

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E
APLICAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS
LAMELARES EM ADSORÇÃO E
PROCESSOS CATALÍTICOS**

TESE DE DOUTORADO

MORGANA ROSSET

PORTO ALEGRE, RS
2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E
APLICAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS
LAMELARES EM ADSORÇÃO E
PROCESSOS CATALÍTICOS**

MOGANA ROSSET

Tese de Doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientadores:

Prof.^a Dr.^a Liliana Amaral Féris

Prof. Dr. Oscar W. Perez Lopez

PORTO ALEGRE, RS
2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese *SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES EM ADSORÇÃO E PROCESSOS CATALÍTICOS*, elaborada por Morgana Rosset, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutora em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Camila Ottonelli Calgaro

Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno

Prof. Dr. Elvis Caríssimi

Sumário

Agradecimentos	vii
Resumo	viii
Abstract	ix
Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xi
Lista de Abreviaturas e Siglas	xii
Introdução	1
Objetivos do Trabalho	3
Capítulo 1	4
Revisão Bibliográfica	4
1.1 Hidróxidos Duplos Lamelares	4
1.2 Estrutura	5
1.3 Propriedades	8
1.4 Aplicações de HDL	9
1.4.1 Aplicações de HDL como adsorventes	10
1.4.2 Aplicações de HDL como catalisadores	15
Capítulo 2	22
Materiais e Métodos	22
2.1 Preparação dos sólidos	22
2.1.1 Sólidos aplicados à adsorção	24
2.1.2 Sólidos aplicados à catálise	24
2.2 Caracterização dos sólidos	25
2.2.1 Análise Termogravimétrica (TG/DTA)	25
2.2.2 Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	25
2.2.3 Capacidade de Troca Aniônica (CTA)	26
2.2.4 Difração de Raios-X (DRX)	26
2.2.5 Área Superficial Específica (S_{BET})	26
2.2.6 Espectrometria de Absorção Atômica de Chama (FAAS)	26
2.2.7 Dessorção à Temperatura Programada	27

2.2.8 Redução à Temperatura Programada (TPR-H ₂)	27
2.2.9 Oxidação à Temperatura Programada (TPO/DTA)	27
2.2.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	27
2.3 Ensaaios de atividade	28
2.3.1 Adsorção em batelada	28
2.3.2 Ensaaios de Atividade Catalítica	33
Capítulo 3	37
Adsorbents derived from hydrotalcites for the removal of Diclofenac in wastewater	37
Capítulo 4	39
Effects of concentration in the kinetic equilibrium on the adsorption performance of ZnAl layered double hydroxide in the removal of acetylsalicylic acid	39
Capítulo 5	41
Biogas dry reforming over Ni-Al catalyst: suppression of carbon deposition by catalyst preparation and activation	41
Capítulo 6	43
Biogas dry reforming over Ni-M-Al (M = K, Na and Li) layered double hydroxide-derived catalysts	43
Capítulo 7	45
Biogas dry reforming using Ni-Al-LDH catalysts reconstructed with Mg and Zn	45
Conclusões gerais	47
Referências	51

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, minha força maior, por todas as bênçãos concedidas.

Aos meus pais, Eloide e Nédio, aos meus irmãos Tiago e Alex, e as minhas afilhadas Isabelly e Catarina, pelo apoio irrestrito, pelos esforços para estarmos juntos, apesar da distância e amor incondicional que culminaram em mais esta vitória.

Aos meus orientadores, Prof^a. Dr^a. Liliana e Prof. Dr. Oscar, agradeço imensamente por todos os ensinamentos transmitidos, pela confiança e motivação durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos e colegas do PROCAT, pela convivência diária, ajuda, amizade vivenciadas dentro e fora do laboratório, em especial às amigas Dirléia, Camila, Felipe e Yan. Às colegas do LASOP que me receberam com carinho, pela amizade e experiências. Às bolsistas de iniciação científica Letícia e Thainá, pela dedicação, comprometimento e parceria.

À UFRGS e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela oportunidade de realizar o Doutorado.

À CAPES e ao CPNQ pelo apoio financeiro, fundamental à realização deste trabalho.

Enfim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram durante essa caminhada.

Resumo

No presente trabalho, foram preparados por coprecipitação contínua sólidos derivados de hidróxidos duplos lamelares (HDL). A eficiência destes sólidos foi avaliada em duas diferentes aplicações: como adsorventes e como catalisadores. Foi estudada a adsorção de contaminantes emergentes visando à remoção de diclofenaco sódico e ácido acetilsalicílico utilizando os sólidos como adsorventes. Os sólidos também foram avaliados como catalisadores na reação de reforma a seco do metano para a produção de hidrogênio. O primeiro estudo avaliou a aplicação de óxidos de Mg-Al, Zn-Al e Ni-Al como adsorventes para a remoção de diclofenaco sódico a partir de uma solução aquosa sintética em processo batelada. Os parâmetros avaliados foram concentração adsorvente, tempo de contato e eficiência de regeneração do adsorvente via tratamento térmico. Os resultados mostraram elevadas remoções de diclofenaco obtidas nas condições de 2 g L^{-1} e 60 min sendo C-Zn ($3,983 \text{ mg g}^{-1}$), C-Mg ($3,529 \text{ mg g}^{-1}$) e C-Ni ($2,157 \text{ mg g}^{-1}$). Por meio das técnicas de caracterização foi possível observar a regeneração térmica para o C-Zn e C-Mg, os quais foram reutilizados por 8 e 4 ciclos, respectivamente. No segundo estudo, foi avaliado ZnAl para a remoção de ácido acetilsalicílico. Foram realizados experimentos em batelada para determinar a concentração de adsorvente, cinética, isoterma de adsorção e termodinâmica, bem com a capacidade de regeneração de ZnAl. Uma remoção de 90% ($6,0471 \text{ mg g}^{-1}$) foi obtida nas condições de 3 g L^{-1} e 45 min. A cinética de adsorção ocorre por dois processos: a adsorção na superfície externa e o fenômeno de reconstrução da estrutura de HDL pelo “efeito memória”. A determinação experimental de isoterma mostrou que o modelo de Sips descreve adequadamente o comportamento das isotermas para esse processo. No que se refere à regeneração do sólido, o tratamento térmico propiciou a regeneração do sólido ZnAl, permitindo sua reutilização em até 6 ciclos. O terceiro estudo investigou catalisadores de Ni-Al para controlar a deposição de carbono na reforma seca do biogás sintético (60% CH_4 e 40% CO_2). Os catalisadores foram avaliados quanto à etapa de lavagem na preparação e a influência da etapa de redução. As amostras lavadas, reduzidas e não reduzidas mostraram uma alta formação de carbono, enquanto que nenhuma formação de carbono foi observada nas amostras não lavadas na faixa de temperatura de 500 – 750 °C. A amostra não lavada e não reduzida foi a única que manteve a atividade durante os 300 min de reação a 700 °C com conversão de CH_4 de 40% e de CO_2 de 75%. Além disso, apresentou baixa deposição de coque ($< 85 \text{ mgC gcat}^{-1}$) e nenhuma evidência de sinterização. O quarto estudo avaliou catalisadores de Ni-M-Al (M = K, Na e Li) para a reforma a seco de biogás. O catalisador NiLi mostrou a maior resistência à sinterização durante as reações devido à maior temperatura de redução de óxidos mistos (Ni_2AlO_4 e NiAl_2O_4), o que resulta em menor tamanho de cristalito de Ni° após a redução. Os resultados a 700 °C mostraram que a desativação do catalisador de NiLi ocorre por deposição de carbono, enquanto para NiK e NiNa ocorre principalmente por sinterização. Todos os catalisadores produziram nanotubos de carbono a 700 °C. No quinto estudo, foram preparados por reconstrução catalisadores Ni-Al contendo Mg ou Zn e avaliados na reforma a seco do Biogás. As amostras filtradas apresentaram reconstrução da estrutura do HDL e exibiram alta basicidade, o que diminui a formação de carbono durante as reações. Dentre os catalisadores avaliados, a reconstrução com Zn e posterior lavagem (Zn-W) levou aos melhores resultados em termos de conversão de CH_4 , razão H_2/CO e resistência à sinterização, o que é atribuído à formação da liga Ni-Zn e propriedades redutoras adequadas para a faixa entre 600 e 700 °C.

Palavras Chave: adsorventes, fármacos, reforma a seco do biogás, produção de hidrogênio, catalisadores de níquel.

Abstract

In the present work, solids derived of layered double hydroxides (LDH) were prepared by continuous coprecipitation. The efficiency of these solids was evaluated in two different applications: as adsorbents and as catalysts. The adsorption of emerging contaminants was studied aiming to remove sodium diclofenac and acetylsalicylic acid using the solid as an adsorbent. The solids were also evaluated as catalysts in the dry reforming of methane to produce hydrogen. The first study evaluated the application of Mg-Al, Zn-Al, and Ni-Al oxides as adsorbents for the removal of sodium diclofenac from a synthetic aqueous solution in a batch process. The evaluated parameters were the adsorbent concentration, contact time, and efficiency of adsorbent regeneration via thermal treatment. The results showed high removal of diclofenac under the conditions of 2 g L⁻¹ and 60 min being for C-Zn (3.983 mg g⁻¹), C-Mg (3.529 mg g⁻¹), and C-Ni (2.157 mg g⁻¹). Through the characterization it was possible to observe the thermal regeneration for C-Zn and C-Mg, which were reused for 8 and 4 cycles, respectively. In the second, evaluated the use of calcined ZnAl to acetylsalicylic acid removal. Batch experiments were carried out to determine the adsorbent concentration, kinetic, isothermal, and thermodynamic study, as well as the ZnAl regeneration capacity. A 90% (6.0471 mg g⁻¹) removal was obtained under the conditions of 3 g L⁻¹ and 45 min. The adsorption kinetics occurs by two processes: the adsorption on the external surface and the phenomenon of reconstruction of the LDH structure by "memory effect". The Sips model adequately describes the behavior of isotherms for this process. The thermal treatment provided the regeneration of the ZnAl solid, allowing its reuse in up to 6 cycles. The third study investigated Ni-Al catalysts to control carbon deposition in the dry reforming of synthetic biogas (60% CH₄ and 40% CO₂). The catalysts were evaluated regarding the washing step in the preparation and the influence of the reduction step. The washed, reduced, and unreduced samples showed a high carbon formation, while no carbon formation was observed in the unwashed samples in the temperature range of 500-750 °C. The unwashed and unreduced sample was the only one that maintained the activity during 300 min of reaction at 700 °C with CH₄ conversion of 40% and CO₂ of 75%. Also, low coke deposition (<85 mgC gcat⁻¹) and no evidence of sintering. The fourth study evaluated Ni-M-Al catalysts (M = K, Na, and Li) for the dry biogas reforming. The NiLi catalyst showed the greatest resistance to sintering during the reaction due to the higher reduction temperature of mixed oxides (Ni₂AlO₄ and NiAl₂O₄), which result in the smaller size of Ni^o after reduction. The results at 700 °C showed that the NiLi catalyst deactivation occurs by carbon deposition, while for NiK and NiNa it occurs mainly by sintering. All catalysts produced carbon nanotubes at 700 °C. In the fifth study, Ni-Al catalysts containing Mg or Zn were prepared by reconstruction and evaluated in the dry reforming of biogas. The filtered samples showed reconstruction of the LDH structure and exhibited high basicity, which reduces carbon formation during the reactions. Among the evaluated catalysts, reconstruction with Zn and subsequent washing (Zn-W) led to the best results in terms of CH₄ conversion, H₂/CO ratio and resistance to sintering, which is attributed to the formation of the Ni-Zn alloy and reducing properties suitable for the range between 600 and 700 °C.

Keywords: adsorption; drugs; biogas dry reforming; hydrogen production; nickel catalysts.

Lista de Figuras

Figura 1.1. Ilustração de uma estrutura de HDL (Adaptado de TRONTO et al., 2013).	6
Figura 1.2 Esquema representando a propriedade de efeito memória (Adaptado de TICHIT; COQ, 2003).	9
Figura 2.1. Fluxograma das etapas envolvidas no preparo dos sólidos por coprecipitação.	23
Figura 2.2. Absorbância das soluções aquosas de diclofenaco sódico e de ácido acetilsalicílico na concentração de 20 mg L^{-1}	28
Figura 2.3. Curva de calibração por espectrofotometria UV/visível - diclofenaco sódico (a) e ácido acetilsalicílico (b).	29
Figura 2.4. Esquema da unidade reacional utilizada para os ensaios de atividade catalítica.	34

Lista de Tabelas

Tabela 1.1. Combinação de cátions usados na síntese de HDL (Adaptado de CREPALDI; VALIM, 1998).....	7
Tabela 2.1. Obtenção dos precursores estudados.	23
Tabela 2.2. Quadro-resumo dos experimentos de adsorção em batelada.	32
Tabela 2.3. Quadro-resumo dos experimentos de adsorção/regeneração em batelada.....	33

Lista de Abreviaturas e Siglas

LDH	<i>Layered Double Hydroxides</i> (Hidróxidos duplos lamelares)
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CSTR	<i>Continuous Stirred Tank Reactor</i> (Reator tanque agitado contínuo)
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i> (Análise térmica diferencial)
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i> (Microscopia eletrônica de varredura)
TCD	<i>Thermal conductivity detector</i> (Detector de condutividade térmica)
TGA	<i>Thermogravimetric analyses</i> (Análise Termogravimétrica)
CO ₂ -TPD	<i>Carbon Dioxide Temperature Programmed Desorption</i> (Dessorção à temperatura programada de dióxido de carbono)
NH ₃ -TPD	<i>Amonium Temperature Programmed Desorption</i> (Dessorção à temperatura programada de amônia)
TPO	<i>Temperature Programmed Oxidation</i> (Oxidação à temperatura programada)
TPR	<i>Temperature Programmed Reduction</i> (Redução à temperatura programada)
FTIR	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i> (Espectroscopia Infravermelha com transformada de Fourier)
XRD	<i>X-ray Powder Diffraction</i> (Difração de Raios-X)
AEC	<i>Anion exchange capacities</i> (Capacidade de troca aniônica)
DRM	<i>Dry reforming of methane</i> (Reforma a seco do metano)
RWGS	<i>Reverse Water-Gas Shift</i> (Reação reversa de deslocamento gás-água)
NSAID	<i>Non-steroidal anti-inflammatory drugs</i> (Anti-inflamatório não Esteroide, AINE)
PFO	<i>Pseudo-first order model</i> (Modelo Pseudo-primeira ordem)
PSO	<i>Pseudo-second order model</i> (Modelo Pseudo-segunda ordem)

Introdução

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) são argilas aniônicas, também denominadas hidrotalcitas, formados por hidroxicarbonatos de magnésio e alumínio. De forma geral, esses materiais são formados por camadas de hidróxidos duplos contendo espécies aniônicas entre elas (CREPALDI; VALIM, 1998; REICHLE, 1986). A modificação da composição dos HDL possibilita aumentar a área superficial e o volume interlamelar, e a escolha apropriada de ânions intercalados permite o ajuste de suas propriedades, possibilitando sintetizar um material de acordo com a finalidade desejada (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

O tratamento térmico dos HDL permite obter óxidos mistos mantendo a morfologia do precursor, indicando que, durante a calcinação não ocorrem modificações na estrutura cristalina ou perda de cátions das camadas lamelares (YANG et al., 2002). Um fenômeno interessante nesses compostos é o “efeito memória” que ocorre quando os HDL calcinados em temperaturas moderadas (300–500 °C) são capazes de recuperar a estrutura lamelar após a exposição a um ambiente com água ou imersão em soluções contendo ânions (RIVES, 2002). Além da temperatura de calcinação, outro fator que interfere na recuperação da estrutura é a natureza dos cátions. A calcinação acima de 600 °C conduz à formação de óxidos mistos e/ou espinélios resultando na perda da propriedade de reconstrução lamelar (REICHLE, 1986).

Em virtude das suas características os HDL têm sido amplamente estudados em uma larga variedade de aplicações como adsorventes, trocadores iônicos, catalisadores, suportes catalíticos, carregadores de fármacos e agroquímicos, entre outros (FAN et al., 2014; RODRIGUES, 2007; VIEIRA, 2009). Dentre suas aplicações, destaca-se o uso como adsorventes. Na literatura são encontrados diversos estudos que relatam aplicabilidade em soluções aquosas na remoção de poluentes como corantes sintéticos e metais pesados (SAHA et al., 2017; SHAN et al., 2015; ZUBAIR et al., 2017) e em menor número para contaminantes emergentes (BOUKHALFA; BOUTAHALA; DJEBRI, 2017).

Contaminantes emergentes incluem fármacos, hormônios, produtos de higiene pessoal, surfactantes, entre outros compostos (CARMALIN; LIMA, 2018). Fármacos como analgésicos e anti-inflamatórios representam uma parcela significativa de poluentes emergentes, podendo apresentar efeitos nocivos para a saúde humana e para ecossistemas, principalmente em razão de seu potencial de biomagnificação (AHMED, 2017). A remoção desses compostos, muitas vezes, não é satisfatória através de processos convencionais de tratamento de águas residuárias, sendo assim, faz-se necessária a utilização de outras técnicas como a adsorção (TIWARI et al., 2017).

O uso de adsorventes no tratamento de águas e efluentes depende tanto de sua capacidade de adsorção, quanto de sua capacidade de regeneração e reutilização. Nesse sentido, os HDL são materiais que apresentam vantagem, uma vez que, um simples tratamento térmico pode regenerar o material, ao mesmo tempo em que decompõe o poluente adsorvido (EXTREMERÁ et al., 2012; WEI et al., 2013). A remoção de poluentes pelo processo de adsorção vem sendo investigada pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP). Adsorventes de hidroxicarbonatos de Mg-Al e Mg-Fe preparados por coprecipitação foram aplicados na remoção do corante vermelho reativo 120 (DÁVILA, 2016).

Os sólidos obtidos a partir de HDL também se destacam como catalisadores para diferentes reações (FAN et al., 2014). Trabalhos na literatura têm utilizado os HDL para a produção de hidrogênio por diferentes rotas reacionais (SIKANDER; SUFIAN; SALAM, 2017), por exemplo. A produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis é atrativa, pois pode substituir os combustíveis fósseis em suas aplicações (ZHANG; LIN; CHEN, 2010). Diante deste contexto, a reação de reforma do biogás utilizando os gases CH_4 e CO_2 destaca-se na redução das emissões de gases de efeito estufa, ao mesmo tempo produzindo H_2 e CO (XU et al., 2009).

Materiais derivados de hidrotalcitas à base de níquel são largamente empregados na reforma a seco de metano, pois exibem alta atividade catalítica a baixo custo (DEBEK et al., 2017). No entanto, esses catalisadores apresentam a desvantagem de sofrerem desativação pela formação de carbono devido a reações indesejadas, ou pela sinterização de metais (ZHANG; WANG; DALAI, 2007). Por isso, buscam-se soluções para reduzir os efeitos da desativação. Uma proposta é a adição de elementos modificadores/promotores nos catalisadores de Ni-HDL. A produção de H_2 por rotas reacionais alternativas vem sendo pesquisada no Laboratório de Processos Catalíticos (PROCAT), o qual busca desenvolver catalisadores mais eficientes. Catalisadores à base de NiAl sintetizados por coprecipitação foram empregados na reação de reforma a seco do metano (CALGARO; PEREZ-LOPEZ, 2019; PEREZ-LOPEZ et al., 2006), na reforma do etanol (DE SOUZA et al., 2012) e na reforma do glicerol (LIMA; CALGARO; PEREZ-LOPEZ, 2019).

Nesse contexto, o desenvolvimento de materiais sólidos derivados de hidróxidos duplos lamelares tem relevância científica e tecnológica para os processos de adsorção e processos catalíticos, tanto para a minimização dos impactos ambientais quanto para a busca por tecnologias mais limpas para a indústria.

