



INVESTIGAÇÃO PRELIMINAR DA SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO DE 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 - O Hidróxido Duplo Lamelar (HDL) é um material sintético nanoestruturado em duas dimensões que apresenta camadas carregadas positivamente com ânions intercalados para balanceamento de carga e estrutural. Sendo reconhecido como material promissor para diversas aplicações, é essencial uma exploração completa das suas possíveis propriedades atrativas e de seu processo de síntese. Sendo a etapa de secagem negligenciada nos recentes estudos, esse trabalho teve como objetivo avaliar a influência da secagem por atomização na obtenção do MgAl-CO₃/HDL. A síntese do HDL foi realizada segundo o método de coprecipitação, mantendo uma proporção 2:1 Mg/Al. Os resultados demonstram que há variação nos parâmetros de secagem produziu HDLs com diferenças estruturais. As imagens de microscopia eletrônica de varredura confirmam a produção de microesferas de HDL, apresentando forma esférica e superfície lisa sem rachaduras. Os espectros de infravermelho obtidos apresentaram o conjunto de bandas característicos do material do tipo hidrotalcita.

INTRODUÇÃO

Os HDLs são materiais amplamente utilizados. Sua estrutura lamelar, porosidade, área superficial e alta capacidade de troca iônica desperta grande interesse e, por isso, são estudados nas áreas de catálise, ciência biomédica, tecnologia de separação e fotoquímica, como aditivo de polímeros, imobilização de enzimas, dentre outras (Yan *et al.* 2015; Abdellaoui *et al.* 2017; Meili *et al.* 2019; Zubair *et al.* 2017). A síntese do HDL pode ser realizada de forma direta (coprecipitação, sal-óxido, hidrotérmica e hidrólise induzida) e indireta (troca iônica e regeneração do precursor). Para obter-se materiais lamelares mais puros e cristalinos, o método de síntese e as condições operacionais impactam diretamente na característica do produto. Dentre os métodos de síntese o por coprecipitação é o mais utilizado e baseia-se na adição de uma solução contendo os cátions metálicos divalente e trivalentes em uma

solução de hidróxido com o ânion a ser intercalado (Crepalde e Valim, 1998; Silva Neto *et al.*, 2021). Neste método uma das etapas de grande importância é a secagem do coloide formado. Esta etapa tem influência direta no mecanismo de degradação da estrutura porosa, na aglomeração das partículas e evaporação dos solventes (Mujumdar, 2014; Wang *et al.*, 2002). Desta forma, a secagem de nanomateriais lamelares é complexa e este mecanismo está intimamente ligado ao arranjo estrutural do material (Wang *et al.*, 2002).

A escolha do método adequado de secagem baseia-se em estudos laboratoriais e das características da matéria-prima e produto obtido. Para realizar tal escolha, tratando-se de materiais biológico ou não, é necessário levar em consideração os mecanismos de mudanças estruturais, encolhimento do material e degradação térmica. Os mecanismos de transferência podem variar durante o processo de secagem, devido a variação da estrutura física, temperatura e umidade no material

(Clemente *et al.* 2007; Krokida e Marinou-Kouris 2003).

A secagem em estufa é bastante utilizada em escala laboratorial e apresenta diversas limitações de processo como a necessidade de muito tempo para a obtenção do material seco bem como nanomateriais aglomerados. Entretanto, sua simplicidade de operação e baixo custo justificam seu estudo (Luan *et al.*, 1998; Wang *et al.*, 2002).

A secagem por *spray drying* é um método que se inicia atomizando/pulverizando um fluido em gotículas, seguido por um processo de secagem, resultando em partículas sólidas. Sua eficácia está baseada no princípio do aumento da área de contato entre o material a ser seco 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, obtenção de produtos nas formas de pós, grânulos ou aglomerados, dependendo dos parâmetros de secagem, das propriedades físicas e químicas da alimentação, do projeto do secador e das propriedades finais do pó desejadas (Michael, 1993; Filková e Mujumdar 1995). Apesar de o *spray drying* se mostrar um processo relativamente simples, os estudos sobre ele são bem complexos. Vários fatores podem afetar a qualidade do produto, desde o tipo do atomizador ao tipo corrente de ar, além das próprias características da matéria-prima. As principais variáveis de operação da câmara de secagem são a vazão, temperatura e umidade do ar de secagem, e forma de escoamento entre o gás de secagem e materiais atomizados (concorrente, contracorrente ou escoamento misto).

