



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LUCAS CLEMENTINO MOURÃO

**Gaseificação catalítica de efluente da indústria de
biodiesel para a produção de hidrogênio**

GOIÂNIA

2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES

E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

☐ Dissertação ☒ Tese ☐ Outro*: _____

*No caso de mestrado/doutorado profissional, indique o formato do Trabalho de Conclusão de Curso, permitido no documento de área, correspondente ao programa de pós-graduação, orientado pela legislação vigente da CAPES.

Exemplos: Estudo de caso ou Revisão sistemática ou outros formatos.

2. Nome completo do autor

Lucas Clementino Mourão

3. Título do trabalho

GASEIFICAÇÃO CATALÍTICA DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE BIODIESEL PARA A PRODUÇÃO DE
HIDROGÊNIO

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento ☒ SIM ☐ NÃO¹

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

a) consulta ao(a) autor(a) e ao(a) orientador(a);

b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação. O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.



Documento assinado eletronicamente por **Christian Gonçalves Alonso, Professor do Magistério Superior**, em 05/05/2023, às 15:32, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Lucas Clementino Mourão, Discente**, em 05/05/2023, às 15:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3726795** e o código CRC **2DB02084**.

LUCAS CLEMENTINO MOURÃO

Gaseificação catalítica de efluente da indústria de biodiesel para a produção de hidrogênio

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Goiás (UFG), como requisito para obtenção do título de Doutor em Química.

Área de concentração: Química

Linha de pesquisa: Química do meio ambiente

Orientador: Prof. Dr. Christian
Gonçalves Alonso

GOIÂNIA

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do
Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Mourão, Lucas Clementino
GASEIFICAÇÃO CATALÍTICA DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE
BODIESEL PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO [manuscrito] /
Lucas Clementino Mourão. - 2023.
IX, 168 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de
Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Química, Goiânia, 2023.
Bibliografia. Anexos.
Inclui siglas, abreviaturas, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. hidrogênio. 2. água supercrítica. 3. catalisador estruturado. 4.
glicerol. 5. biomassa residual. I. Alonso, Christian Gonçalves, orient. II.
Título.

CDU 54



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE QUÍMICA

ATA DE DEFESA DE TESE

Ata nº **159** da sessão da Defesa de Doutorado de **Lucas Clementino Mourão**, que confere o título de **Doutor em Química**, na área de concentração em **Química**.

Aos **28 (vinte e oito) dias do mês de abril de 2023 (dois mil e vinte e três)**, a partir das **14h00m, IQ e videoconferência**, realizou-se a sessão pública da Defesa de Doutorado intitulada **"GASEIFICAÇÃO CATALÍTICA DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE BIODIESEL PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO"**. Os trabalhos foram instalados pelo Orientador, **Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso (UFG)**, com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: **Prof. Dr. Helton José Alves (UFPR)**, **Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza (DEQ-UFPR)**, **Prof. Dr. Rafael Pavão das Chagas (UFG)** e **Prof. Dr. Flávio Colmati Júnior (UFG)**. Durante a arguição os membros da banca não fizeram sugestão de alteração do título do trabalho. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Defesa de Doutorado, tendo sido o candidato **aprovado** pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, aos 28 (vinte e oito) dias do mês de abril de 2023 (dois mil e vinte e três).

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **Rafael Pavão Das Chagas, Professor do Magistério Superior**, em 28/04/2023, às 18:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **MARCOS LUCIO CORAZZA, Usuário Externo**, em 28/04/2023, às 18:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Helton José Alves, Usuário Externo**, em

28/04/2023, às 18:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Flávio Colmati Júnior, Professor do Magistério Superior**, em 28/04/2023, às 18:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Christian Gonçalves Alonso, Professor do Magistério Superior**, em 28/04/2023, às 18:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3706680** e o código CRC **DB5D18FC**.

Referência: Processo nº 23070.018537/2023-01

SEI nº 3706680

Dedico este trabalho a toda minha família, meus amigos e companheiros de jornada, os quais proporcionaram muitos bons momentos durante essa caminhada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, a quem sou grato por me proporcionar a oportunidade da vida e forças para trilhar este caminho desafiador.

Agradeço aos meus pais, Vilmar e Nádia, por me proporcionarem, cada qual de sua maneira, ensinamentos de perseverança, fé e amor, os quais não me esquecerei e levarei comigo por toda a vida. Ao meu irmão e a todos os amigos, que me proporcionam constante suporte e alento incondicional. Sou grato e me lembro de todos os bons momentos vividos que nos fazem crescer e amadurecer. A minha esposa, Camilla, companheira de estrada e que me dá exemplos diários de amor, gratidão à vida e resiliência frente às dificuldades.

Ao prof. Dr. Christian, pelo apoio fornecido durante todo o desenvolvimento do trabalho, além da grande amizade desenvolvida por todo esse percurso trilhado ao longo dos anos.

Aos amigos de laboratório que proporcionam ambiente de trabalho amigável, leve e descontraído durante todos os momentos, em especial aos amigos Guilherme Botelho e Isabela Milhomem, que, sem hesitar, dispuseram de total apoio nos momentos mais difíceis.

A todos que participaram da criação do Laboratório GOH₂ (Laboratório de Pesquisa em Processos Renováveis e Catálise), sucessor do Laboratório de Reatores e Processos Catalíticos (LRPC), contribuindo para o pioneirismo em pesquisas renováveis para produção de hidrogênio na região centro-oeste.

A todos os professores do Instituto de Química (IQ/UFG), que colaboraram com toda forma de conhecimento para melhor desenvolvimento do trabalho.

A Central de Análises do IQ/UFG, por todos os serviços prestados para realização de análises de caracterização dos materiais.

Ao Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e inovação (CRTI) e ao Laboratório de Micrografia da UFG (LabMic), pelos importantes serviços analíticos prestados.

Ao prof. Dr. Sérgio Botelho e ao Instituto Federal de Goiás (IFG) por proporcionarem apoio em todas as etapas de análise de caracterização de produtos e suporte técnico e científico para a plena consecução do trabalho.

Ao laboratório Aqualit Tecnologia em Saneamento, em especial ao Cassiano, por apoio técnico prestado em diversas análises importantes para o desenvolvimento do trabalho.

A indústrias e instituições parceiras do laboratório GOH₂ pelo fornecimento de materiais e condições favoráveis para a plena execução das etapas.

A CAPES, pelo apoio financeiro.

Por fim, minha gratidão a todos que compreenderam e apoiaram esse projeto e puderam, de alguma forma, me apoiar durante essa árdua trajetória.



*“Desistir é provar a si mesmo
que o sonho não vale a pena”*

(Nádia Mourão)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	I
LISTA DE TABELAS	IV
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	V
RESUMO.....	VI
ABSTRACT.....	VIII
CAPÍTULO 1 - Introdução	1
CAPÍTULO 2 - Revisão	4
2.1 A importância do hidrogênio	4
2.2 Métodos de obtenção do hidrogênio	5
2.3 Gaseificação em água supercrítica	8
2.3.1 Água supercrítica	9
2.4 Matéria prima na gaseificação em água supercrítica	12
2.4.1 Glicerol como matéria prima alternativa	13
2.5 Catálise na gaseificação em água supercrítica	15
2.5.1 Catalisadores homogêneos	16
2.5.2 Catalisadores heterogêneos	17
2.5.3 Catalisadores estruturados	19
2.5.4 Catalisadores à base de Níquel.....	21
CAPÍTULO 3 - Objetivos	24
3.1 Objetivo geral.....	24
3.2 Objetivos específicos	24
CAPÍTULO 4 - Metodologia.....	25
4.1 Unidade reacional.....	25
4.2 Análise de produtos líquidos e gasosos.....	26
4.2.1 Cromatografia a gás	26
4.2.2 Carbono total	27
4.3 Caracterização de efluente real e produtos líquidos.....	28
4.3.1 Demanda química e biológica de oxigênio (DQO e DBO).....	28
4.3.2 Óleos e graxas (OG) e surfactantes	29
4.3.3 Análise de metais	30
4.4 Caracterização dos catalisadores.	30
4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado a espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS).....	31
4.4.2 Análise Textural por isotermas de adsorção e dessorção de N ₂	32
4.4.3 Difração de raios X (DRX).....	32
4.4.4 Fluorescência de raios X (FRX).....	33

4.4.5	Espectrometria por dispersão de comprimento de onda de raios X.....	34
4.4.6	Termogravimetria e análise térmica diferencial (TG-ATD).....	35
4.5	<i>Parâmetros de sistema e condições reacionais</i>	35
4.5.1	Matéria prima.....	36
4.5.2	Temperatura e pressão do sistema	38
4.5.3	Catalisadores	39
4.6	<i>Cálculo de parâmetros de avaliação do sistema reacional</i>	43
CAPÍTULO 5 - Caracterização dos catalisadores.....		45
5.1	MEV-EDS	45
5.2	Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂	49
5.3	Difração de Raios-X (DRX).....	52
5.4	Fluorescência de Raios-X (FRX)	53
5.5	Espectrometria por dispersão de comprimento de onda de raios -X (WDS)	54
CAPÍTULO 6 - Gaseificação de glicerol.....		56
6.1	Testes em tubo vazio.....	56
6.2	Testes catalíticos.....	64
6.3	Testes catalíticos de longa duração	69
6.4	Avaliação de mecanismos para formação de produtos.....	74
CAPÍTULO 7 - Gaseificação de resíduo da indústria de biodiesel.....		79
7.1	Testes em tubo vazio.....	79
7.2	Testes catalíticos.....	85
7.3	Testes de longa duração	88
7.3.1	Caracterização do efluentes.....	92
7.4	Catálise homogênea na gaseificação do efluente	97
7.5	Comparação entre glicerol e efluente real.....	100
CAPÍTULO 8 - Conclusões		104
8.1	Perspectivas futuras.....	106
CAPÍTULO 9 - Referências Bibliográficas.....		108
ANEXO A		122
ANEXO B		124
ANEXO C		126
ANEXO D		127
Formação acadêmica e produção científica		134