Objetivos do Trabalho

O presente trabalho tem como objetivo geral a aplicação de hidróxidos duplos lamelares, preparados por coprecipitação contínua, nos processos de adsorção de fármacos em batelada e como catalisadores na reação de reforma do biogás para a produção de hidrogênio.

Os objetivos específicos são:

- avaliar a capacidade de adsorção de três sólidos adsorventes do tipo hidrotalcita, M-Al (M = Mg, Zn e Ni) na remoção de diclofenaco sódico. E, avaliar a influência dos parâmetros de processo: concentração de sólido e tempo de contato;
- estudar a cinética e as isotermas de equilíbrio de adsorção que regem o processo em batelada para o ácido acetilsalicílico através de modelos cinéticos conhecidos usando ZnAl-C como sólido adsorvente;
- investigar a capacidade de regeneração térmica dos sólidos adsorventes aplicada a ciclos de adsorção/regeneração de fármacos;
- preparar catalisadores de Ni-Al e avaliar a etapa de lavagem na preparação, bem como a etapa de ativação do catalisador para controlar a formação de carbono na reação de reforma a seco do biogás;
- analisar o efeito de metais monovalentes com propriedades alcalinas (M = K, Na e Li) no catalisador Ni-M-Al, na reação de reforma a seco do biogás para a produção de hidrogênio;
- preparar catalisadores de Mg-Ni-Al e Zn-Ni-Al e avaliar o “efeito memória” na reação de reforma a seco do biogás.

Capítulo 1

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é apresentada uma breve revisão da literatura sobre os hidróxidos duplos lamelares e as principais aplicações. Destacando-se a adsorção de poluentes emergentes (Anti-inflamatórios não esteroides) e a produção de hidrogênio a partir da reação de reforma a seco do biogás.

1.1 Hidróxidos Duplos Lamelares

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) são também conhecidos como argilas aniônicas e possuem estrutura lamelar, tal como a hidrotalcita (um tipo de argila encontrada na natureza) (RIVES, 2002). De uma forma geral, esses materiais são formados por camadas de hidróxidos duplos contendo espécies aniônicas entre as lamelas (VACCARI, 1998). Há uma grande variedade de nomes para os HDL, sendo definidos pela composição e tipo de mineral utilizado na síntese, como: hidrotalcita (Mg^{2+} , Al^{3+} e CO_3^{2-}), tacovita (Ni^{2+} , Al^{3+} e CO_3^{2-}), hidrocalumita (Ca^{2+} , Al^{3+} e OH^-), entre outros (CREPALDI; VALIM, 1998). O HDL foi sintetizado pela primeira vez em 1933 por Feitknecht, através da reação de precipitação controlada de sais metálicos em soluções aquosas com uma base e foi descrito pela fórmula química $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3)_4 \cdot 4H_2O$ (DEBEK et al., 2017; REICHLE, 1986).

Diferentes métodos de síntese podem ser utilizados para a obtenção dos HDL. Os métodos de síntese mais empregados para esses compostos são: coprecipitação (podendo ser realizados a pH constante ou variável), síntese hidrotérmica, substituição do ânion interlamelar e regeneração do precursor calcinado por “efeito memória” (CREPALDI; VALIM, 1998; THEISS; AYOKO; FROST, 2016). No método de coprecipitação, soluções de sais inorgânicos são saturadas em solução alcalina por evaporação ou variando o pH da solução. A morfologia estrutural e o tamanho das partículas dependem da extensão da supersaturação da solução (SIKANDER; SUFIAN; SALAM, 2017). A coprecipitação também permite a síntese direta de HDL com uma gama extremamente ampla de ânions interlamelares, variando de ânions inorgânicos simples a ânions orgânicos complexos (QU et al., 2016; THEISS; AYOKO; FROST, 2016). A impregnação de óxidos mistos ex-HDL por impregnação úmida e com solução aquosa contendo carbonato favorece a

recristalização de HDL por “efeito memória”(HAMMOUD et al., 2015). O “efeito memória” depende tanto da solução de impregnação quanto do método, além da temperatura de calcinação do hidróxido duplo lamelar original para obtenção do óxido. Por sua vez, a morfologia do óxido é influenciada pelo cátion divalente, este determina a capacidade do óxido resultante exibir o “efeito memória” (PÉREZ-RAMÍREZ; ABELLÓ; VAN DER PERS, 2007).

Os HDL apresentam como principal característica a elevada capacidade de modificação da sua composição, gerando assim, diferentes propriedades físico-químicas. Dessa forma, a diversidade funcional permite que os HDL sejam usados para uma variedade de aplicações na ciência de materiais, como tratamento de águas residuais, trocador de íons, retardador de chama livre de halogênio, antiácidos, estabilizadores para polímeros, produtos farmacêuticos e agrícolas, materiais eletro-fotoativos, catalisadores/precusores de catalisador, entre outros (MISHRA; DASH; PANDEY, 2018; RIVES, 2002).

1.2 Estrutura

A estrutura dos HDL se assemelha à da brucita $[Mg(OH)_2]$, a qual é formada por camadas de íons M^{2+} coordenados octaédricamente, cujos vértices são constituídos por ânions hidroxilas e os octaedros compartilham arestas para formar lamelas infinitas. As lamelas neutras são mantidas empilhadas através de interações fracas como as ligações de hidrogênio (GOH; LIM; DONG, 2008). Na estrutura dos HDL, uma fração dos íons divalentes M^{2+} é substituída por íons trivalentes M^{3+} gerando uma carga positiva na camada lamelar. Assim, esta é neutralizada por moléculas de água e ânions intercalados A^{n-} entre as lamelas (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; REICHLE, 1986). A estrutura de um HDL é mostrada na Figura 1.1. O espaçamento basal é composto por duas camadas lamelares, sendo estas constituídas pelos cátions divalentes e trivalente, e uma camada interlamelar provida de ânions hidratados. O espaçamento basal corresponde à célula unitária dos HDL (TRONTO et al., 2013).

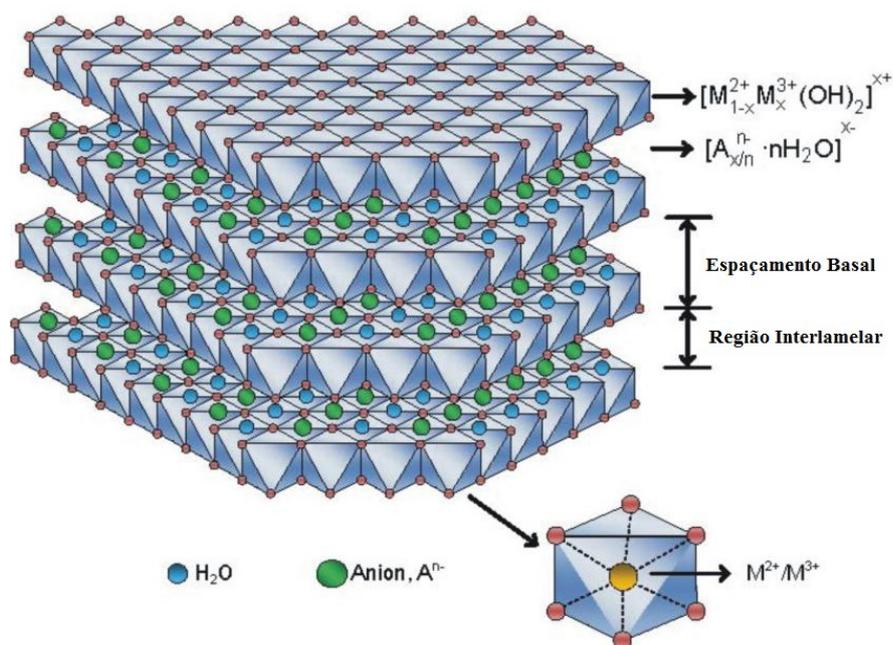
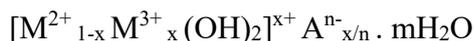


Figura 1.1. Ilustração de uma estrutura de HDL (Adaptado de TRONTO et al., 2013).

Em geral, os HDL apresentam a seguinte fórmula química:



onde:

M^{2+} são cátions metálicos divalentes (Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+});

M^{3+} são cátions metálicos trivalentes (Al^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+});

A^{n-} são ânions interlamelares (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , OH^- , Cl^-);

x é a razão $M^{3+} / (M^{2+} + M^{3+})$;

m é o estado de hidratação do HDL

Uma grande variedade de combinações e de proporção de cátions metálicos divalentes e trivalentes bem como métodos de síntese tem sido estudadas para a obtenção de HDL (QU et al., 2016; VACCARI, 1998). Os cátions utilizados para a síntese de HDL devem possuir coordenação octaédrica e raio iônico na faixa de 0,50-0,74 Å, para que ocorra a formação da estrutura desejada (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991). Cátions maiores do que o Mg como Ca^{2+} (raio iônico = 1,0 Å) e La^{3+} (raio iônico = 1,05 Å) podem causar uma distorção entre as lamelas na estrutura de um HDL (RODRIGUES, 2007). Contudo, o Li^+ apesar de ser um cátion monovalente é capaz de formar compostos do tipo HDL, isso devido seu raio iônico ser igual a 0,76 Å (CREPALDI; VALIM, 1998). A Tabela 1.1 apresenta várias combinações de cátions divalentes e trivalentes que já foram estudadas e que produziram HDL.

Tabela 1.1. Combinação de cátions usados na síntese de HDL (Adaptado de CREPALDI; VALIM, 1998).

<i>Cátion</i>	<i>Trivalente</i>															
	<i>Divalente</i>	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	La	V	Sb	Y	In	Zr**	Ti**
Mg	X	X	X	X	X			X	X	X	X	X	X	X	X	
Ni	X	X	X	X	X	X				X						
Zn	X		X													
Cu	X		X													
Co	X	X	X	X						X						X
Mn	X		X		X				X							
Fe	X	X														
Ca	X															
Li*	X															
Cd	X															

*monovalente, **tetraivalente

A razão molar entre os cátions M^{2+}/M^{3+} nos HDL pode variar em uma ampla faixa de $0,14 < x < 0,5$ (x na fórmula geral). Essa razão determina a densidade de carga da lamela do HDL, influenciando diretamente nas propriedades do material como na cristalinidade e na capacidade de troca iônica (CREPALDI; VALIM, 1998). Geralmente, o aumento desta razão diminui a cristalinidade do material. Para valores fora deste intervalo são obtidos hidróxidos metálicos individuais ou sais dos metais envolvidos (GOH; LIM; DONG, 2008). Para o composto ser classificado como HDL não é necessário que este seja constituído de apenas dois cátions metálicos. Várias sínteses de HDL contendo uma mistura de cátions divalentes (ternários ou quaternários) foram reportadas na literatura (BUSCA et al., 2010; DRAGOI et al., 2015). Os HDL também podem ser obtidos com um único metal em dois estados de oxidação diferentes, como mostrado na Tabela 1.1 para o Fe e o Mn.

Os ânions de compensação de carga podem ser inorgânicos ou orgânicos (CO_3^{2-} , OH^- , Cl^- , oxalato, nitrato, acetato, etc) e são capazes de preencher o espaço interlamelar e melhorar a estabilidade da estrutura (SANTOS; CORRÊA, 2011; XU et al., 2011). O carbonato, encontrado na estrutura da hidrotalcita de origem natural, é o ânion mais comumente utilizado, pois confere maior estabilidade às lamelas (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991). Quanto maior a capacidade de estabilização mais facilmente o HDL se formará.

1.3 Propriedades

Os HDL apresentam diversas propriedades como capacidade de troca iônica, estabilidade térmica, elevada área superficial, alta porosidade, caráter ácido-básico ajustável e “efeito memória” (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; PEREZ-LOPEZ et al., 2006; RIVES, 2002). A estabilidade térmica é determinada através da análise termogravimétrica e análise térmica diferencial. O tratamento térmico dos HDL em temperaturas superiores a 350 °C causa o colapso da estrutura lamelar e leva à formação de óxidos mistos (CREPALDI; VALIM, 1998; YANG et al., 2002). Em geral, a decomposição térmica de HDL é caracterizada por duas transições endotérmicas. A primeira etapa corresponde à eliminação das moléculas de água interlamelar ocorrendo desde a temperatura ambiente até 300 °C, aproximadamente. Já a segunda etapa, entre 300 °C e 500 °C deve-se à decomposição dos grupos hidroxila e dos ânions intercalados (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

Os óxidos mistos, produzidos após tratamento térmico como mostra a Figura 1.2, apresentam a mesma morfologia do HDL precursor, indicando que, durante a calcinação, o vapor de água e o dióxido de carbono são liberados sem causar modificações na estrutura cristalinas ou perda de cátions das camadas lamelares. Esse produto calcinado é capaz de reconstruir a camada interlamelar original através da reidratação e adsorção de ânions diversos (GOH; LIM; DONG, 2008). Um aquecimento acima de 600 °C resulta na perda da propriedade de reconstrução lamelar, uma vez que ocorre a decomposição completa das hidroxilas conduzindo à formação de um óxido misto e/ou espinélios (REICHLE, 1986; TICHIT et al., 1995; VACCARI, 1998).

A área superficial específica e a porosidade estão diretamente relacionadas e são de grande importância para a aplicação de HDL como adsorventes e catalisadores. Os HDL exibem diâmetro de poros entre 7 e 30 nm e valores de área superficial na faixa de 50 a 80 m² g⁻¹, normalmente (CREPALDI; VALIM, 1998). Quando calcinados apresentam um substancial aumento na área superficial (100 – 300 m² g⁻¹) (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991). Com o aquecimento, formam-se numerosos poros pequenos com raio entre 2 e 4 nm, que correspondem a 60% da área superficial do material (REICHLE, 1986). Isso mostra que o aquecimento do HDL até a sua formação em oxi-hidróxido duplo causa um expressivo aumento em sua área superficial. A IUPAC recomenda uma classificação de poros considerando o diâmetro em: microporos (< 2 nm); mesoporos (2-50 nm) e macroporos (> 50nm) (THOMMES et al., 2015).

Os sólidos HDL são materiais alcalinos com grupos hidroxila básicos; a basicidade dos materiais intercalados com carbonato tem sido relacionada à eletronegatividade dos

cátions da camada (VALENTE et al., 2000). Os óxidos mistos formados após a decomposição térmica dos HDL são mais básicos que os HDL originais, devido à presença de sítios básicos fortes dos óxidos (RIVES; ARCO; MARTÍN, 2013).

Uma das propriedades mais interessantes dos HDL é o “efeito memória” uma vez que sua estrutura pode ser reconstruída após a decomposição térmica (Figura 1.2). O processo de reconstrução pode ser realizado imergindo o HDL em uma solução contendo o ânion a ser intercalado (FORANO et al., 2006). Essa reconstrução é completa quando são utilizadas baixas temperaturas de calcinação, mas não será completa, mesmo após vários dias de equilíbrio, se o HDL tiver sido calcinado em alta temperatura (acima de 600 °C).

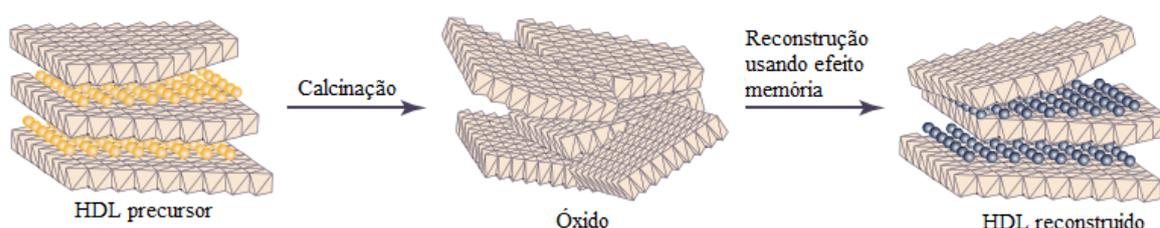


Figura 1.2 Esquema representando a propriedade de efeito memória (Adaptado de TICHIT; COQ, 2003).

O cátion divalente determina a capacidade do óxido resultante de recuperar a estrutura original em camadas. Os HDL contendo cátions de metais de transição são mais difíceis de reconstruir do que aqueles contendo cátions com configurações d^0 ou d^{10} , provavelmente devido à estabilidade adicional dos espinélios formados devido à estabilização do campo cristalino (RIVES, 2002). Diferentes comportamentos de reconstrução de hidrotalcitas de Mg-Al, Ni-Al e Mg-Ni-Al foram relatados por PÉREZ-RAMÍREZ; ABELLÓ; VAN DER PERS (2007). De acordo com este estudo, uma reconstrução fácil do óxido de Mg-Al foi observada, enquanto nenhum sinal de reconstrução ocorreu no óxido de Ni-Al após a exposição ao vapor de água à temperatura ambiente. Além disso, a adição de níquel à amostra binária de Mg-Al reduziu drasticamente a capacidade do óxido misto resultante de recuperar a estrutura da hidrotalcita.

1.4 Aplicações de HDL

A crescente demanda por remoção de poluentes orgânicos nos efluentes de produtos químicos e das indústrias farmacêuticas têm estimulado o desenvolvimento de adsorventes eficazes, os HDL emergem como potenciais adsorventes devido à sua excelente capacidade de adsorção (CUNHA; FERREIRA; CONSTANTINO, 2010;

ZUBAIR et al., 2017). Além disso, com o rápido crescimento industrial, a necessidade de desenvolver materiais e técnicas para melhorar simultaneamente a atividade, a seletividade e a estabilidade nos processos químicos, fez com que os HDL encontrassem muitas aplicações como catalisadores ou suportes de catalisadores heterogêneos estáveis e recicláveis para uma variedade de reações de importância industrial e acadêmica (FAN et al., 2014; SIKANDER; SUFIAN; SALAM, 2017).

1.4.1 Aplicações de HDL como adsorventes

O processo de adsorção apesar de ser eficiente no tratamento de efluentes, apresenta a desvantagem de causar uma poluição secundária devido à transferência do poluente para o sólido, sendo necessária a eliminação da substância adsorvida e a regeneração do material adsorvente (RODRIGUES, 2007). Em muitos casos, estes processos tornam-se inviáveis, pois são difíceis de serem realizados e podem elevar os custos do tratamento do efluente.

O uso de adsorventes no tratamento de águas e efluentes não depende somente de sua capacidade de adsorção, mas também da capacidade de regeneração e reutilização. A propriedade de regeneração torna o HDL um material promissor no processo de adsorção, pois pode ser reciclado e reutilizado, gerando menos resíduos sólidos (EXTREMERA et al., 2012; MENG et al., 2016; ULIBARRI; PAVLOVIC; HERMOSFN, 1995). Um simples processo térmico regenera o sólido adsorvente ao mesmo tempo em que pode decompor o poluente adsorvido (CREPALDI et al., 2002; WEI et al., 2013). Os HDL possuem capacidade de adsorção maior quando são submetidos a tratamento térmico devido ao aumento da área superficial dos materiais (GOH; LIM; DONG, 2008). Além disso, os compostos aniônicos são mais facilmente adsorvidos que os demais (VIEIRA, 2009).

Existem numerosos estudos que relatam o uso dos HDL no tratamento de águas residuárias contaminadas por agentes tóxicos orgânicos e inorgânicos, contaminantes emergentes, corantes têxteis sintéticos, e metais pesados como cromo hexavalente, cádmio, chumbo e cromo (CHAARA et al., 2010; GUO et al., 2013; KAMEDA; KONDO; YOSHIOKA, 2014; KUTHATI; KANKALA; LEE, 2015; SAHA et al., 2017; SELLAOUI et al., 2020; SHAN et al., 2015; ZHENLAN et al., 2009; ZUBAIR et al., 2017). Como também, diversos estudos de captação de haletos (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) e oxianions (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , etc.) em HDL foram realizados (CAPORALE et al., 2011; GOH et al., 2010; LIANG et al., 2013).

