11º SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL
02 A 04 DE OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS TEATRO DA PUCRS
TEMA meio ambiente, política & economia

REMOÇÃO DE DICLOFENACO DA ÁGUA POR ADSORÇÃO USANDO O SÓLIDO MGAL DERIVADO DE HIDROTALCITA EM BATELADA

Morgana Rosset[1,2], Letícia Weidlich Sfreddo[1], Thaís Barriquel Moreira[1], Oscar W. Perez-Lopez[2], Liliana Amaral Féris[1]

[1] Laboratório de Separações e Operações Unitárias - LASOP

[2] Laboratório de Processos Catalíticos – PROCAT

Departamento de Engenharia Química – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química

Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre – RS - Brasil

morganar@enq.ufrgs.br

Resumo: *Entre os contaminantes emergentes existentes, encontra-se o diclofenaco, o qual é amplamente consumido no Brasil. Tratamentos de água e efluentes convencionais não são capazes de remover este composto mesmo em baixas concentrações. Assim, buscam-se constantemente processos alternativos que permitam reduzir o impacto desses efluentes quando descartados no meio ambiente. Entre várias técnicas, o processo de adsorção se destaca por ser uma operação inespecífica e versátil para a remoção de uma ampla gama de poluentes. Neste contexto, o presente estudo investigou a aplicação do óxido misto (C-MgAl), derivado de compostos tipo hidrotalcita, como adsorvente na remoção de diclofenaco sódico de soluções aquosas sintéticas. O sólido foi sintetizado pelo método de coprecipitação contínua e caracterizado pelas técnicas S_{BET}, DRX e TGA. A influência dos parâmetros concentração de adsorvente e tempo de contato foram avaliados. Ainda, a regeneração do adsorvente também foi avaliada. Os resultados mostraram que os maiores índices de remoção de diclofenaco sódico foram observados em concentração de adsorvente 2 g L^{-1} e tempo de contato 60 min, atingindo remoção de 77%. A regeneração do adsorvente permitiu remoções superiores a 60%, por 4 ciclos. Diante dos resultados obtidos, a aplicação do óxido misto à base de Mg-Al como sólido sorvente mostrou-se uma tecnicamente viável para remoção do diclofenaco sódico no tratamento de águas residuais.*

Palavras-chave: *Adsorção, Diclofenaco Sódico, Hidrotalcita, Regeneração.*

DICLOFENAC REMOVAL FROM WATER BY ADSORPTION USING THE MGAL SOLID DERIVED FROM HYDROTALCITE IN BATCH MODE

Abstract: *Among the existing emerging contaminants, is diclofenac, which is widely consumed in Brazil. Water and effluents treatments conventional are not able to remove this compound even at low concentrations. Thus, alternative processes are constantly researched to reduce the impact of these effluents when discarded in the environment. Among several techniques, the adsorption process stands out as an unspecific and versatile operation for the removal of a wide range of pollutants. In this context, the present study investigated the application of mixed oxide (C-MgAl), derived from hydrotalcite-type compounds, as the adsorbent in the removal of diclofenac sodium from synthetic aqueous solutions. The solid was synthesized by the continuous coprecipitation method and characterized by the* S_{BET}*, XRD, and TGA techniques. The influence of adsorbent concentration and contact time parameters were evaluated. Still, the regeneration of the adsorbent was also evaluated. The results showed that the highest rates of diclofenac sodium removal were observed at adsorbent concentration 2 g* L^{-1} *and contact time 60 min, reaching 77% removal. The regeneration of the adsorbent allowed removals over 60%, for 4 cycles. In view of the results obtained, the application of Mg-Al-based mixed oxide as a sorbent solid proved to be technically feasible for the removal of diclofenac sodium in residuary water treatment.*

Keywords: *Adsorption, Diclofenac Sodium, Hydrotalcite, Regeneration.*

1. INTRODUÇÃO

A preocupação com a presença de contaminantes emergentes em meios hídricos vem crescendo. Contaminantes emergentes são substâncias orgânicas e inorgânicas diferentes, tais como produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais, meios de contraste, plastificantes, aditivos alimentares, detergentes, surfactantes, desinfetantes, pesticidas, hormônios naturais e sintéticos, entre outros.

