



CINÉTICA DE SECAGEM E ENERGIA DE ATIVAÇÃO DO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR MgAl-CO₃

LUIZ D. SILVA NETO^{1*}, LUCAS MEILI², JOSÉ T. FREIRE¹

¹Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química

²Universidade Federal de Alagoas, Centro de Tecnologia

*e-mail: ld_net@hotmail.com

RESUMO - Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) representam uma classe de materiais inorgânicos com composição química e estruturas variáveis. Dispõem de uma grande versatilidade estrutural, química, eletrônica, iônica, óptica e magnética, apresentando uma ampla variedade de aplicações. Vários artigos de revisão dedicados a esse material vêm sendo publicados, destacando a coprecipitação como o método de síntese mais convencional. No entanto, na maioria das vezes, o parâmetro de secagem foi negligenciado. Esse trabalho teve como objetivo avaliar a influência do processo de secagem na síntese do MgAl-CO₃/HDL. A síntese do HDL foi realizada segundo o método de coprecipitação, mantendo uma proporção 2:1 Mg/Al. Um estudo sobre a cinética de secagem foi realizado nas temperaturas de 75, 90 e 105°C. Foi observado um transporte de massa predominantemente convectivo, com uma redução do tempo total de secagem em aproximadamente 50% com a adição do ar de secagem. Os valores máximo e mínimo encontrados para a difusividade foi $1,28 \times 10^{-09}$ e $3,40 \times 10^{-10}$ m²/s para as temperaturas de 105°C com convecção e 75°C sem convecção, respectivamente. As médias para os valores de energia de ativação foram 25,290 kJ/mol e 13,236 kJ/mol para os experimentos sem e com convecção forçada respectivamente.

INTRODUÇÃO

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) representam uma classe de materiais inorgânicos com composição química e estruturas variáveis (Lafi *et al.*, 2016). São estruturalmente representados por duas lamelas carregadas positivamente sendo estabilizadas pela presença de ânions interlamelares. Apresentando uma estrutura cristalina, com variação na razão dos cátions e na espécie dos próprios cátions e dos ânions, os hidróxidos duplos lamelares são representados, de uma forma geral, pela fórmula $[M_{1-x}^{II} \cdot M_x^{III} (OH)_2]^x \cdot [A_{x/n}^{n-} \cdot zH_2O]^{x-}$, onde M^{II} representa o cátion metálico divalente; M^{III} representa o cátion metálico trivalente; A^{n-} representa um ânion intercalado n -valente; z representa o número de moles de água; x representa a razão $M^{III} / (M^{III} + M^{II})$.

Os HDLs apresentam características como alta porosidade, considerável área superficial e capacidade de troca iônica (Lafi *et al.*, 2016). Começaram a ser sintetizados por Feitknecht, em 1933, através da precipitação controlada de soluções aquosas de cátions metálicos com um base (Reichle, 1985). A síntese permite um controle preciso da composição e estrutura, tornando esse material importante para diversas aplicações e estudos, como na catálise (Brito *et al.*, 2009; Shumaker *et al.*, 2008; 2007), tratamento de solos (Olanrewaju *et al.*, 2000; Castro *et al.*, 2020), separação e captura de CO₂ (Zhang *et al.*, 2020; Manohara, 2014), adsorção (Cai *et al.*, 2018; Santos *et al.*, 2021; Meili *et al.*, 2019), etc.

Várias combinações de HDLs passaram a ser sintetizados em escala laboratorial, piloto e industrial. Nesse sentido, vários outros métodos de síntese foram criados ou adaptados (Szabados *et al.*, 2020; Joy *et al.*, 2017; Chen *et*

al., 2016; Chilukoti e Thangavel; 2019; Jia *et al.*, 2019). No entanto, a etapa de secagem necessária aos processos de síntese vem recebendo pouca atenção. Esta etapa tem influência direta no mecanismo de degradação da estrutura porosa dos coloides, na aglomeração das partículas e na evaporação dos solventes.

A secagem é uma operação que possui grande importância em diferentes transformações industriais e na conservação de produtos agrícolas e de alimentos. É um processo complexo que envolve a remoção de um solvente, geralmente água, de um sólido ou semissólido para uma fase insaturada por transferência simultânea de calor e massa. Essa remoção é acompanhada por mudanças físicas e estruturais, encolhimento e colapso interno, as quais variam de acordo com as condições de secagem e tipo de secador (Keey, 1972; Wang *et al.*, 2005). Diversos fatores controlam as taxas de transferência de calor e massa. Para compreender como ocorrem as transferências simultâneas de calor e massa, o conhecimento das propriedades físicas, isoterms de equilíbrio e cinética de secagem são fundamentais no estudo do processo de secagem. A cinética de secagem permite que a taxa de secagem, tempo de secagem, consumo de energia, dentre outras coisas, possa ser calculados e determinados através das propriedades físico-químicas do material (Strumillo e Kudra, 1986).