Ma et al., (2016) estudaram o MgAl-HDL intercalado com o íon MoS_4^{2-} para remoção de íons de metais pesados como Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ e Hg^{2+} . Os autores observaram

elevadas capacidades de adsorção para Hg^{2+} ($\sim 500 \text{ mg g}^{-1}$) e Ag^+ (450 mg g^{-1}). Sugerindo uma diminuição rápida nas concentrações dos íons metálicos dos níveis de ppm para traços de ppb. Para o Hg^{2+} altamente tóxico (em concentração de $\sim 30 \text{ ppm}$), a adsorção foi rápida, mostrando remoção de 97,3% em 5 minutos, e remoção de 100% em 1 hora. Um hidróxido duplo lamelar de $\text{Fe}_1\text{Mn}_1\text{Mg}_2\text{-LDH}$ foi investigado no processo de adsorção para a remoção de metais pesados, avaliando o Pb^{2+} (ZHOU; JIANG; WEI, 2018). O adsorvente apresentou uma eficiência de remoção superior a 97% de solução aquosa em uma faixa de pH (3-6). Os mecanismos de adsorção envolveram principalmente precipitação induzida pela superfície e troca iônica.

Bharali e Deka, (2017) analisaram o desempenho do CuMgAl-HDL quanto à adsorção de vários corantes aniônicos e catiônicos, como laranja de metila (MO), azul de bromotimol (BTB), preto ericromo-T (EBT), vermelho do Congo (CR), azul de metileno (MB) e rodamina B (RhB) a partir de solução aquosa. De acordo com os autores, a presença de Cu aumentou muito a capacidade dos adsorventes para a remoção dos poluentes. Os corantes aniônicos, MO, BTB, EBT e CR foram altamente adsorvidos em comparação com os corantes catiônicos, MB e RhB sobre a superfície de HDL, o que pode ser atribuído à presença de carga positiva na superfície de HDL. O adsorvente também pode remover seletivamente o corante de uma mistura de corantes aniônicos e catiônicos. Em outro trabalho a retenção do corante tartrazina foi estudada por Ouassif et al., (2020), a partir de uma solução aquosa diluída, utilizando o $\text{Zn}_2\text{Al/Cl-HDL}$ como adsorvente. Os resultados mostraram que a tartrazina foi adsorvida na superfície do adsorvente resultando em alta capacidade de adsorção ($282,48 \text{ mg g}^{-1}$) alcançado após 60 min. A não toxicidade do $\text{Zn}_2\text{Al/Cl}$, e sua boa estabilidade e reutilização durante os três primeiros ciclos, favorecem a remoção da tartariza da solução aquosa.

Estudos de adsorção em batelada foram conduzidos para investigar o potencial de (ZnAl-Cl) hidróxidos duplos lamelares na remoção do herbicida 2,4-diclorofenoxiacetato (2,4-D) de soluções aquosas contaminadas (LEGROURI et al., 2005). Os sólidos removeram até 98% do pesticida, sendo que o equilíbrio foi atingido após 60 min de reação. Uma combinação de adsorção de superfície e troca iônica entre camadas ocorre quando a concentração de 2,4-D é alta. Este mesmo comportamento foi observado no estudo de (CALISTO et al., 2019) que empregou CoAl-Cl-HDL como adsorvente. Hidróxidos duplos lamelares à base de Ca-Al, Ni-Al e Zn-Al foram sintetizados com o objetivo de avaliar a remoção de o-nitrofenol do efluentes sintéticos por adsorção (MARQUES et al., 2020). A adsorção do o-nitrofenol nos HDL foi favorecida em pH 5,0, sendo atingidos percentuais de remoção de 70 a 90%, dependendo do material. O Ni-Al foi

preferido devido ao seu melhor desempenho no tratamento de efluentes simulados e maior potencial de regeneração.

Boukhalfa; Boutahala; Djebri, (2017) avaliaram o uso do hidróxido duplo calcinado Zn-Al e da montmorilonita organo-K10 para a remoção de micro-contaminante diclofenaco sódico de solução aquosa sintética. Os resultados revelaram maior eficiência de ZnAl-C HDL para adsorção de diclofenaco, com uma forte afinidade devido aos valores mais altos de coeficiente de partição octanol-água da molécula de diclofenaco na superfície dos adsorventes. MgAl/HDL-biochar foi sintetizado utilizando carvão ativado de osso bovino como estrutura de suporte para as partículas de HDL (LINS et al., 2020). O adsorvente foi aplicado para a remoção do diclofenaco de sódio da água sintética. Os experimentos forneceram uma remoção de ~80% sob condições otimizadas. O desempenho do compósito de MgAl/HDL-biochar foi significativamente melhor quando comparado com o biochar bruto.

Efeitos da razão molar e da temperatura de calcinação no desempenho de adsorção de nanopartículas de poluentes farmacêuticos como ácido salicílico aplicando hidróxido duplo lamelar de Zn-Al na remoção foram investigados por ELHALIL et al. (2018). Para os autores, a eficiência ótima de adsorção encontrada foi de 94,59% para a razão molar Zn/Al de 3 e uma temperatura de calcinação de 300 °C. Após os processos de adsorção o produto calcinado foi reconstruído por um ácido salicílico, fenômeno de “efeito memória”. No estudo de Mourid et al., (2019), eles investigaram a remoção do fármaco sulfametoxazol (SMX) sob hidróxido duplo lamelar calcinado a 500 °C (CLDH). A caracterização dos sólidos CLDH frescos e após a remoção do SMX mostrou que a remoção é realizada por reconstrução da estrutura do HDL através do “efeito de memória” de óxidos mistos. A taxa de remoção, em condições ideais, atingiu 93%. A reciclagem das fases intercaladas permaneceu eficiente após seis ciclos.

1.4.1.1 Fármacos no meio ambiente

Contaminantes emergentes são substâncias químicas bioativas sem estatuto regulamentar e cujos impactos a longo prazo à saúde humana e ao meio ambiente são pouco compreendidos. Esses compostos incluem fármacos, hormônios, produtos de cuidado pessoal, surfactantes, drogas ilícitas, dentre outros (CARMALIN; LIMA, 2018).

Os fármacos são um dos grupos mais significativos de contaminantes emergentes (AHMED, 2017). Eles incluem vários grupos, como antibióticos, anti-inflamatórios, analgésicos, lipídios reguladores do sangue e substâncias naturais e sintéticos hormônios (AHMED; HAMEED, 2018). Geralmente são moléculas polares e solúveis em água, são compostos ativos e não são completamente metabolizados por organismos (KUMMERER,

2009; PETRIE; BARDEN; KASPRZYK-HORDERN, 2015). Os fármacos se tornaram uma grande preocupação devido à sua baixa biodegradabilidade, alta persistência e fácil biomagnificação e frequentemente detectados em concentrações vestigiais na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ ou ng L^{-1} no ambiente aquático (AHMED; HAMEED, 2018; ZHANG et al., 2016). Mesmo em pequenas concentrações, a presença de poluentes emergentes na água está associada à toxicidade crônica, disfunção endócrina e desenvolvimento de resistência patogênica nos seres vivos (HUERTA-FONTELA; GALCERAN; VENTURA, 2011).

Dentre os fármacos destacam-se os anti-inflamatórios não esteroides (AINEs). Esses medicamentos são usados para tratar doenças em humanos e em animais devido às ações analgésicas, anti-inflamatórias e antipiréticas (ZIYLAN; INCE, 2011). Esses medicamentos são amplamente comercializados sem receita médica e, conseqüentemente, isso leva a um alto consumo anual atingindo centenas de toneladas em todo o mundo (TEWARI et al., 2013). Por conseguinte, os AINEs estão entre os medicamentos mais detectados no ambiente aquático (AHMED, 2017). Os fármacos, depois de consumidos e metabolizados pelo corpo humano, são lançados no meio ambiente através do descarte doméstico de efluentes. Além disso, efluentes provenientes de hospitais, e da indústria farmacêutica se juntam a este contexto (HUERTA-FONTELA; GALCERAN; VENTURA, 2011).

O diclofenaco é o anti-inflamatório que possui a toxicidade aguda mais elevada entre as drogas não esteróides (ÁLVAREZ et al., 2015). No estudo de Caban et al., (2015), os autores investigaram a possível presença de 17 compostos farmacêuticos na água potável coletada em Gdansk (Polônia), os resultados obtidos mostraram que 6 compostos foram detectados, dentre estes o diclofenaco sódico. No Brasil, foram encontradas concentrações na ordem de ng L^{-1} de diclofenaco sódico e paracetamol em amostras de água coletadas na baía de Santos-SP (PEREIRA et al., 2016) e em amostras monitoradas no arroio do Dilúvio de Porto Alegre-RS (ARSAND et al., 2018).

O ácido acetilsalicílico (AAS) ou ácido 2-acetoxibenzóico é um dos analgésicos mais populares; sabe-se que este composto, assim como seus derivados, exibe alta toxicidade para uma ampla gama de organismos aquáticos em corpos d'água (WANG et al., 2013). Por exemplo, em esgotos na Alemanha foram encontradas concentrações de $0,22 \mu\text{g L}^{-1}$ de AAS aproximadamente. Contudo, com o passar do tempo o AAS pode se degradar por hidrólise a ácido salicílico (AS), este por sua vez, também já foi detectado em corpos hídricos ($50 \mu\text{g L}^{-1}$) (GARZA-CAMPOS et al., 2016; MEISCHL et al., 2016).

1.4.1.2. Processo de adsorção

Alguns estudos têm indicado que os processos convencionais normalmente aplicados em estações de tratamento de águas residuais não removem completamente os contaminantes emergentes. Diante disso, vários processos para a remoção ou redução de AINEs de águas residuais contendo micropoluentes vêm sendo citados na literatura. Entre eles, o processo de ozonização, filtração por membrana, fotocatalise heterogênea, decomposição por foto-fenton e adsorção (ALMEIDA et al., 2011; ÁLVAREZ-TORRELLAS et al., 2016; BACCAR et al., 2012; FRANCO et al., 2018; MOREIRA et al., 2015; SOUZA et al., 2018; VERGILI, 2013).

A adsorção é um dos métodos mais populares e eficientes para remoção de poluentes, devido ao menor custo de investimento, ao método de simples operação e à possibilidade de reutilização e regeneração dos sólidos adsorventes (BHATNAGAR; MINOCHA, 2006; VONA et al., 2015). A adsorção é o processo de separação por transferência de massa, pelo qual certos sólidos concentram nas suas superfícies componentes de uma fase fluida. Logo, para completar a separação, o constituinte adsorvido deve ser removido do sólido (FOUST; CLUMP, 1982; MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

O processo de adsorção pode ocorrer por adsorção química (quimissorção) ou por adsorção física (fisissorção) entre adsorvato e adsorvente. Na quimissorção há interação de troca ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas ou íons do adsorvato e os sítios ativos presentes na superfície do adsorvente, resultando em fortes ligações químicas. Logo, o calor de adsorção é da ordem do calor de reação, sendo assim, o processo é frequentemente irreversível. A adsorção química é considerada um processo específico, ou seja, nem todos os sólidos adsorventes possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente um adsorvato específico, o que direciona a constituição da monocamada (FOUST; CLUMP, 1982; RUTHVEN, 1984).

Na fisissorção as interações do adsorvato com a superfície do adsorvente são mais fortes do que as interações entre o soluto e as moléculas de fluido, resultando em ligação fracas, atribuídas às forças de London ou de van der Waals e caracteriza-se por uma baixa energia de adsorção. É um processo inespecífico, ou seja, a molécula adsorvida não é fixa em um sítio específico da superfície, sendo que ela pode ficar retida em toda superfície do adsorvente podendo existir a formação de multicamadas e é considerada um fenômeno reversível (FOUST; CLUMP, 1982; RUTHVEN, 1984).

O processo de adsorção é influenciado por fatores diversos que interferem na eficiência de remoção dos poluentes, tais como as propriedades do adsorvente, do

adsorvato e da solução, aliados às condições operacionais. Por conseguinte, as características do adsorvente que influenciam na capacidade de adsorção são a sua área superficial, a estrutura dos poros, tamanho das partículas, distribuição granulométrica, além da sua carga superficial.

Os HDL são adsorventes eficientes para remover várias espécies de soluções aquosas, especialmente para a remoção de espécies aniônicas. O uso de HDL calcinados como adsorventes têm despertado interesse devido a sua alta capacidade de retenção de ânions e o procedimento simples de regeneração (RODRIGUES, 2009). Dois mecanismos estão envolvidos nos processos de adsorção utilizando HDL, adsorção superficial e a troca aniônica. Primeiramente, os contaminantes catiônicos podem ser adsorvidos na superfície das argilas devido à sua elevada área superficial. O segundo mecanismo envolve a troca aniônica, contaminantes que exibem propriedades aniônicas podem ser incorporados à região interlamelar do HDL (ELHALIL et al., 2018).

1.4.2 Aplicações de HDL como catalisadores

Na maior parte das aplicações em catálise, os HDL são utilizados na forma calcinada, como óxidos mistos. Estes óxidos mistos são usados como potenciais catalisadores de diversas reações orgânicas e na produção de química fina (BASTIANI et al., 2004; DAMA et al., 2018; LEÓN; DÍAZ; ORDÓÑEZ, 2011; RANJEKAR; YADAV, 2021).

Hermes; Lansarin; Perez-Lopez (2011) estudaram a decomposição catalítica de metano sobre catalisadores de M-Co-Al (M = Mg, Ni, Zn, Cu) derivados de hidrotalcitas. Os resultados mostram que as propriedades texturais das amostras calcinadas não se alteraram com a substituição parcial de Co por Mg, Ni, Zn ou Cu. Por outro lado, houve uma forte influência na redutibilidade de óxidos de cobalto na presença de Ni ou Cu. Na reação realizada em 700 °C, a atividade observada foi na seguinte ordem: Co-Al > Mg-Co-Al > Ni-Co-Al. Todos os catalisadores foram desativados por encapsulamento sob essas condições devido a altas taxas de deposição de carbono.

Uma série de óxidos mistos derivados de hidrotalcita (HT) contendo Ni-Mg-Al, promovidos por La, foram preparados por coprecipitação, obtidos por decomposição térmica e usados na reação de metanação de CO₂ (WIERZBICKI et al., 2016). Os resultados mostraram que a introdução de La afetou a capacidade de adsorção de CO₂ dos catalisadores através da introdução de sítios básicos de força média. A incorporação de 2% em peso de La levou a um aumento do desempenho catalítico na conversão de CO₂ de

46,5-75%. A atividade está diretamente relacionada à basicidade que aumenta com a incorporação de La nos catalisadores derivados de HT.

A condensação de etanol catalisada por óxidos mistos de Mg-Al e Mg-Zr foi estudada por Quesada et al., (2017). Em relação à atividade, os autores observaram que a maior conversão e seletividade para 1-butanol foi obtida com Mg-Al, principalmente a 400 °C. No entanto, produtos de desidratação como etileno e acetaldeído foram observados em quantidades relevantes para o catalisador de Mg-Zr. Assim, os autores concluíram que os óxidos mistos de Mg-Al são catalisadores promissores para a produção de 1-butanol a partir do etanol não apenas em termos de atividade, mas também em termos de estabilidade do catalisador.

Os óxidos mistos de Mg-Al, preparados a partir de precursores de hidrotalcita com razão Mg/Al variando de 2 a 7, foram testados na reação de acoplamento (reação de Guerbet) de metanol e etanol a produtos mais pesados (STOŠIĆ et al., 2017). A conversão dos reagentes e a seletividade dependeram da composição química dos óxidos mistos. A maior conversão foi obtida com o material com maior número de sítios básicos e ácidos (Mg/Al = 3, 4 e 5). Os mesmos materiais produziram 1-butanol e 1-propanol com a maior seletividade. Correlações importantes entre a seletividade desses produtos e propriedades ácido-básicas foram observadas, mostrando a importância do equilíbrio e do número dos tipos de locais.

Hammoud et al., (2014) prepararam catalisadores de cobre suportados em hidrotalcitas calcinadas Zn-Al usando o “efeito de memória” e testaram na reação de reforma a vapor do metanol para a produção de hidrogênio. O Zn-Al era calcinado a 400 °C e mergulhado em uma solução aquosa de nitrato de cobre. Os resultados evidenciam a regeneração e a reconstrução da estrutura em camadas. O Cu/Zn-Al a 10% exibiu a melhor atividade catalítica, 75% de H₂ e 51% de conversão de metanol a 250 °C. A conversão de metanol foi considerada uma forte função da redutibilidade do catalisador e da concentração de cobre. Além disso, a temperatura da reação depende fortemente da quantidade de Cu₂O formado no catalisador ativado.

Ferreira et al., (2019) avaliaram a reforma a vapor do GLP (gás de petróleo liquefeito) usando catalisadores derivados de hidrotalcitas de Ni-Mg-Al, com o teor de Ni variando de 16 a 47,5% em peso. O catalisador com maior teor de Ni mostrou a maior conversão (cerca de 70%) e menor desativação por deposição de coque após 24 h de reação. O uso de temperaturas de reação mais altas (800 e 900 °C), no processo de reforma a vapor, resultou em maiores conversões de GLP, aumentou a formação de H₂ e diminuiu a formação de depósitos de carbono.

Segundo Qi; Cheng; Zhou, (2015) catalisadores Ni/Mg-Al obtidos de precursores do tipo hidrotalcita pelo método de coprecipitação apresentaram maior atividade para reforma a vapor de metano do que os catalisadores Ni/ γ -Al₂O₃ e Ni/ α -Al₂O₃ preparados por impregnação à umidade incipiente. A alta atividade dos catalisadores Ni/Mg-Al foi intimamente associada com a alta área superficial específica e partículas de Ni altamente dispersas após a redução. A produção de hidrogênio por reforma a vapor de metano usando catalisadores de Ru suportada em óxidos mistos de NiMgAl preparados via hidrotalcita foi estudado por Nawfal et al., (2015). O rutênio melhorou a atividade catalítica e a seletividade dos óxidos NiMgAl. Com o rutênio, os catalisadores foram ativos sem a necessidade de um pré-tratamento de redução antes do teste. Este ponto é interessante do ponto de vista econômico. O carbono e o coque formados na superfície desses catalisadores após a reação não resultam na perda da atividade catalítica. O grupo também estudou o catalisador Ru/NiAl. Este exibiu a melhor atividade catalítica e está menos sujeito a reações secundárias. Eles concluíram que para o sistema estudado a presença de magnésio não é necessária e que a interação Ru-Ni é suficiente para obter alta atividade e seletividade.

Os catalisadores de CoAl e CoFe compostos do tipo hidrotalcita foram sintetizados e avaliados na reação de reforma a seco do metano (AIDER et al., 2018). A adição de ferro ao cobalto CoFecal-R mostrou melhor resistência à deposição de coque, enquanto uma ligeira diminuição na conversão de metano (54,5%) foi observada em comparação com o catalisador de CoAlcal-R (66,4%). A baixa reatividade dos catalisadores à base de ferro foi associada com a reoxidação da fase ativa pela água formada por meio da reação reversa de deslocamento gás-água (RWGS) favorecida pela presença de ferro.

Catalisadores de Cu-Ca-Al e de Cu-Mg-Al derivados de hidróxidos duplos lamelares foram sintetizados por coprecipitação e avaliados na desidrogenação do etanol (ROSSET; PEREZ-LOPEZ, 2018, 2019). Os catalisadores apresentaram altas conversões de etanol (~90%) e alta seletividade para acetaldeído (70 - 98%). A alta seletividade para desidrogenação promoveu a redução da fase CuO a Cu⁰ durante a reação das amostras não reduzidas. Os catalisadores com alto teor de Cu foram desativados por sinterização, enquanto os catalisadores com menor teor de Cu desativaram principalmente pela deposição de carbono.

Catalisadores de NiMgAl derivados de hidrotalcitas promovidos por La foram preparados e avaliados na reforma a seco do metano nas temperaturas de 550 °C a 850 °C (LIU et al., 2016). A presença de lantânio promoveu um aumento na reação de reforma em baixas temperaturas de reação. No entanto, a presença de La resulta também na promoção

de reações indesejáveis, como a decomposição direta do metano, termodinamicamente favorecida a baixas temperaturas, isto é, 550 °C. Apesar disso, o La pode contribuir para a gaseificação de depósitos de carbono amorfo, resultando em menor deposição geral de carbono a 550 °C.