No que se refere à legislação, até 2018, tem-se que os contaminantes emergentes não são regulados ou completamente regulados. Esses contaminantes apresentam baixa biodegradabilidade, alta persistência e facilidade de bioacumulação (ZHANG *et al.*, 2016), podendo causar diferentes danos ao meio ambiente. Os produtos farmacêuticos mais comuns constituem-se em anti-inflamatórios, antibióticos, analgésicos e hormônios. Além das indústrias farmacêuticas, os hospitais e as residências são identificados como fontes importantes e significativas de aumento da carga nos efluentes municipais. Cerca de 70% dos produtos farmacêuticos consumidos são excretados na urina e/ou fezes humana como ingredientes ativos e metabólitos (TIWARI *et al.*, 2015). A contínua liberação desses poluentes no meio ambiente, mesmo em baixas de concentrações, afeta a saúde humana e os sistemas aquáticos.

O Diclofenaco (DIC), um medicamento popular, usado principalmente como sal sódico (diclofenaco-Na), é um anti-inflamatório não esteroide consumido como composto analgésico, antiartrítico e antirreumático. A ingestão continuada de diclofenaco, mesmo a baixo nível, por humanos, pode apresentar vários efeitos bioquímicos adversos, por exemplo, citotoxicidade a células hepáticas, renais e branquiais. Bem como, influenciar as funções bioquímicas dos peixes e levar a danos nos tecidos (TIWARI *et al.*, 2015). O diclofenaco foi detectado na água em todo o mundo, medindo concentrações de 0,08 mg L^{-1} em água de esgoto e 2,51 mg L^{-1} em de estações de tratamento

de efluentes. O diclofenaco tem um potencial de toxicidade pelo menos moderado e um comportamento não biodegradável (ÁLVAREZ-TORRELLAS *et al.*, 2016).

Estudos revelam que os processos convencionais de tratamento de água e efluentes da estação de tratamento de águas residuais são relativamente ineficazes na remoção de diclofenaco (KASPRZYK-HORDERN *et al.*, 2009). Por outro lado, vários métodos, incluindo biodegradação, ozonização, ultrafiltração por membrana e adsorção, são relatadas na literatura, como algumas das maneiras possíveis para tratar produtos farmacêuticos (TIWARI *et al.*, 2015; AHMED & HAMMED, 2018; FRANCO *et al.*, 2018). Os métodos de tratamento avançados têm se mostrado uma necessidade nos dias atuais.

Dentre estas, a adsorção é uma das técnicas mais promissoras, pois é simples, versátil para conter esses poluentes (BACCAR *et al.*, 2012). Diferentes adsorventes como os comercias (carvão ativado, argilas e resinas) e os alternativos ou avançados (nanotubos de carbono, hidrotalcitas, resíduos de biomassa e quitosana)têm sido efetivamente utilizados para remover poluentes farmacêuticos das águas residuais (AHMED & HAMEED, 2018).

Grande atenção tem sido dada aos hidróxidos duplos lamelares (HDLs) também conhecidos como hidrotalcitas, devido às suas propriedades físico-químicas únicas e aplicações versáteis (FAN *et al.*, 2013).

As hidrotalcitas são argilas aniônicas que apresentam como fórmula geral $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2]^{x+}A^{n-}_{x/n}\cdot mH_2O$, onde M^{2+} representa um cátion bivalente (Mg, Ca, Ni, e Zn), M^{3+} representa um cátion trivalentes (Fe e Al), A^{n-} é um ânion de compensação de carga pode ser inorgânicos ou orgânicos e x (CAVANI *et al.*, 1991). A combinação e a proporção de cátions metálicos influenciam a estrutura e as propriedades químicas do material (REICHLE, 1986).

O tratamento térmico das hidrotalcitas acima de temperatura de 350 °C provoca o colapso a estrutura lamelar que resulta na formação de óxidos metálicos mistos (YANG *et al.*, 2002). Os óxidos mistos exibem propriedades como alta área superficial (100-300 m^2 g^{-1}) e porosidade, estabilidade térmica e efeito memória possibilitando a regeneração da estrutura original (CAVANI *et al.*, 1991). A possibilidade de regeneração é um fator importante para a avaliação do adsorvente.

As hidrotalcitas e seus óxidos mistos têm sido amplamente utilizados na adsorção para remoção de poluentes tais como: metais pesados (WANG *et al.*, 2014; KHITOUS *et al.*, 2016), corantes (SHAN *et al.*, 2015; BHARALI & DEKA, 2017), herbicidas/pesticidas (ZHENLAN *et al.*, 2009; PÉREZ *et al.*, 2017) e fármacos (KUTHATI *et al.*, 2015; SAHA *et al.*, 2017).

Diante desse contexto, o presente trabalho tem por objetivo a remoção de Diclofenaco Sódico de uma solução sintética utilizando como sólido sorvente um óxido misto composto por Mg e Al, bem como avaliar a regeneração térmica do adsorvente.