Diante disso, sabendo que o processo de secagem tem fortes efeitos nas propriedades dos nanomateriais, incluindo tamanho e morfologia de partículas, estrutura porosa, área superficial específica etc., o propósito deste trabalho foi estudar a transferência simultânea de calor e massa na secagem dos hidróxidos duplos lamelares, obtenção da difusividade efetiva e da energia de ativação.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese do Material

A síntese dos HDLs foram realizadas de acordo com o método de co-precipitação descrito por Reichle (Reichle 1985). Uma solução de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ e $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ foi diluída em água deionizada. Adiciona-se a esta solução uma solução secundária de NaOH 50%

e Na_2CO_3 anidro, diluído em água deionizada. A reação foi realizada em agitador mecânico à temperatura ambiente. A suspensão resultante foi mantida sob agitação constante e temperatura durante 18 horas. Em seguida, a suspensão foi centrifugada, e os materiais lavados com água deionizada em temperatura ambiente até atingir o pH 10. A dispersão coloidal formada foi conduzida para a etapa de secagem.

Secagem

Os experimentos de secagem foram realizados em triplicata em uma estufa com convecção forçada (Tecnal, TE-394/1), onde as temperaturas de 75°C, 90°C e 105°C foram avaliadas. Os experimentos foram realizados sem e com presença de secagem com ar quente ($1,0 \pm 0,1$ m/s). Durante os experimentos de secagem, 10g de HDL foram espalhados uniformemente em uma placa de Petri (aproximadamente 0,002 m). As perdas de massa da amostra foram monitoradas periodicamente através de uma balança analítica externa, inicialmente de 5 em 5 minutos e posteriormente elevando o tempo para intervalos de 10, 15 e 30 minutos, respectivamente, de acordo com a perda 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°C para determinação da umidade de equilíbrio.

Cinética de Secagem

Os dados para obtenção da curva de cinética de secagem foram obtidos através da medição da massa em função do tempo, em cada uma das temperaturas determinadas. A razão de umidade adimensional (MR), obtida pela Equação 1, foi plotada em relação ao tempo de secagem, $MR = f(t)$:

$$MR = \frac{X(t) - X_e}{X_0 - X_e} \quad (1)$$

onde X é a umidade no tempo t , X_0 é a umidade inicial e X_e é a umidade de equilíbrio.

A taxa de secagem indica a quantidade de água removida por unidade de tempo. A taxa de secagem pode ser expressa como a variação da umidade em relação ao tempo (Equação 2):

$$N = \frac{X_{t+dt} - X_t}{dt} \quad (2)$$

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

As curvas de secagem foram ajustadas por regressão não linear e a obtenção dos parâmetros das equações foi realizada com o auxílio do software *Statistica*® 13.0 Statsoft Inc. A avaliação dos ajustes às equações matemáticas foi realizada com base no Coeficiente de Determinação (Equação 3), R^2 , Raiz do Erro Quadrático Médio (Equação 4), $REQM$, e Qui-quadrado (Equação 5), χ^2 (Nguyen *et al.*, 2019; Gómez-De La Cruz *et al.*, 2015).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (MR_{exp,i} - MR_{pre,i})^2}{\sum_{i=1}^N (MR_{exp,i} - MR_{pre,i})^2} \quad (3)$$

$$REQM = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (MR_{exp,i} - MR_{pre,i})^2} \quad (4)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (MR_{exp,i} - MR_{pre,i})^2}{N - z} \quad (5)$$

onde MR_{exp} é o valor da umidade adimensional experimental, MR_{pre} é o valor de umidade adimensional predito pelo modelo, $\overline{MR_{exp}}$ é o valor médio da umidade adimensional experimental, N é o número de experimentos e z é o número de constantes no modelo matemático.

Difusividade efetiva e energia de ativação

A determinação dos coeficientes de difusividade foi obtida usando a forma unidimensional da segunda lei de difusão de Fick (Equação 6). A solução unidimensional desta equação diferencial parcial (Equação 7) foi calculada por Crank (Crank, 1975), assumindo uma distribuição de umidade inicial uniforme, resistência de transferência de massa externa desprezível, espessura da amostra constante (sem encolhimento), difusividade constante e umidade de equilíbrio final próximo de zero (Gómez-De La Cruz *et al.*, 2015).

$$\frac{\partial X(z,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{eff} \frac{\partial X(z,t)}{\partial z} \right] \quad (6)$$

$$MR = \frac{\bar{X}(t) - X_{eq}}{X_i - X_{eq}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[- \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \pi^2 \frac{D_{eff} t}{L^2} \right] \quad (7)$$

em que MR é a umidade média 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 da partícula, a condição de contorno para $t > 0$ e $z = Z$ é aplicada. 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 (7). A solução da Equação 8 requer a estimativa de dois parâmetros (Bi_m e D_{eff}) e os autovalores (λ_n) são obtidos a partir da equação transcendental (Equação 9) (Meili *et al.*, 2020; Bains e Langrish, 2008).

$$RU = \frac{X(t) - X_e}{X_0 - X_e} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2Bi_m^2}{\lambda_n^2 (\lambda_n^2 + Bi_m^2 + Bi_m)} \exp \left[- \lambda_n^2 \frac{D_{eff} t}{L^2} \right] \quad (8)$$

$$Bi_m = \lambda_n \tan(\lambda_n) \quad (9)$$

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 (Strumillo e Kudra, 1986).

