (quimissorção) está frequentemente na faixa de 200-800 kJ mol^{-1} , enquanto o para ligações de hidrogênio (fisissorção) é inferior a 40 kJ mol^{-1} (TRAN, 2022). Os resultados para

os três adsorventes variaram entre $-2,325$ e $16,767$ kJ mol^{-1} , sugerindo um processo de fisisorção através de interações de Van der Waals e corroborando com as informações obtidas pelo ajuste isotérmico ao modelo de Freundlich, com parâmetros n próximo de 1. Além disso, observa-se que os materiais E90 e S03 apresentaram valores negativos ($\Delta H^\circ > 0$), indicando que adsorção pode acontecer por um processo endotérmico, e o L50 apresentou valores positivos ($\Delta H^\circ < 0$), indicando que o processo para com esse material é exotérmico.

O valor positivo para ΔS° sugere que há perturbação ao sistema na interface sólido-líquido durante o processo de adsorção. Assim, valores negativos de ΔG° acompanhados de valores positivos de ΔS° indicam que o processo de adsorção é espontâneo, que o adsorvente tem afinidade pelo adsorvato e que há mudança na organização estrutural e energética do sistema na interface sólido/líquido, com a entropia influenciando mais que a entalpia na espontaneidade do processo.

A Tabela 7.8 apresenta vários materiais utilizados como adsorventes para remoção de VC de soluções aquosas. Os resultados obtidos e comparados com a Tabela 7.8 mostram o potencial de adsorção do MgAl-CO_3 quando comparado a outros materiais relatados na literatura, indicando o potencial de utilização para remoção violeta cristal de solução aquosa.

7.4. Considerações Finais

Os materiais sintetizados apresentaram valores satisfatórios de remoção para o violeta cristal, apresentando remoção superior a 90% para quase todos os materiais. O processo de adsorção atingiu um platô constante de remoção máxima entre pH 4 e pH 10. O estudo cinético apresentou equilíbrio estabelecido em 12 h de adsorção, sendo melhor ajustados aos modelos de Pseudo-Segunda Ordem, para os adsorventes E90 e L50, e Elovich, para o adsorvente S03. Além disso, os dados isotérmicos indicaram que a isoterma de Freundlich é o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais. Os parâmetros termodinâmicos indicaram que o processo acontecerá espontaneamente através de um processo governado principalmente por processos físicos.

Tabela 7.8 – Modelo cinético, modelo isotérmico e parâmetros termodinâmicos de outros adsorventes na remoção de violeta cristal.

Adsorvente	$q_{máx}$ (mg g ⁻¹)	Modelo cinético	Modelo de isoterma	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	Referência
Bagaço de cana-de-açúcar	692,10	PSO	Langmuir	-33,70 (30 °C)	-24,23	31,24	(FERREIRA et al., 2015)
Palha de trigo	227,27	PSO	Langmuir	-19,81 (30 °C)	32,62	172,95	(GONG et al., 2008)
Resíduos de gengibre	277,77	PSO	Freundlich	-3,40 (30 °C)	64,43	0,225	(KUMAR; AHMAD, 2011)
Pó de casca de <i>pinus confíferas</i>	32,78	PSO	Langmuir	-6,42 (30 °C)	20,24	80,0	(AHMAD, 2009)
Pó de folha de jaca	43,40	PSO	Langmuir	-21,46 (30 °C)	-110,50	-292,3	(SAHA; CHAKRABORTY; CHOWDHURY, 2012)
Casca de arroz	44,87	PSO	Freundlich	-13,93 (30 °C)	-80,43	-220,0	(CHAKRABORTY; CHOWDHURY; DAS SAHA, 2011)
Carvão ativado	60,42	PSO	Langmuir	-79,11 (33 °C)	71,49	258,76	(SENTHILKUMAAR; KALAAMANI; SUBBURAAM, 2006)
Carvão ativado	85,84	PSO	Langmuir	-32,94 (33 °C)	73,38	107,90	(SENTHILKUMAAR; KALAAMANI; SUBBURAAM, 2006)
Carvão Eichhornia	58,13	PSO	Langmuir	-29,29 (30 °C)	9,16	127,0	(KAUR; RANI; MAHAJAN, 2013)
Resíduos de tomate	68,97	PSO	Freundlich	-1,54 (50 °C)	25,38	83,33	(GÜZEL et al., 2014)
CaAl/HDL- <i>biochar</i>	496,55	PSO	Freundlich	-8,67 (30 °C)	9,21	60	(MISSAU; BERTUOL; TANABE, 2021)
C-ZnAl/HDL	129,87	PSO	Langmuir	-16,20 (30 °C)	-36,169	66	(GEORGE; SARAVANAKUMAR, 2018)
Nanotubos de carbono	100	PSO	Langmuir	-	-	-	(SABNA; THAMPI; CHANDRAKARAN, 2016)

Tabela 7.8 – Modelo cinético, modelo isotérmico e parâmetros termodinâmicos de outros adsorventes na remoção de violeta cristal.

Adsorvente	$q_{m\acute{a}x}$ (mg g ⁻¹)	Modelo cinético	Modelo de isoterma	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	Referência
Nanopartículas de Ag/CA	87,20	PSO	Freundlich	-0,54 (30 °C)	1,81	1,79	(ABDEL-SALAM; EWAIS; BASALEH, 2017)
MNP/SDS	166,70	PSO	Freundlich	-	-	-	(MUTHUKUMARAN; SIVAKUMAR; THIRUMARIMURUGAN, 2016)
ZnO-NRs-AC	81,6	PSO	Langmuir	-	-	-	(DIL; GHAEDI; ASFARAM, 2017)
Quitosana/Óxido de Grafite	64,93	PSO	Freundlich	-3,45 (30 °C)	71,77	256,74	(QIN et al., 2015)
Serragem de <i>Terminalia Arjuna</i>	45,99	PPO	Freundlich	-7,20 (30 °C)	10,325	57,869	(SHAKOOR; NASAR, 2018)
ZSM-5	141,80	PSO	Langmuir	-15,30 (35 °C)	14,11	96	(BRIÃO et al., 2017)
ZSM-5/Quitina	1217,3	PSO	Langmuir	-18,03 (35 °C)	9,74	91	(BRIÃO et al., 2017)
MgAl/HDL-Biochar	374,69	PSO	Langmuir	-7,25 (36 °C)	16,961	63,705	(TAN et al., 2016)
<i>Pontederia Crassipes</i>	322,58	PSO	Freundlich	-14,09 (27 °C)	13,172	90,88	(KULKARNI et al., 2017)
Nano- γ -alumina	254,30	PSO	Sips	-6,22 (35 °C)	29,9	116,98	(ZOLGHARNEIN; BAGTASH; SHARIATMANESH, 2015)
Cascas de amêndoa	12,20	PSO	Langmuir	-0,45 (30 °C)	3,593	13,230	(LOULIDI et al., 2020)
Biomassa de <i>Ceriporia lacerata</i>	239,25	PSO	K-C*	-	-	-	(LIN et al., 2011)
Betonita Khulays	263,00	PSO	Langmuir	-183,85 (35 °C)	6,7	57,3	(AL-SHAHRANI, 2020)

K-C*: modelo de Koble-Corriga

Capítulo 8 – CONCLUSÃO

Neste capítulo são apresentadas as conclusões obtidas com o desenvolvimento teórico e experimental da tese. Este trabalho investigou a influência de 3 diferentes processos de secagem nas características físicas, químicas e morfológicas do hidróxido duplo lamelar MgAl- CO_3 em três secadores diferentes, além de avaliar a sua eficiência como material adsorvente. As principais considerações obtidas foram:

- As análises de DRX e FTIR confirmaram a síntese e formação de HDL em todas as condições estudadas. Os resultados de DRX mostraram que a mudança na etapa de secagem e no secador produziu HDLs com variação nos espaçamentos basais, no parâmetro c de rede e no tamanho médio dos cristalitos. Para a secagem em estufa, os valores de espaçamento basal diminuíram com o aumento da temperatura de secagem. Já a secagem por liofilização apresentou comportamento inverso, com o aumento do espaçamento basal com o aumento da temperatura de secagem. Os materiais atomizados apresentaram diferentes valores para o espaçamento basal, entretanto os resultados sugerem que outros parâmetros da secagem por atomização podem apresentar maior influência no espaçamento basal e um estudo isolado desses parâmetros se faz necessário. Os materiais secos por atomização e liofilização apresentaram picos mais amplos e com menor intensidade quando comparados com os materiais secos por estufa, apresentando maiores valores de espaçamento basal e menores tamanhos médios de cristalitos.

- A análise de espectroscopia na região do infravermelho médio apresentou os três tipos característicos 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 foram determinados através da fisissorção de nitrogênio, pelo método de BET, com o material liofilizado apresentando a maior área, $23,353 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, e o material atomizando apresentando a menor, $5,030 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. As isotermas obtidas apresentaram similaridades com as isotermas do tipo IV e os materiais apresentaram o fenômeno de histerese proveniente da presença dos mesoporos em sua estrutura, com *loops* de histerese do tipo H3.

- A morfologia superficial dos HDLs obtidos por diferentes tipos de secadores são claramente diferentes entre si. Os HDLs secos em estufa apresentam formas distintas, mais bem definidas e anguladas de tamanho variados, enquanto o material liofilizado apresentou superfície rugosa e não homogênea. O MEV para os materiais atomizados confirmou a

produção de microesferas de HDL sem o uso de qualquer aglutinante, apresentando, forma esférica, superfície lisa e sem buracos. Além disso, os parâmetros de secagem estudados influenciaram no tamanho das microesferas de MgAl/HDL, com maiores esferas obtidas a partir das maiores concentrações de sólidos na pasta de alimentação.

- Nos ensaios de secagem em estufa, observou-se uma boa reprodutibilidade dos dados experimentais nas quatro temperaturas investigadas (60, 70, 80 e 90 °C), constatando o efeito significativo que a temperatura apresenta no tempo e na taxa de secagem e indicando que as condições externas de transferência controlam o processo de secagem. Os resultados obtidos para difusividade efetiva demonstraram que o modelo difusivo com um e com dois parâmetros subestimaram os valores da umidade adimensional no início do processo e superestimam ao final. Entretanto, o modelo difusivo com dois parâmetros apresentou melhor ajuste aos dados experimentais, com os melhores resultados para $Bi_m < 0,2$, onde as condições externas controlam o processo de secagem. Os valores máximo e mínimo encontrados foi $1,68 \times 10^{-6}$ e $2,96 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para Bi_m igual a 0,01 e Bi_m tendendo ao infinito, respectivamente. As equações matemáticas que apresentaram os melhores resultados de ajuste foram as de Page, Page Modificado e Midilli *et al.*, sendo Midilli *et al.* a equação semiempírica mais indicadas para representar a cinética de secagem desse material. Os menores valores de energia de ativação foram 16,60 – 16,62 kJ mol^{-1} , encontrados para os menores valores de Bi_m .

- Diferentemente dos resultados obtidos para secagem em estufa, os resultados da cinética e taxa de secagem no liofilizador apresentaram reprodutibilidade aceitável nas três temperaturas investigadas (30, 40 e 50 °C) considerando os fatores e limitações do equipamento. Os desvios obtidos podem ser justificados pelo princípio de funcionamento da célula de carga, ruídos provenientes da rede elétrica e oscilações de pressão e vibrações provocadas pela bomba de vácuo. Os três estágios típicos de congelamento foram observados no estudo da cinética, apresentando taxa de congelamento lenta e o fenômeno de super-resfriamento na temperatura de -4,25 °C. Foi observado que o HDL liofilizado apresentou estrutura íntegra após a secagem, não apresentando encolhimento e rachaduras no porta amostra. Assim como na secagem em estufa, a equação matemática que apresentou o melhor resultado de ajuste aos dados foi Midilli *et al.*, com o modelo difusivo com dois parâmetros apresentando melhor ajuste aos dados experimentais, com os melhores resultados para $Bi_m < 0,2$, e com os valores de energia de ativação variando entre 10,62 e 11,10 kJ mol^{-1} .

- As microesferas de MgAl-CO₃/HDL foram obtidos por atomização em todas as condições estudadas. Os resultados mostraram que alterações na temperatura de entrada do ar de secagem e na concentração de pasta na alimentação do secador causaram variações morfológicas nos materiais. Além disso, as mudanças nos parâmetros de secagem por atomização provocaram variação no coeficiente volumétrico de transferência de calor, entre 4,310 e 5,360 W m⁻³ K⁻¹. Entretanto, o planejamento experimental utilizado para avaliar a influência dos efeitos apresentou um modelo não satisfatório.

- Por meio dos resultados obtidos no teste de seletividade e das particularidades de cada corante, optou-se pela utilização do Violeta Cristal como adsorvato para avaliação do processo de adsorção. Os materiais sintetizados apresentaram ótimos valores de remoção, apresentando remoção superior a 90% para quase todos os materiais. Os resultados de remoção e quantidade adsorvida variaram entre 43,66 ± 1,94 a 94,49 ± 1,11 % e 8,39 ± 0,37 a 18,25 ± 0,22 mg g⁻¹, respectivamente para o HDL S04, seco por atomização, e o HDL L50, seco por liofilização. O teste de pH indicou a atingiu um platô constante de remoção máxima em cada um dos adsorventes estudados até o pH 10, com os adsorventes E90, L50 e S03 apresentando, em média, a remoção de 94,25 ± 1,15, 93,48 ± 2,80 e 83,72 ± 2,08 %, respectivamente.