1.4.2.1 Catalisadores tipo hidrotalcitas aplicados à reforma a seco do biogás

O biogás é uma mistura de gases que constitui um combustível alternativo para reduzir a dependência de combustíveis fósseis e as emissões de gases de efeito estufa. O biogás é um combustível renovável, produzido por processos de fermentação ou digestão anaeróbia de resíduos orgânicos de várias fontes (agrícola, industrial e municipal) (CRUZ et al., 2018; WEILAND, 2010). A composição do biogás bruto, que é altamente dependente da fonte de matéria-prima, consiste entre 55-70% de metano, 30-45% de dióxido de carbono traços de sulfeto de hidrogênio (H₂S) e frações de vapor de água (GAO et al., 2018; HARASIMOWICZ et al., 2007; PAPURELLO et al., 2018; PRIEB et al., 2016; XU et al., 2009). Devido às impurezas presentes no biogás bruto, faz-se necessária a purificação da matéria-prima sempre que essa for obtida a partir de biomassas, removendo ou convertendo hidrocarbonetos e contaminantes indesejados (YUNG; JABLONSKI; MAGRINI-BAIR, 2009).

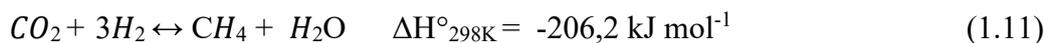
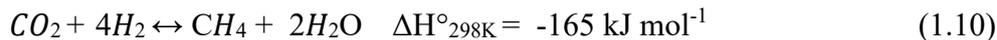
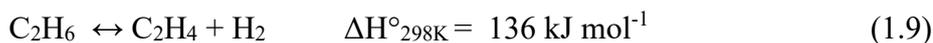
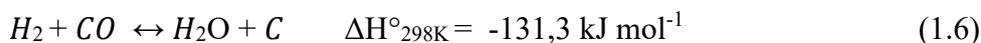
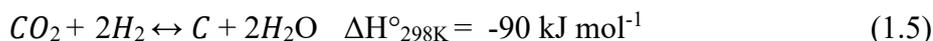
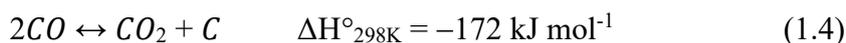
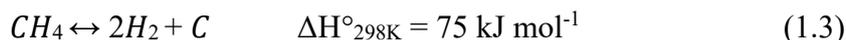
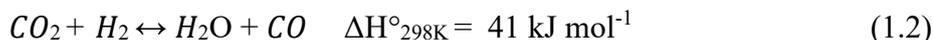
A reforma do biogás é essencialmente a reforma a seco do metano ou a reforma do metano com dióxido de carbono (DRM). A reforma a seco do metano (Eq.1) permite a conversão dos dois principais gases de efeito estufa, CH₄ e CO₂, em hidrogênio e CO, uma mistura denominada gás de síntese (*Syngas*), com uma razão molar H₂/CO de 1 (ARAMOUNI et al., 2018; CRUZ et al., 2018; ŚWIRK et al., 2018; USMAN; DAUD; ABBAS, 2015). O syngas é utilizado para reações de hidroformilação e carbonilação, bem como para as sínteses de metanol e Fischer-Tropsch, entre outros produtos químicos (ASENCIOS; BELLIDO; ASSAF, 2011; GAO et al., 2018; RANJEKAR; YADAV, 2021).

A reação de reforma a seco do biogás (Eq.1.1) é uma reação altamente endotérmica, de modo que, maiores temperaturas aumentam a conversão de CH₄ e CO₂, assim como o rendimento para o hidrogênio (JAFARBEGLOO et al., 2015; JANG et al., 2016).



A DRM pode ser acompanhada por uma série de reações secundárias, por exemplo, reação reversa de deslocamento gás-água (Eq. 1.2), decomposição do metano (Eq. 1.3), desproporção do monóxido de carbono (reação de Boudouard) (Eq. 1.4), hidrogenação do

dióxido de carbono (Eq. 1.5) e hidrogenação do monóxido de carbono (Eq.1.6), acoplamento oxidativo do metano (Eq. 1.7 e Eq. 1.8), desidrogenação do etano (Eq. 1.9) e reforma à vapor de metano (Eq. 1.10 e Eq. 1.11). As equações 1.3 a 1.6 são as quatro reações responsáveis pela formação de carbono (ARAMOUNI et al., 2018; NIKOO; AMIN, 2011; RANJEKAR; YADAV, 2021).



O principal desafio da reforma do biogás é a desativação dos catalisadores devido à formação de carbono, que ocorre por reações paralelas, principalmente pela decomposição do metano e desproporcionamento de CO (Eq. 1.3 e Eq. 1.4) (GOULA et al., 2017; GUO et al., 2004; IZQUIERDO-COLORADO et al., 2018; ZHANG et al., 2018). Outros fatores que podem causar a desativação é a sinterização dos sítios metálicos ativos e o bloqueio dos poros dos catalisadores (RANJEKAR; YADAV, 2021; USMAN; DAUD; ABBAS, 2015). Além disso, menores razões de H_2/CO podem ser observadas em temperaturas mais elevadas, isso ocorre devido à reação reversa de deslocamento gás-água (Eq. 1.2), a qual consome H_2 e produz CO (CARAPELLUCCI; GIORDANO, 2020; PAKHARE; SPIVEY, 2014).

Catalisadores derivados de hidrotalcitas vêm sendo estudados para a produção de hidrogênio através da reação de reforma a seco do metano (ASHOK; SUBRAHMANYAM; VENUGOPAL, 2008; DEBEK et al., 2017; KALAI et al., 2018; LUCRÉDIO; ASSAF; ASSAF, 2014; SIKANDER; SUFIAN; SALAM, 2017; SUELVES et al., 2006). A decomposição térmica, desses materiais, leva a formação de óxidos mistos com alta estabilidade térmica e alta área superficial. Após a redução dos óxidos, partículas de metal bem dispersas podem ser obtidas (HERMES; LANSARIN; PEREZ-LOPEZ, 2011). Óxidos mistos obtidos a partir de compostos do tipo hidrotalcita apresentam

propriedades básicas importantes para diminuir a desativação dos catalisadores por deposição de coque e propriedades básicas podem melhorar a quimissorção de CO₂ (PEREZ-LOPEZ et al., 2006; SERRANO-LOTINA; RODRÍGUEZ; DAZA, 2011).

Entre os diversos metais listados na literatura, incluindo metais nobres, o Ni é o mais estudado para a reação de reforma a seco do biogás, pois exibe alta atividade catalítica e ampla disponibilidade (ABDULLAH et al., 2017; HABIBI et al., 2017; HAN et al., 2017; WANG et al., 2018). Todavia, os catalisadores à base de Ni apresentam a desvantagem de serem desativados pela formação de carbono, sinterização e oxidação de metais na superfície do catalisador (CHARISIOU et al., 2018; GUCZI et al., 2010).

Portanto, o catalisador à base de Ni deve ser modificado para melhorar o seu desempenho e a resistência à deposição de carbono. Um caminho é a adição de modificadores/promotores nos catalisadores de Ni. Dessa forma, é evidente que a atividade catalítica, a estabilidade e a seletividade desses materiais dependem: do teor de Ni na estrutura das hidrotalcitas, do método de incorporação de Ni, das razões molares entre os metais M²⁺/M³⁺ e do uso de diferentes promotores (DEBEK et al., 2017).

Tsyganok et al., (2003) compararam o desempenho catalítico na DRM de catalisadores derivados de hidrotalcita contendo Ni preparados seguindo diferentes rotas, tais como: coprecipitação de MgAl com complexos [Ni(EDTA)]²⁻; reação de troca aniônica de íons NO₃²⁻ nos espaços interlamelares de hidrotalcita com [Ni(EDTA)]²⁻ em solução aquosa; calcinação de hidrotalcita de Mg/Al em temperatura moderada, seguida de reconstrução da estrutura em camadas de hidrotalcita em uma solução aquosa de [Ni(EDTA)]²⁻; e coprecipitação tradicional de Ni, Mg e Al com CO₃²⁻.

Estudos mostraram que a alta dispersão de espécies de metal sobre catalisadores ou o uso de metais alcalinos e alcalino-terrosos em catalisadores pode reduzir a formação de coque, resistir à sinterização de níquel e melhorar a estabilidade dos catalisadores (BARROSO-QUIROGA; CASTRO-LUNA, 2010; CASTRO; GARCIA; ASSAF, 2014; DAHDAH et al., 2017; DRAGOI et al., 2015; JIN et al., 2018; JUAN-JUAN; ROMÁN-MARTÍNEZ; ILLÁN-GÓMEZ, 2006; LUNA; IRIARTE, 2008). Promotores como Ce, La, Zr, Co, Zn, Mg, K e Mo foram adicionados às hidrotalcitas contendo NiAl. Esses promotores podem aumentar as interações do Ni com o suporte e impedir as reações paralelas de formação de carbono (DEBEK et al., 2017).

Perez-Lopez et al. (2006) demonstram que catalisadores de Ni-Mg-Al derivados de hidrotalcitas com uma composição adequada foram capazes de diminuir a deposição de carbono na reação de reforma a seco do metano. Uma série de catalisadores de Ni-Mg-Al suportados com teor de Ni de 3-18%, em peso, foi preparada a partir de hidrotalcitas e

avaliados na reforma a seco do metano por Lin et al., (2015). Os autores relataram que a atividade do catalisador aumentou conforme o aumento do teor de Ni. No entanto, o desproporcionamento de CO se tornou significativamente maior à medida que a carga de Ni aumentou.

Serrano-Lotina et al., (2011a, 2011b) prepararam catalisadores compostos por Ni-Mg-Al promovidos por La derivados de precursores do tipo hidrotalcita para reforma do biogás. Foi observada uma diminuição da atividade catalítica com a adição de La. Por outro lado, um aumento na estabilidade foi observado com o aumento do teor de La. Calgaro e Perez-Lopez (2019) avaliaram o efeito da adição de modificador (M = Mg, Li, Ca, La, Cu, Co e Zn) no catalisador Ni-M-Al com diferentes propriedades. Os metais Mg, Li, Ca e La foram adicionados para melhorar as características básicas dos catalisadores e para favorecer a quimissorção e dissociação de CO₂. Por outro lado, os metais de transição Cu, Co e Zn foram adicionados para melhorar a redutibilidade e a atividade do Ni.

Capítulo 2

Materiais e Métodos

Este capítulo apresenta os materiais e métodos utilizados na preparação e caracterização dos sólidos, bem como o detalhamento dos ensaios de adsorção empregados na remoção de fármacos e a atividade catalítica da reação de reforma do biogás.

2.1 Preparação dos sólidos

Foram preparados dois grupos de sólidos, o primeiro baseado em diferentes metais com Al para aplicação no processo de adsorção de contaminantes emergentes, e o segundo baseado em Ni e Al para aplicação na reação de reforma do biogás para a produção de gás de síntese. Os sólidos M-Al ($M = M^{2+}$) foram sintetizados com razão atômica de cátions M^{2+}/M^{3+} fixada em 2:1. Os sólidos foram preparados pelo método de coprecipitação (PEREZ - LOPEZ et al., 2006), que consiste na mistura contínua de soluções aquosas dos respectivos nitratos metálicos e de agentes precipitantes alcalinos.

A síntese foi realizada em um reator CSTR encamisado com agitação mecânica, sob temperatura e pH constantes. A temperatura foi mantida constante em 50 °C através de um banho e o pH foi monitorado e mantido constante durante a coprecipitação por meio do ajuste da vazão da solução alcalina precipitante. O precipitado resultante foi coletado após a estabilização do pH e submetido a um período de cristalização durante 1 h, à temperatura de 50 °C, sob agitação magnética. Em seguida, realizou-se a filtração a vácuo e lavagem com água deionizada até atingir condutividade menor que 50 μ S. O sólido foi seco em estufa por 12 h a 80 °C, moído e classificado por granulometria (PEREZ - LOPEZ et al., 2006). As etapas utilizadas no preparo dos sólidos são apresentadas, esquematicamente, na Figura 2.1.

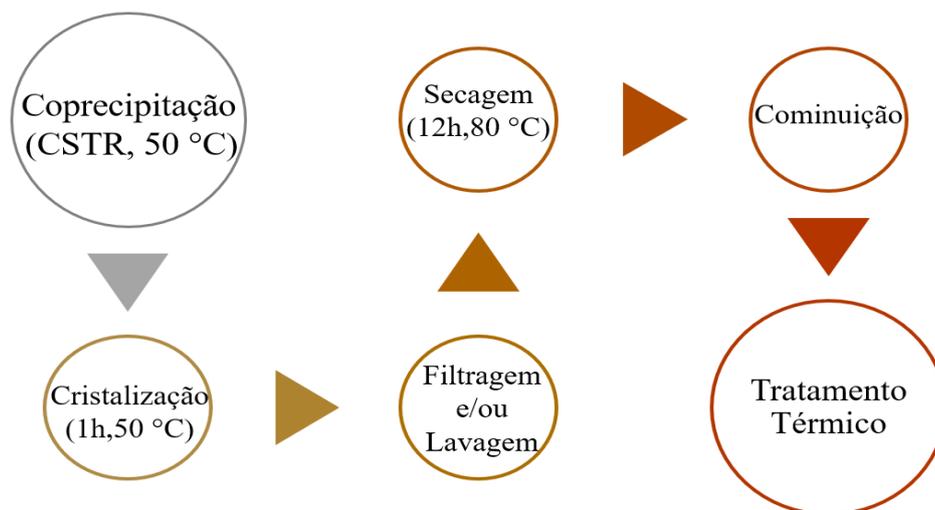


Figura 2.1. Fluxograma das etapas envolvidas no preparo dos sólidos por coprecipitação.

Na Tabela 2.1 estão listados os nitratos metálicos e os agentes precipitantes com os respectivos pH de precipitação e o método utilizado, bem como a aplicação dos sólidos.

Tabela 2.1. Obtenção dos precursores estudados.

Amostras	Nitratos metálicos	Agente precipitante	pH Método	Aplicação
MgAl	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	NaOH/Na ₂ CO ₃	9 Coprecipitação	Adsorção de DCF
NiAl	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	NaOH/Na ₂ CO ₃	8 Coprecipitação	Adsorção de DCF
ZnAl	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	NaOH/Na ₂ CO ₃	9 Coprecipitação	Adsorção de DCF e ASA
NiAl	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	KOH/K ₂ CO ₃	8 Coprecipitação	Reforma a seco do biogás
KNiAl	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O KCl	KOH/K ₂ CO ₃	8 Coprecipitação	Reforma a seco do biogás
LiNiAl	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O LiNO ₃	KOH/K ₂ CO ₃	8 Coprecipitação	Reforma a seco do biogás
NaNiAl	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O NaNO ₃	KOH/K ₂ CO ₃	8 Coprecipitação	Reforma a seco do biogás
MgNiAl	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	KOH/K ₂ CO ₃	8 Recosntrução	Reforma a seco do biogás
ZnNiAl	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	KOH/K ₂ CO ₃	8 Recosntrução	Reforma a seco do biogás

2.1.1 Sólidos aplicados à adsorção

Foram sintetizados os adsorventes compostos de M-Al (M = Mg, Zn e Ni). Utilizou-se como solução precipitante a mistura alcalina de Na_2CO_3 e NaOH e uma solução contendo os nitratos metálicos precursores: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. O pH foi mantido constante em $9,0 \pm 0,1$ (para Mg e Zn) e $8,0 \pm 0,1$ (para o Ni). As amostras utilizadas nos ensaios de adsorção possuíam granulometria menor que 42 mesh Tyler ($< 0,355$ mm) e foram calcinadas em forno mufla a 400 °C por um período de 12h, com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} (ROSSET et al., 2019).

2.1.2 Sólidos aplicados à catálise

Os catalisadores de Ni e Al foram preparados a partir de uma solução dos nitratos metálicos precursores ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) com uma solução precipitante contendo K_2CO_3 e KOH . O pH da reação foi mantido constante em $8,0 \pm 0,1$. Após a cristalização, o precipitado foi dividido em duas partes: uma fração foi apenas filtrada e a outra foi filtrada e lavada com água deionizada até a condutividade ser menor que 50 μS . Ambas as frações foram secas em estufa a 80 °C. Os materiais foram calcinados sob atmosfera oxidante de 50 mL min^{-1} de ar sintético, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, durante 6 h a 600 °C. O tamanho das partículas usadas nos testes catalíticos foi entre 32 e 42 mesh ($0,355$ e $0,5$ mm) (ROSSET; FÉRIS; PEREZ-LOPEZ, 2020a).

Catalisadores de Ni-M-Al foram preparados adicionando um terceiro componente, onde M corresponde aos metais alcalinos K, Na ou Li. A porcentagem molar dos compostos Ni, M e Al foram fixadas em 60,7%, 6 % e 33,3%, respectivamente. Uma solução contendo as quantidades desejadas de sais metálicos ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KCl , NaNO_3 ou LiNO_3 e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) foi adicionada continuamente ao reator juntamente com uma solução alcalina contendo uma mistura de K_2CO_3 e KOH (ROSSET; FÉRIS; PEREZ-LOPEZ, 2020b).

A partir do catalisador Ni-Al, calcinado em 400 °C por 12 h, foram preparados os catalisadores de Ni e Al adicionando-se outros componentes M = Mg e Zn 1,5 g de NiAl-C foi disperso em 50 mL de uma solução com concentração de 1 mol L^{-1} contendo os nitratos metálicos precursores: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, M= $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A solução ficou sob agitação magnética por 24 h à 50 °C. Em seguida, as amostras de magnésio e zinco foram divididas em duas partes: uma fração foi apenas filtrada, enquanto a outra fração foi filtrada e lavada. Todas as amostras foram secas em estufa e calcinadas (ROSSET; FÉRIS; PEREZ-LOPEZ, 2021).

2.2 Caracterização dos sólidos

Os sólidos foram caracterizados de acordo com suas aplicações. Os sólidos antes da etapa de calcinação foram caracterizados através de medidas de área superficial específica, análise termogravimétrica, difração de Raios-X, espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier e microscopia eletrônica de varredura para verificar a formação da estrutura de hidrotalcita. Os adsorventes calcinados antes dos ensaios foram caracterizados quanto à cristalinidade, a área específica e a capacidade de troca aniônica. Após os ensaios, os adsorventes foram caracterizados para verificar a reconstrução da estrutura lamelar através das técnicas de difração de Raio-X, espectroscopia do infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. Após a etapa de calcinação, os catalisadores foram caracterizados quanto a sua cristalinidade, acidez, basicidade, área específica e fase ativa. Já após os ensaios de atividade catalítica, os catalisadores foram caracterizados quanto à cristalinidade e à formação de carbono por meio de técnicas como difração de Raio-X, oxidação à temperatura programada e microscopia eletrônica de varredura.

2.2.1 Análise Termogravimétrica (TG/DTA)

A análise termogravimétrica acoplada à análise térmica diferencial (TG-DTA) das amostras não calcinadas foram realizadas em Termobalança (TA Instruments SDT-Q600) para verificar a decomposição e os eventos térmicos em função do aumento da temperatura. Aproximadamente 10 mg de amostra foi aquecida da temperatura ambiente até 900 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob fluxo de ar sintético de 100 mL min⁻¹ (ROSSET et al., 2019).

2.2.2 Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram realizados para as amostras não calcinadas, calcinadas e após os ensaios de adsorção, buscando determinar a estrutura dos adsorventes em cada uma das etapas. Os espectros foram obtidos em um Espectrofotômetro Perkin Elmer (FTIR/NIR Frontier) na região do infravermelho médio, na faixa de comprimento de onda de 4000-600 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹ e 16 varreduras, em temperatura ambiente. Aplicou-se à técnica de refletância total atenuada universal (UATR), na qual utilizou-se um cristal de seleneto de zinco de múltiplas reflexões (ROSSET et al., 2019).

