

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**  
**CÂMPUS LONDRINA**  
**CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL**

**ALINE VAREA BENICIO**

**REFORMA A VAPOR DO GLICEROL PARA A PRODUÇÃO DO  
HIDROGÊNIO COMO FONTE ALTERNATIVA DE ENERGIA.**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**LONDRINA**  
**2018**

**ALINE VAREA BENICIO**

**REFORMA A VAPOR DO GLICEROL PARA A PRODUÇÃO DO  
HIDROGÊNIO COMO FONTE ALTERNATIVA DE ENERGIA.**

Trabalho de Conclusão de Curso, do Curso Superior de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina.

Orientador: Prof. Dr. Aulus Roberto Romão Bineli.

Coorientador: Prof. Dr. Alexei Lorenzetti Novaes Pinheiro.

**LONDRINA**

**2018**



**Ministério da Educação**  
**Universidade Tecnológica Federal do Paraná**  
Campus Londrina  
Coordenação de Engenharia Ambiental



## TERMO DE APROVAÇÃO

### Título da Monografia

Reforma a vapor do glicerol para a produção do hidrogênio como fonte alternativa de energia

por

Aline Varea Benicio

Monografia apresentada no dia 13 de junho de 2018 ao Curso Superior de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

Prof. Dr. Alexandre Sordi  
(UTFPR)

---

Prof. Dr. Alexei Lorenzetti Novaes Pinheiro  
(UTFPR)

---

Profa. Dr. Aulus Roberto Romão Bineli  
Orientador

---

Profa. Dra. Edilaine Regina Pereir

Responsável pelo TCC do Curso de Eng. Ambiental

\*A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por essa oportunidade, saúde e pela dádiva da vida para poder enfrentar essa jornada.

Aos meus pais, Ildeli e João, e minha irmã, Renata, por me proporcionarem educação, amparo, oportunidade de estudar, apoio e incentivo durante toda minha vida acadêmica, paciência, compreensão e suporte nos momentos mais difíceis. Todo meu desempenho e dedicação é graças a vocês que me ensinaram que o amor dá sentido a tudo. Obrigada por confiarem nos meus sonhos e em mim, essa vitória não é apenas minha, é nossa!

Aos meus amigos que tantas vezes aturaram os estresses e reclamações, mas que também estavam presentes nos momentos mais felizes da minha vida acadêmica, minha eterna gratidão a vocês. Levo vocês para sempre comigo.

Em especial aos meus amigos Douglas Henrique dos Santos e Matheus Trindade, que me acompanharam durante toda a trajetória dando apoio, confiança, que sabiam me animar nos dias ruins e, acima de tudo, em todos os momentos me fizeram acreditar que sou capaz. Sou grata a amizade de vocês, extremamente feliz por Deus ter colocado vocês nessa etapa da minha vida e que possamos seguir juntos sempre.

Aos queridos professores dessa instituição por todo o conhecimento transferido, pois este caminho só foi possível graças ao ensinamento de vocês.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Aulus Bineli, pela paciência, companheirismo, contribuições para este trabalho, apoio, orientação, incentivo, oportunidade, confiança e por tudo que aprendi. Você possui um papel essencial na minha formação e jamais esquecerei de todos os esforços que fez para a conclusão deste trabalho.

Ao LOPCA pela oportunidade de realizar minhas análises no laboratório de vocês, pelo suporte, preocupação e ainda poder conhecer a Universidade Unicamp.

## RESUMO

BENICIO, Aline Varea. **Reforma a vapor do glicerol para produção do hidrogênio como fonte alternativa de energia.** 2018. 51 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Bacharelado em Engenharia Ambiental. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2018.

O esgotamento das reservas de combustíveis fósseis e a geração dos poluentes atmosféricos (NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub>) advindos do uso do petróleo tem acelerado o desenvolvimento de fontes alternativas de energia. Neste cenário, o Biodiesel surgiu como um dos maiores substitutos para o Diesel convencional, porém sua produção acelerada aumentou também a quantidade de seus sub-produtos, dentre eles o glicerol. Este apresenta baixo valor comercial e em grande escala tornou-se um risco ambiental, pois não há legislações específicas sobre a forma do seu descarte. Assim, o processo de reforma a vapor para produção de hidrogênio é uma forma de utilização deste material como uma fonte alternativa de energia com potencial para contribuir com o desenvolvimento sustentável. A reação catalítica da reforma a vapor do glicerol pode gerar estequiometricamente até 7 mols de H<sub>2</sub> e 3 moles de CO<sub>2</sub> por mol de glicerol consumido. Portanto, o objetivo deste trabalho é apresentar um estudo da reação de reforma a vapor sob o catalisador Ni/CeO<sub>2</sub> em diferentes temperaturas. O suporte/catalisador foi preparado utilizando PVA (álcool polivinílico), água Mili-Q, nitrato de cério hexahidratado (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) e hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) e em seguida a mistura foi depositada sobre as placas de microcanais. Além disso, os testes catalíticos foram realizados utilizando temperaturas de 400 e 600°C e vazões de alimentação de 0,1 à 0,8 mL/min. Nos resultados, observou-se dificuldades na deposição da fase ativa do catalisador, o que levou a porcentagem depositada de Ni acima de 15%. Para os experimentos conduzidos a 400°C o rendimento e produtividade da reação máximos foram 15,5% e 4,773x10<sup>-7</sup> m<sup>3</sup>/s, respectivamente. Além disso, para esta temperatura as frações dos produtos formados indicaram domínio das reações de deslocamento de água (WGS) e formação de metano. A 600°C o rendimento e produtividade variaram entre 10,7% a 19% e 2,91x10<sup>-7</sup> a 1,31x10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup>/s respectivamente, e as prováveis reações identificadas foram formação de carbono, formação de metano e deslocamento de água (WGS). Além disso, a partir dos resultados também foi observado a presença de coque sobre o catalisador

totalizando 0,0134g. Portanto, de maneira geral, os resultados indicaram que a temperatura de 600°C foi a mais promissora para o estudo produzindo maior quantidade de H<sub>2</sub>. Além disso, as reações de deslocamento de água (WGS) e de formação de metano foram observadas em ambas as temperaturas e os valores de produtividade e rendimento foram considerados baixos, fato este atribuído a alta porcentagem de Ni depositada sobre o CeO<sub>2</sub> nos microcanais.

**Palavras-chave:** Hidrogênio, Glicerol, Reforma a vapor, Catalisador Ni/ CeO<sub>2</sub>.

## ABSTRACT

BENICIO, Aline Varea. **Hydrogen production from steam reforming of glycerol as an alternative source of energy**. 2018. 51 p. Project Final Paper (Undergraduate) – Bachelor degree in Environmental Engineering. Federal Technological University of Paraná. Londrina, 2018.

The depletion of fossil fuel reserves and the generation of atmospheric pollutants (NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub>) from this resource has accelerated the development of alternative energy sources. In this scenario, Biodiesel has emerged as one of the largest substitute for conventional Diesel, however its accelerated production also increased the quantity of glycerol. This material presents a low commercial value in the market and in large scale has become an environmental risk, as there are no specific legislation to its final disposal. Thus, the glycerol steam reforming process for hydrogen production emerge as an alternative energy source with potential to contribute to sustainable development. The catalytic reaction of the steam reforming of glycerol can stoichiometrically generate up to 7 moles of H<sub>2</sub> and 3 moles of CO<sub>2</sub> per mole of glycerol consumed. Therefore, the objective of this work is to present a study of the steam reforming reaction under the Ni/CeO<sub>2</sub> catalyst at different temperatures. The catalyst was prepared using PVA (Polyvinyl alcohol), Milli-Q water, Cerium(III) nitrate hexahydrate (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) and ammonium hydroxide (NH<sub>4</sub>OH) to followed be deposited over microchannel plates. In addition, catalytic tests were performed using temperatures of 400 and 600°C and feed rates of 0.1 to 0.8 mL / min. In the results, it was observed difficulties in the deposition of the active phase of the catalyst, which increased the percentage of Ni above 15%. For the experiments conducted at 400°C the maximum reaction yield and productivity were 15.5% and 4,773x10<sup>-7</sup> m<sup>3</sup>/s, respectively. In addition, for this temperature the product fractions indicated the domain of the water gas shift reactions (WGS) and formation of methane. To the temperature of 600°C the yield and productivity ranged from 10.7% to 19% and 2.91x10<sup>-7</sup> at 1.31x10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup>/s respectively, and the probable reactions identified were carbon formation, methane formation and WGS. Furthermore, it was also observed from the results the formation of coke over the catalyst, which totalize 0.0134g. Therefore, the results indicated that the temperature of 600°C was the most promising in this work producing higher amount of H<sub>2</sub>. Besides that, WGS and methane formation reactions

were observed at both temperatures and the low yield and productivity observed was attributed to higher percentage of Ni deposited over CeO<sub>2</sub>.

**Keywords:** Hydrogen, Glycerol, Steam reforming, Ni/CeO<sub>2</sub> catalyst.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura do glicerol .....	13
Figura 2 – Diferentes aplicações do glicerol.....	14
Figura 3 – Principais setores industriais que utilizam glicerina.....	14
Figura 4 – Reação de Transesterificação.....	15
Figura 5 – Diferentes rotas de reação .....	19
Figura 6 – Sistema de energia do hidrogênio.....	25
Figura 7 – Sistema de Reforma a vapor.....	27
Figura 8 – Equipamentos do Sistema de Reforma a vapor.....	28
Figura 9 – Banho ultrassônico.....	28
Figura 10 – Solução de suporte pronta para a deposição .....	29
Figura 11 – Placa sobre a estrutura para aplicação do material suporte .....	30
Figura 12 – Placas após a secagem em temperatura ambiente .....	30
Figura 13 – Placa após a calcinação a 500°C durante 2h em mufla .....	30
Figura 14 – Solução de Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	31
Figura 15 – Placa revestidas com a solução de Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	31
Figura 16 – Placas após a calcinação para impregnação da fase ativa do catalisador .....	32
Figura 17 – Placas dentro do reator .....	32
Figura 18 – Reator fechado.....	32
Figura 19 – Controlador de fluxo de H <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> .....	33
Figura 20 – Condensador e trap.....	34
Figura 21 – Bags para armazenamento dos gases.....	34
Figura 22 – Termopares.....	35
Figura 23 – Bolhômetro para medição da vazão volumétrica.....	35
Figura 24 – Cromatógrafo gasoso Agilent Technologies 7890A .....	36
Figura 25 – Rendimento e produtividade do H <sub>2</sub> para temperatura de 400°C .....	40
Figura 26 – Rendimento e produtividade do H <sub>2</sub> para temperatura de 600°C .....	41
Figura 27 – Fração molares dos produtos gasosos obtidos a 400°C .....	42
Figura 28 – Fração molares dos produtos gasosos obtidos a 600°C .....	44
Figura 29 – Formação de coque parte superior das placas .....	44
Figura 30 – Formação de coque parte inferior das placas .....	45

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais reações que acontecem no processo de reforma a vapor .....	17
Tabela 2 – Seletividade, rendimento de H <sub>2</sub> , conversão de glicerol e de glicerol em produtos gasosos para os catalisadores de Ni/MgO, Ni/CeO <sub>2</sub> , Ni/TiO <sub>2</sub> .....	22
Tabela 3 – Poder Calorífico de diferentes combustíveis a 25°C e 1 atm .....	24
Tabela 4 – Quantidade dos componentes para a solução de CeO <sub>2</sub> .....	29
Tabela 5 – Composição dos padrões de concentração para quantificação dos componentes gasosos .....	36
Tabela 6 – Massa do suporte CeO <sub>2</sub> , da fase ativa Ni e porcentagem do Ni sobre CeO <sub>2</sub> .....	37
Tabela 7 – Vazão volumétrica média de saída dos gases .....	38
Tabela 8 – Fração molar dos produtos obtidos de acordo com as vazões de alimentação a 400°C .....	41
Tabela 9 – Fração molar dos produtos obtidos de acordo com as vazões de alimentação a 600°C .....	43
Tabela 10 – Quantidade de coque produzido ao final dos testes catalíticos .....	45

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>CG</b>	Cromatografia Gasosa
<b>CNTP</b>	Condições Normais de Temperatura e Pressão
<b>DBO</b>	Demanda Bioquímica de Oxigênio
<b>FID</b>	<i>Flame Ionization Detector</i> – Detector de Ionização de chama
<b>LOPCA</b>	Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado
<b>MMA</b>	Mudanças Climáticas do Ministério do Meio Ambiente
<b>P.A</b>	Pró-Análise
<b>PVA</b>	Álcool Polivinílico
<b>TCD</b>	<i>Thermal Conductivity Detector</i> – Detector de Condutividade Térmica
<b>WGFR</b>	<i>Water to Glycerol Feed Ratio</i> – Proporção de Alimentação de Água-Glicerol
<b>WHSV</b>	<i>Weight Hourly Spaces Velocity</i> – Velocidade Espacial Mássica
<b>WGS</b>	<i>Water-gas shift</i> – Reação de deslocamento gás-água

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>12</b>
2.1	OBJETIVO GERAL.....	12
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	12
<b>3</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>13</b>
3.1	GLICEROL .....	13
3.2	REFORMA A VAPOR.....	16
3.3	CATALISADOR .....	19
3.4	HIDROGÊNIO .....	22
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>27</b>
4.1	SISTEMA DE REFORMA A VAPOR .....	27
4.2	PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE CATALÍTICA DOS MICROCANAIS.....	28
4.2.1	Limpeza das placas de microcanais.....	28
4.2.2	Preparo e deposição da solução de suporte .....	28
4.2.3	Impregnação da fase ativa do catalisador .....	31
4.2.4	Redução do catalisador.....	33
4.3	DESCRIÇÃO DOS ENSAIOS EXPERIMENTAIS.....	33
4.4	ANÁLISES DOS GASES .....	35
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>37</b>
5.1	ANÁLISE E QUANTIFICAÇÃO DO CATALISADOR .....	37
5.2	ANÁLISE DA REAÇÃO .....	38
5.3	FORMAÇÃO DE COQUE.....	44
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES</b> .....	<b>47</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>48</b>

## 1 INTRODUÇÃO

No século XX a produção de energia foi dominada por combustíveis fósseis, um recurso natural não renovável. Além disso, o uso do petróleo gera poluentes atmosféricos ( $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_x$ ) e gases de efeito estufa ( $\text{CO}_2$ ). Assim, na busca da sustentabilidade e desaceleração das mudanças climáticas, a pressão para substituir o petróleo vem crescendo a cada dia devido à previsão de esgotamento das reservas, e a diminuição da capacidade do planeta em absorver os gases oriundos da queima desses combustíveis (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009, p.639).