2. METODOLOGIA

2.1. Síntese do Adsorvente

A hidrotalcita de MgAl foi sintetizado pelo método de coprecipitação contínua seguindo o procedimento descrito anteriormente por (PEREZ - LOPEZ *et al.*, 2006). Prepararam-se duas soluções aquosas: solução A contendo uma mistura dos sais metálicos de $Mg(NO_3)_2$ e $Al(NO_3)_3$ e solução B contendo NaOH e Na_2CO_3 como agentes precipitantes. A razão atômica dos cátions M^{2+}/M^{3+} foi fixada em 2:1. A coprecipitação foi conduzida em um reator CSTR, em temperatura (50 °C) e pH (9 ± 0,1) constantes.

Após a coprecipitação, o sólido resultante foi recolhido e mantido sob agitação para cristalização, a 50 °C durante 1 h e, em seguida, foi filtrado e lavado com água deionizada. A suspensão foi seca em estufa a 80 °C durante 12 h. O óxido misto (C-MgAl) foi obtido por tratamento térmico sob fluxo de ar, em 400 °C durante 12 h. O sólido sorvente utilizado nesse estudo foi em pó, com granulometria < 42 mesh.

2.2. Caracterização do Adsorvente

A caracterização consistiu na determinação da área superficial específica (S_{BET}), volume de poros, diâmetro dos poros, análise termogravimétrica (TG-DTA) e difração de raios-X (DRX).

As análises de área superficial específica, volume e diâmetro de poros do adsorvente foram conduzidas em um analisador de adsorção/dessorção de N_2 volumétrica NOVA 1900 da Quantachrome. Para o cálculo da área superficial especifica utilizou-se o método de BET (multiponto). O volume e diâmetro de poros foram calculados usando a equação Barrett–Joyner–Halenda (BJH).

A análise térmica da hidrotalcita foi realizada por termogravimetria usando uma Termobalança TA (Modelo SDT600). As amostras foram aquecidas na faixa de temperatura de 20-900 °C a 10 °C min-1 sob uma taxa de fluxo de ar 100 mL min-1.

Os difratogramas de raios-X foram obtidos pelo método do pó em um difratômetro Bruker D2-Phaser, utilizando radiação Cu-Kα (λ = 1,5406 Å).

2.3. Ensaios de Sorção

O Diclofenaco Sódico utilizado nos experimentos foi adquirido da Sigma-Aldrich, apresentando pureza ≥ 99,0%. Uma solução sintética estoque de 100 mg L^{-1} do poluente foi preparada. As demais soluções utilizadas nos experimentos foram obtidas a partir de diluições dela em água destilada.

Todos os experimentos de sorção foram realizados em batelada, em frascos Schott de 250 mL, completando-se com 50 mL de solução de Diclofenaco Sódico na concentração de 10 mg L^{-1} e adicionando-se a massa necessária de sólido sorvente. As amostras foram colocadas em Agitador de Wagner (modelo MA160BP, marca Marconi) em 30 rpm durante um tempo preestabelecido para cada ensaio. Duplicatas foram realizadas em todos os experimentos, calculando-se o desvio padrão para avaliar a dispersão dos pontos experimentais.

Avaliou-se a eficiência de remoção do Diclofenaco Sódico, através dos parâmetros tempo de contato e concentração do sólido sorvente, para obter as condições ideias do processo de adsorção. Todos os ensaios foram realizados em pH natural, ou seja, pH da solução de Diclofenaco Sódico com o sólido sorvente.

Os ensaios do efeito da concentração de sólido sorvente foram de 0,5; 1; 1,5; 2; 6 e 10 g L^{-1}, mantendo em 60 minutos o tempo de contato do sólido sorvente em solução. Após a determinação da melhor concentração de sólido sorvente foi analisado o tempo de contato do sólido com o poluente, assim, foram realizados ensaios de sorção nos tempos de 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180, 240 e 360 minutos, mantendo constante a concentração de sólido sorvente.

A concentração de Diclofenaco Sódico, tanto nas soluções iniciais quanto nas tratadas pelo adsorvente, foi determinada pelo método de espectrofotometria na região do ultravioleta (UV-visível), no comprimento de onda de maior absorbância, 276 nm. A conversão da absorbância para a concentração foi obtida através da Equação (1), com o coeficiente linear obtido a partir da curva de calibração do Diclofenaco Sódico:

$$C = \frac{A}{a} \tag{1}$$

onde: C é a concentração do soluto (mg L^{-1}); A é a absorbância a 276 nm; e a é o coeficiente linear da curva de calibração.