- Os estudos de cinética indicaram o modelo de PSO como melhor ajuste aos adsorventes E90 e L50, e o modelo de Elovich para o adsorvente S03 ($R^2 = 0,9718$, $x^2 = 2,679$, $AIC = 16,116$, $ARE = 1,205$). Os modelos de difusão intrapartícula e Boyd indicaram que a adsorção de VC é controlada por mais de um processo adsorvativo. Os dados isotérmicos indicaram que a isoterma de Freundlich é o modelo que melhor se ajusta aos dados experimental. Os parâmetros termodinâmicos foram calculados através das constantes de Liu e de Langmuir. A energia livre de Gibbs apresentou sinal negativos para todos os adsorventes e temperaturas estudadas, indicando que o processo acontecerá espontaneamente e os resultados da variação de entalpia ficaram entre -2,325 e 16,767 kJ mol⁻¹, sugerindo um processo de fissionamento através de interações de Van der Waals e corroborando com as informações obtidas pelo ajuste isotérmico ao modelo de Freundlich, com parâmetros n próximo de 1. O valor positivo para ΔS° sugere que há perturbação ao sistema na interface sólido-líquido durante o processo de adsorção, indicando que a mudança estrutural e energética do sistema na interface sólido/líquido. Os resultados de adsorção evidenciaram o potencial de adsorção do MgAl-CO₃, indicando o potencial de utilização para remoção violeta cristal e de outros poluentes emergentes de soluções aquosas.

Assim, diante dos resultados obtidos, para a utilização do MgAl-CO₃/HDL como material adsorvente, o melhor método de secagem é em estufa devido a sua praticidade e custo energético. Entretanto, para uma produção em larga em escala, a secagem por atomização se torna bastante interessante, visto que os resultados para adsorção do violeta cristal dos materiais atomizados foram satisfatórios.

Capítulo 9 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

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

- Realizar estudos de caracterização utilizando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão, microscopia de força atômica e luz síncrotron, para verificar a diferença de morfologia entre os materiais produzidos, além de observar o tamanho dos cristalitos formados;
- Realização de síntese de HDL com outros íons, como Níquel, Ferro e Zinco e avaliar a etapa de secagem;
- Utilização de outro método de síntese dos HDLs, como o método hidrotérmico, observando e comparando os resultados obtidos da secagem com os da síntese por coprecipitação;
- Realizar estudos avaliando diferentes temperaturas e taxas de congelamento na secagem por liofilização;
- Avaliar outros parâmetros da secagem por atomização;
- Utilização dos materiais adsorventes em coluna de leito fixo, estudando o processo de adsorção contínua em meio líquido e gasoso;
- Fazer testes em matrizes aquosas reais;
- Realizar estudo de regeneração dos adsorventes;
- Estudar a adsorção em sistemas binários de adsorvatos;
- Utilização dos HDLs produzidos em outros fins além da adsorção, como carreadores, catalizadores etc., avaliando a relação dos resultados obtidos com a etapa de secagem.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBASI, Mahboobeb; SABZEHMEIDANI, Mohammad Mehdi; GHAEDI, Mehrorang; JANNESAR, Ramin; SHOKROLLAHI, Ardeshir. Synthesis of grass-like structured Mn-Fe layered double hydroxides/PES composite adsorptive membrane for removal of malachite green. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 203, n. June 2020, p. 105946, 2021. ISSN: 01691317. DOI: 10.1016/j.clay.2020.105946. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105946>.
- ABDEL-SALAM, A. H.; EWAIS, H. A.; BASALEH, A. S. Silver nanoparticles immobilised on the activated carbon as efficient adsorbent for removal of crystal violet dye from aqueous solutions. A kinetic study. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 248, p. 833–841, 2017. ISSN: 01677322. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.10.109.
- ABDELLAOUI, K.; PAVLOVIC, I.; BOUHENT, M.; BENHAMOU, A.; BARRIGA, C. A comparative study of the amaranth azo dye adsorption/desorption from aqueous solutions by layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 143, p. 142–150, 2017. ISSN: 01691317. DOI: 10.1016/j.clay.2017.03.019.
- ABDELWAHAB, O.; AMIN, N. K. Adsorption of phenol from aqueous solutions by *Luffa cylindrica* fibers: Kinetics, isotherm and thermodynamic studies. **Egyptian Journal of Aquatic Research**, [S. l.], v. 39, n. 4, p. 215–223, 2013. ISSN: 20903278. DOI: 10.1016/j.ejar.2013.12.011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejar.2013.12.011>.
- ADAMIEC, Janusz; KAMINSKI, Wladyslaw; MARKOWSKI, Adam S.; STRUMILLO, Czeslaw. Drying of Biotechnological Products. In: MUJUMDAR, A. S. (org.). **Handbook of Industrial Drying**. 3^a ed ed., [s.l.] : Boca Raton: CRC Press, 2006. p. 775–808.
- AGHBASHLO, Mortaza; KIANMEHR, Mohammad H.; SAMIMI-AKHJAHANI, Hadi. Influence of drying conditions on the effective moisture diffusivity, energy of activation and energy consumption during the thin-layer drying of berberis fruit (Berberidaceae). **Energy Conversion and Management**, [S. l.], v. 49, n. 10, p. 2865–2871, 2008. ISSN: 01968904. DOI: 10.1016/j.enconman.2008.03.009.
- AHMAD, Rais. Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder (CPBP). **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 171, n. 1–3, p. 767–773, 2009. ISSN: 03043894. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.060.
- AKSAKAL, Ozkan; UCUN, Handan. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of textile dye (Reactive Red 195) onto *Pinus sylvestris* L. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 181, n. 1–3, p. 666–672, 2010. ISSN: 03043894. DOI:

- 10.1016/j.jhazmat.2010.05.064. Disponível em:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.064>.
- AL-SHAHRANI, Saad. Phenomena of Removal of Crystal Violet from Wastewater Using Khulays Natural Bentonite. **Journal of Chemistry**, [S. l.], v. 2020, 2020. ISSN: 20909071. DOI: 10.1155/2020/4607657.
- ALBATRNI, Hania; QIBLAWEY, Hazim; AL-MARRI, Mohammed J. Walnut shell based adsorbents: A review study on preparation, mechanism, and application. **Journal of Water Process Engineering**, [S. l.], v. 45, n. December 2021, p. 102527, 2022. ISSN: 22147144. DOI: 10.1016/j.jwpe.2021.102527. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102527>.
- ALENCAR, Wagner S.; ACAYANKA, Elie; LIMA, Eder C.; ROYER, Betina; DE SOUZA, Felipe E.; LAMEIRA, Jerônimo; ALVES, Cláudio N. Application of Mangifera indica (mango) seeds as a biosorbent for removal of Victazol Orange 3R dye from aqueous solution and study of the biosorption mechanism. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 209, p. 577–588, 2012. ISSN: 13858947. DOI: 10.1016/j.cej.2012.08.053. Disponível em:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.053>.
- ALGHAMDI, Abdulaziz Ali; AL-ODAYNI, Abdel Basit; SAEED, Waseem Sharaf; AL-KAHTANI, Abdullah; ALHARTHI, Fahad A.; AOUAK, Taieb. Efficient adsorption of lead (II) from aqueous phase solutions using polypyrrole-based activated carbon. **Materials**, [S. l.], v. 12, n. 12, 2019. ISSN: 19961944. DOI: 10.3390/ma12122020.
- ALI, H. M.; SHEHATA, S. F.; RAMADAN, K. M. A. Microbial decolorization and degradation of crystal violet dye by *Aspergillus niger*. **International Journal of Environmental Science and Technology**, [S. l.], v. 13, n. 12, p. 2917–2926, 2016. ISSN: 17352630. DOI: 10.1007/s13762-016-1117-x.
- ALLMAN, R. Double Layer Structures with Layer Ions (Me (II)(1-Me (III)(x)(OH)₂(X⁺) of Brucite Type. **Chimia**, [S. l.], v. 24, p. 99–108, 1970.
- ALLOU, N'guadi Blaise; SAIKIA, Pinky; BORAH, Angana; GOSWAMEE, Rajib Lochan. Hybrid nanocomposites of layered double hydroxides: an update of their biological applications and future prospects. **Colloid and Polymer Science**, [S. l.], v. 295, n. 5, p. 725–747, 2017. ISSN: 14351536. ISBN: 0039601740473. DOI: 10.1007/s00396-017-4047-3.
- ALTINO, Heitor Otacílio Nogueira. **Secagem em leito fixo de materiais granulares com diferentes esfericidades**. 2019. 73 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos/SP, 2019.

- AMAMI, Ezzeddine; KHEZAMI, Wissal; MEZRIGUI, Salma; BADWAIK, Laxmikant S.; BEJAR, Asma Kammoun; PEREZ, Carmen Tellez; KECHAOU, Nabil. Effect of ultrasound-assisted osmotic dehydration pretreatment on the convective drying of strawberry. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S. l.], v. 36, p. 286–300, 2017. ISSN: 18732828. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.12.007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.12.007>.
- ARAL, Serdar; BEŞE, Ayşe Vildan. Convective drying of hawthorn fruit (*Crataegus* spp.): Effect of experimental parameters on drying kinetics, color, shrinkage, and rehydration capacity. **Food Chemistry**, [S. l.], v. 210, p. 577–584, 2016. ISSN: 18737072. DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.04.128.
- ASSEGEHEGN, Getachew; BRITO-DE LA FUENTE, Edmundo; GALLEGOS, Crispulo; FRANCO, José M. The Importance of Understanding the Freezing Step and Its Impact on Freeze-Drying Process Performance. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, [S. l.], v. 108, n. 4, p. 1378–1395, 2019. ISSN: 15206017. DOI: 10.1016/j.xphs.2018.11.039.
- BAINI, R.; LANGRISH, T. A. G. An assessment of the mechanisms for diffusion in the drying of bananas. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 85, n. 2, p. 201–214, 2008. ISSN: 02608774. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2007.06.035.
- BANERJEE, Sushmita; GAUTAM, Ravindra Kumar; RAI, Puja; CHATTOPADHYAYA, Mahesh Chandra. Adsorptive removal of toxic dyes from aqueous phase using notorious weed *Lantana camara* (Linn.) as biosorbent. **Research on Chemical Intermediates**, [S. l.], v. 42, n. 6, p. 5677–5708, 2016. ISSN: 15685675. DOI: 10.1007/s11164-015-2397-3.
- BARBOSA, Janaína Medeiros Dantas. **Influência da areia argilosa na recuperação de petróleo por injeção de vapor**. 2009. Universidade Federal de Natal, [S. l.], 2009.
- BARSOUM, Michael. **Fundamentals of Ceramics**. 1st Editio ed., [s.l.] : CRC Press, 2002. 624 p. ISBN: 9780750309028.
- BAYOMIE, Omar S.; KANDEEL, Haitham; SHOEIB, Tamer; YANG, Hu; YOUSSEF, Noha; EL-SAYED, Mayyada M. H. Novel approach for effective removal of methylene blue dye from water using fava bean peel waste. **Scientific Reports**, [S. l.], v. 10, n. 1, p. 7824, 2020. ISSN: 20452322. DOI: 10.1038/s41598-020-64727-5.
- BEZERRA, Tânia Sulamytha. **Caracterização física, química e morfológica de polpa de marolo liofilizada**. 2014. 141 f. Universidade Federal de Lavras, [S. l.], 2014.
- BONILLA-PETRICIOLET, Adrián; MENDOZA-CASTILLO, Didilia Ileana; DOTTO, Guilherme Luiz; DURAN-VALLE, Carlos Javier. Adsorption in Water Treatment. *In:*

Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, Elsevier. [s.l.] : Elsevier Inc., 2019. p. 1–21. ISBN: 9780124095472. DOI: 10.1016/b978-0-12-409547-2.14390-2.

BOYD, G. E.; ADAMSON, A. W.; MYERS, L. S. The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 69, n. 11, p. 2836–2848, 1947. ISSN: 15205126. DOI: 10.1021/ja01203a064.

BRATERMAN, Paul. S.; XU, Zhi Ping; YARBERRY, Faith. Layered Double Hydroxides (LDHs). *In*: AUERBACH, Scott M.; CARRADO, Kathlenn A.; DUTTA, Prabir K. (org.). **Handbook of Layered Materials**. 1st. ed., Nova York: CRC Press, 2004. v. 1. p. 664. ISBN: 0203021355.

BRIÃO, G. V.; JAHN, S. L.; FOLETTTO, E. L.; DOTTO, G. L. Adsorption of crystal violet dye onto a mesoporous ZSM-5 zeolite synthesized using chitin as template. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 508, p. 313–322, 2017. ISSN: 10957103. DOI: 10.1016/j.jcis.2017.08.070.

BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B. K. G. Structures and Mineralogy of Clay Minerals. *In*: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. (org.). **Handbook of Clay Science**. [s.l.] : Elsevier Ltd., 2006. v. 1. p. 19–86. ISSN: 15724352. DOI: 10.1016/S1572-4352(05)01002-0.

BRITO, A.; BORGES, M. E.; GARÍN, M.; HERNÁNDEZ, A. 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. ISSN: 08870624. DOI: 10.1021/ef801086p.

BRONFENBRENER, Leonid. A non-instantaneous kinetic model for freezing in porous media. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, [S. l.], v. 47, n. 9–10, p. 1631–1646, 2008. ISSN: 02552701. DOI: 10.1016/j.cep.2007.09.004.

BUDI, A.; STIPP, S. L. S.; ANDERSSON, M. P. The effect of solvation and temperature on the adsorption of small organic molecules on calcite. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S. l.], v. 20, n. 10, p. 7140–7147, 2018. ISSN: 14639076. DOI: 10.1039/c7cp06747j.

BUKHTIYAROVA, M. V. A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides. **Journal of Solid State Chemistry**, [S. l.], v. 269, n. October 2018, p. 494–506, 2019. ISSN: 1095726X. DOI: 10.1016/j.jssc.2018.10.018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.10.018>.

BUZGAR, Nicolae; APOPEI, Andrei Ionut. The Raman study of Carbonates. **Geologie**, [S. l.], v. 55, n. 2, p. 97–112, 2009.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 11, n. 2, p. 173–301, 1991. ISSN: 09205861. DOI: 10.1016/0920-5861(91)80068-K.

CHAKRABORTY, Sagnik; CHOWDHURY, Shamik; DAS SAHA, Papita. Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 86, n. 4, p. 1533–1541, 2011. ISSN: 01448617. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.06.058. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.058>.

CHAO, Yia Feng; CHEN, Pin Chieh; WANG, Shan Li. Adsorption of 2,4-D on Mg/Al-NO₃ layered double hydroxides with varying layer charge density. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 40, n. 1–4, p. 193–200, 2008. ISSN: 01691317. DOI: 10.1016/j.clay.2007.09.003.