No processo de secagem, a energia de ativação representa a energia necessária para o 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 (Equação 10) (Younis *et al.*, 2018; Nguyen *et al.*, 2018; Gómez-De La Cruz *et al.*, 2015):

$$D_{eff} = D_0 \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right) \quad (10)$$

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

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Cinética de Secagem

Os resultados da cinética de secagem para os HDLs $MgAl-CO_3$ estão representados graficamente na Figura 1, onde tem-se a umidade adimensional do material em função do tempo. As curvas de cinética de secagem apresentaram reprodutibilidade para todas as condições estudadas.

Observa-se que a umidade adimensional diminuiu continuamente com o tempo e que o fornecimento de calor teve influência significativa na secagem do material. O tempo de secagem para que as amostras atingissem a umidade de equilíbrio para as temperaturas de 75°C, 90°C e 105°C foi de 150 min, 120 min e 80 min, respectivamente, para a secagem realizada sem convecção forçada. Em comparação, a temperatura de 105°C apresentou redução de 53,33% e 33,34% do tempo de secagem quando comparado as temperaturas de 75°C e 90°C, respectivamente. Este fenômeno é observado devido ao aumento de energia fornecida ao material, ocasionando uma maior agitação das moléculas de água no interior e na superfície do material, rompendo as ligações do tipo pontes de hidrogênio e de London da água contida na superfície e estrutura dos HDLs (Amani *et al.*, 2007; Aral e Bese, 2016). Assim como a temperatura, o aumento da velocidade do ar quente também exerceu influência no tempo de secagem. Com o aumento da velocidade do ar, há maior troca e maior fornecimento de energia. Com a convecção, o tempo de secagem para as temperaturas de 75°C e 90°C foi de 70 min, enquanto para a temperatura de 105°C foi de 50 min.

A Figura 1 apresenta a relação entre a umidade e a taxa de secagem para o HDL. A taxa apresenta maiores valores em maiores

temperaturas de secagem e decrescem com a diminuição de umidade. Essa variação, à temperatura constante, em relação à taxa de umidade adimensional pode ser explicada a partir das etapas de secagem. Na secagem de HDL é possível observar três diferentes etapas: secagem à taxa constante, primeira etapa de taxa decrescente e segunda etapa de taxa decrescente (Arjona *et al.*, 1999; Casanova-Peláez *et al.*, 2015). Inicialmente há um decaimento nas curvas provenientes do processo de evaporação devido à grande quantidade de água que se encontra no meio.

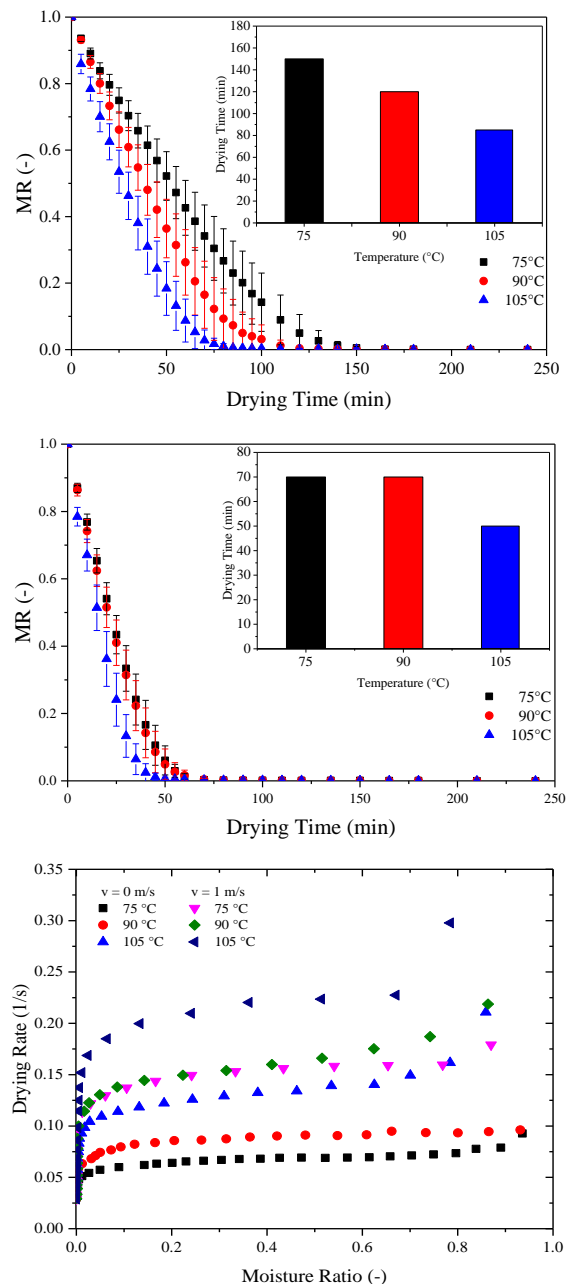


Figura 1: Umidade adimensional em função do tempo de secagem (a) sem convecção e (b) com convecção; e (c) a taxa de secagem em função da razão de umidade.

