



Efeito do suporte em catalisadores de níquel para reforma a vapor do glicerol

Flávia Cunha Jácome

Projeto de Final de Curso

Orientadora

Prof^ª. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D. Sc.

Janeiro de 2018

EFEITO DO SUPORTE EM CATALISADORES DE NÍQUEL PARA REFORMA A VAPOR DO GLICEROL

Flávia Cunha Jácome

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheira Química.

Aprovado por:

Yordanka Reyes Cruz, D.Sc.

Isabelle Cândido de Freitas, M.Sc.

Juliana Ferreira Gonçalves, M.Sc.

Orientado por:

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Janeiro de 2018

Jácome, Flávia Cunha.

Efeito do suporte em catalisadores de níquel para reforma a vapor do glicerol / Flávia Cunha Jácome. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2018.

xii, 55p., il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2018.

Orientadora: Mariana de Mattos Vieira Mello Souza.

1. Glicerol. 2. Catálise. 3. Reforma a vapor. 4. Projeto Final (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza. I. Efeito do suporte em catalisadores de níquel para reforma a vapor do glicerol.

Dedico este trabalho ao meu pai Sergio,
que se faz presente em todos os dias da minha vida,
sei que, de onde estiver, está olhando por mim,
à minha mãe Maria Amélia e à minha irmã Fernanda,
por todo ensinamento, todo apoio e,
principalmente, todo o amor.

“O começo de todas as ciências é o espanto de as coisas serem o que são.”

Aristóteles

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família e amigos, pelo apoio e incentivo ao longo de todo o percurso, aos colegas do Laboratório de Tecnologias do Hidrogênio e à professora Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, pela orientação.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia Química.

EFEITO DO SUPORTE EM CATALISADORES DE NÍQUEL PARA REFORMA A VAPOR DO GLICEROL

Flávia Cunha Jácome

Janeiro, 2018

Orientadora: Prof^ª. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.

A procura por fontes alternativas de energia encontra-se em crescente aumento, motivado pela diminuição das reservas de combustíveis fósseis e pela preocupação ambiental. Uma opção de energia alternativa é o biodiesel. Sua produção por transesterificação produz glicerol como principal subproduto, o que gera problemas relacionados à destinação do mesmo. Portanto, torna-se essencial o desenvolvimento de rotas tecnológicas para a conversão do glicerol em produtos de maior valor agregado. Uma das rotas possíveis é a reforma a vapor do glicerol para produção de hidrogênio. Neste trabalho, catalisadores de níquel suportado em alumina e alumina promovida com cálcio foram preparados por impregnação úmida do níquel no suporte. Os catalisadores preparados e um catalisador comercial, utilizado na reforma a vapor de metano, foram caracterizados por fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), redução à temperatura programada (TPR), dessorção à temperatura programada de amônia (TPD-NH₃), fisissorção de N₂ e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os catalisadores, após a reação, foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA). A reação de reforma a vapor foi realizada em um reator de leito fixo em fluxo contínuo e conduzida a uma temperatura de 500 °C, a pressão atmosférica, velocidade espacial de 200.000 h⁻¹, durante 30 horas de reação, com concentração de alimentação de 20% em volume de glicerol. Observou-se que a adição de cálcio a catalisadores Ni/Al₂O₃ promove uma melhoria da estabilidade do catalisador. Após 24 horas de reação, o catalisador Ni/CaO-Al₂O₃ apresentou os melhores resultados para conversão do glicerol e rendimento em hidrogênio. Na fase líquida foram encontrados como subprodutos acroleína, acetol e ácido propanoico.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Propriedades físico-químicas do glicerol a 20 °C (Adaptada de LIDE, 2005). ----	6
Tabela 2.2: Distribuição do consumo de glicerol na indústria nacional (BEATRIZ <i>et al.</i> , 2011). -----	7
Tabela 3.1: Composição teórica dos catalisadores (% em massa).-----	20
Tabela 3.2: Tempo de retenção dos gases.-----	26
Tabela 3.3: Fator de correção dos gases.-----	26
Tabela 3.4: Condições de operação do HPLC.-----	27
Tabela 3.5: Tempos de retenção no HPLC. -----	27
Tabela 4.1: Composição química dos catalisadores (% em massa). -----	29
Tabela 4.2: Área BET, volume e tamanho médio de poros dos catalisadores. -----	31
Tabela 4.3: Tamanhos de cristalito do níquel e dispersão do níquel para os catalisadores. ---	35
Tabela 4.4: Graus de redução do NiO nos catalisadores.-----	37
Tabela 4.5: Adsorção de amônia por massa e por área de catalisador. -----	39

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Aplicações do hidrogênio (Adaptado de KIRTAY, 2011). -----	4
Figura 2.2: Distribuição de mercado mundial para o glicerol (PAGLIARO e ROSSI, 2008). 6	6
Figura 2.3: Reação de transesterificação para produção de biodiesel (BAGNATO <i>et al.</i> , 2017). -----	8
Figura 2.4: Rotas de valorização do glicerol (SAD <i>et al.</i> , 2015). -----	9
Figura 2.5: Influência da temperatura e pressão no rendimento em H ₂ (BAGNATO <i>et al.</i> , 2017). -----	10
Figura 2.6: Influência da temperatura nos produtos gasosos da reforma (WANG <i>et al.</i> , 2013). -----	11
Figura 2.7: Influência da razão molar água/glicerol no rendimento em H ₂ (BAGNATO <i>et al.</i> , 2017). -----	12
Figura 2.8: Influência da (a) razão água/glicerol e (b) temperatura na formação de coque (ADHIKARI <i>et al.</i> , 2007a).-----	13
Figura 2.9: Reações químicas para produção de H ₂ por reforma a vapor do glicerol (POMPEO <i>et al.</i> , 2010).-----	14
Figura 2.10: Subprodutos líquidos primários da reforma do glicerol (CORMA <i>et al.</i> , 2008). -----	15
Figura 2.11: Subprodutos líquidos secundários da reforma do glicerol (CORMA <i>et al.</i> , 2008). -----	16
Figura 3.1: Esquema da unidade de reação (MANFRO, 2013).-----	25
Figura 4.1: Isotermas de adsorção física de nitrogênio nos catalisadores: (a) Ni/ α -Al ₂ O ₃ , (b) Ni/ γ -Al ₂ O ₃ , (c) Ni/CaO-Al ₂ O ₃ , (d) Ni/CaO-Al ₂ O ₃ com. -----	30
Figura 4.2: Difractogramas do catalisador Ni/ α -Al ₂ O ₃ .-----	32
Figura 4.3: Difractogramas do catalisador Ni/ γ -Al ₂ O ₃ .-----	32
Figura 4.4: Difractogramas do catalisador Ni/CaO-Al ₂ O ₃ .-----	33
Figura 4.5: Difractogramas do catalisador Ni/CaO-Al ₂ O ₃ com. -----	34

Figura 4.6: Perfis de redução dos catalisadores obtidos por TPR. -----	37
Figura 4.7: TPD-NH ₃ dos catalisadores. -----	38
Figura 4.8: Conversão global de glicerol dos catalisadores. -----	40
Figura 4.9: Conversão a gás de glicerol dos catalisadores. -----	41
Figura 4.10: Rendimento em H ₂ dos catalisadores. -----	42
Figura 4.11: Taxa de geração de H ₂ dos catalisadores. -----	42
Figura 4.12: Seletividade em H ₂ dos catalisadores. -----	43
Figura 4.13: Seletividade em (a) CO, (b) CO ₂ e (c) CH ₄ dos catalisadores. -----	44
Figura 4.14: Rendimento em (a) acroleína, (b) acetol e (c) ácido propanoico. -----	46
Figura 4.15: Análise termogravimétrica e termodiferencial dos catalisadores após a reação.	47
Figura 4.16: MEV do catalisador Ni/ α -Al ₂ O ₃ (a) reduzido e (b) após a reação. -----	48
Figura 4.17: MEV do catalisador Ni/ γ -Al ₂ O ₃ (a) reduzido e (b) após a reação. -----	48
Figura 4.18: MEV do catalisador Ni/CaO-Al ₂ O ₃ (a) reduzido e (b) após a reação. -----	49
Figura 4.19: MEV do catalisador Ni/CaO-Al ₂ O ₃ com (a) reduzido e (b) após a reação. -----	49

NOMENCLATURA

BET - Branauer-Emmet-Teller

BJH - Barrett-Joyner-Halenda

CG - Cromatografia gasosa

DRX - Difração de raios X

DTA - Análise térmica diferencial

FRX - Fluorescência de raios X

GHSV - Gas Hourly Space Velocity

HPLC - Cromatografia líquida de alta performance

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

TCD - Detector de condutividade térmica

TG - Termogravimetria

TGA - Análise termogravimétrica

TPD-NH₃ - Dessorção à temperatura programada de NH₃

TPR - Redução à temperatura programada

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS -----	1
1.1 Introdução -----	1
1.2 Objetivos -----	3
1.2.1 Geral -----	3
1.2.2 Específicos -----	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA -----	4
2.1 Hidrogênio -----	4
2.2 Glicerol -----	5
2.3 Reforma a vapor do glicerol para produção de hidrogênio -----	9
2.3.1 Termodinâmica -----	9
2.3.2 Mecanismos -----	13
2.3.3 Catalisadores à base de níquel -----	16
3 MATERIAIS E MÉTODOS -----	20
3.1 Preparo dos catalisadores -----	20
3.2 Caracterização dos catalisadores -----	21
3.2.1 Composição química -----	21
3.2.2 Análise textural -----	21
3.2.3 Difração de raios X (DRX) -----	21
3.2.4 Redução à temperatura programada (TPR) -----	22
3.2.5 Dessorção à temperatura programada de NH₃ (TPD-NH₃) -----	23
3.2.6 Análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) -----	23
3.2.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) -----	24

3.3 Testes catalíticos	24
3.4 Análises dos produtos da reação	25
3.4.1 Cromatografia gasosa (CG)	25
3.4.2 Cromatografia líquida (HPLC)	26
3.4.3 Desempenho catalítico	27
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1 Fluorescência de raios X	29
4.2 Análise textural	29
4.3 Difração de raios X	31
4.4 Redução à temperatura programada	35
4.5 Dessorção à temperatura programada de NH₃	37
4.6 Testes catalíticos	39
4.7 Termogravimetria e análise térmica diferencial	46
4.8 Microscopia eletrônica de varredura	47
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	50
5.1 Conclusões	50
5.2 Sugestões para trabalhos futuros	51
6 REFERÊNCIAS	52

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

Atualmente os combustíveis fósseis suprem grande parte da demanda de energia mundial. No entanto, a procura por fontes alternativas de energia encontra-se em crescente aumento uma vez que os recursos fósseis são não renováveis e são os principais emissores de gases poluentes. Esses gases poluentes afetam gravemente o sistema respiratório, o sistema nervoso e a pele, além de causar desequilíbrio na fauna e na flora, como a chuva ácida, e o efeito estufa (SHAHID; JAMAL, 2008).

Reduzir a dependência dos combustíveis fósseis e minimizar as emissões prejudiciais ao meio ambiente pode ser alcançado por fontes de energia sustentáveis. A pesquisa contínua de energia alternativa futura para substituir os combustíveis fósseis tem produzido muitas opções, tais como biodiesel, metanol, etanol, éter metílico, éter dietílico, bioetanol, gás natural sintético e hidrogênio (AHMED *et al.*, 2016).

Com emissões de uso final quase zero ou zero e recursos continuamente reabastecidos, o hidrogênio pode ser um transportador de energia sustentável ideal. Podemos citar como vantagens do hidrogênio a abundância, facilidade de conversão para outras formas de energia, maior poder calorífico específico se comparado a combustíveis fósseis convencionais, produção de água sem emissões poluentes e diferentes formas de armazenamento (DINCER; ACAR, 2015).

Nos últimos anos, foram alcançados avanços significativos na utilização de biocompostos, obtidos a partir de fontes renováveis de biomassa, em diferentes processos industriais. O biodiesel, uma mistura de ésteres de ácidos graxos, é produzido a partir da transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais usando álcoois simples, tais como metanol ou etanol, e obtém-se como principal subproduto o glicerol. Estima-se que a quantidade de glicerol obtida a partir da produção de biodiesel terá um rápido aumento nos próximos anos no mundo, e representa um problema porque o excesso de glicerol não será facilmente absorvido pelo mercado futuro com a crescente demanda de biodiesel (SANCHEZ; COMELLI, 2014).

No Brasil, por exemplo, segundo dados da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), houve um aumento da produção de biodiesel de 736 m³ em 2005 para 3.801.339 m³ em 2016. Esse aumento expressivo está atrelado à obrigatoriedade da adição

de biodiesel puro ao diesel, desde 2008, de acordo com o artigo 2º da Lei nº 11.097/2005. A quantidade de biodiesel no diesel cresceu de 2% para 8%, entre 2008 e 2017, e espera-se que aumente ainda mais, pois o cronograma de aumento do teor de biodiesel prevê a obrigatoriedade de 10% de biodiesel no diesel até março de 2018, conforme a Lei nº 13.263/2016.

Existe um crescente interesse pela transformação do glicerol já que tal composto orgânico é proveniente de recursos renováveis abundantes. Ademais, tal transformação permitirá um desenvolvimento ambiental sustentável. O glicerol é um substrato muito conveniente para produzir hidrogênio, que pode ser usado como combustível e limpo em células a combustível, além de ser utilizado como matéria-prima para obter produtos químicos e produtos alimentares, e em processos industriais, como produção de amônia e síntese de Fischer Tropsch (SANCHEZ; COMELLI, 2014).

Os processos atuais para produção de hidrogênio são baseados na reforma catalítica de hidrocarbonetos, sendo cerca de 50% da produção mundial gerada pela reforma a vapor do metano. Nos últimos anos, a possibilidade de obter hidrogênio a partir do glicerol tem sido amplamente investigada, já que é baseada em processos eficientes para empregar o excesso de glicerol proveniente da indústria do biodiesel. Entre os métodos para converter glicerol em hidrogênio estão a reforma auto-térmica, reforma em fase líquida, reforma com água supercrítica e reforma a vapor (SILVA *et al.*, 2015).

A reforma a vapor do glicerol mostra-se interessante devido ao fato de que o processo de reforma a vapor já é amplamente empregado na indústria e não exigiria muitas mudanças no sistema caso a carga de alimentação fosse alterada de metano ou nafta para glicerol. Comparando-se com a reforma a vapor de metano, processo mais empregado na indústria atualmente, a reforma a vapor do glicerol produz uma maior quantidade de hidrogênio para a mesma quantidade molar de alimentação. Estequiometricamente, 3 mols de hidrogênio podem ser obtidos por mol de metano, enquanto 7 mols podem ser obtidos por mol de glicerol. Além disso, enquanto que na reforma a vapor do metano um combustível é consumido para gerar outro combustível, o mesmo não ocorre na reforma do glicerol (SILVA *et al.*, 2015).

A reforma a vapor do glicerol, como qualquer outro processo, apresenta alguns desafios que precisam ser superados para tornar sua comercialização efetiva. Alguns dos principais desafios são a limitação termodinâmica, sendo a conversão prejudicialmente afetada em certas condições, particularmente em temperaturas baixas, a presença de reações secundárias que

afetam a produção e pureza do hidrogênio e a formação de coque, que desativa o catalisador (SILVA *et al.*, 2015).

Com o objetivo de superar esses problemas, novos catalisadores vêm sendo estudados. Os materiais mais investigados são os catalisadores suportados de Pt, Pd, Ru, Co e Ni, sendo que o níquel apresenta uma atividade adequada durante a reação e baixo custo. O uso de diferentes suportes para um mesmo metal ativo resulta em performances catalíticas muito diferentes.

1.2 Objetivos

1.2.1 Geral

Estudar o efeito do suporte no desempenho de catalisadores à base de níquel na reforma a vapor do glicerol para produção de hidrogênio.

1.2.2 Específicos

- Sintetizar catalisadores de níquel suportado em α -alumina, γ -alumina e γ -alumina com cálcio como promotor por impregnação úmida.
- Obter propriedades como área específica, grau de redução, dispersão do níquel, fases cristalinas e tamanho de cristal antes e após a reação.
- Correlacionar as propriedades obtidas para os catalisadores ao desempenho catalítico.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Hidrogênio

O hidrogênio é o mais leve, o mais simples e o mais abundante de todos os elementos químicos no universo. No entanto, ocorre apenas em combinação com outros elementos, principalmente com oxigênio, em forma de água, e com carbono, nitrogênio e oxigênio em compostos orgânicos e combustíveis fósseis. Tal elemento não é uma fonte primária de energia, mas torna-se um transportador de energia atraente quando separado desses outros elementos usando uma fonte de energia. O hidrogênio é muito limpo em termos de emissão no ponto de uso. Em células a combustível, é combinado com oxigênio sem geração de CO_2 , sendo o único subproduto a água (ACAR; DINCER, 2014).

O hidrogênio pode ser usado como combustível para combustão direta em motores de combustão interna e como combustível para células a combustível. No entanto, os maiores usuários do hidrogênio são as indústrias de fertilizantes, para produção de amônia, e de petróleo, para processos como hidrotreamento e hidrocrackeamento, com, respectivamente, 49% e 37% do uso total, como pode ser observado na Figura 2.1. A utilização atual do hidrogênio é equivalente a 3% do consumo mundial de energia, com uma taxa de crescimento estimada em 5-10% ao ano (KIRTAY, 2011).

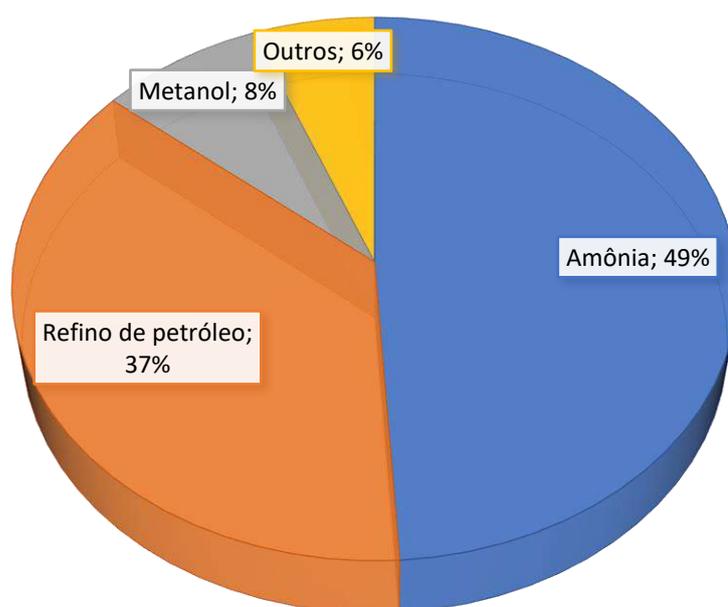


Figura 2.1: Aplicações do hidrogênio (Adaptado de KIRTAY, 2011).

O setor de transporte terá provavelmente um uso muito difundido do hidrogênio no futuro, onde ajudará a reduzir a poluição proveniente da queima de combustíveis fósseis. Os veículos com células a combustível de hidrogênio são três vezes mais eficientes do que um motor a gasolina (KIRTAY, 2011).

Entre os possíveis métodos de produção de hidrogênio, a reforma a vapor de gás natural é o processo mais utilizado, cerca de 50% do total, resultando em grandes emissões de gases de efeito estufa. Trinta por cento, provém da reforma de óleos pesados e nafta, 18% da gaseificação do carvão, 3,9% da eletrólise da água e 0,1% de outras fontes (DINCER; ACAR, 2015).

2.2 Glicerol

Glicerol, ou 1,2,3-propanotriol, é um líquido incolor, inodoro e viscoso com um sabor doce, derivado de matérias-primas naturais e petroquímicas. O nome do glicerol é derivado da palavra grega para doce, *glykys*, e os termos glicerina e glicerol tendem a ser usados indistintamente na literatura. Por outro lado, a expressão glicerina geralmente se refere a uma solução de glicerol em água, na qual o componente principal é o glicerol. O glicerol cru possui pureza entre 70% e 80% e é frequentemente concentrado e purificado antes da venda comercial a uma pureza de 95,5% a 99% (PAGLIARO; ROSSI, 2008).

O glicerol é uma das substâncias químicas mais versáteis e valiosas conhecidas pelo homem. É completamente solúvel em água e álcoois, parcialmente solúvel em muitos solventes comuns, como éter e dioxano, porém é insolúvel em hidrocarbonetos (PAGLIARO; ROSSI, 2008).

O glicerol possui uma combinação única de propriedades físicas e químicas (Tabela 2.1), sendo utilizado na fabricação de milhares de produtos. De fato, o glicerol possui mais de 1500 usos finais conhecidos, incluindo aplicações como ingrediente ou auxiliar de processamento em cosméticos, artigos de higiene pessoal, formulações farmacêuticas e produtos alimentares. Além disso, o glicerol é altamente estável sob condições normais de armazenamento, compatível com muitos outros materiais químicos, praticamente não irritante em seus vários usos e não há conhecimento de efeitos ambientais negativos (PAGLIARO; ROSSI, 2008). Na Figura 2.2 podemos observar a distribuição de mercado mundial para o glicerol.