O *spray drying* é um dos principais processos de secagem para nanomateriais por rota úmida, vários trabalhos veem sendo publicados referente a esse processo de secagem. Entretanto, poucos estudos com a utilização dele para HDL foram publicados e formação de microesferas de HDL macroporosa podem levar a um desempenho aprimorado desses materiais, em virtude de apresentarem uma via de difusão/adsorção acessível no domínio macroporoso (Julklang *et al.*, 2017; Shi *et al.* 2015; Wang *et al.* 2008).

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese do Material

As sínteses dos hidróxidos duplos lamelares foram realizadas de acordo com o método de co-precipitação descrito por Reichle (REICHLÉ, 1985). Uma solução de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$, >99%) e $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$, >99%) foi diluída em água deionizada. Adiciona-se a esta solução uma solução secundária de NaOH 50% (NaOH, >97%) e Na_2CO_3 (Na_2CO_3 , >99.5%) anidro, diluído em água deionizada. A reação foi realizada em agitador mecânico à temperatura ambiente. A suspensão resultante foi mantida sob agitação constante (140 rpm) e temperatura ambiente durante 18 horas. Em seguida, a suspensão foi centrifugada e os materiais lavados com água deionizada em temperatura ambiente até atingir o pH 10. O material em suspensão foi conduzido para a etapa de secagem.

Unidade Experimental

A unidade experimental empregada na secagem por pulverização é um *spray dryer* de escala laboratorial da empresa Buchi (Mini Spray Dryer B-190). As especificações técnicas do equipamento encontram-se na Tabela 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.

Processo de Secagem

Neste estudo, explorou-se os efeitos da vazão de escoamento de ar de secagem, temperatura do ar de secagem, concentração da pasta e vazão de alimentação da pasta. A escolha dos parâmetros de secagem estudados foi devida as limitações do secador (modelo Mini Spray Dryer Büchi 190). O ar comprimido para a vazão de pulverização e a vazão do ar de secagem foram mantidos constantes em 4 bar e 45 m³/h, respectivamente. A Tabela 2 apresenta as condições experimentais que foram adotados nesse trabalho. Para alcançar os valores dos níveis do fator Concentração, as diluições foram realizadas com água deionizada e mantidas sob agitação, através de um agitador magnético, até o final do processo.

Tabela 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 (máximo)
Dimensões	50 x 60 x 100 cm
Peso	48 kg
Volume	0.8 m ³ (aproximadamente)

Tabela 2: Condições experimentais de secagem.

Ensaio	Temperatura (°C)	Alimentação (mL/min)	Concentração (%)	Ar de secagem (NL/h)
1	160	5	2	400
2	180	10	3	600
3	200	15	4	800

Caracterização do Material

As análises por difração de raios x foram realizadas em um difratômetro Rigaku Multiflex, pelo método do pó, com incidência de radiação CuK_α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$; 40kV-15mA), 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. Essas análises objetivaram a identificação e determinação das fases cristalinas, bem como as propriedades estruturais dos materiais. A partir dos difratogramas obtidos, foi possível a identificação estrutural, bem como a determinação dos espaçamentos basais, grau de cristalinidade, parâmetros de rede e tamanho dos cristalitos. As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento Simultaneous DTA-TG Apparatus, modelo ATG-DTG 60 H, da Shimadzu. Após o processo de secagem, aproximadamente 15mg de HDL foi utilizado para quantificar a perda de massa do material com aquecimento. O material foi submetido a um fluxo de 50mL/minuto de ar sintético, com rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ até 1000°C . As análises de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) foram realizadas através do espectrofotômetro Shimadzu IRPrestige-21, na

região de infravermelho médio na faixa de $4000-400 \text{ cm}^{-1}$, pelo método de ATR com pastilhas de KBr. As análises de MEV foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura SHIMADZU, modelo SSX-550 SUPERSACAN, com tensão de aceleração de 20kV, metalização durante 6 minutos com alvo de ouro em corrente de 10 mA.