A secagem do HDL ocorre principalmente na etapa à taxa constante. O calor cedido pelo ar de secagem é utilizado para remoção da umidade e a taxa é independente do tempo e da espessura da suspensão, sendo a difusão responsável apenas por uma pequena fração do fluxo total (Strumillo e Kudra, 1986; Keey, 1972; Mujumdar, 2014). Convém ressaltar que, devido as características estruturais dos HDLs, uma elevada área de transferência de calor e massa pode ser obtida considerando um pequeno volume, pois esse material apresenta valores consideráveis de área superficial (Moriyama *et al.*, 2016; Meili *et al.*, 2019; Julklang *et al.*, 2017).

O escoamento desordenado do fluido nos poros do meio favorece uma elevada velocidade intersticial, aumentando o transporte de calor e massa através de um escoamento turbulento. Além disso, 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 a sua deformação estrutural, ocasionando grandes aglomerações (Strumillo e Kudra, 1986; Keey, 1972; Mujumdar, 2014).

Difusividade Efetiva

O coeficiente de difusão efetivo de umidade reflete a capacidade de 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 1 apresenta os valores estimados de difusividade efetiva obtidos através do modelo difusivo (Equação 7) para cada condição experimental.

Os valores máximo e mínimo encontrados para a difusividade foi $1,28 \times 10^{-09}$ e $3,40 \times 10^{-10}$ m²/s para as temperaturas de 105°C com convecção e 75°C sem convecção, 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 e Bese, 2016).

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. No Modelo Difusivo, utiliza-se uma solução analítica que considerava apenas a difusividade interna para estimativa de D_{eff} pelo ajuste da Equação 7 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. Dentre alguma das considerações, tem-se encolhimento desprezível e difusividade efetiva constante (Perazzini, 2014; Reyes *et al.*, 2002; Zogzas e Maroulis, 1996; Altino, 2019). 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 (Perazzini, 2014).

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 8) (Meili *et al.*, 2020; Bains e Langrish, 2008; Cranck, 1975).

A Tabela 2 apresenta os valores estimados de difusividade efetiva obtidos através do modelo difusivo para cada condição experimental. Utilizando o modelo difusivo com dois parâmetros mássicos, os valores de difusividade foram maiores, saindo de uma grandeza de 10^{-10} para 10^{-07} . Comparando as Tabelas 1 e 2, observa-se que o modelo difusivo com dois parâmetros apresenta maiores valores para R^2 e menores valores de $REQM$ e X^2 , quando comparado ao modelo difuso com apenas um parâmetro. Esses resultados, em conjunto com os dados da cinética e a taxa de secagem, corroboram que as condições externas de secagem influenciam no processo. É possível observar que os menores valores de Bi_m , quando as condições externas controlam o processo, forneceram melhor ajuste. Para valores de $Bi_m > 100$ na Tabela 2, quando as condições internas controlam o processo, é possível observar que os valores de D_{eff} tendem ao modelo difusivo com um parâmetro.

Tabela 1: Valores estimados para difusividade efetiva para o modelo difusivo na secagem em estufa.

Temperatura	Sem Convecção			Com Convecção		
	D_{eff} (m ² /s)	R^2	X^2	D_{eff} (m ² /s)	R^2	X^2
75°C	3,40 x 10 ⁻¹⁰	0,9020	0,0106	8,73 x 10 ⁻¹⁰	0,9341	0,0065
90°C	4,89 x 10 ⁻¹⁰	0,9125	0,0095	9,18 x 10 ⁻¹⁰	0,9405	0,0057
105°C	7,10 x 10 ⁻¹⁰	0,9346	0,0061	1,28 x 10 ⁻⁰⁹	0,9485	0,0042

Tabela 2 – Valores estimados para difusividade efetiva de acordo com o respectivo Bi_m na secagem em estufa.