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 – Esquema da unidade reacional	25
Figura 4.2 – Imagens do processo de coleta do catalisador automotivo: (A) durante abertura da carcaça em aço, (B) catalisador automotivo cerâmico extraído e (C) catalisador automotivo seccionado.	40
Figura 4.3 -Imagens do processo de acondicionamento da cordierita e impregnação de fase catalítica: (A) cerâmica de cordierita em formato de colmeia; (B) processo de secção de do material em peças cilíndricas menores; (C) peças após impregnação de nitrato de níquel e (D) catalisadores Ni/CRD prontos após processo de calcinação.	41
Figura 5.1 – Micrografias de: (A) catalisador AC1 e (B) sua ampliação em 200 X; (C) catalisador AC2 e (D) sua ampliação em 200 X.	46
Figura 5.2 - Micrografias de: (A) suporte CRD e (B) sua ampliação em 200 X; (C) catalisador Ni/CRD e (D) sua ampliação em 200 X	47
Figura 5.3 – Micrografias com ampliação de 5.000 X para: (A) CRD, (B) Ni/CRD, (C) AC1 e (D) AC2.	48
Figura 5.4 – Espectros EDS de (A) CRD, (B) Ni/CRD, (C) AC1 e (D) AC2.	49
Figura 5.5 – Isotermas de Adsorção/Dessorção de N ₂ de: (A) CRD e Ni/CRD e (B) AC1 e AC2; Distribuição de tamanho de poro BJH de (C) CRD e Ni/CRD e (D) AC1 e AC2.	51
Figura 5.6 - Difratogramas de Raio-X dos catalisadores.	52
Figura 6.1 – Conversão de carbono sob diferentes temperaturas e concentração de glicerol para testes sem catalisador.	57
Figura 6.2 - Rendimento a H ₂ sob diferentes temperaturas e concentrações de glicerol para testes sem catalisador	59
Figura 6.3 - Fração molar dos produtos gasosos e vazão total de gás para G10 sem catalisador.	60
Figura 6.4 - Fração molar dos produtos gasosos e vazão total de gás para G20 sem catalisador.	61
Figura 6.5 - Fração molar dos produtos gasosos e vazão total de gás para G34 em diferentes temperaturas sem catalisador.	62
Figura 6.6 – Conversão de carbono sob suporte CRD e catalisador Ni/CRD (30min; 600 °C; G10).	65
Figura 6.7 - Conversão de carbono sob catalisadores AC1 e AC2. (30min; 600 °C; G10). ..	66
Figura 6.8 - Rendimento a H ₂ sob suporte CRD e catalisador Ni/CRD (30min; 600 °C; G10).	67
Figura 6.9 - Rendimento a H ₂ sob catalisadores AC1 e AC2 (30min; 600 °C; G10).	67
Figura 6.10 - Fração molar dos produtos gasosos e vazão total de gás sob suporte CRD e catalisador Ni/CRD (30min; 600 °C; G10).	68
Figura 6.11 - Fração molar dos produtos gasosos e vazão total de gás sob catalisadores AC1 e AC2 (30min; 600 °C; G10).	69

Figura 6.12 – Conversão de carbono sob catalisadores em teste de longa duração (G10, 600 °C).	70
Figura 6.13 – Rendimento a H ₂ sob catalisadores em teste de longa duração (G10, 600 °C).	71
Figura 6.14 – Rendimento total de gás sob catalisadores em teste de longa duração (G10, 600 °C)	72
Figura 6.15 – Rendimento a produtos contendo carbono na fase gasosa sob catalisadores em teste de longa duração: (A) CO ₂ , (B) CH ₄ , (C) CO, (D) C ₂ H ₄ e (E) C ₂ H ₆ (G10, 600 °C). 76	
Figura 7.1 – Avaliação de rendimento a H ₂ na gaseificação de BIOD: (A) Diagrama de Pareto; Superfícies de resposta: (B) Vazão de alimentação e temperatura; (C) Temperatura e concentração de carbono e (D) Concentração de carbono e vazão de alimentação.	81
Figura 7.2 – Conversão de carbono e rendimento a H ₂ para gaseificação de BIOD sob catalisador Ni/CRD e suporte CRD (30min; 600 °C).	86
Figura 7.3 - Fração molar dos produtos gasosos e vazão total de gás para gaseificação de BIOD (30min; 600 °C)	87
Figura 7.4 – Conversão de carbono e rendimento a H ₂ para gaseificação de BIOD sob catalisador Ni/CRD e suporte CRD a 600 °C.....	89
Figura 7.5 - Fração molar e rendimento total de gás para gaseificação de BIOD sob suporte CRD a 600 °C.....	91
Figura 7.6 – Fração molar e rendimento total de gás para gaseificação de BIOD sob catalisador NiCRD a 600 °C.....	92
Figura 7.7 -Comparação entre principais resultados para biomassas G10 e BIOD sob mesmas condições de gaseificação (600 °C; 25 MPa; 30min): (A) Conversão de carbono e (B) Rendimento a H ₂	101
Figura B1 - Imagem e espectro WDS de catalisador comercial AC1.	124
Figura B2 - Imagem e espectro WDS de catalisador comercial AC2.	125
Figura C1 - Imagem de fração oleosa no produto líquido da gaseificação de glicerol (G20; 500 °C, 10 mL.min ⁻¹).	126
Figura C2 – Imagem de efluente BIOD antes do processo GASc (esq.) e depois do processo GASc (dir.)(BIOD, 600 °C, 10 mL/min, Ni/CRD)	126
Figura D1 - Resultados de TG-ATD para suporte CRD (G10; 600 °C; 300 min).	127
Figura D2 - Resultados de TG-ATD para catalisador Ni/CRD (G10; 600 °C; 300 min). ---	128
Figura D3 - Resultados de TG-ATD para catalisador AC1 (G10; 600 °C; 300 min).-----	128
Figura D4 - Resultados de TG-ATD para catalisador AC2 (G10; 600 °C; 300 min).-----	129
Figura D5 - Tendência de conversão de carbono sob suporte CRD ao longo do tempo (teste G10; 600 °C; 10 mL/min). -----	129
Figura D6 - Tendência de conversão de carbono sob catalisador Ni/CRD ao longo do tempo (teste G10; 600 °C; 10 mL/min). -----	130
Figura D7 - Tendência de conversão de carbono sob catalisador AC1 ao longo do tempo (teste G10; 600 °C; 10 mL/min). -----	130

Figura D8 - Tendência de conversão de carbono sob catalisador AC2 ao longo do tempo (teste G10; 600 °C; 10 mL/min). -----	131
Figura D9 - Resultados de TG-ATD para suporte CRD (BIOD; 600 °C; 240 min)-----	132
Figura D10 - Resultados de TG-ATD para catalisador Ni/CRD (BIOD; 600 °C; 240 min) -	132
Figura D11 - Tendência de conversão de carbono sob suporte CRD ao longo do tempo (teste BIOD; 600 °C; 10 mL/min). -----	133
Figura D12 - Tendência de conversão de carbono sob catalisador Ni/CRD ao longo do tempo (teste BIOD; 600 °C; 10 mL/min). -----	133

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Condições experimentais empregadas nos testes reacionais	36
Tabela 5.1 – Propriedades texturais dos catalisadores.	50
Tabela 5.2 - Composição química (em percentual mássico) por FRX para todos os catalisadores.	54
Tabela 6.1 – Avaliação de desativação dos catalisadores após testes de longa duração de gaseificação de glicerol ¹	73
Tabela 6.2 - Possíveis reações alternativas da decomposição do glicerol.	77
Tabela 7.1 – Fatores e níveis das variáveis operacionais para testes de gaseificação de BIOD.	80
Tabela 7.2 – Resultados de conversão de carbono e rendimento a H ₂ para os testes do planejamento experimental de gaseificação de BIOD.	82
Tabela 7.3 - Resultados de fração molar e rendimento total de gás para os testes do planejamento experimental de gaseificação de BIOD.	83
Tabela 7.4 – Resultados de gaseificação de BIOD a 700 °C em tubo vazio.	84
Tabela 7.5 - Avaliação de desativação dos catalisadores após testes de longa duração de gaseificação de BIOD ¹	89
Tabela 7.6 - Resultados de caracterização físico-química do efluente BIOD após testes de gaseificação catalítica.	95
Tabela A1 - Dados de DRX do suporte CRD.	122
Tabela A2 - Dados de DRX do catalisador Ni/CRD.	122
Tabela A3 - Dados de DRX do catalisador AC1.	123
Tabela A4 - Dados de DRX do catalisador AC2.	123

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC1	Catalisador automotivo comercial (marca 1)
AC2	Catalisador automotivo comercial (marca 2)
ATD	Análise Térmica Diferencial
BIOD	Efluente de Indústria de Biodiesel
COT	Carbono Orgânico Total
CRD	Suporte de cerâmica de cordierita
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Espectrometria de energia dispersiva de raios-X
FRX	Fluorescência de Raios-X
G10	Glicerol 10% em massa
G20	Glicerol 20% em massa
G34	Glicerol 34% em massa
GASc	Gaseificação em Água Supercrítica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MGP_s	Metais do grupo da platina
Ni/CRD	Catalisador de 7% de Ni suportado em cordierita
OG	Óleos e graxas
R_{H_2}	Rendimento a H_2
ScWG	<i>Supercritical Water Gasification</i>
TG	Termogravimetria
WDS	Espectrometria por dispersão de comprimento de onda de raios-X
X_{carb}	Conversão de carbono

RESUMO

O aumento da poluição mundial somado com um crescente aumento na demanda energética induz a busca por alternativas ambientalmente amigáveis na produção de energia. O hidrogênio, que tem emergido como um importante vetor energético, é basicamente produzido a partir de fontes não renováveis como o petróleo. O desenvolvimento de tecnologias inovadoras tem facilitado o emprego de fontes renováveis para a produção de hidrogênio, como é o caso da Gaseificação em Água Supercrítica (GASc) de biomassas. Entre as possíveis matérias-primas para produção de hidrogênio, o glicerol, um subproduto da indústria de biodiesel, destaca-se como um candidato promissor para a GASc. Devido ao aumento da produção de biodiesel, uma grande oferta de glicerol está sendo produzida sem um correspondente aumento na demanda. Como resultado, a cadeia de produção de biodiesel tem despertado interesse de várias iniciativas de pesquisa que visam valorizar materiais residuais em produtos de maior valor agregado. Combinado com a catálise heterogênea, o processo GASc pode aumentar seletividade a produtos de interesse e alta eficiência de conversão de matéria orgânica mesmo em tempos de residência curtos. Neste trabalho, foi avaliada a gasificação catalítica de glicerol e efluente real de uma indústria de biodiesel. Catalisador à base de Ni foi sintetizado por método rápido e simples de impregnação úmida de nitrato metálico suportado em cordierita (CRD) estruturada em favo de mel. Os catalisadores foram caracterizados por MEV-EDS, adsorção/dessorção de N₂, DRX, FRX, WDS e TG-ATD. O desempenho do catalisador à base de Ni foi avaliado na GASc de glicerol e comparado com dois catalisadores automotivos comerciais (ACs). A GASc de glicerol foi realizada em diferentes condições para estabelecer parâmetros operacionais ideais. Os testes foram conduzidos em temperaturas de reator variando de 400°C a 700°C, pressão do sistema de 25 MPa e concentrações de massa de glicerol variando de 10% a 34%. Para as condições ideais (600 °C e 10% m/m de glicerol), os resultados indicaram que o catalisador Ni/CRD apresentou o maior rendimento de H₂ (1,40 mol/mol C) e conversão de carbono (95%). Embora tenham mostrado eficiência na gasificação de glicerol, os ACs apresentaram maiores tendências de perda de atividade na conversão de carbono ao longo do tempo (300 min) em comparação com os catalisadores à base de Ni. Foram realizados testes preliminares utilizando efluente industrial real (BIOD), avaliando parâmetros de temperatura (400-600°C), taxa de fluxo de alimentação (10-20 mL/min) e concentração de efluente com base no carbono orgânico total (COT) (50-100%). Os resultados mostraram que a temperatura teve a maior influência na gasificação, com uma conversão de carbono de 77% e um rendimento de H₂ de 2,85 mol/mol C a 600°C (10 mL/min; 50% TOC). O teste catalítico realizado sob as melhores condições (600 °C; 10 mL/min; 100% COT) mostrou maior conversão de

carbono, enquanto o teste não catalítico obteve maior seletividade de H₂ (76%). Os resultados mostraram que o catalisador estruturado tem grande potencial para melhorar a produção de gás rico em H₂, especialmente a partir da GASc de glicerol. O uso de resíduo de biodiesel como matéria-prima para o processo GASc é promissor, pois permite o tratamento do resíduo e a produção simultânea de gás H₂.