2.4. Regeneração do Adsorvente

Para os ensaios de regeneração foram adotadas as melhores condições de concentração de sólido sorvente e tempo de residência. Após cada ensaio de adsorção o sólido sorvente, C-MgAl, foi recolhido e posteriormente calcinado em 400 °C por 12h. Repetiu-se esse procedimento até que o sólido sorvente mantivesse sua eficiência de remoção de diclofenaco sódico superior a 50%. Os ensaios foram realizados em duplicata.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização do Adsorvente

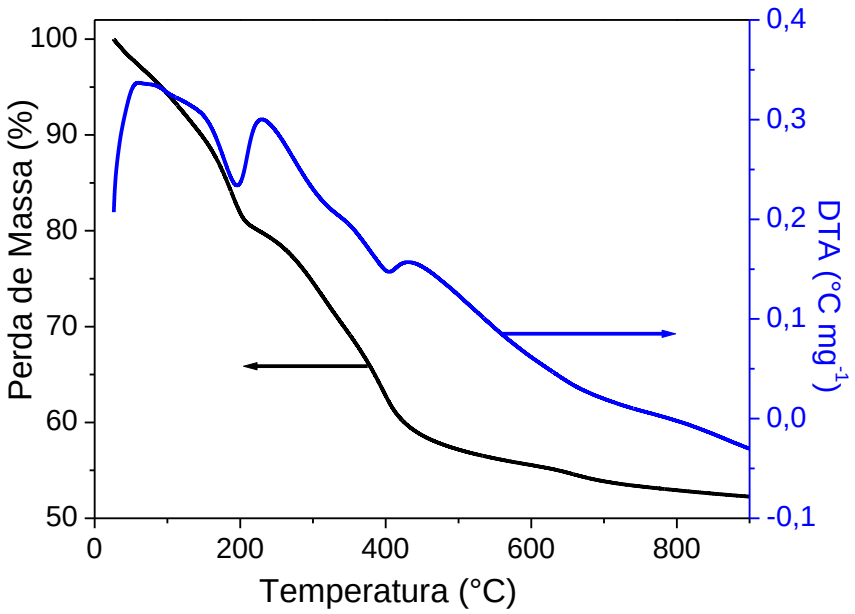
Os valores obtidos de área superficial específica, volume e diâmetro de poros para o adsorvente sintetizado é mostrado na Tabela 1. Observa-se que a área superficial do C-MgAl está de acordo com outros resultados encontrados na literatura (EXTREMERA *et al.*, 2012; SOUZA *et al.*, 2012).

Tabela 1. Área superficial específica, volume e diâmetro de poros do adsorvente sintetizado.

Adsorvente	S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	Volume de poros ($cm^3\ g^{-1}$)	Diâmetro de poros (Å)
C-MgAl	127,21	0,238	38,38

O perfil TG-DTA está apresentado na Figura 1. Observou-se que a amostra apresentou decomposição endotérmica em dois estágios, de acordo com resultado típico para hidrotalcita (TICHIT *et al.*, 1995; SEGAL *et al.*, 2002). A primeira perda de massa, no intervalo de temperatura de 50-200 °C, pode ser atribuído à eliminação da água da intercamada, resultando da dessorção de íons OH^-. A segunda decomposição térmica ocorreu na faixa de temperatura de 200-500 °C. A perda de massa nesta fase é devido à desidroxilação e decomposição de ânions CO_2^{3-}. A perda total de massa da amostra foi de 48%.

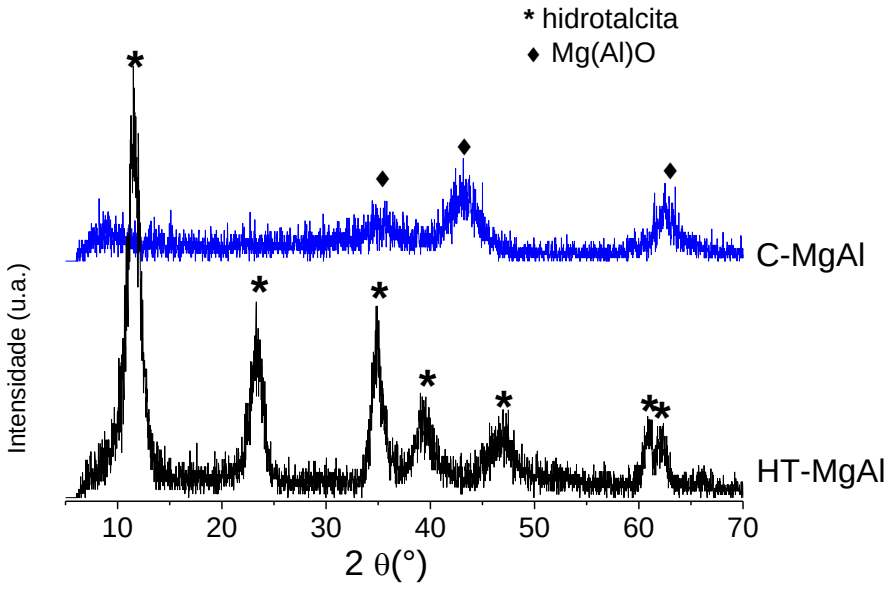
Figura 1. Perfil termogravimétrico de hidrotalcita.