Para minimizar alguns desses problemas os biocombustíveis, por serem de origem vegetal e considerados renováveis, têm sido considerados como substitutos dos combustíveis convencionais. Seu uso traz uma significativa redução da emissão de gases, além de contribuírem com o ciclo do carbono na atmosfera, quase neutro. Esse ciclo não é considerado fechado, ou totalmente neutro, em razão de que alguns equipamentos/processos utilizam o combustível fóssil como recurso, por exemplo, no transporte do próprio produto. Neste ciclo, o  $\text{CO}_2$  emitido na combustão é reabsorvido pelas plantas, diminuindo sua contribuição para o efeito estufa (FIGUEIRA, 2010, p. 2. OLIVEIRA; SUAREZ; SANTOS, 2008, p. 7). Além disso, de acordo com Figueira (2010, p. 2) e Mota; Silva; Gonçalves (2009, p. 639) na combustão dos biocombustíveis não são emitidos óxidos de enxofres ( $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$ ), o que contribui para qualidade ambiental.

Um dos substitutos do combustível fóssil é o biodiesel obtido a partir da transesterificação de óleos vegetais com álcoois, em geral metanol ou etanol, liberando ésteres e uma molécula de glicerol (MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2007, p.1302). Apesar da sua importância atual, o crescimento acelerado da produção do biodiesel está dando origem a uma nova preocupação, a necessidade de se encontrar uma destinação adequada aos sub-produtos. Para cada  $90 \text{ m}^3$  de biodiesel são gerados  $10 \text{ m}^3$  de glicerina, que por não possuir legislação ambiental específica que define seu descarte ou tratamento correto, se torna um fator de risco, pois como solução alguns produtores estão queimando-a em suas caldeiras ou descartando-a nos rios (SCHWENGBER et al.,2016, p. 260).

Segundo Gilberto Campello Brasil, assessor técnico da Secretaria de Mudanças Climáticas do Ministério do Meio Ambiente (MMA), não há no Brasil legislação específica sobre o descarte do glicerol, sendo responsabilidade das

secretarias estaduais de meio ambiente controlar a forma de descarte deste produto. Duas formas de descarte comum destacada por Batista (2007), seriam o despejo nos rios ou sua queima, ambos geradores de problemas ambientais: nos rios ocasiona diminuição na DBO (demanda bioquímica de oxigênio) promovendo a morte e ou alteração do ecossistema aquático; e na queima libera uma substância de caráter cancerígeno conhecida acroleína.

Desta forma, a utilização do glicerol, que possui baixo valor comercial, para o processo de reforma a vapor é uma alternativa promissora para a produção de hidrogênio, uma vez que o glicerol é um sub-produto da produção do biodiesel obtido a partir de fontes renováveis (SCHWENGBER et al., 2016, p. 261).

Motivado pela emergência de novas tecnologias e na busca de uma economia sustentável, baseada em recursos renováveis, este trabalho de conclusão de curso tem como objetivo utilizar glicerol no processo de reforma a vapor para produção de hidrogênio como uma fonte alternativa de energia, considerada promissora, de baixo impacto ambiental e com potencial para contribuir com o desenvolvimento sustentável.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é realizar a reforma vapor do glicerol para a produção de hidrogênio em reator de microcanais, utilizando catalisadores de Ni (níquel) suportado em  $\text{CeO}_2$  (óxido de cério).

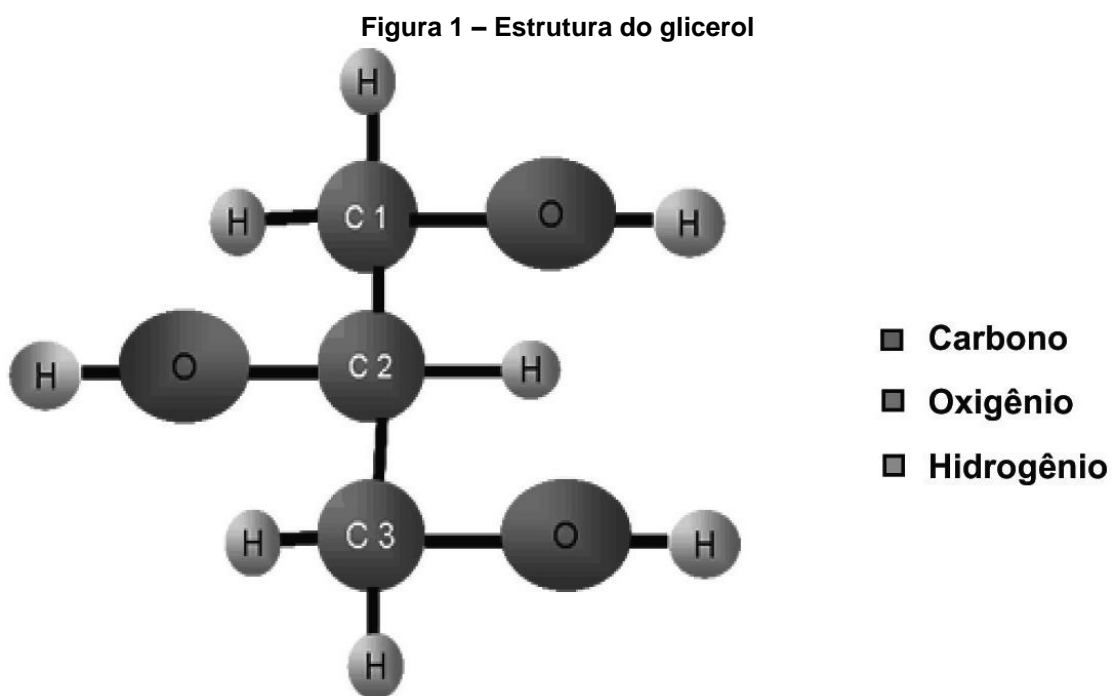
### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Adequar a montagem dos atuais equipamentos, visando melhorar o desempenho do processo;
- Realizar ensaios experimentais variando temperatura e tempo de residência;
- Caracterizar os produtos obtidos por cromatografia gasosa (CG);
- Comparar os resultados com trabalhos da literatura.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 GLICEROL

O glicerol foi descoberto durante o processo de saponificação de azeite de oliva, em 1779 por Scheele. O nome comum do composto orgânico glicerol é 1,2,3 propanotriol, sendo este um poliálcool de fórmula estrutural apresentada na Figura 1 (ARRUDA; RODRIGUES; FELIPE, 2007, p.56).



Fonte: Arruda; Rodrigues; Felipe (2007, p.57).

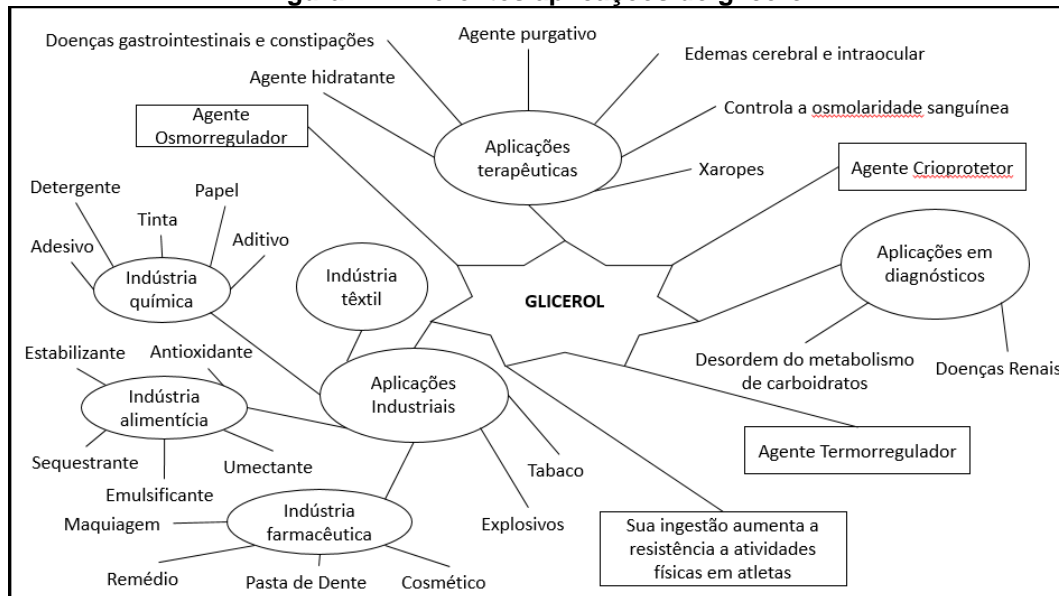
O termo glicerol utiliza-se somente ao componente químico puro 1,2,3 propanotriol, enquanto o termo glicerina destina-se aos compostos comerciais purificados contendo pelo menos 95% de glicerol (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009, p.640).

Em sua forma pura, segundo López, Revilla e Munilla (1999 apud ARRUDA; RODRIGUES; FELIPE, 2007, p.57), o glicerol possui como suas características físico-químicas as propriedades de ser um líquido oleoso, incolor, viscoso e de sabor doce, solúvel em água e álcool em todas as proporções, e insolúvel em hidrocarbonetos. Devido à estas características físico-químicas, o glicerol apresenta diferentes



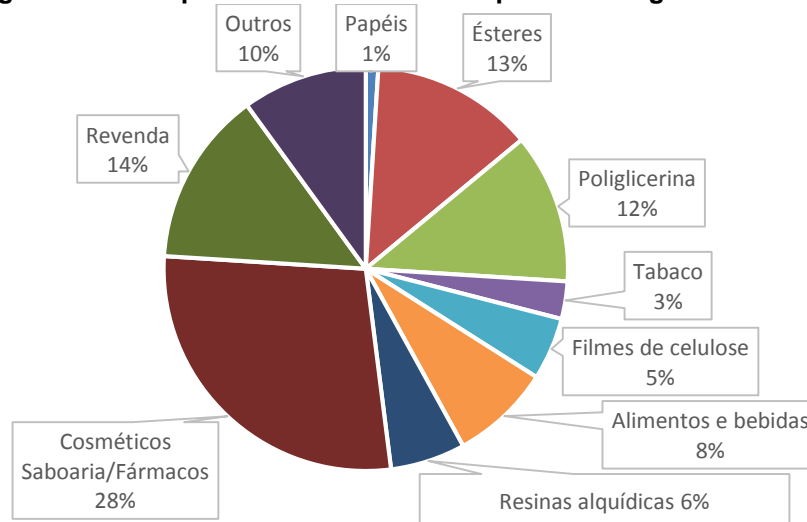
aplicações como mostra a Figura 2. Sendo assim, a Figura 3 apresenta uma distribuição percentual das aplicações mais usuais da glicerina.

**Figura 2 – Diferentes aplicações do glicerol**



Fonte: Adaptado de Arruda; Rodrigues; Felipe (2007, p.57).