Palavras-chave: hidrogênio; água supercrítica; catalisador estruturado; glicerol; biomassa residual.

ABSTRACT

The increasing global pollution, combined with a growing demand for energy, is driving the search for environmentally-friendly alternatives in energy production. Hydrogen, which has emerged as an important energy vector, is primarily produced from non-renewable sources such as petroleum. The development of innovative technologies has facilitated the utilization of renewable sources for hydrogen production, such as Supercritical Water Gasification (ScWG) of biomass. Among the potential feedstocks for hydrogen production, glycerol, a byproduct of the biodiesel industry, stands out as a promising candidate for ScWG. Due to the increasing production of biodiesel, a large supply of glycerol is being produced without a corresponding increase in demand. As a result, the biodiesel production chain has garnered increased interest from several research initiatives aimed at valorizing waste materials into higher value-added products. Combined with heterogeneous catalysis, the ScWG process can increase selectivity towards products of interest and achieve high conversion efficiency of organic matter, even with short residence times. In this work, the catalytic gasification of glycerol and real wastewater from a biodiesel industry were evaluated. Ni based catalyst were synthesized by simple and fast wet impregnation method of metallic nitrates supported on a honeycomb cordierite (CRD) structure. The catalysts were characterized by SEM-EDS, XRD, N₂ adsorption/desorption, XRF, WDS and TGA. The performance of the Ni-based catalyst was evaluated in the ScWG of glycerol and compared to two commercial Automotive Catalysts (ACs). The ScWG of glycerol was carried out under different conditions in order to establish optimal operating parameters. The tests were conducted at reactor temperatures ranging from 400°C to 700°C, a system pressure of 25 MPa, and glycerol mass concentrations ranging from 10% to 34%. For optimal conditions (600 °C and glycerol 10wt%), the results indicated that Ni/CRD catalyst showed the highest H₂ yield (1,40 mol/mol C) and carbon conversion (95%). Although they have shown efficiency in the gasification of glycerol, the ACs showed higher tendencies for activity loss in carbon conversion compared to Ni based catalysts over time (300 min). Preliminary tests using real industrial effluent (BIOD) were conducted, evaluating parameters of temperature (400 - 600°C), feed flow rate (10 - 20 mL/min), and effluent concentration based on total organic carbon (TOC) (50 - 100%). The results showed that temperature had the greatest influence on gasification, with a carbon conversion of 77% and an H₂ yield of 2.85 mol/mol C at 600°C (10 mL/min; 50% TOC). Catalytic test conducted under the best condition (600 °C; 10 mL/min; 100% TOC) showed higher carbon conversion, while non-catalytic test obtained higher H₂ selectivity (76%). The results showed that structured catalyst has great potential to enhance the production of H₂-rich gas specially from glycerol GASc. The use of biodiesel residue as a raw material for the ScWG process

is promising since it allows the treatment of the residue and the production of H₂-rich gas simultaneously.

Keywords: hydrogen; supercritical water; structured catalyst; glycerol; residual biomass.

CAPÍTULO 1 - Introdução

A crescente poluição causada por combustíveis fósseis e a limitada disponibilidade destes recursos no futuro causam grande preocupação ambiental e energética. Com isso, é fundamental investigar novas tecnologias a partir de matéria prima renovável que possam atender crescente demanda energética.

Em torno de 80% do atual fornecimento mundial de energia primária é proveniente de combustíveis fósseis, como carvão mineral, gás natural e óleos derivados do petróleo. Essa energia é responsável por quase toda a emissão de CO₂ proveniente da queima de combustíveis em todo o mundo (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2016). Além de CO₂, os combustíveis derivados do petróleo também emitem outros gases nocivos ao meio ambiente, como SO_x e NO_x.

As preocupações com a segurança do suprimento de energia, que a cada dia é mais alta, somado às questões ambientais, impulsionam uma mudança mundial ao longo do tempo em relação à composição da matriz energética: de sólidos (principalmente carvão mineral no século XX), para líquidos (derivados do petróleo atualmente) e para gases (gás natural e H₂). A previsão é que em 2080 o gás hidrogênio esteja diretamente presente em 90% da matriz energética mundial (ROSLAN et al., 2020).

O gás hidrogênio (H₂) detém uma das maiores reservas de energia por unidade de peso quando comparado a outros combustíveis. O conteúdo energético presente na molécula de H₂ a torna uma promissora alternativa como vetor energético para outros combustíveis no futuro (ABDIN et al., 2020).

Em se tratando de produção de H₂ com viés energético, é fundamental o desenvolvimento de tecnologias em que se possa aplicar geração de energia a partir de uma matéria prima renovável a fim de se diminuir a quantidade de emissão de compostos poluentes na atmosfera e, também, de diminuir a insegurança de abastecimento devido a possível escassez de petróleo. Com isso a biomassa é de fundamental importância nessa transição

de matriz tecnológica devido a suas características renováveis (BASU, 2010; SÁ et al., 2014).

Ao contrário do petróleo que leva milhões de anos em condições específicas para sua formação, a biomassa é formada a partir de processos da natureza com espécies vivas, como plantas e animais. Para seu desenvolvimento, as plantas necessitam essencialmente da energia proveniente do sol e de compostos presentes na atmosfera e no solo, garantindo um processamento renovável de produção de matéria orgânica, garantindo o caráter sustentável e renovável à biomassa.

Uma grande variedade de biomassas pode ser utilizada para fins de produção de H_2 , desde matéria prima natural, tal como lignina ou celulose (LEE; CONRADIE; LESTER, 2021), até mesmo biomassa proveniente de algum processo, como subprodutos industriais ou resíduos orgânicos e domésticos (MAGDELDIN; JÄRVINEN, 2020).

Glicerol, principal subproduto da cadeia produtiva de biodiesel, é um exemplo de uma molécula que tem ganhado muita atenção. Com o crescente aumento da produção de biodiesel há, consequentemente, um crescente e indesejado aumento da oferta de glicerol (SCHWENGBER et al., 2016). Com isso, o glicerol tem sido testado sob diversas condições reacionais como uma fonte alternativa e renovável para produção de H_2 (MACEDO; SORIA; MADEIRA, 2021).

A obtenção de energia a partir da biomassa, entretanto, dependerá sobretudo da tecnologia a ser utilizada para transformação em compostos energéticos. A produção de H_2 para fins energéticos pode ser realizada por diversas rotas termoquímicas de transformação de biomassa, incluindo gaseificação, reforma à vapor, pirólise ou gaseificação em água supercrítica (GASc) (PANDEY; PRAJAPATI; SHETH, 2019). Destas, a GASc se destaca como tecnologia promissora por conta de propriedades físico-químicas da água em condições específicas de temperatura e pressão que interfere em diversas reações químicas (GUO et al., 2010).

A GASc apresenta algumas características vantajosas frente a outras técnicas como: alta taxa de reação e melhor dispersão e transferência de calor do que em reações contendo gás e líquido; maior solubilização de gases e compostos orgânicos, bem como melhor fluidez da água, podendo levar a diminuição de produção de coque e outros intermediários indesejáveis no meio reacional (BASU, 2010; SUSANTI; KIM; YOO, 2014).

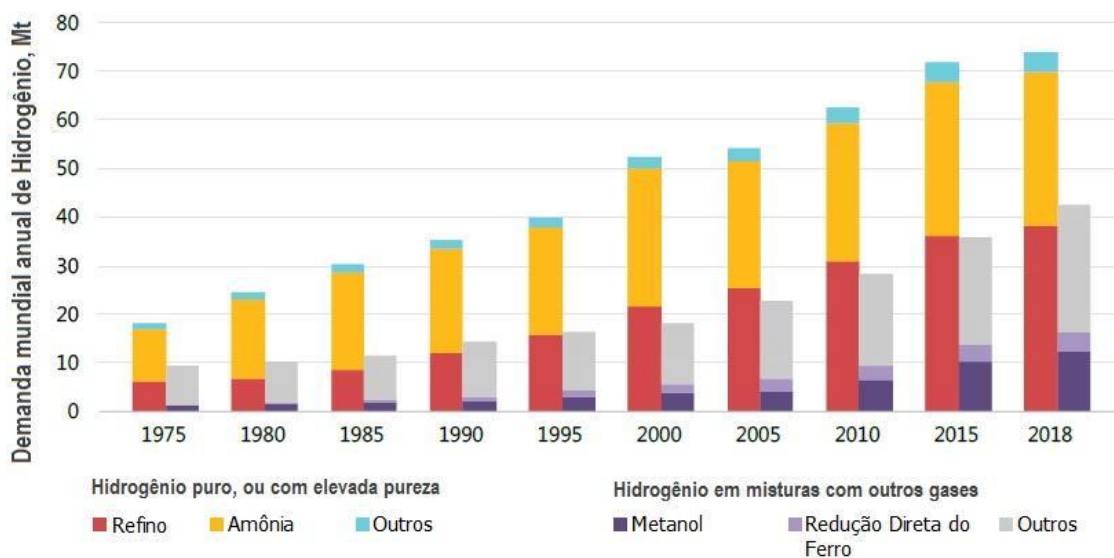
A investigação minuciosa da gaseificação em água supercrítica, com a finalidade de aprimorar os parâmetros de reação e utilizar catalisadores, tem como objetivo produzir gases de alto valor agregado e melhorar a conversão da matéria-prima, tornando a tecnologia mais acessível e viável para a implementação em larga escala. Nessa perspectiva, diversos estudos recentes têm se concentrado na análise de diferentes tipos de biomassa e materiais catalíticos para aperfeiçoamento da técnica de gaseificação (ABDPOUR; SANTOS, 2021; HU et al., 2020). Assim sendo, o presente estudo tem como objetivo avaliar, com base no estado da arte da tecnologia, os parâmetros fundamentais (temperatura, vazão, biomassa real e modelo, razão H_2O /biomassa, catalisador, entre outros) que influenciam no desempenho do processo de gaseificação de biomassa em água supercrítica, com ênfase na maximização da produção de gás rico em H_2 .