O espaçamento basal foi calculado de acordo com Pérez-Ramírez *et al.* (2001). Quando um feixe de raios x, com comprimento de onda determinado, incide sobre um material sólido, os elétrons do átomo, que apresentam o mesmo ângulo do feixe, irão absorver os fótons associados à radiação e, posteriormente, emitirão esses fótons absorvidos. A intensidade da difração do feixe de radiação, proveniente da radiação do plano cristalográfico, dependerá da densidade de elétrons no plano atingido. Desta forma, durante a análise, a intensidade dos feixes difratados são mapeados e possibilitam a construção de um difratograma. O fenômeno satisfaz e pode ser representado pela equação de Bragg (Equação 1):

$$n_r \lambda = 2d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta \quad (1)$$

onde n_r é a ordem de reflexão do pico, λ é o comprimento de onda do raio X utilizado na análise, d é o espaçamento basal para o pico correspondentes às posições cristalográficas

dos Índices de Miller (hkl) e θ é o ângulo de Bragg determinado através do pico da amostra.

Os dados referentes ao tamanho das partículas dos compostos de HDLs produzidos foram determinados através dos métodos de Scherrer, Williamson-Hall e Halder-Wagner. A equação de Scherrer está representada pela Equação 2 (Kibasomba *et al.*, 2018; Motevalizadeh *et al.*, 2014). O modelo de Williamson-Hall (Equação 3) 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 4), e o alargamento da deformação, β_e (Equação 5). O método de Halder-Wagner (Equação 7) é utilizado para determinar o tamanho do cristalito quando a anisotropia de deformação for baixa.

$$D_s = \frac{K\lambda}{\beta_L \cos\theta} \quad (2)$$

$$\beta_{tot} \cos\theta = \varepsilon_{WH} \sin\theta + \frac{K\lambda}{D_{WH}} \quad (3)$$

$$\beta_L = \frac{K\lambda}{D_s \cos\theta} \quad (4)$$

$$\beta_e = C_p \varepsilon \tan\theta \quad (5)$$

$$\beta_{tot} = \beta_L + \beta_e \quad (6)$$

$$\left(\frac{\beta_{tot} \cos\theta}{\sin\theta}\right)^2 = \frac{K\lambda}{D_{HW}} x \frac{\beta_{tot} \cos\theta}{\sin^2\theta} + 16\varepsilon_{HW}^2 \quad (7)$$

onde D_s é o tamanho da partícula de Scherrer em nanômetros, K é o fator de forma (aproximado para uma esfera, $K = 0,91$), λ 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. Onde 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.

RESULTADOS

Difração de Raios-X

Para os HDLs produzidos foram realizadas análises por DRX para todas as condições de temperatura de secagem. Um padrão típico de DRX para HDL é mostrado na Figura 1. Picos característicos dos materiais do tipo hidrotalcita com reflexões simétricas para os planos (003), (006), (009), (110) e (113), e reflexões assimétricas para os planos não-basais (012), (015) e (018), comprovando a síntese do material. Entretanto, observa-se que o processo de secagem influenciou na intensidade dos picos, proporcionando baixa fase cristalina com muitos defeitos de empilhamento. Os picos convencionais de MgAl-HDL encontrados na secagem em estufa são, geralmente, picos de difração nítidos e simétricos que ilustram uma estrutura bem ordenada (alta cristalinidade). Os planos basais (00l) indicam o grau de crescimento dos cristais, enquanto os não-basais (0kl) sugerem falhas no empilhamento da estrutura (Radha *et al.*, 2007). Os demais reflexos observados na Figura 1 são atribuídos ao cloreto de sódio. Devido a sua característica iônica, o cloreto frequentemente apresenta resíduos na estrutura final do material (El Hassani *et al.*, 2019; Meili *et al.*, 2018; Theiss *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2013).

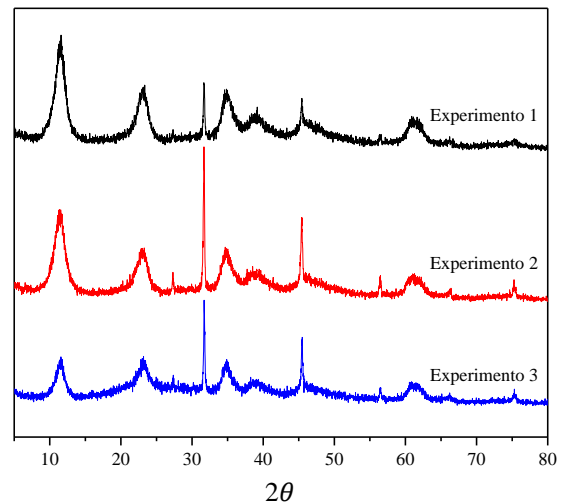


Figura 1: Difratoograma dos experimentos obtidos na secagem por atomização.

