



**Universidade de Brasília - UnB  
Faculdade UnB Gama - FGA  
Curso de Engenharia de Energia**

**Utilização de hidrotalcita na reforma a vapor do  
biogás**

**Autor: Felipe Heimer Correia  
Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Patricia Regina Sobral Braga  
Co-Orientadora: Dr<sup>a</sup> Itania Pinheiro Soares**

**Brasília, DF  
2016**



**Felippe Heimer Correia**

**Utilização da hidrotalcita na reforma a vapor do biogás**

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Patricia Regina Sobral Braga

Co-Orientadora: Dr<sup>a</sup> Itania Pinheiro Soares

**Brasília, DF  
2016**

## CIP – Catalogação Internacional da Publicação

CORREIA, Felipe Heimer.

Utilização de hidrotalcita na reforma a vapor do biogás /  
Felipe Heimer Correia. Brasília: UnB, 2016.32p.: il.; 29,5  
cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília  
Faculdade do Gama, Brasília, 2016. Orientação: Patricia  
Regina Sobral Braga

1. biogás. 2. reforma a vapor. 3. hidrotalcita I. BRAGA, Patricia.
- II. Utilização da hidrotalcita na reforma a vapor do biogás.

CDU Classificação



## **Utilização de hidrotalcita na reforma a vapor do biogás**

**Felippe Heimer Correia**

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, em (data da aprovação dd/mm/aa) apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

---

**Profª. Drª Patricia Regina Sobral Braga, UnB/FGA**  
Orientadora

---

**Profª. Drª.: Andréia Alves Costa Lindinger, UnB/ FGA**  
Membro Convidado

---

**Profº. Drº.: Emerson Léo Schultz, Embrapa Agroenergia**  
Membro Convidado

---

**Drª Itania Pinheiro Soares, Embrapa Agroenergia**  
Co-orientadora

Brasília, DF  
2016

Esse trabalho é dedicado aos meus pais,  
pelo apoio incondicional.

## RESUMO

A tendência recente do mercado de energia é a procura de fontes alternativas, renováveis e que promovam um máximo aproveitamento durante sua utilização. Fontes alternativas de energia e novos produtos químicos a partir da biomassa vêm sendo produzidos e pesquisados a cada dia mais. Uma grande aposta de produtos obtidos da biomassa e que ainda é pouco explorada é o biogás. Além de poder ser utilizado diretamente como combustível, o biogás pode ser convertido por um processo denominado reforma em gás de síntese, um subproduto de alto valor agregado composto por monóxido de carbono e hidrogênio. Esse processo de reforma é catalítico e a escolha do melhor catalisador é vital para a viabilidade em grande escala. A hidrotalcita incorporada com níquel apresenta grande potencial como possível catalisador. Apresenta baixo custo e fácil preparo e possui uma área superficial considerável, que pode minimizar a formação de coque no catalisador. Além disso, sua estrutura permite a fácil inserção de lâminas de metais como níquel e ródio, que vêm sendo estudados em processos de reforma de biogás. Sendo assim, este trabalho visa testar o desempenho do catalisador composto por hidrotalcita impregnada com níquel em diferentes concentrações na geração de gás de síntese a partir do biogás.

**Palavras-chave:** hidrotalcita, reforma a vapor, biogás.

## ABSTRACT

The recent trend of the energy market revolves around the search for renewable energy sources that can offer maximum efficiency during its usage. Alternative energy sources and new usage routes from biomass have had an increase on its testing and research development in recent years. A source with a lot of potential that is still virtually unexplored for its products is biogas. In addition to being used directly as fuel, biogas can be converted by a process called reforming into synthesis gas, a by-product of high added value made up of carbon monoxide and hydrogen. This reform process is catalytic and choosing the best catalyst is vital for implementing this technology at a large-scale. Hydrotalcite impregnated with nickel has great potential as a possible catalyst. It is inexpensive and easy to prepare and has a large surface area, which can minimize the formation of coke on the catalyst. Moreover, its structure allows for easy insertion of metal blades as nickel and rhodium, which have been extensively studied in biogas reform processes. Thus, this study aims to test the catalyst performance composed of hydrotalcite impregnated with nickel at different concentrations in the reaction of methane reform to obtain synthesis gas from biogas.

**Keywords:** hydrotalcite, steam reforming, biogas.

## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>RESUMO</b> .....  | <b>6</b>  |
| <b>ABSTRACT</b> .....  | <b>7</b>  |
| <b>SUMÁRIO</b> .....   | <b>8</b>  |
| <b>1. INTRODUÇÃO</b> .....   | <b>9</b>  |
| <b>2. OBJETIVOS</b> .....  | <b>10</b> |
| <b>3. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....                                    | <b>10</b> |
| 3.1. Mercado Energético e o Problema Ambiental.....                    | 10        |
| 3.2. Biocombustíveis.....  | 13        |
| 3.2.1. Mercado dos Biocombustíveis .....                               | 13        |
| 3.2.2. O Biogás .....  | 14        |
| 3.3. Reforma de Metano .....   | 16        |
| 3.4. O Hidrogênio.....   | 18        |
| 3.4.1. Hidrogênio como energia .....                                   | 18        |
| 3.4.2. O Mercado do Hidrogênio .....                                   | 19        |
| 3.5. Catalisador.....  | 20        |
| 3.5.1. Hidrotalcita .....  | 22        |
| <b>4. METODOLOGIA</b> .....  | <b>24</b> |
| 4.1. Materiais utilizados .....  | 24        |
| 4.2. Síntese dos catalisadores níquel suportados em hidrotalcita ..... | 24        |
| 4.3. Procedimento experimental para a reforma a vapor do biogás .....  | 24        |
| 4.4. Determinação do rendimento da reação.....                         | 27        |
| <b>5. PERSPECTIVAS PARA O TCC2</b> .....                               | <b>28</b> |
| <b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....                             | <b>28</b> |



## 1. INTRODUÇÃO

A problemática em torno da geração e distribuição de energia é considerada por muitos estudiosos como um dos maiores desafios da atualidade. O principal motivo é a grande preocupação com o aumento da emissão de gases causadores do efeito estufa na atmosfera, uma vez que estudos divulgados em 2016 predizem que seria necessário uma redução de pelo menos 80% na atual emissão destes gases para evitar catastróficas mudanças climáticas a longo prazo [1].

A resposta imediata para esse problema se encontra nas fontes alternativas, renováveis e limpas. Algumas delas já foram extensivamente estudadas e já estão sendo aplicadas em grande escala, como por exemplo, a tecnologia solar e eólica. Contudo, estas fontes são tão dependentes de fatores externos, como condições climáticas, que possivelmente não iriam conseguir atingir o objetivo. Dessa forma, é necessário se encontrar soluções diversificadas, mais econômicas e com melhor rendimento [1].

A diversificação da pesquisa em torno de novas fontes é vital para que se consiga remediar o atual cenário energético no âmbito global. Uma das mais promissoras fontes secundárias e que já vem sendo utilizada a algum tempo no Brasil são os biocombustíveis, que vêm crescendo anualmente no cenário nacional com os investimentos recentes na biomassa líquida (responsável por 5,7% da oferta interna de energia em 2014) e uma grande força histórica na utilização da biomassa sólida (responsável por 21,9% da oferta interna de energia em 2014) [2].