Bi_m	Temperatura	D_{eff} (m ² /s)	R^2	X^2	D_{eff} (m ² /s)	R^2	X^2
0.01	75°C	1,16 x 10 ⁻⁰⁷	0.9709	0.0031	2,82x10 ⁻⁰⁷	0.9772	0.0023
	90°C	1,62 x 10 ⁻⁰⁷	0.9733	0.0029	2,94x10 ⁻⁰⁷	0,9802	0,0019
	105°C	2,24 x 10 ⁻⁰⁷	0.9760	0.0022	4,00x10 ⁻⁰⁷	0,9792	0,0017
0.1	75°C	1,19 x 10 ⁻⁰⁸	0.9708	0.0031	2,90x10 ⁻⁰⁸	0,9772	0,0023
	90°C	1,67 x 10 ⁻⁰⁸	0.9733	0.0029	3,03 x 10 ⁻⁰⁸	0,9802	0,0019
	105°C	2,31 x 10 ⁻⁰⁸	0.9760	0.0022	4,11 x 10 ⁻⁰⁸	0,9792	0,0017
1	75°C	1,54 x 10 ⁻⁰⁹	0.9696	0.0033	3,76 x 10 ⁻⁰⁹	0,9760	0,0024
	90°C	2,17 x 10 ⁻⁰⁹	0.9720	0.0030	3,92 x 10 ⁻⁰⁹	0,9790	0,0020
	105°C	3,00 x 10 ⁻⁰⁹	0.9751	0.0023	5,33 x 10 ⁻⁰⁹	0,9781	0,0018
100	75°C	3,55 x 10 ⁻¹⁰	0.9070	0.0100	9,07 x 10 ⁻¹⁰	0,9361	0,0063
	90°C	5,09 x 10 ⁻¹⁰	0.9162	0.0091	9,53 x 10 ⁻¹⁰	0,9426	0,0055
	105°C	7,36 x 10 ⁻¹⁰	0.9374	0.0059	1,33 x 10 ⁻⁰⁹	0,9499	0,0041
Inf	75°C	3,40 x 10 ⁻¹⁰	0.8982	0.0110	8,73 x 10 ⁻¹⁰	0,9307	0,0069
	90°C	4,89 x 10 ⁻¹⁰	0.9090	0.0099	9,17 x 10 ⁻¹⁰	0,9374	0,0060
	105°C	7,09 x 10 ⁻¹⁰	0.9319	0.0064	1,28 x 10 ⁻⁰⁹	0,9457	0,0044

De forma geral, entendendo este parâmetro como a facilidade com que a umidade existente no sólido é transferida para a corrente de ar, os resultados mostram que para temperaturas mais elevadas, maior é o coeficiente de difusão e a transferência da água do interior para a superfícies do HDL se dá de maneira mais rápida, aumentando a concentração de umidade nesta região (Gómez-De La Cruz *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2020; Minaei *et al.*, 2012).

Não há resultados na literatura sobre a difusividade efetiva para secagem de HDL. Para materiais agrícolas e alimentícios, o valor D_{eff} situa-se em um intervalo de grandeza de 10⁻¹¹ a 10⁻⁹ m²/s (Aghbashlo *et al.*, 2008; Nguyen *et al.*, 2019; Alara *et al.*, 2019; Younis *et al.*, 2018). Para materiais inorgânicos, como a alumina, valores de D_{eff} na grandeza de 10⁻⁸ a 10⁻⁶ m²/s foram encontrados (Perazzini *et al.*, 2017; Freire *et al.*, 2014). Observa-se que os valores encontrados nesse trabalho Bi_m

tendendo à zero encaixam-se nessa faixa de material inorgânico.

Energia de Ativação

A Tabela 3 apresenta os valores obtidos para energia de ativação e os coeficientes de valores de determinação.

Tabela 3: Energia de ativação para secagem em estufa (Ea = kJ/mol)

Modelo	Sem Convecção		Com Convecção	
	Ea	R^2	Ea	R^2
Difusivo	26.80	0.9991	13.92	0.8273
Bi_m 0,01	24.25	0.9999	12.58	0.8211
Bi_m 0,1	24.25	0.9999	12.57	0.8213
Bi_m 1	24.22	0.9999	12.55	0.8210
Bi_m 100	26.62	0.9991	13.87	0.8280
Bi_m Inf	26.79	0.9991	13.93	0.8273

Como pode ser observado na Tabela 3, os máximos valores encontrados de energia de ativação foram para os modelos que propõem que as condições internas controlam o processo

de secagem, 26,805 KJ/mol para o modelo difusivo e 26,794 KJ/mol para os Bi_m tendendo ao infinito. Os valores mínimos de energia de ativação foram 12,547 – 12,577 KJ/mol, encontrados para os menores valores de Bi_m onde as condições externas influenciam no processo.

Assim como para difusividade efetiva, não há resultados de 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 (Gómez-De La Cruz *et al.*, 2015; Aral e Bese; 2016; Nguyen *et al.*, 2019; Aghbashlo *et al.*, 2008), onde mais de 90% está na faixa de 14,42 e 43,26 KJ/mol (Tajudin *et al.*, 2019; Nguyen *et al.*, 2019). Devido as 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 ($Bi_m > 50$).