A Figura 2 apresenta os resultados de difração de raios-X para a amostra nas fases hidrotalcita e calcinada. Pode ser observado que os principais picos de difração da amostra HT-MgAl coincidiram com o difratograma padrão da hidrotalcita, semelhante ao reportado por (YUAN *et al.*, 2011). Foram identificadas reflexões intensas em baixos ângulos 11, 24 e 35° e reflexões menos intensas em ângulos superiores 38, 46 e 60°, as quais correspondem à estrutura da hidrotalcita (JCPDS 41-1428).

O difratograma da amostra calcinada apresentou picos correspondentes ao óxido misto Mg(Al)O (ZENG *et al.*, 2008; CARVALHO *et al.*, 2012). Os picos característicos da hidrotalcita desaparecem após a calcinação, indicando que o tratamento térmico a 400 °C promove o colapso e a decomposição da estrutura da hidrotalcita.

Figura 2. Difratograma da amostra sintetizada.

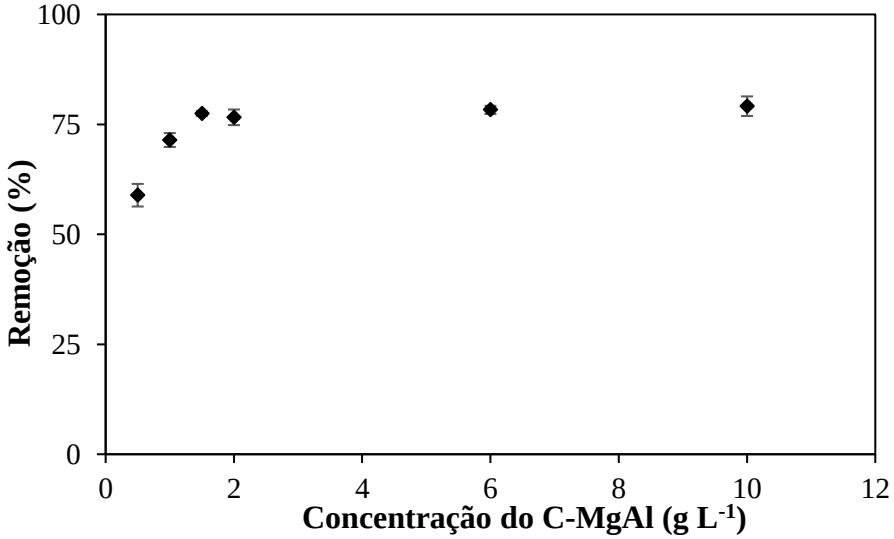


3.2. Ensaios de Sorção

Todos os ensaios foram realizados com pH natural = 10,8, que corresponde à solução de Diclofenaco Sódico mais o sólido sorvente.