Tabela 2.1: Propriedades físico-químicas do glicerol a 20 °C (Adaptada de LIDE, 2005).

Fórmula química	C ₃ H ₈ O ₃
Massa molecular	92,09382 g/mol
Densidade	1,264 g/cm ³
Viscosidade	1,5 Pa.s
Ponto de fusão	18,2 °C
Ponto de ebulição	290 °C

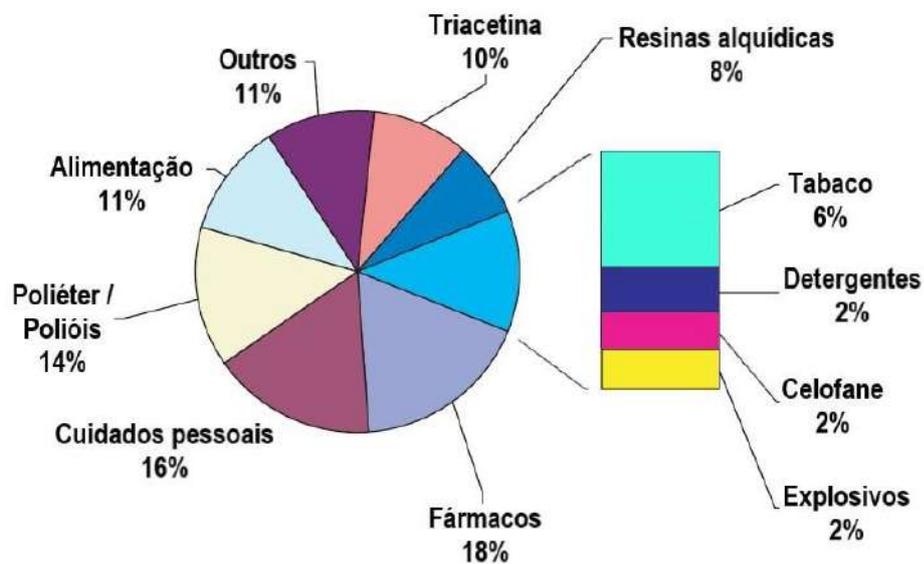


Figura 2.2: Distribuição de mercado mundial para o glicerol (PAGLIARO; ROSSI, 2008).

A Tabela 2.2 mostra o consumo industrial de glicerol no Brasil. Como principais consumidores destacam-se as indústrias de cosméticos, saboarias e fármacos, onde o glicerol é usado na forma bruta, principalmente como umectante. A utilização de derivados de transformações químicas do glicerol é ainda muito modesta (BEATRIZ *et al.*, 2011).

Tabela 2.2: Distribuição do consumo de glicerol na indústria nacional (BEATRIZ *et al.*, 2011).

Uso em	%
Cosméticos, saboaria, fármacos	28
Revenda	15
Ésteres	13
Poliglicerina	12
Alimentos e bebidas	8
Resinas alquídicas	6
Filmes de celulose	5
Tabaco	3
Papel	1
Outros	10

O glicerol pode ser produzido usando diferentes processos e matérias-primas. Por exemplo, ele pode ser obtido a partir de propileno através de várias vias, por hidrólise de óleo ou por transesterificação de óleos/gorduras. A produção de glicerol também pode ser realizada por fermentação com leveduras como *Saccharomyces cerevisiae*, *Candida albicans*, bactérias como *Bacillus subtilis* e microalgas como *Dunaliella tertiolecta* (BAGNATO *et al.*, 2017).

Desde o final dos anos 40, o glicerol tem sido produzido a partir da epícloridrina obtida a partir do propileno. Hoje, no entanto, fábricas de produção de glicerol estão fechando e fábricas que usam glicerol como matéria-prima estão sendo abertas, como resultado do grande excedente de glicerol obtido como coproduto da produção de biodiesel (BEATRIZ *et al.*, 2011).

A produção de biodiesel é realizada por meio de uma reação de transesterificação, a qual ocorre entre um triglicerídeo e um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol, na presença de catalisador, gerando como produtos o biodiesel e glicerol (Figura 2.3). A solução glicerol-metanol é mais densa que os ésteres, podendo ser separada por decantação (PAGLIARO; ROSSI, 2008).

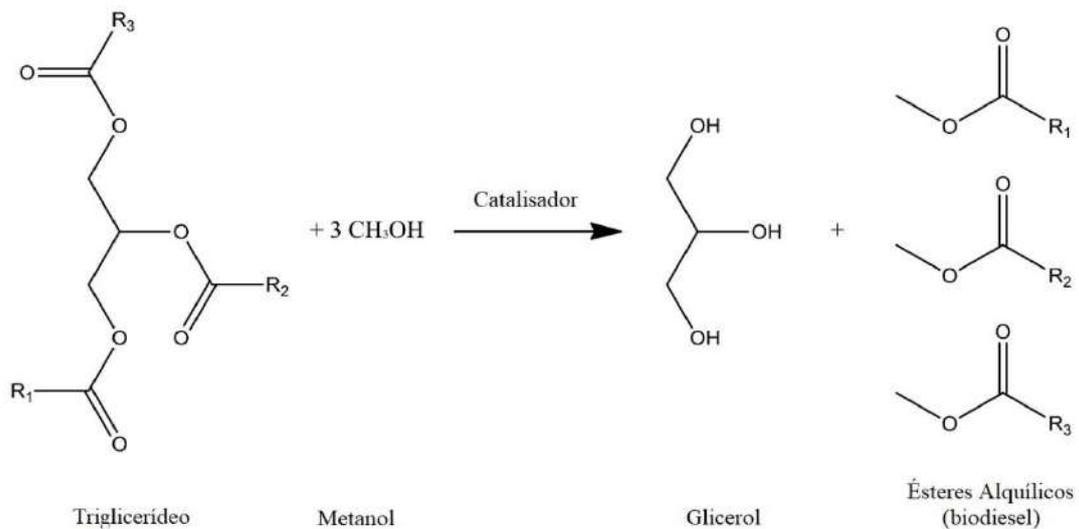


Figura 2.3: Reação de transesterificação para produção de biodiesel (BAGNATO *et al.*, 2017).

O glicerol resultante da fabricação do biodiesel apresenta cerca de 20% de impurezas, sendo as principais o catalisador, álcool, ácidos graxos, sais e água. Estas impurezas dependem do tipo da oleaginosa e do tipo de catálise empregada na produção do biodiesel. Conseqüentemente, o glicerol bruto tem poucas aplicações diretas, sendo necessária a sua purificação para atender o mercado tradicional do glicerol ou para a sua conversão posterior. Portanto, é interessante encontrar processos viáveis para obter produtos com maior valor agregado (BEATRIZ *et al.*, 2011).

A Figura 2.4 mostra diversas possíveis reações para obter produtos mais valiosos a partir do glicerol como desidratação, oxidação, eterificação, esterificação, craqueamento, hidrogenólise etc. A rota de maior interesse neste trabalho é a produção de H₂ a partir do glicerol via reação de reforma a vapor, como destacado na figura, que será apresentada em detalhes.

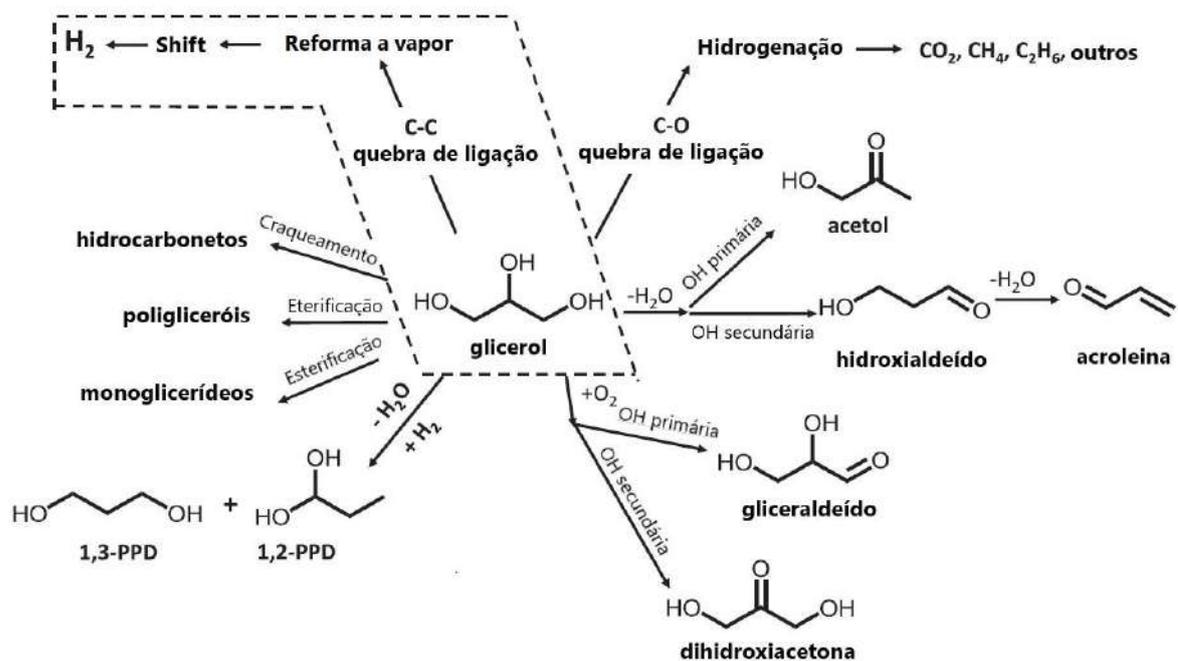


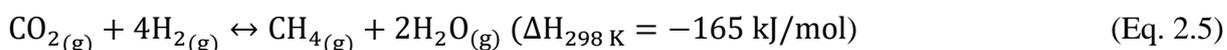
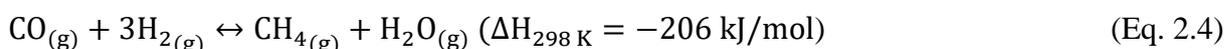
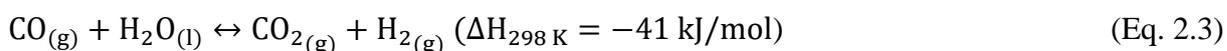
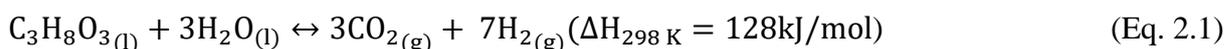
Figura 2.4: Rotas de valorização do glicerol (SAD *et al.*, 2015).

2.3 Reforma a vapor do glicerol para produção de hidrogênio

2.3.1 Termodinâmica

A reforma a vapor do glicerol gera H_2 e CO_2 como principais produtos e CH_4 e CO em baixas concentrações, mas também podem ser formados outros alcanos e subprodutos líquidos (MANFRO, 2012).

A reação global de reforma a vapor (Eq. 2.1) é endotérmica e resulta da combinação da decomposição do glicerol (Eq. 2.2) com a reação de shift (Eq. 2.3), a qual ocorre a partir do CO obtido na decomposição do glicerol reagindo na presença de água, gerando hidrogênio e CO_2 . Adicionalmente, pode ocorrer formação de metano a partir de CO ou CO_2 e H_2 por duas reações de metanação exotérmicas (Eq. 2.4 e 2.5).



A fim de favorecer a produção de hidrogênio através da reação de reforma a vapor, o catalisador deve promover a quebra das ligações C-C, O-H e C-H no reagente, resultando em H₂ e CO, e facilitar a reação de shift para remover o CO adsorvido na superfície como CO₂, em oposição à quebra das ligações C-O, o que resulta em alcanos (SAD *et al.*, 2015).

A reação de reforma a vapor ocorre com aumento de volume molar, portanto, pelo princípio de Le Chatelier, é favorecida a baixas pressões e, devido à sua natureza endotérmica, altas temperaturas. Essa tendência pode ser observada na Figura 2.5, onde os melhores rendimentos são obtidos em maiores temperaturas e menores pressões (BAGNATO *et al.*, 2017).

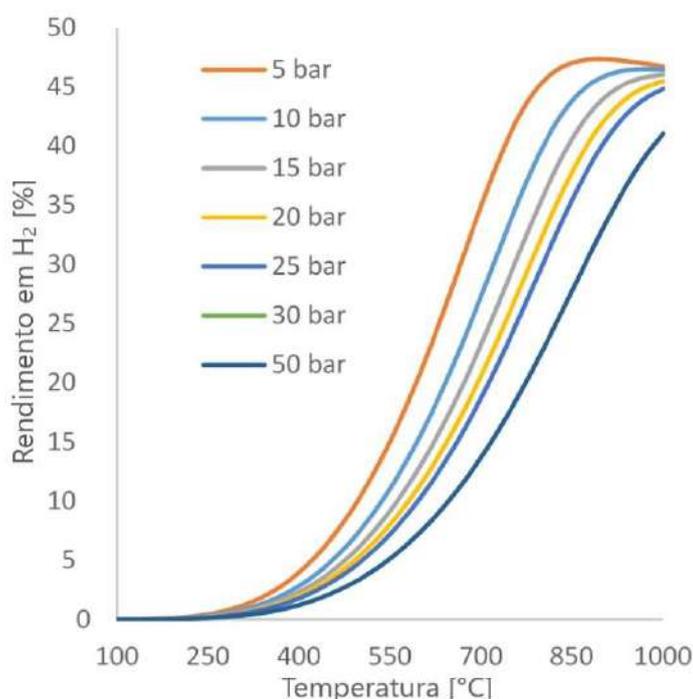


Figura 2.5: Influência da temperatura e pressão no rendimento em H₂ (BAGNATO *et al.*, 2017).

Na Figura 2.6 observa-se uma variação do número de mols de todos os produtos gasosos (H₂, CO, CO₂ e CH₄) de acordo com a variação da temperatura. Em temperaturas mais baixas, a formação de CO₂ e CH₄ é maior, já que as reações de shift e de formação de metano são exotérmicas e, portanto, favorecidas em menores temperaturas. Em contrapartida, reações endotérmicas, como a reforma a vapor do glicerol e reação reversa de shift, são favorecidas em altas temperaturas, o que pode explicar o aumento do número de mols de H₂ e CO e pequena redução do número de mols de CO₂ observados nessas temperaturas (SILVA *et al.*, 2015).

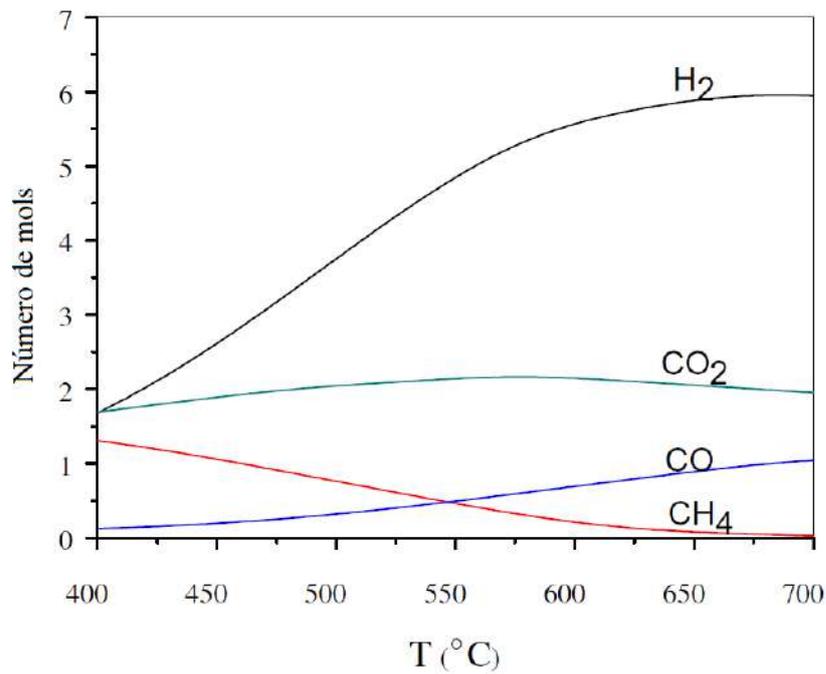


Figura 2.6: Influência da temperatura nos produtos gasosos da reforma (WANG *et al.*, 2013).

A razão molar água/glicerol de alimentação também influencia significativamente a produção de hidrogênio no equilíbrio. Considerando o princípio de Le Chatelier, é esperado que para maiores razões água/glicerol o equilíbrio desloque-se no sentido de consumo do excesso de água, produzindo então mais hidrogênio. Essa tendência pode ser observada na Figura 2.7, a qual mostra que para uma variação de razão molar entre 3 e 9, quanto maior a razão água/glicerol, maior o rendimento em H₂ (SILVA *et al.*, 2015).

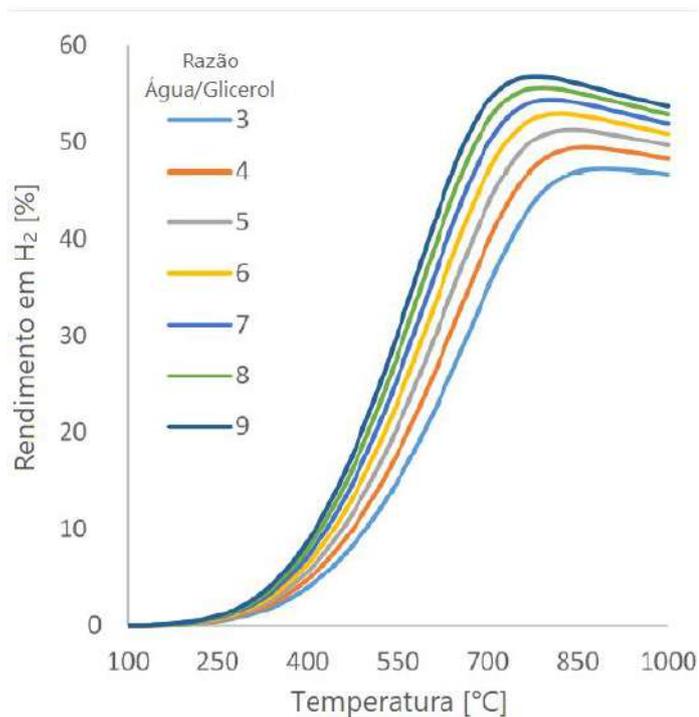


Figura 2.7: Influência da razão molar água/glicerol no rendimento em H₂ (BAGNATO *et al.*, 2017).

A temperatura de operação e a razão molar água/glicerol também influenciam na formação de coque. Adhikari *et al.* (2007a) sugeriram que a formação de carbono pode ser atribuída às reações de desproporcionamento de CO (Eq. 2.6), decomposição de metano (Eq. 2.7) e hidrogenação do CO e CO₂ (Eq. 2.8 e 2.9).



A formação de coque não é desejável no processo de reforma a vapor pois leva a desativação do catalisador. A Figura 2.8 mostra as condições em que a formação de coque é termodinamicamente possível. A uma temperatura de 1000 K, não há formação de coque para qualquer razão água/glicerol. Nas razões molares 6:1 e 9:1, a formação de coque foi termodinamicamente inibida para qualquer temperatura analisada. Aumentando a razão molar de 1:1 até 3:1, a formação de coque cai significativamente (Adhikari *et al.*, 2007a).

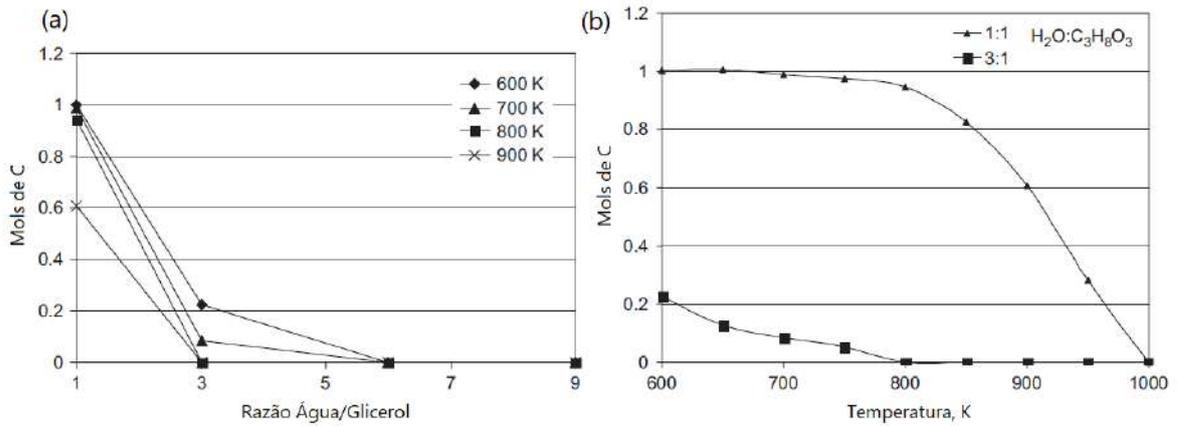
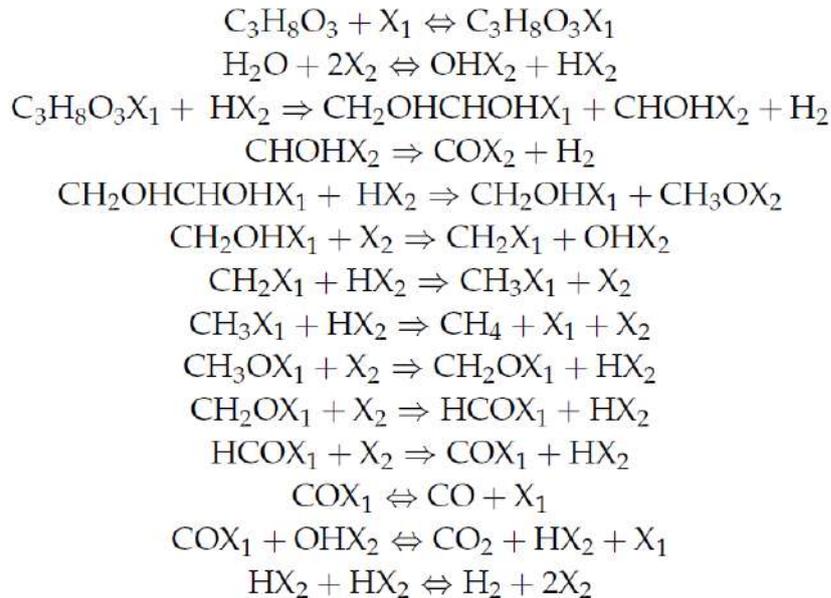


Figura 2.8: Influência da (a) razão água/glicerol e (b) temperatura na formação de coque (ADHIKARI *et al.*, 2007a).