Os baixos valores de energia de ativação encontrados, principalmente com a presença da convecção, indicam que a difusão superficial das moléculas de líquido ao longo da superfície dos capilares é o mecanismo de transferência de massa limitante no processo de secagem. Isso implica que umidade é principalmente transportada ao longo das paredes dos capilares por meio de interações químicas e físicas com o sólido. Sendo o HDL um material inorgânico que não sofre alteração estrutural significativa a temperaturas menores que 180°C (Stanimirova *et al.*, 1999; Yang *et al.*, 2002; Silva Neto *et al.*, 2021), a difusão superficial das moléculas, estabelecida a partir de um gradiente de concentração, é esperado. Dessa forma, a água livre é basicamente removida na etapa de secagem à taxa constante e não há barreira significativa para o transporte por difusão ordinária através da partícula.

CONCLUSÕES

O conhecimento sobre o processo de secagem dos hidróxidos duplos lamelares é fundamental para a produção controlada do material. A taxa de secagem foi calculada e suas etapas analisadas. Valores de difusividade de umidade efetiva e energia de ativação foram

encontrados entre $1,28 \times 10^{-09}$ e $3,40 \times 10^{-10}$ m²/s e 12,55 e 26,80 kJ/mol, respectivamente. Os resultados desse trabalho podem servir de ponto de partida para outros estudos de secagem como: secagem por atomização, liofilização, secagem por micro-ondas, etc.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

REFERÊNCIAS

- AGHBASHLO, MORTAZA, KIANMEHR e SAMIMI-AKHIJAHANI. (2008), 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 49 (10): 2865–71.
- ALARA, O. R., ABDURAHMAN, N. H., e OLALERE, O. A. (2019), Mathematical Modelling and Morphological Properties of Thin Layer Oven Drying of Vernonia Amygdalina Leaves, Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences 18 (3): 309–15.
- ALTINO, H. O. N. (2019), Secagem Em Leito Fixo de Materiais Granulares Com Diferentes Esfericidades. PPGEQ/UFSCar – São Carlos – SP, p.73 (dissertação de mestrado).
- AMAMI, E., KHEZAMI, W., MEZRIGUI, BADWAIK, L. S., BEJAR, A. K., PEREZ, C. T. e KECHAOU, N. (2017), Effect of Ultrasound-Assisted Osmotic Dehydration Pretreatment on the Convective Drying of Strawberry, Ultrasonics Sonochemistry 36: 286–300.
- ARAL, S. e BEŞE, A. V. (2016), Convective Drying of Hawthorn Fruit (Crataegus Spp.): Effect of Experimental Parameters on Drying Kinetics, Color, Shrinkage, and Rehydration Capacity, Food Chemistry 210: 577–84.
- ARJONA, R., GARCÍA, A. e OLLERO, P. (1999), Drying of Alpeorujo, a Waste