2.2.3 Capacidade de Troca Aniônica (CTA)

A capacidade de troca aniônica consiste em uma medida direta da capacidade de adsorção do material. Para a determinação de CTA, 0,25 g de sólido adsorvente calcinado foi adicionado a 25 mL de uma solução de íon cloreto (Cl⁻) na concentração de 3544 mg L⁻¹, esta foi obtida da dissolução de cloreto de sódio em água deionizada. A mistura foi deixada sob agitação por 24 h a temperatura ambiente em agitador Wagner a 28 ± 2 rpm (ROSSET et al., 2019). A quantidade de íon cloreto foi determinada por cromatografia de íons em um Cromatógrafo de Íons ICS 500 (Dionex).

2.2.4 Difração de Raios-X (DRX)

As análises de Difração de Raios-X foram realizadas com os catalisadores não calcinados, calcinados, reduzidos antes dos ensaios de atividade catalítica e depois dos ensaios catalíticos e depois dos ensaios de adsorção, buscando identificar a estrutura e as fases cristalinas dos sólidos em cada uma dessas etapas. Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro BRUKER D2-Phaser com uma radiação de Cu-K α a 30 kV e 10 mA. O tamanho médio dos cristalitos foi determinado através da Equação de Scherrer com $\lambda = 0,1541$ nm e a constante $K = 0,9$ levando em consideração a reflexão mais intensa de cada caso (PEREZ - LOPEZ et al., 2006).

2.2.5 Área Superficial Específica (S_{BET})

A área superficial específica das amostras foi obtida através de medidas de adsorção/dessorção de N₂. As análises foram realizadas usando um analisador de área superficial e porosidade (NOVA 4200e, Quantachrome Instruments), as amostras não calcinadas e calcinadas foram submetidas a um pré-tratamento na temperatura de 300 °C por um período de 3 h, sob vácuo. A área superficial específica foi determinada pelo método multiponto BET (Brunauer-Emmett-Teller) e o volume e o diâmetro dos poros foram calculados usando a equação BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

2.2.6 Espectrometria de Absorção Atômica de Chama (FAAS)

A determinação do íon potássio nas amostras lavadas e não lavadas dos catalisadores calcinados foi analisada pela técnica de Espectrometria de Absorção Atômica de Chama (FAAS) em equipamento Perkin-Elmer (AAAnalyst 200) utilizando lâmpada catódica oca (LUMINA Hollow Cathode Lamp). Foi utilizado 500 mg de amostra e as análises foram realizadas em triplicata.

2.2.7 Dessorção à Temperatura Programada

Foram realizadas análises de Dessorção à Temperatura Programada de NH_3 (TPD- NH_3) e de CO_2 (TPD- CO_2) para identificar os tipos de sítios ativos na superfície dos catalisadores. Análises foram realizadas no equipamento multipropósito SAMP3 (Termolab Equipamentos Ltda), usando um detector de condutividade térmica. Inicialmente, as amostras calcinadas (aproximadamente 100 mg) foram submetidas a um pré-tratamento a 100 °C sob fluxo de 30 mL min^{-1} de hélio durante 30 min. A etapa de adsorção foi conduzida a 100 °C utilizando-se 30 mL min^{-1} de uma mistura de 5% NH_3 :He (v/v). Após a adsorção, as amostras foram purgadas sob fluxo de 30 mL min^{-1} de hélio com o objetivo de remover espécies de amônia fracamente adsorvidas. Então, a temperatura foi elevada a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de hélio puro (OLIVEIRA; ROSSET; PEREZ-LOPEZ, 2018). Para os perfis de TPD- CO_2 , a etapa de adsorção foi conduzida com 30 mL min^{-1} de CO_2 puro, enquanto as demais etapas foram semelhantes à adsorção de amônia. Ambos os perfis de dessorção foram deconvoluídos usando funções gaussianas para quantificar os sítios ácidos e básicos.

2.2.8 Redução à Temperatura Programada (TPR- H_2)

A redução à temperatura programada das amostras calcinadas foi realizada no equipamento multipropósito SAMP3 (Termolab Equipamentos Ltda) equipado com detector de condutividade térmica, esta técnica auxilia na verificação de fases ativas e redutíveis. Aproximadamente 100 mg de catalisador foi aquecido a partir da temperatura ambiente até 900 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , sob uma mistura de H_2 : N_2 a 10 % com vazão total de 30 mL min^{-1} (PEREZ - LOPEZ et al., 2006).

2.2.9 Oxidação à Temperatura Programada (TPO/DTA)

Os perfis de oxidação à temperatura programada juntamente com análise térmica diferencial (TPO-DTA) foram obtidos para as amostras após os testes catalíticos usando uma termobalança (TA Instruments, SDT-Q600) para verificar a formação de carbono durante os ensaios catalíticos. As análises foram realizadas com aproximadamente 10 mg de amostra sob fluxo de ar sintético de 100 mL min^{-1} e taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , a partir da temperatura ambiente até 850 °C.

2.2.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras não calcinadas, calcinadas, após os ensaios de adsorção e após os ensaios de atividade catalítica foram

obtidas em um microscópio JEOL (JSM-6380 LV) com um feixe de elétrons secundários e tensão de operação de 20 kV. As amostras foram revestidas com ouro (Au) (pulverização catódica) antes das análises para torná-las condutoras (ROSSET et al., 2019; ROSSET; FÉRIS; PEREZ-LOPEZ, 2020a).

2.3 Ensaios de atividade

2.3.1 Adsorção em batelada

Os ensaios de adsorção em batelada para o estudo da influência da concentração de sólido adsorvente e do tempo de contato foram realizados em frascos tipo Schott com capacidade de 250 mL e deixados sob agitação na frequência de 28 rpm (± 2) em um agitador de Wagner (Marconi, MA 160BP). Os ensaios de adsorção referentes ao estudo das isothermas foram realizados em um agitador Shaker com temperatura controlada.

A quantificação dos fármacos de uma solução aquosa sintética foi determinada em um espectrofotômetro UV/Visível (Shimadzu Corporation, UV-2550) no comprimento de onda de maior absorbância. Para tanto, uma varredura da absorbância de cada fármaco foi realizada entre os comprimentos de onda de 190 a 300 nm, conforme apresentado na Figura 2.2. Os resultados do processo de adsorção foram expressos em termos do percentual de remoção do poluente, dado pela Equação (2.1):

$$\text{Remoção (\%)} = \left(1 - \frac{C_f}{C_i}\right) \times 100 \quad (2.1)$$

onde: C_i é a concentração inicial de soluto (nominal) e C_f é a concentração final de soluto.

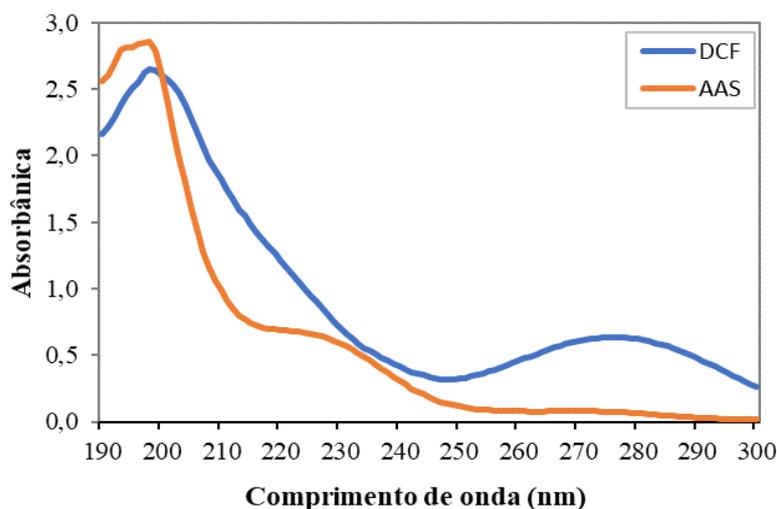


Figura 2.2. Absorbância das soluções aquosas de diclofenaco sódico e de ácido acetilsalicílico na concentração de 20 mg L⁻¹.

A solução de diclofenaco sódico apresentou máxima absorvância no comprimento de onda de 276 nm (LAROUS; MENIAI, 2016), enquanto o ácido acetilsalicílico possui maior absorvância em 224 nm (TEO; SIAH; YULIATI, 2016). A conversão da absorvância em concentração foi obtida por meio da Equação (2.2), com o coeficiente linear obtido a partir da curva de calibração dos fármacos, as quais são apresentadas na Figura 2.3.

$$C = \frac{A}{\lambda} \quad (2.2)$$

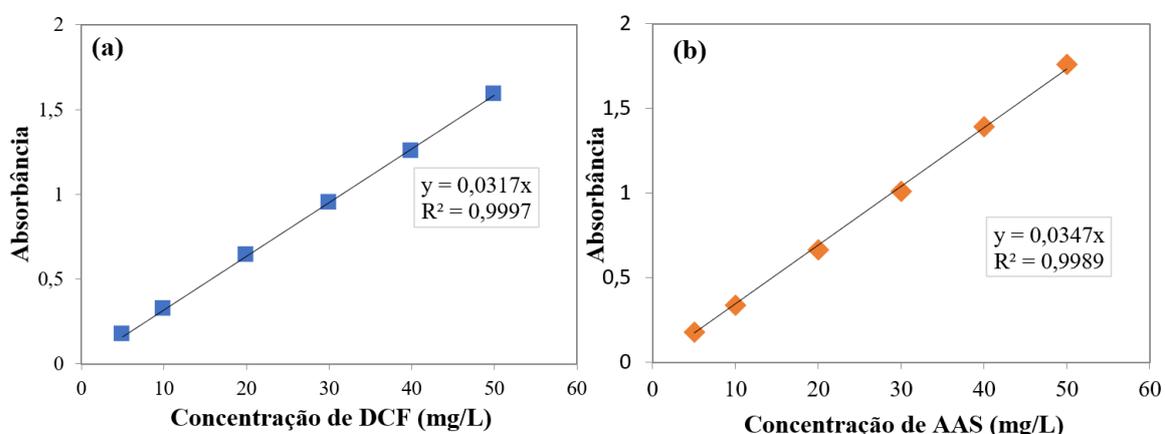


Figura 2.3. Curva de calibração por espectrofotometria UV/visível - diclofenaco sódico (a) e ácido acetilsalicílico (b).

2.3.1.1 Concentração de sólido adsorvente

Os experimentos do efeito da concentração de hidróxidos duplos lamelares na adsorção de fármacos foram realizados para valores entre 0,5 e 10 g L⁻¹. O tempo de contato foi mantido fixo em 60 min e pH natural. Considerou-se como pH natural o resultante da mistura dos sólidos adsorventes com a solução aquosa dos fármacos no início do processo de adsorção.

2.3.1.2 Tempo de contato

A influência do tempo de contato dos hidróxidos duplos lamelares com os poluentes foi analisada por meio de ensaios realizados com as melhores concentrações de adsorventes, obtidas no teste anterior, e pH natural. Os ensaios foram realizados nos tempos de 5 a 480 min.

2.3.1.3 Cinética de adsorção

O estudo de cinética de adsorção fornece mais informações sobre o principal mecanismo que rege um processo de adsorção. A influência do tempo de contato foi conduzida variando o tempo de 5 a 480 min, utilizando 0,3 g do sólido adsorvente e solução sintética AAS em diferentes concentrações (20, 50 e 100 mg L⁻¹). Neste trabalho, três modelos de adsorção cinética foram estudados: Pseudo-primeira ordem (PFO) Equação (2.3) (LAGERGREN, 1898), Pseudo-segunda ordem (PSO) Equação (2.4) (HO; MCKAY, 1998) e Elovich Equação (2.5) (LOW, 1960):

$$q_t = q_1(1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (2.3)$$

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 \cdot q_2^2}\right) + \left(\frac{t}{q_2}\right)} \quad (2.4)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \cdot \beta \cdot t) \quad (2.5)$$

onde q_1 e q_2 são as quantidades adsorvidas no equilíbrio de PFO e PSO, respectivamente (mg g⁻¹), q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (mg g⁻¹), t é o tempo (min), k_1 (min⁻¹) e k_2 (g mg⁻¹.min⁻¹) taxas constantes do PFO e PSO, respectivamente, α é a taxa de adsorção inicial (mg mg⁻¹.min⁻¹) e β é uma constante de dessorção relacionada à extensão da cobertura da superfície e energia de ativação para quimissorção.

2.3.1.4 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram estudadas em diferentes temperaturas 15, 25 e 35 °C (± 1 °C) com concentração de AAS entre 5 a 1000 mg L⁻¹ com tempo de contato de 180 min e 0,3 g de sólido adsorvente. As isotermas foram avaliadas através dos modelos de Freundlich Equação (2.6) (FREUNDLICH; HELLER, 1939), Langmuir Equação (2.7) (LANGMUIR, 1918), Sips Equação (2.8) (SIPS, 1948) e Redlich-Peterson Equação (2.9) (REDLICH; PETERSON, 1959):

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (2.6)$$

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2.7)$$

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_S \cdot C_e^Y}{1 + K_S \cdot C_e^Y} \quad (2.8)$$

$$q_e = \frac{K_R \cdot C_e}{1 + a_R \cdot C_e^\beta} \quad (2.9)$$

onde: q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), q_{max} é a quantidade máxima adsorvida (mg g^{-1}), C_e é a concentração do soluto no equilíbrio (mg L^{-1}), K_F é a constante de Freundlich que mede a capacidade de adsorção ($(\text{mg g}^{-1})/(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$), n é a constante de Freundlich que estima a intensidade de adsorção, K_L é a constante de Langmuir (L mg^{-1}), K_S é a constante de Sips (L mg^{-1}) ^{γ} , γ é o parâmetro de heterogeneidade do sistema de Sips, K_R (L g^{-1}) e a_R (L mg^{-1}) ^{β} são constantes de Redlich-Peterson e β é um expoente que varia entre 0 e 1.

2.3.1.5 Termodinâmica de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos fornecem informações sobre a natureza, espontaneidade e dependência do processo de adsorção com a temperatura. Três temperaturas foram utilizadas no estudo termodinâmico, 15, 25 e 35 °C (± 1 °C). Os parâmetros termodinâmicos como padrão de energia livre de Gibbs (ΔG), entropia (ΔS) e entalpia (ΔH) foram calculados usando as seguintes Equações 2.10 e 2.11 (GÖK et al., 2008; HAN et al., 2009):

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R.T} \quad (2.10)$$

$$\Delta G = -R.T.\ln K_d \quad (2.11)$$

onde K_d é o coeficiente de distribuição ($K_d = q_e/C_e$), R é a constante universal do gás ($8,314 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T é a temperatura absoluta da solução (K). Os parâmetros ΔS e ΔH foram obtidos plotando $\ln K_d$ versus $1/T$, onde a inclinação é $(-\Delta H^\circ/R)$ e a interceptação é $(\Delta S^\circ/R)$.

O quadro-resumo da Tabela 2.2 é apresentado para melhor visualização dos experimentos de adsorção em batelada realizados no presente estudo. Todos os experimentos foram realizados em duplicata, com tolerância máxima de 5% de erro entre as repetições.

Tabela 2.2. Quadro-resumo dos experimentos de adsorção em batelada.

		Diclofenaco Sódico	Ácido Acetilsalicílico
Concentração do sólido adsorvente	Condições	$C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ pH = natural $t = 60 \text{ min}$ $V = 50 \text{ mL}$	$C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ pH = natural $t = 60 \text{ min}$ $V = 100 \text{ mL}$
	Variação	0,5 a 10 g L^{-1}	0,5 a 5 g L^{-1}
Tempo de contato e Cinético	Condições	$C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ $C_{\text{HDL}} = 0,2 \text{ g L}^{-1}$ pH = natural $V = 50 \text{ mL}$	$C_0 = 20, 50 \text{ e } 100 \text{ mg L}^{-1}$ $C_{\text{HDL}} = 0,3 \text{ g L}^{-1}$ pH = natural $V = 100 \text{ mL}$
	Variação	5 a 240 min	5 a 480 min
Isotermas de adsorção	Condições	-	$C_{\text{HDL}} = 0,3 \text{ g L}^{-1}$ $T = 15, 25 \text{ e } 35 \text{ }^\circ\text{C}$ $t = 180 \text{ min}$
	Variação	-	5 a 1000 mg L^{-1}

2.3.1.6 Ciclos de Adsorção/Regeneração

Os ensaios de adsorção/regeneração foram conduzidos a partir dos melhores resultados dos testes de concentração de sólido adsorvente e tempo de contato. Após cada ensaio de adsorção o sólido adsorvente foi coletado e em seguida calcinado em mufla a 400 °C por 12 h (ROSSET et al., 2019). Durante os ciclos, não foi ajustado na massa de sólido adsorvente, ou seja, utilizou-se a massa da regeneração anterior. Os ciclos foram repetidos até o sólido adsorvente perder sua capacidade de regeneração ou atingir 50% de eficiência de remoção do poluente. A Tabela 2.3 apresenta o resumo dos experimentos nos ciclos de adsorção/regeneração em batelada, todos os experimentos foram realizados em duplicata. A capacidade de regeneração de cada ciclo foi quantificada pela Equação (2.12):

$$Rc (\%) = \frac{q_i}{q_0} \times 100 \quad (2.12)$$

onde Rc é a capacidade de regeneração, q_i ($i \neq 0$) é a capacidade de adsorção do sólido regenerado em um dado ciclo, e q_0 a capacidade de adsorção do sólido fresco.

Tabela 2.3. Quadro-resumo dos experimentos de adsorção/regeneração em batelada.

Fármacos	Sólidos adsorventes		
	Mg-Al	Ni-Al	Zn-Al
Diclofenaco sódico	$C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$	$C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$	$C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$
	$C_{\text{HDL}} = 4 \text{ g L}^{-1}$	$C_{\text{HDL}} = 6 \text{ g L}^{-1}$	$C_{\text{HDL}} = 4 \text{ g L}^{-1}$
	pH = 10,8	pH = 8,4	pH = 10,3
	V = 50 mL	V = 50 mL	V = 50 mL
	t = 60 min	t = 30 min	t = 30 min
Ácido Acetilsalicílico	-	-	$C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$
			$C_{\text{HDL}} = 3 \text{ g L}^{-1}$
			pH = 10
			V = 100 mL
		t = 60 min	

2.3.2 Ensaios de Atividade Catalítica

Os testes de atividade catalítica foram realizados à pressão atmosférica, monitorada a partir de um manômetro, em um reator tubular de quartzo de leito fixo aquecido em um forno elétrico resistivo, utilizando como suporte para o leito catalítico lã de quartzo e carvão de silício (SiC) como diluente. A temperatura foi medida por um termopar do tipo K, monitorada por um controlador digital de temperatura. Os fluxos dos gases foram estabelecidos por controladores digitais de fluxo mássico (Sierra Instruments). O nitrogênio foi utilizado como gás de arraste. A análise dos produtos e dos reagentes não reagidos foram realizadas em linha em um cromatógrafo a gás (Varian 3600cx), com coluna empacotada (Porapak Q) e um detector de condutividade térmica (TCD) (PEREZ - LOPEZ et al., 2006).

Os catalisadores foram avaliados na reação de reforma a seco do biogás em diferentes temperaturas e em temperatura constante. Aproximadamente 100 mg de catalisador foi utilizado em cada reação. Os catalisadores também foram avaliados sem redução e previamente reduzidos. A etapa de redução consistiu no aquecimento dos catalisadores a uma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $700 \text{ }^\circ\text{C}$, sob uma vazão de 1:9 da mistura de H_2 e N_2 . Os catalisadores foram mantidos nesta temperatura por 1h. Já os catalisadores sem redução foram aquecidos até a temperatura reacional, sob uma mistura de CH_4/N_2 a uma razão de 1:9 (CALGARO; PEREZ-LOPEZ, 2019). A vazão total usada nos testes foi de 100 mL min^{-1} , com uma proporção de 1,5:1:7,5 para $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{N}_2$, respectivamente. Utilizou-se a razão de 60% de CH_4 e 40% de CO_2 para simular a composição média de um biogás real (ROSSET; FÉRIS; PEREZ-LOPEZ, 2020a). A unidade reacional utilizada é representada na Figura 2.4.