**Figura 3 – Principais setores industriais que utilizam glicerina**



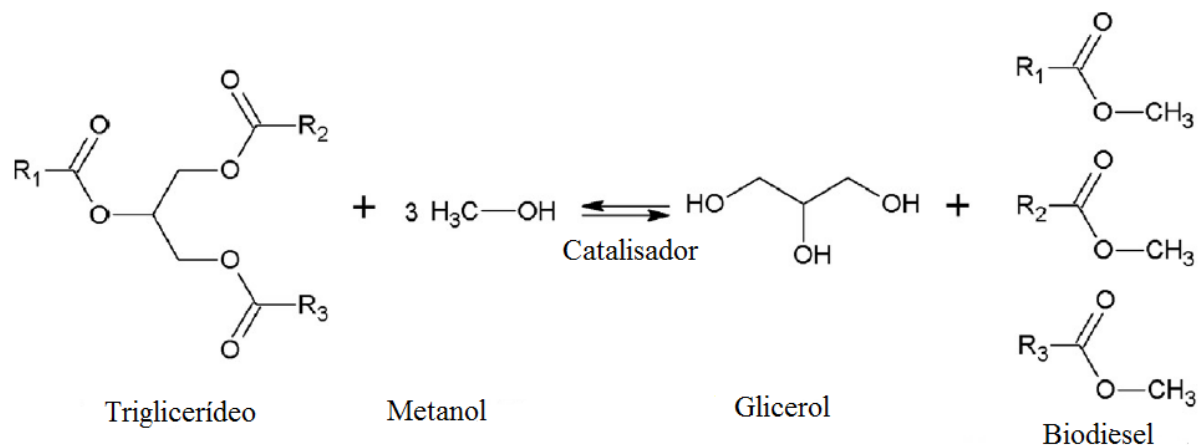
Fonte: Adaptado de Mota; Silva; Gonçalves (2009, p.640).

Segundo Oppe (2012, p.24), o composto glicerol possui a capacidade de formar ésteres, éteres, haletos, aminas, aldeídos e componentes insaturados como a acroleína quando reage com ácidos orgânicos e inorgânicos. Sendo que para a formação de acroleína, composto tóxico, é necessário que ocorra a reação de desidratação do glicerol sob catalisadores metálicos e sólidos ácidos (CAMPOS,

2011, p.15 e 17). Kim, Jung, Park (2011 apud CAMPOS, 2011, p.18) relatam que os catalisadores usualmente utilizados na reação de desidratação do glicerol em fase gasosa para produzir acroleína são os de fosfatados, sulfatados, zeólitas, heteropoliácidos e óxidos metálicos.

O biodiesel surge a partir da transesterificação de óleos vegetais (triglicerídeo) reagindo com um álcool simples (metanol ou etanol), liberando, por fim, ésteres, que constituem o biodiesel, e glicerol, mas para que isto seja possível é necessário utilizar um catalisador como mostra a Figura 4 (MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2007, p.1302).

**Figura 4 – Reação de Transesterificação**



**Fonte: Adaptado de Silva; Soria; Madeira (2015, p.1189).**

O processo global constitui, normalmente, três passos de reações reversíveis. No primeiro passo, a partir de triglicerídeos é obtido diglicerídeos, na sequência, dos diglicerídeos são produzidos monoglicerídeos, e no último passo o glicerol é obtido a partir do monoglicerídeos. Sendo que, em todas essas reações são produzidos ésteres (MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2007, p.1303).

Segundo Schwengber et al. (2016, p.260), para cada 90 m<sup>3</sup> de biodiesel 10 m<sup>3</sup> de glicerol são produzidos, conseqüentemente, a crescente produção do biodiesel conduz a um acúmulo de glicerol ocasionando um declínio de preço, impactos ambientais e assim um problema para a produção de um combustível renovável. Portanto, a conversão do glicerol em produtos de valor agregado apresenta uma oportunidade para indústria do biodiesel e a conversão em H<sub>2</sub> (hidrogênio), através da

reforma a vapor, representa um grande passo para uma economia sustentável e uma fonte de energia renovável para a sustentabilidade ambiental.

### 3.2 REFORMA A VAPOR

Os principais processos de reforma de glicerol envolvem reatores de leito fixo e uso de catalisadores em temperaturas entre 300-900°C, dentre estes a reforma a vapor tem sido a mais estudada, pois é o processo mais comum usado para produção de H<sub>2</sub> a partir do gás natural. Sendo assim, uma alternativa também promissora para o glicerol, porque não necessita de mudanças no processo industrial para a produção de H<sub>2</sub> (SCHWENGBER et al., 2016, p.261).

Neste processo, o glicerol reage com vapor de água na presença de um catalisador resultando em gás de síntese (H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>). A reação global pode ser descrita de acordo com a Equação 1:



Para Schwengber et al. (2016, p.261) este processo é o mais eficiente, pois o H<sub>2</sub> é removido simultaneamente com a água, aumentando o rendimento da reação. Isto ocorre devido a relação de glicerol-água influenciar o equilíbrio da produção de H<sub>2</sub>, principalmente no rendimento e seletividade, onde a reação tende a se deslocar em direção a formação de hidrogênio, como mostra a Equação 2 conhecida como reação de deslocamento gás-água ou *water-gas shift* (WGS) (DOMINGUES, 2014, p.28). O autor destaca ainda que o excesso de água é necessária para facilitar a gaseificação do carbono para que o mesmo não deposite em forma de coque sobre o catalisador, levando a obstrução dos sítios ativos e a sua desativação.



As razões molares mais utilizadas em estudos de reforma a vapor para as proporções de glicerol-água são 1:9 e 1:6, onde Silva, Soria e Madeira (2015, p.1190) afirmam que para a escolha da razão molar deve-se levar em consideração o catalisador utilizado e as outras condições de operação, como temperatura e pressão (DOU et al., 2014, p.254. ADHIKARI; FERNANDO; HARYANTO, 2008, p.1098).

Os principais constituintes formados da decomposição térmica do glicerol são monóxido de carbono, hidrogênio e dióxido de carbono, conhecido como gás síntese. A mistura concluída como resultante deste processo contém também pequenas proporções de compostos tais como metano e álcoois de cadeia curta, como metanol, etanol, acetona e ácido acético (SCHWENGBER et al.,2016, p.261). A Tabela 1 apresenta as principais reações envolvidas no processo de reforma a vapor.

**Tabela 1 – Principais reações que acontecem no processo de reforma a vapor**

Reações	Equações	Nomenclatura
$C_3H_8O_3 + 3H_2O \leftrightarrow 3CO_2 + 7H_2$	(1)	Reação global
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	(2)	Reação de deslocamento por água
$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	(3)	Formação de metano
$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$	(4)	Formação de metano
$H_2 + CO \leftrightarrow C + H_2O$	(5)	Formação de carbono
$CH_4 \leftrightarrow 2H_2 + C$	(6)	Formação de carbono
$2CO \leftrightarrow CO_2 + C$	(7)	Formação de carbono
$C_3H_8O + 0,5O_2 \leftrightarrow 2CO_2 + 4H_2$	(8)	Oxidação do Glicerol
$C_3H_8O_3 + O_2 \leftrightarrow CO + 2CO_2 + 4H_2$	(9)	Oxidação do Glicerol
$C_3H_8O_3 + 1,5O_2 \leftrightarrow 3CO_2 + 4H_2$	(10)	Oxidação do Glicerol
$C_3H_8O_3 + 3,5O_2 \leftrightarrow 3CO_2 + 4H_2O$	(11)	Oxidação do Glicerol
$C_3H_8O_3 \leftrightarrow 4H_2 + 3CO$	(12)	Decomposição do Glicerol

**Fonte: Adaptado de Schwengber et al. (2016, p. 261).**

Iriondo et al. (2008, p.46-58) modificaram catalisadores de Ni suportados em alumina ( $Al_2O_3$ ) utilizando La, Mg, Zr e Ce para produzir hidrogênio a partir de glicerol

em reforma de fase aquosa e em reforma a vapor. Para a reforma de fase aquosa foi utilizado um reator catalítico de leito fixo, onde a ativação de cada catalisador foi realizada *in situ* por redução a pressão atmosférica, sob um fluxo de H<sub>2</sub> de 75 mL/min a 973K durante 2h. A alimentação do processo foi de 1% em peso de glicerol em água e as medições foram realizadas a 3 MPa de pressão total, 498 K e com uma WHSV (*Weight Hourly Spaces Velocity* - taxa de fluxo mássico dividido pela massa de catalisador) igual a 1,25 h<sup>-1</sup>. Já a reforma a vapor foi conduzida a pressão atmosférica, 873 K e com uma WHSV igual a 2,5h<sup>-1</sup>. Concluíram que na reforma de fase aquosa, para todos os catalisadores, o produto gasoso estava saturado por vapor de água e não apresentava quantidades significativas de CO, sendo que a adição de Ce, La e Zr melhorou as conversões de glicerol iniciais obtidos sobre o catalisador com apenas alumina. Já para a reforma a vapor a conversão de glicerol foi 100% com o hidrogênio sendo o maior componente apresentado na fase gasosa e foi possível determinar que a utilização de Mg, Zr, Ce e La aumentou a seletividade para o H<sub>2</sub> se comparado com o catalisador suportado sobre alumina.

Na reação da reforma vapor são formados subprodutos intermediários que afetam a pureza final do H<sub>2</sub> produzido. Além disso, o rendimento do produto H<sub>2</sub> depende de diversas variáveis do processo, tais como a pressão do sistema, a temperatura e a WGFR (*Water to Glycerol Feed Ratio*) (ADHIKARI et al., 2007, p.2876).

A concentração de H<sub>2</sub> aumenta com o aumento de temperatura do processo, e a concentração de CH<sub>4</sub> diminui à medida que aumenta-se a temperatura, pois em baixas temperaturas a capacidade de romper as ligações de C-C é baixo, permitindo que ocorra reações de desidratação, condensação e o rearranjo, resultando em produtos intermediários formados por carbono (WANG et al., 2013, p.138-139). Portanto, segundo Adhikari et al. (2007, p.2879), altas temperaturas, pressões baixas e altos WGFRs favorecem a produção de hidrogênio.

Schwengber et al (2016, p.261) conclui que, em baixas temperaturas, os principais produtos formados são H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, porém nessas condições a seletividade para H<sub>2</sub> é diminuída utilizando-se as pressões para 1 atm, sendo que em baixas temperaturas a seletividade do H<sub>2</sub> seria maior para situações correspondentes a de vácuo, pressões muito baixas.

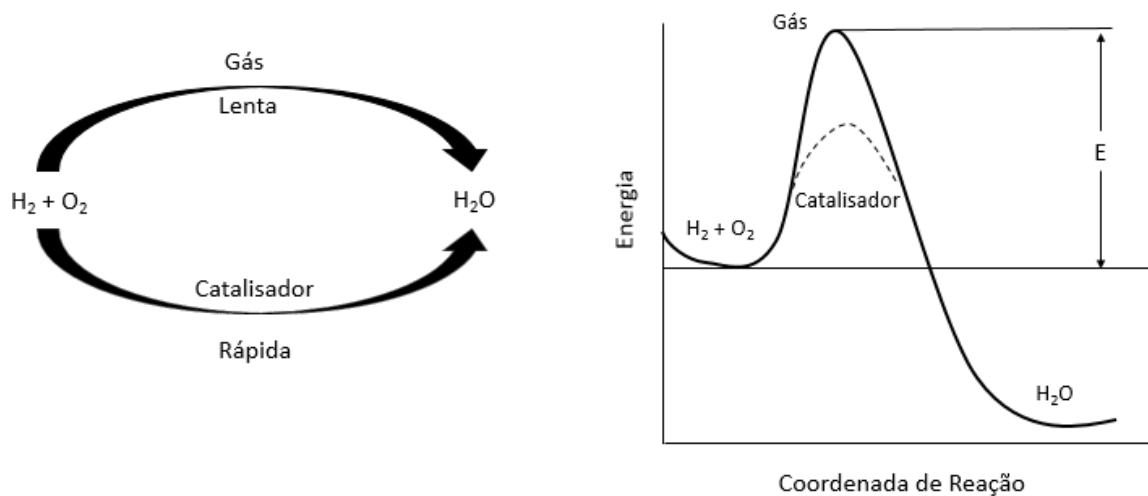
O sistema de reforma a vapor é atualmente o processo mais comum na produção de H<sub>2</sub> no mundo a partir de gás natural, sendo então, uma escolha vantajosa

para a reforma do glicerol devido à facilidade de adaptação dos equipamentos já utilizado pela indústria. Além disso, é possível produzir maior quantidade de  $H_2$  com um volume extra de água que em excesso aumenta o rendimento do  $H_2$ . (SCHWENGBER et al.,2016, p.264-265).