Os resultados de espaçamento basal e tamanho médio de cristalitos estão dispostos na Tabela 1. Os resultados demonstram que há variação nos parâmetros de secagem produziu HDLs com diferenças estruturais.

Tabela 3: Valores de espaçamentos basais (em Å) e tamanho médio dos cristalitos (em nm) obtidos através da Difração de Raios-X.

Exp.	Scherrer	W-H	H-W	Basal
1	12,065	4,052	4,566	7,716
2	16,158	3,799	5,371	7,734
3	15,025	4,172	4,704	7,784

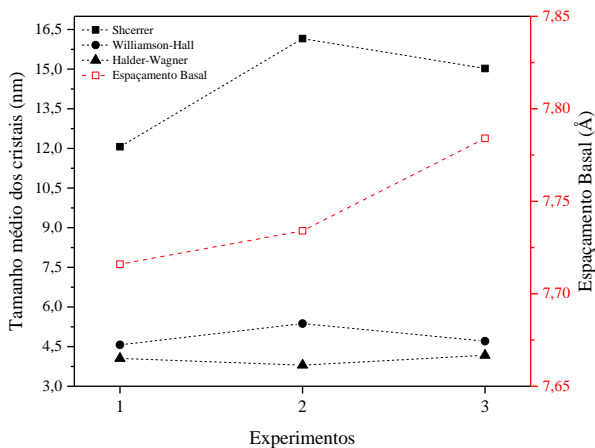


Figura 2: Efeito das condições de secagem por atomização no espaçamento basal e no tamanho médio dos cristalitos.

Através da intensidade e largura dos picos dos picos (003), (006), (012), (015) e (018), proveniente da estrutura lamelar do HDL, e dos picos $2\theta = 31,79^\circ$ e $2\theta = 45,60^\circ$, resultante da impureza proveniente do cloreto de sódio, foi determinado o tamanho médio dos cristalitos de HDL. Os resultados foram calculados utilizando as Equações 14, 18 e 19 provenientes do método de Scherrer, Williamson-Hall e Halder-Wagner, respectivamente. Observa-se na Tabela 3 e Figura 1 que, apesar da diferença do tamanho entre os cristalitos, o comportamento de crescimento não se apresenta linear. Desta forma, o aumento de todos os parâmetros de secagem apresentou variação no tamanho médio dos cristalitos, entretanto o resultado foi inconclusivo.

O espaçamento basal apresentou aumento com os aumentos dos parâmetros de secagem, diferentemente do que ocorre nos trabalhos em secagem em estufa quando há o aumento de temperatura de secagem. Yang *et al.* (2002) apresentam a evolução termal da estrutural do $MgAl-CO_3/HDL$ no processo de calcinação, onde há uma diminuição no espaçamento basal e no parâmetro c quando o material sai da

temperatura de $70^\circ C$ e chega à $190^\circ C$. Silva Neto *et al.* (2021) apresentam a diminuição do espaçamento basal com o aumento da temperatura de secagem de $75^\circ C$ para $105^\circ C$, apresentando uma diminuição do espaçamento devido da remoção da água interlamelar proveniente do aumento da temperatura de secagem. Diante disso, é possível que os um dos outros parâmetros de secagem tenha maior influência no espaçamento basal do que a temperatura e um estudo isolado desses parâmetros se faz necessário.

A Figura 2 apresenta as imagens obtidas através da microscopia eletrônica de varredura para os diferentes ensaios, mostrando a morfologia dos materiais obtidos. As imagens confirmam a produção de microesferas de HDL sem o uso de qualquer aglutinante em todas as condições experimentais avaliadas. Os materiais apresentaram forma esférica, com superfície lisa sem rachaduras ou furos.