O problema no cenário atual é que mesmo que esteja ocorrendo esse interesse na área dos biocombustíveis, a utilização maior de biomassa sólida ainda representa uma quantidade considerável de gases estufa liberados na atmosfera. Visando maximizar o aproveitamento energético e reduzir ao máximo a emissão destes gases nocivos é necessário explorar meios alternativos de processamento dos biocombustíveis, com foco nos biocombustíveis que liberem menos gases estufa. Assim, o uso do biogás já é comum em alguns países e pode ser uma alternativa interessante para o Brasil [3], visto que é composto principalmente por metano e dióxido de carbono, dois gases altamente poluentes e considerados como os maiores contribuidores para o efeito estufa.

## 2. OBJETIVOS

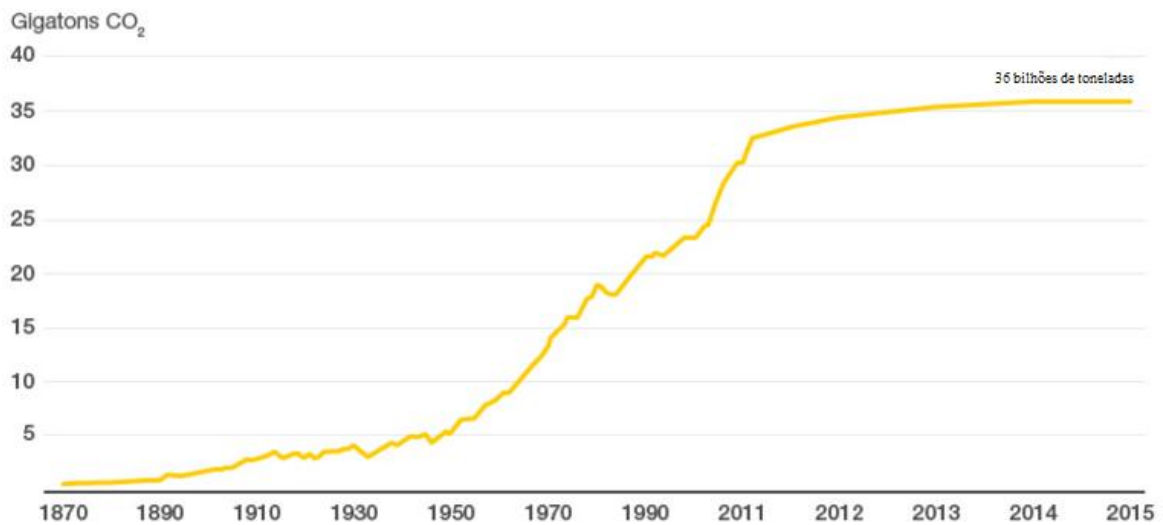
O objetivo principal deste trabalho será a realização de uma reação de reforma a vapor do biogás com objetivo de gerar gás de síntese e, por consequência, hidrogênio. Para tal, este trabalho possui os seguintes objetivos específicos:

- Determinar parâmetros ideais e metodologia adequada para realização da reação;
- Determinar um catalisador com características ideais para ser utilizado durante a reação;
- Realizar reação propriamente dita e obter cromatografias que permitam determinar o produto da reação;
- Analisar posteriormente os dados obtidos e assim determinar as substâncias produzidas, suas concentrações e rendimento da reação.

## 3. REFERENCIAL TEÓRICO

### 3.1. Mercado Energético e o Problema Ambiental

A busca por fontes alternativas de energia é considerada um dos maiores desafios para futuras gerações, levando em conta tanto os alarmantes níveis de emissão de gases estufa quanto a limitada oferta de fontes não renováveis, que eventualmente vão se exaurir e obrigar uma mudança drástica na matriz global do mercado energético. Os níveis de emissão de CO<sub>2</sub> continuam a crescer, atingindo o preocupante valor de 36 bilhões de toneladas emitidos em 2015 por combustíveis fósseis [1], conforme observado na Figura 1.

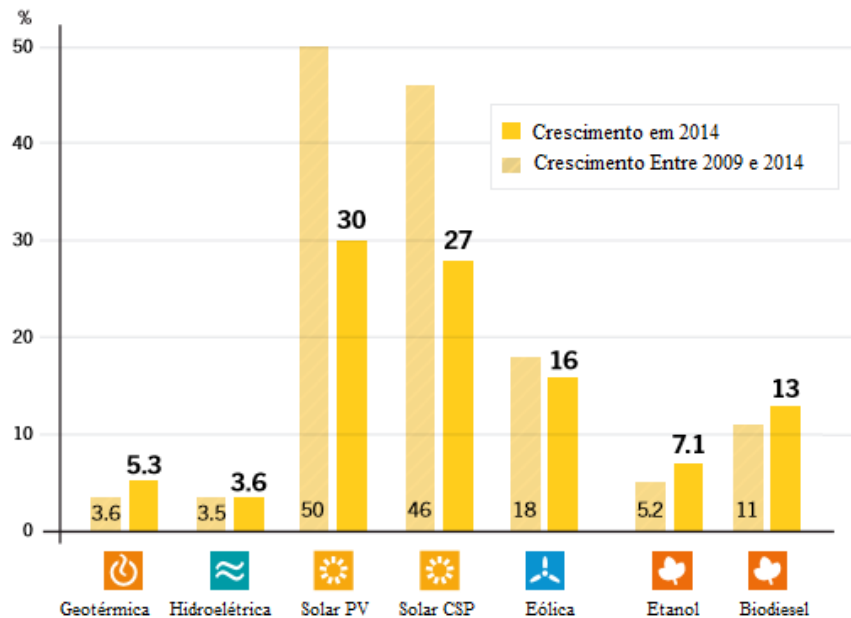


**Figura 1.** Aumento global da emissão de carbono. Modificada da ref [1].

Diversas iniciativas vêm sendo desenvolvidas nas últimas décadas com o objetivo de solucionar esse problema, tanto no âmbito global quanto no nacional. O Brasil, por exemplo, traçou recentemente como meta na United Nations Framework Convention on Climate Change de 2015 uma redução aguda de 37% na emissão de gases estufas até 2030, considerando como base os valores aferidos em 2005 [4]. Devido a essa crescente preocupação, é notável a mudança nas tendências do mercado de energia. Entre 1973, ano em que ocorreu primeiro choque no preço do petróleo, e 2014 estima-se que ocorreu uma redução percentual de 5,1% na oferta interna de energia (OIE) de combustíveis fósseis (carvão, gás natural e óleo) no mundo [2]. Novas fontes surgiram ou ganharam força, com destaque principal para a energia nuclear, com um aumento de 3,8% da OIE no mundo no mesmo período. Os dados apresentados indicam um caminho claro para o futuro do setor energético no mundo, forjado na diversificação cada vez maior da matriz energética, no investimento na pesquisa e desenvolvimento de fontes alternativas e renováveis, bem como na redução da emissão de gases nocivos ao meio ambiente e no aproveitamento máximo de todas as possíveis fontes de energia.

Esses esforços na diversificação da matriz energética se intensificaram em anos recentes. A evolução no desenvolvimento das diversas fontes renováveis e a tendência de pluralidade do setor energético estão demonstrados na Figura 2, que mostra os aumentos percentuais anuais médios na capacidade instalada de algumas fontes de energia renováveis considerando o cenário global. Todas as fontes estudadas mostraram um aumento de capacidade instalada e o destaque maior vai

para os biocombustíveis, representados pelo biodiesel e etanol na Figura 2, que diferentemente mostrou um aumento no crescimento percentual no ano de 2014 quando comparado com o crescimento médio nos anos de 2009 até 2014 [3].