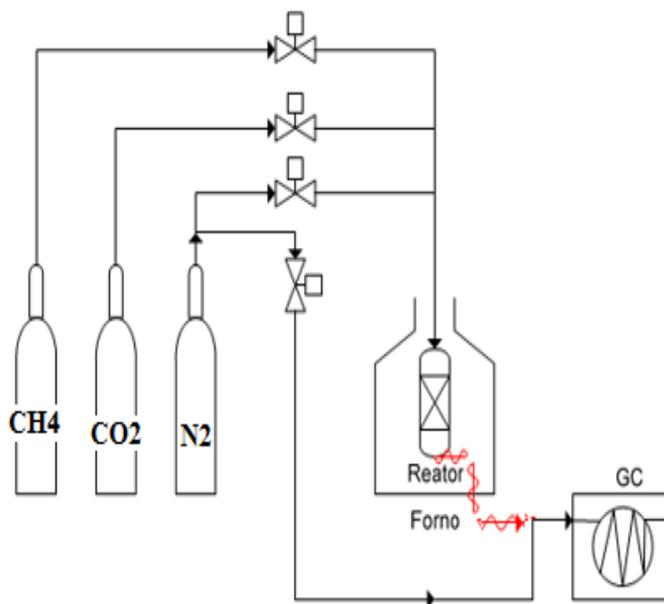


Figura 2.4. Esquema da unidade reacional utilizada para os ensaios de atividade catalítica.

Os ensaios em função da temperatura, foram realizados de modo gradual de 500 a 750 °C, sendo realizadas 5 análises de 10 min em cada temperatura. Os resultados foram obtidos a partir da média das 5 análises. Após completar cada temperatura, a amostra foi aquecida até a próxima temperatura com a própria mistura reacional. A atividade à temperatura constante foi conduzida a 700 °C com análises cromatográficas a cada 10 min. As conversões do CH₄ e do CO₂ e a razão molar entre H₂ e o CO foram calculadas pelas Equações 2.13, 2.14 e 2.15, respectivamente.

$$\text{Conversão } CH_4(\%) = \frac{CH_4(\text{ent}) - CH_4(\text{sai})}{CH_4(\text{ent})} \cdot 100 \quad (2.13)$$

$$\text{Conversão } CO_2(\%) = \frac{CO_2(\text{ent}) - CO_2(\text{sai})}{CO_2(\text{sai})} \cdot 100 \quad (2.14)$$

$$\text{Razão } H_2/CO = \frac{H_2(\text{sai})}{CO(\text{sai})} \quad (2.15)$$

Introdução aos Capítulos 3, 4, 5, 6 e 7

Os capítulos 3, 4, 5, 6 e 7 estão apresentados em forma de artigos científicos. Os cinco artigos já foram publicados.

O primeiro artigo (Capítulo 3 – “Adsorbents derived from hydrotalcites for the removal of Diclofenac in wastewater”) aborda o estudo da aplicação de diferentes adsorventes obtidos a partir de hidróxidos duplos lamelares, na remoção de diclofenaco sódico de uma solução aquosa sintética. Os adsorventes Ni-Al, Zn-Al e Mg-Al foram preparados por coprecipitação contínua. Esses adsorventes foram avaliados nos ensaios de tempo de contato, concentração do sólido adsorvente e na capacidade de regeneração. Este artigo está publicado no periódico *Applied Clay Science* 175 (2019) 150 – 158. Doi: doi.org/10.1016/j.clay.2019.04.014.

O segundo artigo (Capítulo 4 – “Effect of concentration in the equilibrium and kinetics of adsorption of acetylsalicylic acid on ZnAl layered double hydroxide”) estuda a remoção do ácido acetilsalicílico de soluções aquosas e avalia a cinética, isotermas de adsorção e termodinâmica utilizando como sólido adsorvente Zn-Al calcinado derivado do hidróxido duplo lamelar, preparados por coprecipitação. Este artigo foi publicado no periódico *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8 (2020) 103991. Doi: doi.org/10.1016/j.jece.2020.103991

No terceiro artigo (Capítulo 5 – “Biogas dry reforming over Ni-Al catalyst: carbon deposition suppression by catalyst preparation and activation”) foram avaliadas maneiras de controlar a formação de carbono na reforma do biogás a partir do catalisador de Ni-Al, derivado de HDL e preparado pelo método de coprecipitação contínua. Para este fim, foram utilizados como parâmetros a etapa de lavagem na preparação do catalisador, bem como a etapa de ativação do catalisador antes da reação. Este artigo está publicado no periódico *International Journal of Hydrogen Energy* 45 (2020) 6549-6562. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.207.

O quarto artigo (Capítulo 6 – “Biogas dry reforming over Ni-M-Al (M = K, Na and Li) layered double hydroxide-derived catalysts”) apresenta o estudo do emprego de catalisadores de Ni-M-Al para a produção de hidrogênio através da reação de reforma seca do metano. Os catalisadores foram preparados por coprecipitação com Ni e Al em um percentual molar de 60,7 e 33,3%, respectivamente, utilizando como terceiro componente metais alcalinos, M= K, Na e Li, com um percentual molar de 6%. Este artigo foi publicado no periódico *Catalysts Today* (2020) *In Press*. Doi:10.1016/j.cattod.2020.08.018.

O quinto artigo (Capítulo 7 – “Biogas dry reforming using Ni-Al-LDH catalysts reconstructed with Mg and Zn”) aborda o estudo de reconstrução do óxido de NiAl-LDH incorporando Mg ou Zn na estrutura por meio do “efeito memória”, com o objetivo de melhorar as propriedades básicas dos catalisadores aplicados a reação de reforma a seco do biogás. O efeito da etapa de lavagem na reconstrução da estrutura de LDH também foi avaliado. Este artigo está publicado no periódico *International Journal of Hydrogen Energy* (2021) *In Press*. Doi:10.1016/j.ijhydene.2021.03.150.

Capítulo 3

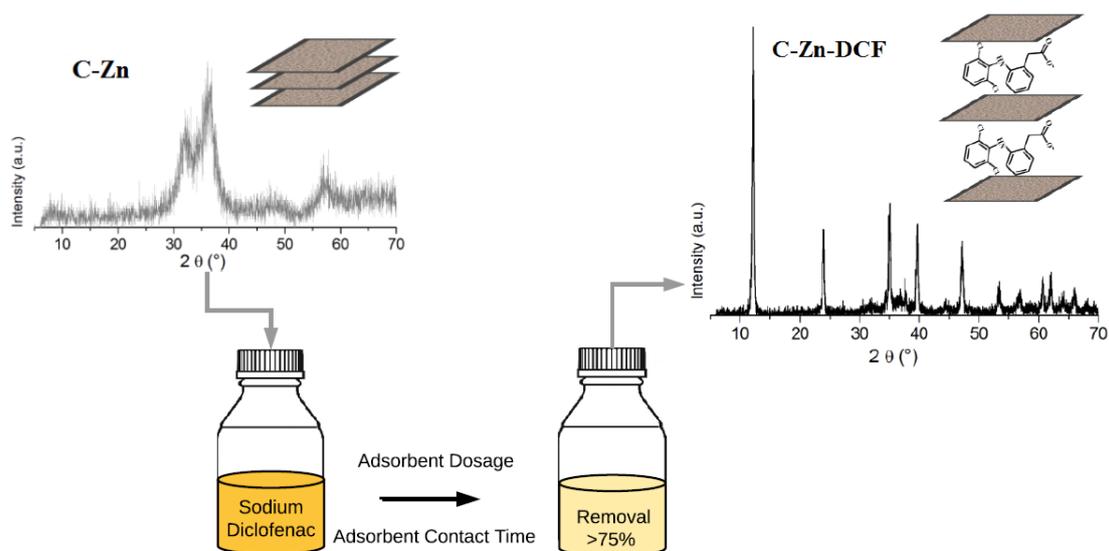
Adsorbents derived from hydrotalcites for the removal of Diclofenac in wastewater

Applied Clay Science 175 (2019) 150-158

<https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.04.014>

Autores: Morgana Rosset, Leticia Weidlich Sfreddo, Gelsa Edith Navarro Hidalgo, Oscar W. Perez-Lopez, Liliana Amaral Féris

Graphical Abstract



Highlights

- ✓ Mixed oxides derived from LDH-type were applied to diclofenac removal.
- ✓ The contact time, adsorbent dosage and adsorbent regeneration were evaluated.
- ✓ The diclofenac adsorption using LDH show potential for wastewater treatment.
- ✓ The thermal regeneration promotes the restructuring of the adsorbent solid.
- ✓ The thermal regeneration promotes the diclofenac decomposition.

Abstract

Emerging compounds have received increasing attention because of their potential environmental hazards. The drug diclofenac has acute toxicity and has been detected in surface water and wastewater. Conventional treatment processes are not able to totally remove this compound. Adsorption has been widely used to remove pollutants and standing out as an unspecific and versatile operation. In this context, the present study investigated the application of mixed oxides of Mg, Ni, or Zn with Al, derived from hydrotalcite-type compounds, as adsorbents in the removal of sodium diclofenac from synthetic aqueous solutions. The solids were synthesized by the continuous coprecipitation method and characterized by the S_{BET} , XRD, TGA, FTIR, and SEM techniques. The influence of adsorbent dosage and contact time parameters were evaluated. Adsorbent regeneration by thermal treatment was also evaluated. The results showed that sodium diclofenac highest removal rates were found applying the best experimental conditions: residence time and adsorbent dosage of 30 min and 2 g L^{-1} for C-Zn with maximum adsorption removal of 76.5%. The thermal treatment after the adsorption confirmed the regeneration of the solids, allowing reuse in the adsorption for up to 8 cycles. The application of mixed oxides as sorbent solids was technically feasible for the removal of diclofenac sodium in wastewater treatment.

Keywords. Hydrotalcites; Mixed Oxides; Adsorption; Sodium Diclofenac; Adsorbent Regeneration.

Capítulo 4

Effects of concentration in the kinetic equilibrium on the adsorption performance of ZnAl layered double hydroxide in the removal of acetylsalicylic acid

Journal of Environmental Chemical Engineering 8 (2020) 103991

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103991>

Autores: Morgana Rosset, Leticia Weidlich Sfreddo, Oscar W. Perez-Lopez, Liliana Amaral Féris

Highlights

- ✓ Acetylsalicylic acid adsorption onto ZnAl layered double hydroxide was studied.
- ✓ The structure of ZnAl was partially reconstructed during kinetics study.
- ✓ Drug adsorption isotherm was better fitted by Sips model.
- ✓ Thermodynamic evaluation revealed that the process is exothermic and spontaneous.
- ✓ The thermal treatment after adsorption allowing reuse for up to 6 cycles.

Abstract

In this work, the adsorption of pharmaceutical acetylsalicylic acid onto calcined ZnAl-layered double hydroxide was studied. The adsorbent solid was synthesized by the continuous coprecipitation method and characterized by the X-ray diffraction (XRD) and FTIR techniques. Adsorption batch experiments were carried out aiming to obtain the best adsorbent solid concentration, to determine the equilibrium time and the best isotherm model. Also, the behavior of the adsorbent after the kinetics tests through XRD and FTIR and the adsorbent regeneration by thermal treatment were evaluated. The results showed that a 90% removal of acetylsalicylic acid was achieved using a solid concentration of 3 g L^{-1} and 45 min residence time. Adsorption kinetics is driven by two processes: the adsorption on the external surface and by reconstruction phenomenon of LDH structure “memory effect”. XRD patterns and FTIR shows that the ZnAl-C was reconstructed by acetylsalicylic acid after the adsorption. Adsorption equilibrium was studied in different temperatures as 15, 25, and 35 °C, where it revealed that Sips equation was more suitable to describe the isotherms behavior. The thermal regeneration provided the restructuring of the solid, which passes from the hydrotalcite phase to the mixed oxide, allowing its reuse up to 6 cycles. The results indicate that the process presents significant potential for the removal of acetylsalicylic acid.

Keywords. ASA removal; Adsorption kinetics; Adsorption isotherms; Reconstruction of LDH structure; Thermal regeneration.

Capítulo 5

Biogas dry reforming over Ni-Al catalyst: suppression of carbon deposition by catalyst preparation and activation

International Journal of Hydrogen Energy 45 (2020) 6549-6562

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.207>

Autores: Morgana Rosset, Liliana Amaral Féris, Oscar W. Perez-Lopez

Highlights

- ✓ Washing step influenced the structure, morphology and catalytic properties of Ni-Al.
- ✓ The unwashed sample exhibits high basicity and contain potassium nickelate phase.
- ✓ Unwashed samples showed high carbon deposition resistance in the biogas reforming.
- ✓ Activation with CH₄ led to small and stable Ni⁰ due to formation of Ni carbide.
- ✓ Carbon was completely suppressed using unwashed and unreduced Ni-Al catalyst.

Abstract

Biogas dry reforming is as an alternative renewable route for the hydrogen production. However, the major drawback of this process is the catalyst deactivation by carbon deposition and sintering. In this work, Ni-Al catalysts were studied aiming to suppress the carbon deposition in the dry reforming of biogas. The catalysts were prepared by coprecipitation and evaluated the washing step. The reactions were carried out with unreduced and reduced catalysts in a fixed bed tubular reactor using a synthetic biogas (60% CH₄ and 40% CO₂). The washing and activation steps influenced the characteristics of the catalysts and the catalytic properties in the biogas reforming. The unwashed sample resulted in an oxide containing potassium nickelate with high basicity and low surface area. Both washed samples, reduced and unreduced, showed a high amount of carbon formation, whereas no carbon formation was observed in the unwashed samples for the reactions in the temperature range of 500 – 750 °C. The unwashed and unreduced sample was the only one that maintained the activity during all the reaction time at 700 °C (40% CH₄ conversion and 75% CO₂ conversion), low coke amount and no evidence of sintering, which was confirmed by XRD, TPO, and SEM analyses. The carbon suppression was related to the nickelate phase and to the Ni carbide formation in the unwashed and unreduced catalyst. In summary, the carbon deposition in biogas dry reforming was completely controlled between 600 and 750°C using the unwashed and unreduced Ni-Al catalyst.

Keywords: Biogas; Dry reforming; Hydrogen production; Ni-Al catalysts; Carbon suppression.

Capítulo 6

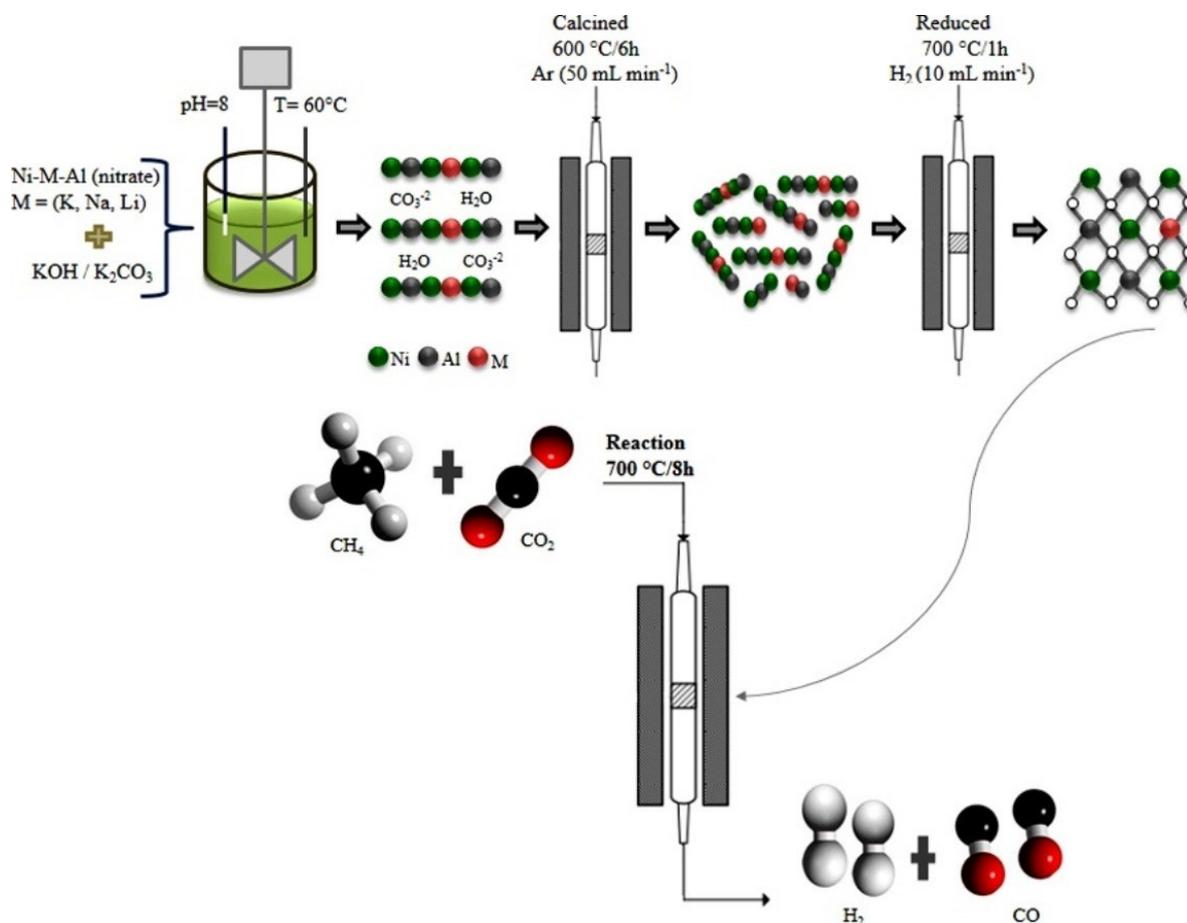
Biogas dry reforming over Ni-M-Al (M = K, Na and Li) layered double hydroxide-derived catalysts

Catalysis Today (2020) *In Press*

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.08.018>

Autores: Morgana Rosset, Liliana Amaral Féris, Oscar W. Perez-Lopez

Graphical Abstract



Highlights

- ✓ Acidity of the samples was in the opposite order of cation size: NiLi > NiNa > NiK.
- ✓ NiLi presents the higher reduction temperature of mixed oxides.
- ✓ NiLi presents the smaller Ni⁰ crystallite size after reduction.
- ✓ The NiLi catalyst shows the highest resistance to sintering in biogas dry reforming.

Abstract

In this work, Ni-M-Al (M=K, Na, and Li) LDH-derived catalysts were evaluated for the biogas dry reforming. The catalysts were prepared by co-precipitation and characterized by SBET, XRD, TPR, NH₃-TPD, CO₂-TPD, SEM and TPO. Reactions were carried out in a fixed bed reactor with online GC analysis in step-wise mode in the range of 500 to 750 °C and the stability tests were performed at 700 °C. All prepared samples exhibited hydrotalcite-type structure. Differences in reducibility and in the acidity of oxides were observed. The acidity of the catalyst was in the order: NiLi > NiNa > NiK, which is in the opposite order of monovalent cation size. The NiLi catalyst showed the highest resistance to sintering during the reactions due to the higher reduction temperature of mixed oxides (Ni₂AlO₄ and NiAl₂O₄) which results in smaller Ni⁰ crystallite size after reduction. The results at 700 °C showed that NiLi catalyst deactivation occurs mainly by carbon deposition, whereas the deactivation of NiK and NiNa catalyst occurs mainly by sintering. TPO results indicated different carbon species produced depending on how the reaction is performed. All the catalysts produced carbon nanotubes at 700 °C.