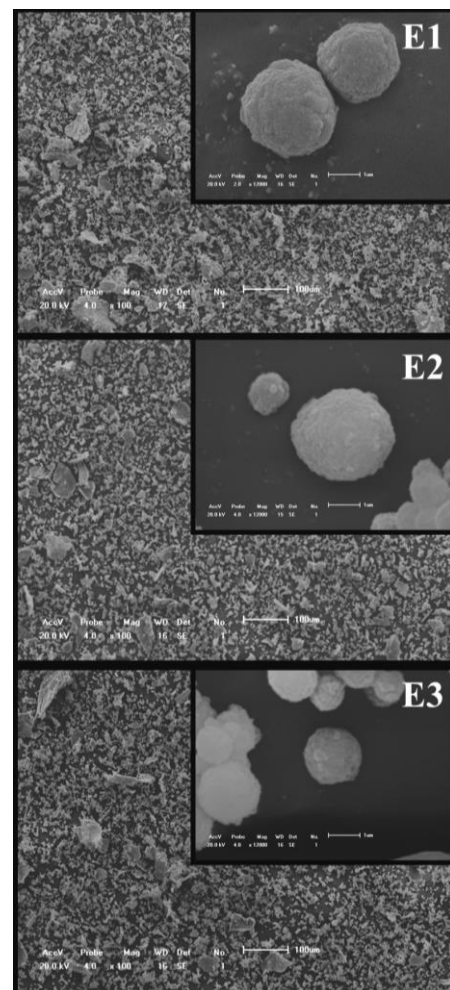


Figura 3: Imagens representativas da microscopia eletrônica de varredura dos HDLs atomizados obtidos com as diferentes condições de secagem.

Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros obtidos apresentaram o conjunto de bandas característicos do material do tipo hidrotalcita, apresentando variação na transmitância. O espectro obtido através MgAl-CO₃/HDL seco por atomização está representado na Figura 4. As bandas de vibrações verificadas em torno de 3490 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 3030 cm⁻¹ está relacionada à ligação de hidrogênio de H₂O a íons CO₃²⁻ no espaço interlamelar. A banda de 1640 cm⁻¹ é principalmente devida à flexão de H-O-H de água fisicamente adsorvida (Pérez-Ramírez *et al.*, 2001).

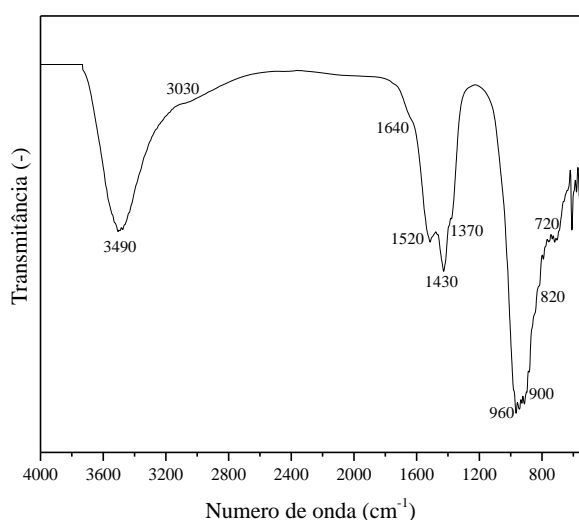


Figura 4: Espectro da região de infravermelho do hidróxido duplo lamelar.

Os espectros indicam que há formação de bandas de carbonato bidentando em ponte em 1360 cm⁻¹. A interação do CO₂ com OH pode levar à formação de bicarbonato ou formato. Rege e Yang (2001) observaram, durante a adsorção de CO₂ em γ -alumina, as bandas 3605, 1640, 1480 e 1235 cm⁻¹ atribuídas ao bicarbonato. Entretanto, é esperado que as bandas em 1597 e 1377 cm⁻¹ sejam observadas quando há a presença de bicarbonato (MOURID *et al.*, 2019; PÉREZ-RAMÍREZ *et al.*, 2001). De acordo com alguns autores, bandas em torno de 1440 cm⁻¹ também são atribuídas às vibrações dos grupos CO₃²⁻, sugerindo uma simetria mais baixa de grupos carbonatos, característica dos íons (CO₃²⁻) livres, relativamente não distorcidos e

possivelmente presentes na superfície (KOUVA *et al.*, 2014, 2015; MARKOV *et al.*, 1990; STEVENS JR; SIRIWARDANE; LOGAN, 2008; VIEIRA *et al.*, 2014). A alta intensidade na banda vibracional em 1360 cm⁻¹ sugere a presença de uma quantidade alta de carbonato de baixa simetria no espaço interlamelar (PÉREZ-RAMÍREZ *et al.*, 2001). As bandas entre 400 e 800 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. A banda em torno de 970 cm⁻¹ pode ser derivada da deformação das ligações metal-OH separada das camadas octaédricas (Pérez-Ramírez *et al.*, 2001).