- Product of the Olive Oil Mill Industry, *Journal of Food Engineering* 41 (3): 229–34.
- BAINI, R. e LANGRISH, T. A. G. (2008), An Assessment of the Mechanisms for Diffusion in the Drying of Bananas, *Journal of Food Engineering* 85 (2): 201–14.
- BRITO, A., BORGES, M. E., GARÍN, M. e HERNÁNDEZ, A. (2009), Biodiesel Production from Waste Oil Using Mg - Al Layered Double Hydroxide Catalysts, *Energy and Fuels* 23 (6): 2952–58.
- CAI, J., ZHAO, X., ZHANG, Y., ZHANG, Q. e PAN, B. (2018), Enhanced Fluoride Removal by La-Doped Li/Al Layered Double Hydroxides, *Journal of Colloid and Interface Science* 509: 353–59.
- CASANOVA-PELÁEZ, P. J., PALOMAR-CARNICERO, J. M., MANZANO-AGUGLIARO, F. e CRUZ-PERAGÓN, F. (2015), Olive Cake Improvement for Bioenergy: The Drying Kinetics, *International Journal of Green Energy* 12 (6): 559–69.
- CASTRO, G. F., MATTIELLO, E. M., FERREIRA, J. A., ZOTARELLI, L. e TRONTO, J. (2020), Synthesis, Characterization and Agronomic Use of Alginate Microspheres Containing Layered Double Hydroxides Intercalated with Borate. *New Journal of Chemistry* 44 (24): 10066–75.
- CHEN, H., PENG, Y. P., CHEN, K. F., LAI, C. H. e LIN, Y. C. (2016), Rapid Synthesis of Ti-MCM-41 by Microwave-Assisted Hydrothermal Method towards Photocatalytic Degradation of Oxytetracycline, *Journal of Environmental Sciences (China)* 44: 76–87.
- CHILUKOTI, S. e THANGAVEL, T. (2019), Enhanced Adsorption of Congo Red on Microwave Synthesized Layered Zn-Al Double Hydroxides and Its Adsorption Behaviour Using Mixture of Dyes from Aqueous Solution, *Inorganic Chemistry Communications* 100 (December 2018): 107–17.
- CRANK, J. (1975), *The Mathematics of Diffusion*. Edited by J Crank, 2nd ed. New York: Oxford University Press.
- FREIRE, J. T., FREIRE, F. B. e PERAZZINI, H. (2014), On the Influence of Particles Characteristics on Moisture Diffusivity during Drying of Granular Porous Media, *Advances in Chemical Engineering and Science* 04 (01): 7–16.
- GÓMEZ-DE LA CRUZ, F. J., CRUZ-PERAGÓN, F., CASANOVA-PELÁEZ, P. J. e PALOMAR-CARNICERO, J. M. (2015), A Vital Stage in the Large-Scale Production of Biofuels from Spent Coffee Grounds: The Drying Kinetics, *Fuel Processing Technology* 130 (C): 188–96.
- JIA, D., JIANG, D., ZHENG, Y., TAN, H., CAO, X., LIU, F., YUE, L., SUN, Y. e LIU, J. (2019), Electrochemical Synthesis of NiCo Layered Double Hydroxide Nanosheets Decorated on Moderately Oxidized Graphene Films for Energy Storage, *Nanoscale* 11 (6): 2812–22.
- JOY, M., IYENGAR, S. J., CHAKRABORTY, J. e GHOSH, S. (2017), Layered Double Hydroxide Using Hydrothermal Treatment: Morphology Evolution, Intercalation and Release Kinetics of Diclofenac Sodium, *Frontiers of Materials Science* 11 (4): 395–408.
- JULKLANG, W., WANGRIYA, A. e GOLMAN, B. (2017), Fabrication of Layered Double Hydroxide Microspheres by Spray Drying of Nanoparticles: Effects of Process Conditions, *Materials Letters* 209 (3): 429–32.
- KASHANINEJAD, M., MORTAZAVI, A., SAFEKORDI, A. e TABIL, L. G. (2007), Thin-Layer Drying Characteristics and Modeling of Pistachio Nuts, *Journal of Food Engineering* 78 (1): 98–108.
- KEEY, R. B. (1972), *Drying Principles and Practice*. Edited by P. V. Danckwerts. 1st ed. Vol. 1. New York: Pergamon Press.
- LAFI, R., CHARRADI, K., DJEBBI, M. A., AMARA, A. B. H. e HAFIANE, A. (2016), Adsorption Study of Congo Red Dye from Aqueous Solution to Mg-Al-Layered Double Hydroxide, *Advanced Powder Technology* 27 (1): 232–37.
- MANOHARA, G. V. (2014), Exfoliation of Layered Double Hydroxides (LDHs): A New Route to Mineralize Atmospheric CO₂, *RSC Advances* 4 (86): 46126–32.

- MEILI, L., LINS, P. V., ZANTA, C. L. P. S., SOLETTI, J. I., RIBEIRO, L. M. O., DORNELAS, C. B., SILVA, T. L. e VIEIRA, M. G. A. (2019), MgAl-LDH/Biochar Composites for Methylene Blue Removal by Adsorption, *Applied Clay Science* 168 (May 2018): 11–20.
- MEILI, L., PERAZZINI, H., FERREIRA, M. C. e FREIRE, J. T. (2020), 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 56 (5): 1659–72.
- MINAEI, S., MOTEVALI, A., NAJAFI, G. e SEYEDI, S. R. M. (2012), Influence of Drying Methods on Activation Energy, Effective Moisture Diffusion and Drying Rate of Pomegranate Arils (*Punica Granatum*), *Australian Journal of Crop Science* 6 (4): 584–91.
- MORIYAMA, S., SASAKI, K. e HIRAJIMA, T. (2016), Effect of Freeze Drying on Characteristics of Mg–Al Layered Double Hydroxides and Bimetallic Oxide Synthesis and Implications for Fluoride Sorption, *Applied Clay Science* 132–133: 460–67.
- MUJUMDAR, A. S. (2014), *Handbook of Industrial Drying*. Edited by Arun S. Mujumdar. Fourth Edi. CRC Press.
- NGUYEN, T. V. L., NGUYEN, M. D., NGUYEN, D. C., BACH, L. G. e LAM, T. D. (2019), Model for Thin Layer Drying of Lemongrass (*Cymbopogon Citratus*) by Hot Air, *Processes* 7 (1): 2–11.
- OLANREWAJU, J., NEWALKAR, B. L., MANCINO, C. e KOMARNENI, S. (2000), Simplified Synthesis of Nitrate Form of Layered Double Hydroxide, *Materials Letters* 45 (6): 307–10.
- PERAZZINI, H., (2014), *Secagem de Sólidos Porosos Granulares*, PPGEQ/UFSCar – São Carlos – SP, 170p. (tese de doutorado).
- PERAZZINI, H., FREIRE, F. B. e FREIRE, J. T. (2017), The Influence of Vibrational Acceleration on Drying Kinetics in Vibro-Fluidized Bed, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 118 (April): 124–30.
- REICHLER, W. T., (1985), Catalytic Reactions by Thermally Activated, Synthetic, Anionic Clay Minerals, *Journal of Catalysis* 94: 547–57.
- REYES, A., ALVAREZ, P. I. e MARQUARDT, F. H. (2002), Drying of Carrots in a Fluidized Bed. I. Effects of Drying Conditions and Modelling, *Drying Technology* 20 (7): 1463–83.
- SANTOS, G. E. S., LINS, P. V. S., OLIVEIRA, L. M., SILVA, E. O., ANASTOPOULOS, I., ERTO, A., GIANNAKOUDAKIS, D. A., ALMEIDA, A. R. F., DUARTE, J. L. S. e MEILI, L. (2021), Layered Double Hydroxides/Biochar Composites as Adsorbents for Water Remediation Applications: Recent Trends and Perspectives, *Journal of Cleaner Production* 284: 124755.
- SHUMAKER, J. L., CROFCHECK, C., TACKETT, S. A., SANTILLAN-JIMENEZ, E. e CROCKER, M. (2007), Biodiesel Production from Soybean Oil Using Calcined Li–Al Layered Double Hydroxide Catalysts, *Catalysis Letters* 115 (1–2): 56–61.
- SHUMAKER, J. L., CROFCHECK, C., TACKETT, S. A., SANTILLAN-JIMENEZ, E., MORGAN, T., JI, Y., CROCKER, M. e TOOPS, T. J. (2008), Biodiesel Synthesis Using Calcined Layered Double Hydroxide Catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 82 (1–2): 120–30.
- SILVA NETO, L. D., ANCHIETA, C. G., J. L. S., MEILI, L. e FREIRE, J. T. (2021), Effect of Drying on the Fabrication of MgAl Layered Double Hydroxides, *ACS Omega* 6 (33): 21819–29.
- STANIMIROVA, T., VERGILOV, I., KIROV, G. e PETROVA, P. (1999), Thermal Decomposition Products of Hydrotalcite-like Compounds: Low-Temperature Metaphases, *Journal of Materials Science* 34 (17): 4153–61.
- STRUMILLO, C. e KUDRA, T. (1986), *Drying: Principles, Applications and Design*. Edited by R. Hughes. 1st ed.