**Figura 2.** Crescimento percentual da capacidade instalada de fontes renováveis. Modificada da ref [3].

É importante também notar a correlação direta entre investimentos que estão sendo realizados em um determinado setor com a evolução deste setor. De 2004 para 2014 houve um aumento de 1146,7% no investimento em energia solar e de 445,9% no investimento em energia eólica, ambos valores aferidos em bilhões de dólares. O baixo investimento em energia hidrelétrica se deve ao fato deste setor já ser bastante estabelecido [3]. Pode-se observar, entretanto, o baixo investimento no promissor setor de biomassa e "waste-to-energy", que no mesmo período teve um aumento de apenas 13,5% apesar de todo potencial já conhecido dessa fonte energética [5].

O Brasil se mostra na vanguarda do desenvolvimento de fontes alternativas para o mercado energético. Entre 1973 e 2014 ocorreu uma redução percentual de 6,2 pontos no consumo de petróleo acompanhada por um aumento de 5,4 pontos percentuais no setor hidroelétrico e 5,2 pontos percentuais no setor de biomassa líquida [2]. Atualmente, a matriz energética nacional possui cerca de 44% de sua

OIE composta por fontes renováveis, comparável com uma média mundial de 14% [6]. Sendo assim, os biocombustíveis se mostram uma importante fonte de energia.

## 3.2. Biocombustíveis

### 3.2.1. Mercado dos Biocombustíveis

O Brasil se mostra um líder global nos investimentos na pesquisa e desenvolvimento de fontes alternativas, sendo ranqueado o quarto em geração por biocombustível e segundo em geração hidroelétrica no mundo [3]. Os biocombustíveis, tais como a biomassa, biogás e biodiesel, se mostram então consolidados. A grande questão acerca da exploração das fontes de biocombustíveis advém justamente de sua maior vantagem, que é o grande leque de opções para o seu processamento e exploração, como mostrado na Figura 3. A pesquisa e implementação de tecnologias nesse setor vêm ocorrendo de forma lenta e sedimentada devido às diversas formas possíveis de se aproveitar o biocombustível [3,4].

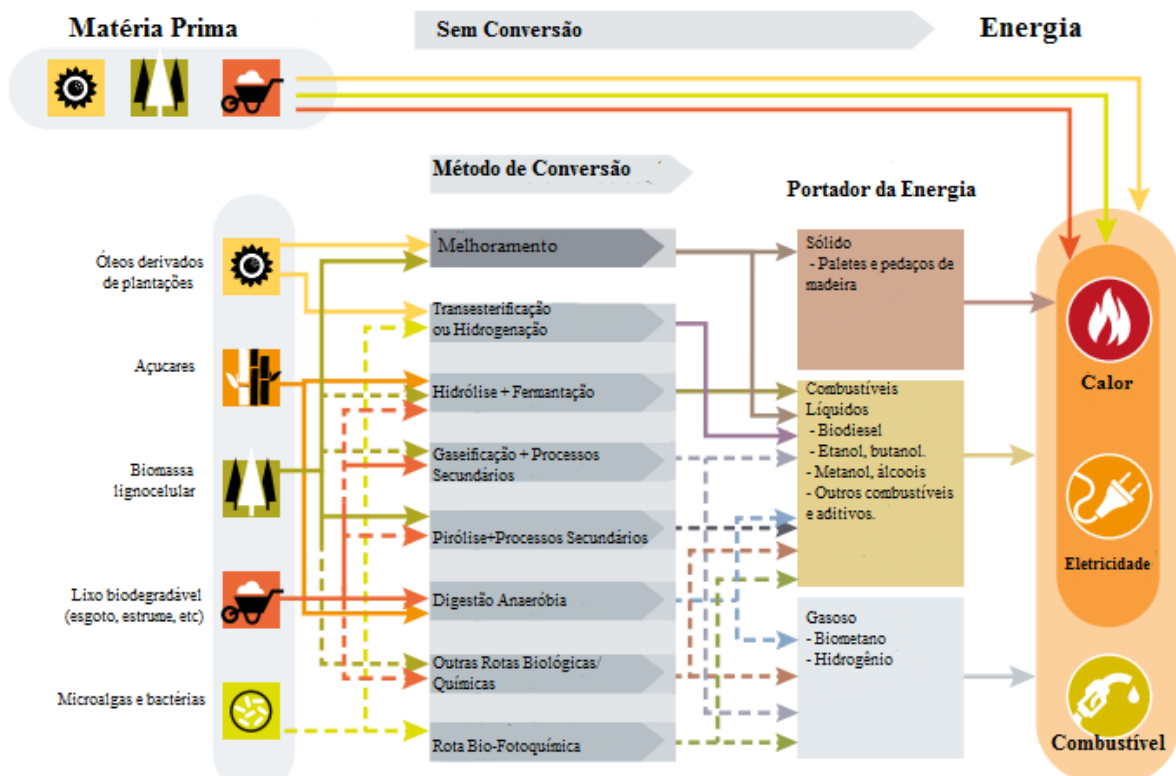


Figura 3. Formas de processamento do biocombustível. Modificada da ref [5].

O crescimento deste mercado no âmbito global é indiscutível, sendo que de 2013 para 2014 a geração propriamente dita de energia por biofontes aumentou 9,3% totalizando 433 TWh, se destacando o biogás [3]. Porém, de todas as formas de tratamento apresentadas, o Brasil desenvolveu segundo dados do Ministério de Minas e Energia(MME) em sua Resenha Energética Brasileira de 2014 notavelmente apenas a biomassa derivada da cana-de-açúcar (15,7% da matriz energética), lenha (8,1% da matriz energética), outras biomassas (3,8% da matriz) e o biodiesel (0,95% da matriz energética) [2].

Essas melhoras brasileiras se mostram em desajuste com o resto do mundo. Segundo dados de 2015, a segunda maior fonte de produção de energia elétrica a partir da biomassa no mundo foi a utilização do biogás e a terceira se mostra o chamado Municipal Solid Waste (MSW), que é o aproveitamento do lixo caseiro no processo "waste-to-energy". Pode-se notar claramente a propensão no cenário global sobre a máxima eficiência energética bem como ao combate aos efeitos dos gases provenientes do efeito estufa, ambos objetivos realizados com o investimento extensivo no biogás [3].

### **3.2.2. O Biogás**

Casos específicos pelo mundo já provaram a eficiência do biogás. Na Alemanha, em 2014, existiam pelo menos 8.000 plantas voltadas para produção de eletricidade a partir do biogás, responsáveis por 4,6% da eletricidade gerada por este país. Na China em 2015 já havia mais de 43 milhões de casas com sistemas de aproveitamento do biogás para gerar gás de cozinha e aproximadamente 100.000 plantas em larga escala de biogás [3,7].

Justamente por estar tão incluso no contexto de energias renováveis e biocombustíveis, o Brasil vem realizando esforços recentes para adotar esta nova fonte no seu mercado energético. A legislação já está tramitando para normalizar a exploração desta fonte em território nacional, como o Projeto de Lei 6559/2013 que propõe: "a valorização econômica do biogás (...) para promover receitas indispensáveis para amortizar (...) os investimentos e custeio das operações de saneamento" e "por produzirem ganhos ambientais significativos (...) contribuindo também para o alcance das metas de redução e emissões brasileiras". Esse projeto de lei inclusive prevê incentivos fiscais com isenção de tributação para energias e

subprodutos gerados a partir do biogás [8]. Dessa forma, se torna importante então compreender o motivo desta fonte ser tão promissora.