Análise Térmica

Analisando as curvas de análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTG) foi possível identificar as faixas de decomposição, perda de massa e transições de temperatura nos materiais produzidos. Todas as amostras de MgAl-CO₃ HDL mostraram a perda de massa total na faixa de 42 – 47%. A curva DTA apresentou dois grandes e principais picos endotérmicos. O primeiro pico presente até entorno de 220°C, com perda de peso de aproximadamente 18%, é devido à desidratação da água adsorvida e interlamelar. O segundo pico amplo, presente entre 200°C até aproximadamente 475°C, com perda de massa de aproximadamente 27%, é devido ao processo de descarbonatação e desidroxilação. A perda de massa nesses dois últimos processos é geralmente registrada como um único efeito, embora a curva derivada (DTG) seja assimétrica, sugerindo dois processos consecutivos; características semelhantes podem ser observadas nos traços do DTA (Miyata, 1980; Rives, 2001).

As regiões de decomposição podem variar de acordo com a natureza dos cátions e sua proporção, com o ânion interlamelar e a cristalinidade do material. A Figura 5 mostra os resultados correspondentes da análise TG/DTG da amostra de MgAl-CO₃/HDL em função das temperaturas em uma atmosfera de gás inerte

(Braterman *et al.*, 2004; Labajos *et al.*, 1992; Miyata, 1980; Rey *et al.*, 1992).

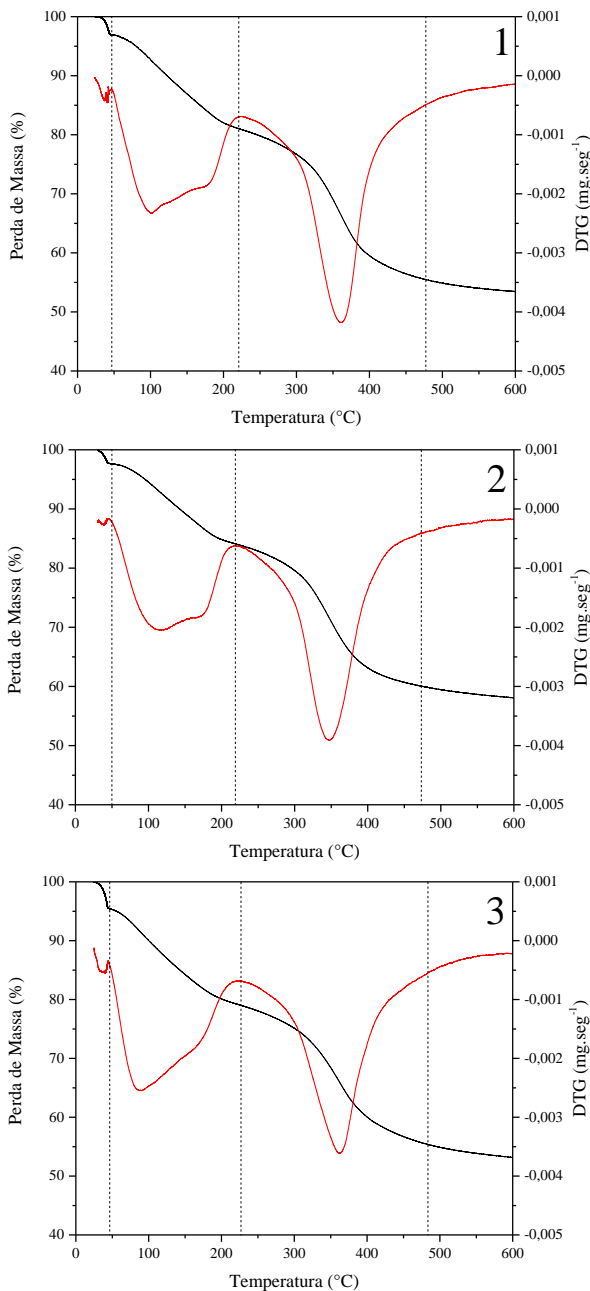


Figura 5: Perda de massa e DTG em função da temperatura.

CONCLUSÃO

Os hidróxidos duplos lamelares de $MgAl-CO_3$ foram obtidas através do processo de secagem por atomização. O formato esférico para os HDLs foi obtido em todas as condições estudadas, sem a necessidade de adição de algum dispersante ou aglutinante. Entretanto, através desse estudo não foi possível observar uma tendência para o crescimento do material, o aumento direto em todos os parâmetros confunde os efeitos dos mesmos e um estudo

isolado desses parâmetros se faz necessário. Diante desses resultados, trabalhos futuros envolverá o estudo isolado dos parâmetros, visando obtenção de conhecimento sobre a morfologia do material final e do processo de secagem em si.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