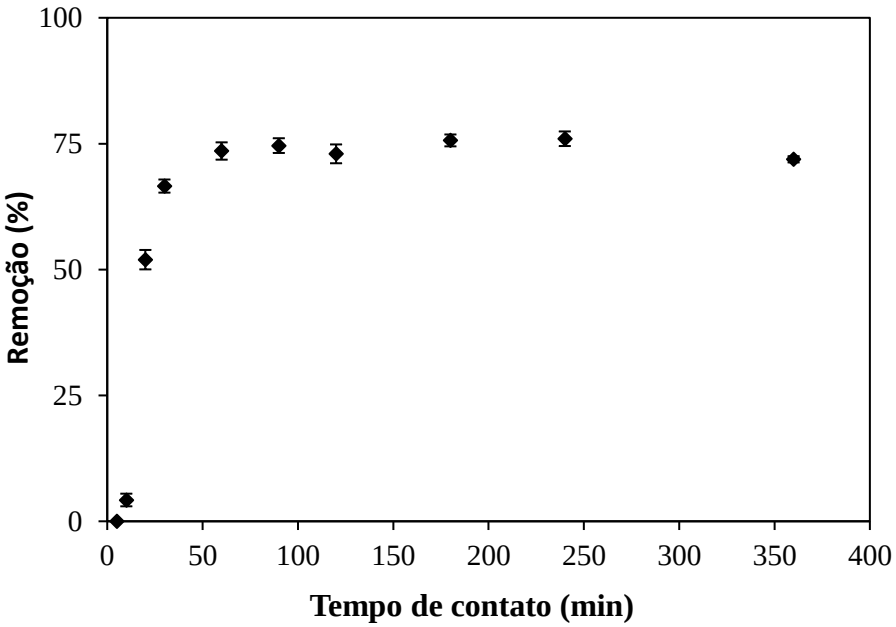
O efeito da dosagem de sólido sorvente na remoção de Diclofenaco Sódico é mostrado na Figura 3. Pôde-se observar que com o aumento da quantidade de sólido há um aumento da eficiência de remoção do fármaco Diclofenaco Sódico, esse comportamento pode ser explicado pelo aumento dos sítios ativos disponíveis no sólido, para a adsorção do poluente, com o aumento da massa do sorvente na solução. Para o processo analisado, obteve-se uma concentração ótima de 2 g L^{-1}, onde se atingiu 77,5% de remoção.

Figura 3. Capacidade de adsorção variando a dosagem de sólido sorvente. Condições: pH natural e tempo de contato de 60 min, 10 mg.L^{-1} de diclofenaco sódico em 50 mL de solução.



A Figura 4 apresenta o desempenho dos ensaios de adsorção da variação do tempo de contato. Verificou-se que a cinética de remoção é mais rápida na primeira hora de reação, apresentando remoção de 73,5% de Diclofenaco Sódico. Após este período, o sistema mostrou-se praticamente estável em 6 horas de remoção. Diante dos resultados de operação, foi escolhido o tempo de uma hora como ideal para o ensaio de sorção.

Figura 4. Capacidade de adsorção de variando o tempo de contato. Condições: pH natural, concentração de adsorvente 2 g L^{-1}, 10 mg.L^{-1} de diclofenaco sódico em 50 mL de solução.



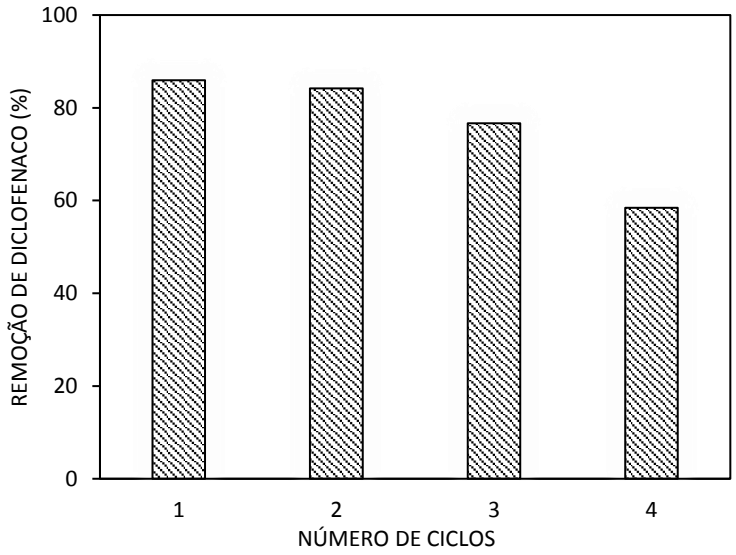
Com base nos resultados obtidos, as melhores condições de processo de adsorção de Diclofenaco Sódico, em efluente sintético de 10 mg L^{-1}, com o sólido sorvente obtido da hidrotalcita em pH 10,8 foram: 60 min e 2 g.L^{-1} de sólido. Onde obteve-se uma remoção máxima de 77%.

Oliveira *et al.* (2017) relataram que a remoção de diclofenaco é melhor em pH básicos. Tiwari *et al.* (2015) estudaram materiais híbridos na remoção de diclofenaco de sódio a partir de soluções aquosas, eles obtiveram remoção de 80% com pH 7,1 concentração de sólido 5g L^{-1} e tempo de 10 min. Ainda, Luna *et al.* (2017) investigaram a eficiência de remoção de diclofenaco sódico em cascas de cacau, as condições ótimas para a remoção do poluente foram pH 7, concentração inicial de diclofenaco de 30 mg L^{-1}, 0,25 g de sólido sorvente e 15 min de tempo de contato, obtendo aproximadamente 93% de remoção.