### 3.3 CATALISADOR

Catalisador é uma substância que afeta a velocidade de uma reação por meio de diferentes rotas (Figura 5), alterando o mecanismo da mesma, com uma menor barreira de energia podendo atingir tanto o rendimento como a seletividade. Portanto, catalisadores podem acelerar a velocidade de reação, mas não podem mudar o equilíbrio (FOGLER, 2009, p.522).

**Figura 5 – Diferentes rotas de reação**



**Fonte: Adaptado de Fogler (2009, p.522).**

Segundo Fogler (2009, p.522-523) os catalisadores podem ser classificados em homogêneo e heterogêneo. Ele explica que “a catálise homogênea está relacionada a processos em que um catalisador está em solução com, no mínimo, um dos reagentes”, ou seja, na mesma fase, e que “um processo catalítico heterogêneo envolve mais de uma fase; geralmente, o catalisador é um sólido e os reagentes e produtos estão na forma líquida ou gasosa”. Desses dois tipos, a forma heterogênea é a mais comum e economicamente atrativa, pois os catalisadores apresentam a capacidade de serem reutilizados.

Os catalisadores são classificados em cinco tipos. Os porosos que tem uma grande área resultante dos poros; as peneiras moleculares que possuem poros tão pequenos que aderem moléculas pequenas e evitam a entradas das grandes; os monolíticos, utilizados para processos em que a queda de pressão e a remoção de calor são as considerações mais importantes; e os suportados que consistem em partículas muito pequenas (nano ou microscópica) de um material ativo sobre uma substância menos ativa (suporte), chamados assim para distingui-los dos demais. Além desses, os catalisadores podem contar com a adição de promotores, que são pequenas quantidades de substâncias ativas para aumentar a atividade catalítica (FOGLER, 2009, p.523-524).

Na produção de H<sub>2</sub> através da reforma, os catalisadores são essenciais para reduzir a energia de ativação e assim favorecer a cinética das reações químicas. Estes devem ser altamente ativos e estáveis, gerar a menor quantidade possível de coque (carbono) e inibir as reações indesejáveis, tais como a formação de metano (SCHWENGBER et al.,2016, p.261).

Os catalisadores podem ser baseados em metais nobres, que possuem uma menor sensibilidade à deposição de carbono e maior atividade nas reações de reforma, ou metais não nobres, como o Ni. Devido ao alto custo do catalisador constituído de metal nobre e sua limitada disponibilidade, é mais viável e econômico utilizar o de metal não nobre, pois este possui bom desempenho e alta resistência à deposição de carbono (MANFRO; RIBEIRO; SOUZA, 2013, p.227).

Os mais adequados para a reforma a vapor são os que podem fragmentar ligações do tipo C-C, O-H e C-H. Os principais citados na literatura são os metais Pt, Ni, Ru, Re, Rh, Ir, Co e Pd, porém o que possui maior destaque são os catalisadores a base de Ni com vários suportes, sendo os mais usuais os de óxidos de elevada estabilidade térmica zircônio, cério, lantânio, e promotores como magnésio. Esses catalisadores são utilizados em processos industriais em grande escala devido à sua disponibilidade e baixo custo (SCHWENGBER et al.,2016, p.262. IRIONDO et al., 2008, p.47).

A utilização de suportes com uma elevada estabilidade térmica é necessária para desenvolver catalisadores com alta atividade e estabilidade na reforma a vapor do glicerol, porque estabiliza as partículas de Ni contra a sinterização e promove a gaseificação de carbono. Sendo, sinterização um processo físico natural em que um conjunto de partículas em contato mútuo, sob ação da temperatura, transforma-se em

um corpo íntegro, eliminando os espaços vazios, e adquirindo resistência mecânica (IRIONDO et al., 2008, p.47. BRITO; MEDEIROS; LOURENÇO, 2007, p.205).

Para a escolha do suporte do catalisador deve-se levar em conta diversos fatores, incluindo a área superficial específica, porosidade, estrutura, neutralidade, interação metal-suporte e modificação eletrônica (SCHWENGBER et al., 2016, p.262).

O magnésio, aplicado a reforma a vapor de hidrocarbonetos, é utilizado como promotor em Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em razão de aumentar tanto a capacidade de adsorção do vapor quanto a estabilidade do níquel contra a sinterização. Além do magnésio, a adição de ZrO<sub>2</sub> também é operado como um elemento capaz de melhorar a estabilidade de catalisador de Ni na reforma a vapor (IRIONDO et al, 2008, p.47).

Adhikari, Fernando e Haryanto (2008, p.1098-1099) reportam três tipos diferentes de catalisadores a base de Ni sobre a reforma vapor de glicerol. A Tabela 2 retrata, resumidamente, a seletividade, a produção de H<sub>2</sub> dos catalisadores, a conversão de glicerina e conversão em produtos gasosos. Para a determinação desses valores foram utilizadas as equações a seguir.

$$Seletividade H_2 \% = \frac{mol\ de\ H_2\ produzido}{\text{átomos de C produzidos na fase gasosa} \times \frac{1}{RR}} \times 100 \quad (3)$$

Onde RR é a relação de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> e no caso do processo de reforma a vapor de glicerol é 7/3.

$$Produtividade H_2 \% = \frac{mol\ de\ H_2\ produzido}{n^{\circ}\ máximo\ de\ mols\ de\ H_2\ (=7)} \times 100 \quad (4)$$

$$Conversão\ de\ Glicerol\ \% = \frac{entrada\ de\ glicerina - saída\ de\ glicerina}{entrada\ de\ glicerina} \times 100 \quad (5)$$

$$\begin{aligned} &Conversão\ de\ Glicerol\ em\ produtos\ gasosos\ \% \\ &= \frac{C\ átomos\ em\ produtos\ gasosos}{\text{átomos\ totais\ de\ C\ na\ matéria\ prima}} \times 100 \end{aligned} \quad (6)$$



**Tabela 2 – Seletividade, rendimento de H<sub>2</sub>, conversão de glicerol e de glicerol em produtos gasosos para os catalisadores de Ni/MgO, Ni/CeO<sub>2</sub>, Ni/TiO<sub>2</sub>**

Catalisador	Temperatura (°C)	Seletividade (%)	Produtividade H <sub>2</sub> (%)	Conversão Glicerol (%)	Conversão para gás (%)
Ni/MgO	650	65,64	56,51	100,00	86,62
	600	61,08	43,16	100,00	70,75
	550	62,61	44,32	100,00	70,78
Ni/CeO <sub>2</sub>	650	53,88	33,44	93,06	62,05
	600	63,29	43,62	97,66	68,89
	550	66,69	30,78	72,27	46,16
Ni/TiO <sub>2</sub>	650	62,20	46,99	98,02	75,81
	600	49,24	41,31	96,26	84,43
	550	44,39	31,13	97,87	69,94

**Fonte: Adhikari; Fernando; Haryanto (2008, p.1099-1100).**

Como pode ser observado na Tabela 2 a conversão de glicerol em produtos gasosos não ultrapassou 90% embora seja alta a conversão de glicerol em todos os catalisadores, com exceção para Ni/CeO<sub>2</sub> em 550°C. Este valor pode ser atribuído a outros compostos orgânicos, como metanol, etileno glicol que não foram analisados neste estudo (ADHIKARI; FERNANDO; HARYANTO, 2008, p.1099).

Adhikari, Fernando e Haryanto (2008, p.1099), segundo a Tabela 2, concluíram que o melhor catalisador para produzir H<sub>2</sub> através da reforma a vapor de glicerol foi o de Ni/MgO, onde a máxima produtividade de H<sub>2</sub> (56,5%) foi obtido a 650°C com catalisador a base de Ni e suporte de MgO.

### 3.4 HIDROGÊNIO

O elemento químico mais simples que existe é o hidrogênio composto de um próton e um elétron. Sendo, também, o mais abundante do Universo estimando que

cerca de 75% de toda massa do Universo são átomos de hidrogênio (MEDEIROS, 2015).

O hidrogênio é um gás incolor, inodoro e insípido em seu estado natural e sob condições normais, por ser quimicamente muito ativo raramente conserva-se elementarmente puro. Além disso, o hidrogênio molecular encontra-se combinado com o oxigênio na água, o carbono no metano e em compostos orgânicos (LEPECKI, 2011, p.4).

Para se obter este elemento puro é necessário extrair-lo de outros compostos, onde a quebra das ligações do hidrogênio em compostos orgânicos e na água permite utilizá-lo como combustível, sendo que existem diferentes métodos para quebrar estas ligações, como, por exemplo os processos de eletrólise, reações de metais com ácidos, reações de carvão ou hidrocarbonetos com vapor de água a alta temperatura é possível extrair hidrogênio (CABRAL et al., 2014, p.129. LEPECKI, 2011, p.4). No mundo, principalmente nos Estados Unidos, a maior parte do hidrogênio produzido é pelo processo de reforma de vapor de combustíveis fósseis, como metano ou metanol (LEPECKI, 2011, p.4).

Segundo Souza e Silveira (2004, p.1) “o hidrogênio é uma fonte promissora de produção de energia devido ao grande poder calorífico proporcionado, além de ser um produto que praticamente não polui o meio ambiente”, ou seja, a energia por unidade de massa liberada no período de reação do hidrogênio é 2,5 vezes maior do que o poder de combustão de um hidrocarboneto, como, por exemplo, gasolina, propano e metano (CABRAL et al., 2014, p.131), e para a produção do hidrogênio é preciso utilizar processos que podem liberar poluentes como produto final. Além disso, atualmente, a maior parte do hidrogênio produzido é a partir de combustíveis fósseis que emitem CO<sub>2</sub> (ROGGIA et al., 2009, p.5. LEPECKI, 2011, p.6).

A Tabela 3 apresenta a densidade de energia mássica, designado como poder calorífico, de diferentes combustíveis. O poder calorífico é dividido em superior e inferior, onde o poder calorífico inferior é apenas a energia liberada na forma de calor e a diferença entre os dois é a quantidade de energia gasta na vaporização da água (SANTOS, p.252-253).

**Tabela 3 – Poder Calorífico de diferentes combustíveis a 25°C e 1 atm**

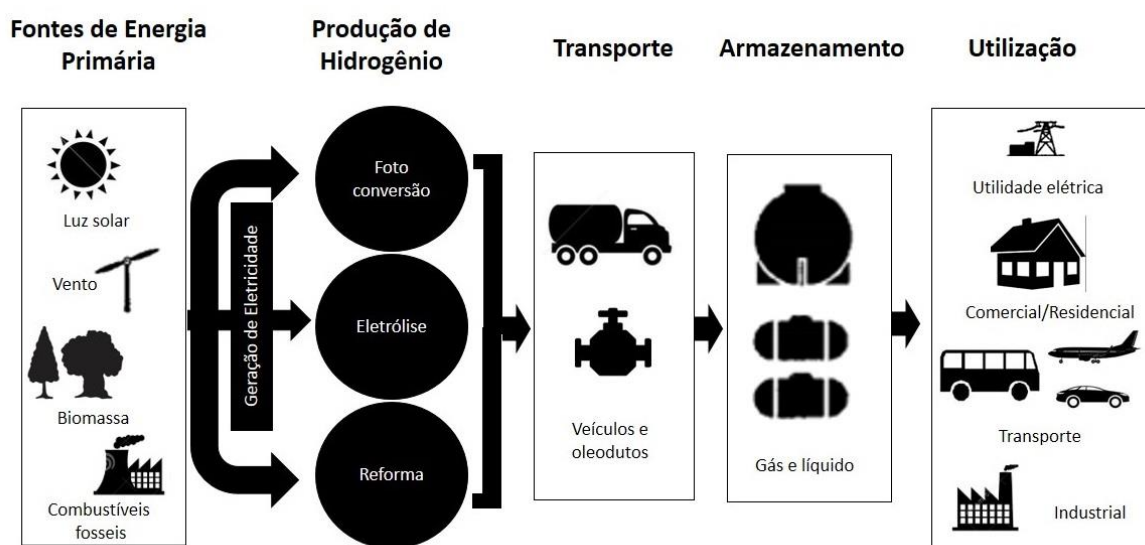
<b>Combustível</b>	<b>Poder Calorífico Superior</b>	<b>Poder Calorífico Inferior</b>
Hidrogênio	141,86 KJ/g	119,93 KJ/g
Metano	55,53 KJ/g	50,02 KJ/g
Propano	50,36 KJ/g	45,6 KJ/g
Gasolina	47,5 KJ/g	44,5 KJ/g
Gasóleo (diesel)	44,8 KJ/g	42,5 KJ/g
Metanol	19,98 KJ/g	18,05 KJ/g

**Fonte: Santos; Santos (2005, p.253).**

De acordo com a Tabela 3 o hidrogênio possui a maior quantidade de energia por unidade de massa do que qualquer outro combustível, sendo que sua reação com oxigênio puro os únicos produtos formados são água e calor. Já com o ar, que constitui aproximadamente 78% de nitrogênio, pode ser formado óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) em baixíssima quantidade. Portanto, se comparar com a queima dos combustíveis fósseis a combustão do hidrogênio, ainda assim, produz menos poluentes atmosféricos (SOUZA; SILVEIRA, 2004, p.2).