2.3.2 Mecanismos

Cheng *et al.* (2011) propuseram um mecanismo de reação para a reforma a vapor do glicerol na presença de catalisador de níquel suportado em alumina utilizando as expressões cinéticas de Langmuir-Hinshelwood baseadas em adsorção em sítio único ou duplo. O mecanismo é descrito a seguir:



Onde X_1 e X_2 são sítios ativos básicos e ácidos, respectivamente. O glicerol é adsorvido em um sítio catalítico X_1 e água é dissociada e adsorvida em sítios catalíticos X_2 . Posteriormente, o glicerol adsorvido reage com o hidrogênio adsorvido para dissociar em moléculas mais simples para produzir hidrogênio e dióxido de carbono, que é desorvido no final do processo.

Pompeo *et al.* (2010) apresentaram um esquema de reações químicas envolvidas na produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do glicerol, utilizando catalisadores suportados de Pt (Figura 2.9). Analisando a presença de produtos intermediários na fase líquida resultante da reforma do glicerol, foi possível elaborar o esquema das reações.

O primeiro passo envolve uma desidrogenação que leva à formação de 1,3-dihidroxi-2-propanona ou 2,3-dihidroxi-propanal. A partir desse ponto, duas vias de reação podem ocorrer, indicadas na Figura 2.9 como [I] ou [II]. O caminho [I] indica que, devido à etapa de desidratação do 1,3-dihidroxi-2-propanona juntamente com uma hidrogenação, obtém-se o 1-hidroxi-2-propanona (acetol), que por uma desidrogenação posterior leva a formação do 2-oxopropanal. Os passos seguintes envolvem a quebra das ligações C-C. Reações de desidrogenação e hidratação do etanal podem levar a obtenção do ácido acético e finalmente obter o H₂, CO, CO₂ e CH₄ pela quebra das ligações C-C. O caminho [II] não envolve reações de desidratação, mas envolve principalmente quebra das ligações C-C e desidrogenação, produzindo H₂ e CO. De acordo com os resultados obtidos, o menor teor do intermediário 2,3-dihidroxi-propanal nos produtos da reação pode indicar uma maior taxa relativa da reação pelo caminho [II]. Assim, a baixa produção de CO₂ e CH₄ poderia ser atribuída à menor contribuição do caminho [I].

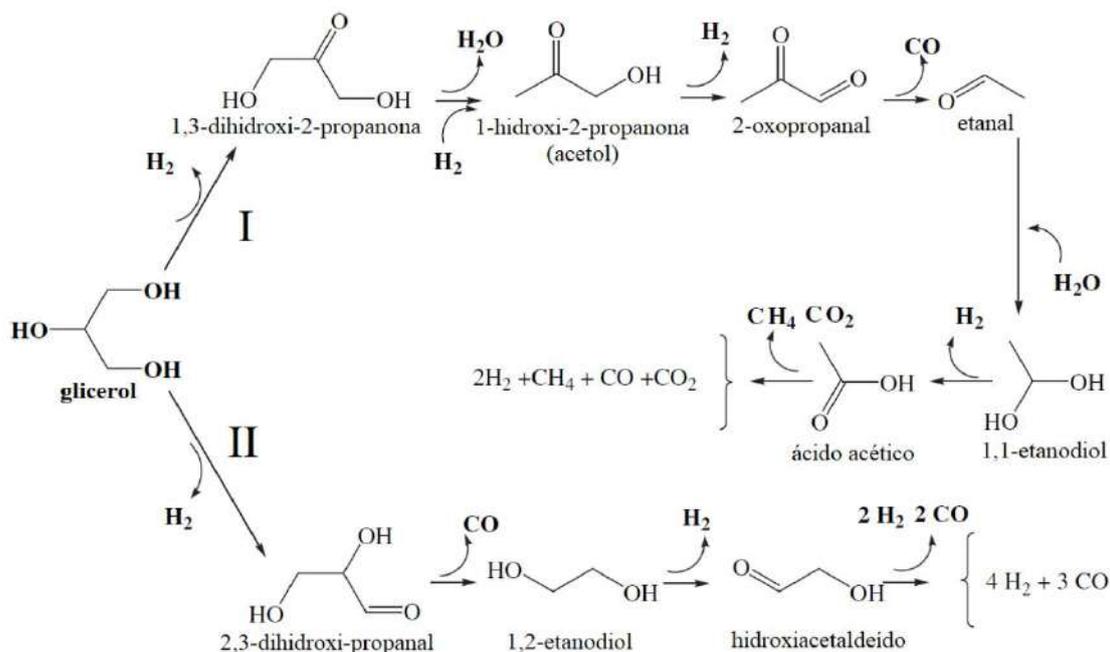


Figura 2.9: Reações químicas para produção de H₂ por reforma a vapor do glicerol (POMPEO *et al.*, 2010).

Na reforma a vapor do glicerol podem ocorrer sucessivas etapas de desidratação, levando a subprodutos líquidos. A desidratação do glicerol demonstrou produzir primeiro acetol e acroleína, como mostrado na Figura 2.10. Este mecanismo foi observado em uma grande variedade de catalisadores, incluindo catalisadores suportados ácidos e básicos e zeólitas (CORMA *et al.*, 2008).

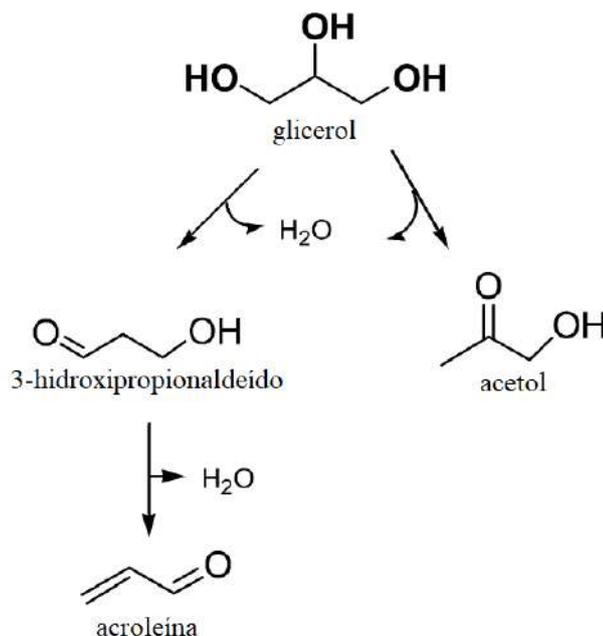


Figura 2.10: Subprodutos líquidos primários da reforma do glicerol (CORMA *et al.*, 2008).

A desidratação do glicerol ocorre através de dois caminhos distintos e independentes. Um levando a acroleína, a partir do 3-hidroxiacetaldeído, um produto muito instável, e o outro formando acetol. O primeiro caminho ocorre a partir da remoção da função central de álcool na molécula de glicerol, enquanto que o segundo ocorre a partir da remoção de um dos dois grupos terminais de álcool (CORMA *et al.*, 2008).

A Figura 2.11 mostra os subprodutos líquidos secundários da reforma a vapor do glicerol, formados a partir da conversão do acetol. Acetona pode ser obtida a partir da hidroxidação do acetol, ocorrendo através de um intermediário, o propano-1,2-diol, o qual não é observado como produto, ou ocorrendo diretamente em uma reação combinada com H₂ ou doador de hidrogênio de forma semelhante ao craqueamento catalítico. Coque, olefinas e suas espécies de acetol podem ser espécies doadoras de hidrogênio. A formação de ácido pode ser explicada pela isomerização do acetol, formando ácido propanoico (CORMA *et al.*, 2008).

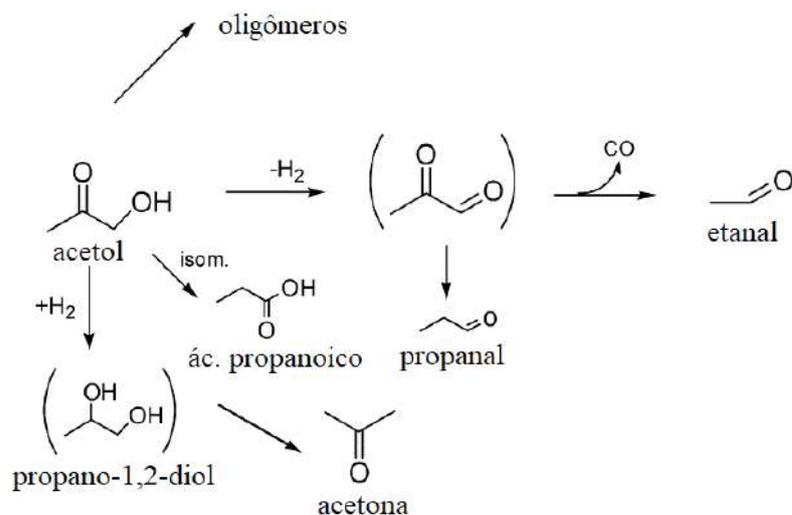


Figura 2.11: Subprodutos líquidos secundários da reforma do glicerol (CORMA *et al.*, 2008).

2.3.3 Catalisadores à base de níquel

Os catalisadores heterogêneos mais estudados para reforma a vapor do glicerol são os catalisadores à base de níquel, platina, cobalto e rutênio. A grande vantagem dos catalisadores de níquel comparados a catalisadores à base de metais nobres é o baixo custo (SILVA *et al.*, 2015).

O uso de diferentes suportes em catalisadores à base de níquel resulta em performances catalíticas muito diferentes. Adhikari *et al.* (2008) compararam a performance de catalisadores de níquel em diferentes suportes: MgO, CeO₂ e TiO₂. A uma temperatura de 600 °C e razão água/glicerol 9:1, foi observada a seguinte ordem para a seletividade de hidrogênio: CeO₂ (70%) > MgO (40%) > TiO₂ (15%). Além disso, o catalisador com suporte de céria apresentou a menor deposição de coque. Foi sugerido que a céria estabelece uma maior interação com a fase ativa de níquel, o que leva a uma maior dispersão do metal e maior área específica disponível. Pant *et al.* (2011) observaram que a presença de céria afeta a redução das espécies de Ni²⁺, aumentando a atividade catalítica. Também foi sugerido que os dois estados de oxidação (+4/+3) que a céria apresenta acarreta em um desprendimento de oxigênio que reage com o carbono depositado durante a reação, reduzindo assim a formação de coque.

Manfro *et al.* (2012) estudaram catalisadores de Ni suportado em Al₂O₃, CeO₂ e ZrO₂ para a reforma a vapor do glicerol a 500 °C, com uma solução 10% em volume de glicerol. Todos os catalisadores apresentaram conversão próxima a 100%. A seletividade de hidrogênio mostrou a seguinte tendência: ZrO₂ > Al₂O₃ ≈ CeO₂. O catalisador suportado em CeO₂ mostrou

baixa atividade para a reação de shift, com a maior seletividade de CO, e todos os catalisadores apresentaram baixa formação de CH₄. A formação de coque foi maior no catalisador suportado em Al₂O₃, mas não foi observada desativação em 8 horas de reação.

Sánchez *et al.* (2010) e Adhikari *et al.* (2007b) analisaram a performance do catalisador Ni/Al₂O₃ para a reforma a vapor do glicerol. O primeiro grupo obteve uma conversão de 96,8% após 4 horas de reação a 600 °C, aumentando para 99,4% a 700 °C, e obteve uma seletividade de hidrogênio de 99,7% a 650 °C. O grupo também observou desativação do catalisador após 8 horas de reação, a 600 °C e 650 °C. Adhikari *et al.* (2007b) obtiveram uma conversão de aproximadamente 80% e seletividade de hidrogênio de 73-74%, a 900 °C.

Adhikari *et al.* (2007b) estudaram o efeito do teor de níquel em catalisadores Ni/Al₂O₃ sobre a conversão e seletividade em hidrogênio. A uma temperatura de 900 °C, com 1,5% em massa de níquel, a conversão de glicerol foi de 75%, com o aumento do teor do níquel para 2,5%, a conversão aumentou para 81% e, com teor de 3,5%, a conversão aumentou para 94%. Apesar da conversão do glicerol aumentar de acordo com o teor de níquel, a seletividade de hidrogênio manteve-se praticamente estável em torno de 70%.

A desativação dos catalisadores é altamente dependente, entre outras coisas, da natureza do suporte. Muitos autores verificaram a formação de depósitos de carbono em catalisadores Ni/Al₂O₃, o que leva a uma desativação relativamente rápida. Normalmente, a formação de depósitos de coque está associada a reações de desidratação, craqueamento e polimerização que ocorrem nos sítios ácidos da alumina (SILVA *et al.*, 2015).

A α -Al₂O₃ é um suporte adequado devido a sua estabilidade química e física, bem como sua alta resistência mecânica. Entretanto, a fraca interação com os precursores das espécies ativas resulta em uma baixa tolerância à sinterização (POMPEO *et al.*, 2005).

Em muitos estudos relatados na literatura, promotores têm sido usados em catalisadores à base de níquel a fim de melhorar seu desempenho na reforma a vapor do glicerol. Como mencionado anteriormente, a céria apresenta boas características para a reforma a vapor, sendo usada, por esse motivo, por muitos autores como promotor (SILVA *et al.*, 2015).

Iriondo *et al.* (2010) estudaram a reforma a vapor de glicerol utilizando catalisadores de Ni, com 13% em massa, suportado em alumina, céria e alumina promovida com 5%, 10% e 20% de céria. Os testes catalíticos foram realizados durante 8 horas utilizando uma solução de glicerol a 10%, pressão de 4 atm e temperaturas de 500 °C e 600 °C. A 500 °C, o catalisador

de Ni suportado em céria apresentou quase 100% de conversão nas primeiras horas de reação, no entanto a conversão decaiu rapidamente, chegando a 25,5% após 8 horas de reação, sugerindo desativação do catalisador. O aumento da temperatura para 600 °C não aumentou a conversão do glicerol. O catalisador de Ni suportado em alumina apresentou maior atividade que o catalisador suportado em céria, obtendo conversão total do glicerol a 500 °C e 600 °C. Os catalisadores de Ni suportado em alumina promovida com céria apresentaram conversão total do glicerol a 500 °C e 600°C, no entanto a produção de H₂ mostrou-se dependente da quantidade de céria adicionada, já que o aumento do teor de céria promove uma redução dos produtos gasosos e um aumento de compostos oxigenados na fase líquida.

Iriondo *et al.* (2008) observaram que a adição de um promotor de zircônia à alumina não apenas melhora a performance em relação ao catalisador sem promotor como também apresenta melhor performance na reforma a vapor que o catalisador promovido por céria.

Kousi *et al.* (2016) investigaram os efeitos da adição de B₂O₃ e La₂O₃ em catalisadores Ni/Al₂O₃ e observaram um incremento na seletividade de hidrogênio na presença de La₂O₃, enquanto que adicionando B₂O₃ os autores notaram um resultado inverso, mais pronunciado a baixas temperaturas.

Wang *et al.* (2001) estudaram um catalisador com porcentagem em massa de 24,1% de NiO, 26,1% de MgO e 49,8% de Al₂O₃. A 650 °C, o catalisador exibiu uma seletividade de hidrogênio de 78,5% e conversão do glicerol de 88%. Dieuzeide *et al.* (2016) investigaram a influência da presença de Mg em catalisadores Ni/MgO-Al₂O₃, variando a porcentagem em massa de 0% a 10% de Mg. A 500 °C, eles observaram o melhor resultado em termos de baixa formação de carbono usando o catalisador com 3% de Mg, provavelmente porque favorece uma melhor dispersão de Ni.

Outros promotores básicos, como o cálcio, também foram relatados a fim de melhorar o desempenho da reforma a vapor do glicerol. Seung-hoon *et al.* (2014) analisaram o efeito da adição de cálcio a catalisadores Ni/Al₂O₃ e observaram uma diminuição na formação de coque de 0,3561 g/g_{cat} para 0,1484 g/g_{cat} em 24 horas de reação a 600 °C, obtendo uma conversão de 84% e seletividade de hidrogênio de 63,09%.

Seung-hoon *et al.* (2014) adicionaram metais alcalinos (K, Ca, Sr) como promotores em catalisadores Ni/Al₂O₃. Uma formação de coque muito baixa foi obtida usando Ni/SrO-Al₂O₃, provavelmente como consequência do aumento da basicidade do catalisador.

A adição de promotores básicos ao suporte de alumina aumenta a estabilidade do níquel contra a sinterização, uma vez que diminui o grau de interação da fase ativa de níquel com o suporte de alumina, reduzindo a acidez do suporte e aumentando sua resistência à formação de carbono (SILVA *et al.*, 2015).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparo dos catalisadores

Foram preparados 3 catalisadores com 20% em massa de NiO, variando o suporte empregado para fins comparativos. Os suportes utilizados foram α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃ preparada por calcinação da boemita e CaO – Al₂O₃, sintetizado para conter uma proporção de 14% de CaO e 86% de γ -Al₂O₃, preparado por impregnação úmida.

A Tabela 3.1 mostra a composição teórica dos catalisadores estudados.

Tabela 3.1: Composição teórica dos catalisadores (% em massa).

	NiO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)
Ni/ α -Al ₂ O ₃	20	80	-
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	20	80	-
Ni/CaO-Al ₂ O ₃	20	68,8	11,2

O suporte γ -Al₂O₃ foi preparado por calcinação da boemita a 500 °C por 3 horas, empregando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de ar numa vazão de 60 mL/min.

Para o suporte CaO – Al₂O₃, pesou-se 1,77g de nitrato de cálcio tetrahidratado (Vetec) e 2,58g de γ -Al₂O₃, que foram solubilizados em 200 mL de água destilada e homogeneizados sob rotação constante de 200 rpm por 2 horas. Em seguida a solução foi levada à evaporação em rotaevaporador à temperatura de 80 °C, sob vácuo e com rotação de 200 rpm. Após a evaporação completa da água, o suporte foi seco em estufa a 100 °C durante 24 horas e calcinado a 500 °C por 3 horas, com taxa de 10 °C/min e sob fluxo de ar (60 mL/min).

Após a preparação dos suportes, os catalisadores de níquel foram preparados pela técnica de impregnação úmida, utilizando como precursor o nitrato de níquel hexahidratado (Vetec). Para a impregnação, foram pesadas quantidades de nitrato de níquel de modo a obter o teor desejado de 20% em massa de NiO após a calcinação. As quantidades pesadas foram solubilizadas em 200 mL de água destilada e as soluções resultantes misturadas aos suportes e homogeneizadas sob rotação de 200 rpm por 2 horas. Após a homogeneização o excesso de água foi removido por evaporação em rotaevaporador a 80 °C, sob vácuo e com rotação de 200 rpm. Os catalisadores foram então secos em estufa a 100 °C durante 24 horas e calcinados a 500 °C por 3 horas, com taxa de 10 °C/min e sob fluxo de ar (60 mL/min).

Foi também utilizado um catalisador comercial, denominado Ni/CaO-Al₂O₃com, de reforma a vapor de gás natural, que se encontrava na forma de pellets. Os pellets foram macerados e separados por peneiramento, de modo a obter um diâmetro médio de aproximadamente 0,106 mm.

3.2 Caracterização dos catalisadores

As análises texturais foram realizadas no Laboratório de Tecnologias Verdes – GreenTec/EQ/UFRJ. As demais análises e testes catalíticos foram realizados no Laboratório de Tecnologias do Hidrogênio – LabTech/EQ/UFRJ.

3.2.1 Composição química

As composições químicas foram determinadas através da análise de fluorescência de raios X (FRX). Foi utilizado um espectrômetro da marca Rigaku, modelo Primini.

Para a realização das análises, amostras do suporte CaO – Al₂O₃ e dos catalisadores calcinados foram colocadas em porta amostra e cobertas com filme fino de polipropileno.