CHAYJAN, Reza Amiri; SALARI, Kamran; ABEDI, Qasem; SABZIPARVAR, Ali Akbar. Modeling moisture diffusivity, activation energy and specific energy consumption of squash seeds in a semi fluidized and fluidized bed drying. **Journal of Food Science and Technology**, [S. l.], v. 50, n. 4, p. 667–677, 2013. ISSN: 00221155. DOI: 10.1007/s13197-011-0399-8.

CHEN, Shuangling; XU, Zhi Ping; ZHANG, Qian; LU, G. Q. Max; HAO, Zheng Ping; LIU, Shaomin. 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. ISSN: 13835866. DOI: 10.1016/j.seppur.2009.03.016.

CHITRAKAR, Ramesh; MAKITA, Yoji; SONODA, Akinari; HIROTSU, Takahiro. 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. ISSN: 00219797. DOI: 10.1016/j.jcis.2010.11.010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2010.11.010>.

CHUANG, Ya Hui; TZOU, Yu Min; WANG, Ming Kuang; LIU, Cheng Hua; CHIANG, Po Neng. 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. ISSN: 08885885. DOI: 10.1021/ie071508e.

CLARK, I.; GOMES, R. L.; CRAWSHAW, C.; NEVE, L.; LODGE, R.; FAY, M.; WINKLER, C.; HULL, M.; LESTER, E. Continuous synthesis of Zn₂Al-CO₃ layered double hydroxides: A comparison of bench, pilot and industrial scale syntheses. **Reaction Chemistry and Engineering**, [S. l.], v. 4, n. 4, p. 663–666, 2019. ISSN: 20589883. DOI: 10.1039/c8re00241j.

CLEMENTE, G.; BON, J.; GARCÍA-PÉREZ, J. V.; MULET, A. Natural convection drying at low temperatures of previously frozen salted meat. **Drying Technology**, [S. l.], v. 25, n. 11, p.

1885–1891, 2007. ISSN: 07373937. DOI: 10.1080/07373930701677967.

CONCEIÇÃO, Leandro; PERGHER, Sibebe B. C.; MORO, Celso C.; OLIVEIRA, Luiz C. A. 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. ISSN: 01004042.

CONSTANTINO, Vera R. L.; PINNAVAIA, Thomas J. Basic Properties of $Mg_{2+1-x}Al_{3+x}$ Layered Double Hydroxides Intercalated by Carbonate, Hydroxide, Chloride, and Sulfate Anions. **Inorganic Chemistry**, [S. l.], v. 34, n. 4, p. 883–892, 1995. ISSN: 1520510X. DOI: 10.1021/ic00108a020.

COTORUELO, Luis M.; MARQUÉS, María D.; DÍAZ, Francisco J.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, José; RODRÍGUEZ, Juan J.; CORDERO, Tomás. Lignin-Based Activated Carbons as Adsorbents For Crystal Violet Removal From Aqueous Solutions. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, [S. l.], v. 31, n. 3, p. 386–396, 2011. ISSN: 19447450. ISBN: 0013-936X. DOI: 10.1002/ep.

CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion**. 2nd. ed., New York: Oxford University Press, 1975. 424 p. ISSN: 15205126. ISBN: 9780198534112. DOI: 10.1021/ja01562a072.

CREPALDI, Eduardo Luis; VALIM, João Barros. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, [S. l.], v. 21, n. 3, p. 300–311, 1998. ISSN: 01004042. ISBN: 0100404219. DOI: 10.1590/S0100-40421998000300011.

DAL-BÓ, Vanessa. **Estudo da secagem da polpa do abacate (Persea americana)**. 2021. 193 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos/SP, 2021.

DARVISHI, Hosain; ZAREIN, Mohammad; FARHUDI, Zanyar. Energetic and exergetic performance analysis and modeling of drying kinetics of kiwi slices. **Journal of Food Science and Technology**, [S. l.], v. 53, n. 5, p. 2317–2333, 2016. ISSN: 09758402. DOI: 10.1007/s13197-016-2199-7. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s13197-016-2199-7>.

DAZON, Claire; TAVIOT-GUÉHO, Christine; PRÉVOT, Vanessa. Layered double hydroxides: where should research stress on for massive scaling up? **Materials Advances**, [S. l.], v. 4, p. 4637–4645, 2023. ISSN: 26335409. DOI: 10.1039/d3ma00478c.

DE LA LUZ-ASUNCIÓN, Miguel; PÉREZ-RAMÍREZ, Eduardo E.; MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ, Ana Laura; GARCÍA-CASILLAS, Perla E.; LUNA-BÁRCENAS, J. Gabriel; VELASCO-SANTOS, Carlos. Adsorption and kinetic study of Reactive Red 2 dye onto graphene oxides and graphene quantum dots. **Diamond and Related Materials**, [S. l.], v. 109, n. June, p. 108002, 2020. ISSN: 09259635. DOI: 10.1016/j.diamond.2020.108002. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.108002>.

DHARA, Jayanti; SAHA, Suman Kumar; SAHA, Madhumita; CHAKRABORTY, Runu. Study on drying kinetics, antioxidant activity, total bioactive compounds, physicochemical properties and microstructural characteristics of dehydrated star fruits (*Averrhoa carambola*) by different drying methods†. **Sustainable Food Technology**, [S. l.], v. 1, n. 4, p. 590–602, 2023. ISSN: 27538095. DOI: 10.1039/d3fb00024a.

DHARUPANEEDI, Suhas P.; NATARAJ, Sanna Kotrapannavar; NADAGOUDA, Mallikarjuna; REDDY, Kakarla Raghava; SHUKLA, Shyam S.; AMINABHAVI, Tejraj M. Membrane-based separation of potential emerging pollutants. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 210, n. April 2018, p. 850–866, 2019. ISSN: 18733794. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.09.003. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09.003>.

DIL, Ebrahim Alipanahpour; GHAEDI, Mehrorang; ASFARAM, Arash. The performance of nanorods material as adsorbent for removal of azo dyes and heavy metal ions: Application of ultrasound wave, optimization and modeling. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S. l.], v. 34, p. 792–802, 2017. ISSN: 18732828. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.07.015.

DOS SANTOS, S. S.; CORRÊA, J. A. M. Síntese de hidróxidos duplos lamelares do sistema Cu, Zn, Al-CO₃: Propriedades morfológicas, estruturais e comportamento térmico. **Cerâmica**, [S. l.], v. 57, n. 343, p. 274–280, 2011. ISSN: 03666913.

DOTTO, G. L.; COSTA, J. A. V.; PINTO, L. A. A. Kinetic studies on the biosorption of phenol by nanoparticles from *Spirulina* sp. LEB 18. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 1, n. 4, p. 1137–1143, 2013. ISSN: 22133437. DOI: 10.1016/j.jece.2013.08.029. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.08.029>.

EDAÑOL, Y. D. G.; POBLADOR, J. A. O.; TALUSAN, T. J. E.; PAYAWAN, L. M. Co-precipitation synthesis of Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides and its adsorption kinetics with phosphate(V) ions. **Materials Today: Proceedings**, [S. l.], v. 33, n. xxxx, p. 1809–1813, 2020. ISSN: 22147853. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.05.059.

EFREMOV, German; MARKOWSKI, Marek; BIAŁOBRZEWSKI, Ireneusz; ZIELINSKA, Magdalena. Approach to calculation time-dependent moisture diffusivity for thin layered biological materials. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, [S. l.], v. 35, n. 9, p. 1069–1072, 2008. ISSN: 07351933. DOI: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2008.07.007.

EL HASSANI, Kaoutar; JABKHIRO, H.; KALNINA, D.; BEAKOU, Buscotin Horax; ANOUAR, Abdellah. Effect of drying step on layered double hydroxides properties: Application in reactive dye intercalation. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 182, n. June, p.

105246, 2019. ISSN: 01691317. DOI: 10.1016/j.clay.2019.105246. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105246>.

ELMOUBARKI, Rachid; MAHJOUBI, Fatima Zahra; ELHALIL, Alaâeddine; TOUNSADI, Hanane; ABDENNOURI, Mohamed; SADIQ, M'Hamed; QOURZAL, Samir; ZOUHRI, Abdeljalil; BARKA, Noureddine. Ni/Fe and Mg/Fe layered double hydroxides and their calcined derivatives: Preparation, characterization and application on textile dyes removal. **Journal of Materials Research and Technology**, [S. l.], v. 6, n. 3, p. 271–283, 2017. ISSN: 22387854. DOI: 10.1016/j.jmrt.2016.09.007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2016.09.007>.

ERBAY, Zafer; ICIER, Feliz. THIN-LAYER DRYING BEHAVIORS OF OLIVE LEAVES (OLEA EUROPAEA L). **Journal of Food Process Engineering**, [S. l.], v. 33, p. 287–308, 2010.

ERICKSON, Kristy L.; BOSTROM, Thor E.; FROST, Ray L. A study of structural memory effects in synthetic hydrotalcites using environmental SEM. **Materials Letters**, [S. l.], v. 59, n. 2–3, p. 226–229, 2005. ISSN: 0167577X. DOI: 10.1016/j.matlet.2004.08.035.

FALONE, Sandra Zago; VIEIRA, Eny Maria. Adsorção/Dessorção Do Explosivo Tetril Em Turfa E Em Argissolo Vermelho Amarelo. **Química Nova**, [S. l.], v. 27, n. 6, p. 849–854, 2004.

FAN, Huan Jung; HUANG, Shiuh Tsuen; CHUNG, Wen Hsin; JAN, Jeng Lyan; LIN, Wan Yu; CHEN, Chiing Chang. Degradation pathways of crystal violet by Fenton and Fenton-like systems: Condition optimization and intermediate separation and identification. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 171, n. 1–3, p. 1032–1044, 2009. ISSN: 03043894. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.117.

FARIAS, Marina Barbosa; SPAOLONZI, Marcela Pires; SILVA, Thiago Lopes; SILVA, Meuris Gurgel Carlos; VIEIRA, Melissa Gurgel Adeodato. Natural and synthetic clay-based materials applied for the removal of emerging pollutants from aqueous medium. In: GIANNAKOUDAKIS, Dimitrios A.; MEILI, Lucas; ANASTOPOULOS, Ioannis (org.). **Advanced Materials for Sustainable Environmental Remediation**. [s.l.] : Elsevier, 2022. p. 359–392. DOI: 10.1016/B978-0-323-90485-8.00012-6. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780323904858000126>.

FEITKNECHT, W ; GERBER, M. Acknowledgement of the double hydroxide and base double salt III Manesium-aluminium double hydroxide. **Helv. Chim. Acta**, [S. l.], v. 27, p. 131–137, 1942. ISSN: 0018-019X.

FERREIRA, Bruno Christiano Silva; TEODORO, Filipe Simões; MAGESTE, Aparecida

Barbosa; GIL, Laurent Frédéric; DE FREITAS, Rossimiriam Pereira; GURGEL, Leandro Vinícius Alves. Application of a new carboxylate-functionalized sugarcane bagasse for adsorptive removal of crystal violet from aqueous solution: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 65, n. 1, p. 521–534, 2015. ISSN: 09266690. DOI: 10.1016/j.indcrop.2014.10.020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.10.020>.

FILKOVÁ, I.; MUJUMDAR, A. S. Industrial Spray Drying Systems. In: MUJUMDAR, A. S. (org.). **Handbook of Industrial Drying**. 2.ed ed., USA: Marcel Dekker, 1995. p. 263–308.

FISSORE, Davide; PISANO, Roberto; BARRESI, Antonello A. Process analytical technology for monitoring pharmaceuticals freeze-drying—A comprehensive review. **Drying Technology**, [S. l.], v. 36, n. 15, p. 1839–1865, 2018. ISSN: 15322300. DOI: 10.1080/07373937.2018.1440590.

FOROUGHI-DAHR, Mohammad; ABOLGHASEMI, Hossein; ESMAIELI, Mohamad; NAZARI, Ghadir; RASEM, Bettina. Experimental study on the adsorptive behavior of Congo red in cationic surfactant-modified tea waste. **Process Safety and Environmental Protection**, [S. l.], v. 95, p. 226–236, 2015. ISSN: 09575820. DOI: 10.1016/j.psep.2015.03.005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2015.03.005>.

FOUST, Alan S.; WENZEL, Leonard A.; CLUMP, Curtis W.; MAUS, Louis; ANDERSEN, L. Bryce. **Princípios das Operações Unitárias**. 2. ed., [s.l.] : LTC, 1982. 670 p. ISBN: 9788521610380.

FREIRE, José Teixeira; FREIRE, Fábio Bentes; PERAZZINI, Hugo. On the Influence of Particles Characteristics on Moisture Diffusivity during Drying of Granular Porous Media. **Advances in Chemical Engineering and Science**, [S. l.], v. 04, n. 01, p. 7–16, 2014. ISSN: 2160-0392. DOI: 10.4236/aces.2014.41002.

GAMA, Brígida Maria Villar Da; SELVASEMBIAN, Rangabhashiyam; GIANNAKOUDAKIS, Dimitrios A.; TRIANTAFYLLIDIS, Konstantinos S.; MCKAY, Gordon; MEILI, Lucas. Layered Double Hydroxides as Rising-Star Adsorbents for Water Purification: A Brief Discussion. **Molecules**, [S. l.], v. 27, n. 15, p. 4900, 2022. ISSN: 14203049. DOI: 10.3390/molecules27154900.

GEORGE, Giphin; SARAVANAKUMAR, Manickam Puratchiveeran. Facile synthesis of carbon-coated layered double hydroxide and its comparative characterisation with Zn–Al LDH: application on crystal violet and malachite green dye adsorption—isortherm, kinetics and Box-Behnken design. **Environmental Science and Pollution Research**, [S. l.], v. 25, n. 30, p.

30236–30254, 2018. ISSN: 16147499. DOI: 10.1007/s11356-018-3001-3.

GHARSALLAOUI, Adem; ROUDAUT, Gaëlle; CHAMBIN, Odile; VOILLEY, Andrée; SAUREL, Rémi. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. **Food Research International**, [S. l.], v. 40, n. 9, p. 1107–1121, 2007. ISSN: 09639969. DOI: 10.1016/j.foodres.2007.07.004.