Extraído o hidrogênio, obtendo-o em sua forma pura, este torna-se um combustível potencialmente importante e suficiente para fornecer energia há diversos segmentos da sociedade, como casas, empresas de energia elétrica, comércio e indústria para o transporte. A Figura 6 resume os processos de produção até a utilização do hidrogênio (DUNN, 2001, p.28-29).

**Figura 6 – Sistema de energia do hidrogênio**



**Fonte: Adaptado de Dunn (2001, p. 29).**

Segundo Roggia et al. (2009, p.5), destaca-se como vantagem que o hidrogênio pode ser produzido de inúmeras fontes, sejam renováveis ou fósseis, em sua conversão apenas água é produzida provocando poluição local mínima, contem alta densidade de energia por massa. Além disso, Zan (2010) afirma que o hidrogênio como combustível apresenta as seguintes vantagens: redução de emissão dos poluentes na atmosfera; apresenta velocidade de combustão superior; célula combustível é 25% mais eficiente do que o motor a combustão interna; recurso ilimitado se produzido de fontes renováveis (hidráulica, solar ou eólica); processo de produção descentralizado; mesmo quando obtido de combustíveis emissores de poluentes, como a gasolina, pode reduzir a emissão de CO<sub>2</sub> em até 50%.

As desvantagens na utilização do hidrogênio são que este elemento é um vetor energético, como a eletricidade, e precisa ser obtido de algum produto, sendo que o processo pode gerar poluição. Além disso, é difícil de ser armazenado em grandes quantidades, o transporte e distribuição são vistos como uma dificuldade, e apresenta baixa densidade de energia por volume, onde em estado líquido preenche um espaço de 1/700 do que em estado gasoso (ESTÊVÃO, 2008, p.8. ROGGIA et al., 2009, p.5).

Entre as alternativas de fontes de energia possíveis, o hidrogênio parece promissor para aplicações de transporte segundo três fatores: redução das emissões de gases do efeito estufa, segurança energética e redução da poluição atmosférica

local. Os avanços na tecnologia de células a combustível no final da década de 1990 e o uso de hidrogênio nos motores de combustão interna sem grandes investimentos são os principais motivos do crescente interesse em hidrogênio, especialmente para aplicações de transportes (SINGH et al., 2015, p.624).

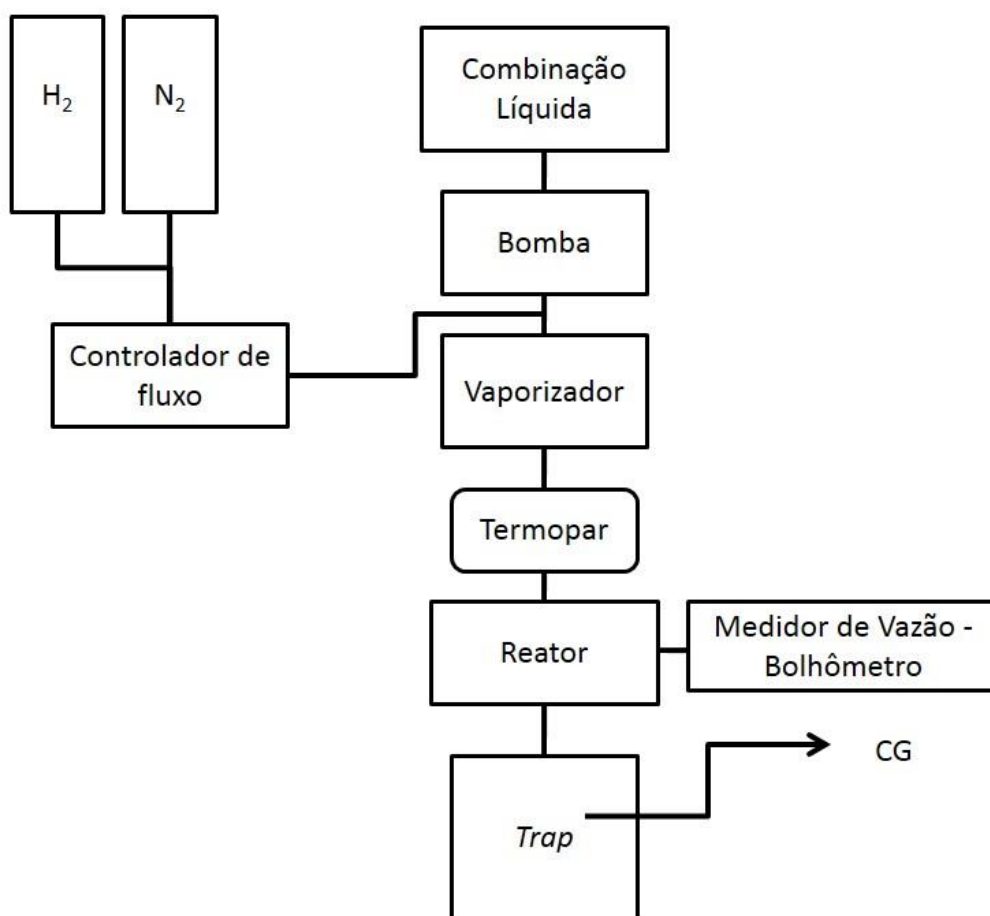
Em busca de fontes alternativas e mais sustentáveis de energia, o hidrogênio é considerado um vetor energético viável, e para o futuro da economia energética apresenta grande influência como fonte de energia limpa em células combustível para indústria automobilística e na produção descentralizada de energia (OLIVEIRA et al., 2011, p.2).

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 SISTEMA DE REFORMA A VAPOR

Para montagem do sistema de reforma a vapor do glicerol, localizado no LOPCA (Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado) – UNICAMP, foram utilizados componentes já existentes no laboratório. O esquema da montagem está representado na Figura 7, onde pode-se observar a presença de uma bomba de baixa vazão, um misturador, um vaporizador, um termopar, o reator de microcanais, um medidor de vazão através de bolhas de ar (bolhometro), um controlador de fluxo, e um *trap* para coleta de produtos condensáveis. A Figura 8 exibe, numa visão geral, o sistema de reforma a vapor montado e o cromatografo utilizado nas análises.

Figura 7 – Sistema de Reforma a vapor



Fonte: Autoria própria.

**Figura 8 – Equipamentos do Sistema de Reforma a vapor**



Fonte: Autoria própria.

## 4.2 PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE CATALÍTICA DOS MICROCANAIS

### 4.2.1 Limpeza das placas de microcanais

A remoção de impurezas na superfície das placas de microcanais foram realizadas através da imersão dessas em etanol (P.A.), e depois em banho ultrassônico por vinte minutos. Após esse banho, as placas foram imersas em acetona e levadas ao banho ultrassônico novamente por mais vinte minutos.

**Figura 9 – Banho ultrassônico**



Fonte: Autoria própria.

### 4.2.2 Preparo e deposição da solução de suporte

He et al. (2012, p.S615) sugeriu um método de preparação de coloides de óxido de cério dispersos por álcool polivinílico (PVA), onde PVA foi dissolvido em água deionizada a 95°C até a formação da solução homogênea e transparente. Essa solução foi dividida em duas partes e em seguida introduziu amônia em uma parte e nitrato de cério e ureia em outra que foram agitadas por alguns minutos até se tornarem homogêneas. Por fim, as duas soluções foram misturadas até formar a cor amarelo pálido do óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ).

Neste trabalho o método de He et al. (2012) foi adaptado. Para a preparação da solução de suporte de CeO<sub>2</sub> foi utilizado PVA, água Mili-Q, nitrato de cério (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) e hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH). A Tabela 4 apresenta a quantidade utilizada dos componentes para a solução de suporte.

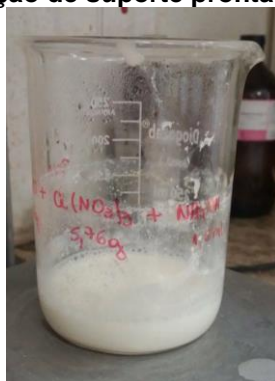
**Tabela 4 – Quantidade dos componentes para a solução de CeO<sub>2</sub>**

Material Suporte	Massa total (g)	PVA (g)	H <sub>2</sub> O Mili-Q (g)	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (g)	NH <sub>4</sub> OH (mL)
CeO <sub>2</sub>	41,78	2,42	32	5,76	1,60

Fonte: Autoria própria.

Primeiramente, foi adicionado PVA e H<sub>2</sub>O Mili-Q que foram agitados sob temperatura de 50°C a 80°C até a dissolução completa do PVA e deixado em repouso para remoção das bolhas. Em seguida, o Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> foi adicionado e agitado até a solução homogênea. Por fim, titulou-se o NH<sub>4</sub>OH, em agitação, até a solução atingir a tonalidade pálido como demonstra a Figura 10.

**Figura 10 – Solução de suporte pronta para a deposição**



Fonte: Autoria própria.

Após a solução de suporte finalizada foram realizados os recobrimentos das onze placas de microcanais. As placas foram posicionadas sobre uma estrutura de base que contém um espaço com as mesmas dimensões das placas (Figura 11). Posteriormente, com o auxílio de uma seringa, os microcanais foram preenchidos com o material de suporte e o excesso foi removido com uma lâmina de raspagem. Em seguida, as placas foram deixadas em temperatura ambiente por 48h para a secagem da solução e calcinadas a 500°C no tempo de 2h em mufla. As Figuras 12 e 13



apresentam, respectivamente, as placas secas após a aplicação do suporte e depois de calcinadas.

**Figura 11 – Placa sobre a estrutura para aplicação do material suporte**



Fonte: Aatoria própria.

**Figura 12 – Placas após a secagem em temperatura ambiente**



Fonte: Aatoria própria.

**Figura 13 – Placa após a calcinação a 500°C durante 2h em mufla**



Fonte: Aatoria própria.

### 4.2.3 Impregnação da fase ativa do catalisador

Para impregnação da fase ativa sobre o material de suporte foram utilizadas soluções preparadas com o precursor metálico nitrato de níquel,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , contendo 15% em massa em relação ao suporte em água deionizada (Figura 14).

**Figura 14 – Solução de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$**



**Fonte: Autoria própria.**

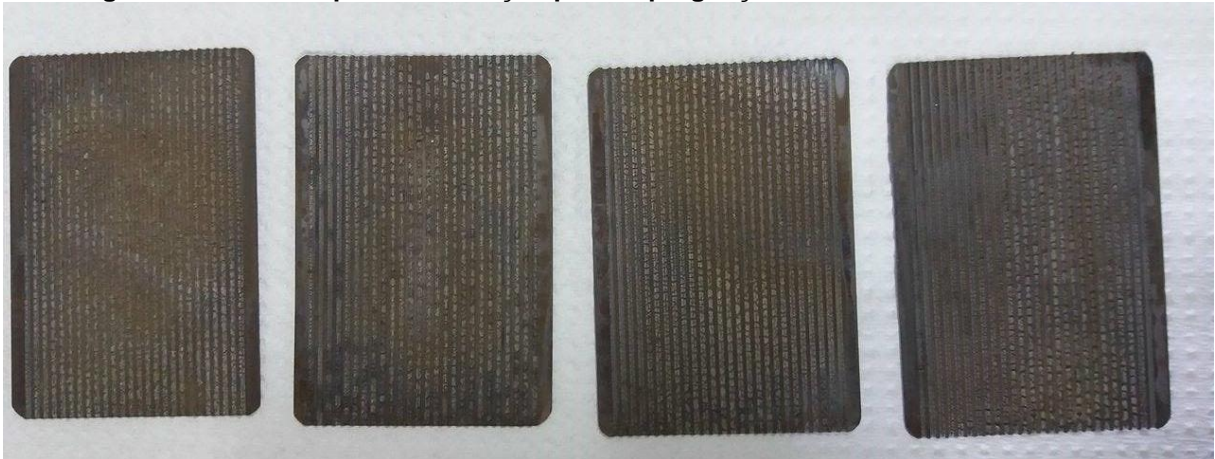
Em seguida, as placas foram umedificadas com a solução de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  e novamente calcinadas durante 2h a  $600^\circ\text{C}$ . A temperatura de calcinação foi a mesma que o valor máximo de operação do reator para se garantir a porosidade tão alta quanto possível. A Figura 15 e 16 retratam as placas antes e após a calcinação, respectivamente.