3.2.2 Análise textural

As propriedades texturais dos catalisadores foram determinadas por fisissorção de N₂, em um equipamento TriStar 3000. As áreas específicas dos catalisadores foram determinadas pelo método Branauer-Emmet-Teller (BET) e o volume específico dos poros pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

As amostras foram previamente secas a 300 °C e sob vácuo, em seguida, a análise foi iniciada a -196 °C, obtendo as isotermas de adsorção e dessorção em diferentes pressões relativas de N₂.

3.2.3 Difração de raios X (DRX)

Com a finalidade de determinar a estrutura cristalina das amostras, foi utilizada a técnica de difração de raios X. A análise foi feita em um difratômetro da marca Rigaku, modelo Miniflex II, com radiação de Cu k_α (30 kV e 15 mA), com intervalo de análise de 5° ≤ 2θ ≤ 90° e passo de 0,05°/s, utilizando tempo de contagem de 1 segundo por passo. A identificação das estruturas cristalinas foi realizada com base nos dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

O tamanho médio de cristalito de níquel dos catalisadores reduzidos e após os testes catalíticos foi obtido através dos respectivos difratogramas, pela equação de Scherrer (Eq. 3.1).

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Onde:

D_{hkl} – Tamanho médio do cristalito;

k – Constante que depende da forma das partículas (para esfera, $k = 0,94$);

λ – Comprimento de onda da fonte de raios X (para Cu k_{α} , $\lambda = 1,5488 \text{ \AA}$);

β – Largura do pico à meia altura, em radianos;

θ – Ângulo de difração.

A dispersão da fase ativa dos catalisadores foi estimada de acordo com Anderson (1975) (Eq. 3.2).

$$D = \frac{6V_m}{D_{hkl}A_m} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Onde:

D – Dispersão;

V_m – Volume atômico do Ni ($0,0109 \text{ nm}^3$);

D_{hkl} – Tamanho médio do cristalito, em nm;

A_m – Área superficial de um átomo de Ni ($0,0649 \text{ nm}^2$).

3.2.4 Redução à temperatura programada (TPR)

A análise dos perfis de redução dos catalisadores foi realizada em unidade acoplada a um detector de condutividade térmica (TCD).

As amostras foram pesadas de forma a ter 10 mg de fase ativa, correspondente a 50 mg de catalisador. Primeiramente, as amostras foram pré-tratadas, para remoção da umidade, sendo aquecidas a temperatura de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos, com uma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, sob fluxo de argônio ($30 \text{ mL}/\text{min}$). Após resfriadas a temperatura ambiente, as amostras foram aquecidas até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, com uma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, sob fluxo de $1,8\% \text{ H}_2/\text{Ar}$ ($30 \text{ mL}/\text{min}$) e o hidrogênio consumido foi monitorado.

A partir da reação de redução do óxido de níquel (Eq. 3.3), foi possível calcular o consumo teórico de H₂ para a redução total do NiO e, pela integração dos picos de consumo de H₂ no Origin®, pôde-se calcular o consumo obtido experimentalmente. Assim, foi estimado o grau de redução dos catalisadores.



Pela observação dos perfis de consumo de H₂, foi fixada a temperatura de redução para os testes catalíticos de todos os catalisadores.

3.2.5 Dessorção à temperatura programada de NH₃ (TPD-NH₃)

A fim de avaliar a acidez total dos catalisadores, foi utilizada a análise de dessorção à temperatura programada de amônia. Os gases foram analisados por um espectrômetro de massas da marca Pfeiffer, modelo QMG-220, sendo utilizada a razão m/z=15 para a quantificação da amônia.

Primeiramente, as amostras foram reduzidas *in situ* sob fluxo de uma mistura 1,8% H₂/Ar (30 mL/min) até a temperatura de redução fixada através do TPR (800 °C) por 30 minutos, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Em seguida, após o resfriamento das amostras a temperatura ambiente, realizou-se a adsorção de amônia à 70 °C por 30 minutos, sob fluxo de uma mistura 4% NH₃/He, com vazão de 30 mL/min. Após esse período, para remoção da amônia fisissorvida, realizou-se uma purga com hélio por 60 minutos com uma vazão de 30 mL/min. A dessorção da amônia quimissorvida foi realizada por aquecimento até 800 °C, com uma taxa de 20 °C/min.

A partir da integração dos picos de dessorção da amônia no Origin®, pôde-se estimar a quantidade de amônia quimissorvida no catalisador, o que está relacionado à acidez.

3.2.6 Análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA)

Para a quantificação do coque formado durante a reação, foram realizadas análises termogravimétricas e análises térmicas diferenciais em um equipamento da marca TA, modelo SDT Q600.

No próprio equipamento, foram pesadas massas entre 3 mg e 10 mg das amostras dos catalisadores após as reações. Após a pesagem, as amostras foram aquecidas no forno do equipamento até uma temperatura de 1000 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de ar sintético com vazão de 50 mL/min.

Os picos de perda de massa na curva do TG associados aos picos exotérmicos no DTA foram atribuídos à queima do coque. Dessa forma, foi possível quantificar o coque formado.

3.2.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os aspectos morfológicos dos catalisadores antes e após os testes catalíticos foram observados por microscopia eletrônica de varredura, para fins comparativos. Foi utilizado um microscópio da marca Hitachi, modelo TM-3030Plus.

3.3 Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em reator de leito fixo de quartzo e a alimentação foi feita através de uma bomba Eldex, modelo 1 SM.

Antes do início das reações, os catalisadores foram misturados com carbetto de silício em uma proporção 1:5 (catalisador/carbetto), equivalente a 150 mg de catalisador e 750 mg de carbetto, e reduzidos *in situ* utilizando uma mistura redutora de H₂/N₂, com uma vazão de H₂ igual a 30 mL/min e vazão de N₂ igual a 60 mL/min, sendo aquecidos a temperatura de 800 °C por 30 minutos, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

As reações de reforma a vapor do glicerol foram realizadas à pressão atmosférica, temperatura de 500 °C e *Gas Hourly Space Velocity* (GHSV) de 200000 h⁻¹. A alimentação consistia em uma solução 20% em volume de glicerolPA (Vetec), equivalente a uma razão molar água/glicerol igual a 15, a uma vazão de 0,106 mL/min. O vaporizador, as válvulas e a linha por onde passava o reagente vaporizado foram mantidos aquecidos a uma temperatura de 225 °C, a fim de evitar a condensação. Foi utilizado Hélio como gás de arraste, a uma vazão de 51 mL/min. Os parâmetros utilizados nas reações foram determinados pelo teste difusional realizado por Menezes (2017).

Um esquema simplificado da unidade de realização dos testes catalíticos é apresentado na Figura 3.1.

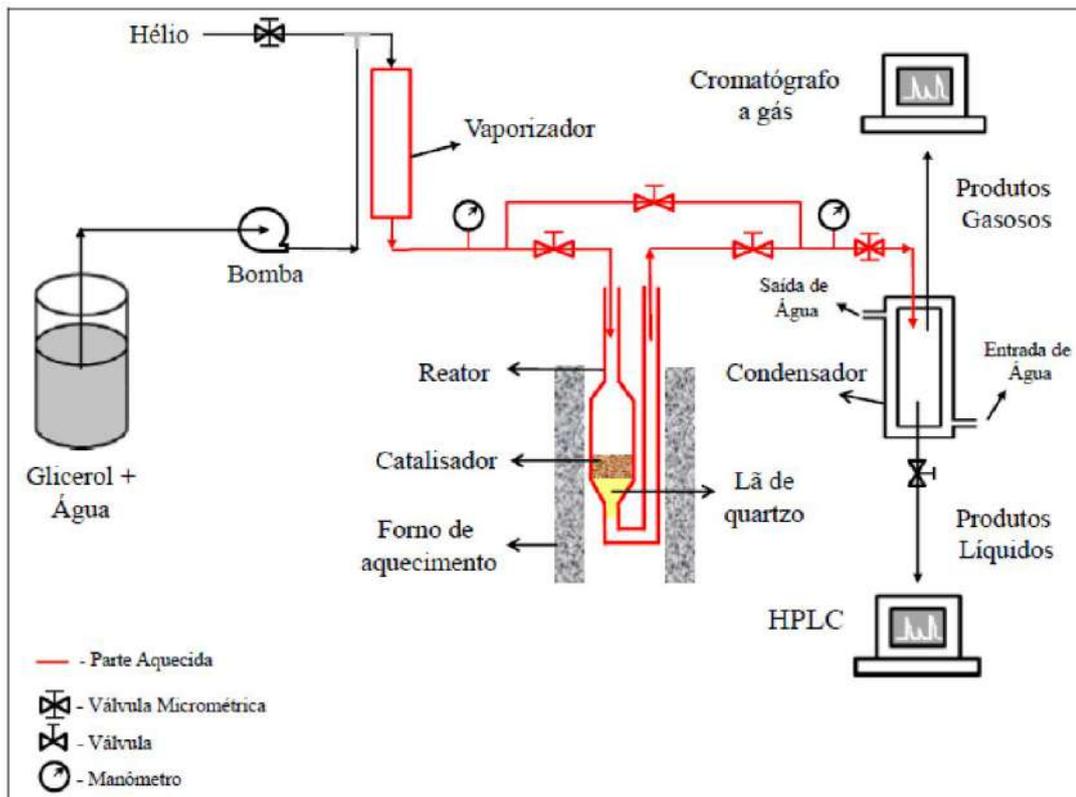


Figura 3.1: Esquema da unidade de reação (MANFRO, 2013).

3.4 Análise dos produtos da reação

A saída do reator era conectada a um condensador de vidro, no qual circulava água a aproximadamente 3 °C, a fim de promover a condensação dos produtos líquidos e do glicerol não convertido.

A fração líquida era coletada de hora em hora, durante as 8 primeiras horas e, no segundo dia, a partir da 24^a hora, até completar 30 horas de reação. As amostras líquidas eram então analisadas por cromatografia líquida de alta performance (HPLC). A fração não condensada era injetada em cromatógrafo a gás de hora em hora durante as 30 horas de reação. A vazão de gás também era medida para cálculos posteriores.

3.4.1 Cromatografia gasosa (CG)

A fase gasosa foi analisada em tempo real por cromatografia gasosa com um cromatógrafo Shimadzu, modelo GC-2014, equipado com uma coluna Carboxen 1010 e detector de condutividade térmica (TCD). A identificação de H₂, CO, CO₂ e CH₄ foi realizada pela coluna Carboxen 1010, através do TCD.

Foi utilizado hélio como gás de arraste da coluna, com uma vazão total de 25 mL/min e vazão na coluna de 2,78 mL/min. A temperatura dos injetores foi mantida em 120 °C e dos detectores em 250 °C, enquanto que a coluna era mantida a 40 °C por 20 minutos e aquecida até 120 °C com uma taxa de 10 °C/min, mantendo-se nessa temperatura por 10 minutos.

A Tabela 3.2 mostra o tempo de retenção dos gases na coluna Carboxen 1010.

Tabela 3.2: Tempo de retenção dos gases.

Gás	Tempo de retenção (min)
H ₂	1,75
CO	3,36
CO ₂	15,47
CH ₄	6,30

A quantificação da fração molar dos gases foi feita através da integração dos picos no TCD e correção por fatores de cada gás determinados em trabalhos anteriores. A fração molar então foi obtida pela razão entre a área corrigida de cada gás e a soma das áreas corrigidas de todos os gases. Na Tabela 3.3 são apresentados os fatores de correção utilizados para cada gás.

Tabela 3.3: Fator de correção dos gases.

Gás	Fator de correção
H ₂	0,9
CO	42
CO ₂	48
CH ₄	35,7

3.4.2 Cromatografia líquida (HPLC)

Os produtos líquidos e o glicerol não convertido foram analisados por cromatografia líquida de alta performance. Em trabalhos anteriores, curvas de calibração de cada composto foram construídas pela análise de soluções com concentração conhecida e os tempos de retenção foram determinados.

Na cromatografia líquida foi utilizado um equipamento da marca Shimadzu, modelo Prominence. O sistema é composto por desgaseificador DGU-20^a, bomba de pistão duplo LC-20AT, controladora CBM-20AT, forno CTO-20^a, detector de índice de refração RID-10^a e

detector de ultravioleta e visível (UV/VIS) SPD-20AV. A coluna utilizada foi da Bio-Rad, modelo Aminex HPX-87H (300 x 7,8 mm).

Na fase líquida foram identificados e quantificados glicerol, acroleína, acetol e ácido propanoico. O glicerol e o acetol foram analisados pelo detector RID e a acroleína e o ácido propanoico pelo detector UV/VIS. As condições de operação utilizadas no HPLC são apresentadas na Tabela 3.4 e os tempos de retenção dos compostos na Tabela 3.5.

Tabela 3.4: Condições de operação do HPLC.

Variável	Valor
Fase móvel	0,01M H ₂ SO ₄
Vazão	0,6 mL/min
Temperatura da coluna e detectores	30 °C
Comprimento de onda UV/VIS	210 nm
Volume de injeção	20 µL

Tabela 3.5: Tempos de retenção no HPLC.

Compostos	Detector	Tempo de retenção (min)
Glicerol	RID	13,5
Acroleína	UV/Vis	27,5
Acetol	RID	17,5
Ácido propanoico	UV/Vis	17,5

3.4.3 Desempenho catalítico

O desempenho catalítico nas reações foi avaliado por parâmetros como conversão, seletividade, rendimento e taxa de formação de H₂, descritos pelas equações seguintes.

1. Conversão global

$$X_a(\%) = \frac{N_{\text{glicerol}}^{\text{entrada}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{h}} \right) - N_{\text{glicerol}}^{\text{saída}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{h}} \right)}{N_{\text{glicerol}}^{\text{entrada}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{h}} \right)} \times 100 \quad (\text{Eq. 3.4})$$

2. Conversão a gás

$$X_g(\%) = \frac{\text{mols de carbono nos produtos gasosos}}{\text{mols de carbono na entrada}} \times 100 \quad (\text{Eq. 3.5})$$

3. Seletividade em H₂

$$S_{H_2}(\%) = \frac{\text{mols de H}_2 \text{ produzidos}}{\text{mols de carbono nos produtos gasosos}} \times \frac{1}{RR} \times 100 \quad (\text{Eq. 3.6})$$

Onde:

RR – Razão entre H₂/CO₂ na reforma a vapor do glicerol (7/3)

4. Seletividade em CO, CO₂ e CH₄

$$S_i(\%) = \frac{\text{átomos de carbono da espécie } i}{\text{átomos de carbono nos produtos gasosos}} \times 100 \quad (\text{Eq. 3.7})$$

Onde:

i – CO, CO₂ ou CH₄

5. Rendimento em H₂

$$Y_{H_2}(\%) = \frac{N_{H_2}^{\text{saída}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{h}} \right)}{7N_{\text{glicerol}}^{\text{entrada}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{h}} \right)} \times 100 \quad (\text{Eq. 3.8})$$

6. Rendimento em acroleína, acetol e ácido propanoico

$$Y_j(\%) = \frac{N_j^{\text{saída}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{h}} \right)}{N_{\text{glicerol}}^{\text{entrada}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{h}} \right)} \times 100 \quad (\text{Eq. 3.9})$$

Onde:

j – Acroleína, acetol ou ácido propanoico

7. Taxa de geração de H₂

$$\text{Taxa de H}_2 \left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{gcat.min}} \right) = \frac{N_{H_2}^{\text{saída}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{min}} \right)}{m \text{ catalisador (g)}} \times 10^6 \quad (\text{Eq. 3.10})$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Fluorescência de raios X

A composição química dos catalisadores preparados e do catalisador comercial é apresentada na Tabela 4.1. As composições obtidas experimentalmente pela técnica de fluorescência de raios X são similares às composições teóricas calculadas, sendo o Ni/ α -Al₂O₃ o catalisador com maior discrepância. Tais diferenças podem ser explicadas por erros experimentais ou erro de leitura do equipamento. O catalisador comercial apresentou em sua composição, além de NiO, Al₂O₃ e CaO, pequenas proporções de MgO e K₂O.

Tabela 4.1: Composição química dos catalisadores (% em massa).

Catalisador	NiO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	K ₂ O (%)
Ni/ α -Al ₂ O ₃	27	73	0	0	0
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	21	79	0	0	0
Ni/CaO-Al ₂ O ₃	25	63	12	0	0
Ni/CaO-Al ₂ O ₃ com	15	68	14	1,4	2,1

4.2 Análise textural

As isotermas de adsorção física de nitrogênio nos catalisadores são apresentadas na Figura 4.1. A isoterma do Ni/ α -Al₂O₃ assemelha-se a uma isoterma do Tipo II, para materiais não-porosos, enquanto as demais podem ser classificadas como isoterma Tipo IV, para materiais mesoporosos. Observa-se que em todos os catalisadores ocorre o fenômeno de histerese, caracterizado pela diferença entre as curvas de adsorção e dessorção, comportamento associado à condensação capilar. Os diferentes formatos de histerese encontrados relacionam-se a diferentes formas e distribuições de tamanho de poros.

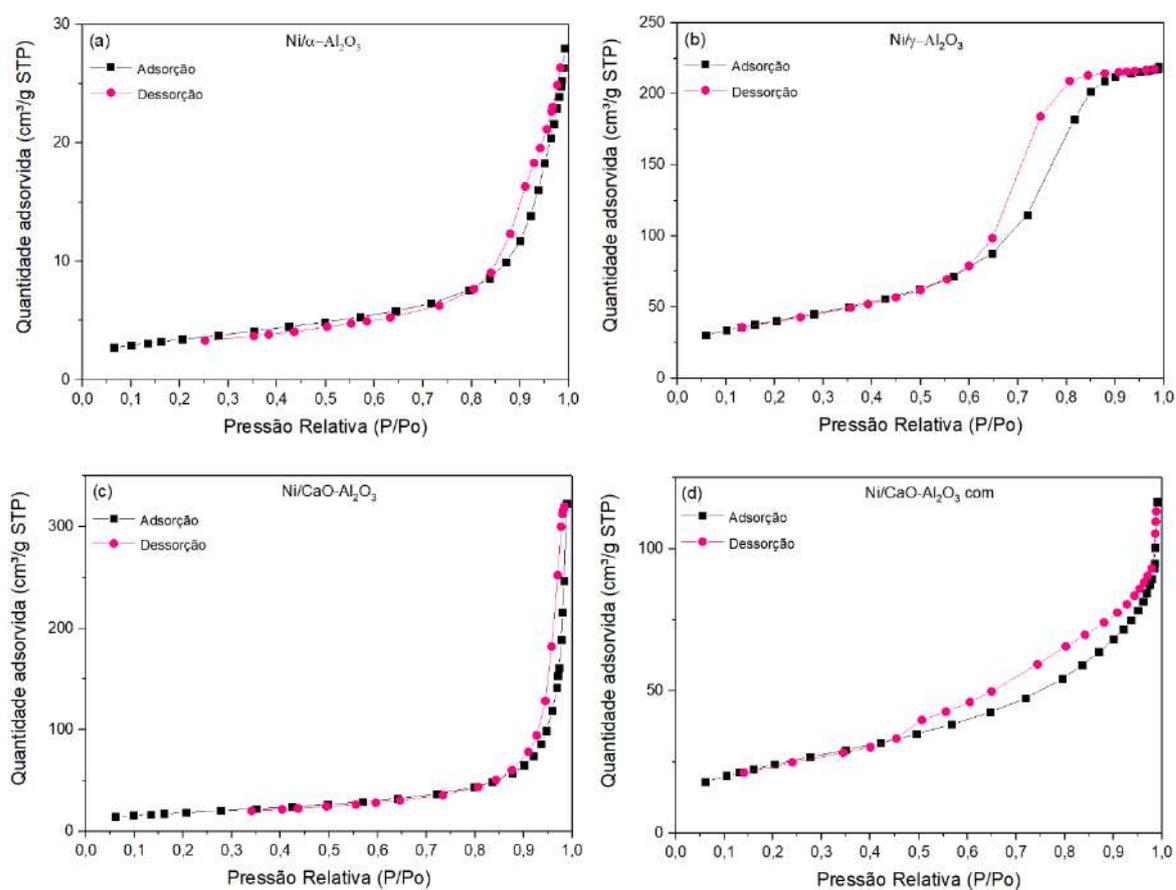


Figura 4.1: Isothermas de adsorção física de nitrogênio nos catalisadores: (a) Ni/ α -Al₂O₃, (b) Ni/ γ -Al₂O₃, (c) Ni/CaO-Al₂O₃, (d) Ni/CaO-Al₂O₃com.

A Tabela 4.2 apresenta os resultados obtidos para área específica, volume e tamanho médio dos poros dos catalisadores. O catalisador Ni/ α -Al₂O₃ apresenta a menor área BET, o que está de acordo com a literatura. Pompeo *et al.* (2005) obtiveram uma área BET de 10 m²/g e tamanho médio do poro de 170 Å para o Ni/ α -Al₂O₃.

Os catalisadores Ni/ α -Al₂O₃ e Ni/ γ -Al₂O₃ apresentam uma grande discrepância entre suas áreas específicas. Esse fato ocorre pela mudança de fase da alumina para os suportes. Lee *et al.* (2015) observaram que a mudança de fase da γ -Al₂O₃ para α -Al₂O₃ provoca uma diminuição da área BET de 200 m²/g para 25 m²/g.

O catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ apresenta maior área BET, o que já era esperado, pois a adição de óxido de cálcio ao suporte de alumina causa uma diminuição da área específica dos catalisadores, conforme estudado por Dias e Assaf (2003).

Tabela 4.2: Área BET, volume e tamanho médio de poros dos catalisadores.

	Área BET (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)	Tamanho médio do poro (Å)
Ni/ α -Al ₂ O ₃	12	0,03	150,9
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	145	0,34	65,4
Ni/CaO-Al ₂ O ₃	65	0,38	167,7
Ni/CaO-Al ₂ O ₃ com	88	0,13	67,5

4.3 Difração de raios X

Os difratogramas dos catalisadores Ni/ α -Al₂O₃ e Ni/ γ -Al₂O₃ são apresentados nas Figuras 4.2 e 4.3. Observa-se que os picos referentes à α -Al₂O₃ (JCPDS 10-0173) e γ -Al₂O₃ (JCPDS 29-0063) se mantêm em todos os estágios analisados, sendo eles o suporte, o catalisador calcinado, o catalisador reduzido e o catalisador após os testes catalíticos.

Nos catalisadores calcinados observa-se o aparecimento de picos referentes ao óxido de níquel nos ângulos 2θ iguais a 37,3°, 43,3°, 63,3°, 75,5° e 79,5° (JCPDS 47-1049). Tal fato confirma o sucesso da calcinação em converter o nitrato de níquel impregnado em óxido de níquel.

Nos catalisadores reduzidos observa-se o desaparecimento dos picos referentes ao óxido de níquel e aparecimento de picos referentes ao níquel metálico nos ângulos 2θ iguais a 44,5°, 51,8° e 76,5° (JCPDS 04-0850) para ambos os catalisadores, Ni/ α -Al₂O₃ e Ni/ γ -Al₂O₃, confirmando a eficiência da redução.

Nos difratogramas dos catalisadores utilizados após a reação, verifica-se a diminuição da intensidade dos picos referentes ao níquel metálico em relação ao catalisador reduzido, o que sugere uma redução da cristalinidade. Não houve reaparecimento dos picos de óxido de níquel, o que demonstra estabilização da fase ativa durante a reação.

No catalisador Ni/ α -Al₂O₃ após a reação, observa-se a formação de um ombro em torno do ângulo 2θ igual a 26°, referente ao carbono, o que caracteriza a formação de coque durante a reação (MONTERO *et al.*, 2015).

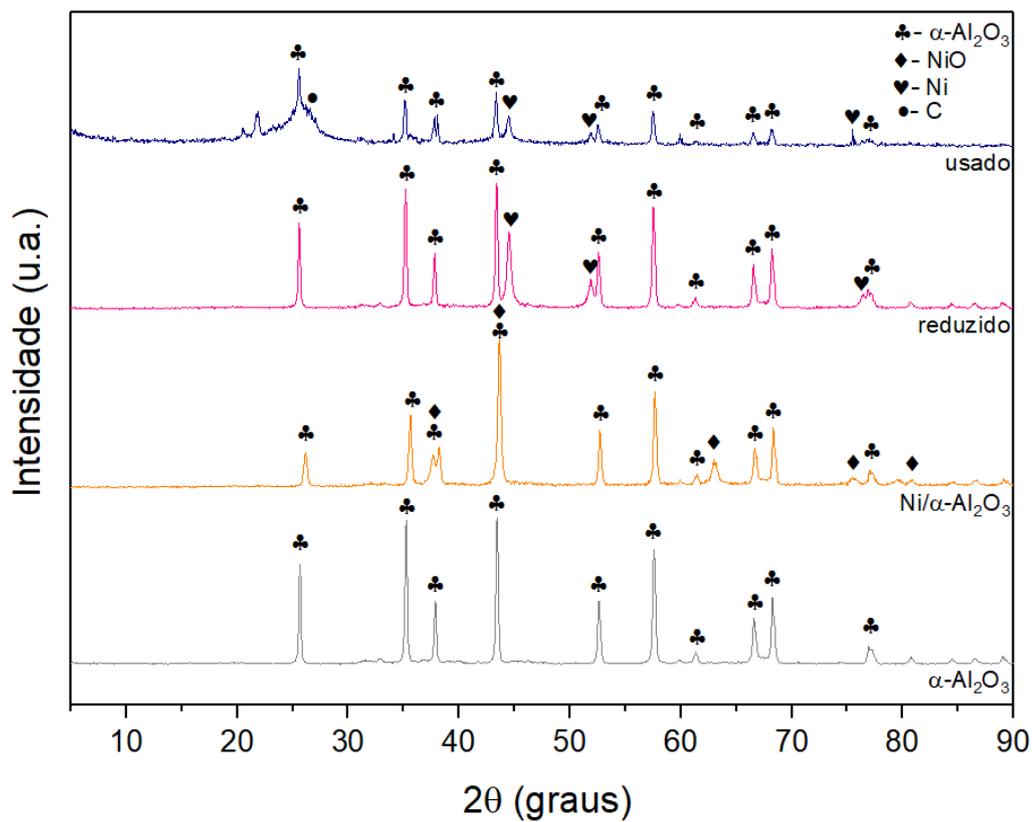


Figura 4.2: Difratomogramas do catalisador Ni/ α - Al_2O_3 .

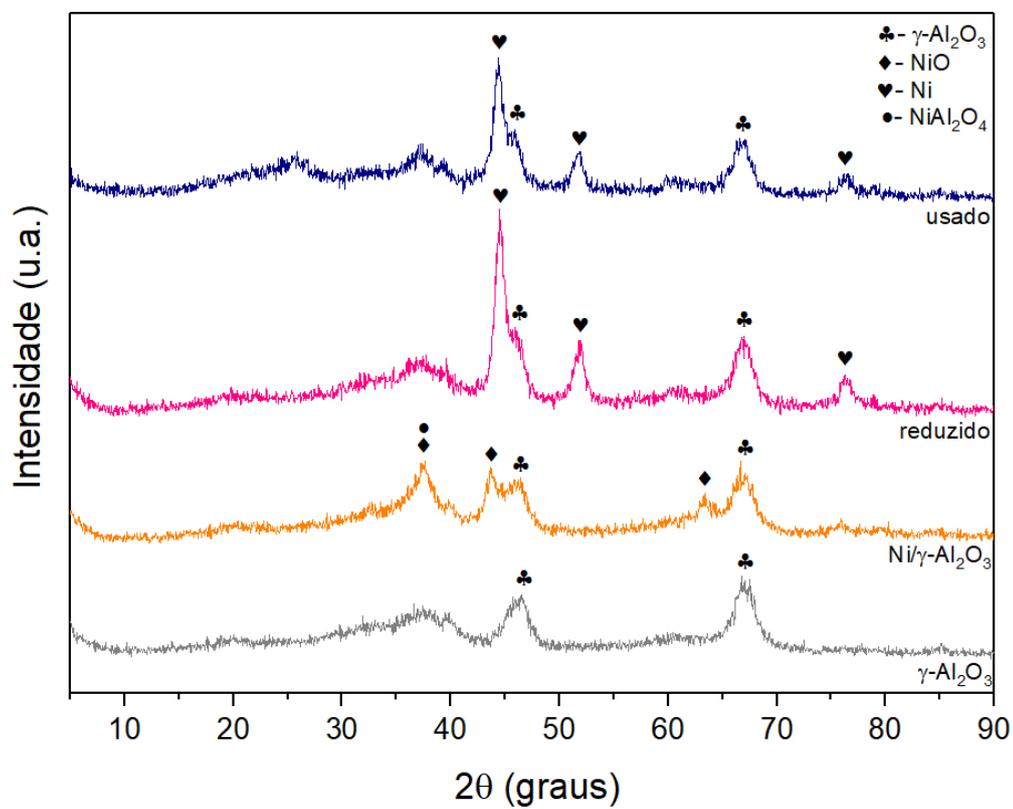


Figura 4.3: Difratomogramas do catalisador Ni/ γ - Al_2O_3 .

Os difratogramas dos catalisadores Ni/CaO-Al₂O₃ e Ni/CaO-Al₂O₃com são apresentados nas Figuras 4.4 e 4.5, respectivamente. Nos difratogramas do catalisador Ni/CaO-Al₂O₃com, os picos sinalizados como Al₂O₃ referem-se a uma mistura de fases de alumina. De forma análoga aos casos anteriores, são observados picos referentes ao óxido de níquel nos catalisadores calcinados nos ângulos 2θ iguais a 37,5°, 43,5°, 62,9° e 75,7° (JCPDS 47-1049). Também se observa os picos referentes ao níquel metálico nos catalisadores reduzidos nos ângulos 2θ iguais a 44,5°, 51,8° e 76,3° (JCPDS 04-0850) em ambos os catalisadores. Além disso, não há reaparecimento dos picos de óxido de níquel após as reações.

No catalisador Ni/CaO-Al₂O₃ observa-se um pico referente ao óxido de cálcio no ângulo 2θ igual a 53,9° (JCPDS 48-1467) no suporte, catalisador calcinado e catalisador reduzido. Já no Ni/CaO-Al₂O₃com observa-se, além de picos de óxido de cálcio, picos referentes ao (CaO)_x(Al₂O₃)₁₁, um óxido misto de cálcio e alumínio, nos ângulos 2θ iguais a 7,8°, 15,8°, 30,3° e 66,8° (JCPDS 41-0358). Também são observados picos referentes ao SiC, nos ângulos 2θ iguais a 35,7° e 60° (JCPDS 29-1131), devido a dificuldade de separação entre o catalisador usado e o carvão de silício utilizado como diluente no reator.

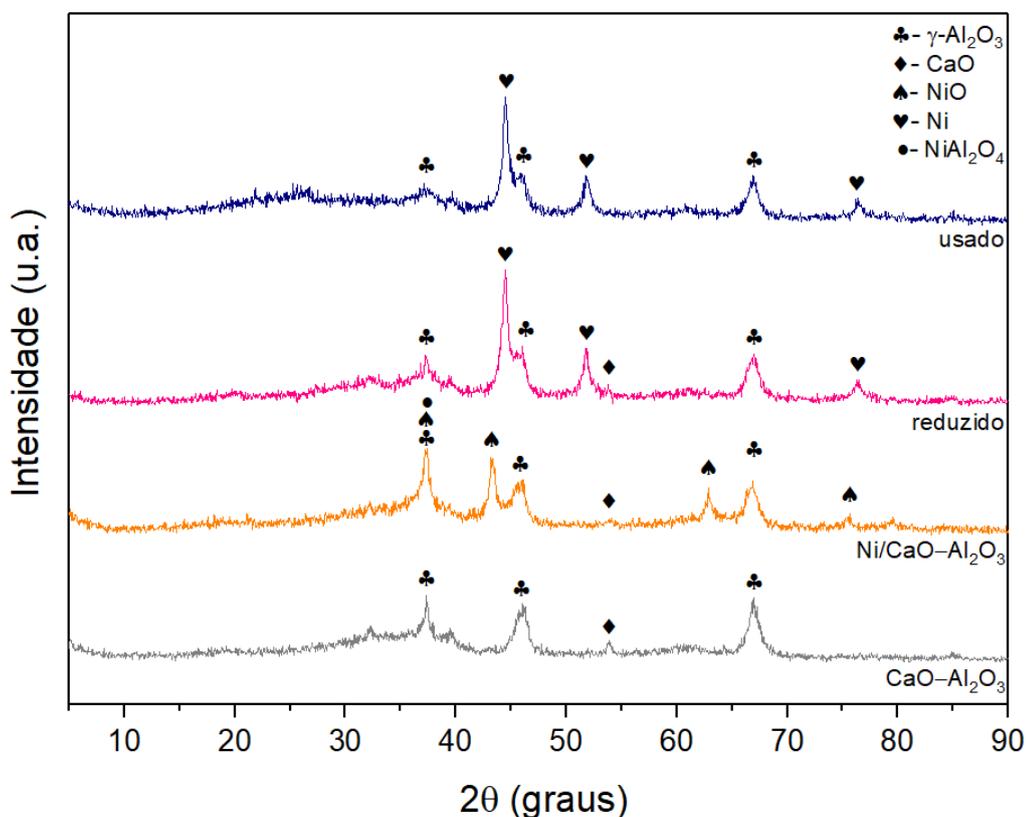


Figura 4.4: Difratogramas do catalisador Ni/CaO-Al₂O₃.

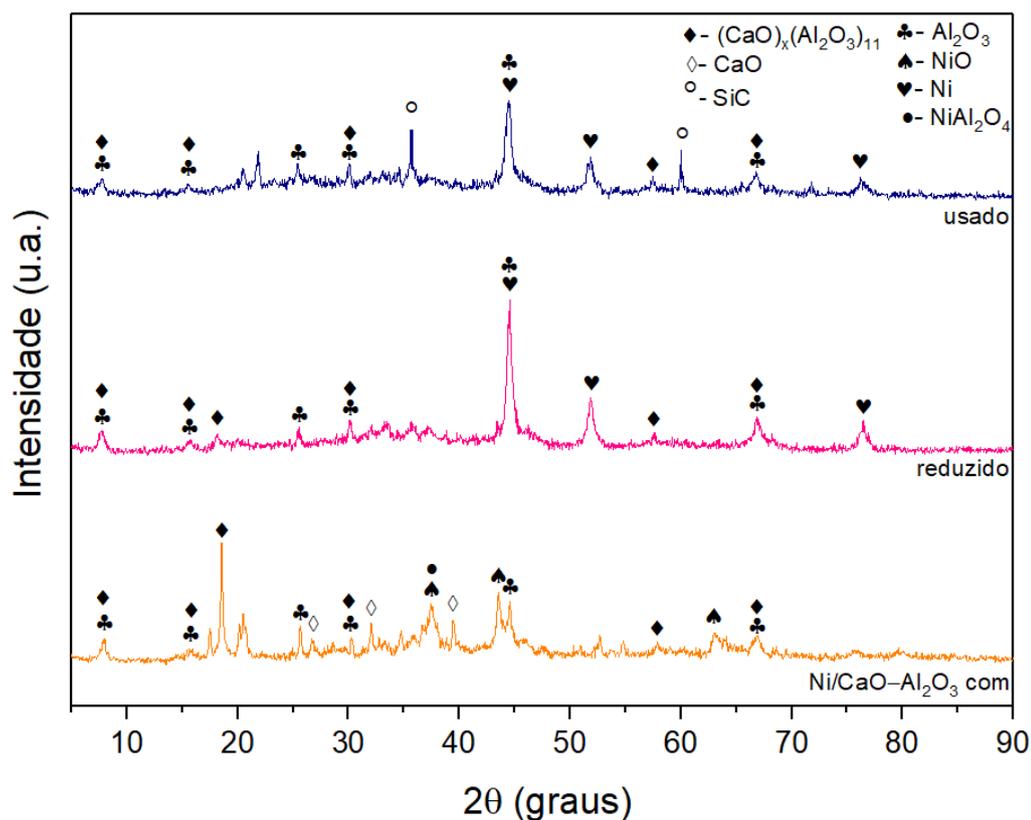


Figura 4.5: Difratogramas do catalisador Ni/CaO-Al₂O₃com.

Os tamanhos de cristalito do níquel, obtidos a partir da difração de raios X, através da equação de Scherrer, e a dispersão do níquel, calculada de acordo com Anderson (1975), são apresentados na Tabela 4.3 para os catalisadores reduzidos e após os testes catalíticos.

Para o cálculo do tamanho de cristalito foi utilizado o pico referente à 2θ igual a $44,5^\circ$, pois é o pico de níquel metálico que sofre menor interferência do suporte de alumina, como visto nos difratogramas dos catalisadores.

Tabela 4.3: Tamanhos de cristalito do níquel e dispersão do níquel para os catalisadores.

Catalisador	Tamanho de cristalito do níquel (nm)	Dispersão do níquel (%)
Ni/ α -Al ₂ O ₃ reduzido	22,9 ± 0,8	4,4
Ni/ α -Al ₂ O ₃ usado	23,3 ± 3,8	4,3
Ni/ γ -Al ₂ O ₃ reduzido	8,4 ± 2,0	12,0
Ni/ γ -Al ₂ O ₃ usado	8,4 ± 0,7	12,0
Ni/CaO-Al ₂ O ₃ reduzido	15,3 ± 1,2	6,6
Ni/CaO-Al ₂ O ₃ usado	16,8 ± 1,5	6,0
Ni/CaO-Al ₂ O ₃ com reduzido	18,2 ± 1,0	5,5
Ni/CaO-Al ₂ O ₃ com usado	16,2 ± 1,1	6,2

A partir dos resultados apresentados, observa-se que o menor tamanho de cristalito e consequente maior dispersão do níquel dentre os catalisadores reduzidos foram obtidos pelo catalisador Ni/ γ -Al₂O₃, com tamanho de cristalito igual a 8,4 nm e dispersão de 12%.

O catalisador Ni/CaO-Al₂O₃ apresentou tamanho de cristalito do níquel igual a 15,3 nm, o que é um aumento significativo se comparado ao catalisador Ni/ γ -Al₂O₃. Isso ocorre devido à diminuição da área específica do catalisador quando adicionado óxido de cálcio ao suporte de γ -Al₂O₃. O catalisador Ni/ α -Al₂O₃ apresentou o maior tamanho de cristalito entre todos os catalisadores (22,9 nm) e, consequentemente, menor dispersão do níquel (4,4%). Isso ocorre devido a menor área específica do suporte de α -Al₂O₃.

O catalisador Ni/CaO-Al₂O₃com apresentou tamanho de cristalito do níquel igual a 18,2 nm e dispersão do níquel igual a 5,5%. No caso desse catalisador, pode haver um erro embutido no cálculo do tamanho de cristalito devido à sobreposição do pico de níquel metálico com a alumina, como pode ser visto em seu difratograma.

Comparando-se os catalisadores reduzidos com os catalisadores usados, observa-se que, dentro da margem de erro, não há aumento do tamanho de cristalito do níquel para nenhum catalisador estudado. Isso demonstra uma grande resistência ao processo de sinterização dos catalisadores.

4.4 Redução à temperatura programada

Os perfis de redução dos catalisadores podem ser observados na Figura 4.6. Os catalisadores Ni/ α -Al₂O₃ e Ni/ γ -Al₂O₃ apresentaram picos de redução em 445 °C e 800 °C, respectivamente. Esse deslocamento para maiores temperaturas deve-se à formação do aluminato de níquel, possível na presença de γ -Al₂O₃, porém praticamente inócua com o α -Al₂O₃, devido à diferença de estabilidade entre essas fases alotrópicas. Rynkowski *et al.* (1993) observaram que três tipos de espécies de níquel podem existir com Al₂O₃: NiO livre (temperatura de redução abaixo de 400 °C), NiO ligado a Al₂O₃ (temperatura de redução entre 400 °C e 690 °C) e NiO incorporado em Al₂O₃, isto é, formação de aluminato de níquel (temperatura de redução acima de 700 °C).

No perfil de redução do catalisador Ni/CaO-Al₂O₃ é possível observar um pico centralizado em 390 °C, associado à parcela de NiO que não interage com o suporte, quatro picos entre 455 °C e 750 °C, que podem estar relacionados a diferentes níveis de interação do NiO com Al₂O₃ e CaO, e um pico em 890 °C, referente a redução do aluminato de níquel.

O perfil de redução do catalisador Ni/CaO-Al₂O₃ mostra três picos sobrepostos na faixa de 500 °C a 950 °C, sendo o primeiro centralizado em 620 °C, o segundo em 710 °C e o terceiro em 820 °C. Diferente do Ni/CaO-Al₂O₃, o catalisador comercial não apresenta pico em temperaturas abaixo de 400 °C, o que sugere melhor interação entre o Ni e o suporte.

A partir da análise dos perfis apresentada, foi fixada a temperatura de redução nos testes catalíticos em 800 °C para todos os catalisadores, de modo a garantir a redução máxima do NiO.