3.3. Regeneração do Adsorvente

Foram realizados ensaios de regeneração do sólido sorvente C-MgAl, nas condições de pH natural, concentração do sólido 2 g L^{-1} e tempo de contato de 60 min. A eficiência de remoção do diclofenaco é mostrada na Figura 5. Após cada ensaio de adsorção o C-MgAl foi calcinado em 400 °C por 12h. Pode se observar que nos dois primeiros ciclos a eficiência de remoção foi aproximadamente constante, porém nos ciclos posteriores houve uma queda mais acentuada da remoção. Este comportamento pode estar relacionado à perda de material do sólido sorvente, em cada ciclo de regeneração.

Figura5. Remoção de diclofenaco pelo adsorvente C-MgAl após cada ciclo de regeneração.



4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi sintetizado o óxido misto de MgAl derivado de compostos tipo hidrotalcitas, no qual foi avaliada a suas propriedades e atividade para a remoção de diclofenaco sódico através do processo de adsorção.

Os melhores resultados obtidos, utilizando uma solução sintética de diclofenaco sódico de 10 ppm, em pH 10,8, tempo de contato de 60 min e concentração de sólido sorvente de 2 $g.L^{-1}$. Com isso, pôde-se chegar a remoções superiores a 75%.

A regeneração térmica do sólido sorvente revelou ser uma técnica viável, pois além de proporcionar a decomposição do poluente, diclofenaco, ela também promove a reestruturação do sólido. Foi possível realizar até 4 ciclos de regeneração, com remoção superior a 60% na última etapa.

Os experimentos utilizando o adsorvente à base de MgAl, mostraram que esse sólido é um sorvente promissor para a remoção do diclofenaco sódico em solução aquosa sintética.

Agradecimentos

À Universidade do Rio Grande do Sul (UFRGS) e à CAPES pelo apoio financeiro.

5. REFERÊNCIAS

AHMED, M. J.; HAMEED, B. H. Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fi xed-bed column:A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.149, p. 257–266, 2018.

ÁLVAREZ-TORRELLAS, S.; MUNOZ, M.; ZAZO, A. J.; CASA, A. J.; GARCÍA, J. Synthesis of high surface area carbon adsorbents prepared from pine sawdust-*Onopordum acanthium L* . for nonsteroidal anti-inflammatory drugs adsorption. **Journal of Environmental Management**, v.183, p. 294–305, 2016.

BACCAR, R.; SARRÀ, M.; BOUZID, J.; FEKI, M.; BLÁNQUEZ, P.Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. **Chemical Engineering Journal**. v.211–212, p.310–317, 2012.

BHARALI, D.; DEKA, R. C. Adsorptive removal of congo red from aqueous solution by

sonochemically synthesized NiAl layered double hydroxide. **Journal of Environmental Chemical Engineering.** v.5, n.2, p.2056–2067, 2017.

CARVALHO, D. L.; DE AVILLEZ, R. R.; RODRIGUES, M. T.; BORGES, L. E. P.; APPEL, L. G. Mg and Al mixed oxides and the synthesis of n-butanol from ethanol. **Applied Catalysis A: General**, v.415–416, p.96–100, 2012.

CAVANI, F.; TRIFIRÓ, F.; VACCARI. A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v.11, n.2, p.173–301, 1991.

EXTREMERA, R.; PAVLOVIC, I.; PÉREZ, M. R.; BARRIGA, C. Removal of acid orange 10 by calcined Mg/Al layered double hydroxides from water and recovery of the adsorbed dye. **Chemical Engineering Journal.** v.213, p.392–400, 2012.

FAN, D.; DAI, D.; WU, H. Ethylene Formation by Catalytic Dehydration of Ethanol with Industrial Considerations. **Materials**, v.6, p.101–115, 2013.

FRANCO, A. M.; CARVALHO, C. B.; BONETTO, M. M;SOARES, R. D. P.; FÉRIS, L. A. Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fi xed-bed column : Isotherms , thermodynamic study and breakthrough curves modeling. **Journal of Cleaner Production,** v.181, p.145–154, 2018.

KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. **Water Research,** v.43, n.2, p.363–380, 2009.

KHITOUS, M.; SALEM, Z.; HALLICHE, D. Effect of interlayer anions on chromium removal using Mg – Al layered double hydroxides : Kinetic,equilibrium and thermodynamic studies. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v.24, p.433–445, 2016.

KUTHATI, Y.; KANKALA, R. K.; LEE, C. H. Layered double hydroxide nanoparticles for biomedical applications: Current status and recent prospects. **Applied Clay Science**, v.112–113, p.100–116, 2015.