**Figura 15 – Placa revestida com a solução de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$**



**Fonte: Autoria própria.**

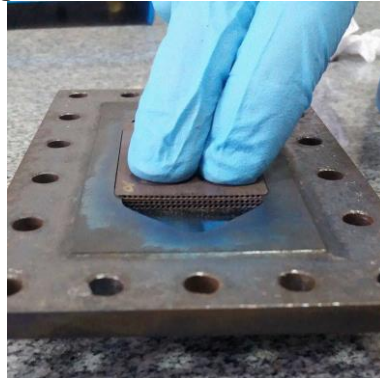
**Figura 16 – Placas após a calcinação para impregnação da fase ativa do catalisador**



Fonte: Autoria própria.

Depois deste processo, dentre as onze placas revestidas foram escolhidas seis, sendo estas as placas de número 4, 5, 7, 8, 9 e 10. Estas placas foram colocadas e fechadas dentro do reator, como pode ser observado nas Figuras 17 e 18, para dar início ao experimento. As placas restantes foram utilizadas para obter a quantidade de Ni em massa sobre as mesmas para comparar o peso do suporte de óxido de cério com o do níquel.

**Figura 17 – Placas dentro do reator**



Fonte: Autoria própria.

**Figura 18 – Reator fechado**



Fonte: Autoria própria.

#### 4.2.4 Redução do catalisador

Antes do início dos testes catalíticos foi realizada uma redução da fase ativa do catalisador utilizando uma mistura de 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> por 1h, a 400°C e a 2,5 mL/min de H<sub>2</sub> e 50mL/min de N<sub>2</sub>, como mostra a Figura 19, seguida de uma purga por 30min, a 400°C e a 50 mL/min de N<sub>2</sub> para remoção de hidrogênio remanescente na superfície do catalisador e do sistema para não obter resultados falso positivo.

Figura 19 – Controlador de fluxo de H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>

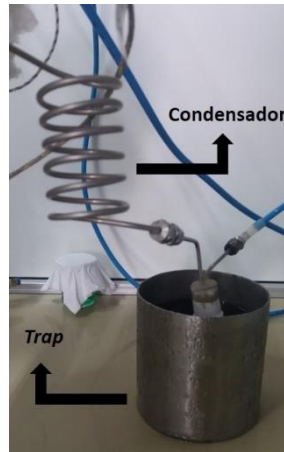


Fonte: Autoria própria.

#### 4.3 DESCRIÇÃO DOS ENSAIOS EXPERIMENTAIS

Primeiramente, foi realizado a mistura de glicerol e água na proporção de 1:6 totalizando 68g de glicerol para 408g de H<sub>2</sub>O Mili-Q. Essa mistura foi bombeada até o vaporizador para a vaporização dos componentes. Em seguida foi direcionada até o reator onde os reagentes foram convertidos em gás rico em H<sub>2</sub> sob a ação dos catalisadores. Os produtos condensáveis resultantes da reação foram coletados no *trap* e os gases foram armazenados em *bags* SKC Flexfoil para serem analisados por cromatografia gasosa. As Figuras 20 e 21 apresentam o *trap* e o *bag*.

**Figura 20 – Condensador e trap**



Fonte: Autoria própria.

**Figura 21 – Bags para armazenamento dos gases**



Fonte: Autoria própria.

Neste trabalho a temperatura do reator e a vazão dos reagentes foram modificadas para a avaliação da melhor conversão e rendimento da reação. As temperaturas do reator utilizadas foram 400°C e 600°C medidas por termopares (Figura 22), e as vazões de alimentação foram 0,1, 0,2, 0,4 e 0,8 mL/min. Para cada uma destas vazões foram medidas as vazões volumétricas dos gases na saída com o auxílio do bolhômetro (Figura 23) utilizando a Equação 7.

$$Vazão\ volumétrica_{saída} = \frac{volume\ percorrido\ pela\ bolha}{tempo} \quad (7)$$



**Figura 22 – Termopares**

Fonte: Autoria própria.

**Figura 23 – Bolhometro para medição da vazão volumétrica**

Fonte: Autoria própria.

#### 4.4 ANÁLISES DOS GASES

Para análise da composição da fase gasosa foi utilizado o cromatógrafo gasoso Agilent Technologies 7890A (Figura 24) equipado com dois detectores, um

FID (Flame Ionization Detection) e um TCD (Thermal Conductivity Detector), duas colunas e três válvulas.

**Figura 24 – Cromatógrafo gasoso Agilent Technologies 7890A**



Fonte: Autoria própria.

Antes da quantificação dos gases foi feita uma curva de calibração no CG utilizando três misturas como padrão conforme mostra a Tabela 5. O objetivo destas curvas é para quantificar com maior precisão os valores correspondentes aos gases.

**Tabela 5 – Composição dos padrões de concentração para quantificação dos componentes gasosos**

	%mol/mol							
	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
<b>Mistura padrão 01</b>	35%	15%	45%	4,5%	0%	0,5%	0%	0%
<b>Mistura padrão 02</b>	6%	51%	15%	11%	5%	3%	4%	5%
<b>Mistura padrão 03</b>	60%	5%	25%	3%	3%	0%	3%	1%

Fonte: Autoria própria.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ANÁLISE E QUANTIFICAÇÃO DO CATALISADOR

Os resultados das quantidades de massa do suporte  $\text{CeO}_2$  e da fase ativa do catalisador (Ni) sobre as placas, utilizadas para a reação de reforma a vapor do glicerol, estão apresentados na Tabela 6. Como se pode observar o peso médio do Ni é menor do que do suporte de  $\text{CeO}_2$ , resultado já esperado, mas a porcentagem desejada de 15% da fase ativa sobre o material de suporte foi acima do desejado.

Segundo Maia, Bellido e Assaf (2007, p.342) e Adhikari, Fernando e Haryanto (2008, p.1100), catalisadores com 15% de Ni apresentaram conversão do etanol a 96,30% e glicerol acima de 96%, sendo esta carga utilizada para obter os melhores resultados de conversão.

A razão para a impregnação da fase ativa não alcançar os 15% sobre o material de suporte é devido ao fato de que a quantidade especificada da solução na deposição das placas ter sido ultrapassada. Apenas a placa de número 6 atingiu valor próximo do esperado, pois, provavelmente, a quantidade de solução aplicada foi menor do que nas demais placas.

**Tabela 6 – Massa do suporte  $\text{CeO}_2$ , da fase ativa Ni e porcentagem do Ni sobre  $\text{CeO}_2$**   
(contínua)

Placas	Deposição de $\text{CeO}_2$ (g)	Deposição de Ni (g)	% de Ni sobre $\text{CeO}_2$
1	0,0144	0,0075	52,08
2	0,0174	0,0089	51,15
3	0,0152	0,0086	56,58
4	0,0147	--	--
5	0,0320	--	--
6	0,0663	0,0083	12,52
7	0,0270	--	--
8	0,0193	--	--



**Tabela 6 – Massa do suporte CeO<sub>2</sub>, da fase ativa Ni e porcentagem do Ni sobre CeO<sub>2</sub> (conclusão)**

9	0,0250	--	--
10	0,0373	--	--
11	0,0158	0,0093	58,86
<b>Média</b>	<b>0,0259</b>	<b>0,0085</b>	<b>52,08</b>

Fonte: A autoria própria.

## 5.2 ANÁLISE DA REAÇÃO

A reforma a vapor do glicerol para produção de hidrogênio operou-se em duas temperaturas, 400°C e 600°C, e em quatro vazões de reator 0,1 mL/min, 0,2 mL/min, 0,4 mL/min e 0,8 mL/min. Após o início da alimentação da solução glicerol/água, enquanto os bags armazenavam os gases convertidos, calculou-se as vazões volumétricas das saídas dos gases em triplicata, através de um bolhômetro, obtendo-se a média. Na Tabela 7 estão dispostos os valores das vazões volumétricas para cada temperatura e respectivas vazões de alimentação.

**Tabela 7 – Vazão volumétrica média de saída dos gases**

Temperatura (°C)	Vazão de alimentação do reator (mL/min)	Vazão volumétrica média de saída dos gases (mL/min)
400	0,1	18
	0,2	56
	0,4	51
	0,8	44
600	0,1	35
	0,2	50
	0,4	79
	0,8	156

Fonte: A autoria própria.

Na temperatura de 400°C o experimento iniciou-se na vazão de alimentação do reator igual a 0,2 mL/min, onde a atividade catalítica era elevada, pois o catalisador estava limpo e sem precursores para reduzir sua atividade. Por este motivo, da vazão de 0,2 para 0,4 mL/min ocorreu uma queda brusca, no qual mesmo com o aumento

da vazão de alimentação a vazão volumétrica diminuiu, e para a última vazão de alimentação o decaimento permaneceu, conforme Figura 25. Apesar da vazão de 0,1 mL/min ter sido realizado por último no experimento e a vazão volumétrica ser menor do que para 0,2 mL/min, possivelmente houve a formação de coque nos catalisadores nesta temperatura, o que reduziu a atividade catalítica e interferiu nos valores de vazão de saída dos gases.

O segundo experimento foi realizado com a temperatura em 600°C e neste caso a vazão volumétrica de saída comportou-se como o esperado, na qual aumentou-se conforme a vazão de alimentação era elevada, conforme Figura 26. Sendo assim, a maior vazão de saída dos gases foi de 156 mL/min para vazão de alimentação do reator a 0,8 mL/min.

Sugere-se, para futuros trabalhos, que antes de promover o início do experimento de reforma a vapor faça-se um estudo para determinação do tempo de estabilização do catalisador para que assim não ocorra discrepância do ponto inicial para o restante do ensaio.

Para verificar a formação dos produtos dos ensaios catalíticos da reforma a vapor do glicerol determinou-se o rendimento e produtividade de hidrogênio. O rendimento de hidrogênio foi obtido através da relação entre o fluxo molar de H<sub>2</sub> dos produtos gasosos e o fluxo molar de glicerol alimentado. A produtividade de hidrogênio foi calculada a partir da Equação 9 e os valores foram normalizados para CNTP (condições normais de temperatura e pressão).

$$\text{Rendimento } H_2(\%) = \frac{\text{Fluxo molar } H_2}{\text{Fluxo Molar } C_3H_8O_3 \times 7} \times 100 \quad (8)$$

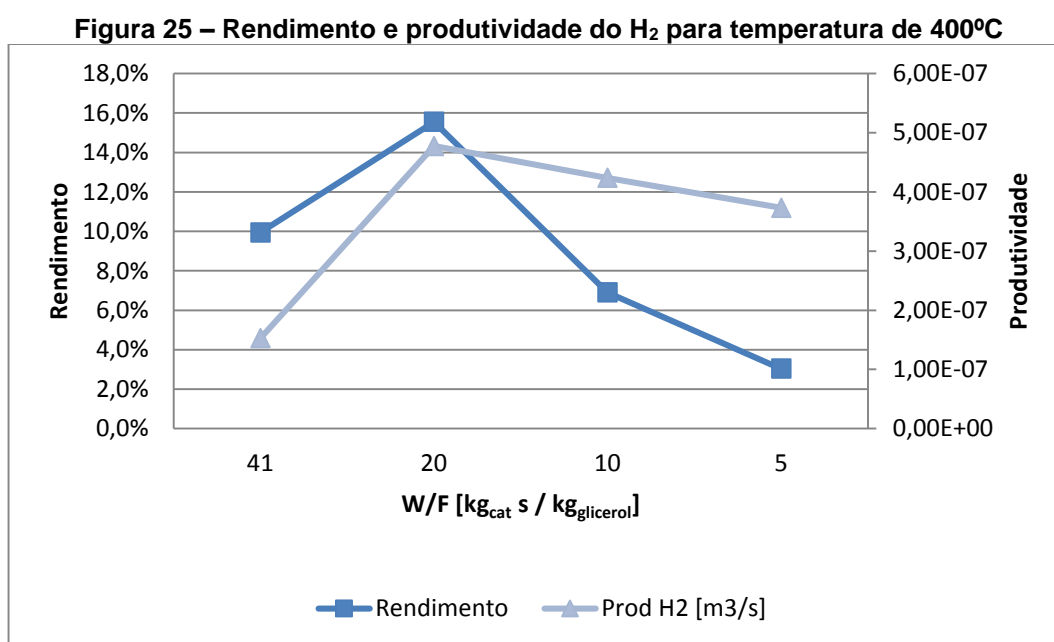
$$\text{Produtividade } H_2 = \frac{\text{Fluxo molar } H_2 \times R \times T}{P} \quad (9)$$

Os resultados dos valores de rendimento e produtividade são apresentados em relação ao W/F, sendo que para a obtenção deste foram utilizadas as Equações 10 e 11.

$$\frac{W}{F} = \frac{\text{Peso catalisador}}{\text{Fluxo mássico de alimentação da bomba}} \quad (10)$$