GILES, Charles; SMITH, David; HUITSON, Alan. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 47, n. 3, p. 755–765, 1974.

GOH, Kok Hui; LIM, Teik Thye; DONG, Zhili. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. **Water Research**, [S. l.], v. 42, n. 67, p. 1343–1368, 2008. ISSN: 00431354. DOI: 10.1016/j.watres.2007.10.043.

GÓMEZ-DE LA CRUZ, Francisco J.; CRUZ-PERAGÓN, Fernando; CASANOVA-PELÁEZ, Pedro J.; PALOMAR-CARNICERO, José M. A vital stage in the large-scale production of biofuels from spent coffee grounds: The drying kinetics. **Fuel Processing Technology**, [S. l.], v. 130, n. C, p. 188–196, 2015. ISSN: 03783820. DOI: 10.1016/j.fuproc.2014.10.012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.10.012>.

GONG, Renmin; ZHU, Shengxue; ZHANG, Demin; CHEN, Jian; NI, Shoujun; GUAN, Rui. Adsorption behavior of cationic dyes on citric acid esterifying wheat straw: kinetic and thermodynamic profile. **Desalination**, [S. l.], v. 230, n. 1–3, p. 220–228, 2008. ISSN: 00119164. DOI: 10.1016/j.desal.2007.12.002.

GONZALEZ RODRIGUEZ, P.; DE RUITER, M.; WIJNANDS, T.; TEN ELSHOF, J. E. Porous Layered Double Hydroxides Synthesized using Oxygen Generated by Decomposition of Hydrogen Peroxide. **Scientific Reports**, [S. l.], v. 7, n. 1, p. 1–9, 2017. ISSN: 20452322. DOI: 10.1038/s41598-017-00283-9. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-00283-9>.

GUENFOUD, Fouad; MOKHTARI, Malika; AKROUT, Hanene. Electrochemical degradation of malachite green with BDD electrodes: Effect of electrochemical parameters. **Diamond and Related Materials**, [S. l.], v. 46, p. 8–14, 2014. ISSN: 09259635. DOI: 10.1016/j.diamond.2014.04.003. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2014.04.003>.

GÜZEL, Fuat; SAYĞILI, Hasan; SAYĞILI, Gülbahar Akkaya; KOYUNCU, Filiz. Decolorisation of aqueous crystal violet solution by a new nanoporous carbon: Equilibrium and kinetic approach. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S. l.], v. 20, n. 5, p.

3375–3386, 2014. ISSN: 22345957. DOI: 10.1016/j.jiec.2013.12.023.

HAMDALLA, Taymour A. et al. Synchrotron-based operando X-ray diffraction and X-ray absorption spectroscopy study of $\text{LiCo}_0.5\text{Fe}_0.5\text{PO}_4$ mixed d-metal olivine cathode. **Scientific Reports**, [S. l.], v. 13, n. 1, p. 2169, 2023. ISSN: 20452322. ISBN: 0123456789. DOI: 10.1038/s41598-023-28951-z. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-023-28951-z>.

HAN, Shuhua; HOU, Wanguo; ZHANG, Chunguang; SUN, Dejun; HUANG, Xirong; WANG, Gouting. 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. ISSN: 09565000. DOI: 10.1039/a706607d.

HANDSCOMB, C. S.; KRAFT, M.; BAYLY, A. E. A new model for the drying of droplets containing suspended solids. **Chemical Engineering Science**, [S. l.], v. 64, n. 4, p. 628–637, 2009. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/j.ces.2008.04.051.

HEBERER, Thomas. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. **Toxicology Letters**, [S. l.], v. 131, p. 5–17, 2002. ISSN: 14390388. DOI: 10.1111/j.1439-0388.1936.tb00094.x.

HEDE, Peter Dybdahl; BACH, Poul; JENSEN, Anker D. Two-fluid spray atomisation and pneumatic nozzles for fluid bed coating/agglomeration purposes: A review. **Chemical Engineering Science**, [S. l.], v. 63, n. 14, p. 3821–3842, 2008. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/j.ces.2008.04.014.

HEIDARINEJAD, Zoha; RAHMANIAN, Omid; FAZLZADEH, Mehdi; HEIDARI, Mohsen. Enhancement of methylene blue adsorption onto activated carbon prepared from Date Press Cake by low frequency ultrasound. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 264, p. 591–599, 2018. ISSN: 01677322. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.05.100. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.100>.

HERNANDEZ, Wilmar. Improving the response of a load cell by using optimal filtering. **Sensors**, [S. l.], v. 6, n. 7, p. 697–711, 2006. ISSN: 14248220. ISBN: 3491336783. DOI: 10.3390/s6070697.

HIBINO, Toshiyuki; OHYA, Hitoshi. Synthesis of crystalline layered double hydroxides: Precipitation by using urea hydrolysis and subsequent hydrothermal reactions in aqueous solutions. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 45, n. 3, p. 123–132, 2009. ISSN: 01691317. DOI: 10.1016/j.clay.2009.04.013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2009.04.013>.

HO, Y. S.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Equilibrium Isotherm Studies for the Sorption of Divalent Metal Ions Onto Peat : Copper , Nickel and Lead Single Component Systems. **Water**,

Air, & Soil Pollution, [*S. l.*], v. 141, n. 1–4, p. 1–33, 2002. ISSN: 00496979. ISBN: 0049-6979.

HO, Yuh-Shan. Isotherms for the Sorption of Lead Onto Peat: Comparison of Linear and Non-Linear Methods. **Polish Journal of Environmental Studies**, [*S. l.*], v. 15, n. 1, p. 81–86, 2006.

IORIO, Marianna; DE MARTINO, Antonio; VIOLANTE, Antonio; PIGNA, Massimo; CAPASSO, Renato. 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. ISSN: 00218561. DOI: 10.1021/jf904092n.

IYI, Nobuo; MATSUMOTO, Taki; KANEKO, Yoshiro; KITAMURA, Kenji. Deintercalation of carbonate ions from a hydrotalcite-like compound: Enhanced decarbonation using acid-salt mixed solution. **Chemistry of Materials**, [*S. l.*], v. 16, n. 15, p. 2926–2932, 2004. ISSN: 08974756. DOI: 10.1021/cm049579g.

JINAPONG, Nakarin; SUPHANTHARIKA, Manop; JAMNONG, Pimon. Production of instant soymilk powders by ultrafiltration, spray drying and fluidized bed agglomeration. **Journal of Food Engineering**, [*S. l.*], v. 84, n. 2, p. 194–205, 2008. ISSN: 02608774. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2007.04.032.

JOBBÁGY, Matías; REGAZZONI, Alberto E. Dissolution of nano-size Mg-Al-Cl hydrotalcite in aqueous media. **Applied Clay Science**, [*S. l.*], v. 51, n. 3, p. 366–369, 2011. ISSN: 01691317. DOI: 10.1016/j.clay.2010.11.027. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2010.11.027>.

JULKLANG, Wittaya; GOLMAN, Boris. Numerical simulation of spray drying of hydroxyapatite nanoparticles. **Clean Technologies and Environmental Policy**, [*S. l.*], v. 17, n. 5, p. 1217–1226, 2015. ISSN: 16189558. DOI: 10.1007/s10098-015-0931-z. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s10098-015-0931-z>.

JULKLANG, Wittaya; WANGRIYA, Aunchana; GOLMAN, Boris. Fabrication of layered double hydroxide microspheres by spray drying of nanoparticles: Effects of process conditions. **Materials Letters**, [*S. l.*], v. 209, n. 3, p. 429–432, 2017. ISSN: 18734979. DOI: 10.1016/j.matlet.2017.08.067.

KAMEDA, Tomohito; TAKEUCHI, Hidenori; YOSHIOKA, Toshiaki. 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. ISSN: 00255408. DOI: 10.1016/j.materresbull.2008.09.003.

KARIMI, Samira; TAVAKKOLI YARAKI, Mohammad; KARRI, Rama Rao. A

comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 107, n. July 2018, p. 535–553, 2019. ISSN: 18790690. DOI: 10.1016/j.rser.2019.03.025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.025>.

KARIMIAN, Ansar et al. Nanocrystalline cellulose: Preparation, physicochemical properties, and applications in drug delivery systems. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 133, p. 850–859, 2019. ISSN: 18790003. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.04.117.

KASHANINEJAD, M.; MORTAZAVI, A.; SAFEKORDI, A.; TABIL, L. G. Thin-layer drying characteristics and modeling of pistachio nuts. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 78, n. 1, p. 98–108, 2007. ISSN: 02608774. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2005.09.007.

KASPER, Julia Christina; FRIESS, Wolfgang. The freezing step in lyophilization: Physicochemical fundamentals, freezing methods and consequences on process performance and quality attributes of biopharmaceuticals. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, [S. l.], v. 78, n. 2, p. 248–263, 2011. ISSN: 09396411. DOI: 10.1016/j.ejpb.2011.03.010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpb.2011.03.010>.

KAUR, Gurkiran; COUPERTHWAITTE, Sara J.; MILLAR, Graeme J. Acid Mine Drainage Treatment Using Bayer Precipitates Obtained from Seawater Neutralization of Bayer Liquor. **Global Challenges**, [S. l.], v. 2, n. 12, p. 17–22, 2018. ISSN: 2056-6646. DOI: 10.1002/gch2.201800061.

KAUR, Sumanjit; RANI, Seema; MAHAJAN, Rakesh Kumar. Adsorptive removal of dye crystal violet onto low-cost carbon produced from Eichhornia plant: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **Desalination and Water Treatment**, [S. l.], v. 53, n. 2, p. 1–14, 2013. ISSN: 19443986. DOI: 10.1080/19443994.2013.841109.

KEEY, R. B. **Drying Principles and Practice**. 1. ed., New York: Pergamon Press, 1972. 358 p. Disponível em: <http://www.ams.org/books/pspum/059/pspum059-endmatter.pdf>.

KHAN, A. I.; LEI, L.; NORQUIST, A. J.; O'HARE, D. 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.

KHANH, Pham Van; HANG, Tran Thi Thu. Evaluation of heat and mass transfer efficiency of milk spray drying by computational simulation tool. **Journal of Mechanical Engineering Research and Developments**, [S. l.], v. 44, n. 2, p. 251–259, 2021. ISSN: 10241752.

KHODAM, Fatemeh; REZVANI, Zolfaghar; AMANI-GHADIM, Ali Reza. Enhanced

adsorption of Acid Red 14 by co-assembled LDH/MWCNTs nanohybrid: Optimization, kinetic and isotherm. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S. l.], v. 21, p. 1286–1294, 2015. ISSN: 22345957. DOI: 10.1016/j.jiec.2014.06.002. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.06.002>.

KIANI, Hossein; SUN, Da Wen. Numerical modeling of particle to fluid heat transfer during ultrasound assisted immersion cooling. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, [S. l.], v. 99, p. 25–32, 2016. ISSN: 02552701. DOI: 10.1016/j.cep.2015.11.001.

KIBASOMBA, Pierre M.; DHLAMINI, Simon; MAAZA, Malik; LIU, Chuan Pu; RASHAD, Mohamed M.; RAYAN, Daa A.; MWAKIKUNGA, Bonex W. Strain and grain size of TiO₂ 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. ISSN: 22113797. DOI: 10.1016/j.rinp.2018.03.008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.03.008>.

KOOLI, F.; JONES, W.; RIVES, V.; ULIBARRI, M. A. An alternative route to polyoxometalate- exchanged layered double hydroxides: the use of ultrasound. **Journal of Materials Science Letters**, [S. l.], v. 16, 1997.

KOPINKE, Frank-Dieter; GEORGI, Anett; GOSS, Kai-Uwe. Comment on “Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solution: A critical review, published by Tran et al. [Water Research 120, 2017, 88–116]”. **Water Research**, [S. l.], v. 129, p. 520–521, 2018. ISSN: 18792448. DOI: 10.1016/j.watres.2017.09.055. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.09.055>.

KOUVA, Sonja; ANDERSIN, Jenni; HONKALA, Karoliina; LEHTONEN, Juha; LEFFERTS, Leon; KANERVO, Jaana. 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. ISSN: 14639076. DOI: 10.1039/c4cp02742f.

KOUVA, Sonja; HONKALA, Karoliina; LEFFERTS, Leon; KANERVO, Jaana. 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. ISSN: 20444761. DOI: 10.1039/c5cy00330j.

KRALCHEVSKY, Peter A.; DENKOV, Nikolai D. Capillary forces and structuring in layers of colloid particles. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 6, n. 4, p. 383–401, 2001. ISSN: 13590294. ISBN: 3592962531. DOI: 10.1016/S1359-0294(01)00105-4.

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. ISSN: 02608774. DOI: 10.1016/S0260-8774(02)00214-5.

KULKARNI, M. Rajeswari; REVANTH, T.; ACHARYA, Anirudh; BHAT, Prasad. Removal of Crystal Violet dye from aqueous solution using water hyacinth: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study. **Resource-Efficient Technologies**, [*S. l.*], v. 3, n. 1, p. 71–77, 2017. ISSN: 24056537. DOI: 10.1016/j.refit.2017.01.009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.refit.2017.01.009>.

KUMAR, Rajeev; AHMAD, Rais. Biosorption of hazardous crystal violet dye from aqueous solution onto treated ginger waste (TGW). **Desalination**, [*S. l.*], v. 265, n. 1–3, p. 112–118, 2011. ISSN: 00119164. DOI: 10.1016/j.desal.2010.07.040. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.040>.

KWON, Taehyun; PINNAVAIA, Thomas 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. ISSN: 15205002. DOI: 10.1021/cm00004a001.

LAIPAN, Minwang; YU, Jingfang; ZHU, Runliang; ZHU, Jianxi; SMITH, Andrew T.; HE, Hongping; O'HARE, Dermot; SUN, Luyi. Functionalized layered double hydroxides for innovative applications. **Materials Horizons**, [*S. l.*], v. 7, n. 3, p. 715–745, 2020. ISSN: 20516355. DOI: 10.1039/c9mh01494b.