LUNA, M. D. G.; MURNIATI.; BUDIANTA, W.; RIVERA, K. K. P.; ARAZO, R. O. Removal of sodium diclofenac from aqueous solution by adsorbents derived from cocoa pod husks. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.5, n.2, p.1465–1474, 2017.

OLIVEIRA, T. DE,; GUÉGAN, R.; THIEBAULT, T.; MLIBEAU, C.; LE MULLER, F.; TEIXEIRA, V.; GIOVANELA, M.; BOUSSAFIR, M. Adsorption of diclofenac onto organoclays: Effects of surfactant and environmental (pH and temperature) conditions. **Journal of Hazardous Materials**, v.323, p.558–566, 2017.

PÉREZ, A.; OTERO, R.; ESQUINAS, A. R.; JIMÉNEZ, J. R.; FERNÁNDEZ, J. M. Potential use of modi fi ed hydrotalcites as adsorbent of Bentazon and Metazachlor. **Applied Clay Science**, v.141, p.300–307, 2017.

PEREZ-LOPEZ, O. W.; SENGER, A.; MARCILIO, N. R.; LANSARIN, M. A. Effect of composition and thermal pretreatment on properties of Ni–Mg–Al catalysts for CO_2 reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v.303, n.2, p.234–244, 2006.

REICHLE, W. T. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite. **Solid States Ionics**, v. 22, p.135–141, 1986.

SAHA, S.; RAY, S.; ACHARYA, R.; CHATTERJEE, T. K.; CHAKRABORTY, J. Magnesium, zinc and calcium aluminium layered double hydroxide-drug nanohybrids: A comprehensive study. **Applied Clay Science**, v.135, p.493–509, 2017.

SEGAL, S. R.; ANDERSON, K. B.; CARRADO, K. A.; MARSHALL, C. L. Low temperature steam reforming of methanol over layered double hydroxide-derived catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.231, p.215–226, 2002.

SHAN, R-R,; YAN, L-G.; YANG, Y-M.; YANG, K.; YU, S-J.; YU, H-Q.; ZHU, B-C.; DU, B. Highly efficient removal of three red dyes by adsorption onto Mg-Al-layered double hydroxide. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.21, p.561–568, 2015.

SOUZA, G. DE.; BALZARETTI, N. M.; MARCÍLIO, N. R.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Decomposition of ethanol over Ni-Al catalysts: Effect of copper addition. **Procedia Engineering**, v.42, p.335–345, 2012.

TICHIT, D.; LHOUTY, M. H.; GUIDA, A.; CHICHE, B. H.; FIGUERAS, F.; AUROUX, A.; BARTALINI, D.; GARRONE, E. Textural Properties and Catalytic Activity of Hydrotalcites. **Journal of Catalysis**, v.151, p.50–59, 1995.

TIWARI, D.; LALHRIATPUIA, C.; LEE, S. Hybrid materials in the removal of diclofenac sodium from aqueous solutions : Batch and column studies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.30, p.167–173, 2015.

WANG, W.; ZHOU, J.; ACHARI, G.; YU, J.; CAI, W. Cr(VI) removal from aqueous solutions by hydrothermal synthetic layered double hydroxides: Adsorption performance, coexisting anions and regeneration studies. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.457, n.1, p.33–40, 2014.

YANG, W.; KIM, Y.; LIU, P. K. T.; SAHIMI, M.; TSOTSIS, T. T. 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**, v. 57, n. 15, p. 2945–2953, 2002.

YUAN, Z.; WANG, L.; WANG, J.; XIA, S.; CHEN, P.; HOU, Z.; ZHENG, X. Hydrogenolysis of glycerol over homogenously dispersed copper on solid base catalysts. **Applied Catalysis B, Environmental**, v.101, n.3–4, p.431–440, 2011.

ZENG, H.; FENG, Z.; DENG, X.; LI, Y. Activation of Mg–Al hydrotalcite catalysts for transesterification of rape oil. **Fuel,** v.87, p.3071–3076, 2008.

ZHANG, S.; DONG, Y.; YANG, Z.; YANG, W.; WU, J.; DONG, C. Adsorption of pharmaceuticals on chitosan-based magnetic composite particles with core-brush topology. **Chemical Engineering Journal**, v.304, p.325–334, 2016.

ZHENLAN, Q.; HENG, Y.; BIN, Z.; WANGUO, H. Synthesis and release behavior of bactericides intercalated Mg-Al layered double hydroxides. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.348, n.1–3, p.164–169, 2009.