CAPÍTULO 2 - Revisão

2.1 A importância do hidrogênio

O hidrogênio é o elemento químico mais abundante na natureza e o mais simples presente na tabela periódica. O gás H_2 , substância formada a partir de dois átomos do elemento, desempenha diversas aplicações industriais de suma importância para a sociedade e seu consumo aumenta a cada ano (**Figura 2.1**). Somente em 2018 a demanda mundial por hidrogênio foi de 115 Mt para atender diversos seguimentos industriais, destaque para produção de amônia e em processos de hidrotratamento e hidrocrackeamento na indústria petroquímica, que juntos representam cerca de 60% de toda o consumo mundial, seja hidrogênio puro ou em mistura de gases (MME, 2021).

Figura 2.1 – Demanda mundial por hidrogênio puro e em mistura de gases. Fonte: MME, 2021.



A amônia desempenha um papel importante no cenário brasileiro, devido ao fato de ser o principal precursor de fertilizantes do tipo NPK. Somente em 2018 o país consumiu aproximadamente 35,5 Mt de fertilizantes, dos quais 27,5 Mt foram importados, representando uma parcela significativa dos custos do agronegócio (MME, 2019).

Todavia, é o importante papel do gás H_2 na matriz energética que vem despertando enorme interesse em pesquisa e desenvolvimento tecnológico atualmente. Além do seu papel fundamental nos processos industriais petroquímicos, é parte de uma estratégia global o estudo e aplicação de H_2 e gás de síntese como matéria prima alternativa para geração direta e indireta de energia (GREENE; OGDEN; LIN, 2020).

O H_2 pode ser aplicado diretamente em células combustíveis, gerando energia elétrica limpa, e também a energia proveniente de sua combustão já é usada em propulsores espaciais (XIE; ZHANG, 2019). Já na forma de gás de síntese, importante matéria prima industrial composta basicamente por uma mistura de H_2 e CO, pode ser aplicado como matéria prima na fabricação de produtos químicos de alto valor agregado, como metanol e álcoois de cadeia longa, além de poder ser usado na síntese de Fischer-Tropsch (FT) para produção de combustíveis sintéticos (MARTINELLI et al., 2020).

2.2 Métodos de obtenção do hidrogênio

O hidrogênio pode ser obtido a partir de diferentes matérias primas e por mais de uma via tecnológica, as quais são baseadas em processos eletroquímicos, biológicos ou termoquímicos (BHANDARI; TRUDEWIND; ZAPP, 2014; PANDEY; PRAJAPATI; SHETH, 2019; PASUPULETI; SARKAR; VENKATA MOHAN, 2014).

Por via eletroquímica o hidrogênio é produzido a partir da eletrólise da água, processo pelo qual a água se divide em hidrogênio e oxigênio por meio da aplicação de energia elétrica em uma célula eletrolítica. O H_2 e o O_2 gerados nos eletrodos são comprimidos e armazenados, sendo o O_2 muitas vezes descartados para a atmosfera. Os produtos formados são de alta pureza e, embora seja uma tecnologia já conhecida há décadas, a eletrólise vem sendo estudada em busca de melhorias principalmente em aspectos como custos de produção relacionados ao fornecimento de energia para o processo, para isso fontes de energias renováveis, como energia hidrelétrica,

eólica e fotovoltaica podem ser facilmente acopladas com processos de eletrólise fornecendo, assim, hidrogênio sustentável (URSÚA; GANDÍA; SANCHIS, 2012).

Ao contrário da eletrólise, a via termoquímica é responsável pela maior parte da produção comercial de H_2 no mundo. Os métodos termoquímicos utilizam de uma grande quantidade de energia térmica em um sistema reacional para a obtenção de gás rico em H_2 . Dos métodos termoquímicos de produção de H_2 destacam-se principalmente pirólise, a gaseificação e a reforma à vapor (DHYANI; BHASKAR, 2017). A **Tabela 2.1** traz algumas das principais condições pertinentes aos processos termoquímicos de conversão de matéria prima visando produto rico em H_2 .

Tabela 2.1 – Principais condições dos diferentes processos termoquímicos na produção de H_2 .

Processo	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Secagem
Reforma à vapor	500 - 900	>0,1	Não necessário
Pirólise	350 - 550	1 - 5	Necessário
Gaseificação Convencional	500 - 1000	>0,1	Necessário
Gaseificação com Água Supercrítica	300 - 700	>22,1	Não necessário

Adaptado de BASU (2010), GARCÍA-JARANA e colaboradores (2014) e Schwengber e colaboradores (2016).

A pirólise é a conversão da matéria prima pela decomposição térmica de substâncias de cadeias longas em frações menores, podendo formar produtos sólidos, gasosos e líquidos (óleos). A pirólise ocorre em temperaturas próximas a 500 °C e ausência total de oxigênio, exceto em casos em que a presença parcial de oxigênio é requerida para fornecer

energia térmica suficiente para o processo. A proporção dos produtos dependerá de fatores como a natureza da matéria prima e os parâmetros de operação do sistema, com menor taxa de aquecimento, conhecido como pirólise lenta, há tendência a formação de produtos gasosos ou carvão. Já com o rápido aquecimento da matéria prima, pirólise rápida, tende a formar frações menores que se condensam formando produtos oleosos (DHYANI; BHASKAR, 2017; HAMELINCK; FAAIJ, 2002).

A gaseificação é um processo de oxidação parcial que ocorre em altas temperaturas (500 - 1100 °C) formando produto rico em gases combustíveis junto com frações de produtos sólidos (carvão) e líquidos (alcatrão e óleo). O produto gasoso é, em geral, uma mistura formada principalmente por H_2 , CH_4 , CO e CO_2 . Existem vários agentes de gaseificação que podem ser usados em quantidades controladas no processo, como ar, oxigênio, vapor d'água e CO_2 . A necessidade de matéria prima com reduzida umidade, altas temperaturas e a ocorrência de produtos indesejados, como o coque, são algumas das desvantagens operacionais do método (REDDY et al., 2014; RIBEIRO et al., 2019).

A reforma à vapor consiste na reação entre matéria prima orgânica e vapor d'água a altas temperaturas e baixas pressões sob atividade de um catalisador. A matéria prima no processo de reforma pode ser não renovável, como derivados do petróleo, como também matéria orgânica renovável proveniente de biomassa. Embora promissora, a técnica requer alta quantidade de energia e pode levar à formação de coque no sistema reacional (BRIDGWATER, 2003). Atualmente o processo responde por aproximadamente 95% da produção mundial de H_2 , que provém da reforma à vapor do gás natural, fonte não renovável proveniente do petróleo (PANDEY; PRAJAPATI; SHETH, 2019).

Embora baseiam-se em uso de matéria prima não renovável para produção industrial de hidrogênio, as rotas termoquímicas possibilitam o uso de matéria prima alternativa renovável, como etanol (ALBERTON; SOUZA; SCHMAL, 2007), glicerol (MACEDO; SORIA; MADEIRA, 2021) e matrizes

vegetais como celulose e lignina (RODIONOVA et al., 2022) como fonte de hidrogênio.

A ocorrência de subprodutos e impurezas, como coque e alcatrão, diminui a eficiência dos processos termoquímicos, impactando diretamente na qualidade dos produtos gasosos. Com isso se faz necessária a aplicação de etapas adicionais de purificação ou reação para alcançar concentrações desejadas de gás H_2 ou gás de síntese (GARCÍA-JARANA et al., 2014).

Adicionalmente, as técnicas termoquímicas convencionais para produção de H_2 geralmente são mais eficientes com matérias-primas de baixo teor de umidade, o que requer etapas adicionais e onerosas de secagem, levando a um considerável consumo de energia extra ao processo (GUO et al., 2010). Sendo assim, outros processos termoquímicos hidrotermais são preferíveis quando se tem disponível matéria prima contendo alto teor de umidade.

Dos métodos termoquímicos existentes pode-se destacar a Gaseificação com Água Supercrítica (GASc) como um método promissor para produção de gás com alto teor de H_2 . Nesse processo a água atua como meio reacional, aumentando significativamente a eficiência e eliminando a necessidade de uma etapa adicional de secagem. Além disso, as propriedades únicas da água em condições supercríticas oferecem condições atrativas para sua aplicação na geração de H_2 e gás de síntese (PINKARD et al., 2018).

2.3 Gaseificação em água supercrítica

A GASc, ou, do inglês, *Supercritical Water Gasification (ScWG)*, é um método de gaseificação que se beneficia de características específicas da água quando a mesma se encontra acima da pressão e temperatura crítica. Nessa condição a água torna uma ferramenta valiosa para aplicações como produção de biocombustíveis e gás H_2 (DE SOUZA et al., 2022).

A técnica apresenta alta taxa de conversão, mas depende de vários fatores como condições reacionais, matéria-prima, natureza de catalisador e

engenharia do reator empregado. Dos produtos formados os majoritários costumam ser H_2 , CO_2 , CO e CH_4 presentes na fase gasosa, além de hidrocarbonetos de cadeia curta que podem ser encontrados em menores quantidades tanto na fase gasosa como na fase líquida (REDDY et al., 2014).

A aplicação da tecnologia para a gaseificação possui vantagens frente a outras tecnologias convencionais devido a formação de produtos de grande valor agregado para a indústria, como H_2 e gás de síntese. Como mencionado anteriormente, uma grande vantagem se dá devido a possibilidade de uso de matéria-prima úmida e de alta complexibilidade química (YAKABOYLU et al., 2015b). Além disso, dependendo da qualidade desejada do produto gasoso rico em H_2 , algumas etapas de purificação e separação podem ser aplicadas em série. É possível utilizar membranas e dispositivos de adsorção PSA (*pressure swing adsorption*) para aumentar a concentração de H_2 no produto gasoso, bem como para remover impurezas e outros subprodutos gerados durante o processo de produção (HEIDENREICH; FOSCOLO, 2015).

A água em condição supercrítica apresenta propriedades particulares que influenciam diretamente na melhor dissolução e quebra da matéria orgânica, além de desempenhar papel de reagente na produção de hidrogênio. Algumas das principais vantagens da GASc incluem: redução da formação de coque e outros subprodutos indesejados; menor resistência a transferência de massa, permitindo menor tempo de residência; possibilidade de uso de biomassa úmida sem etapa prévia de secagem, entre outros (PARK; TOMIYASU, 2003; SUSANTI; KIM; YOO, 2014).