Keywords. Hydrogen production; Dry reforming; Biogas; Hydrotalcites; Mixed oxides.

Capítulo 7

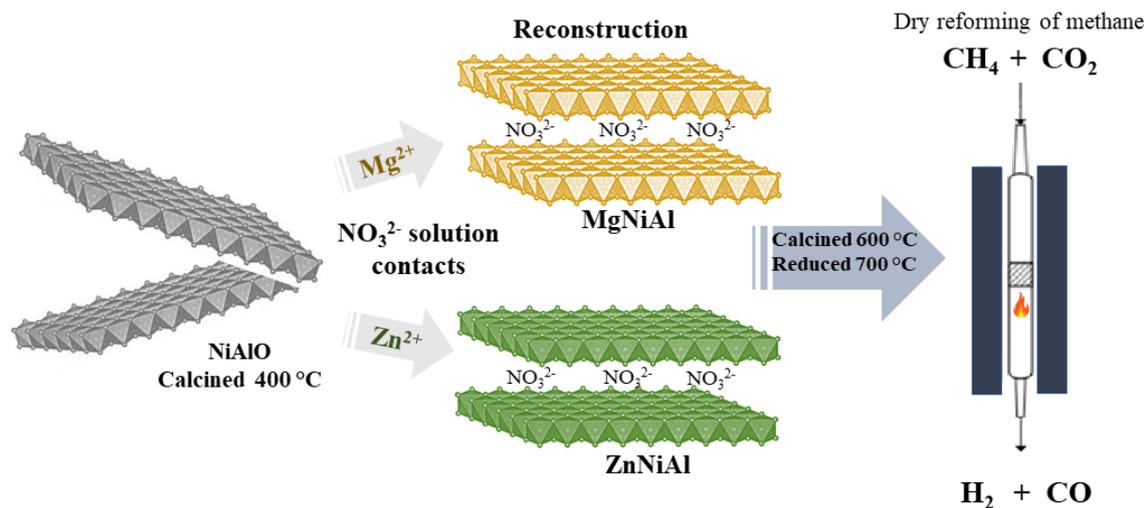
Biogas dry reforming using Ni-Al-LDH catalysts reconstructed with Mg and Zn

International Journal of Hydrogen Energy (2021) *In Press*

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.150>

Autores: Morgana Rosset, Liliana Amaral Féris, Oscar W. Perez-Lopez

Graphical Abstract



Highlights

- ✓ Ni-Al catalysts containing Mg or Zn were prepared using the memory effect property.
- ✓ The washing step showed a strong influence in the LDH reconstruction.
- ✓ The metal used influences the crystallinity, basicity and reducibility of the materials.
- ✓ Reconstruction with Zn leads to the best catalyst for Biogas dry reforming.
- ✓ The Ni-Zn alloy was responsible for the highest activity and resistance to sintering.

Abstract

The reconstruction of NiAl-LDH by incorporating Mg or Zn using a memory effect was investigated aiming to improve the basic properties of the catalysts and evaluated in the dry reforming of Biogas. Samples were characterized by XRD, CO₂-TPD, N₂-physisorption, TPR, and TPO. Biogas dry reforming experiments were carried out using a feed of CH₄/CO₂/N₂ = 1.5/1/7.5 in the temperature range of 500 - 750 °C with in situ reduced samples. The washing step strongly influences the LDH reconstruction. The unwashed samples showed the reconstruction of the LDH structure, presented a low specific area, and high basicity, responsible for decreasing carbon formation during reactions. The washed samples did not exhibit the LDH reconstruction property but showed a high specific area and low basicity. The metal used in the reconstruction influences the crystallinity, basicity, and reducibility of the materials. Samples with Zn showed higher crystallinity and reducibility, whereas the samples with Mg showed higher basicity. Among all the catalysts, reconstruction with Zn and subsequent washing leads to the best results with CH₄ and CO₂ conversion of 73% and 90%, respectively, and an H₂/CO ratio of approximately 2. This can be attributed to the Ni-Zn alloy formation and to the reducing properties suitable for the range between 600 and 700 °C. This catalyst showed the highest resistance to sintering in the stability test at 700 °C.

Keywords. Biogas reforming; Hydrogen production; Reconstruction of LDH; LDH-Derived catalysts; Nickel-based catalysts.

Conclusões gerais

Neste trabalho, foram preparados sólidos derivados de hidróxidos duplos lamelares, em diferentes composições de metais, através dos métodos de coprecipitação contínua, reconstrução pelo “efeito memória” e impregnação, para a remoção de fármacos no processo de adsorção em batelada e para a produção de hidrogênio através da reação de reforma do biogás. Os sólidos foram caracterizados antes e depois dos processos de adsorção ou reação.

A adsorção de fármacos foi realizada utilizando Mg-Al, Zn-Al e Ni-Al calcinados, com razão molar de 2:1. Os sólidos sintetizados apresentaram estrutura típica de hidróxidos duplos lamelares. Esses materiais após tratamento térmico resultaram em óxidos pouco cristalinos, correspondentes aos óxidos puro de MgO, ZnO e NiO.

Quando os adsorventes Mg-Al, Zn-Al e Ni-Al foram aplicados na remoção de diclofenaco valores superiores a 70% foram alcançados. Para esses resultados, baixas concentrações de sólidos adsorventes foram necessárias 2 g L⁻¹ para Zn-Al e Mg-Al e 4 g L⁻¹ para Ni-Al. Contudo, para o tempo de contato o comportamento é diferente, para o Zn-Al o processo foi instantâneo (5 min), enquanto para o Ni-Al e Mg-Al foram necessários 30 min e 60 min, respectivamente. A capacidade de remoção de diclofenaco seguiu a ordem Zn-Al > Mg-Al > Ni-Al, que está na mesma ordem da capacidade de troca aniônica.

Na adsorção do ácido acetilsalicílico 3 g L⁻¹ o adsorvente Zn-Al atingiu aproximadamente 92% de remoção. O Zn-Al foi usado como sólido adsorvente na adsorção do ácido acetilsalicílico. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem ajustou-se melhor aos dados experimentais. O modelo de Sips foi mais adequado para descrever o comportamento das isotermas, mostrando que a adsorção ocorreu principalmente por quimissorção. A capacidade de adsorção aumentou com o aumento da temperatura. Os resultados termodinâmicos revelaram que o processo de adsorção é espontâneo e exotérmico.

Através das técnicas de caracterização dos sólidos adsorventes DRX, FTIR e MEV verificou-se que após a adsorção dos fármacos os sólidos Zn-Al e Mg-Al apresentaram reconstrução da estrutura lamelar. A cinética de adsorção é impulsionada por dois processos: a adsorção na superfície externa e pelo fenômeno de reconstrução da estrutura de HDL pelo “efeito memória”.

O uso da regeneração térmica a 400 °C nos sólidos adsorventes proporcionou a reestruturação do sólido e a decomposição dos fármacos, permitido assim a sua reutilização em ciclos de adsorção/regeneração. Na remoção de diclofenaco foi possível

realizar 4 (Mg-Al) e 8 (Zn-Al) ciclos, enquanto para a adsorção de ácido acetilsalicílico foram realizados 6 (Zn-Al) ciclos.

A reação de reforma do biogás sintético composto por uma mistura de 60% de CH₄ e 40% de CO₂ foi avaliada utilizando catalisadores à base de Ni-Al preparados por coprecipitação contínua. A etapa de lavagem mostrou forte influência nas características e propriedades dos catalisadores. A amostra lavada apresentou estrutura de HDL cristalina e óxido misto de Ni-Al com alta área superficial. Já a amostra apenas filtrada (não lavada) apresentou hidrotalcita e óxido pouco cristalino, contendo as fases óxido de potássio e niquelato de potássio, com baixa área superficial. Nas reações realizadas na faixa de temperatura de 500 a 750 °C, as amostras previamente reduzidas apresentaram maiores conversões de CH₄ e CO₂ do que as amostras não reduzidas.

Além disso, a amostra lavada, tanto reduzida quanto sem redução, apresentou formação de carbono, enquanto nas amostras não lavadas não foi observada a formação de carbono, independentemente da ativação do catalisador. Nas reações de estabilidade a 700 °C, a amostra não lavada e não reduzida não apresentou desativação. Esses resultados estão relacionados à presença de espécies de potássio que promovem maior basicidade ao catalisador e inibiram a formação de carbono. Os ensaios para a amostra não lavada e não reduzida em 600 e 750 °C mostraram que foi possível controlar completamente a formação de carbono na reforma do biogás.

Catalisadores de Ni-M-Al, em um percentual de 61% (Ni), 6% (M) e 33% (Al), onde M = Li, Na e K, foram preparados com sucesso por coprecipitação. Todas as amostras preparadas exibiram estruturas do tipo HDL. Após a calcinação a fase predominante foi do óxido misto NiAlO. Foram observadas diferenças na redutibilidade e principalmente no caráter ácido/base dos óxidos. A cristalinidade das amostras segue a ordem: NiLi > NiNa > NiK, que está de acordo com o aumento do raio iônico de Li (0,68 Å), Na (0,98 Å) e K (1,33 Å). O grande raio iônico do K possivelmente prejudicou a incorporação do íon K⁺ nas camadas de brucita do HDL.

A conversão do CH₄ na reação de reforma do biogás aumentou com a elevação da temperatura até 700 °C para os catalisadores Na e K, alcançando 60% e 70%, respectivamente. A conversão do CO₂ aumentou para todos os catalisadores na faixa de 500 a 700 °C, alcançando 80%. As razões molares de H₂/CO obtidas foram >1, devido à contribuição da reação de decomposição do metano, que pode ter sido favorecida pela presença de sítios ácidos nos catalisadores. Todos os catalisadores apresentaram deposição de carbono. O catalisador NiLi foi desativado por encapsulamento de carbono, o que foi

promovido por sua maior acidez. As reações de estabilidade a 700 °C mostraram que todos os catalisadores produziram filamentos de carbono.

Catalisadores Ni-Al contendo Mg ou Zn foram preparados por reconstrução e avaliados na reforma a seco do Biogás. A etapa de lavagem teve forte influência no processo de reconstrução. As amostras filtradas apresentaram reconstrução da estrutura do HDL e exibiram alta basicidade, o que diminui a formação de carbono durante as reações. O metal utilizado na reconstrução influencia a cristalinidade, basicidade e redutibilidade dos materiais. Os catalisadores com Zn apresentaram maior cristalinidade e redutibilidade, enquanto os catalisadores com Mg apresentaram maior basicidade.

Dentre todos os catalisadores avaliados na reforma a seco do Biogás, a reconstrução com Zn e posterior lavagem (Zn-W) levou aos melhores resultados em termos de conversão de CH₄ e relação H₂/CO, o que é atribuído à formação da liga Ni-Zn e propriedades redutoras adequadas para a faixa entre 600 e 700 °C. Este catalisador apresentou a maior resistência à sinterização no ensaio de estabilidade a 700 °C. Todos os catalisadores produziram uma razão H₂/CO maior que 1 e alta deposição de carbono devido à mistura usada para representar o biogás real com uma razão CH₄/CO = 1,5. Nessas condições, a decomposição do metano predomina, tornando o controle da deposição de carbono um desafio.

O adsorvente de Zn sugere que sua aplicação na remoção de anti-inflamatórios não esteroides é viável pelo processo de adsorção. Os catalisadores de Ni-Al modificados mostram a viabilidade da reforma do biogás para a produção de H₂. Os resultados obtidos sugerem que o estudo continuado desses sólidos pode trazer ainda melhores resultados aos processos de adsorção e catálise.

Sugestões de trabalhos futuros

- Avaliar o efeito da incorporação dos metais Ca, Co, Mg, Zn, Cu, La e Li no óxido de NiAl como catalisadores aplicados a reação de decomposição do metano para produção de hidrogênio.
 - Explorar diferentes temperaturas de ativação dos catalisadores;
 - Estudar o tipo de carbono formado durante a reação por diferentes técnicas de caracterização.

- Estudo de materiais sintetizados do tipo HDL a partir da remoção de nitratos/cloretos envolvendo o processo de adsorção e reconstrução lamelar:
 - Explorar os parâmetros no processo de adsorção;
 - Avaliar os HDL após a adsorção como possíveis catalisadores.

Referências

- ABDULLAH, B. et al. Recent advances in dry reforming of methane over Ni-based catalysts. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, p. 170–185, 2017.
- AHMED, M. J. Adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous solution using activated carbons: Review. **Journal of Environmental Management**, v. 190, p. 274–282, 2017.
- AHMED, M. J.; HAMEED, B. H. Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixed-bed column: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 149, p. 257–266, 2018.
- AIDER, N. et al. Improvement of catalytic stability and carbon resistance in the process of CO₂ reforming of methane by CoAl and CoFe hydrotalcite-derived catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 3, n. 4, p. 8256–8266, 2018.
- ALMEIDA, C. L. et al. Solar photoelectro-Fenton degradation of paracetamol using a flow plant with a Pt/air-diffusion cell coupled with a compound parabolic collector: Process optimization by response surface methodology. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 103, n. 1–2, p. 21–30, 2011.
- ÁLVAREZ-TORRELLAS, S. et al. 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.
- ÁLVAREZ, S. et al. Synthesis of carbon xerogels and their application in adsorption studies of caffeine and diclofenac as emerging contaminants. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 95, p. 229–238, 2015.
- ARAMOUNI, N. A. K. et al. Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. September 2017, p. 2570–2585, 2018.
- ARSAND, J. B. et al. Wide-Scope Determination of Pharmaceuticals and Pesticides in Water Samples: Qualitative and Confirmatory Screening Method Using LC-qTOF-MS. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 229, p. 1–20, 2018.
- ASENCIOS, Y. J. O.; BELLIDO, J. D. A.; ASSAF, E. M. Synthesis of NiO – MgO – ZrO₂ catalysts and their performance in reforming of model biogas. **Applied Catalysis A : General**, v. 397, p. 138–144, 2011.
- ASHOK, J.; SUBRAHMANYAM, M.; VENUGOPAL, A. Hydrotalcite structure derived Ni-Cu-Al catalysts for the production of H₂ by CH₄ decomposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 11, p. 2704–2713, 2008.
- BACCAR, R. et al. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. **Chemical Engineering Journal**, v. 211–212, p. 310–317, 2012.
- BARROSO-QUIROGA, M.; CASTRO-LUNA, A. E. Catalytic activity and effect of modifiers on Ni-based catalysts for the dry reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 6052–6056, 2010.
- BASTIANI, R. et al. Influence of thermal treatments on the basic and catalytic properties of Mg, Al-mixed oxides derived from hydrotalcites. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 02, p. 193–202, 2004.
- 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.
- BHATNAGAR, A.; MINOCHA, A. K. Conventional and non-conventional adsorbents for removal of pollutants from water – A review. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 13, p. 203–217, 2006.

- BOUKHALFA, N.; BOUTAHALA, M.; DJEBRI, N. Synthesis and characterization of ZnAl-layered double hydroxide and organo-K10 montmorillonite for the removal of diclofenac from aqueous solution. **Adsorption Science and Technology**, v. 35, n. 1–2, p. 20–36, 2017.
- BUSCA, G. et al. Nickel versus cobalt catalysts for hydrogen production by ethanol steam reforming: Ni-Co-Zn-Al catalysts from hydrotalcite-like precursors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 11, p. 5356–5366, 2010.
- CABAN, M. et al. Determination of pharmaceutical residues in drinking water in Poland using a new SPE-GC-MS (SIM) method based on Speedisk extraction disks and DIMETRIS derivatization. **Science of the Total Environment**, v. 538, p. 402–411, 2015.
- CALGARO, C. O.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Biogas dry reforming for hydrogen production over Ni-M-Al catalysts (M = Mg, Li, Ca, La, Cu, Co, Zn). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, p. 17750–17766, 2019.
- CALISTO, J. S. et al. Adsorption kinetic and thermodynamic studies of the 2, 4 – dichlorophenoxyacetate (2,4-D) by the [Co–Al–Cl] layered double hydroxide. **Heliyon**, v. 5, p. e02553, 2019.
- CAPORALE, A. G. et al. Effect of inorganic and organic ligands on the sorption/desorption of arsenate on/from Al-Mg and Fe-Mg layered double hydroxides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 198, p. 291–298, 2011.
- CARPELLUCCI, R.; GIORDANO, L. Steam, dry and autothermal methane reforming for hydrogen production: A thermodynamic equilibrium analysis. **Journal of Power Sources**, v. 469, p. 228391, 2020.
- CARMALIN, S. A.; LIMA, E. C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 150, p. 1–17, 2018.
- CASTRO, C. S.; GARCIA, L. C. F.; ASSAF, J. M. The enhanced activity of Ca/MgAl mixed oxide for transesterification. **Fuel Processing Technology**, v. 125, n. 3, p. 73–78, 2014.
- CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, n. 2, p. 173–301, 1991.
- CHAARA, D. et al. Removal of nitrophenol pesticides from aqueous solutions by layered double hydroxides and their calcined products. **Applied Clay Science**, v. 50, n. 3, p. 292–298, 2010.
- CHARISIOU, N. D. et al. An in depth investigation of deactivation through carbon formation during the biogas dry reforming reaction for Ni supported on modified with CeO₂ and La₂O₃ zirconia catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 18955–18976, 2018.
- CREPALDI, E. L. et al. Sorption of terephthalate anions by calcined and uncalcined hydrotalcite-like compounds. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 211, p. 103–114, 2002.
- CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 300–311, 1998.
- CRUZ, P. L. et al. Exergy analysis of hydrogen production via biogas dry reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 11688–11695, 2018.
- CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. M. C.; CONSTANTINO, V. R. L. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 159–171, 2010.
- DAHDAH, E. et al. CO₂ reforming of methane over Ni x Mg₆; x Al₂ catalysts: Effect of lanthanum doping on catalytic activity and stability. v. 2, 2017.
- DAMA, S. et al. Active and durable alkaline earth metal substituted perovskite catalysts for dry reforming of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 224, p. 146–158, 2018.

DÁVILA, Ivone Vanessa Jurado. **Remoção de Vermelho Reativo 120 em solução aquosa usando hidroxicarbonatos de Mg-Al, Mg-Fe e Mg como sólidos sorventes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Federal do rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

DE SOUZA, G. et al. Synthesis gas production by steam reforming of ethanol over M-Ni-Al hydrotalcite-type catalysts; M = Mg, Zn, Mo, Co. **Procedia Engineering**, v. 42, p. 1805–1815, 2012.

DEBEK, R. et al. A short review on the catalytic activity of hydrotalcite-derived materials for dry reforming of methane. **Catalysts**, v. 7, n. 1, p. 1–25, 2017.

DRAGOI, B. et al. Structural and catalytic properties of mono-and bimetallic nickel–copper nanoparticles derived from MgNi(Cu)Al-LDHs under reductive conditions. **“Applied Catalysis A, General”**, v. 504, p. 92–102, 2015.

ELHALIL, A. et al. Journal of Science : Advanced Materials and Devices Effects of molar ratio and calcination temperature on the adsorption performance of Zn / Al layered double hydroxide nanoparticles in the removal of pharmaceutical pollutants Ala a. **Journal of Science : Advanced Materials and Devices**, v. 3, p. 188–195, 2018.

EXTREMERA, R. et al. 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, G. et al. Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 20, p. 7040–7066, 2014.

FERREIRA, R. A. R. et al. Study of LPG steam reform using Ni/Mg/Al hydrotalcite-type precursors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, p. 24471–24484, 2019.

FORANO, C. et al. **Layered Double Hydroxides**. [s.l.: s.n.]. v. 1

FOUST, A. S.; CLUMP, C. W. **Princípios de Operações Unitárias**. 2a edição ed. [s.l.] LTC, 1982.

FRANCO, A. M. DE et al. Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: Isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling. **Journal of Cleaner Production**, v. 181, p. 145–154, 2018.

FREUNDLICH, H.; HELLER, W. The Adsorption of cis- and trans-Azobenzene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 61, n. 8, p. 2228–2230, 1939.