A produção do biogás ocorre de forma natural em qualquer composto de matéria orgânica em decomposição exposto a um ambiente anaeróbio, ocorrendo mais especificamente um processo de fermentação anaeróbia [9]. Devido a estas condições de formação, o biogás é muito comum e está presente em dejetos de animais, fábricas de tratamento de esgoto, dejetos industriais de água, efluentes orgânicos, aterros sanitários, entre outros [10,11]. Sendo assim, isto o torna uma fonte ao mesmo tempo abundante e inevitável, já que os principais componentes do biogás são também os prováveis causadores do efeito estufa, como mostrado na Tabela 1: metano (CH<sub>4</sub>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) [1]. O biogás pode ser processado e se tornar um subproduto útil e com alto valor agregado, entretanto caso não seja propriamente tratado este pode se tornar nocivo ao meio ambiente e contribuir diretamente para o agravamento do efeito estufa [10].

**Tabela 1.** Composição do biogás. Modificada da ref [10].

| <b>Composição</b> | <b>Porcentagem Volume</b> |
|-------------------|---------------------------|
| CH <sub>4</sub>   | 55-70% (vol %)            |
| CO <sub>2</sub>   | 30-45%                    |
| H <sub>2</sub> S  | 500-4000 (ppm)            |
| NH <sub>3</sub>   | 100-800 (ppm)             |
| H <sub>2</sub>    | <1 (vol%)                 |
| N <sub>2</sub>    | <1 (vol%)                 |
| O <sub>2</sub>    | <1 (vol%)                 |
| H <sub>2</sub> O  | <1 (vol%)                 |

O principal método de geração de energia e calor a partir do biogás é a sua queima direta. Um biogás com cerca de 60% de metano contém um poder calorífico aproximado de 5.500 kcal/m<sup>3</sup>, algo considerável quando se leva em conta que o gás natural canalizado possui um poder calorífico de 9.400 kcal/m<sup>3</sup> [11,12]. Por isso o biogás possui uma gama muito versátil de formas de utilização: [9,10]

- Motores ou turbinas, transformando energia química em mecânica e em seguida pelo movimento do maquinário em energia elétrica;

- Injetado em redes de gás natural, recebendo o nome de biometano (possuindo em sua composição 97% de metano);
- Co-geração térmica de energia, gerando água quente e vapor com alta temperatura do motor;
- Combustível automotivo ou para motores estacionários, gerando até 20% menos gases estufa que motores a base de gasolina.

Apesar desses pontos positivos incluindo abundância de matéria-prima, versatilidade de uso e relativo alto rendimento, está previsto que os dois países que mais utilizam o biogás (China e Alemanha) reduzam o uso deste nos próximos anos [7]. O biogás também possui alguns pontos preocupantes que podem reduzir drasticamente sua eficiência em um processo de queima direta: [9,10]

- Formação de sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) e siloxanos que são altamente corrosivos para motores e nos equipamentos utilizados para geração de energia;
- Maiores concentrações de  $CO_2$  e umidade podem reduzir bastante o poder calorífico do biogás;
- Dificuldade na padronização da tecnologia para sua exploração e dificuldade de maximizar a eficiência no processo, devido as diferentes composições;
- Presença de  $NH_3$ , a qual forma óxido de nitrogênio durante a combustão;
- Necessidade de refino para utilização em veículos ou integração na rede de gás natural.

Com todas essas desvantagens inerentes ao processo se torna necessário encontrar uma forma alternativa de transformar esse biogás em algo produtivo, com objetivo de evitar as consequências ambientais e aproveitar ao máximo o seu potencial energético. Assim, uma forma relativamente nova que vem sendo estudada é a execução de uma reforma química do biogás que gera como produto o gás de síntese que por sua vez contém hidrogênio, elemento com bastante valor agregado e que vem sendo descrito por alguns autores como “a fonte de energia limpa do século 21” [10,13].

### 3.3. Reforma de Metano

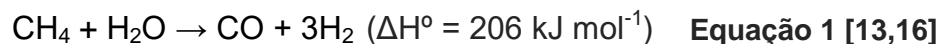
O biogás é uma fonte energética abundante e produzida naturalmente cuja conversão direta possui alguns inconvenientes associados e que talvez, por isso, o



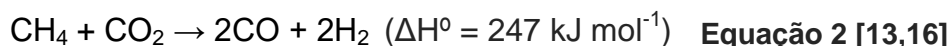
melhor caminho para seu aproveitamento seja através da geração de subprodutos como o gás de síntese/hidrogênio. Sabe-se que o hidrogênio possui um enorme potencial energético e que sua demanda só tende a crescer nos próximos anos. Uma possível forma de obtenção do hidrogênio seria a partir do biogás, adaptando os processos utilizados com o metano [13,14].

O processo de reforma do metano consiste em uma reação que visa transformar o metano (CH<sub>4</sub>) em gás de síntese, que é uma mistura de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H<sub>2</sub>). O gás de síntese por si só já possui diversas aplicações como: produção de hidrogênio, produção de metanol, realização do processo de hidroformilação (processo que visa formação de aldeídos), síntese de Fischer-Tropsch (usado na indústria petroquímica) e redução metalúrgica do mineral de ferro [14].

A forma mais comum de se realizar esse processo de transformação é por meio da reforma a vapor do metano (*Methane Steam Reform ou SR*), que consiste em uma reação catalítica endotérmica entre CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O com temperatura entre (700–1000) °C e pressão entre (3-25) bar [15], conforme mostrado na Equação 1.



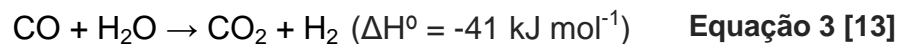
Quando se utiliza o biogás como reagente de partida, SR ocorre com algumas reações secundárias, sendo a mais importante o processo de reforma seca do metano (*Methane Dry Reform ou DR*) que consiste na interação do metano com o dióxido de carbono, presente no biogás, gerando também gás de síntese [9] (Equação 2).



Devido à alta concentração de dióxido de carbono no biogás, se torna inevitável que as duas reações ocorram simultaneamente mesmo que o foco principal seja a reforma a vapor [9]. Na realização de uma reação de reforma a vapor, estudos indicam que cerca de 30% do produto será obtido através da reforma seca e não através da reforma a vapor propriamente dita [17]. Porém, o processo de reforma a seco não se mostra muito viável devido à razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> ser maior que a

estequiometria da reação, o que leva a um excesso de metano que tende a se depositar no catalisador, gerando uma desativação mais rápida deste [14].

Outra reação secundária que pode ocorrer é o deslocamento da água (*Water Gas Shift ou WGS*), que é um processo no qual CO reage com H<sub>2</sub>O gerando gás de síntese (Equação 3) que possui melhor rendimento à baixas temperaturas, independente das condições de pressão. Essa reação limita o depósito de carbono no catalisador, favorecendo a reação para o produto desejado [13,16].



Contudo, o processo de reforma a vapor do metano possui algumas desvantagens inerentes: [10,11]

- Geração de pequena fração de CO<sub>2</sub> que não foi consumida durante o processo ou então foi gerada pelo processo WGS;
- Ocorrência do processo reverso de WGS (*RWGS*), que consome o hidrogênio recém produzido e forma água;
- Necessidade de tratamentos posteriores do produto, visando separar o monóxido de carbono do hidrogênio, os quais podem aumentar os custos relacionados à produção;
- Desativação rápida do catalisador devido à formação de coque, inviabilizando economicamente a realização da reação.

### 3.4. O Hidrogênio

#### 3.4.1. Hidrogênio como energia

Aproximadamente sete bilhões de pessoas em 2011 consumiram ao todo 15 tW de energia e está previsto que no ano de 2050 sejam consumidos 30 tW de energia por nove bilhões de pessoas [18]. Uma tendência natural é que combustíveis que possuem acesso mais fácil e metodologia de exploração já desenvolvida se esgotem com maior velocidade, como no caso dos combustíveis fósseis, graças à necessidade de suprir essa astronômica demanda. Contudo, se torna natural o início de um processo de busca por novos métodos mais específicos para geração de energia e o desenvolvimento recente do uso de hidrogênio nesse setor acompanha essa tendência [18].