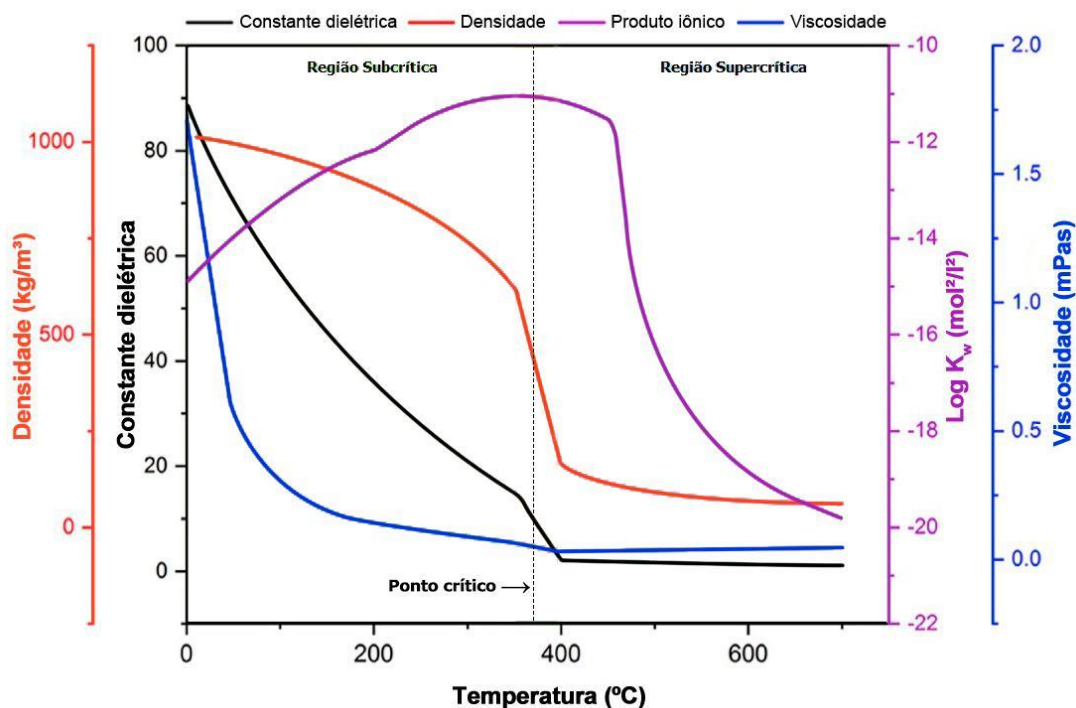
2.3.1 Água supercrítica

Em condições ambientes a água se encontra em estado líquido e pode assumir uma fase sólida, quando a temperatura estiver abaixo de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, e uma fase gasosa, quando a temperatura estiver acima dos $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Entretanto, as propriedades físicas da água são alteradas significativamente com o aumento da temperatura e pressão do meio.

Quando a água se encontra em condição com temperatura acima de sua temperatura crítica (T_c 374,1 °C) e pressão crítica (P_c 22,1 MPa), encontra-se a condição supercrítica da água. Nessa condição as propriedades físico-químicas da água, como densidade, viscosidade, produto iônico e constante dielétrica, exibem grande diferença em condições supercríticas quando comparado às condições ambientais (KNEZ et al., 2018).

Devido ao efeito das interações de hidrogênio presentes, a água possui uma constante dielétrica alta em condições ambientes, sendo assim um excelente solvente polar. Com o aumento da temperatura e pressão a constante dielétrica diminui de maneira acentuada (**Figura 2.2**), de forma que nessas condições a água possui comportamento semelhante a compostos orgânicos. Assim, a água em condições supercríticas apresenta uma baixa solubilidade para compostos polares inorgânicos, mas ao mesmo tempo apresenta alta miscibilidade para gases e compostos orgânicos, além de compostos polares ou iônicos (YAKABOYLU et al., 2015a).

Figura 2.2 - Variação da constante dielétrica, densidade, produto iônico e viscosidade da água sobre condições supercríticas (pressão constante de 25 MPa). Adaptado de Okolie e colaboradores (2020).



Além disso, o aumento da temperatura influencia na viscosidade de tal forma que, no ponto crítico, a água apresenta viscosidade próxima à do vapor. A viscosidade baixa, comparada com a água em condições normais, leva a um maior coeficiente de difusão, ou seja, aumento da mobilidade molecular, tornando-a um meio reacional mais eficiente. Isso é de suma importância principalmente em reações com catalisadores heterogêneos, onde as limitações de transferência de massa são reduzidas e a taxa de reação pode ser aumentada (SUSANTI; KIM; YOO, 2014).

Também é observado que com o aumento da temperatura, em condições subcríticas, há também o aumento do produto iônico. Na região subcrítica a água possui valores de densidade e produto iônico altos, neste caso a água atua como um catalisador ácido ou básico em algumas reações favorecendo o mecanismo de reação iônica devido às grandes concentrações de íons H_3O^+ e OH^- . Por outro lado, na região intermediária, entre sub e

supercrítico, tanto as reações iônicas quanto as dos radicais livres competem (BÜHLER et al., 2002).

No entanto, com o aumento da temperatura há uma queda drástica na formação do produto iônico e as reações via radicais livres são dominantes, levando a uma melhora na dissolução de compostos orgânicos complexos e a uma conversão quase completa de subprodutos intermediários em frações gasosas menores (OKOLIE et al., 2020).

2.4 Matéria prima na gaseificação em água supercrítica

Um extenso conjunto de substâncias pode ser aplicado como matéria prima na gaseificação visando produção de gases de alto valor agregado, como é o caso do gás hidrogênio. Atualmente, dos diferentes mecanismos de produção de H₂, uma parcela considerável utiliza matéria prima não renovável em seus processos, como por exemplo o gás natural do petróleo (BALAT; KIRTAY, 2010).

O uso de matéria prima derivada de biomassa vem crescendo nas últimas décadas impulsionado, principalmente devido a suas características favoráveis, tais como sua sustentabilidade e disponibilidade abundante na natureza. No cenário de produção energética não é diferente, muito por conta de seu balanço neutro de carbono, ou seja, a combustão da biomassa libera tanto CO₂ quanto ela própria absorve ao longo de seu crescimento (DECICCO, 2018).

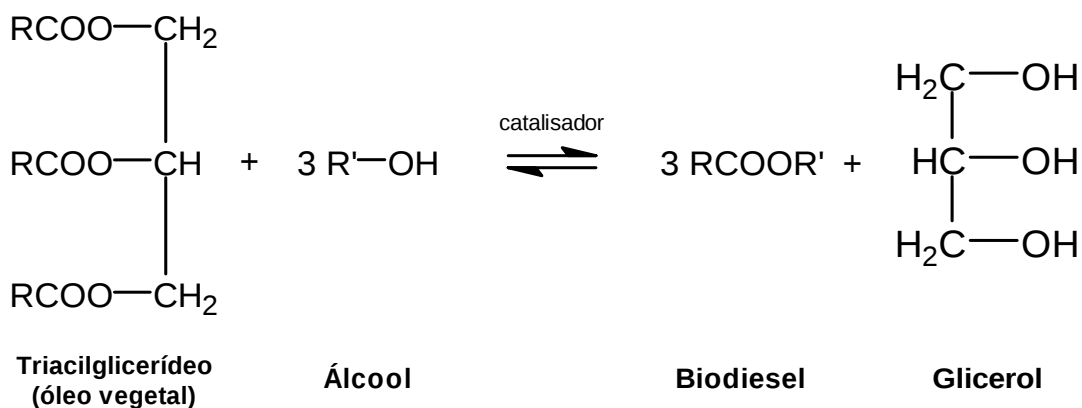
Nos últimos anos diversas alternativas são estudadas como matéria-prima proveniente de biomassa para aplicações em GASc, como por exemplo: glicose (BEHNIA et al., 2016), lignina e celulose (KANG et al., 2016), resíduos domésticos (QIAN et al., 2019), resíduos de atividades agrícolas (NANDA et al., 2016) e resíduos industriais diversos (LOUW; SCHWARZ; BURGER, 2016).

Dos industriais estudados para produção de produtos químicos de maior valor agregado destaca-se o resíduo proveniente da produção de biodiesel, o qual tem como principal subproduto o glicerol (REDDY; NANDA; KOZINSKI, 2016; REZA; MEHRPOOYA; AGHBASHLO, 2019; SEIF et al., 2016).

2.4.1 Glicerol como matéria prima alternativa

Glicerol, que possui diversas aplicabilidades industriais, desde a indústria bélica até a indústria de cosméticos e farmacêutica, atualmente tem sua principal rota de produção derivada da produção de biodiesel (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011). O biodiesel é produzido em larga escala a partir da reação de transesterificação de óleos vegetais ou animais reagindo com um álcool, comumente metanol, na presença de catalisador (KOH ou NaOH). A estequiometria resultante envolve a formação de 1 mol de glicerol para cada 3 mols de biodiesel, conforme **esquema 2.1**.

Embora de grande utilidade em vários processos, o glicerol é atualmente visto com preocupação, pois sua produção não acompanha seus níveis de consumo, enquanto a demanda por produzir mais biodiesel vem aumentando nos últimos anos (NAYLOR; HIGGINS, 2017). Estima-se que aproximadamente 10 m³ de glicerol são produzidos para cada 90 m³ de biodiesel, e o mercado atendendo a crescente demanda do biodiesel a oferta de glicerol tende a aumentar a níveis preocupantes (SCHWENGBER et al., 2016).



Esquema 2.1 – Reação de transesterificação para produção de biodiesel

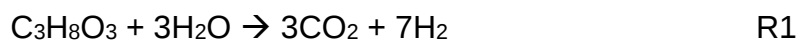
Esta tendência do aumento de oferta de glicerol é quantificada pelos dados do mercado global de biodiesel, que se expandiu de aproximadamente 3,9 bi de litros em 2006 para 47 bi de litros em 2019. Uma parcela significativa deste volume é produzida aqui no Brasil. O país é responsável por cerca de 13% da produção mundial, ficando atrás apenas dos EUA com 17% da produção total mundial (REN21, 2019).

O custo de produção de biodiesel está diretamente ligado pela abordagem, por parte das unidades fabris, de manuseio do excedente de glicerol, obrigando-as a investirem em outros processos para devida manipulação visando aproveitamento do produto. A opção de utilizar a energia do glicerol por meio de sua combustão direta envolve diversas complicações baseadas na alta viscosidade e alta temperatura de ignição, além da natureza tóxica dos subprodutos de sua combustão (SCHWENGBER et al., 2016).

Devido à presença de impurezas provenientes do processo, tais como metanol, glicerídeos não reagidos, ácidos graxos, água e catalisadores, é necessária uma etapa de purificação do biodiesel, sendo o método por via úmida o mais tradicional e amplamente usado. Nesse processo, água é borrifada sobre o combustível de modo que as impurezas solúveis na fração aquosa são removidas à medida que ocorre uma separação de fases e a água se deposita no fundo do tanque (GUPTA, 2014).

A glicerina, fração de glicerol obtida da separação do biodiesel, precisa ser purificada para se tornar valorizável. A destilação é um dos processos que podem ser aplicados para a purificação do glicerol, porém, encarece bastante o processo e se torna pouco viável economicamente em usinas usina de biodiesel de pequena escala (ROSLAN et al., 2020).