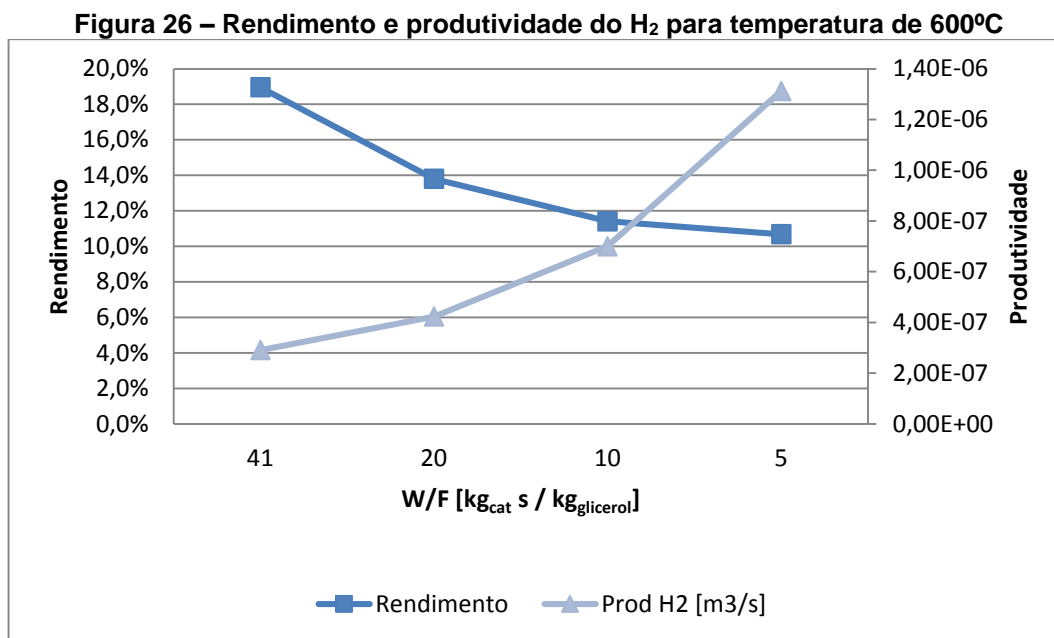
$$\text{Fluxo m\u00e1ssico}_{\text{alimenta\u00e7\u00e3o da bomba}} = \text{Vaz\u00e3o volum\u00e9trica}_{\text{de alimenta\u00e7\u00e3o do reator}} \times \text{Densidade}_{\text{de mistura}} \quad (11)$$

A Figura 25 mostra os resultados de rendimento e produtividade de H<sub>2</sub> para a temperatura de 400°C est\u00e3o apresentados na Figura 25 em que foi poss\u00edvel observar um aumento do W/F de 41 kg<sub>cat.</sub>s/kg<sub>glicerol</sub> para 20 kg<sub>cat.</sub>s/kg<sub>glicerol</sub>. Isto ocorreu devido ao fato de que o W/F correspondente a 41 kg<sub>cat.</sub>s/kg<sub>glicerol</sub> foi na verdade o \u00faltimo ponto a ser analisado, no qual o catalisador j\u00e1 apresentava menor efici\u00eancia devido a prov\u00e1vel deposi\u00e7\u00e3o de coque nos microcanais. Em vista disso, os maiores valores de produtividade e rendimento de H<sub>2</sub> foram de 4,773x10<sup>-7</sup> m<sup>3</sup>/s e 15,5%, respectivamente, para a vaz\u00e3o do reator de 0,2 mL/min e W/F igual a 20 kg<sub>cat.</sub>s/kg<sub>glicerol</sub> quando o catalisador apresentava melhor atividade catal\u00edtica. Al\u00e9m disso, nos W/F iguais a 10 e 5 kg<sub>cat.</sub>s/kg<sub>glicerol</sub> houve um decr\u00e9scimo, sendo as poss\u00edveis explica\u00e7\u00f5es a rea\u00e7\u00e3o de deslocamento por \u00e1gua (WGS) e forma\u00e7\u00e3o de metano no sentido de deslocamento para a esquerda da rea\u00e7\u00e3o.



Na temperatura de 600°C a curva de rendimento e produtividade de H<sub>2</sub> apresentaram comportamento inverso, como pode ser observado na Figura 26. Enquanto o rendimento come\u00e7ou em 19% e diminuiu para 10,7%, a produtividade iniciou em 2,91x10<sup>-7</sup> m<sup>3</sup>/s e aumentou para 1,31x10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup>/s, comportamento este

esperado, dado o aumento da vazão de glicerol alimentado. Além disso, a curva indicou que nesta temperatura o catalisador encontrava-se estabilizado.



Fonte: Autoria própria.

A fim de se identificar os produtos gasosos formados, quais foram favorecidos e as possíveis reações envolvidas, analisou-se os produtos com o auxílio do cromatógrafo gasoso para cada temperatura.

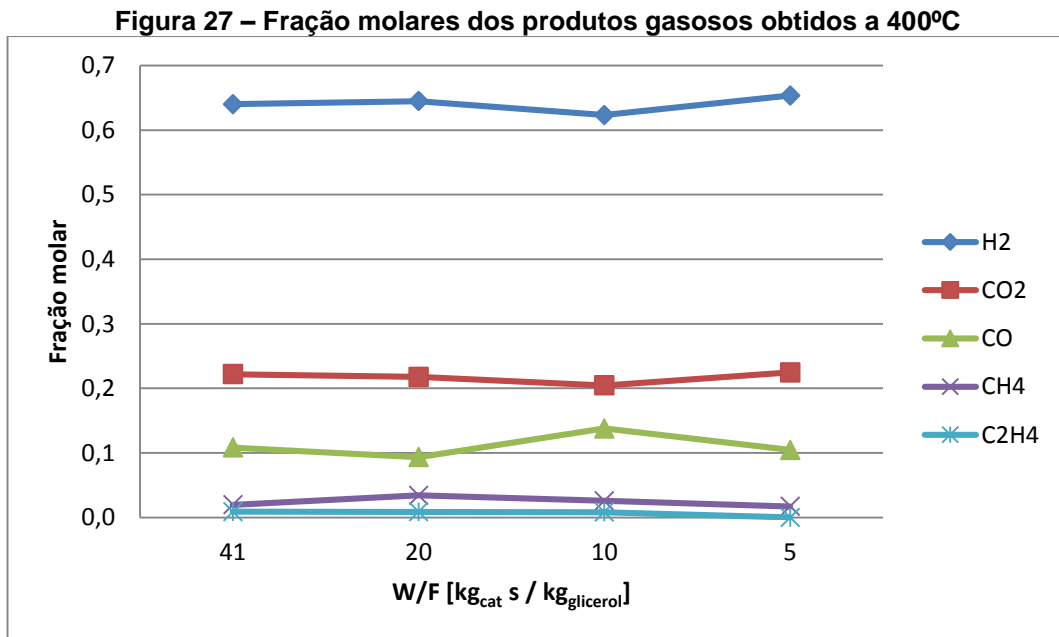
Na temperatura de 400°C os compostos gasosos formados (Tabela 8) para todas as vazões de alimentação foram H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. O etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) não foi produzido para a vazão de 5 kg<sub>cat</sub>.s/kg<sub>glicerol</sub> e o etano gerou apenas nas vazões de 41 e 20 kg<sub>cat</sub>.s/kg<sub>glicerol</sub>. O valor obtido de etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) foi relativamente baixo, mas sua formação foi observada nos tempos de residências maiores e é indesejável por facilitar o processo de coqueamento do catalisador.

**Tabela 8 – Fração molar dos produtos obtidos de acordo com as vazões de alimentação a 400°C**

Vazão do reator (mL/min)	W/F (kg <sub>cat</sub> .s/kg <sub>glicerol</sub> )	Fração Molar					
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
0,1	41	0,640	0,222	0,108	0,020	0,009	0,001
0,2	20	0,645	0,218	0,094	0,034	0,009	0,001
0,4	10	0,623	0,205	0,138	0,026	0,008	-
0,8	5	0,654	0,225	0,105	0,017	-	-

Fonte: Autoria própria.

Através do gráfico das frações molares dos produtos obtidos a 400°C, representados na Figura 27, e dos valores da Tabela 8 é possível observar que a fração molar do hidrogênio reduziu no W/F igual a 10  $\text{kg}_{\text{cat.}}\text{s}/\text{kg}_{\text{glicerol}}$  e em seguida aumentou. Conseqüentemente quando houve a redução de  $\text{H}_2$  ocorreu também a redução do  $\text{CO}_2$  e aumento do  $\text{CO}$ , o que indica uma forte presença da reação de deslocamento por água (WGS) à esquerda, Equação 12. Já para o tempo de residência 5  $\text{kg}_{\text{cat.}}\text{s}/\text{kg}_{\text{glicerol}}$  o  $\text{CO}_2$  aumentou e o  $\text{CO}$  e  $\text{CH}_4$  diminuíram o que demonstra a reação de deslocamento da água (WGS) e a formação de metano (Equação 13) no sentido à esquerda a partir da formação de  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  respectivamente.



Na temperatura de 600°C, Tabela 9, os produtos gasosos obtidos ao final da reforma a vapor foram apenas  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{CH}_4$ , sendo que para a maior vazão de alimentação (5  $\text{kg}_{\text{cat.}}\text{s}/\text{kg}_{\text{glicerol}}$ ) não ocorreu produção de  $\text{CH}_4$  indicando que está vazão de alimentação do experimento foi a mais próxima da equação global (14) em relação a

produção dos compostos gasosos, porém ainda ocorreu a formação de CO que não há na equação global.



**Tabela 9 – Fração molar dos produtos obtidos de acordo com as vazões de alimentação a 600°C**

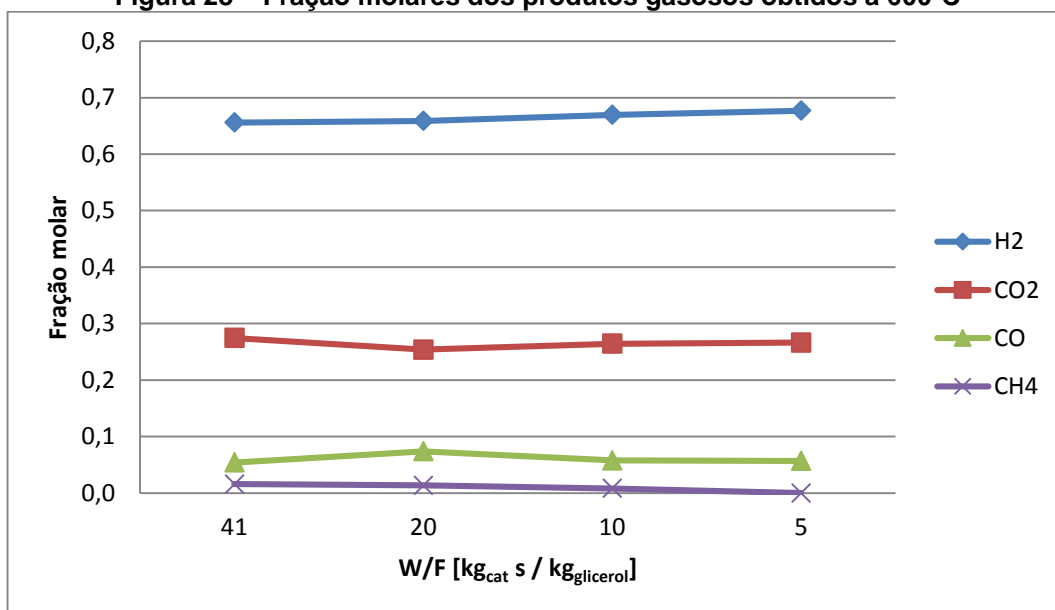
Vazão do reator (mL/min)	W/F (kg <sub>cat</sub> -s/kg <sub>glicérol</sub> )	Fração Molar			
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>
0,1	41	0,656	0,274	0,054	0,016
0,2	20	0,659	0,254	0,074	0,014
0,4	10	0,669	0,264	0,058	0,008
0,8	5	0,677	0,266	0,057	-

Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Figura 28 observa-se que a fração molar do hidrogênio aumentou conforme diminuía o tempo de residência, e que os demais compostos variaram desigualmente. Para a razão W/F igual a 20 kg<sub>cat</sub> s/kg<sub>glicérol</sub> é observado aumento do H<sub>2</sub> e CO, e redução do CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, o que indica a ocorrência das reações de formação de carbono, podendo ser a Equação 15 no sentido de deslocamento a esquerda ou/e a Equação 16. A partir deste ponto, conforme o tempo de residência decresceu, a quantidade de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> produzidos aumentou e CO e CH<sub>4</sub> reduziram, chegando a não gerar CH<sub>4</sub>. Portanto, nestes casos as reações propostas são a de deslocamento de água (WGS), Equação 12, e a formação de metano, Equação 13, no sentido de formação de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>.