- Montreux: Gordon and Breach Science Publishers.
- SZABADOS, M., ÁDÁM, A. A., TRAJ, P., MURÁTH, S., BAÁN, K., BÉLTEKY, P., KÓNYA, Z., KUKOVECZ, A., SIPOS, P. e PÁLINKÓ, I. (2020), Mechanochemical and Wet Chemical Syntheses of CaIn -Layered Double Hydroxide and Its Performance in a Transesterification Reaction Compared to Those of Other $\text{Ca}_2\text{M(III)}$ Hydrocalumites (M: Al, Sc, V, Cr, Fe, Ga) and Mg(II)-, Ni(II)-, Co(II)- or Zn(II)-Based, *Journal of Catalysis* 391: 282–97.
- TAJUDIN, N. H. A., TASIRIN, S. M., ANG, W. L., MASLI IRWAN ROSLI, M. I. e LIM, L. C. (2019), Comparison of Drying Kinetics and Product Quality from Convective Heat Pump and Solar Drying of Roselle Calyx, *Food and Bioproducts Processing* 118: 40–49.
- WANG, B., ZHANG, W., ZHANG, W., MUJUMDAR, A. S. e HUANG, L. (2005), Progress in Drying Technology for Nanomaterials, *Drying Technology* 23 (1–2): 7–32.
- WANG, H., LIU, Z. L., VIDYARTHI, S. K., WANG, Q. H., GAO, L., LI, B. R., WEI, Q., LIU, Y. H. e XIAO, H. W. (2020), Effects of Different Drying Methods on Drying Kinetics, Physicochemical Properties, Microstructure, and Energy Consumption of Potato (*Solanum Tuberosum* L.) Cubes, *Drying Technology* 39 (3): 418–31.
- YANG, W., KIM, Y., LIU, P. K. T., SAHIMI, M. e TSOTSIS, T. T. (2002), A Study by in Situ Techniques of the Thermal Evolution of the Structure of a Mg-Al- CO_3 Layered Double Hydroxide, *Chemical Engineering Science* 57 (15): 2945–53.
- YOUNIS, M., ABDELKARIM, D. e EL-ABDEIN, A. Z. (2018), Kinetics and Mathematical Modeling of Infrared Thin-Layer Drying of Garlic Slices, *Saudi Journal of Biological Sciences* 25 (2): 332–38.
- ZHANG, L., MENG, Y., PAN, G. e XIA, S. (2020), Experimental and Theoretical Investigations into the Performance and Mechanism of CO_2 Capture by 3D and 2D ZnAl Layered Double Hydroxides, *Inorganic Chemistry* 59 (23): 17722–31.
- ZOGZAS, N. P. e MAROULIS, Z. B. (1996), Effective Moisture Diffusivity Estimation from Drying Data. A Comparison between Various Methods of Analysis, *Drying Technology* 14 (7–8): 1543–73.