Isto posto, é crucial encontrar maneiras viáveis para a glicerina bruta, pois assim há a possibilidade solucionar problemas ambientais associados ao descarte e tratamento de resíduos da indústria de biodiesel, bem como desenvolver e aperfeiçoar tecnologias alternativas que poderia impulsionar sua demanda de mercado. Recentemente, a produção de H₂ tornou-se uma importante forma de valorização do glicerol, de modo a ser feita a partir de várias rotas de síntese, como reforma à vapor (SILVA; SORIA; MADEIRA, 2015), reforma seca (BAC; KESKIN; AVCI, 2020), pirólise (NOR SHAHIRAH et al., 2016) ou GASc (HU et al., 2020). A reação global de reforma do glicerol (R1), proveniente dos estudos de reforma à vapor, é apresentada logo em seguida:



Infelizmente, reações paralelas podem concorrer com a reação de reforma levando a diminuição da produção de H₂ através da formação de outros compostos intermediários. A quebra das ligações C–C e C–H é de suma importância na GASc, o que favorece a formação de compostos menores e mais desejados, como H₂ e CO₂ (ZAMZURI et al., 2017). Com a intenção de facilitar quebra de ligações e/ou promover o aumento de produção de H₂, a adição de catalisadores é amplamente estudada nos processos de reforma de glicerol (GUTIÉRREZ ORTIZ et al., 2016; MAY et al., 2010; PAIROJPIRIYAKUL et al., 2013).

2.5 Catálise na gaseificação em água supercrítica

Como visto anteriormente, a água se torna bastante atrativa como meio reacional devido às suas propriedades físico-químicas sob condições

supercríticas e oferece vantagens em relação a outros processos de reforma e gaseificação. A partir disso, a busca por aumento de rendimento a produtos de interesse, somado ao aprimoramento de parâmetros reacionais, tem impulsionado a pesquisa para o desenvolvimento de novos catalisadores.

Em geral, os catalisadores nos processos termoquímicos de reforma ajudam a reduzir custos do processo, seja pela diminuição da energia necessária na gaseificação ou pela maior quantidade de produtos de alto valor agregado, graças ao aumento da seletividade e rendimento a esses produtos de interesse (ROTHENBERG, 2008).

Ao longo dos anos, foram relatados vários trabalhos na literatura sobre processos de reforma com ampla gama de combinações de catalisadores e suportes catalíticos. Conversão de matéria prima, seletividade e estabilidade do catalisador são significativamente influenciados pelos materiais testados e pelos diferentes parâmetros do método de síntese (ARAMOUNI et al., 2018; BEHNIA et al., 2016).

A seguir, são apresentadas de maneira concisa as principais características dos catalisadores passíveis de serem aplicados nos mais diversos processos de reforma, bem como as vantagens e desvantagens atreladas a sua utilização.

2.5.1 Catalisadores homogêneos

Catalisadores homogêneos são definidos como aqueles catalisadores que se encontram na mesma fase dos reagentes em uma reação química. Isso significa que, quando aplicado em reagentes líquidos, a fase catalítica se encontra também na fase líquida. Existem diversos exemplos de compostos apresentados na literatura como catalisadores homogêneos para processos de GASc, como por exemplo alguns sais alcalinos e bases, como K_2CO_3 , Na_2CO_3 e $KHCO_3$, KOH , $Ca(OH)_2$, $NaOH$ entre outros (GÜNGÖREN MADENOĞLU et al., 2011; LOUW; SCHWARZ; BURGER, 2016; NANDA; DALAI; KOZINSKI, 2016).

O uso de sais alcalinos nos processos de gaseificação pode influenciar na formação de intermediários menores e de fácil conversão e na absorção de CO₂ produzido durante o processo. Estes catalisadores homogêneos também podem ter atividade catalítica na reação de deslocamento água-gás (R2), de modo a aumentar a formação de H₂ (JIN et al., 2014a).



Embora possua eficiência em diversas reações catalíticas, o uso de catalisadores homogêneos em gaseificação com água supercrítica pode levar a alguns riscos ambientais, devido à maior dificuldade em recuperar os catalisadores no efluente, bem como a problemas de processo como:

- i) possibilidade de obstrução do leito de reatores de fluxo contínuo devido a precipitação de materiais inorgânicos, insolúveis em tais condições;
- ii) possibilidade de ocorrer corrosões na parede do reator devido as condições agressivas do meio supercrítico somado ao pH elevado proveniente das soluções alcalinas (BHASKAR et al., 2013).

2.5.2 Catalisadores heterogêneos

O emprego de catalisadores heterogêneos, ou seja, catalisadores que estão em estados físicos diferentes dos reagentes da reação, possui vantagem frente à catálise homogênea na facilidade de recuperação do catalisador, além de permitir extensa gama de possibilidades de síntese visando grandes áreas na superfície do material (ROTHENBERG, 2008).

Os catalisadores heterogêneos são classificados em três principais grupos: catalisadores à base de carvão ativado, catalisadores metálicos e catalisadores em forma de óxido. Catalisadores metálicos também podem ser divididos em não suportados (por exemplo, fios de cobre e fios de níquel) e catalisadores suportados. Um catalisador com projeto bem-sucedido depende de uma consideração cuidadosa de suas propriedades catalíticas, químicas, físicas e mecânicas (AZADI; FARNOOD, 2011).

O uso de alguns metais nobres presentes na fase ativa de catalisadores heterogêneos, como platina, paládio, ródio e, principalmente, rutênio, são estudados em reações de reforma à vapor (MIRONOVA et al., 2015; SANZ et al., 2016; SIMONETTI; KUNKES; DUMESIC, 2007) e também gaseificação supercrítica (BYRD; PANT; GUPTA, 2008; SATO et al., 2013) para diferentes biomassas, apresentando um grande potencial para intensificar a produção de hidrogênio.

Metais nobres como Pt, Pd e Rh já são extensivamente estudados em diversas reações, como em reação de reforma em fase aquosa (ITO; KAMEOKA, 2021), reforma à vapor (MARTÍNEZ et al., 2021; SHOYNKHOROVA et al., 2018) reforma à seco (DA FONSECA et al., 2020) ou em reações de oxidação semelhantes (LIU et al., 2019; MOSTAFA et al., 2020), enquanto que são pouco explorados sob condições de gaseificação em água supercrítica (KARAKUŞ et al., 2013; SATO; INDA; ITOH, 2011; YOUSSEF et al., 2010).

Yamaguchi e colaboradores (2009) empregaram Ru, Rh, Pt, Pd e Ni suportados em carbono como catalisadores para avaliar a influência durante a gaseificação de lignina em água supercrítica. Foi observado que os catalisadores à base de Ru e Rh, respectivamente, impactaram diretamente em uma maior gaseificação. Embora com uma baixa gaseificação frente ao catalisador à base de Ru, o catalisador à base de Pd obteve a melhor seletividade a produção de H₂. Já para o catalisador de Ni os resultados alcançados para rendimento a H₂ foram inferiores aos catalisadores de metais nobres, embora tenha resultados superiores quando se comparado a testes apenas com carvão.

A gaseificação sub e supercrítica de resíduo à base de rejeito de coalhada de feijão foi feita por Sato e colaboradores (2011). Os testes foram feitos na presença de catalisadores à base de metais nobres (Ru/C; Rh/C; Pt/C; Pd/C) em reator em batelada variando-se a temperatura de 200 °C (subcrítico) a 400 °C (supercrítico). Os catalisadores à base de Ru e Rh foram os que levaram a melhores resultados na gaseificação do resíduo e na

seletividade à H_2 , embora em tais condições a formação gasosa foi composta majoritariamente por CH_4 e CO_2 .

Karakuş e colaboradores (2013) investigaram a produção de H_2 a partir da gaseificação de 2-propanol em água supercrítica (reator de fluxo contínuo; 400-550 °C; 25 Mpa) usando catalisadores Pt/Al_2O_3 e Ru/Al_2O_3 . Eles observaram que o catalisador Ru/Al_2O_3 , embora com maiores conversões de 2-propanol, favoreceu a formação de CH_4 , em parte devido à atividade de quebra de ligações C-C e reação de metanação. Entretanto, o catalisador Pt/Al_2O_3 obteve seletividade maior a produção de H_2 mesmo com baixa conversão do álcool.

Lin e colaboradores (2019) avaliaram o uso de catalisador à base de Pd, CaO e $AlCl_3$ durante a gaseificação em água supercrítica de lodo (reator em batelada; 400 °C; 25 Mpa). Foi observado que a presença de Pd poderia facilitar a reação de reforma a vapor de matéria orgânica de baixo peso molecular além da reação de deslocamento água-gás (R2), de modo que obtiveram maior rendimento a H_2 dentro os outros catalisadores em mesmas condições.

2.5.3 Catalisadores estruturados

A estrutura do catalisador é de grande importância e, nessa etapa, o suporte catalítico exerce um papel fundamental na dispersão da fase ativa e na atividade do catalisador (SILVA; SORIA; MADEIRA, 2015). Embora seja de mais simples obtenção, a aplicação de catalisadores em forma de pó em reatores de leito fixo é limitada devido à dificuldade de operar em alta velocidade espacial, risco de perda de material e entupimento do sistema (GAUDILLERE et al., 2017).

Em alguns casos, catalisadores estruturados são sugeridos para superar problemas técnicos de sistemas reacionais em fluxo contínuo. Essa classe de catalisadores exhibe vantagens cruciais para o processo, como maior relação superfície-volume de contato, baixa queda de pressão e propriedades

aprimoradas de transferência de calor e massa (ARAB et al., 2014; ZERGANI; SARI, 2021).

Conversores catalíticos automotivos são exemplos de catalisadores estruturados consolidados comercialmente. Os catalisadores automotivos possuem extrema importância na conversão de diversos gases provenientes de motores a combustão interna de automóveis e que são nocivos ao meio ambiente, como monóxido de carbono (CO), alguns hidrocarbonetos (HC) e óxidos de nitrogênio (NOx). Um exemplo da fase catalítica de um conversor automotivo é visto na **Figura 2.3**.

A composição dos catalisadores mudou de forma significativa nas últimas décadas devido a fatores como mudanças na matriz de combustível, alterações dos parâmetros de legislação para os gases expelidos, evolução dos automóveis e a flutuação de preços de mercado dos MGP. A concentração média de MGP em catalisadores está na faixa de 0,3-1,0 g/kg, 0,2–0,8 g/kg e 0,05–0,1 g/kg para Pt, Pd e Rh; respectivamente, e a disponibilidade desses metais traz preocupações para o futuro (SAGURU; NDLOVU; MOROPENG, 2018).

Figura 2.3 - Estrutura cerâmica interna de um catalisador automotivo.



Sob condições específicas, para melhorar a performance, a deposição de camada de suporte catalítico recobrimo uma estrutura esquelética rígida garante alta área superficial e, em alguns casos, pode aumentar estabilidade térmica e mecânica (PALMA; PISANO; MARTINO, 2018; VITA et al., 2014).

Nos catalisadores automotivos os MGPs são impregnados em uma camada de suporte, usualmente composta por γ -Al₂O₃ e outros óxidos de Ce, Zr, La, Ni e Fe. Em sequência, a partir de uma técnica conhecida por *washcoating*, esse suporte é usado para revestir uma estrutura cerâmica em forma de colmeia (*honeycomb*) feita de cordierita (2 MgO·2 Al₂O₃·5 SiO₂) (KIRICHENKO; SEREGIN; VOLKOV, 2014; N. JOCZ; T. THOMPSON; E. SAVAGE, 2018).