GAO, Y. et al. A review of recent developments in hydrogen production via biogas dry reforming. **Energy Conversion and Management**, v. 171, n. April, p. 133–155, 2018.

GARZA-CAMPOS, B. et al. Salicylic acid degradation by advanced oxidation processes. Coupling of solar photoelectro-Fenton and solar heterogeneous photocatalysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 319, p. 34–42, 2016.

GOH, K. H. et al. Sorption characteristics and mechanisms of oxyanions and oxyhalides having different molecular properties on Mg/Al layered double hydroxide nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1–3, p. 818–827, 2010.

GOH, K. H.; LIM, T. T.; DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. **Water Research**, v. 42, n. 6–7, p. 1343–1368, 2008.

GÖK, Ö. et al. Prediction of the kinetics, equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto 8-hydroxy quinoline immobilized bentonite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 317, n. 1–3, p. 174–185, 2008.

GOULA, M. A. et al. Syngas production via the biogas dry reforming reaction over Ni supported on zirconia modified with CeO₂ or La₂O₃ catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 13724–13740, 2017.

GUCZI, L. et al. Methane dry reforming with CO₂: A study on surface carbon species.

Applied Catalysis A: General, v. 375, n. 2, p. 236–246, 2010.

GUO, J. et al. Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels. **Applied Catalysis A: General**, v. 273, n. 1–2, p. 75–82, 2004.

GUO, Y. et al. Enhanced adsorption of acid brown 14 dye on calcined Mg/Fe layered double hydroxide with memory effect. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p. 69–77, 2013.

HABIBI, N. et al. Effect of substitution by Ni in MgAl₂O₄ spinel for biogas dry reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 38, p. 24159–24168, 2017.

HAMMOUD, D. et al. Steam reforming of methanol over x % Cu / Zn e Al 400 500 based catalysts for production of hydrogen : Preparation by adopting memory effect of hydrotalcite and behavior evaluation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 1283–1297, 2014.

HAMMOUD, D. et al. Steam reforming of methanol over x% Cu/Zn-Al 400 500 based catalysts for production of hydrogen: Preparation by adopting memory effect of hydrotalcite and behavior evaluation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 1283–1297, 2015.

HAN, J. W. et al. Uncoupling the size and support effects of Ni catalysts for dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 203, p. 625–632, 2017.

HAN, R. et al. Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite. **Chemical Engineering Journal**, v. 145, n. 3, p. 496–504, 2009.

HARASIMOWICZ, M. et al. Application of polyimide membranes for biogas purification and enrichment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, n. 3, p. 698–702, 2007.

HERMES, N. A.; LANSARIN, M. A.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Catalytic Decomposition of Methane Over M–Co–Al Catalysts (M = Mg, Ni, Zn, Cu). **Catalysis Letters**, v. 141, n. 7, p. 1018–1025, 2011.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, n. 2, p. 183–191, 1998.

HUERTA-FONTELA, M.; GALCERAN, M. T.; VENTURA, F. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. **Water Research**, v. 45, n. 3, p. 1432–1442, 2011.

IZQUIERDO-COLORADO, A. et al. Excess-methane dry and oxidative reforming on Ni-containing hydrotalcite-derived catalysts for biogas upgrading into synthesis gas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 27, p. 11981–11989, 2018.

JAFARBEGLOO, M. et al. Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane and its practical relevance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 2445–2451, 2015.

JANG, W. J. et al. Combined steam and carbon dioxide reforming of methane and side reactions: Thermodynamic equilibrium analysis and experimental application. **Applied Energy**, v. 173, p. 80–91, 2016.

JIN, L. et al. Ni/MgO–Al₂O₃ catalyst derived from modified [Ni,Mg,Al]-LDH with NaOH for CO₂ reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 5, p. 2689–2698, 2018.

JUAN-JUAN, J.; ROMÁN-MARTÍNEZ, M. C.; ILLÁN-GÓMEZ, M. J. Effect of potassium content in the activity of K-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for the dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 301, n. 1, p. 9–15, 2006.

KALAI, D. Y. et al. Biogas dry reforming for syngas production on La promoted hydrotalcite-derived Ni catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 19438–

19450, 2018.

KAMEDA, T.; KONDO, E.; YOSHIOKA, T. Kinetics of Cr(VI) removal by Mg-Al layered double hydroxide doped with Fe²⁺. **Journal of Water Process Engineering**, v. 4, n. C, p. 134–136, 2014.

KUMMERER, K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 2354–2366, 2009.

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.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar**, v. 24, n. 4, p. 1–39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

LAROUS, S.; MENIAI, A. H. Adsorption of Diclofenac from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 24, p. 10380–10390, 2016.

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

LEÓN, M.; DÍAZ, E.; ORDÓÑEZ, S. Ethanol catalytic condensation over Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcites. **Catalysis Today**, v. 164, n. 1, p. 436–442, 2011.

LIANG, X. et al. Sorption of metal cations on layered double hydroxides. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 433, p. 122–131, 2013.

LIMA, D. S.; CALGARO, C. O.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Hydrogen production by glycerol steam reforming over Ni based catalysts prepared by different methods. **Biomass and Bioenergy**, v. 130, p. 105358, 2019.

LIN, X. et al. Carbon dioxide reforming of methane over Ni catalysts prepared from Ni-Mg-Al layered double hydroxides: Influence of Ni loadings. **Fuel**, v. 162, p. 271–280, 2015.

LINS, P. V. S. et al. Adsorption of a non-steroidal anti-inflammatory drug onto MgAl/LDH-activated carbon composite – Experimental investigation and statistical physics modeling. **Colloids and Surfaces A**, v. 586, p. 124217, 2020.

LIU, H. et al. La-promoted Ni-hydrotalcite-derived catalysts for dry reforming of methane at low temperatures. **Fuel**, v. 182, p. 8–16, 2016.

LOW, M. J. D. Kinetics of chemisorption of gases on solids. **Chemical Reviews**, v. 60, n. 3, p. 267–312, 1960.

LUCRÉDIO, A. F.; ASSAF, J. M.; ASSAF, E. M. Reforming of a model sulfur-free biogas on Ni catalysts supported on Mg(Al)O derived from hydrotalcite precursors: Effect of La and Rh addition. **Biomass and Bioenergy**, v. 60, p. 8–17, 2014.

LUNA, A. E. C.; IRIARTE, M. E. Carbon dioxide reforming of methane over a metal modified Ni-Al₂O₃ catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 343, p. 10–15, 2008.

MA, L. et al. **Highly Selective and Efficient Removal of Heavy Metals by Layered Double Hydroxide Intercalated with the MoS₄²⁻ Ion**. [s.l: s.n.]. v. 138

MARQUES, B. S. et al. Ca–Al, Ni–Al and Zn–Al LDH powders as efficient materials to treat synthetic effluents containing o-nitrophenol. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 838, p. 155628, 2020.

- MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5a edição ed. [s.l.] McGraw-Hill International Editions, 1993.
- MEISCHL, F. et al. Synthesis and evaluation of a novel molecularly imprinted polymer for the selective isolation of acetylsalicylic acid from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 4083–4090, 2016.
- MENG, Z. et al. Simultaneous arsenate and alkali removal from alkaline wastewater by in-situ formation of Zn-Al layered double hydroxide. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 227, p. 137–143, 2016.
- MISHRA, G.; DASH, B.; PANDEY, S. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. **Applied Clay Science**, v. 152, p. 172–186, 2018.
- MOREIRA, N. F. F. et al. Fast mineralization and detoxification of amoxicillin and diclofenac by photocatalytic ozonation and application to an urban wastewater. **Water Research**, v. 87, p. 87–96, 2015.
- MOURID, E. H. et al. Wastewater treatment test by removal of the sulfamethoxazole antibiotic by a calcined layered double hydroxide. **Applied Clay Science**, v. 168, p. 87–95, 2019.
- NAWFAL, M. et al. Hydrogen production by methane steam reforming over Ru supported on Ni-Mg-Al mixed oxides prepared via hydrotalcite route. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 2, p. 1269–1277, 2015.
- NIKOO, M. K.; AMIN, N. A. S. Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 678–691, 2011.
- OLIVEIRA, T. K. R.; ROSSET, M.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Ethanol dehydration to diethyl ether over Cu-Fe / ZSM-5 catalysts. **Catalysis Communications**, v. 104, p. 32–36, 2018.
- OUASSIF, H. et al. Zinc-Aluminum layered double hydroxide: High efficient removal by adsorption of tartrazine dye from aqueous solution. **Surfaces and Interfaces**, v. 18, p. 100401, 2020.
- PAKHARE, D.; SPIVEY, J. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts. **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 7813–7837, 2014.
- PAPURELLO, D. et al. Catalytic stability of a Ni-Catalyst towards biogas reforming in the presence of deactivating trace compounds. **Renewable Energy**, v. 127, p. 481–494, 2018.
- PEREIRA, C. D. S. et al. Occurrence of pharmaceuticals and cocaine in a Brazilian coastal zone. **Science of the Total Environment**, v. 548–549, p. 148–154, 2016.
- PEREZ-LOPEZ, O. W. et al. Effect of Composition and Thermal pretreatment on properties of Ni-Mg-Al catalysts for CO₂ reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 303, p. 234–244, 2006.
- PÉREZ-RAMÍREZ, J.; ABELLÓ, S.; VAN DER PERS, N. M. Influence of the divalent cation on the thermal activation and reconstruction of hydrotalcite-like compounds. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 3642–3650, 2007.
- PEREZ - LOPEZ, O. W. et al. Effect of composition and thermal pretreatment on properties of Ni – Mg – Al catalysts for CO₂ reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 303, n. 2, p. 234–244, 2006.
- PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge , understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research**, v. 72, p. 3–27, 2015.
- PRIEB, G. P. S. et al. Anaerobic digestion of chrome-tanned leather waste for biogas production. **Journal of Cleaner Production**, v. 129, p. 410–416, 2016.

QI, Y.; CHENG, Z.; ZHOU, Z. Steam reforming of methane over Ni catalysts prepared from hydrotalcite-type precursors: Catalytic activity and reaction kinetics. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 1, p. 76–85, 2015.

QU, J. et al. Mechanochemical approaches to synthesize layered double hydroxides: A review. **Applied Clay Science**, v. 119, p. 185–192, 2016.

QUESADA, J. et al. Role of the surface intermediates in the stability of basic mixed oxides as catalyst for ethanol condensation. **Applied Catalysis A: General**, v. 542, p. 271–281, 2017.

RANJEKAR, A. M.; YADAV, G. D. Dry reforming of methane for syngas production: A review and assessment of catalyst development and efficacy. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 98, p. 100002, 2021.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A USEFUL ADSORPTION ISOTHERM. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 63, p. 1024–1024, 1959.

REICHLER, W. T. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). **Solid State Ionics**, v. 22, n. 1, p. 135–141, 1986.

RIVES, V. Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products. **Materials Chemistry and Physics**, v. 75, p. 19–25, 2002.

RIVES, V.; ARCO, M.; MARTÍN, C. Layered double hydroxides as drug carriers and for controlled release of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs): A review. **Journal of Controlled Release**, v. 169, p. 28–39, 2013.

RODRIGUES, Jaqueline Carvalheiro. **Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

ROSSET, M. et al. Adsorbents derived from hydrotalcites for the removal of diclofenac in wastewater. **Applied Clay Science**, v. 175, n. April, p. 150–158, 2019.

ROSSET, M.; FÉRIS, L. A.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Biogas dry reforming over Ni-Al catalyst: Suppression of carbon deposition by catalyst preparation and activation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 11, p. 6549–6562, 2020a.

ROSSET, M.; FÉRIS, L. A.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Biogas dry reforming over Ni-M-Al (M = K, Na and Li) layered double hydroxide-derived catalysts. **Catalysis Today**, n. August, 2020b.

ROSSET, M.; FÉRIS, L. A.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Biogas dry reforming using Ni–Al-LDH catalysts reconstructed with Mg and Zn. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 39, p. 20359–20376, 2021.

ROSSET, M.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Catalytic properties of Cu – Mg – Al hydrotalcites, their oxides and reduced phases for ethanol dehydrogenation. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 123, p. 689–705, 2018.

ROSSET, M.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Cu–Ca–Al catalysts derived from hydrocalumite and their application to ethanol dehydrogenation. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 126, n. 1, p. 497–511, 2019.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. [s.l.] A Wiley - Interscience Publication, 1984.

SAHA, S. et al. Magnesium, zinc and calcium aluminium layered double hydroxide-drug nanohybrids: A comprehensive study. **Applied Clay Science**, v. 135, p. 493–509, 2017.

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

SELLAOUI, L. et al. Origin of the outstanding performance of Zn-Al and Mg-Fe layered double hydroxides in the adsorption of 2-nitrophenol: A statistical physics assessment.

Journal of Molecular Liquids, v. 314, p. 113572, 2020.

SERRANO-LOTINA, A. et al. Biogas reforming on La-promoted NiMgAl catalysts derived from hydrotalcite-like precursors. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 4404–4410, 2011a.

SERRANO-LOTINA, A. et al. Biogas reforming over La-NiMgAl catalysts derived from hydrotalcite-like structure: Influence of calcination temperature. **Catalysis Communications**, v. 12, p. 961–967, 2011b.

SERRANO-LOTINA, A.; RODRÍGUEZ, L.; DAZA, L. Biogas reforming on La-promoted NiMgAl catalysts derived from hydrotalcite-like precursors. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 4404–4410, 2011.

SHAN, R. RAN et al. 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.

SIKANDER, U.; SUFIAN, S.; SALAM, M. A. A review of hydrotalcite based catalysts for hydrogen production systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 19851–19868, 2017.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 490–495, 1948.

SOUZA, F. S. et al. Determination of pharmaceutical compounds in hospital wastewater and their elimination by advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 53, n. 3, p. 213–221, 2018.

STOŠIĆ, D. et al. Methanol and ethanol reactivity in the presence of hydrotalcites with Mg/Al ratios varying from 2 to 7. **Catalysis Communications**, v. 89, p. 14–18, 2017.

SUELVES, I. et al. Characterization of NiAl and NiCuAl catalysts prepared by different methods for hydrogen production by thermo catalytic decomposition of methane. **Catalysis Today**, v. 116, n. 3, p. 271–280, 2006.

ŚWIRK, K. et al. Dry reforming of methane over Zr- and Y-modified Ni/Mg/Al double-layered hydroxides. **Catalysis Communications**, v. 117, n. August, p. 26–32, 2018.

TEO, H. T.; SIAH, W. R.; YULIATI, L. Enhanced adsorption of acetylsalicylic acid over hydrothermally synthesized iron oxide-mesoporous silica MCM-41 composites. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 65, p. 591–598, 2016.

TEWARI, S. et al. Major pharmaceutical residues in wastewater treatment plants and receiving waters in Bangkok, Thailand, and associated ecological risks. **Chemosphere**, v. 91, n. 5, p. 697–704, 2013.

THEISS, F. L.; AYOKO, G. A.; FROST, R. L. Synthesis of layered double hydroxides containing Mg²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺ and Al³⁺ layer cations by co-precipitation methods - A review. **Applied Surface Science**, v. 383, p. 200–213, 2016.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TICHIT, D. et al. Textural Properties and Catalytic Activity of Hydrotalcites. **Journal of Catalysis**, v. 151, p. 50–59, 1995.

TICHIT, D.; COQ, B. Catalysis by Hydrotalcites and Related Materials. **ChemInform**, v. 7, p. 206–217, 2003.

TIWARI, B. et al. Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach. **Bioresource Technology**, v. 224, p. 1–12, 2017.

TRONTO, J. et al. Conducting Polymers / Layered Double Hydroxides Intercalated Nanocomposites. **Materials Science - Advanced Topics**, p. 3–32, 2013.

- TSYGANOK, A. I. et al. Dry reforming of methane over supported noble metals: A novel approach to preparing catalysts. **Catalysis Communications**, v. 4, n. 9, p. 493–498, 2003.
- ULIBARRI, M. A.; PAVLOVIC, I.; HERMOSFN, M. C. Hydrotalcite-like compounds as potential sorbents of phenols from water. **App**, v. 10, p. 131–145, 1995.
- USMAN, M.; DAUD, W. M. A. W.; ABBAS, H. F. Dry reforming of methane : In fl uence of process parameters — A review. **Renewable and Sustainable Energy ReviewsandSustainableEnergyReviews**, v. 45, p. 710–744, 2015.
- VACCARI, A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. **Catalysis Today**, v. 41, p. 53–71, 1998.
- VALENTE, J. S. et al. Basic properties of the mixed oxides obtained by thermal decomposition of hydrotalcites containing different metallic compositions. **Journal of Catalysis**, v. 189, p. 370–381, 2000.
- VERGILI, I. Application of nano fi ltration for the removal of carbamazepine , diclofenac and ibuprofen from drinking water sources. **Journal of Environmental Management**, v. 127, p. 177–187, 2013.
- VIEIRA, Andriara De Carvalho. **Síntese, caracterização e aplicação de hidróxidos duplos lamelares**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.
- VONA, A. et al. Comparison of different removal techniques for selected pharmaceuticals. **Journal of Water Process Engineering**, v. 5, p. 48–57, 2015.
- WANG, B. et al. A new solid base catalyst for the transesterification of rapeseed oil to biodiesel with methanol. **Fuel**, v. 104, p. 698–703, 2013.
- WANG, Y. et al. Low-temperature catalytic CO₂ dry reforming of methane on Ni-based catalysts: A review. **ACS Catalysis**, v. 8, p. 6495–6506, 2018.
- WEI, H. et al. Regenerable granular carbon nanotubes/alumina hybrid adsorbents for diclofenac sodium and carbamazepine removal from aqueous solution. **Water Research**, v. 47, n. 12, p. 4139–4147, 2013.
- WEILAND, P. Biogas production: Current state and perspectives. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 85, p. 849–860, 2010.
- WIERZBICKI, D. et al. Novel Ni-La-hydrotalcite derived catalysts for CO₂ methanation. **Catalysis Communications**, v. 83, p. 5–8, 2016.
- XU, J. et al. Biogas reforming for hydrogen production over nickel and cobalt bimetallic catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 16, p. 6646–6654, 2009.
- XU, Z. P. et al. Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives. **Applied Clay Science**, v. 53, p. 139–150, 2011.
- YANG, W. et al. A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg–Al–CO₃ layered double hydroxide. **Chemical Engineering Science**, v. 57, p. 2945–2953, 2002.
- YUNG, M. M.; JABLONSKI, W. S.; MAGRINI-BAIR, K. A. Re V iews Citations tar reforming and catalytic candle filters Review of Catalytic Conditioning of Biomass-Derived Syngas. n. 4, p. 1874–1887, 2009.
- ZHANG, G. et al. A review of CH₄ e CO₂ reforming to synthesis gas over Ni-based catalysts in recent years (2010 e 2017). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 32, p. 15030–15054, 2018.
- ZHANG, H.; LIN, G.; CHEN, J. Evaluation and calculation on the efficiency of a water electrolysis system for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 20, p. 10851–10858, 2010.

ZHANG, J.; WANG, H.; DALAI, A. K. Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **Journal of Catalysis**, v. 249, p. 300–310, 2007.

ZHANG, S. et al. Adsorption of pharmaceuticals on chitosan-based magnetic composite particles with core-brush topology. **Chemical Engineering Journal**, v. 304, p. 325–334, 2016.

ZHENLAN, Q. et al. 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.

ZHOU, H.; JIANG, Z.; WEI, S. A new hydrotalcite-like absorbent FeMnMg-LDH and its adsorption capacity for Pb²⁺ ions in water. **Applied Clay Science**, v. 153, p. 29–37, 2018.

ZIYLAN, A.; INCE, N. H. The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 187, n. 1–3, p. 24–36, 2011.

ZUBAIR, M. et al. Recent progress in layered double hydroxides (LDH) -containing hybrids as adsorbents for water remediation. **Applied Clay Science**, v. 143, p. 279–292, 2017.