- ABDELLAOUI, K., PAVLOVIC, I., BOUHENT, M., A. BENHAMOU, A. e BARRIGA, C. (2017), A Comparative Study of the Amaranth Azo Dye Adsorption/Desorption from Aqueous Solutions by Layered Double Hydroxides, *Applied Clay Science* 143: 142–50.
- BRATERMAN, P. S., XU, Z. P. e YARBERRY, F. (2004), *Layered Double Hydroxides (LDHs), in Handbook of Layered Materials*. Edited by Scott M. Auerbach, Kathlenn A. Carrado e Prabir K. Dutta, 1st ed. Nova York: CRC Press.
- CLEMENTE, G., BON, J., GARCÍA-PÉREZ, J. V. e MULET, A. (2007), Natural Convection Drying at Low Temperatures of Previously Frozen Salted Meat, *Drying Technology* 25 (11): 1885–91.
- CREPALDI, E. L. e VALIM, J. B. (1998), Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações, *Química Nova* 21 (3): 300–311.
- EL HASSANI, K., JABKHIRO, H., KALNINA, D., BEAKOU, B. H. e ANOUAR, A. (2019), Effect of Drying Step on Layered Double Hydroxides Properties: Application in Reactive Dye Intercalation, *Applied Clay Science* 182 (June): 105246.
- FILKOVÁ, I. e MUJUMDAR A. S. (1995), *Industrial Spray Drying Systems, in Handbook of Industrial Drying*. Edited by Mujumdar, A. S, 2.ed, 263–308. USA: Marcel Dekker.

- 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.
- KIBASOMBA, P. M., DHLAMINI, S., MAAZA, M., LIU, C. P., RASHAD, M. M., RAYAN, D. A. e MWAKIKUNGA, B. W. (2018), Strain and Grain Size of TiO₂ Nanoparticles from TEM, Raman Spectroscopy and XRD: The Revisiting of the Williamson-Hall Plot Method, *Results in Physics* 9: 628–35.
- KOUVA, S., ANDERSIN, J., HONKALA, K., LEHTONEN, J., LEFFERTS, L. e KANERVO, J. (2014), Water and Carbon Oxides on Monoclinic Zirconia: Experimental and Computational Insights, *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (38): 20650–64.
- KOUVA, S., HONKALA, K., LEFFERTS, L., e KANERVO, J. (2015), Review: Monoclinic Zirconia, Its Surface Sites and Their Interaction with Carbon Monoxide, *Catalysis Science and Technology* 5 (7): 3473–90.
- KROKIDA, M. K. e D. MARINOS-KOURIS, D. (2003), Rehydration Kinetics of Dehydrated Products, *Journal of Food Engineering* 57 (1): 1–7.
- LABAJOS, F. M., RIVES, V., e ULIBARRI, M. A. (1992), Effect of Hydrothermal and Thermal Treatments on the Physicochemical Properties of Mg-Al Hydrotalcite-like Materials, *Journal of Materials Science* 27 (6): 1546–52.
- LUAN, W. L., GAO, L. e GUO, J. K. (1998), Study on Drying Stage of Nanoscale Powder Preparation, *Nanostructured Materials* 10 (7): 1119–25.
- LV, L., HE, J., WEI, M., D. G. EVANS, D. G. e DUAN, X. (2006), Uptake of Chloride Ion from Aqueous Solution by Calcined Layered Double Hydroxides: Equilibrium and Kinetic Studies, *Water Research* 40 (4): 735–43.
- MARKOV, L., BLASKOV, V., KLISSURSKI, D. e NIKOLOV, S. (1990), The Thermal Decomposition Mechanism of Iron (III) Hydroxide Carbonate to α -Fe₂O₃, *Journal of Materials Science* 25 (7): 3096–3100.
- 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.
- MICHAEL, J. K. (1993), Spray Drying and Spray Congealing of Pharmaceuticals, In *Encyclopedia of Pharmaceutical Technology*, 207–21. Marcel Dekker INC.
- MIYATA, S. (1980), Physico-Chemical Properties of Synthetic Hydrotalcites in Relation to Composition, *Clays and Clay Minerals* 28 (1): 50–56.
- MOTEVALIZADEH, L., HEIDARY, Z. e ABRISHAMI, M. E. (2014), Facile Template-Free Hydrothermal Synthesis and Microstrain Measurement of ZnO Nanorods, *Bulletin of Materials Science* 37 (3): 397–405.
- MOURID, E. H., LAKRAIMI, M., LHAJ, B., ELKHATTABI, E. H. e LEGROURI, A. (2019), Wastewater Treatment Test by Removal of the Sulfamethoxazole Antibiotic by a Calcined Layered Double Hydroxide, *Applied Clay Science* 168: 87–95.
- MUJUMDAR, A. S. (2014), *Handbook of Industrial Drying*. Edited by Arun S. Mujumdar. Fourth Edi. CRC Press.
- PÉREZ-RAMÍREZ, J., MUL, G., KAPTEIJN, F. e MOULIJN, J. A. (2001), A Spectroscopic Study of the Effect of the Trivalent Cation on the Thermal Decomposition Behaviour of Co-Based Hydrotalcites, *Journal of Materials Chemistry* 11 (10): 2529–36.
- RADHA, A. V., P. KAMATH, P. V. e SHIVAKUMARA, C. (2007), Conservation of Order, Disorder, and ‘Crystallinity’ during Anion-Exchange Reactions among Layered Double Hydroxides (LDHs) of Zn with Al, *Journal of Physical Chemistry B* 111 (13): 3411–18.
- REGE, S. U. e YANG, R. T. (2001), A Novel FTIR Method for Studying Mixed Gas Adsorption at Low Concentrations: H₂O