LAZARIDIS, N. K.; HOURZEMANOGLOU, A.; MATIS, K. A. Flotation of metal-loaded clay anion exchangers. Part II: The case of arsenates. **Chemosphere**, [*S. l.*], v. 47, n. 3, p. 319–324, 2002. ISSN: 00456535. DOI: 10.1016/S0045-6535(01)00218-1.

LEE, Seon Yong; CHOI, Jae Woo; SONG, Kyung Guen; CHOI, Keunsu; LEE, Young Jae; JUNG, Kyung Won. Adsorption and mechanistic study for phosphate removal by rice husk-derived biochar functionalized with Mg/Al-calcined layered double hydroxides via co-pyrolysis. **Composites Part B: Engineering**, [*S. l.*], v. 176, n. June, p. 107209, 2019. ISSN: 13598368. DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107209. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107209>.

LEROUX, Fabrice; TAVIOT-GUÉHO, Christine. 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. ISSN: 09599428. DOI: 10.1039/b505014f.

LI, Mingzhong; WU, Guanhong; LIU, Zihan; XI, Xiangyun; XIA, Yan; NING, Jing; YANG, Dong; DONG, Angang. Uniformly coating ZnAl layered double oxide nanosheets with ultra-

thin carbon by ligand and phase transformation for enhanced adsorption of anionic pollutants.

Journal of Hazardous Materials, [S. l.], v. 397, n. February, p. 122766, 2020. ISSN: 18733336. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122766. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122766>.

LI, Ruchun; HU, Zhaoxia; SHAO, Xiaofeng; CHENG, Pengpeng; LI, Shoushou; YU, Wendan; LIN, Worong; YUAN, Dingsheng. Large scale synthesis of NiCo layered double hydroxides for superior asymmetric electrochemical capacitor. **Scientific Reports**, [S. l.], v. 6, n. January, p. 1–9, 2016. ISSN: 20452322. DOI: 10.1038/srep18737.

LI, Zichao; WANG, Guoqiang; ZHAI, Kuilu; HE, Chengang; LI, Qun; GUO, Peizhi. Methylene blue adsorption from aqueous solution by loofah sponge-based porous carbons. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S. l.], v. 538, n. September 2017, p. 28–35, 2018. ISSN: 18734359. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2017.10.046. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.10.046>.

LIN, Yonghui; HE, Xingbing; HAN, Guomin; TIAN, Qijian; HU, Wenyong. Removal of Crystal Violet from aqueous solution using powdered mycelial biomass of *Ceriporia lacerata* P2. **Journal of Environmental Sciences**, [S. l.], v. 23, n. 12, p. 2055–2062, 2011. ISSN: 10010742. DOI: 10.1016/S1001-0742(10)60643-2. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742\(10\)60643-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60643-2).

LINO, Ananda Valezzi Paladino. **Hidrotalcitas multimetálicas para produção de gás de síntese a partir do biogás**. 2015. 158 f. Universidade Federal de São Carlos, [S. l.], 2015.

LISBOA, Hugo M.; DUARTE, Maria Elita; CAVALCANTI-MATA, Mário Eduardo. Modeling of food drying processes in industrial spray dryers. **Food and Bioproducts Processing**, [S. l.], v. 107, p. 49–60, 2018. ISSN: 09603085. DOI: 10.1016/j.fbp.2017.09.006.

LIU, Liheng; LIN, Yan; LIU, Yuanyuan; ZHU, Hui; HE, Qiang. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Sewage Sludge Based Granular Activated Carbon: Adsorption Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics. **Journal of Chemical & Engineering Data**, [S. l.], v. 58, n. 4, p. 2248–2253, 2013. ISSN: 15623920. DOI: 10.18321/ectj233.

LÓPEZ-LUNA, Jaime et al. Linear and nonlinear kinetic and isotherm adsorption models for arsenic removal by manganese ferrite nanoparticles. **SN Applied Sciences**, [S. l.], v. 1, n. 8, p. 950, 2019. ISSN: 25233971. ISBN: 0123456789. DOI: 10.1007/s42452-019-0977-3. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0977-3>.

LOULIDI, Ilyasse; BOUKHLIFI, Fatima; OUCHABI, Mbarka; AMAR, Abdelouahed; JABRI, Maria; KALI, Abderahim; CHRAIBI, Salma; HADEY, Chaimaa; AZIZ, Faissal. Adsorption

of Crystal Violet onto an Agricultural Waste Residue: Kinetics, Isotherm, Thermodynamics, and Mechanism of Adsorption. **The Scientific World Journal**, [S. l.], v. 2020, 2020. ISSN: 1537744X. DOI: 10.1155/2020/5873521.

LUAN, Wei ling; GAO, Lian; GUO, Jing kun. Study on drying stage of nanoscale powder preparation. **Nanostructured Materials**, [S. l.], v. 10, n. 7, p. 1119–1125, 1998. ISSN: 09659773. ISBN: 0965-9773. DOI: 10.1016/S0965-9773(98)00142-1.

LV, Liang; HE, Jing; WEI, Min; EVANS, D. G.; DUAN, Xue. 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. ISSN: 00431354. ISBN: 0043-1354. DOI: 10.1016/j.watres.2005.11.043.

MAGDY, Y. H.; ALTAHER, H. Kinetic analysis of the adsorption of dyes from high strength wastewater on cement kiln dust. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 6, n. 1, p. 834–841, 2018. ISSN: 22133437. DOI: 10.1016/j.jece.2018.01.009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.009>.

MAHJOUBI, Fatima Zahra; KHALIDI, Abderrahim; ABDENNOURI, Mohamed; BARKA, Noureddine. Zn–Al layered double hydroxides intercalated with carbonate, nitrate, chloride and sulphate ions: Synthesis, characterisation and dye removal properties. **Journal of Taibah University for Science**, [S. l.], v. 11, n. 1, p. 90–100, 2017. ISSN: 1658-3655. DOI: 10.1016/j.jtusci.2015.10.007.

MAHMOUD, Alaa El Din. Graphene-based nanomaterials for the removal of organic pollutants: Insights into linear versus nonlinear mathematical models. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 270, n. June, p. 110911, 2020. ISSN: 10958630. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.110911. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110911>.

MALLAKPOUR, Shadpour; HATAMI, Masoud; HUSSAIN, Chaudhery Mustansar. Recent innovations in functionalized layered double hydroxides: Fabrication, characterization, and industrial applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 283, p. 102216, 2020. ISSN: 00018686. ISBN: 8415683111. DOI: 10.1016/j.cis.2020.102216. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102216>.

MANOHARA, G. V. Exfoliation of layered double hydroxides (LDHs): A new route to mineralize atmospheric CO₂. **RSC Advances**, [S. l.], v. 4, n. 86, p. 46126–46132, 2014. ISSN: 20462069. ISBN: 2046-2069. DOI: 10.1039/c4ra08865d.

MANZAR, Mohammad S.; AZIZ, Hamidi Abdul; MEILI, Lucas; IHSANULLAH, Ihsanullah;

- PALANIANDY, Puganeshwary; AL-HARTHI, Mamdouh A. Insights into the adsorption of tetracycline onto cellulose nanocrystal structured MgAl/LDH composite. **Materials Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 299, n. December 2022, p. 127247, 2023. ISSN: 02540584. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2022.127247. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127247>.
- MARCHI, A. J.; APESTEGUÍA, C. R. Impregnation-induced memory effect of thermally activated layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 13, n. 1, p. 35–48, 1998. ISSN: 01691317. DOI: 10.1016/S0169-1317(98)00011-8.
- MARKOV, L.; BLASKOV, V.; KLISSURSKI, D.; NIKOLOV, S. The thermal decomposition mechanism of iron(III) hydroxide carbonate to α -Fe₂O₃. **Journal of Materials Science**, [S. l.], v. 25, n. 7, p. 3096–3100, 1990. ISSN: 00222461. DOI: 10.1007/BF00587656.
- MARQUES, Luanda Gimeno. **Liofilização de frutas tropicais**. 2008. 255 f. Universidade Federal de São Carlos, [S. l.], 2008.
- MARQUES, Luanda Gimeno; FREIRE, José Teixeira. Liofilização da acerola (*Malpighia emarginata* D.C.): caracterização física. In: SILVEIRA, Ana Maria; FREIRE, José Teixeira (org.). **Fenômenos de transporte em sistemas particulados: fundamentos e aplicações**. 1 Ed. ed., São Carlos/SP: Suprema, 2009. p. 275–306.
- MAYOR, L.; SERENO, A. M. Modelling shrinkage during convective drying of food materials: A review. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 61, n. 3, p. 373–386, 2004. ISSN: 02608774. DOI: 10.1016/S0260-8774(03)00144-4.
- MCCABE, Warren L.; SMITH, Julian C.; HARRIOT, Peter. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5th. ed., New York: McGraw-Hill, Inc., 1993. 1154 p. ISBN: 0-07-112738-0.
- MEILI, L.; PERAZZINI, H.; FERREIRA, M. C.; FREIRE, J. T. Analyzing the universality of the dimensionless vibrating number based on the effective moisture diffusivity and its impact on specific energy consumption. **Heat and Mass Transfer/Waerme- und Stoffuebertragung**, [S. l.], v. 56, n. 5, p. 1659–1672, 2020. ISSN: 14321181. DOI: 10.1007/s00231-019-02787-8.
- MELIÁN-CABRERA, I.; LÓPEZ GRANADOS, M.; FIERRO, J. L. G. Thermal decomposition of a hydrotalcite-containing Cu-Zn-Al precursor: Thermal methods combined with an in situ DRIFT study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S. l.], v. 4, n. 13, p. 3122–3127, 2002. ISSN: 14639076. DOI: 10.1039/b201996e.
- MELO, Diego Q.; NETO, Vicente O. S.; OLIVEIRA, Juliene T.; BARROS, Allen L.; GOMES, Elis C. C.; RAULINO, Giselle S. C.; LONGUINOTTI, Elisane; NASCIMENTO, Ronaldo F. Adsorption equilibria of Cu²⁺, Zn²⁺, and Cd²⁺ on EDTA-functionalized silica spheres.

Journal of Chemical and Engineering Data, [S. l.], v. 58, n. 3, p. 798–806, 2013. ISSN: 00219568. DOI: 10.1021/je3013364.

MELO, Mylena Olga Pessoa et al. Modelagem matemática da cinética de liofilização do extrato ou “leite” de gergelim. **Research, Society and Development**, [S. l.], v. 10, n. 2, 2021. ISBN: 0000000320474. DOI: 10.33448/rsd-v10i2.12752.

MICHAEL, J. K. Spray drying and spray congealing of pharmaceuticals. *In*: **Encyclopedia of pharmaceutical technology**. Marcel Dekker INC, 1993.

MINAEI, Saeid; MOTEVALI, Ali; NAJAFI, Gholamhassan; SEYEDI, Seyed Reza Mousavi. Influence of drying methods on activation energy, effective moisture diffusion and drying rate of pomegranate arils (*Punica Granatum*). **Australian Journal of Crop Science**, [S. l.], v. 6, n. 4, p. 584–591, 2012. ISSN: 18352693.

MISHRA, Geetanjali; DASH, Barsha; PANDEY, Sony. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 153, n. June 2017, p. 172–186, 2018. ISSN: 01691317. DOI: 10.1016/j.clay.2017.12.021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.021>.

MISSAU, Juliano; BERTUOL, Daniel Assumpção; TANABE, Eduardo Hiromitsu. Highly efficient adsorbent for removal of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution by CaAl/LDH supported on Biochar. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 214, n. September, p. 106297, 2021. ISSN: 01691317. DOI: 10.1016/j.clay.2021.106297.

MIYATA, Shigeo. THE SYNTHESSES OF HYDROTALCITE-LIKE COMPOUNDS AND THEIR STRUCTURES AND 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, Shigeo. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. **Clays and Clay Minerals**, [S. l.], v. 31, n. 4, p. 305–311, 1983. ISSN: 0009-8604. ISBN: 0009-8604. DOI: 10.1346/CCMN.1983.0310409.

MIYATA, Shigeo; KUMURA, Teruhiko. Synthesis of new hydrotalcite-like compound and their physico-chemical properties. **Chemical Society of Japan**, [S. l.], v. 1, p. 843–848, 1973.

MORE SWATI, K.; WAGH, MP. Review on Spray Drying Technology. **International Journal of Pharmaceutical, Chemical and Biological Sciences**, [S. l.], v. 4, n. 2, p. 219–225, 2014.

MORIYAMA, Sayo; SASAKI, Keiko; HIRAJIMA, Tsuyoshi. Effect of freeze drying on

characteristics of Mg–Al layered double hydroxides and bimetallic oxide synthesis and implications for fluoride sorption. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 132–133, p. 460–467, 2016. ISSN: 01691317. DOI: 10.1016/j.clay.2016.07.016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.07.016>.

MOTEVALIZADEH, L.; HEIDARY, Z.; ABRISHAMI, M. Ebrahimizadeh. 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. ISSN: 02504707. DOI: 10.1007/s12034-014-0676-z.

MOUHOUBI, Khokha; BOULEKBACHE-MAKHLOUF, Lila; GUENDOUZE-BOUCHEFA, Naima; FREIDJA, Mohamed Lamine; ROMERO, Alberto; MADANI, Khodir. Modelling of drying kinetics and comparison of two processes: Forced convection drying and microwave drying of celery leaves (*Apium graveolens* L.). **Annals of the University Dunarea de Jos of Galati, Fascicle VI: Food Technology**, [S. l.], v. 43, n. 2, p. 48–69, 2019. ISSN: 2068259X. DOI: 10.35219/foodtechnology.2019.2.04.

MUJUMDAR, Arun S. **Handbook of Industrial Drying**. Fourth Edition, [s.l.] : CRC Press, 2014. 1348 p. ISBN: 9781466596665.

MULLER, Ivan; DE BRITO, Renato; PEREIRA, Carlos Eduardo; BRUSAMARELLO, Valner. Load cells in force sensing analysis - Theory and a novel application. **IEEE Instrumentation and Measurement Magazine**, [S. l.], v. 13, n. 1, p. 15–19, 2010. ISSN: 10946969. DOI: 10.1109/MIM.2010.5399212.