Entretanto, para garantir que o revestimento seja compatível com a reação alvo e o tamanho do suporte do catalisador seja adequado para evitar o entupimento dos poros, o processo de síntese pode se tornar muito trabalhoso (GOKON et al., 2010; JAMALUDIN et al., 2016). Todavia, algumas vantagens dessas camadas desses catalisadores aperfeiçoados podem ser alcançadas com as condições particulares da água em condições supercríticas que favorecem na melhor dissolução e quebra de matéria prima, diminuição de resistência a transferência de massa, aumento de taxa de reação, diminuição de tempo de residência, entre outros.

2.5.4 Catalisadores à base de Níquel

Embora catalisadores à base de metais nobres, como os do grupo da platina, sejam preferidos devido a seu bom desempenho catalítico em diversas reações, o uso de tais catalisadores pode não ser economicamente atrativo devido ao alto preço e à fonte limitada de produção (ARAMOUNI et al., 2018).

Por outro lado, catalisadores à base de metais de transição, como Ni, Co e Cu, são mais disponíveis e relativamente mais acessíveis economicamente, o que atrai a pesquisa em diversas áreas de aplicação

catalítica. Catalisadores baseados em Ni, por exemplo, são estudados em reações de reforma por apresentarem alta atividade catalítica, possuir grande disponibilidade e, conseqüentemente, menor valor econômico, ser facilmente disperso em suportes diversos e ajudar a promover a reação de deslocamento água-gás (do inglês *Water Gas Shift* - WGS), o que aumenta a produção de gás H₂ (DEMSASH et al., 2018).

Ortiz e colaboradores (2015) avaliaram catalisadores comerciais de Ni suportados em Al₂O₃ e SiO₂ (66,4% em massa de Ni) na gaseificação de glicerol em água supercrítica. Os testes foram realizados em pressão de 240 bar, temperaturas entre 500 e 800 °C e concentração de glicerol variando entre 5 e 30% m/m. Os resultados mostraram que a conversão de glicerol é quase completa em temperaturas próximas a 800 °C e em concentrações de 5% de glicerol na alimentação. Foi observado que com o uso do catalisador houve um pequeno aumento no rendimento a H₂ se comparado com os testes sem catalisador na mesma condição de 800 °C, glicerol 30% m/m e pressão de 240 bar. Entretanto o resultado foi alcançado com um tempo de residência menor (3 min para teste não catalítico e menos de 3 segundos para teste catalítico), levando a uma produção de hidrogênio próxima àquela prevista no equilíbrio de reforma de glicerol, e exigindo menos energia.

Li, Savage e Guo (2018) avaliaram o desempenho de catalisadores de níquel suportados em MgAl₂O₄-Al₂O₃, α -Al₂O₃ e nanotubos de carbono, com, respectivamente, 24%, 15% e 15% em massa de Ni. Os catalisadores foram aplicados na gaseificação em água supercrítica de glicerol 9% m/m em reator de fluxo contínuo em temperatura de 425 °C e pressão de 25 MPa. Todos os catalisadores testados mostraram aumento na gaseificação se comparado com teste não catalítico, com eficiência de gaseificação de carbono (EGC) superior a 80% em todos os casos em testes de 48h, enquanto teste não catalítico resultou em pouco mais de 10% de EGC. Além disso, a presença de catalisador influenciou no rendimento a produtos em relação ao teste não catalítico. O teste com catalisador Ni/MgAl₂O₄-Al₂O₃ levou aos maiores rendimentos de H₂ e CO₂ (1,46 e 2,08 mol/mol de glicerol, respectivamente),

enquanto o teste não catalítico forneceu 0,29 e 0,30 mol/mol de glicerol, respectivamente.

Das aplicações em larga escala, o catalisador de Ni se destaca em diversas reações de reforma, muito devido à sua superior atividade catalítica, alta disponibilidade, baixo custo e facilidade de síntese e dispersão em diversos materiais de suporte (ROSLAN et al., 2020). Além da fase ativa os suportes catalíticos também são reconhecidos devido a sua importância em um catalisador. Dessa forma, se faz interessante o estudo e desenvolvimento de novos designs visando aumentar seletividade a produtos e atividade catalítica a partir de materiais com boas propriedades químicas e texturais além de alta área superficial, estabilidade térmica e mecânica.

CAPÍTULO 3 - Objetivos

3.1 Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho é avaliar a gaseificação catalítica de glicerol e biomassa proveniente de resíduos de indústria de biodiesel visando a produção de gás rico em hidrogênio.

3.2 Objetivos específicos

- Avaliar o papel da matéria prima glicerol nos resultados de gaseificação visando determinar a condição de maior obtenção dos produtos desejáveis;
- Realizar testes experimentais a fim de avaliar comparativamente a distribuição dos produtos de gaseificação para cada matéria-prima empregada à luz da influência de parâmetros reacionais de temperatura e concentração de matéria orgânica;
- Caracterizar e avaliar catalisadores automotivos comerciais no processo de gaseificação com água supercrítica com foco no rendimento a H_2 , conversão de carbono e tempo de vida do catalisador;
- Sintetizar e caracterizar catalisador à base Ni suportados em estrutura cerâmica em formato de *colmeia* semelhante aos catalisadores automotivos comerciais a fim de compará-los em termos de morfologia e atividade catalítica na gaseificação em água supercrítica;
- Avaliar a viabilidade de implementação da tecnologia de gaseificação de resíduos da indústria de biodiesel visando produção de H_2 sob atividade catalítica;

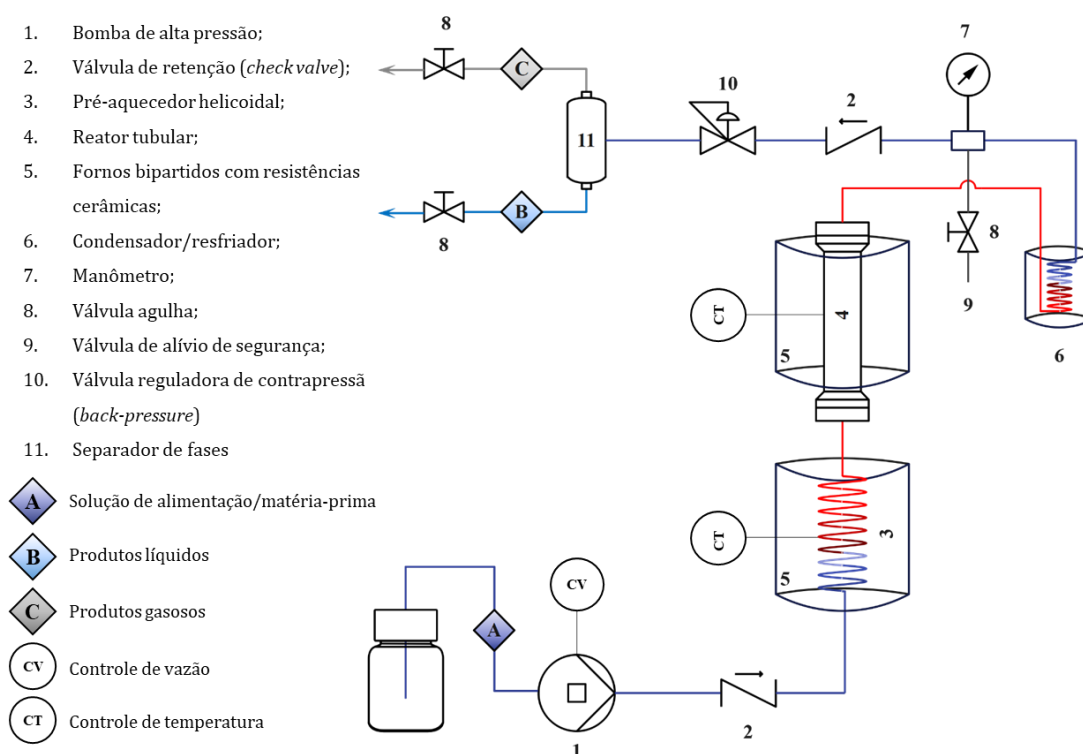
CAPÍTULO 4 - Metodologia

Nesta seção são apresentadas as metodologias adotadas para o desenvolvimento dos testes experimentais.

4.1 Unidade reacional

Os testes foram realizados em um reator de fluxo contínuo conforme representado na **Figura 4.1**.

Figura 4.1 – Esquema da unidade reacional



A unidade experimental contém uma bomba cromatográfica preparativa de alta pressão (Agilent Technologies 1260), um pré-aquecedor da linha de alimentação de reagentes em serpentina de aço inoxidável 316 (6 m x ¼" d.e. x 0,109" d.i.) envolto por forno bipartido com duas resistências de 1000 W de potência (Corel resistências elétricas), um reator tubular de inonel (VRC-625) (0,30 m x 11 mm d.i.) envolto por sistema de aquecimento

tipo forno bipartido com duas resistências de 1000W de potência, condensador tipo serpentina de aço inoxidável 316 refrigerado por banho termostatizado (Cole-Parmer Polystat), separador de fases em aço inoxidável 316 refrigerado por banho termostatizado (Cole-Parmer Polystat) onde produtos são coletados ou direcionados para um medidor de vazão do tipo bolhometro de vidro. Os gases são coletados em ampolas gasométricas (Construmaq Ind.) próprias para armazenagem e posterior análise e os líquidos são coletados em frascos âmbar e armazenados sob refrigeração.

4.2 Análise de produtos líquidos e gasosos

As frações líquidas e gasosas provenientes dos testes em reator foram analisadas de modo a obter dados para cálculos e fomentar discussão acerca de eficiência de gaseificação e seletividade. Tais análises são imprescindíveis para entendimento do processo de gaseificação fornecendo informações para o melhor entendimento de condições ótimas de trabalho para alcançar os objetivos propostos.

Análises das espécies presentes na fração gasosa e análises de carbono presente na fração líquida foram feitas para todas as condições reacionais, independentemente da matéria-prima submetida à gaseificação. As metodologias aplicadas permitiram cálculos quantitativos, garantindo resultados mais coesos e confiáveis.

4.2.1 Cromatografia a gás

As frações gasosas provenientes dos testes reacionais foram caracterizadas em cromatógrafo a gás (CG) *Perkin-Elmer* modelo *Clarus 580* provido de detector por ionização em chama e detector por condutividade térmica e equipado com colunas empacotadas do tipo peneira molecular

(*Mole Sieve* 13X) e coluna *HayeSep Q* 60/80. As análises foram feitas com temperatura de forno constante a 60 °C usando argônio como gás de arraste.

Para composição quantitativa dos gases a calibração do equipamento foi realizada com mistura padrão de gases com composição certificada (% mol/mol) contendo H₂ (50,01%), CH₄ (4,86%), CO₂ (2,04%), CO (2,01%), C₂H₄ (9,95%), C₂H₆ (10,02%) e N₂ (21,11%).