- and CO₂ on NaX Zeolite and γ -Alumina, *Chemical Engineering Science* 56 (12): 3781–96.
- REICHLER, W. T., (1985), Catalytic Reactions by Thermally Activated, Synthetic, Anionic Clay Minerals, *Journal of Catalysis* 94: 547–57.
- REY, F., FORNÉS, V. e ROJO, J. M. (1992), Thermal Decomposition of Hydrotalcites. An Infrared and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Study, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 88: 2233–38.
- RIVES, V. (2001), Study of Layered Double Hydroxides by Thermal Methods, in *Layered Double Hydroxides: Present and Future*. Edited by Vicente Rives, 1st ed., 127–52. Nova York: Nova Science Publishers.
- SHI, J. L., PENG, H. J., ZHU, L., ZHU, W. e ZHANG, Q. (2015), Template Growth of Porous Graphene Microspheres on Layered Double Oxide Catalysts and Their Applications in Lithium-Sulfur Batteries, *Carbon* 92: 96–105.
- 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.
- STEVENS JR, R. W., SIRIWARDANE, R. V. e LOGAN, J. (2008), In Situ Fourier Transform Infrared (FTIR) Investigation of CO₂ Adsorption onto Zeolite Materials, *Energy and Fuels* 22 (5): 3070–79.
- THEISS, F. L., AYOKO, G. A. e FROST, R. L. (2016), Iodide Removal Using LDH Technology, *Chemical Engineering Journal* 296: 300–309.
- VIEIRA, E. F. S., CESTARI, A. R., CHAGAS, R. A. e CORTES, G. K. R. (2014), Obtenção e Caracterização de Matriz Apropriada Para Sistemas de Liberação Prolongada-Estudos de Liberação Dos Herbicidas Atrazina e Diuron, *Quimica Nova* 37 (3): 398–403.
- WANG, B. H., YU, C. Y. e WANG, X. ZH. (2002), Supercritical Drying for Nanometer Porous Materials, in *Proceedings of the Eighth National Drying Symposium*, 22–31. Harbin.
- WANG, Y., ZHANG, T., XU, S., WANG, X., EVANS, D. G. e DUAN, X. (2008), Preparation of Layered-Double Hydroxide Microspheres by Spray Drying, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 47 (15): 5746–50.
- YAN, L. G., YANG, K., SHAN, R. R., YAN, T., WEI, J., YU, S. J., YU, H. Q. e DU, B. (2015), 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* 448: 508–16.
- 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-CO₃ Layered Double Hydroxide, *Chemical Engineering Science* 57 (15): 2945–53.
- ZHANG, M., GAO, B., YAO, Y. e INYANG, M. (2013), Phosphate Removal Ability of Biochar/MgAl-LDH Ultra-Fine Composites Prepared by Liquid-Phase Deposition, *Chemosphere* 92 (8): 1042–47.
- ZUBAIR, M., JARRAH, N., MANZAR, M. S., AL-HARTHI, M., DAUD, M., MU'AZU, N. D. e HALADU, S. A. (2017), Adsorption of Eriochrome Black T from Aqueous Phase on MgAl-, CoAl- and NiFe- Calcined Layered Double Hydroxides: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies, *Journal of Molecular Liquids* 230: 344–52.