MUTHUKUMARAN, Chandrasekaran; SIVAKUMAR, Vaiyazhipalayam Murugaiyan; THIRUMARIMURUGAN, Marimuthu. Adsorption isotherms and kinetic studies of crystal violet dye removal from aqueous solution using surfactant modified magnetic nanoadsorbent. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [S. l.], v. 63, p. 354–362, 2016. ISSN: 18761070. DOI: 10.1016/j.jtice.2016.03.034.

NAKAGAWA, Kyuya. Modeling of freezing step during freeze-drying of drugs in vials. **Bioengineering, food, and natural products**, [S. l.], v. 53, n. 5, p. 1362–1372, 2007.

NANDIYANTO, Asep Bayu Dani; OKUYAMA, Kikuo. Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges. **Advanced Powder Technology**, [S. l.], v. 22, n. 1, p. 1–19, 2011. ISSN: 15685527. DOI: 10.1016/j.appt.2010.09.011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.appt.2010.09.011>.

NATARAJAN, Ramesh et al. Understanding the factors affecting adsorption of

- pharmaceuticals on different adsorbents – A critical literature update. **Chemosphere**, [S. l.], v. 287, n. P1, p. 131958, 2022. ISSN: 18791298. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131958. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131958>.
- NATH, Jayashree; DOLUI, Swapan Kumar. Synthesis of carboxymethyl cellulose-g-poly(acrylic acid)/LDH hydrogel for in vitro controlled release of vitamin B12. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 155, n. September 2017, p. 65–73, 2018. ISSN: 01691317. DOI: 10.1016/j.clay.2018.01.004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.01.004>.
- NEWMAN, Steven P.; JONES, William. 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. ISSN: 11440546. DOI: 10.1039/a708319j.
- NGUEAGNI, P. Tsopbou; WOUUMFO, E. Djoufac; KUMAR, P. Senthil; SIÉWÉ, M.; VIEILLARD, J.; BRUN, N.; NKUIGUE, P. Fotsing. Adsorption of Cu(II) ions by modified horn core: Effect of temperature on adsorbent preparation and extended application in river water. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 298, p. 112023, 2020. ISSN: 01677322. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.112023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112023>.
- NGUYEN, Duc Quang; NGUYEN, Thu Ha; ALLAF, Karim. Volumetric heat transfer coefficient in spray drying of soymilk powder. **Drying Technology**, [S. l.], v. 40, n. 6, p. 1146–1152, 2020. ISSN: 15322300. DOI: 10.1080/07373937.2020.1857768. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/07373937.2020.1857768>.
- NGUYEN, Thi Van Linh; NGUYEN, My Duyen; NGUYEN, Duy Chinh; BACH, Long Giang; LAM, Tri Duc. Model for thin layer drying of lemongrass (*Cymbopogon citratus*) by hot air. **Processes**, [S. l.], v. 7, n. 1, p. 2–11, 2019. ISSN: 22279717. DOI: 10.3390/pr7010021.
- NIJDAM, J. J.; LANGRISH, T. A. G. The effect of surface composition on the functional properties of milk powders. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 77, n. 4, p. 919–925, 2006. ISSN: 02608774. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2005.08.020.
- NUNES, Diego L.; FRANCA, Adriana S.; OLIVEIRA, Leandro S. Use of *Raphanus sativus* L. press cake, a solid residue from biodiesel processing, in the production of adsorbents by microwave activation. **Environmental Technology**, [S. l.], v. 32, n. 10, p. 1073–1083, 2011. ISSN: 1479487X. DOI: 10.1080/09593330.2010.526965.
- OGINO, Isao; TANAKA, Rei; KUDO, Shuichiroh; MUKAI, Shin R. The impact of thermal activation conditions on physicochemical properties of nanosheet-derived Mg-Al mixed oxides. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S. l.], v. 263, n. December 2017, p. 181–189, 2018. ISSN: 13871811. DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.12.014. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.12.014>.

OGUNTIMEIN, Gbikeloluwa B. Biosorption of dye from textile wastewater effluent onto alkali treated dried sunflower seed hull and design of a batch adsorber. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 3, n. 4, p. 2647–2661, 2015. ISSN: 22133437. DOI: 10.1016/j.jece.2015.09.028. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.09.028>.

OLIVEIRA, Maurício. **Temperatura na secagem e condições de armazenamento sobre propriedades da soja para consumo e produção de biodiesel**. 2008. 70 f. Universidade Federal de Pelotas, [S. l.], 2008.

ONG, Timothy T. X.; BLANCH, Ewan W.; JONES, Oliver A. H. Predicted environmental concentration and fate of the top 10 most dispensed Australian prescription pharmaceuticals. **Environmental Science and Pollution Research**, [S. l.], v. 25, n. 11, p. 10966–10976, 2018. ISSN: 16147499. DOI: 10.1007/s11356-018-1343-5.

PAKOWSKI, Zdzisław. Modern methods of drying nanomaterials. **Transport in Porous Media**, [S. l.], v. 66, n. 1–2, p. 19–27, 2007. ISSN: 01693913. DOI: 10.1007/s11242-006-9019-x.

PALIN, L.; LAMBERTI, C.; KVICK, Å.; TESTA, F.; AIELLO, R.; MILANESIO, M.; VITERBO, D. Single-crystal synchrotron radiation X-ray diffraction study of B and Ga silicalites compared to a purely siliceous MFI: A discussion of the heteroatom distribution. **Journal of Physical Chemistry B**, [S. l.], v. 107, n. 17, p. 4034–4042, 2003. ISSN: 10895647. DOI: 10.1021/jp027586r.

PAN, Zhili; HUANG, Zhongmin; MA, Jingyi; LEI, Mengmeng; TIAN, Pingping; AI, Zhilu. Effects of freezing treatments on the quality of frozen cooked noodles. **Journal of Food Science and Technology**, [S. l.], v. 57, n. 5, p. 1926–1935, 2020. ISSN: 09758402. DOI: 10.1007/s13197-019-04228-0.

PATEL, R. P.; PATEL, M. P.; SUTHAR, A. M. Spray drying technology: an overview. **Indian Journal of Science and Technology**, [S. l.], v. 2, n. 10, p. 44–47, 2009. Disponível em: ???

PENG, Feng; WANG, Donghui; ZHANG, Dongdong; CAO, Huiliang; LIU, Xuanyong. The prospect of layered double hydroxide as bone implants: A study of mechanical properties, cytocompatibility and antibacterial activity. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 165, n. July, p. 179–187, 2018. ISSN: 01691317. DOI: 10.1016/j.clay.2018.08.020.

PERAZZINI, Hugo. **Secagem de Sólidos Porosos Granulares**. 2014. 192 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos/SP, 2014. ISSN: 08445621. ISBN:

8133593557.

PERAZZINI, Hugo; FREIRE, Fábio Bentes; FREIRE, José Teixeira. The influence of vibrational acceleration on drying kinetics in vibro-fluidized bed. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, [S. l.], v. 118, n. April, p. 124–130, 2017. ISSN: 02552701. DOI: 10.1016/j.cep.2017.04.009.

PÉREZ-RAMÍREZ, J.; MUL, G.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J. A. 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. ISSN: 09599428. DOI: 10.1039/b104989p.

PHATTHANAKITTIPHONG, Thatchaphong; SEO, Gyu Tae. Characteristic evaluation of graphene oxide for bisphenol a adsorption in aqueous solution. **Nanomaterials**, [S. l.], v. 6, n. 7, p. 128, 2016. ISSN: 20794991. DOI: 10.3390/nano6070128.

PICCIN, Jeferson S.; GUTERRES, Mariliz; SALAU, Nina Paula G.; DOTTO, Guilherme L. Mass transfer models for the adsorption of Acid Red 357 and Acid Black 210 by tannery solid wastes. **Adsorption Science and Technology**, [S. l.], v. 35, n. 3–4, p. 300–316, 2017. ISSN: 20484038. ISBN: 0263617416675. DOI: 10.1177/0263617416675624.

PIKAL, M. J.; SHAH, S.; SENIOR, D.; LANG, J. E. Physical Chemistry of Freeze-drying: Measurement of Sublimation Rates for Frozen Aqueous Solutions by a Microbalance Technique. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, [S. l.], v. 72, n. 6, p. 635–650, 1983.

PIKAL, Michael J.; SHAH, Saroj. The collapse temperature in freeze drying: Dependence on measurement methodology and rate of water removal from the glassy phase. **International Journal of Pharmaceutics**, [S. l.], v. 62, n. 2–3, p. 165–186, 1990. ISSN: 03785173. DOI: 10.1016/0378-5173(90)90231-R.

PLAZINSKI, Wojciech; RUDZINSKI, Wladyslaw; PLAZINSKA, Anita. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 152, n. 1–2, p. 2–13, 2009. ISSN: 00018686. DOI: 10.1016/j.cis.2009.07.009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2009.07.009>.

PRASANNA, S. V.; KAMATH, P. Vishnu. Anion-exchange reactions of layered double hydroxides: interplay between coulombic and h-bonding interactions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 48, n. 13, p. 6315–6320, 2009. ISSN: 08885885. DOI: 10.1021/ie9004332.

QIN, Jiao; QIU, Fengxian; RONG, Xinshan; YAN, Jie; ZHAO, Hao; YANG, Dongya. Adsorption behavior of crystal violet from aqueous solutions with chitosan-graphite oxide

modified polyurethane as an adsorbent. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 132, n. 17, p. 1–10, 2015. ISSN: 10974628. DOI: 10.1002/app.41828.

RABINOVICH, Yakov I.; ESAYANUR, Madhavan S.; MOUDGIL, Brij M. Capillary forces between two spheres with a fixed volume liquid bridge: Theory and experiment. **Langmuir**, [S. l.], v. 21, n. 24, p. 10992–10997, 2005. ISSN: 07437463. DOI: 10.1021/la0517639.

RADHA, A. V.; KAMATH, P. Vishnu; 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. ISSN: 15206106. DOI: 10.1021/jp0684170.

RAJASEKAR, K.; RAJA, B. Heat and mass transfer characteristics during spray drying of Na₂Fe_{0.6}Mn_{0.4}PO₄F/C cathode material for Na-ion batteries. **Applied Thermal Engineering**, [S. l.], v. 221, n. December 2022, p. 119838, 2023. ISSN: 13594311. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2022.119838. Disponible em: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2022.119838>.

RAKSHAE, Roohan; KHOSRAVI, Morteza; GANJI, Masoud Taghi. Kinetic modeling and thermodynamic study to remove Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Zn(II) from aqueous solution using dead and living *Azolla filiculoides*. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 134, n. 1–3, p. 120–129, 2006. ISSN: 03043894. ISBN: 1913674711. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.10.042.

RAMIREZ-LLAMAS, L. A.; LEYVA-RAMOS, R.; JACOBO-AZUARA, A.; MARTINEZ-ROSALES, J. M.; ISAACS-PAEZ, E. D. Adsorption of fluoride from aqueous solution on calcined and uncalcined layered double hydroxide. **Adsorption Science and Technology**, [S. l.], v. 33, n. 4, p. 393–410, 2015. ISSN: 20484038. DOI: 10.1260/0263-6174.33.4.393.

RANE, Ajay Vasudeo; KANNY, Krishnan; ABITHA, V. K.; THOMAS, Sabu. **Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites**. [s.l.] : Elsevier Ltd., 2018. 121–139 p. ISBN: 9780081019757. DOI: 10.1016/b978-0-08-101975-7.00005-1. Disponible em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-101975-7.00005-1>.

RATHEE, Garima; AWASTHI, Amardeep; SOOD, Damini; TOMAR, Ravi; TOMAR, Vartika; CHANDRA, Ramesh. A new biocompatible ternary Layered Double Hydroxide Adsorbent for ultrafast removal of anionic organic dyes. **Scientific Reports**, [S. l.], v. 9, n. 1, p. 1–14, 2019. ISSN: 20452322. DOI: 10.1038/s41598-019-52849-4. Disponible em: <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-019-52849-4>.

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. ISSN: 02608774. ISBN: 1418656372. DOI:

10.1016/S0260-8774(00)00228-4.

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

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

RIVES, Vicente. Study of Layered Double Hydroxides by Thermal Methods. *In*: VICENTE RIVES (org.). **Layered Double Hydroxides: Presente and Future**. 1. ed., Nova York: Nova Science Publishers, 2001. p. 127–152. ISSN: 0007-1250. ISBN: 9781612092898. DOI: 10.1192/bjp.112.483.211-a.

RIVES, Vicente. Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products. **Materials Chemistry and Physics**, [*S. l.*], v. 75, n. 1–3, p. 19–25, 2002. ISSN: 02540584. DOI: 10.1016/S0254-0584(02)00024-X.

RIVES, Vicente; DEL ARCO, Margarita; MARTÍN, Cristina. 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. ISSN: 01683659. DOI: 10.1016/j.jconrel.2013.03.034.

RIVES, Vicente; DEL ARCO, Margarita; MARTÍN, Cristina. 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. ISSN: 01691317. DOI: 10.1016/j.clay.2013.12.002.

RIVES, Vicente; ULIBARRI, María Angeles. Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. **Coordination Chemistry Reviews**, [*S. l.*], v. 181, n. 1, p. 61–120, 1999. ISSN: 00108545. DOI: 10.1016/S0010-8545(98)00216-1.

ROCHA, J.; DEL ARCO, M.; RIVES, V.; ULIBARRI, M. A. Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: A powder XRD and ²⁷Al MAS NMR study. **Journal of Materials Chemistry**, [*S. l.*], v. 9, n. 10, p. 2499–2503, 1999. ISSN: 09599428. DOI: 10.1039/a903231b.

ROLAND-SWANSON, Claudia; BESSE, Jean-Pierre; LEROUX, Fabrice. 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. ISSN: 08974756. ISBN: 0120884399. DOI: 10.1021/cm040165x.