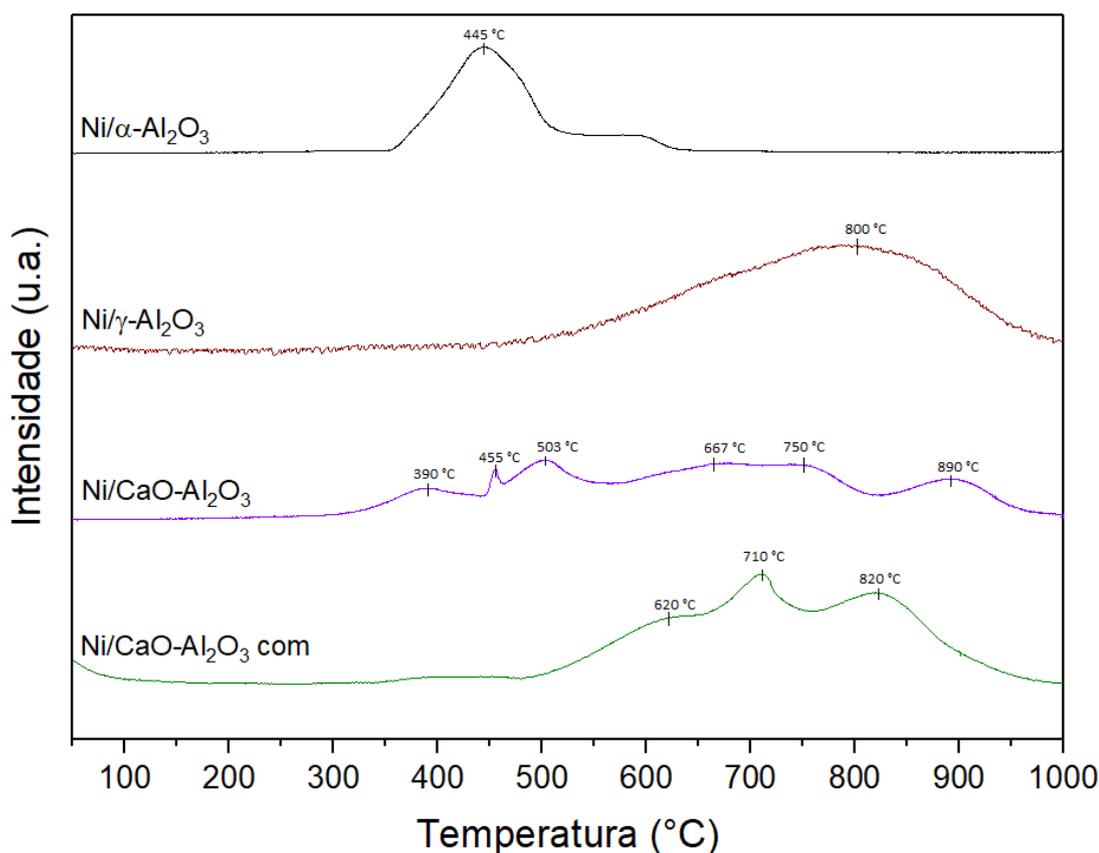


Figura 4.6: Perfis de redução dos catalisadores obtidos por TPR.

A Tabela 4.4 apresenta os graus de redução do NiO nos catalisadores. O catalisador Ni/ α -Al₂O₃ apresentou o menor grau de redução (54%), enquanto que os catalisadores Ni/CaO-Al₂O₃ e Ni/CaO-Al₂O₃com apresentaram os maiores graus de redução, iguais a 99% e 100%, respectivamente. O catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ apresentou um grau de redução de 90%.

Tabela 4.4: Graus de redução do NiO nos catalisadores.

Catalisador	Grau de redução (%)
Ni/ α -Al ₂ O ₃	54
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	90
Ni/CaO-Al ₂ O ₃	99
Ni/CaO-Al ₂ O ₃ com	100

4.5 Dessorção à temperatura programada de NH₃

A Figura 4.7 apresenta os perfis de dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃) dos catalisadores estudados. O catalisador Ni/ α -Al₂O₃ não apresentou picos de

dessorção de amônia, o que pode ser explicado por sua baixa área específica. No catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ a amônia é dessorvida na faixa de temperatura de 40 °C até aproximadamente 660 °C, sendo o pico centralizado em torno de 190 °C. O perfil do catalisador Ni/CaO-Al₂O₃ é semelhante ao perfil do Ni/ γ -Al₂O₃, com dessorção de amônia ocorrendo na faixa de 30 °C a 650 °C, com pico centralizado em torno de 160 °C. Para o catalisador Ni/CaO-Al₂O₃com, o pico de dessorção está centralizado em torno de 225 °C. Como a temperatura de dessorção está relacionada com a força do sítio ácido, pode-se concluir que o catalisador Ni/CaO-Al₂O₃com tem sítios ácidos mais fortes que os demais, o que pode estar relacionado com as características superficiais da alumina desse catalisador.

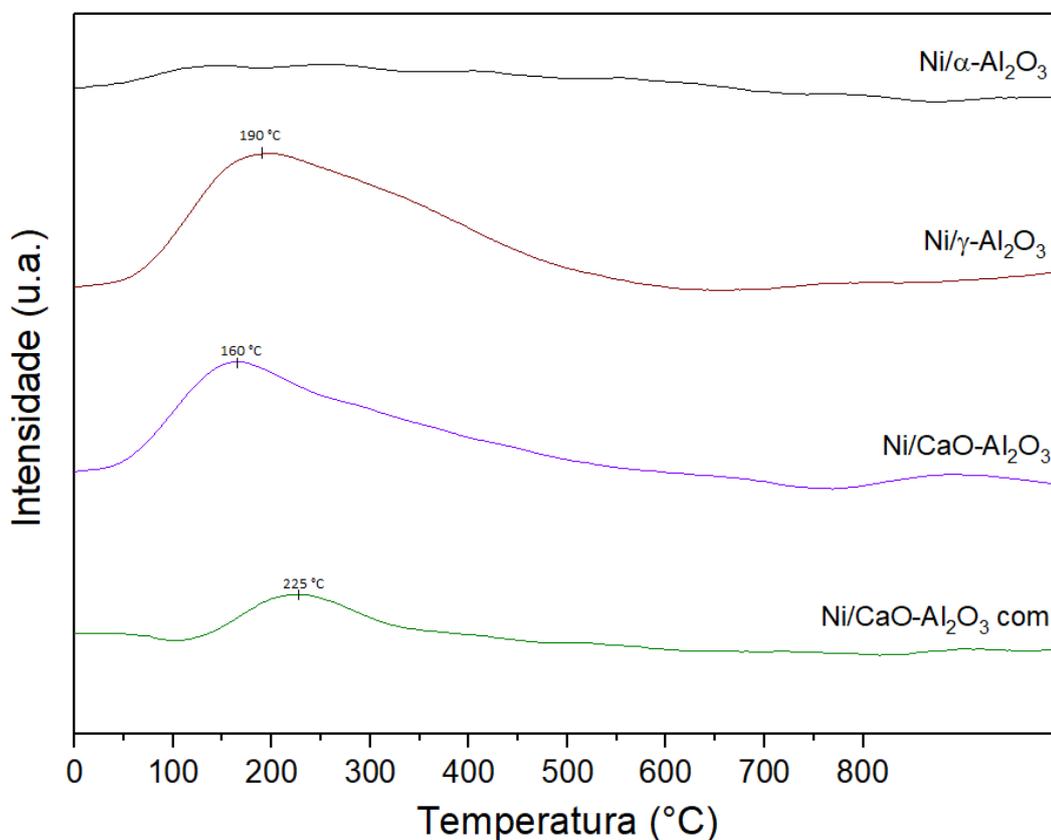


Figura 4.7: TPD-NH₃ dos catalisadores.

A Tabela 4.5 mostra a quantidade de amônia adsorvida por grama de catalisador e por área específica. Observa-se que o catalisador Ni/ α -Al₂O₃ apresentou adsorção de amônia próxima a zero, já que não foram encontrados picos discerníveis no perfil de dessorção de amônia do mesmo.

O catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ apresentou a maior adsorção de amônia, por massa e área de catalisador, o que já era esperado, pois a adição de um promotor básico no suporte de alumina

reduz os sítios ácidos do catalisador (SÁNCHEZ-SÁNCHEZ *et al.*, 2007). O catalisador Ni/CaO-Al₂O₃com apresentou uma menor adsorção de amônia, se comparado ao catalisador Ni/CaO-Al₂O₃, o que pode ser explicado pelo maior teor de promotores básicos contido nesse catalisador.

Tabela 4.5: Adsorção de amônia por massa e por área de catalisador.

Catalisador	NH ₃ quimissorvida (μmols/gcat)	NH ₃ quimissorvida (μmols/m ²)
Ni/α-Al ₂ O ₃	0	0
Ni/γ-Al ₂ O ₃	458,9	3,1
Ni/CaO-Al ₂ O ₃	105,4	1,6
Ni/CaO-Al ₂ O ₃ com	24,1	0,3

4.6 Testes catalíticos

A Figura 4.8 apresenta a conversão global do glicerol, obtida pela equação 3.4, para todos os catalisadores estudados, conforme condições descritas anteriormente (500 °C, GHSV= 200.000 h⁻¹ e 20% glicerol). Os catalisadores Ni/α-Al₂O₃ e Ni/γ-Al₂O₃ apresentaram resultados semelhantes durante as 30 horas de reação, tendo o Ni/γ-Al₂O₃ apresentado melhor resultado. Durante as 8 primeiras horas, mantiveram-se na faixa de 85% a 100% de conversão. No dia seguinte, a partir das 24 horas de reação, observou-se um decaimento da conversão causado pela desativação dos catalisadores. A conversão do catalisador Ni/γ-Al₂O₃ sofreu uma redução para 67% na 24^a hora e manteve-se na faixa de 67% a 77% até o fim da reação. Já a conversão do catalisador Ni/α-Al₂O₃ reduziu para 61% e manteve-se na faixa de 60% a 67% até o final da reação. Essa diferença pode estar associada à menor área superficial do catalisador Ni/α-Al₂O₃ e maiores dispersão de níquel e grau de redução do Ni/γ-Al₂O₃, o que resulta em uma maior disponibilidade de sítios ativos de níquel metálico para a reação no catalisador Ni/γ-Al₂O₃.

A desativação nos catalisadores suportados com alumina já era esperada. Sánchez *et al.* (2010) observaram desativação de catalisadores de Ni/alumina após 8 horas de reação, para temperaturas de 600 °C e 650 °C.

Os catalisadores com adição de óxido de cálcio obtiveram um resultado inferior nas 8 primeiras horas, porém não apresentaram desativação significativa durante as 30 horas de reação. O catalisador Ni/CaO-Al₂O₃ obteve conversão constante na faixa de 70% a 80% durante

toda a reação, já o catalisador Ni/CaO-Al₂O₃com apresentou conversão na faixa de 40% a 60% a partir da segunda hora de reação. A menor conversão global do glicerol observada para o catalisador comercial pode ser explicada pelo menor teor de níquel contido nesse catalisador. Conforme observado nas análises de FRX, o catalisador Ni/CaO-Al₂O₃com possui 10% a menos de NiO em sua composição que o catalisador Ni/CaO-Al₂O₃, o que resulta em uma menor fase ativa de níquel metálico disponível para que a reação ocorra.

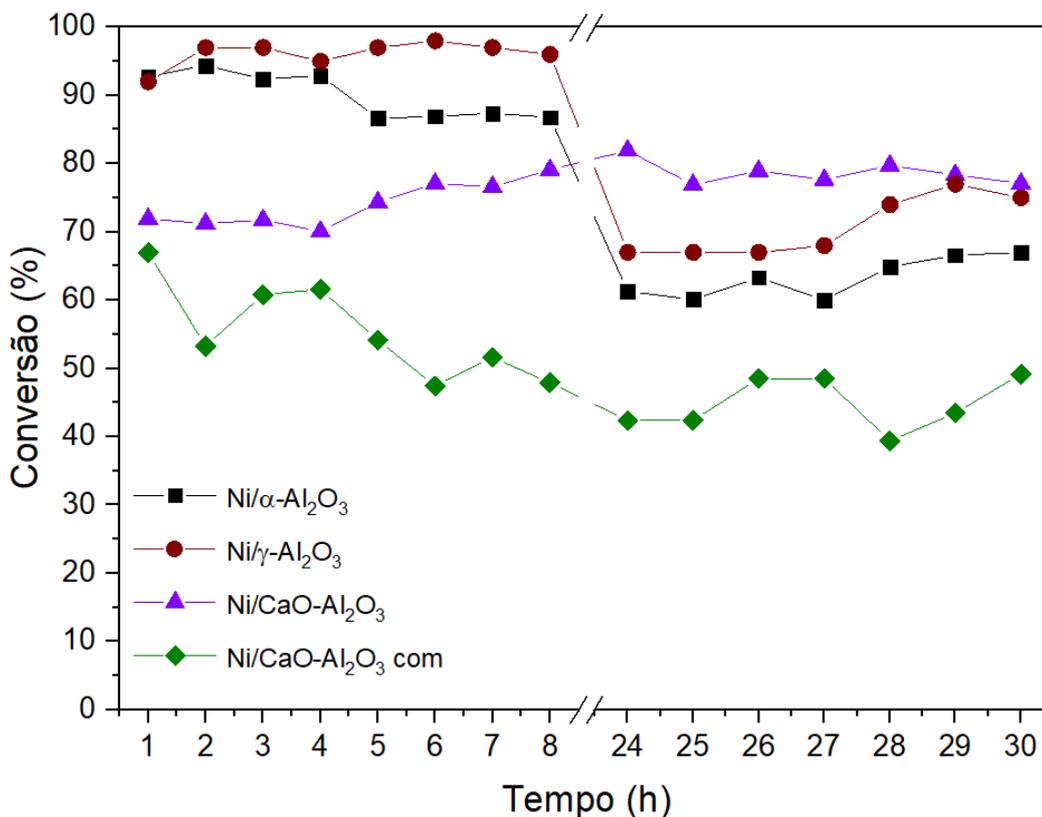


Figura 4.8: Conversão global de glicerol dos catalisadores.

A Figura 4.9 apresenta os resultados obtidos para conversão a gás dos catalisadores, a partir da equação 3.5. Os melhores resultados para conversão a gás foram obtidos pelo catalisador Ni/α-Al₂O₃, que apresentou conversão a gás próxima à conversão global, o que sugere baixa formação de subprodutos líquidos. O catalisador Ni/γ-Al₂O₃ apresentou baixa conversão a gás nas 8 primeiras horas de reação, enquanto que a partir da 24^a hora a conversão a gás se aproxima da conversão global.

Os catalisadores Ni/CaO-Al₂O₃ e Ni/CaO-Al₂O₃com apresentaram tendências de conversão a gás parecidas com as de conversão global, com uma defasagem de aproximadamente 20%.

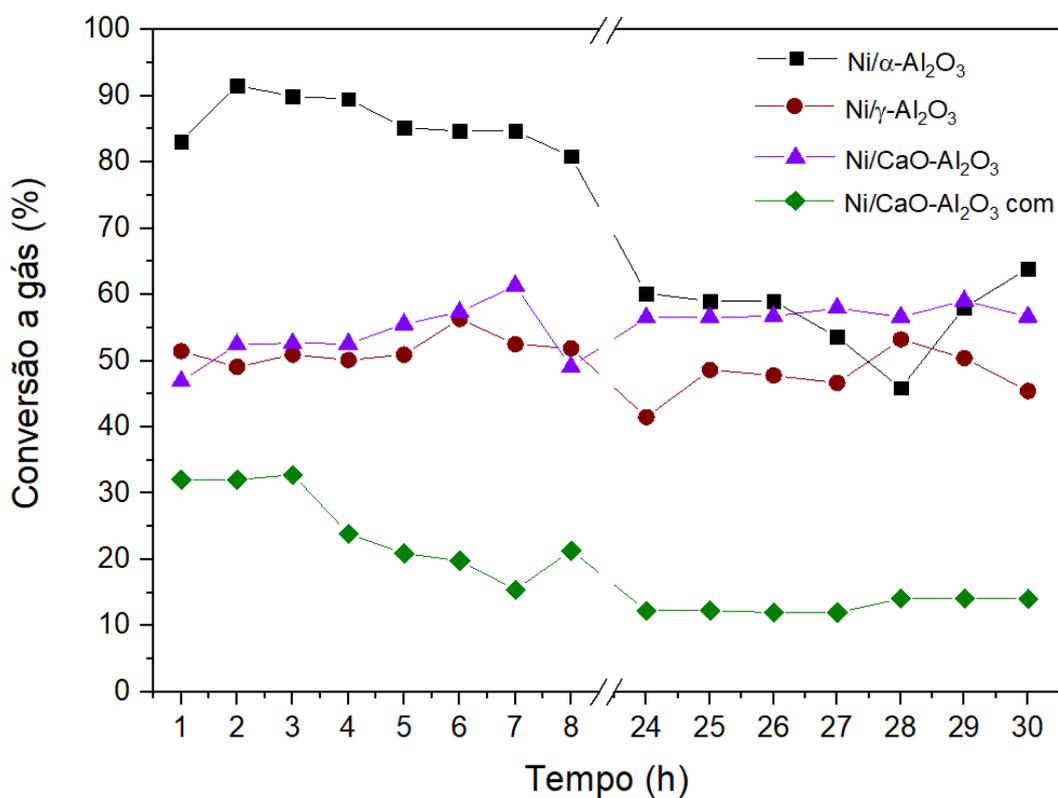


Figura 4.9: Conversão a gás de glicerol dos catalisadores.

As Figuras 4.10 e 4.11 mostram os rendimentos em H₂ e taxa de geração de H₂, respectivamente, para os catalisadores. Os catalisadores Ni/ α -Al₂O₃, Ni/ γ -Al₂O₃ e Ni/CaO-Al₂O₃ obtiveram resultados semelhantes, com rendimentos médios em H₂ de respectivamente 37%, 33% e 35% e taxas médias de geração de H₂ de 4900, 4400 e 3900 μ mol de H₂/g.min.

O catalisador Ni/CaO-Al₂O₃com apresentou o pior rendimento e taxa de geração de H₂ entre os catalisadores analisados. O rendimento médio obtido foi em torno de 13% e a taxa média em torno de 1600 μ mol de H₂/g.min. Esse resultado está associado à sua menor conversão a gás e também pode estar indicando uma baixa atividade desse catalisador para a reação de shift.

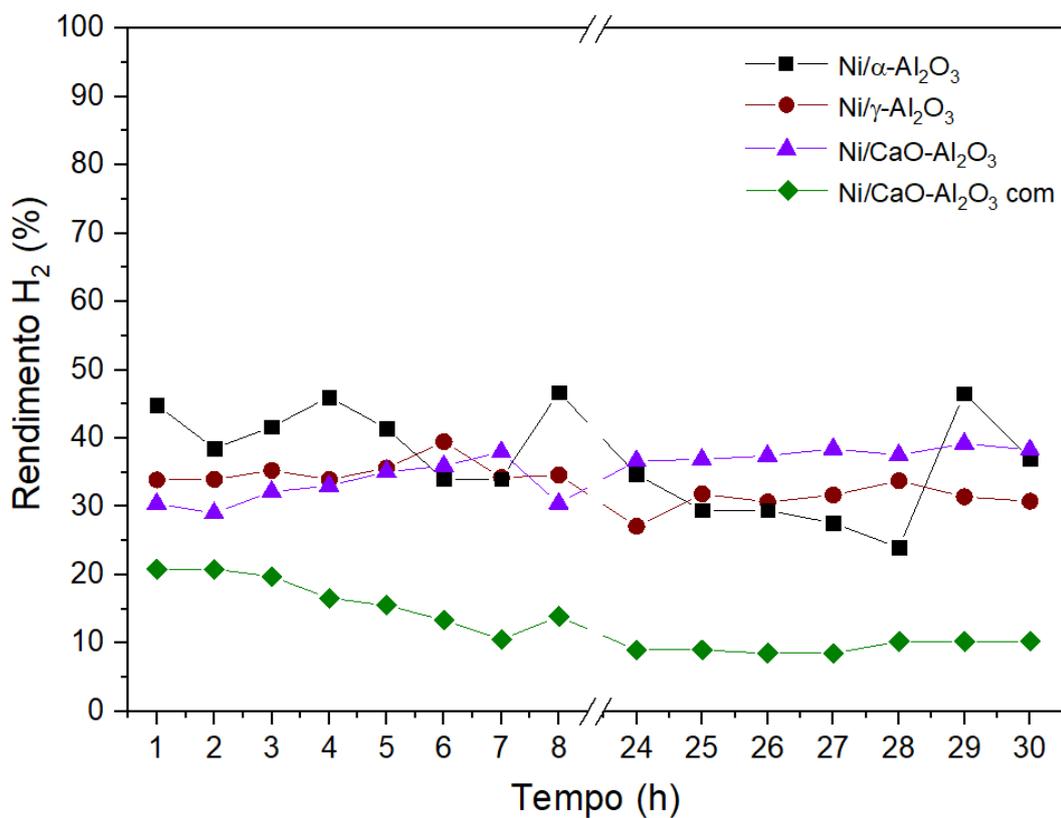


Figura 4.10: Rendimento em H₂ dos catalisadores.