Os problemas ambientais advindos dos combustíveis fósseis são atualmente um dos principais fatores que vem sendo levantado em relação ao mercado de energia e é justamente a maior vantagem do uso do hidrogênio como uma fonte primária. Devido a sua reação de combustão,  $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ , o  $H_2$  pode ser considerado como uma fonte de energia completamente limpa [19,20].

Outras características também indicam o quão vantajoso a exploração do hidrogênio pode ser. Este possui uma grande eficiência de conversão de energia, é um dos elementos mais abundantes no planeta, possui uma grande gama de formas de armazenamento e tem maior quantidade de energia por unidade de peso dentre os combustíveis conhecidos ( $141,9 \text{ mJ Kg}^{-1}$ ). Assim, 1 kg de hidrogênio possui a mesma quantidade de energia que 2,8 kg de gasolina [19,20]. Porém, possui desvantagens como (i) chama invisível à luz do dia, (ii) extremamente inflamável, podendo ocorrer autoinflamação, (iii) altamente volátil e (iv) pode se dispersar rapidamente pelo sistema [20]. Assim, sua exploração é um tanto perigosa e traz a necessidade de um preparo maior antes do surgimento de tecnologias para produção em larga escala.

### **3.4.2. O Mercado do Hidrogênio**

Atualmente, o mercado para o uso de hidrogênio se resume a indústria química para produção de fertilizantes (50%) e a indústria do tratamento de petróleo bruto (37%). Em menor parcela, este também vem sendo usado como combustível na indústria aeroespacial, na indústria alimentícia e farmacêutica com um processo de hidrogenação, no processo Harber para produção de amônia e como fluido de arrefecimento [18,19].

Para a utilização do hidrogênio é necessário primeiro que seja realizada sua obtenção já que é bastante raro se encontrar sozinho em sua forma pura como gás [15,16]. Dessa forma, pode ser obtido por intermédio de diferentes processos: [20]

- Eletrólise: processo industrial mais básico para obtenção de hidrogênio que consiste em criar íons de  $H^+$  e  $O_2^-$  após passagem de uma corrente elétrica pela água;
- Eletrólise de alta temperatura: realização de uma eletrólise com temperaturas de (700-1000) °C. Esta reação possui maior eficiência que a eletrólise normal;
- Fermentação: produz o bio-hidrogênio através da ação de bactérias;

- Gaseificação do carvão: carvão é parcialmente oxidado com vapor de água e  $O_2$  em alta temperatura e pressão gerando  $H_2$ , CO e gás de síntese;
- Reforma de combustíveis fósseis: processo mais usado em escala industrial que consiste na transformação de gases advindos da queima de combustíveis fósseis em hidrogênio;
- Termoquímico: transformação, com adição de calor e catalisador. É um processo relativamente novo e pouco utilizado.

Outro fator importante que deve ser levado em consideração quando se estuda a utilização de hidrogênio em larga escala é o seu armazenamento. O hidrogênio pode ser armazenado tanto na forma líquida, após passar por um processo criogênico como na forma gasosa. Na forma líquida, o hidrogênio apresenta um alto custo energético para ser mantido (25 a 30% da energia que pode gerar), pois deve ser mantido a até  $-253\text{ }^\circ\text{C}$ . Já na forma gasosa, pode ser perigoso seu armazenamento devido a sua capacidade termodinâmica e volatilidade [19]. Em estudo recente visando realizar uma revisão bibliográfica e avaliar a produção de hidrogênio realizado em 2014 pela Universidade de Ontário utilizando dezenove formas diferentes de se obter hidrogênio, a realização da reforma de combustíveis fósseis se mostrou o método com maior eficiência (83%), sendo o segundo método em termos de eficiência exérgica (45-50%) e o terceiro método mais barato (R\$0,92/kg  $H_2$ ) [20].

Assim, a obtenção de hidrogênio através de reforma de combustíveis fósseis, especialmente a reforma de metano a partir do biogás, se mostra a forma mais utilizada e viável industrialmente, pois não necessita de oxigênio puro e é favorecida a baixas pressões e temperatura mais brandas, além de possuir melhor fração  $H_2/CO$  [11,20].

### 3.5. Catalisador

O principal foco de pesquisas recentes na área tem sido em torno de catalisadores para a reação de reforma a vapor do metano [19]. O fator que pode viabilizar o uso da reforma a vapor em maior escala pode ser justamente a busca por novos catalisadores, almejando encontrar materiais cada vez mais eficientes, ativos e com alta seletividade. Também se busca obter catalisadores que permitam uma diminuição da temperatura de reação e que sejam resistentes à desativação causada pelo coque [10,16].

Atualmente, os catalisadores utilizados na indústria são metálicos formados principalmente por níquel, devido a seu baixo custo. Sabe-se que metais nobres, como paládio, ródio ou platina seriam mais eficientes e teriam uma desativação bem menor em relação ao níquel, porém o elevado custo deste tipo de catalisador impede o seu uso em grande escala [10].

A catálise ideal para a reforma a vapor se baseia em materiais capazes de quebrar as ligações carbono-carbono dos hidrocarbonetos, característica típica de catalisadores ácidos. Além disso, deve-se evitar a desativação do catalisador, o que pode ser alcançado com a utilização de catalisadores baseados em metais suportados em materiais com elevada dispersão [16].

Pesquisas recentes estão sendo desenvolvidas na área com resultados promissores. O Instituto di Technologie Avanzate per l'Energia (CNR-ITAE), localizado na Itália, realizou um estudo com o catalisador Ni/CeO<sub>2</sub> visando melhorar o desempenho para a reforma a vapor, variando área de superficial, melhorando a dispersão e diminuindo o tamanho da partícula. O catalisador obtido possuiu todas as características propostas, porém não foi devidamente testado, apesar do artigo concluir que este catalisador certamente afetaria positivamente a performance catalítica de uma reação de reforma a vapor [13].

Outros estudos mostraram o uso de matrizes e suportes que atuem em conjunto com o típico catalisador de metal, como por exemplo, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub> [10]. Essas características influenciam no desempenho do catalisador e, conseqüentemente, na reforma a vapor. A Tabela 2 evidencia justamente a influência dos catalisadores e da relação molar entre H<sub>2</sub>/CO na reforma.