SABNA, V.; THAMPI, Santosh G.; CHANDRAKARAN, S. Adsorption of crystal violet onto functionalised multi-walled carbon nanotubes: Equilibrium and kinetic studies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [*S. l.*], v. 134, p. 390–397, 2016. ISSN: 10902414. DOI:

- 10.1016/j.ecoenv.2015.09.018. Disponível em:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.09.018>.
- SACCO, Olga; MATARANGOLO, Mariantonietta; VAIANO, Vincenzo; LIBRALATO, Giovanni; GUIDA, Marco; LOFRANO, Giusy; CAROTENUTO, Maurizio. Crystal violet and toxicity removal by adsorption and simultaneous photocatalysis in a continuous flow micro-reactor. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 644, p. 430–438, 2018. ISSN: 18791026. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.06.388. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.388>.
- SADIKOGLU, H.; OZDEMIR, M.; SEKER, M. Freeze-drying of pharmaceutical products: Research and development needs. **Drying Technology**, [S. l.], v. 24, n. 7, p. 849–861, 2006. ISSN: 07373937. DOI: 10.1080/07373930600734018.
- SAHA, Papita Das; CHAKRABORTY, Sagnik; CHOWDHURY, Shamik. Batch and continuous (fixed-bed column) biosorption of crystal violet by *Artocarpus heterophyllus* (jackfruit) leaf powder. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, [S. l.], v. 92, p. 262–270, 2012. ISSN: 09277765. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2011.11.057. Disponível em:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.11.057>.
- SALVESTRINI, Stefano; AMBROSONE, Luigi; KOPINKE, Frank-Dieter. Some mistakes and misinterpretations in the analysis of thermodynamic adsorption data. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 352, p. 118762, 2022. ISSN: 01677322. DOI: 10.1016/j.molliq.2022.118762. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118762>.
- SANTOS, Daniel; MAURÍCIO, Ana Colette; SENCADAS, Vitor; SANTOS, José Domingos; FERNANDES, Maria H.; GOMES, Pedro S. Spray Drying: An Overview. In: PIGNATELLO, Rosario; MUSUMECI, Teresa (org.). **Biomaterials - Physics and Chemistry - New Edition**. First ed., [s.l.] : IntechOpen, 2018. p. 9–35. DOI: 10.5772/intechopen.72247.
- SANTOS, Grazielle Emanuella de Souza. **Síntese de compósitos MgAl/HDL-biocarvão de ouricuri para aplicação na remoção de poluentes emergentes**. 2019. 89 f. Universidade Federal de Alagoas, [S. l.], 2019.
- SANTOS, Grazielle Emanuelle; IDE, Alessandra Honjo; DUARTE, José Leandro Silva; MCKAY, Gordon; SILVA, Antonio Osimar Sousa; MEILI, Lucas. Adsorption of anti-inflammatory drug diclofenac by MgAl/layered double hydroxide supported on *Syagrus coronata* biochar. **Powder Technology**, [S. l.], v. 364, p. 229–240, 2020. ISSN: 1873328X. DOI: 10.1016/j.powtec.2020.01.083.
- SCHERER, George W. Freezing gels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [S. l.], v. 155, p. 1–

25, 1993.

SCHLUMBERGER, Carola; THOMMES, Matthias. Characterization of Hierarchically Ordered Porous Materials by Physisorption and Mercury Porosimetry—A Tutorial Review. **Advanced Materials Interfaces**, [S. l.], v. 8, n. 4, p. 2002181, 2021. ISSN: 21967350. DOI: 10.1002/admi.202002181.

SEFTEL, E. M.; CIOCARLAN, R. G.; MICHELSEN, B.; MEYNEN, V.; MULLENS, S.; COOL, P. Insights into phosphate adsorption behavior on structurally modified ZnAl layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 165, n. August, p. 234–246, 2018. ISSN: 01691317. DOI: 10.1016/j.clay.2018.08.018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.08.018>.

SENTHILKUMAAR, S.; KALAAMANI, P.; SUBBURAAM, C. V. Liquid phase adsorption of Crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 136, n. 3, p. 800–808, 2006. ISSN: 03043894. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.01.045.

SHABBIR, Sadaf; FAHEEM, Muhammad; WU, Yonghong. Decolorization of high concentration crystal violet by periphyton bioreactors and potential of effluent reuse for agricultural purposes. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 170, p. 425–436, 2018. ISSN: 09596526. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.09.085. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.085>.

SHAKOOR, Sadia; NASAR, Abu. Adsorptive decontamination of synthetic wastewater containing crystal violet dye by employing Terminalia arjuna sawdust waste. **Groundwater for Sustainable Development**, [S. l.], v. 7, n. October 2017, p. 30–38, 2018. ISSN: 2352801X. DOI: 10.1016/j.gsd.2018.03.004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2018.03.004>.

SHARMA, Aakriti; HESTERBERG, Dean. **Synchrotron radiation-based spatial methods in environmental biogeochemistry**. [s.l.] : Elsevier Inc., 2020. 231–265 p. ISBN: 9780128188965. DOI: 10.1016/B978-0-12-818896-5.00009-0. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-818896-5.00009-0>.

SHI, Jia Le; PENG, Hong Jie; ZHU, Lin; ZHU, Wancheng; ZHANG, Qiang. Template growth of porous graphene microspheres on layered double oxide catalysts and their applications in lithium-sulfur batteries. **Carbon**, [S. l.], v. 92, p. 96–105, 2015. ISSN: 00086223. ISBN: 0008-6223. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.03.031. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2015.03.031>.

SHISHIR, Mohammad Rezaul Islam; CHEN, Wei. Trends of spray drying: A critical review

on drying of fruit and vegetable juices. **Trends in Food Science and Technology**, [S. l.], v. 65, p. 49–67, 2017. ISSN: 09242244. DOI: 10.1016/j.tifs.2017.05.006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2017.05.006>.

SHISHIR, Mohammad Rezaul Islam; TAIP, Farah Saleena; AZIZ, Norashikin Ab; TALIB, Rosnita A.; HOSSAIN SARKER, Md Sazzat. Optimization of spray drying parameters for pink guava powder using RSM. **Food Science and Biotechnology**, [S. l.], v. 25, n. 2, p. 461–468, 2016. ISSN: 12267708. DOI: 10.1007/s10068-016-0064-0.

SHIVKUMAR, Gayathri; KAZARIN, Petr S.; STRONGRICH, Andrew D.; ALEXEENKO, Alina A. LyoPRONTO: an Open-Source Lyophilization Process Optimization Tool. **AAPS PharmSciTech**, [S. l.], v. 20, n. 8, p. 1–17, 2019. ISSN: 15309932. ISBN: 1224901915327. DOI: 10.1208/s12249-019-1532-7.

SHUI, Z. H.; YU, R.; CHEN, Y. X.; DUAN, P.; MA, J. T.; WANG, X. P. Improvement of concrete carbonation resistance based on a structure modified Layered Double Hydroxides (LDHs): Experiments and mechanism analysis. **Construction and Building Materials**, [S. l.], v. 176, p. 228–240, 2018. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.04.222.

SILVA, Anderson Langone; VARANIS, Marcus; MERELES, Arthur Guilherme; OLIVEIRA, Clivaldo; BALTHAZAR, José Manoel. A study of strain and deformation measurement using the Arduino microcontroller and strain gauges devices. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, [S. l.], v. 41, n. 3, p. 1–7, 2019. ISSN: 01024744. DOI: 10.1590/1806-9126-RBEF-2018-0206.

SILVA, Anamália Ferreira Da; DUARTE, José Leandro da Silva; MEILI, Lucas. Different routes for MgFe/LDH synthesis and application to remove pollutants of emerging concern. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 264, n. November 2020, 2021. ISSN: 18733794. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.118353.

SILVA, José Renato Da; SILVA, Thayná Torres Da; QUEIROZ, Alana Emilia Soares de França; MOREIRA, Keila Aparecida; RIBEIRO, Daniele Silva. Avaliação do processo de liofilização na estabilidade dos pigmentos produzidos por *Monascus purpureus* CCT 3802. **Research, Society and Development**, [S. l.], v. 11, n. 17, 2022. DOI: 10.33448/rsd-v11i17.38807.

SILVA, Lucinaldo S. et al. Potential of amino-functionalized cellulose as an alternative sorbent intended to remove anionic dyes from aqueous solutions. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 116, p. 1282–1295, 2018. ISSN: 18790003. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.05.034. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.05.034>.

SILVA NETO, Luiz D.; ANCHIETA, Chayene G.; DUARTE, José L. S.; MEILI, Lucas; FREIRE, José T. Effect of Drying on the Fabrication of MgAl Layered Double Hydroxides. **ACS Omega**, [S. l.], v. 6, n. 33, p. 21819–21829, 2021. ISSN: 24701343. DOI: 10.1021/acsomega.1c03581.

SILVA NETO, Luiz D.; MEILI, Lucas; FREIRE, José T. Investigação preliminar da secagem por atomização de Hidróxido Duplo Lamelar MgAl-CO₃. In: XL CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS 2022, Uberlândia. **Anais [...]**. Uberlândia p. 1–9.

SILVA NETO, Luiz Daniel. **Síntese De Hidróxido Duplo Lamelar : Efeitos Do Processo De Secagem**. 2020. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos/SP, 2020.

SILVÉRIO, Fabiano. **Adsorção de aminoácidos em hidróxidos duplos lamelares: efeito da temperatura, pH e força iônica do meio**. 2004. 132 f. Universidade de São Paulo, [S. l.], 2004.

SOKOL, Denis; VIEIRA, Daniel E. L.; ZARKOV, Aleksej; FERREIRA, Mário G. S.; BEGANSKIENE, Aldona; RUBANIK, Vasili V.; SHILIN, Aleksandr D.; KAREIVA, Aivaras; SALAK, Andrei N. Sonication accelerated formation of Mg-Al-phosphate layered double hydroxide via sol-gel prepared mixed metal oxides. **Scientific Reports**, [S. l.], v. 9, n. 1, p. 1–9, 2019. ISSN: 20452322. DOI: 10.1038/s41598-019-46910-5.

SOTILES, Anne Raquel; WYPYCH, Fernando. Converting Mn/Al layered double hydroxide anion exchangers into cation exchangers by topotactic reactions using alkali metal sulfate solutions. **Chemical Communications**, [S. l.], v. 55, n. 54, p. 7824–7827, 2019. ISSN: 1364548X. DOI: 10.1039/c9cc03491a.

SOUSA NETO, Vicente O.; OLIVEIRA, André G.; TEIXEIRA, Raimundo N. P.; SILVA, MARCOS, A. A.; FREIRE, Paulo T. C.; KEUKELEIRE, Denis D.; NASCIMENTO, Ronaldo F. Use of Coconut Bagasse As Alternative Adsorbent for Separation of Copper (II) Ions From Aqueous. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 6, n. ii, p. 3376–3395, 2011.

SOUZA, Paola R.; DOTTO, Guilherme L.; SALAU, Nina Paula Gonçalves. Analysis of intraparticle diffusion on adsorption of crystal violet on bentonite. **Chemical Engineering Communications**, [S. l.], v. 206, n. 11, p. 1474–1484, 2019. ISSN: 15635201. DOI: 10.1080/00986445.2019.1570163.

Disponível

em:

<https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1570163>.

STANIMIROVA, T. S.; KIROV, G.; DINOLOVA, E. Mechanism of hydrotalcite regeneration.

Journal of Materials Science Letters, [*S. l.*], v. 20, n. 5, p. 453–455, 2001. ISSN: 02618028. DOI: 10.1023/A:1010914900966.

STANIMIROVA, Ts.; VERGILOV, I.; KIROV, G.; PETROVA, N. Thermal decomposition products of hydrotalcite-like compounds: low-temperature metaphases. **Journal of Materials Science**, [*S. l.*], v. 34, n. 17, p. 4153–4161, 1999.

STEIBL, Sebastian; LAFORSCH, Christian. Disentangling the environmental impact of different human disturbances: a case study on islands. **Scientific Reports**, [*S. l.*], v. 9, n. 1, p. 1–8, 2019. ISSN: 20452322. DOI: 10.1038/s41598-019-49555-6. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-019-49555-6>.

STEVENS JR, Robert W.; SIRIWARDANE, Ranjani V.; LOGAN, Jennifer. In situ fourier transform infrared (FTIR) investigation of CO₂ adsorption onto zeolite materials. **Energy and Fuels**, [*S. l.*], v. 22, n. 5, p. 3070–3079, 2008. ISSN: 08870624. DOI: 10.1021/ef800209a.

STRUMILLO, C.; KUDRA, T. **Drying: Principles, Applications and Design**. 1. ed., Montreux: Gordon and Breach Science Publishers, 1986. 448 p.

STRUMILLO, C.; ZBICIŃSKI, I.; LIU, X. D. Effect of particle structure on quality retention of bioproducts during thermal drying. **Drying Technology**, [*S. l.*], v. 14, n. 9, p. 1921–1946, 1996. ISSN: 07373937. DOI: 10.1080/07373939608917190.

TAGAYA, Hideyuki; SATO, Shigemitsu; MORIOKA, Hiroyuki; KADOKAWA, Jun ichi; KARASU, Masa; CHIBA, Koji. 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. ISSN: 15205002. DOI: 10.1021/cm00034a011.

TAJUDIN, Norhaida Hanum Ahmad; TASIRIN, Siti Masrinda; ANG, Wei Lun; ROSLI, Masli Irwan; LIM, Law Chung. Comparison of drying kinetics and product quality from convective heat pump and solar drying of Roselle calyx. **Food and Bioproducts Processing**, [*S. l.*], v. 118, p. 40–49, 2019. ISSN: 09603085. DOI: 10.1016/j.fbp.2019.08.012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2019.08.012>.

TAMON, H.; ISHIZAKA, H.; YAMAMOTO, T.; SUZUKI, T. Preparation of mesoporous carbon by freeze drying. **Carbon**, [*S. l.*], v. 37, n. 12, p. 2049–2055, 1999. ISSN: 00086223. DOI: 10.1016/S0008-6223(99)00089-5.

TAMURA, N.; CELESTRE, R. S.; MACDOWELL, A. A.; PADMORE, H. A.; SPOLENAK, R.; VALEK, B. C.; MEIER CHANG, N.; MANCEAU, A.; PATEL, J. R. Submicron x-ray diffraction and its applications to problems in materials and environmental science. **Review of**

Scientific Instruments, [S. l.], v. 73, n. 3 II, p. 1369, 2002. ISSN: 00346748. DOI: 10.1063/1.1436539.