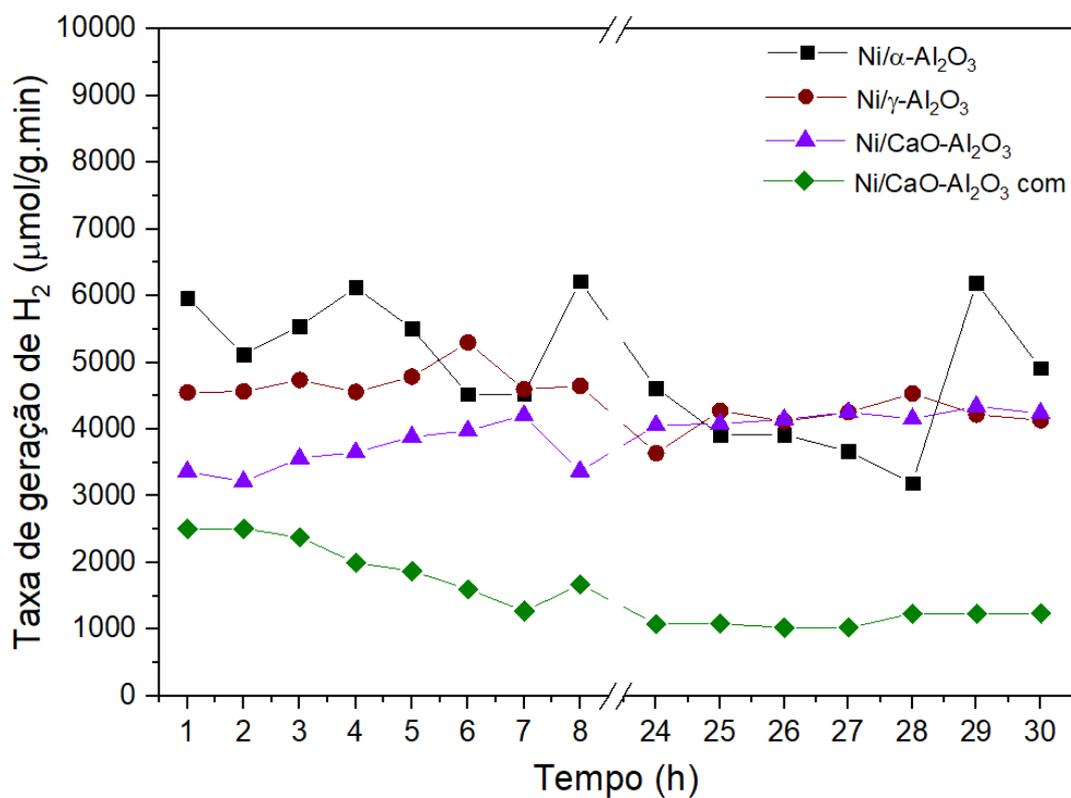


Figura 4.11: Taxa de geração de H₂ dos catalisadores.

A Figura 4.12 apresenta a seletividade em H₂ para os catalisadores. Observa-se que o catalisador Ni/ α -Al₂O₃ obteve a menor seletividade média em H₂ (51%), o que sugere que o H₂ que está sendo gerado pela reação de reforma é consumido para formação de coque pelas reações de hidrogenação de monóxido e dióxido de carbono (Eq. 2.8 e 2.9) e/ou para formação de metano pelas reações de metanação (Eq. 2.4 e 2.5).

Os catalisadores Ni/ γ -Al₂O₃, Ni/CaO-Al₂O₃ e Ni/CaO-Al₂O₃com apresentaram resultados semelhantes, com seletividade média em H₂ de 68%, 64% e 69%, respectivamente.

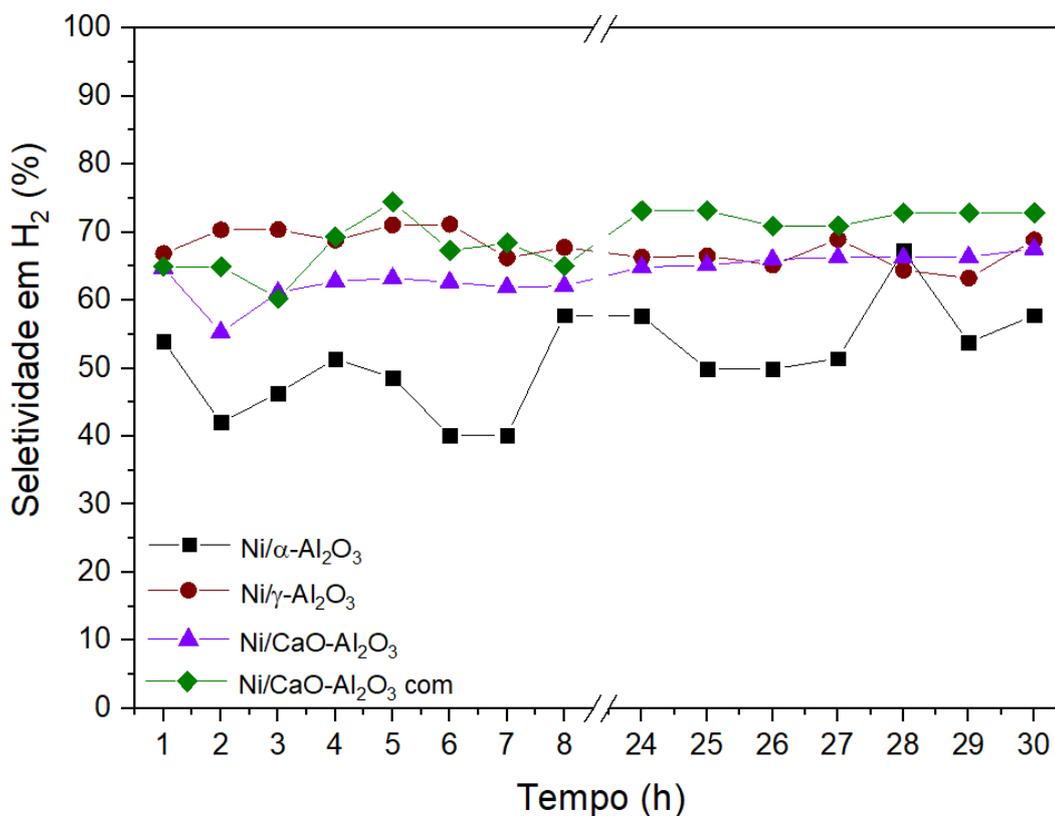


Figura 4.12: Seletividade em H₂ dos catalisadores.

A Figura 4.13 mostra as seletividades em (a) CO, (b) CO₂ e (c) CH₄ para os catalisadores. Os catalisadores Ni/ α -Al₂O₃ e Ni/CaO-Al₂O₃ apresentam uma pequena queda na seletividade em CO e aumento na seletividade em CO₂ durante a reação. Essa tendência demonstra um aumento na eficiência da reação de shift, o que pode explicar o leve aumento da taxa de geração de H₂ para o catalisador Ni/CaO-Al₂O₃ nas primeiras horas de reação. Para esse catalisador a seletividade em CO é igual a 32% na primeira hora e diminui para aproximadamente 7% a partir da 24^a hora.

O catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ apresentou a menor seletividade em CO durante as 30 horas de reação. A seletividade em CO é igual a 11% na primeira hora e se mantém em torno de 5% ao longo da reação. Esse comportamento evidencia a alta atividade desse catalisador para a reação de shift.

O catalisador Ni/CaO-Al₂O₃com apresentou a maior seletividade média em CO entre os catalisadores estudados (25%), o que corrobora a hipótese de que os baixos rendimento e taxa de geração de H₂ para esse catalisador estão relacionados à baixa eficiência da reação de shift.

O catalisador Ni/ α -Al₂O₃ apresentou a maior seletividade média em CH₄ (12%). Essa alta seletividade em CH₄ indica uma alta atividade para as reações de metanação (Eq. 2.4 e 2.5), o que explica a baixa seletividade em H₂ desse catalisador se comparado aos outros catalisadores estudados. Os catalisadores Ni/ γ -Al₂O₃, Ni/CaO-Al₂O₃ e Ni/CaO-Al₂O₃com apresentam baixos resultados para a seletividade média em CH₄, com 6%, 3% e 3%, respectivamente.

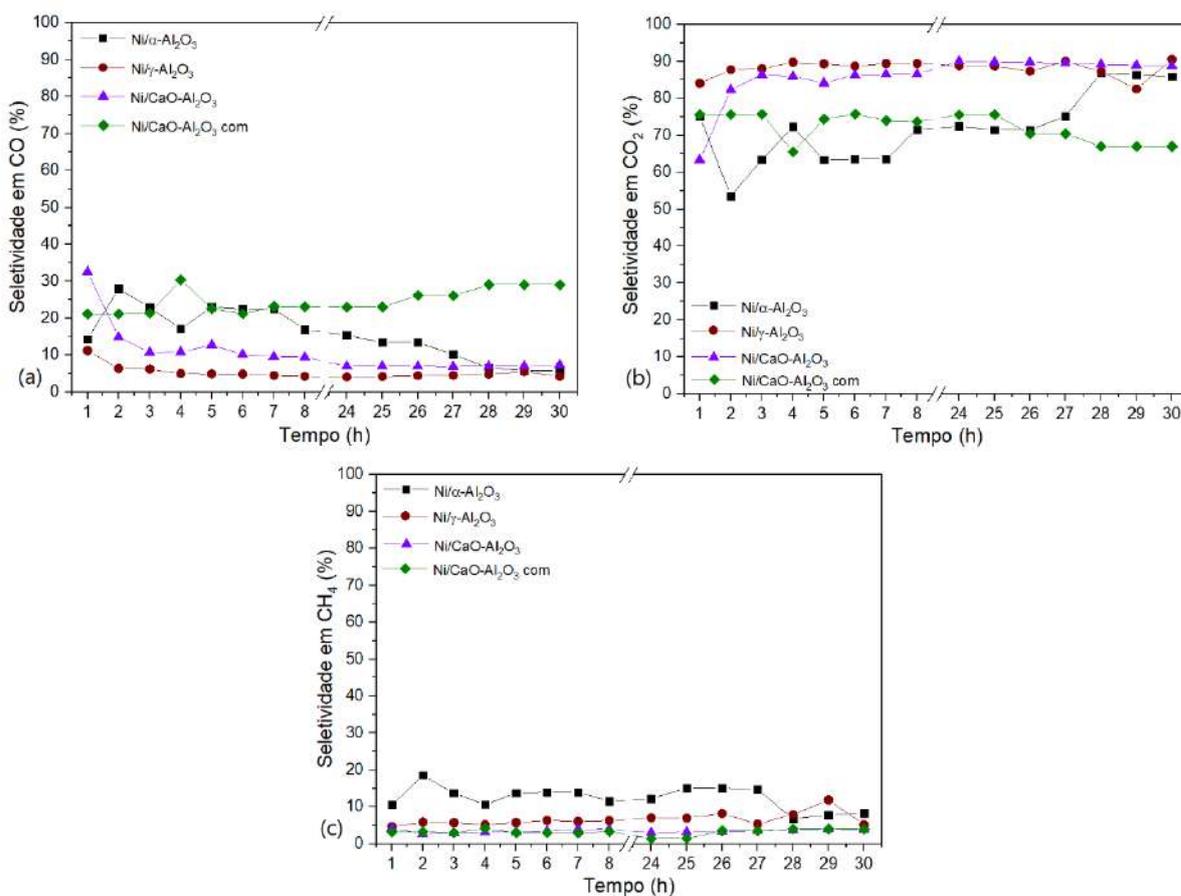


Figura 4.13: Seletividade em (a) CO, (b) CO₂ e (c) CH₄ dos catalisadores.

A Figura 4.14 mostra os rendimentos dos produtos em fase líquida, onde foram encontrados acroleína, acetol e ácido propanoico. O catalisador Ni/ α -Al₂O₃ apresentou os menores rendimentos para todos os subprodutos líquidos, o que já era esperado, visto que sua conversão a gás obteve valores próximos à conversão global. Esse catalisador obteve rendimento médio de 0,08% em acroleína, 2,4% em acetol e 0,5% em ácido propanoico.

O catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ apresentou uma queda nos rendimentos dos subprodutos líquidos do primeiro para o segundo dia de reação. O rendimento médio em acroleína caiu de 8,6% nas 8 primeiras horas para 1% a partir da 24^a hora, o rendimento médio em acetol caiu de 7,6% para 2,6% e o rendimento médio em ácido propanoico caiu de 3% para 0,7%. Tal fato pode explicar a tendência observada para a conversão a gás, que nas 8 primeiras horas apresenta uma maior defasagem da conversão global.

Os catalisadores com promotores básicos, Ni/CaO-Al₂O₃ e Ni/CaO-Al₂O₃com, apresentaram os maiores rendimentos em acetol e ácido propanoico. Stošić *et al.* (2012) estudaram o efeito das propriedades ácido-base dos catalisadores na desidratação do glicerol e observaram que, diferente do rendimento em acroleína que está diretamente associado à acidez de Brønsted do suporte, o rendimento em acetol aumenta com a redução dos sítios ácidos do catalisador.

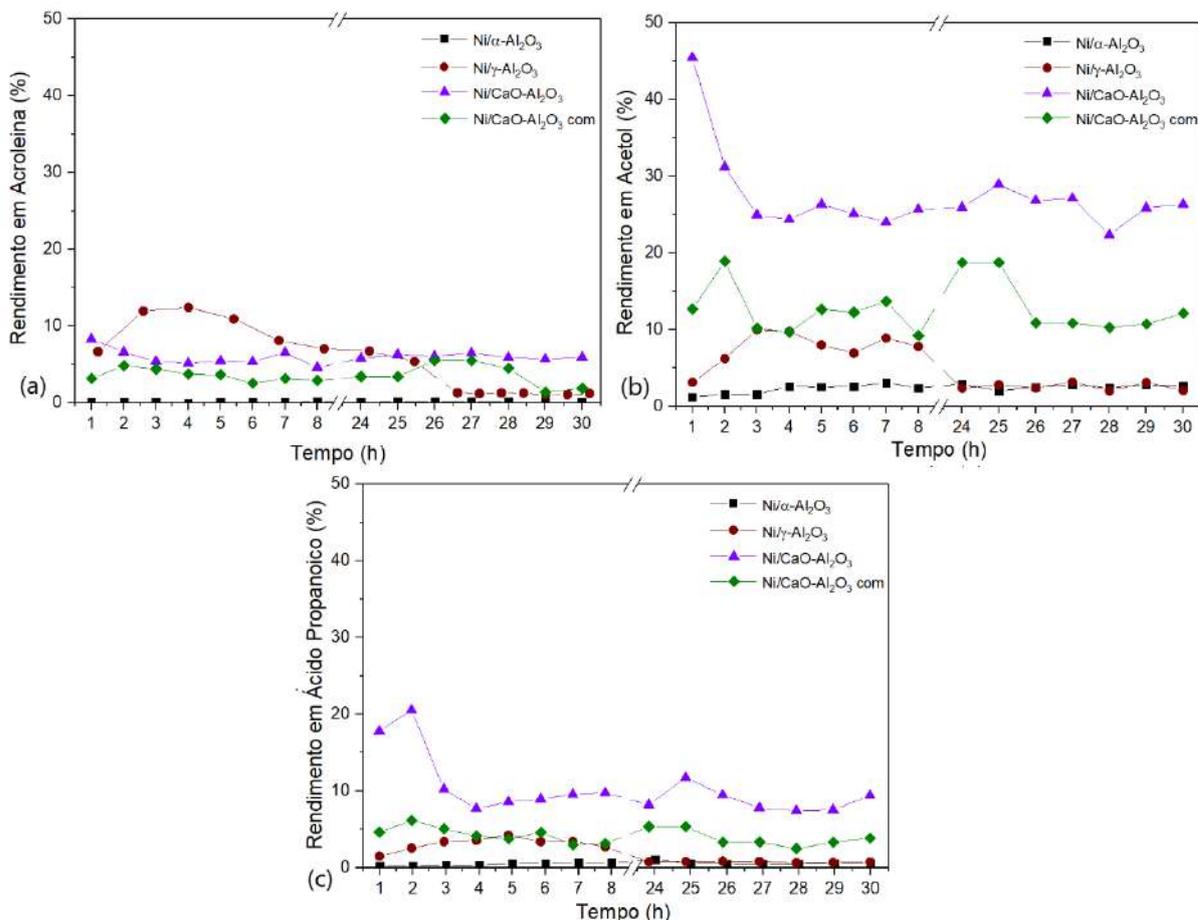


Figura 4.14: Rendimento em (a) acroleína, (b) acetol e (c) ácido propanoico.

4.7 Termogravimetria e análise térmica diferencial

A Figura 4.15 mostra os perfis de TG e DTA dos catalisadores após as 30 horas de reação. O catalisador Ni/α-Al₂O₃ perdeu aproximadamente 60% de sua massa inicial, indicando grande formação de coque durante a reação, o que promove a desativação observada após 8 horas de reação. A desativação para esse catalisador está associada com o seu maior tamanho de cristalito de níquel, como observado por Lisboa *et al.* (2005).

Os catalisadores Ni/γ-Al₂O₃ e Ni/CaO-Al₂O₃ apresentaram aproximadamente 30% de perda de massa e o catalisador Ni/CaO-Al₂O₃ com obteve a menor perda de massa (22%) entre os catalisadores estudados. Era esperado que os catalisadores promovidos obtivessem menor perda de massa, visto que a adição de promotores básicos ao suporte de alumina diminui o grau de interação da fase ativa de níquel com o suporte de alumina, reduzindo a acidez do suporte e aumentando sua resistência à formação de carbono (SILVA *et al.*, 2015), porém, apesar de os catalisadores Ni/γ-Al₂O₃ e Ni/CaO-Al₂O₃ apresentarem a mesma perda de massa, foram encontradas diferenças na natureza do coque.

Os picos exotérmicos nas curvas de DTA podem ser atribuídos à combustão do coque depositado sobre o catalisador, e os picos em diferentes temperaturas estão relacionados a diferentes propriedades de coque. A incorporação de óxido de cálcio no catalisador Ni/CaO-Al₂O₃ deslocou os picos do DTA para menores temperaturas, estando o pico principal para esse catalisador localizado em 430 °C e para o catalisador Ni/γ-Al₂O₃ localizado em 474 °C. Como o coque filamentoso apresenta menor temperatura de oxidação máxima que o coque amorfo (JACKSON *et al.*, 1981 e QUITETE *et al.*, 2015), isso é uma indicação de que o catalisador Ni/CaO-Al₂O₃ apresenta maior quantidade de coque filamentoso do que o Ni/γ-Al₂O₃. O coque filamentoso é menos nocivo para o catalisador do que o coque amorfo, o que explica a não desativação do Ni/CaO-Al₂O₃.

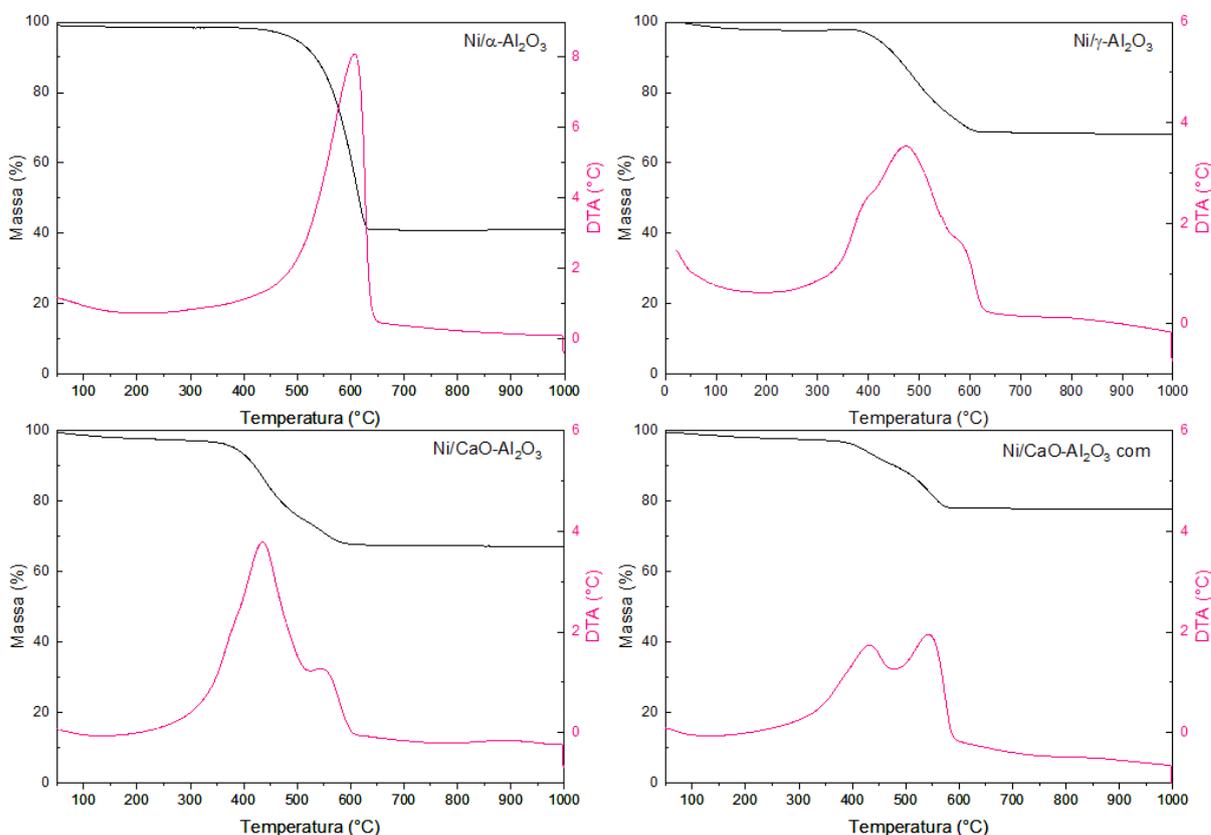


Figura 4.15: Análise termogravimétrica e termodiferencial dos catalisadores após a reação.

4.8 Microscopia eletrônica de varredura

O coque formado sobre a superfície dos catalisadores foi visualizado a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura. As Figuras 4.16 e 4.17 mostram as micrografias dos catalisadores Ni/α-Al₂O₃ e Ni/γ-Al₂O₃, respectivamente, reduzidos e após a reação. No catalisador Ni/α-Al₂O₃ observa-se que a formação de coque é maior, o coque formado é do tipo esponjoso e recobre a superfície dos catalisadores.