**Tabela 2.** Conversão de CH<sub>4</sub> utilizando diferentes catalisadores. Modificada da ref [10].

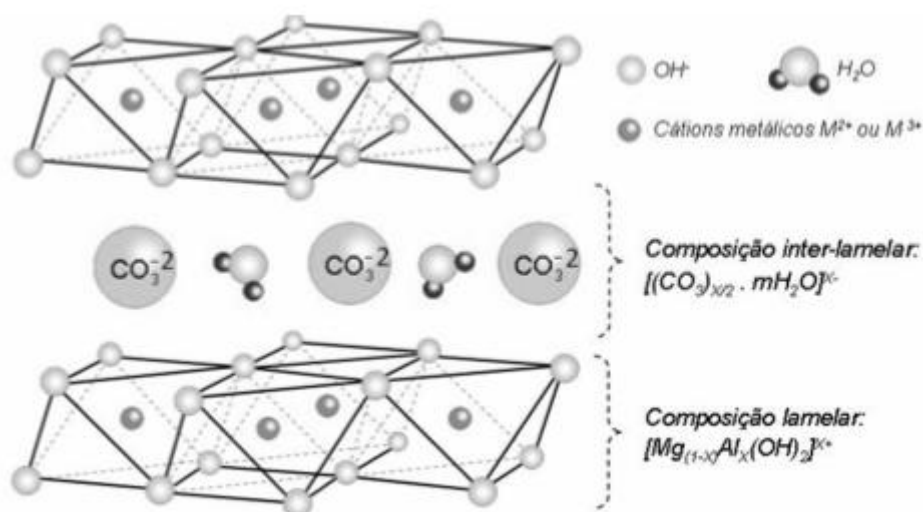
| Tipo de reator   | Temperatura (°C) | Catalisador  | H <sub>2</sub> /CO | Conversão CH <sub>4</sub> |
|------------------|------------------|--|--------------------|---------------------------|
| Leito Fixo       | 600              | Ni-Ce <sub>0.8</sub> Zr <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>    | 3.4                | 70                        |
| Leito Fixo       | 650              | NiMg <sub>17.4</sub> Al <sub>1.6</sub> O <sub>20.8</sub> | 3.7                | 98                        |
| Leito Fixo       | 715              | Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                        | 2.7                | 90                        |
| Leito Fluidizado | 850              | Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                        | 2.1                | 98                        |
| Leito Fixo       | 750              | Ni/CaOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                     | 2.5                | 95                        |
| Leito Fixo       | 750              | Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                        | 2.0                | 85                        |
| Leito Fluidizado | 750              | Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                        | 2.2                | 96                        |

Os resultados mostraram que a razão entre  $H_2/CO$  e a temperatura também podem vir a influenciar na conversão. No experimento de Alves *et al.* [10], o aumento da temperatura e mudança de 2.1 para 2.2 na razão  $H_2/CO$  utilizando o mesmo catalisador  $Ni/Al_2O_3$  em um reator de leito fluidizado resultou em pequena diferença nas porcentagens de conversão de  $CH_4$ . Entre os métodos estudados, a maior conversão ocorreu em reator de leito fixo com a utilização do catalisador de  $NiMg_{17,4}Al_{1,6}O_{20,8}$  e razão 3.7 de  $H_2/CO$  [10,21].

A hidrotalcita vem sendo estudada como uma possibilidade de suporte para esses catalisadores na reação de reforma a vapor. Em estudo realizado em 2012 na Universidad Autónoma de Madrid, o catalisador LaHT (composto por lantânio e hidrotalcita) foi testado e gerou uma boa conversão do metano de aproximadamente 83% além de uma maior seletividade para hidrogênio no gás de síntese posteriormente formado [11].

### 3.5.1. Hidrotalcita

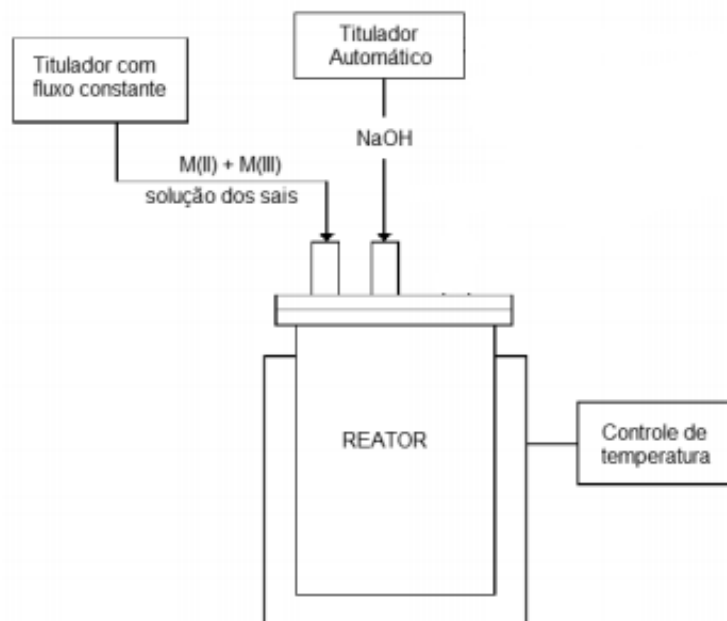
A hidrotalcita é uma opção para atender as necessidades mencionadas. Descoberta em 1842 na Suécia e tendo sua fórmula publicada oficialmente apenas em 1915, este material atualmente é mais usado como fármaco. Descrita como um conjunto natural de lâminas de hidróxido de magnésio e alumínio, a hidrotalcita é quimicamente uma argila aniônica formada por um hidróxido duplo de magnésio e alumínio intercalado por ânions carbonatados [17,22], conforme mostrado na Figura 4.



**Figura 4.** Representação da estrutura de hidrotalcita [17].

A estrutura química básica da hidrotalcita é  $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e suas principais características incluem: (i) área superficial específica considerável (em torno de  $85 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), (II) facilidade estrutural para se adicionar novas lâminas de outros metais em sua estrutura e (III) capacidade de adsorção e troca iônica [11,16,22].

O método mais comum para síntese da hidrotalcita é o método de coprecipitação, que consiste na adição de uma solução contendo sais de cátion em uma solução de hidróxido do ânion desejado. A precipitação é geralmente realizada a baixa temperatura e grande agitação do sistema, com objetivo de evitar a formação de outras fases na mistura. A síntese combina simultaneamente a solução dos sais de cátion, a solução alcalina e com controle do pH, gerando um soluto mais homogêneo [16]. O esquema representativo para realização da síntese está demonstrado na Figura 5.



**Figura 5.** Esquema para síntese da hidrotalcita por pH controlado [16].

A hidrotalcita possui diferentes aplicações e seus usos mais comuns são: [16]

- suporte para liberação de herbicidas em solos,
- agente de adsorção de espécies químicas,
- pré-concentração de ânions em análises químicas, como suporte de biomoléculas como aminoácidos e DNA, entre outros.

Aplicações no campo dos biocombustíveis também já foram estudadas para a hidrotalcita como catalisador. Já foram testadas hidrotalcitas compostas por Mg e Al na reação de transesterificação de óleo de girassol, na transesterificação do óleo de dendê para gerar biodiesel e na transesterificação do carbonato de dimetila de fenol [17,23,24].

## 4. METODOLOGIA

### 4.1. Materiais utilizados

- Catalisador hidrotalcita impregnado com 5% de Níquel
- Catalisador hidrotalcita impregnado com 10% de Níquel
- Catalisador hidrotalcita impregnado com 15% de Níquel
- Água destilada
- Gás Hidrogênio, 99,9%, White Martins
- Gás Metano, 99,9%, White Martins
- Gás Hélio, 99,9%, White Martins
- Gás Argônio, 99,9%, White Martins
- Gás Dióxido de Carbono, 99,9%, White Martins