TAN, Xiao fei et al. Biochar pyrolyzed from MgAl-layered double hydroxides pre-coated ramie biomass (*Boehmeria nivea* (L.) Gaud.): Characterization and application for crystal violet removal. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 184, p. 85–93, 2016. ISSN: 10958630. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.08.070. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.08.070>.

TATHOD, Anup P.; HAYEK, Naseem; SHPASSER, Dina; SIMAKOV, David S. A.; GAZIT, Oz M. Mediating interaction strength between nickel and zirconia using a mixed oxide nanosheets interlayer for methane dry reforming. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S. l.], v. 249, n. January, p. 106–115, 2019. ISSN: 09263373. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.02.040. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.040>.

THEISS, Frederick L.; AYOKO, Godwin A.; FROST, Ray L. Iodide removal using LDH technology. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 296, p. 300–309, 2016. ISSN: 13858947. DOI: 10.1016/j.cej.2016.02.039.

THOMMES, Matthias; KANEKO, Katsumi; NEIMARK, Alexander V.; OLIVIER, James P.; RODRIGUEZ-REINOSO, Francisco; ROUQUEROL, Jean; SING, Kenneth S. W. 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. ISSN: 13653075. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.

TICHIT, Didier; LAYRAC, Géraldine; GÉRARDIN, Corine. 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. ISSN: 1385-8947. DOI: 10.1016/J.CEJ.2019.03.057. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894719305248>.

TONON, Renata V.; BRABET, Catherine; HUBINGER, Míriam D. Influence of process conditions on the physicochemical properties of açai (*Euterpe oleraceae* Mart.) powder produced by spray drying. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 88, n. 3, p. 411–418, 2008. ISSN: 02608774. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2008.02.029.

TRAN, Hai Nguyen. Comments on “High-efficiency removal of dyes from wastewater by fully recycling litchi peel biochar”. **Chemosphere**, [S. l.], v. 257, p. 126444, 2020. ISSN: 18791298. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126444. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126444>.

TRAN, Hai Nguyen. Improper Estimation of Thermodynamic Parameters in Adsorption Studies with Distribution Coefficient $K_D(q_e/C_e)$ or Freundlich Constant (K F): Considerations from the Derivation of Dimensionless Thermodynamic Equilibrium Constant and Suggestions. **Adsorption Science and Technology**, [S. l.], v. 2022, 2022. ISSN: 20484038. DOI: 10.1155/2022/5553212.

TRAN, Thuan Van; NGUYEN, Duyen Thi Cam; LE, Hanh T. N.; VO, Dai Viet N.; NANDA, Sonil; NGUYEN, Trinh Duy. Optimization, equilibrium, adsorption behavior and role of surface functional groups on graphene oxide-based nanocomposite towards diclofenac drug. **Journal of Environmental Sciences (China)**, [S. l.], v. 93, p. 137–150, 2020. ISSN: 18787320. DOI: 10.1016/j.jes.2020.02.007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.02.007>.

TRIBUZI, G.; LAURINDO, J. B. How to Adapt a Lab-Scale Freeze Dryer for Assessing Dehydrating Curves at Different Heating Conditions. **Drying Technology**, [S. l.], v. 32, n. 9, p. 1119–1124, 2014. ISSN: 15322300. DOI: 10.1080/07373937.2014.886258.

TSUJI, Masamichi; MAO, Gang; YOSHIDA, Takashi; TAMAURA, Yutaka. Hydrotalcites with an extended Al³⁺-substitution: Synthesis, simultaneous TG-DTA-MS study, and their CO₂ adsorption behaviors. **Journal of Materials Research**, [S. l.], v. 8, n. 5, p. 1137–1142, 1993. ISSN: 20445326. DOI: 10.1557/JMR.1993.1137.

ULIBARRI, M. A.; PAVLOVIC, I.; BARRIGA, C.; HERMOSÍN, M. C.; CORNEJO, J. Adsorption of anionic species on hydrotalcite-like compounds: Effect of interlayer anion and crystallinity. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 18, n. 1–2, p. 17–27, 2001. ISSN: 01691317. DOI: 10.1016/S0169-1317(00)00026-0.

VACCARI, A. Clays and catalysis: A promising future. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 14, n. 4, p. 161–198, 1999. ISSN: 01691317. DOI: 10.1016/S0169-1317(98)00058-1.

VACCARI, Angelo. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 41, n. 1–3, p. 53–71, 1998. ISSN: 09205861. DOI: 10.1016/S0920-5861(98)00038-8.

VADIVELAN, V.; KUMAR, K. Vasanth. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 286, n. 1, p. 90–100, 2005. ISSN: 00219797. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.01.007.

VALLAN, Alberto. A measurement system for lyophilization process monitoring. **Conference Record - IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference**, [S. l.], p. 1–5,

2007. ISSN: 10915281. ISBN: 1424410800. DOI: 10.1109/imtc.2007.379000.

VAYSSE, C.; GUERLOU-DEMOURGUES, L.; DUGUET, E.; DELMAS, C. 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. ISSN: 00201669. DOI: 10.1021/ic026229s.

VIEIRA, Andiara de Carvalho. **Síntese, Caracterização e Aplicação de Hidróxidos Duplos Lamelares**. 2009. 125 f. Universidade Federal de Ouro Preto, [S. l.], 2009. Disponível em: http://www.repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/3345/1/DISSERTAÇÃO_SínteseCaracterizaçãoAplicação.pdf.

VIEIRA, Eunice F. S.; CESTARI, Antonio R.; CHAGAS, Renata A.; CORTES, Gracy Karla Da R. 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. ISSN: 16787064. DOI: 10.5935/0100-4042.20140074.

WANG, B. H.; YU, C. Y.; WANG, X. Zh. Supercritical Drying for Nanometer Porous Materials. In: PROCEEDINGS OF THE EIGHTH NATIONAL DRYING SYMPOSIUM 2002, Harbin. **Anais** [...]. Harbin p. 22–31.

WANG, Baohe; ZHANG, Wenbo; ZHANG, Wei; MUJUMDAR, Arun S.; HUANG, Lixin. Progress in drying technology for nanomaterials. **Drying Technology**, [S. l.], v. 23, n. 1–2, p. 7–32, 2005. ISSN: 07373937. DOI: 10.1081/DRT-200047900.

WANG, De Yi; COSTA, Francis Reny; VYALIKH, Anastasia; LEUTERITZ, Andreas; SCHELER, Ulrich; JEHNICHEN, Dieter; WAGENKNECHT, Udo; HÄUSSLER, Liane; HEINRICH, Gert. One-step synthesis of organic LDH and its comparison with regeneration and anion exchange method. **Chemistry of Materials**, [S. l.], v. 21, n. 19, p. 4490–4497, 2009. ISSN: 08974756. DOI: 10.1021/cm901238a.

WANG, Hui; LIU, Zi Liang; VIDYARTHI, Sriram K.; WANG, Qing Hui; GAO, Lei; LI, Bo Rui; WEI, Qing; LIU, Yan Hong; XIAO, Hong Wei. Effects of different drying methods on drying kinetics, physicochemical properties, microstructure, and energy consumption of potato (*Solanum tuberosum* L.) cubes. **Drying Technology**, [S. l.], v. 39, n. 3, p. 418–431, 2020. ISSN: 15322300. DOI: 10.1080/07373937.2020.1818254. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/07373937.2020.1818254>.

WANG, Qiang; ZHANG, Xi; WANG, Chengle J.; ZHU, Jiahua; GUO, Zhanhu; O'HARE, Dermot. Polypropylene/layered double hydroxide nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, [S. l.], v. 22, p. 19113–19121, 2012. DOI: 10.1039/c2jm33493c.

WANG, Wei; CHEN, Mo; CHEN, Guohua. Issues in freeze drying of aqueous solutions. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [S. l.], v. 20, n. 3, p. 551–559, 2012. ISSN: 10049541. DOI: 10.1016/S1004-9541(11)60218-8.

WANG, Yanchang; ZHANG, Tazhi; XU, Sailong; WANG, Xiaoying; EVANS, David G.; DUAN, Xue. Preparation of layered-double hydroxide microspheres by spray drying. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 47, n. 15, p. 5746–5750, 2008. ISSN: 08885885. ISBN: 0888-5885. DOI: 10.1021/ie800146m.

WANYONYI, Wycliffe Chisutia; ONYARI, John Mmari; SHIUNDU, Paul Mwanza. Adsorption of congo red dye from aqueous solutions using roots of eichhornia crassipes: Kinetic and equilibrium studies. **Energy Procedia**, [S. l.], v. 50, p. 862–869, 2014. ISSN: 18766102. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.06.105. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.06.105>.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, [S. l.], v. 89, n. 2, p. 31–59, 1963.

WIEDMANN, Thomas; LENZEN, Manfred; KEYSER, Lorenz T.; STEINBERGER, Julia K. Scientists' warning on affluence. **Nature Communications**, [S. l.], v. 11, n. 1, p. 1–10, 2020. ISSN: 20411723. DOI: 10.1038/s41467-020-16941-y.

WU, Cheng Feng; LI, Fangjhy; HSUEH, Hsin Pei; WANG, Chien Ming; LIN, Meng Chen; CHANG, Tsangyao. A dynamic relationship between environmental degradation, healthcare expenditure and economic growth in wavelet analysis: Empirical evidence from Taiwan. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, [S. l.], v. 17, n. 4, 2020. ISSN: 16604601. DOI: 10.3390/ijerph17041386.

XUE, Lihong; GAO, Bin; WAN, Yongshan; FANG, June; WANG, Shengsen; LI, Yuncong; MUÑOZ-CARPENA, Rafael; YANG, Linzhang. High efficiency and selectivity of MgFe-LDH modified wheat-straw biochar in the removal of nitrate from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [S. l.], v. 63, p. 312–317, 2016. ISSN: 18761070. DOI: 10.1016/j.jtice.2016.03.021.

YAN, Liang guo L. G.; YANG, Kun; SHAN, Ran ran R. R.; YAN, Tao; WEI, Jing; YU, S. J. Shu jun; YU, H. Q. Hai qin; DU, Bin. Kinetic, isotherm and thermodynamic investigations of phosphate adsorption onto core-shell Fe₃O₄@LDHs composites with easy magnetic separation assistance. **Journal of Colloid and Interface Science**, School of Resources and Environment, University of Jinan, Shandong Provincial Eng.Tech. Research Center Groundwater Numerical Simulation Contamination control, Jinan, China, v. 448, p. 508–516, 2015. ISSN: 10957103.

DOI: 10.1016/j.jcis.2015.02.048.

YANG, Weishen; KIM, Yongman; LIU, Paul K. T.; SAHIMI, Muhammad; TSOTSIS, Theodore T. A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg-Al-CO₃ layered double hydroxide. **Chemical Engineering Science**, [S. l.], v. 57, n. 15, p. 2945–2953, 2002. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/S0009-2509(02)00185-9.

YOUNIS, Mahmoud; ABDELKARIM, Diaeldin; ZEIN EL-ABDEIN, Assem. Kinetics and mathematical modeling of infrared thin-layer drying of garlic slices. **Saudi Journal of Biological Sciences**, [S. l.], v. 25, n. 2, p. 332–338, 2018. ISSN: 1319562X. DOI: 10.1016/j.sjbs.2017.06.011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2017.06.011>.

YUN, S. K.; PINNAVAIA, T. J. Layered Double Hydroxides Intercalated by Polyoxometalate Anions with Keggin (α -H₂W₁₂O₄₀6-), Dawson (α -P₂W₁₈O₆₂6-), and Finke (Co₄(H₂O)₂(PW₉O₃₄)₂10-) Structures. **Inorganic Chemistry**, [S. l.], v. 35, p. 6853–6860, 1996.

ZĂVOIANU, Rodica; BÎRJEGA, Ruxandra; ANGELESCU, Emilian; PAVEL, Octavian D. Effect of hydration temperature on the reconstruction of Mg-Al-Y layered materials. **Comptes Rendus Chimie**, [S. l.], v. 21, p. 318–326, 2018.

ZHANG, Hui; GAO, Hong; CAI, Chun; ZHANG, Chunyang; CHEN, Lu. Decolorization of Crystal Violet by ultrasound/ heterogeneous Fenton process. **Water Science and Technology**, [S. l.], v. 68, n. 11, p. 2515–2520, 2013. ISSN: 02731223. DOI: 10.2166/wst.2013.539.

ZHANG, W.; WANG, B.; FAN, F.; ZHANG, W.; MUJUMDAR, Arun S.; HUANG, L. 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 p. 427–432.

ZHAO, Shan; HUANG, Guohe; MU, Sen; AN, Chunjiang; CHEN, Xiujuan. Immobilization of phenanthrene onto gemini surfactant modified sepiolite at solid/aqueous interface: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 598, p. 619–627, 2017. ISSN: 18791026. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.04.120. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.120>.

ZHAO, Yun; LI, Feng; ZHANG, Rui; EVANS, David G.; DUAN, Xue. 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. ISSN: 08974756. DOI: 10.1021/cm020370h.

ZHI, Ping Xu; GUO, Qing Lu. Hydrothermal synthesis of layered double hydroxides (LDHs)

from mixed MgO and Al₂O₃: LDH formation mechanism. **Chemistry of Materials**, [S. l.], v. 17, n. 5, p. 1055–1062, 2005. ISSN: 08974756. DOI: 10.1021/cm048085g.

ZOLGHARNEIN, Javad; BAGTASH, Maryam; SHARIATMANESH, Tahere. Simultaneous removal of binary mixture of Brilliant Green and Crystal Violet using derivative spectrophotometric determination, multivariate optimization and adsorption characterization of dyes on surfactant modified nano- γ -alumina. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S. l.], v. 137, p. 1016–1028, 2015. ISSN: 13861425. DOI: 10.1016/j.saa.2014.08.115.

ZÜMREOGLU-KARAN, Birgül; AY, Ahmet Nedim. Layered double hydroxides - Multifunctional nanomaterials. **Chemical Papers**, [S. l.], v. 66, n. 1, p. 1–10, 2012. ISSN: 03666352. DOI: 10.2478/s11696-011-0100-8.