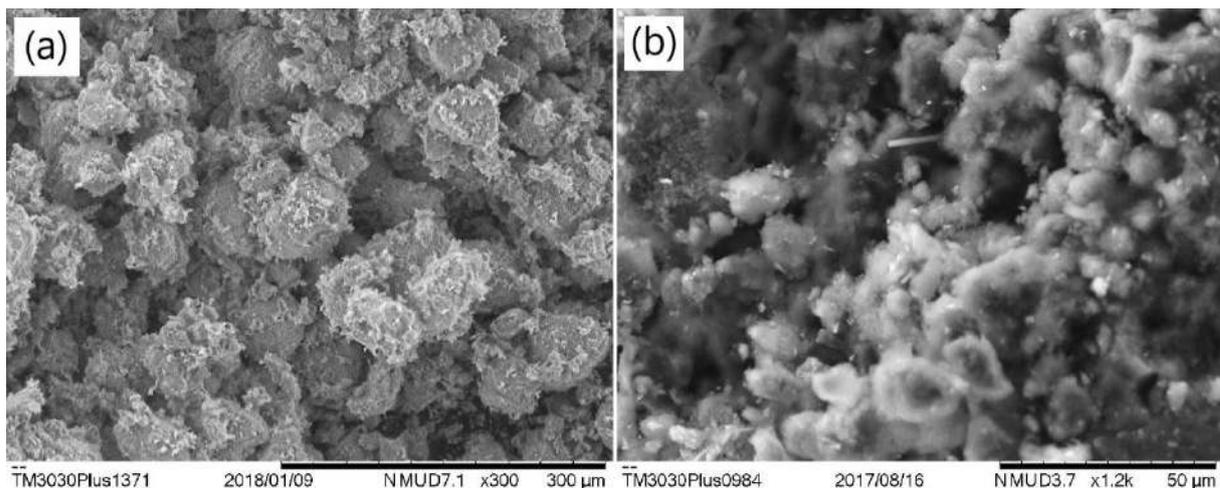


Figura 4.16: MEV do catalisador Ni/ α -Al₂O₃ (a) reduzido e (b) após a reação.

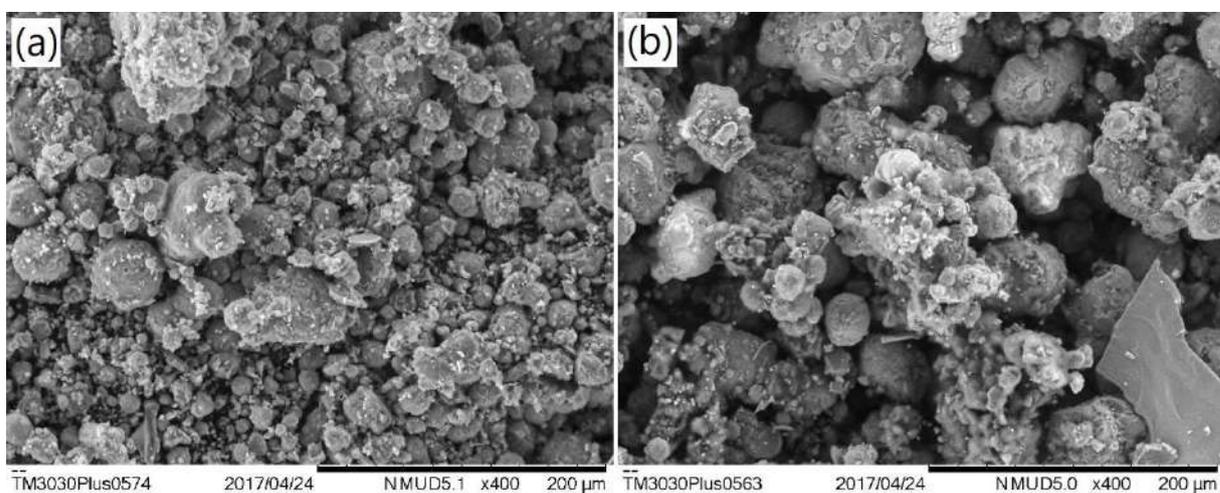


Figura 4.17: MEV do catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ (a) reduzido e (b) após a reação.

As Figuras 4.18 e 4.19 mostram as micrografias dos catalisadores Ni/CaO-Al₂O₃ e Ni/CaO-Al₂O₃com, respectivamente, reduzidos e após a reação. No catalisador Ni/CaO-Al₂O₃ é possível visualizar a formação de coque filamentoso e, no catalisador Ni/CaO-Al₂O₃com, a formação de coque não foi evidenciada.

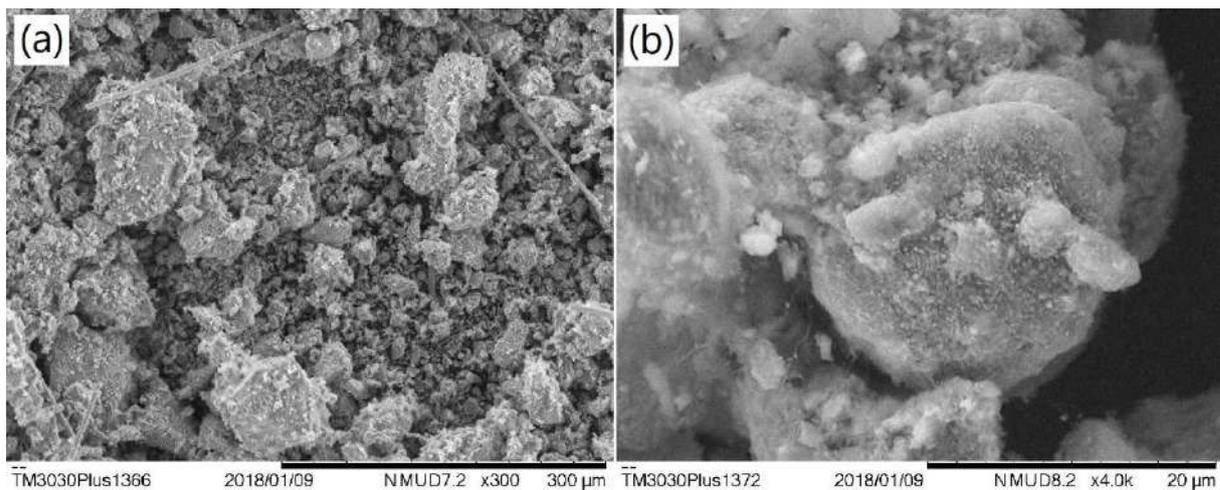


Figura 4.18: MEV do catalisador Ni/CaO-Al₂O₃ (a) reduzido e (b) após a reação.

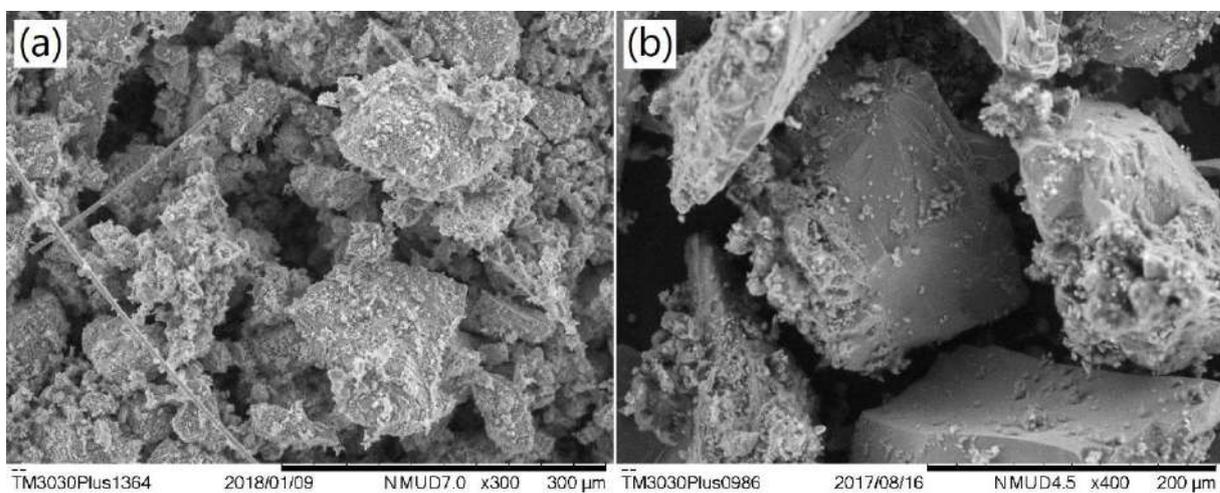


Figura 4.19: MEV do catalisador Ni/CaO-Al₂O₃ com (a) reduzido e (b) após a reação.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 Conclusões

Os resultados obtidos na análise de fluorescência de raios X mostraram que o método de preparo utilizado é eficiente para síntese destes catalisadores, já que os mesmos apresentaram composição química real semelhante à composição química teórica. O catalisador que apresentou maior discrepância entre os valores foi o Ni/ α -Al₂O₃, o que pode ser explicado por erros experimentais no preparo ou na análise do equipamento.

As análises de difração de raios X mostraram que a calcinação das amostras converteu eficientemente o nitrato de níquel em óxido de níquel para todos os catalisadores, o que foi comprovado pelo aparecimento de picos associados ao óxido de níquel para as mostras calcinadas. Também foi possível observar os picos de níquel metálico após a redução das amostras e o aparecimento do ombro associado à formação de coque no catalisador Ni/ α -Al₂O₃ usado, o qual mostrou maior quantidade de coque nas análises de TG.

A análise de DRX e a utilização das equações de Scherrer e da correlação de Anderson permitiriam o cálculo do tamanho de cristalito de níquel metálico e da dispersão de níquel nos catalisadores. Observou-se que a incorporação de óxido de cálcio no suporte γ -Al₂O₃ diminui a dispersão de níquel nos catalisadores.

As análises de redução à temperatura programada mostraram que o níquel apresenta altas temperaturas de redução nos catalisadores Ni/ γ -Al₂O₃, Ni/CaO-Al₂O₃ e Ni/CaO-Al₂O₃com, o que está associado à formação de aluminato de níquel. Foi possível observar também que o catalisador Ni/ α -Al₂O₃ apresenta menor grau de redução se comparado aos outros catalisadores estudados, o que pode estar associado à sua conversão mais baixa, se comparado ao catalisador com suporte de γ -Al₂O₃.

As análises de dessorção à temperatura programada de NH₃ mostram que a incorporação de óxido de cálcio no suporte de γ -Al₂O₃ é eficiente na redução da acidez dos catalisadores. O catalisador Ni/ α -Al₂O₃ apresentou acidez próxima a zero, o que pode ser explicado pela sua baixa área BET.

Os testes catalíticos mostraram a desativação dos catalisadores Ni/ α -Al₂O₃ e Ni/ γ -Al₂O₃ após 8 horas de reação, enquanto que os catalisadores com promotores de cálcio não apresentaram desativação, devido a menor acidez e menor quantidade de coque amorfo formado. A adição de óxido de cálcio ao suporte γ -Al₂O₃ mostrou-se vantajosa pois, após 24

horas de reação, o catalisador Ni/CaO-Al₂O₃ apresentou os melhores resultados para conversão do glicerol e rendimento em hidrogênio.

O catalisador Ni/ α -Al₂O₃ apresentou baixa seletividade em H₂ e alta seletividade em CH₄, o que indica alto consumo de hidrogênio nas reações de metanação. O catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ apresentou a menor seletividade em CO e maior seletividade em CO₂, o que indica alta atividade da reação de shift, enquanto que o catalisador Ni/CaO-Al₂O₃ com apresentou baixa atividade na reação de shift, o que resulta em baixos rendimento e taxa de geração de H₂.

As análises termogravimétricas dos catalisadores após a reação revelaram grande deposição de coque no catalisador Ni/ α -Al₂O₃, o que explica sua desativação. As análises termodiferenciais mostraram que, apesar da quantidade de coque formado sobre a superfície dos catalisadores Ni/ γ -Al₂O₃ e Ni/CaO-Al₂O₃ ser a mesma, o catalisador Ni/CaO-Al₂O₃ apresenta maior quantidade de coque filamentosos, o qual é menos nocivo para o catalisador, explicando assim a não desativação do Ni/CaO-Al₂O₃.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Para trabalhos futuros sugere-se aprofundar os estudos com o catalisador Ni/CaO-Al₂O₃, que apresentou resultados promissores na reação de reforma a vapor do glicerol. Para isso, pode-se estudar a influência do teor de cálcio sobre a conversão do glicerol e rendimento em hidrogênio, e também o efeito das condições reacionais, como temperatura, velocidade espacial e concentração de glicerol na alimentação.

6 REFERÊNCIAS

- ACAR, C.; DINCER, I., Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, p. 1-12, 2014.
- ADHIKARI, S.; FERNANDO, S.; GWALTNEY, S.R.; TO, S.D.F.; BRICKA, R.M.; STEELE, P.H.; HARYANTO, A., A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 2875-2880, 2007a.
- ADHIKARI, S.; FERNANDO, S.; HARYANTO, A., Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over alumina-supported metal catalysts, *Catalysis Today*, v. 129, p. 355-364, 2007b.
- ADHIKARI, S.; FERNANDO, S.D.; TO, S.D.F.; BRICKA, R.M.; STEELE, P.H.; HARYANTO, A., Conversion of Glycerol to Hydrogen via a Steam Reforming Process over Nickel Catalysts, *Energy Fuels*, v. 22, p. 1220-1226, 2008.
- AHMED, A.; AL-AMIN, A.Q.; AMBROSE, A.F.; SAIDUR, R., Hydrogen fuel and transport system: A sustainable and environmental future, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, p. 1369-1380, 2016.
- ANDERSON, J.R., Structure of metallic catalysts, London, New York: Academic Press, 1975.
- ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>>, acesso em Dezembro de 2017.
- BAGNATO, G.; LULIANELLI, A.; BASILE, A., Glycerol Production and Transformation: A Critical Review with Particular Emphasis on Glycerol Reforming Reaction for Producing Hydrogen in Conventional and Membrane Reactors, *Membranes*, v. 7, p. 17, 2017.
- BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y.J.K.; LIMA, D.P., Glicerol: um breve histórico e aplicação e sínteses estereosseletivas, *Química Nova*, v. 34, p. 306-319, 2011.
- CHENG, C.K.; FOO, S.Y.; ADESINA, A.A., Steam reforming of glycerol over Ni/Al₂O₃ catalyst, *Catalysis Today*, v. 178, p. 25-33, 2011.
- CORMA, A.; HUBER, G.W.; SAUVANAUD, L.; O'CONNOR P., Biomass to chemicals: Catalytic conversion of glycerol/water mixtures into acrolein, reaction network, *Journal of Catalysis*, v. 257, p. 163-171, 2008.

DIAS, J.A.C.; ASSAF, J.M., Influence of calcium content in Ni/CaO/ γ -Al₂O₃ catalysts for CO₂-reforming of methane, *Catalysts Today*, v. 85, p. 59-68, 2003.

DIEUZEIDE, M.L.; LABORDE, M.; AMADEO, N.; CANNILLA, C.; BONURA, G.; FRUSTERI, F., Hydrogen production by glycerol steam reforming: How Mg doping affects the catalytic behaviour of Ni/Al₂O₃ catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, p. 157-166, 2016.

DINCER, I.; ACAR, C., Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, p. 11094-11111, 2015.

IRIONDO, A.; BARRIO, V.L.; CAMBRA, J.F.; ARIAS, P.L.; GÜEMEZ, M.B.; NAVARRO, R.M.; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M.C.; FIERRO, J.L.G., Hydrogen production from glycerol over nickel catalysts supported on Al₂O₃ modified by Mg, Zr, Ce or La, *Topics in Catalysis*, v. 49, p. 46-58, 2008.

IRIONDO, A.; BARRIO, V.L.; CAMBRA, J.F.; ARIAS, P.L.; GUEMEZ, M.B.; SANCHEZ-SANCHEZ, M.C.; NAVARRO, R.M.; FIERRO J.L.G., Glycerol steam reforming over Ni catalysts supported on ceria and ceria-promoted alumina, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 11622-11633, 2010.

JACKSON, S.D.; THOMSON, S.J.; WEBB, G., Carbonaceous deposition associated with the catalytic steam-reforming of hydrocarbons over nickel alumina catalysts, *Journal of Catalysis*, v.70, p.249–263, 1981.

KIRTAY, E., Recent advances in production of hydrogen from biomass, *Energy Conversion and Management*, v. 52, p. 1778-1789, 2011.

KOUSI, K.; CHOURDAKIS, N.; MATRALIS, H.; KONTARIDES, D.; PAPADOPOULOU, C.; VERYKIOS, X, Glycerol steam reforming over modified Ni-based catalysts, *Applied Catalysis A: General*, v. 518, p. 129-141, 2016.

LEE, J.; JEON, H.; OH, D.G.; SZANYI, J.; KWAK, J.H., Morphology-dependent phase transformation of γ -Al₂O₃, *Applied Catalysis A: General*, v. 500, p. 58-68, 2015.

LIDE, D.R., ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*, <<http://www.hbcnetbase.com>>, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.

LISBOA, J.D.S.; SANTOS, D.C.R.M.; PASSOS, F.B.; NORONHA, F.B., Influence of the addition of promoters to steam reforming catalysts, *Catalysis Today*, v.101, p.15–21, 2005.

MANFRO, R.L.; RIBEIRO, N.F.P.; SOUZA, M.M.V.M., Production of hydrogen from steam reforming of glycerol using nickel catalysts supported on Al₂O₃, CeO₂ e ZrO₂, *Catalysis for Sustainable Energy*, p. 60-70, 2012.

MENEZES, J.P.S.Q., Geração de hidrogênio por reforma a vapor do glicerol a partir de catalisadores a base de níquel suportado em alumina e nióbia, Trabalho de Conclusão de Curso, Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, 2017.

MONTERO, C.; OCHOA, A.; CASTAÑO, P.; BILBAO, J.; GAYUBO, A.G., Monitoring Ni⁰ and coke evolution during the deactivation of a Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃ catalyst in ethanol steam reforming in a fluidized bed, *Journal of Catalysis*, v. 331, p. 181-192, 2015.

PAGLIARO, M.; ROSSI, M., The Future of Glycerol: New Uses of a Versatile Raw Material, RSC Green Chemistry Book Series, 2008.

PANT, K.K.; JAIN, R.; JAIN, S., Renewable hydrogen production by steam reforming of glycerol over Ni/CeO₂ catalyst prepared by precipitation deposition method, *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 28, p. 1859-1866, 2011.

POMPEO, F.; NICHIO, N.N.; FERRETTI, O.A.; RESASCO, D., Study of Ni catalysts on different supports to obtain synthesis gas, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 30, p. 1399-1405, 2005.

POMPEO, F.; SANTORI, G.; NICHIO, N. N., Hydrogen and/or syngas from steam reforming of glycerol. Study of platinum catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 8912-8920, 2010.

QUITETE, C. P.B.; BITTENCOURT, R. C. P.; SOUZA, M. M.V.M., Coking resistance evaluation of tar removal catalysts, *Catalysis Communications*, v.71, p.79–83, 2015.

RYNKOWSKI, J.M.; PARYJCZAK, T.; LENIK, M., On the nature of oxidic nickel phases in NiO/ γ -Al₂O₃ catalysts, *Applied Catalysis A: General*, v. 106, p. 73-82, 1993.

SAD, M.E.; DUARTE, H.A.; VIGNATTI, CH.; PADRÓ, C.L.; APESTEGUÍA, C.R., Steam reforming of glycerol: Hydrogen production optimization, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, p. 6097-6106, 2015.

SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M.C., NAVARRO, R.M., FIERRO, J.L.G., Ethanol steam reforming over Ni/M_xO_y-Al₂O₃ (M=Ce, La, Zr and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p.1462-1471, 2007.

SÁNCHEZ, E.A., D'ANGELO, M.A., COMELLI, R.A., Hydrogen production from glycerol on Ni/Al₂O₃ catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 5902-5907, 2010.

SANCHEZ, E.A., COMELLI, R.A., Hydrogen production by glycerol steam-reforming over nickel and nickel-cobalt impregnated on alumina, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, p. 8650-8655, 2014.

SEUNG-HOON, K., JAE-SUN, J., EUN-HYEOK, Y., KWAN-YOUNG, L., JU, M.D., Hydrogen production by steam reforming of biomass-derived glycerol over Ni-based catalysts, *Catalysis Today*, v. 228, p. 145-151, 2014.

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

SHAHID, E.M., JAMAL, Y., A review of biodiesel as vehicular fuel, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 12, p. 2484-2494, 2008.

STOSIC, D., BENNICI, S., SIROTIN, S., CALAIS, C., COUTURIER, J., DUBOIS, J., TRAVERT, A., AUROUX, A., Glycerol dehydration over calcium phosphate catalysts: Effect of acidic-basic features on catalytic performance, *Applied Catalysis A: General*, v. 447-448, p. 124-134, 2012.

WANG, Z.X., ZHUGE, J., FANG, H., PRIOR, B.A., Glycerol production by microbial fermentation: A review, *Biotechnology Advances*, v. 19, p. 201-223, 2001.