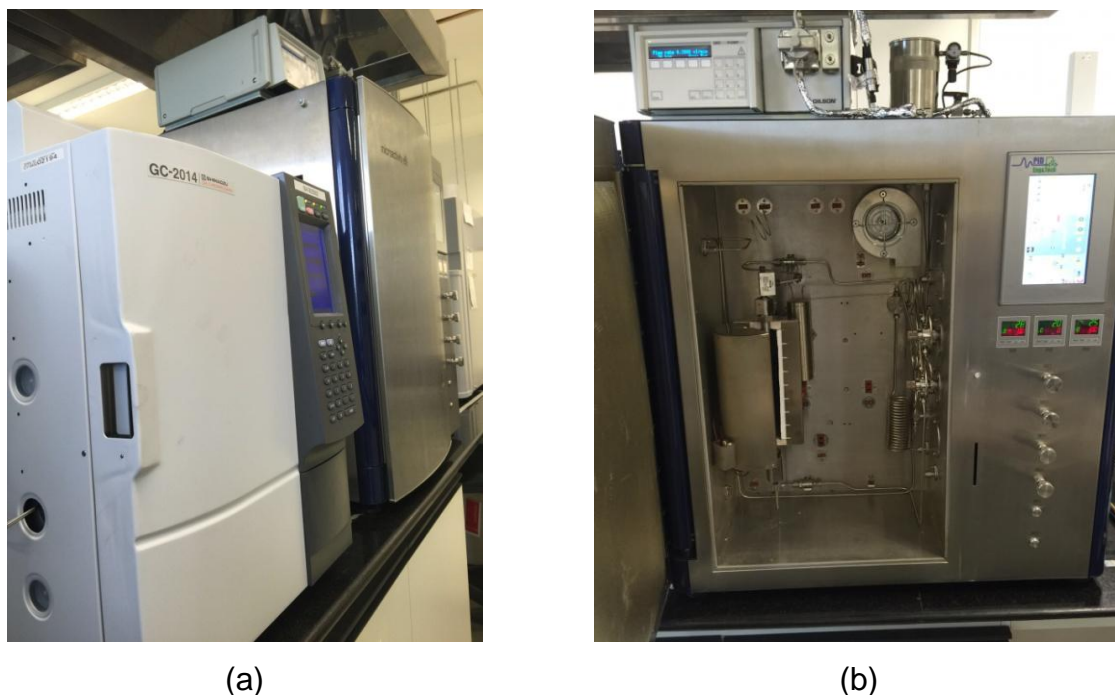
### 4.2. Síntese dos catalisadores níquel suportados em hidrotalcita

Os catalisadores de níquel suportados na hidrotalcita foram sintetizados em trabalho prévio realizado por Curado *et al.* [25]. A hidrotalcita foi sintetizada pelo método da coprecipitação utilizando a solução formada por carbonato de sódio anidro ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e hidróxido de sódio (NaOH) como agente precipitante e titulada pela solução composta por nitrato de alumínio nanohidratado ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) e nitrato de magnésio hexahidratado ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Para a obtenção dos catalisadores contendo níquel, foi utilizado o nitrato de níquel hexahidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). As quantidades foram reguladas de forma a obter a concentração desejada de níquel. O produto foi calcinado a 550 °C, envelhecido por 21 h em repouso a temperatura ambiente e filtrado até pH 7-8. Finalmente, foi seco em estufa por 18 h a 110 °C e calcinado em rampas [25-27].

### 4.3. Procedimento experimental para a reforma a vapor do biogás

Os testes de reforma a vapor do metano serão realizados em um reator PID Eng&Tech conectado a um cromatógrafo gasoso Shimadzu, GC-2014 conforme Figura 6.





**Figura 6.** (a) Reator PID Eng&Tech acoplado ao cromatógrafo GC-2014 e (b) Interior da Unidade PID.

Será realizada a pesagem do catalisador (100 g) e a de carbeto de silício (100 g) em balança analítica AB265-S/FACTDU, Mettler Toledo. Ambos serão misturados e adicionados formando o leito fixo do reator composto de Hastelloy, o qual resiste até 1080 °C. O reator então será selado por uma rosca que prende a peça do termopar e obstrui qualquer passagem indesejada de gases para dentro do ambiente da reação. O reator será inserido na unidade PID e conectado por meio de dois canos que serão posteriormente enroscados ao reator, permitindo a passagem de gases apenas por estes.

Para que o sistema reacional funcione corretamente, alguns cuidados deverão ser tomados:

- A mistura com o carbeto de silício será utilizada para homogeneizar a temperatura na interface e retardar a produção de coque no catalisador. Além disso, permitirá o controle da umidade presente;
- Antes de se adicionar o catalisador no reator será necessário colocar uma pequena camada de 50 g de lã de quartzo no reator, com objetivo de impedir que o coque formado fique armazenado diretamente no leito fixo que abriga o catalisador em sua fase estacionária;

- A posição do termopar deverá ser ajustada de forma que apenas 1 a 3 cm<sup>3</sup> de catalisador tenha contato com este;
- O leito fixo receberá o fluxo de gases em sua parte superior e os produtos após a reação serão removidos pela parte inferior do reator.

A unidade PID possui quatro controladores de fluxo para quatro linhas separadas de gases que serão posteriormente direcionadas para o reator. As linhas são de metano, dióxido de carbono, hidrogênio e argônio. A unidade também utiliza ar comprimido para selar o forno e a hotbox, que é a área interna do reator mostrada na Figura 3b. O controle dos fluxos desses gases será realizado por meio do software Pr@cess, onde será possível determinar todas as etapas da reação.

O experimento será realizado nas seguintes etapas, uma vez que o reator já esteja corretamente acoplado ao PID:

- Aquecimento do evaporador: antes de começar o aquecimento do reator será necessário aquecer o evaporador de líquidos e ligar o peltier, equipamento utilizado para condensação da água proveniente da reação;
- Aquecimento: durante uma hora o reator será mantido aquecido com fluxo de 30 mL min<sup>-1</sup> de hidrogênio até a temperatura de 750 °C. A hotbox deverá ter sua temperatura mantida a no máximo 150 °C;
- Redução: um fluxo de 30 mL min<sup>-1</sup> de hidrogênio começará a passar pelo reator para realizar a redução do catalisador durante trinta minutos com objetivo de auxiliar na ativação;
- Purga: um fluxo de 30 mL min<sup>-1</sup> de argônio será injetado no reator durante trinta minutos com objetivo de retirar qualquer resquício de outros gases da tubulação do reator. O gás argônio é inerte e não influencia na reação, o que o torna ideal para realizar a purga;
- Branco: o cromatógrafo será ligado e uma mistura de metano, dióxido de carbono e de água evaporada será passado pelo by-pass, diretamente para o cromatógrafo para se obter o branco, que é a cromatografia dos gases antes da reação. Essa cromatografia será posteriormente utilizada para o cálculo do rendimento da reação;
- Reação: as mesmas concentrações utilizadas para se fazer o branco serão repetidas para se realizar a reação. Entretanto o by-pass será desativado e o

fluxo da mistura reacional passará pelo reator contendo o catalisador. O tempo total de reação será de três horas e meia;

- Resfriamento: após o término da reação deverá se passar um fluxo de 30 mL min<sup>-1</sup> de argônio enquanto as temperaturas do reator, do evaporador e do hotbox serão reduzidas.

Para a realização das análises do produto da reação será necessário configurar o cromatógrafo gasoso. O gás de arraste utilizado será o hélio e serão realizadas injeções de 1 uL com uma periodicidade de trinta minutos durante a reação. Esta amostra será exposta a duas colunas de análises: Porapak N 2m x 3mm em um TCD e a Carboxen 100 em outro TCD conectado posteriormente a um FID. Ambas as colunas estarão à temperatura de 150 °C.

Após o término da reação, o reator será retirado da unidade PID e o catalisador será retirado e armazenado para uso posterior. A limpeza do leito será realizada com tríplice lavagem com água e álcool. Em seguida, o leito passará meia hora em lavagem ultrassônica e exposto então a um jato de ar comprimido. Finalmente, o leito será exposto a uma solução de álcool até a completa remoção do coque formado em sua superfície.