**Figura 28 – Fração molares dos produtos gasosos obtidos a 600°C**



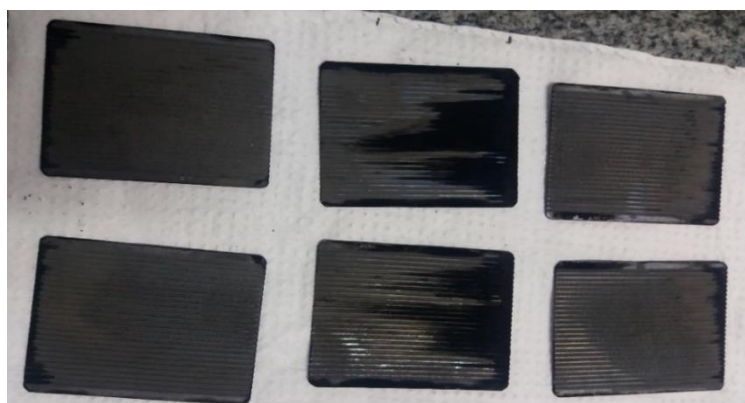
Fonte: Autoria própria.

Comparando-se as temperaturas de 400 e 600°C observa-se que os compostos gasosos formados foram melhores para 600°C, em que apresentou maiores valores das frações molares de H<sub>2</sub> e redução nas frações molares de CO e CH<sub>4</sub>. Desse modo, a temperatura de 600°C mostra-se mais favorável para o processo de reforma a vapor do glicerol obtendo os melhores resultados.

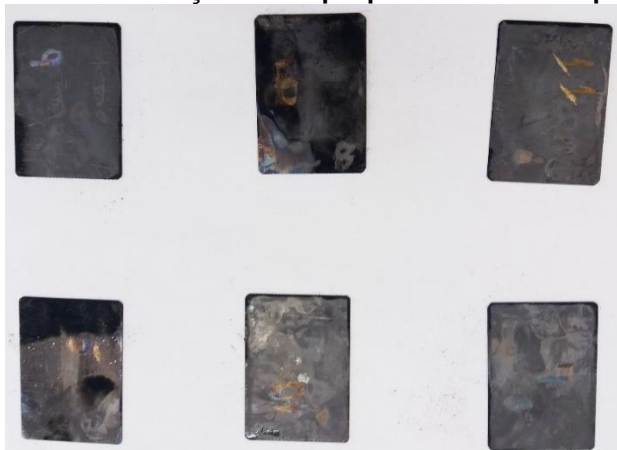
### 5.3 FORMAÇÃO DE COQUE

A formação de coque na estrutura dos catalisadores é demonstrado nas Figuras 29 e 30, visto que a formação de coque ocasiona parcialmente a desativação do catalisador, pois ocorre deposição sobre o suporte e fase ativa.

**Figura 29 – Formação de coque parte superior das placas**



Fonte: Autoria própria.

**Figura 30 – Formação de coque parte inferior das placas**

Fonte: Autorial própria.

A fim de estimar a massa de coque pesou-se as placas no final do processo de reforma a vapor, levou-as na mufla para descarbonização e pesou-se novamente as placas. A diferença entre o peso das placas antes e após a mufla é a quantidade de coque formado pela reforma a vapor.

A Tabela 10 demonstra os resultados obtidos, onde as placas de número 7 e 10 apresentaram a maior e menor quantidade de formação de coque com valores de 0,0067g e 0,0001g respectivamente. A quantidade total de coque encontrado foi de 0,0134g, sendo que entre as seis placas utilizadas a de número 8 equivale à metade do valor total.

**Tabela 10 – Quantidade de coque produzido ao final dos testes catalíticos**

Placas	Final da reforma vapor (g)	Após mufla (g)	Coque (g)
4	5,0265	5,0247	0,0018
5	4,9580	4,9549	0,003
7	5,0105	5,0038	0,0067
8	5,0206	5,0192	0,0014
9	4,8585	4,8582	0,0003
10	4,9310	4,9309	0,0001
<b>Total</b>			<b>0,0134</b>

Fonte: Autorial própria.

A formação de coque em qualquer processo catalítico é indesejável e para dificultar sua formação no processo de reforma a vapor é necessário que a razão de alimentação  $H_2O/C$  esteja entre os valores de 1,9 a 9,0 (BIBBY; HOWE; MCLELLAN,



1992, p.2. TWIGG, 1996 apud LUCREDIO, 2007, p.1). Portanto, como a razão alimentação utilizada neste trabalho foi de 2, muito próximo ao valor de 1,9 sugerido pela literatura, a formação de carbono sobre o catalisador pode ter ocorrido por este motivo. Além disso, outro fator possível ao favorecimento de coque foi a quantidade depositada de níquel.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES

Através dos experimentos realizados da reforma a vapor do glicerol para a conversão do hidrogênio utilizando catalisador Ni/CeO<sub>2</sub> foi possível observar que para a temperatura de 400°C as principais reações foram a reação de deslocamento por água (WGS) e formação de metano. Para a temperatura de 600°C, além das reações que ocorreram na temperatura anterior, aconteceu também a reação de formação de carbono.

A temperatura de 400°C apresentou a formação de mais compostos gasosos indesejáveis, de acordo com a reação global do glicerol, do que a temperatura de 600°C. Em 400°C houve a formação de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> em pequena quantidade, sendo este um dos precursores do coque e a possível causa de no final dos testes ter obtido um total de 0,0134g de formação de carbono. Já para a temperatura de 600°C houve a diminuição do CH<sub>4</sub> e CO, em que na maior vazão de alimentação o CH<sub>4</sub> não foi produzido equivalendo-se ao mais próximo da reação global.

Outro ponto observado foram os rendimentos e produtividades de H<sub>2</sub> em ambas as temperaturas, os quais variaram de 3% a 15,5% e 1,52x10<sup>-7</sup> a 4,77x10<sup>-7</sup> m<sup>3</sup>/s para 400°C e 10,7% a 19% e 2,91x10<sup>-7</sup> a 1,31x10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup>/s pra 600°C. O maior valor encontrado para a temperatura de 400°C foi para a vazão de alimentação igual a 0,2 mL/min em que o catalisador apresentava maior atividade catalítica por ser o início do experimento.

De forma geral, os resultados dos testes catalíticos mostraram que apesar da forma ativa (Ni) do catalisador ter alcançado valores diferentes de 15% sobre o material de suporte a ocorrência da formação de coque foi baixa, porém os valores de produtividade de rendimento de H<sub>2</sub> também foram pequenos, com o maior rendimento encontrado a 19%. A temperatura de 600°C foi a mais promissora para o estudo, por não haver a produção de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e produzir baixa quantidade de CH<sub>4</sub> e CO. Além disso, este estudo mostrou que existe a necessidade de se estudar o tempo de estabilização do catalisador para que se inicie as análises com a atividade catalítica estabilizada e realizar os testes com outras temperaturas a fim de se otimizar as condições operacionais do sistema. A reforma a vapor pode vir a ser uma alternativa para a produção eficiente do hidrogênio, por poder utilizar diversos tipos de catalisadores e compostos, não sendo restrita apenas ao glicerol.

## REFERÊNCIAS

ADHIKARI, S. et al. A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol. **International Journal of Hydrogen Energy**, n. 32, p. 2875-2880, 2007.

ADHIKARI, S.; FERNANDO, S. D.; HARYANTO, A. Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts. **Renewable Energy**, n. 33, p. 1097-1100, 2008.

ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R. C. L. B.; FELIPE, Maria G. A. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. **Revista Analytica**, n. 26, p. 56-62, 2007.

BATISTA, F. **Brasil não tem destino certo para glicerina gerada por biodiesel**, 05 jun 2007. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/brasil-destino-certo-glicerina-gerada-biodiesel-05-06-07.htm>>. Acesso em 18 de abril de 2017.

BIBBY, D. M.; HOWE, R. F.; MCLELLAN G. D. Coke formation in high-silica zeolites. **Applied catalysis A: General**, v. 93, p. 1-34, 1992.

BRITO, I. G., MEDEIROS, K. F.; LOURENÇO, J. M. Um estudo teórico sobre a sinterização na metalurgia do pó. **Holos**, ano 23, v. 3, p. 204-211, 2007.

CABRAL, A. C. et al. Hidrogênio uma fonte de energia para o futuro. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 3, p. 128-125, 2014.

CAMPOS, A. F. P. **Avaliação de catalisadores na reação de desidratação do glicerol**. 2011. 160 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

DOMINGUES, L. R. **Catalisadores para a valorização do glicerol: uma revisão bibliográfica**. 2014. 32 f. Trabalho de conclusão de curso - Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2014.

DOU, B. et al. Activity of Ni-Cu-Al based catalysts for renewable hydrogen production from steam reforming of glycerol. **Energy Conversion and Management**, n. 78, p. 253-259, 2014.

DUNN, S. **Hydrogen futures: toward a sustainable energy system**. Worldwatch Institute: Washington, 2001.

ESTÊVÃO, T. E. R. **O Hidrogênio como combustível**. 2008. 89 f. Dissertação – Mestrado em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2008.

FIGUEIRA, C. E. **Estudo da Reforma a Vapor do Glicerol: Análise Termodinâmica e Avaliação de Catalisadores Pt-Ru suportados em Carbono**. 2010. 170 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2009.

HE, H. et al. The preparation of ceria colloids dispersed by polyvinyl alcohol. **Ceramics International**, 39, p. S615-S618, 2013.

IRIONDO, A. et al. Hydrogen Production from Glycerol Over Nickel Catalysts Supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Modified by Mg, Zr, Ce or La. **Top Catal**, n. 49, p. 46-58, 2008.

LEPECKI, W. A energia nuclear e a economia do hidrogênio. **INEE**, p. 1-25, 2011.

LIMA, A. J. C. **Desativação e regeneração de catalisadores zeolíticos (HY e HZSM-5) utilizados em craqueamento catalítico fluidizado – FCC**. 2015. 99 f. Dissertação – Mestrado em Ciência e Engenharia do Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

LUCREDIO, A. F. **Aplicação de catalisadores de Níquel e Cobalto preparados via precursores do tipo hidrotalcita nas Reações de Reforma a Vapor, Oxidação Parcial e Reforma Oxidativa do Metano**. 2007. 129 f. Dissertação – Doutorado em Ciências Físico-química, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

MAIA, T. A.; BELLIDO, J. D. A.; ASSAF, E. M. Produção de Hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol utilizando catalisadores Cu/Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Quím. Nova**, v. 30, n. 2, p. 339-345, 2007.

MANFRO, R. L.; RIBEIRO, N. F. P.; SOUZA, M. M. V. M. Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do glicerol utilizando catalisadores de NiCu obtidos a partir de precursores tipo-hidrotalcita. **Engevista**, v. 13, n. 3, p. 226-234, 2013.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n. 11, p. 1300-1311, 2007.

MEDEIROS, M. A. Hidrogênio – Histórico e aplicações. **Quiprocura química**, jun. 2015. Disponível em: <<http://quiprocura.net/w/2015/06/28/hidrogenio-primeiro-elemento-da-tabela-periodica/>>. Acesso em: 23 out. 2016.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Quím. Nova**, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.

OLIVEIRA, A. C. R. et al. **O uso do hidrogênio como fonte energética**. In: XXXI ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 2011, p. 1-13, Belo Horizonte.

OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, W. L. P. Biodiesel: possibilidade e desafios. **Química nova na escola**, n. 28, p. 3-8, 2008.

OPPE, E. E. G. **Estudo da desidratação da glicerina por destilação trifásica em coluna de pratos perfurados**. 2012. 125 f. Dissertação – Doutorado em Engenharia, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

ROGGIA, R. S. et al. **Energia renovável: a energia do hidrogênio aplicada à geração de energia elétrica através de células a combustível**. In: XXIX ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 2009, p. 1-12, Bahia.

SANTOS, F. M. S. M.; SANTOS, F. A. C. M. O Combustível “Hidrogênio”. **Rev. Millenium**, n. 31, p. 252-270, 2005.

SCHWENGBER, C. A. et al. Overview of glycerol reforming for hydrogen production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n. 58, p. 259-266, 2016.

SILVA, J. M.; SORIA, M. A.; MADEIRA, L. M. Challenges and strategies for optimization of glycerol steam reforming process. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n. 42, p. 1187-1213, 2015.

SINGH, S. et al Hydrogen: A sustainable fuel for future of the transport sector. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n. 51, p. 623-633, 2015.

SOUZA, A. C. C.; SILVEIRA, J. L. **Ensinando os princípios básicos da reforma a vapor para produção de hidrogênio**. In: COBENGE – CONGRESSO BRASILEIRO DE ENSINO DE ENGENHARIA, 2004, p. 1-13, Brasília.

WANG, C. et al. Hydrogen production from steam reforming of glycerol by Ni-Mg-Al based catalysts in a fixed-bed reactor. **Chemical Engineering Journal**, n. 220, p. 133-142, 2013.

ZAN, G. F. F. **Hidrogênio, o combustível do futuro**. Complexo educacional contemporâneo, 2010.