#### 4.4. Determinação do rendimento da reação

Para que seja determinado o rendimento da reação é necessário primeiro realizar a calibração do cromatógrafo para que a área de pico seja diretamente relacionada à concentração do gás. Os cromatogramas obtidos durante a etapa do branco serão utilizados para se aferir a concentração inicial dos gases e os cromatogramas obtidos durante a reação irão mostrar a concentração após a realização da reforma a vapor. A conversão do metano será calculada da seguinte forma (Equação 4):

$$\text{Conversão } CH_4 = \frac{(\%CH_{4,br} - \%CH_{4,re})}{\%CH_{4,br}} \quad \text{Equação 4}$$

onde %CH<sub>4,br</sub> é a concentração percentual do metano no branco e %CH<sub>4,re</sub> é a concentração percentual do metano no cromatógrafo obtido durante a reação.

A razão entre hidrogênio e monóxido de carbono na composição do gás de síntese após a reação será determinada da seguinte forma (Equação 5):

$$Seletividade_{H_2} = \frac{\%H_2}{(\%H_2 + \%CO)} \quad \text{Equação 5}$$

onde %H<sub>2</sub> é a concentração percentual do gás hidrogênio no cromatógrafo obtido durante a reação e %CO é a concentração percentual do monóxido de carbono obtido na mesma cromatografia durante a reação.

## 5. PERSPECTIVAS PARA O TCC2

O Trabalho de Conclusão de Curso 2 vista basicamente a execução do que está traçado no Trabalho de Conclusão de Curso 1. Pretende-se realizar as seguintes etapas:

- Escolher a melhor razão molar entre H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> a ser utilizada, levando em consideração estudos da literatura;
- Definir os fluxos de gases da reação a partir da razão molar escolhida;
- Determinar as melhores condições experimentais, incluindo temperatura de reação e proporção entre catalisador e carvão de silício;
- Realizar os experimentos de reforma a vapor com os catalisadores em diferentes concentrações;
- Analisar quantitativa e qualitativamente os componentes do produto da reação;
- Determinar a conversão e seletividade dos componentes de interesse na reação;
- Avaliar qual a concentração ideal de níquel na hidrotalcita para a realização da reforma a vapor do biogás.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GATES, B. GATES, M. If You Could Have One Superpower, What Would It Be?. 2016 Gates Annual Letter. Gates Notes, 22 feb. 2016.
2. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Resenha Energética Brasileira: Exercício de 2015. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/1138787/1732840/Resenha+Energ%C3%A9tica+-+Brasil+2015.pdf/4e6b9a34-6b2e-48fa-9ef8-dc7008470bf2>. Acessado: 30/05/2016

3. REN21. Renewable 2015 Global Status Report. 251p, 2015. Disponível em: [http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2015/07/REN12-GSR2015\\_Onlinebook\\_low1.pdf](http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2015/07/REN12-GSR2015_Onlinebook_low1.pdf). Acessado: 30/05/2016
4. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. World Energy Outlook 2015. Disponível em: <http://www.worldenergyoutlook.org/weo2015/>. Acessado: 30/05/2016.
5. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Technology Roadmap: Bioenergy for Heat and Power. 68p, 2012. Disponível em: [http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/2012\\_Bioenergy\\_Roadmap\\_2nd\\_Edition\\_WEB.pdf](http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/2012_Bioenergy_Roadmap_2nd_Edition_WEB.pdf). Acessado: 30/05/2016
6. Energias Renováveis no Brasil. Ministério de Minas e Energia, PROINFA. Disponível em: [http://www.mme.gov.br/programas/proinfa/menu/programa/Energias\\_Renovaveis.html](http://www.mme.gov.br/programas/proinfa/menu/programa/Energias_Renovaveis.html). Acessado: 30/05/2016.
7. GARDINER, B. Biogas, a Low-Tech Fuel With a Big Payoff. The International New York Times. Nova Iorque, 30 out. 2014. Disponível em: [http://www.nytimes.com/2014/10/30/business/energy-environment/biogas-low-tech-fuel-with-a-big-payoff.html?\\_r=0](http://www.nytimes.com/2014/10/30/business/energy-environment/biogas-low-tech-fuel-with-a-big-payoff.html?_r=0). Acessado: 30/05/2016
8. BRASIL. Projeto de Lei N° 6559/13. 10 de out. 2013.
9. GALVAGNO, A. CHIODO, V. URBANI, F. FRENI, F. Biogas as hydrogen source for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 28, **2013**, p. 3913-3920.
10. ALVES, H. F., JUNIOR, C. B., NICKLEVICZ, R. R., FRIGO, E. P., FRIGO, M. S. ARAÚJO, C. H. C. Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 38, **2015**, p. 5215-5225.
11. LOTINA, A. Obtención d hidrógeno a partir de biogás mediante catalizadores derivados de hidrotalcita, 2012. Dissertação de Doutorado, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Madrid.
12. BRASIL. Deliberação ARES P n° 648, 23 de maio de 2016.

13. Italiano, C. VITA, A. FABIANO, C. LAGANÀ, M. PINO, L.. Bio-hydrogen production by oxidative steam reforming of biogas over nanocrystalline Ni/CeO<sub>2</sub> catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy* 40, **2015**, p. 11823-11830.
14. Itkulova, S. et al. Syngas Production by biogas reforming over the Co-based multicomponente catalyst. *Cent. Eur. J. Chem.*, ed. 12, p. 1255-1261, 2015.
15. OFFICE OF ENERGY EFFICIENCY AND RENEWABLE ENERGY. Hydrogen production: natural gas reforming. Disponível em: <<http://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-natural-gas-reforming>>. Acessado em: 30/05/2016.
16. ARAÚJO, A. Desenvolvimento de catalisadores zeolíticos destinados à reforma do metano, 2006. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.
17. MILENA, L. Síntese e caracterização de hidrotalcita para aplicações em cerâmicas porosas, 2011. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do ABC, Santo André.
18. FERREIRA-LEITÃO, V. CAMARROTA, M. C. LEITÃO, V. S. F. Produção de Hidrogênio via Fermentação Anaeróbia – Aspectos Gerais e Possibilidade de Utilização de Resíduos Agroindustriais Brasileiros. *Quim Nova*, vol. 37, nº. 5, **2014**, p. 857-867
19. ESTEVÃO, T. O hidrogênio como combustível, 2008. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto.
20. DINCER, I. ACAR, C. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *International Journal of Hydrogen Energy* 40, **2015**, p. 11094-11111.
21. VASCONSELOS, N. Reforma a vapor do metano em catalisadores à base de níquel promovidos com nióbia, 2006. Dissertação de Pós-Graduação, Universidade Federal Fluminense, Niterói.
22. RODRIGUES, J. Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita, 2007. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

23. BRITO, A. BORGES, M. E., GARÍN, M., HERNÁNDEZ, A., Biodiesel production from waste oil using Mg-Al layered double hydroxide catalysts. *Energy & Fuels* 23, **2009**, p. 2952-2958.
24. SILVA, C. C. C. M., RIBEIRO, N. F. P., SOUZA, M. M. V. M., ARANDA, D. A. G. Biodiesel production from soybean oil and methanol using hydrotalcites as catalyst. *Fuel Processing Technology* 91, 2, **2010**, p. 205-210.
25. ENCONTRO DE PESQUISA E INOVAÇÃO DA EMBRAPA AGROENERGIA, 2, 2015, Brasília, DF. Anais, Brasília, DF: Embrapa Agroenergia.
26. VILLANUEVA, S. B. L. Preparação e caracterização de hidrotalcitas Mg/Al calcinadas e suas propriedades catalíticas para reações de conversão de etanol, 2005. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas.
27. JOSUINKAS, F. M. Refoma a vapor do alcatrão com catalisadores de níquel derivados de compostos tipo hidrotalcita, 2012. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.