4.2.2 Carbono total

A avaliação de carbono orgânico total (COT) permite a relação direta com a matéria orgânica presente nas amostras líquidas e serviu como base para cálculos de gaseificação nos testes catalíticos usando matéria prima glicerol e resíduo de indústria de biodiesel.

O equipamento analisador de COT trabalha com a conversão da matéria carbonácea em CO₂ para sua posterior análise quantitativa. Um fluxo de ar sintético ou O₂ puro (150 mL/min) atua como gás de arraste e alimenta o sistema de combustão onde há a presença de um catalisador de oxidação e aquecimento a temperatura de 680 °C. A amostra a ser analisada é inserida nesse tubo onde entra em total combustão formando gás CO₂. O gás de arraste direciona o CO₂ formado a um detector de infravermelho onde o CO₂ é analisado. O resultado da detecção produz um pico o qual é integrado e sua área é proporcional à concentração de carbono total (CT) presente na amostra. Para o cálculo de COT o sistema desconta do carbono total (CT) a quantidade referente a carbono inorgânico (CI). Para isso uma segunda análise é realizada, em que a amostra é acidificada (H₃PO₄) de modo que os compostos inorgânicos, tais quais os carbonatos, sejam decompostos formando CO₂. Esse CO₂ formado é então analisado no detector e quantificado como IC.

As análises de COT (método SMEWW 5310B) foram realizadas em analisador de carbono *Shimadzu* modelo *TOC-L/CSH* presente na CAM-IQ-UFG.

4.3 Caracterização de efluente real e produtos líquidos

A caracterização química dos resíduos auxilia na determinação de estratégias de processos de tratamento bem como na avaliação dos resultados provenientes de tais processos. É importante conhecer as principais propriedades qualitativas e quantitativas do efluente para avaliar sua adequabilidade como matéria prima para outros procedimentos, como por exemplo, no caso da GASc.

Para análise do efluente agroindustrial, bem como os resíduos líquidos proveniente do reator GASc, um extenso mapeamento do efluente agroindustrial foi realizado por meio de análises físico-químicas descritas a partir de métodos presentes no manual *Standad Methods for Examination of Water and Wastewater* (SMEWW) 23ª edição.

4.3.1 Demanda química e biológica de oxigênio (DQO e DBO)

Demanda química de oxigênio (DQO) é definida como a quantidade de oxidante que é necessária para reagir com uma amostra para sua completa oxidação. A quantidade do oxidante consumido, geralmente íon dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), é expressa em equivalência de oxigênio e não distingue oxidação de componentes orgânicos ou inorgânicos.

Demanda bioquímica de oxigênio (DBO) é uma metodologia de análise que visa determinar a quantidade de oxigênio requerida por águas residuais, efluentes e poluentes gerais, para que ocorra sua degradação. DBO mede oxigênio molecular usado durante um período específico, geralmente 5 dias (DBO_5) de incubação para que o material orgânico seja biologicamente degradado.

Ambos os parâmetros, quando avaliados em conjunto, trazem informações relevantes acerca da biodegradabilidade da matéria orgânica.

Quando avaliada a relação DBO/DQO têm-se um parâmetro que indica provisoriamente a degradabilidade por meios biológicos de um efluente. Quando essa proporção é superior a 0,5, o efluente é facilmente biodegradável. Por outro lado, águas residuais com baixa relação DBO/DQO ($<0,5$) indicam que métodos biológicos são pouco eficientes e requerem abordagens específicas (VYMAZAL, 2014).

As análises de DQO foram realizadas por método de digestão em refluxo fechado com detecção colorimétrica (SMEWW 5220D) em colorímetro *Hach* modelo *DR-900*. As análises de DBO foram realizadas pelo método de incubação a 20 °C por 5 dias (SMEWW 5210B) utilizando incubadora fornecida pela *Tecnal* e oxímetro ótico acoplado a medidor multiparâmetros *Hach* modelo *HQ40D*. As análises de DQO e DBO foram realizadas no laboratório Aqualit Tecnologia em Saneamento Ltda. (Goiânia, Goiás).

4.3.2 Óleos e graxas (OG) e surfactantes

Presente na cadeia produtiva do biodiesel, um dos métodos mais tradicionais de purificação do combustível se dá pelo método de limpeza úmida, no qual são removidas algumas impurezas, tais como álcoois residuais, sabão, glicerol, catalisadores, coprodutos ou material oleoso não reagido (GUPTA, 2014).

As águas oleosas geralmente se encontram em uma forma emulsificada. Os surfactantes, presentes nas águas residuais principalmente pela descarga de resíduos aquosos de lavagens domésticas e industriais, combinam em uma única molécula um grupo fortemente hidrofóbico e um fortemente hidrofílico. Tais moléculas tendem a se reunir nas interfaces entre o meio aquoso e as outras fases do sistema, como ar, líquidos oleosos e partículas, conferindo assim, propriedades como formação de espuma, emulsificação e suspensão de partículas. A presença de águas contendo frações com óleo e surfactantes representam um grande problema interferindo

em atividades biológicas nas instalações de tratamento, ocasionando em perda de eficiência de tratamento (COCA; GUTIÉRREZ; BENITO, 2011).

Na determinação de óleo e graxa, não é medida uma quantidade absoluta de uma substância específica. Em vez disso, grupos de substâncias com características físicas semelhantes são determinados quantitativamente com base em sua solubilidade comum em um solvente de extração orgânico. “Óleo e graxa” é definido como qualquer material recuperado como uma substância solúvel no solvente.

A análises de OG foram realizadas pelo método de (SMEWW 5520D) Para as análises de surfactantes foi aplicado o método de análise a partir de substâncias ativas de azul de metileno (SMEWW 5540C) extraídas em clorofórmio e submetidas a análise espectrofotométrica com comprimento de onda de 652 nm.

4.3.3 Análise de metais

A avaliação de metais em corpos hídricos é importante, do ponto de vista ambiental, devido a possibilidade apresentarem alguma toxicidade quando em concentrações elevadas. Somado a isso, a presença de metais durante processos reacionais pode sinalizar algum processo de lixiviação de estrutura metálica de reatores bem como a lixiviação de catalisadores.

As análises de espécies metálicas foram realizadas a partir do método de qualificação e quantificação por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (SMEWW 3120B) em equipamento *Perkin-Elmer* modelo 7300-DV do laboratório Aqualit Tecnologia em Saneamento Ambiental Ltda. (Goiânia, Goiás).

4.4 Caracterização dos catalisadores.

Esta etapa consiste na aplicação de diferentes métodos de análise para avaliação tanto dos catalisadores sintetizados em laboratório como dos comerciais.

4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado a espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS)

A técnica de caracterização via microscopia eletrônica de varredura (MEV) fornece importantes informações acerca da morfologia das mais variadas superfícies de materiais sólidos com grande amplitude e resolução. A técnica auxilia na avaliação de características da superfície dos catalisadores, como a presença de superfície porosa ou de aglomerados, que são importantes para correlacionar com os fenômenos envolvidos durante dos testes catalíticos.

Na MEV ocorre a incidência de um feixe de elétrons de alta energia em uma pequena área do material a ser analisado. A partir dessa incidência, outros elétrons de baixa energia são gerados, os quais escapam da superfície da amostra e são detectados pela medida de intensidade em um fotomultiplicador (ROTHENBERG, 2008).

Geralmente os equipamentos de microscopia são acoplados a um módulo de espectrometria de energia dispersiva (EDS), o qual possibilita a identificação química da superfície da amostra. Após a incidência do feixe de elétrons na superfície, os elétrons mais externos dos átomos constituintes são excitados e, ao retornarem ao seu estado energético inicial, liberam energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios X. Em seguida a energia associada a esses elétrons é medida a partir de um detector acoplado ao conjunto do equipamento. Como os elétrons associados a cada elemento possui energias distintas, é possível identificar quais elementos compõe aquela amostra no local exato de incidência do feixe de elétrons, o que ajuda a elucidar a composição química da superfície da amostra.

As análises de MEV-EDS dos catalisadores foram realizadas em microscópio eletrônico modelo *JEOL-6610* equipado com EDS *Thermo Scientific NSS Spectral Imaging* no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta resolução (LabMic) no Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás (UFG).

4.4.2 Análise Textural por isothermas de adsorção e dessorção de N₂

Análise textural a partir da adsorção de um fluido é uma importante ferramenta para caracterizações de materiais sólidos, como é o caso para análises a partir das isothermas de adsorção e dessorção de N₂.

Quando moléculas do adsorvato penetram na camada superficial do sólido o termo adsorção é usado. De maneira inversa, quando o adsorvato é progressivamente decrescido da superfície do material, é chamado de dessorção. A técnica é comumente aplicada para caracterização de catalisadores com auxílio do equipamento ASAP (do inglês *Accelerated Surface Area and Porosimetry*), o qual realiza tais ensaios de medidas de adsorção e dessorção de um gás em temperatura próxima à sua condensação (-196°C para N₂) na superfície do material. A avaliação de dados produzidos durante os testes implica no conhecimento da área superficial do material, a presença de porosidade com avaliação do formato, diâmetro e volume destes poros (THOMMES et al., 2015).

As análises das propriedades texturais dos catalisadores a partir das isothermas de adsorção e dessorção de N₂ foram realizados na Central de Análises Multiusuário (CAM) do Instituto de Química (IQ) da UFG em equipamento *Micromeritics* modelo *ASAP-2020*.

4.4.3 Difração de raios X (DRX)

Muitas informações inerentes ao material catalítico podem ser conhecidas a partir de informações de seus cristais (arranjos cristalinos, tamanho do cristalito, deformações e simetria, entre outros) resultado de uma análise por difração de Raios X (DRX). Quando um feixe de raios X incide na superfície de um cristal uma parte dessa radiação é espalhada com um ângulo teta e outra parte da radiação penetra em camadas mais profundas da superfície onde, em incidência com átomos do material, uma outra fração da radiação é espalhada e o restante da radiação atravessa para uma terceira camada e, assim, consecutivamente. O fenômeno de interferência de ondas espalhadas pelos cristais de um sólido é a base do método de análise DRX (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009).

Com base nos ângulos de difração, o comprimento de onda utilizado na incidência da radiação e os átomos presentes no material cuja distribuição e ordenação é própria e característica para cada material, é possível analisar materiais sólidos, como no caso de catalisadores, obtendo informações qualitativas, como a presença de fases cristalinas em que o material pode ser encontrado.

As amostras de catalisadores foram submetidas a análises de DRX em equipamento *Shimadzu* modelo *DRX-6000* da CAM-IQ-UFG. A radiação utilizada foi de tubo com anodo de cobre operando em 40 kV e 30 mA, intervalo de 2θ de 10 a 80° e passo de 0,02° com velocidade de varredura de 2°/min.

4.4.4 Fluorescência de raios X (FRX)

A caracterização química a partir de fluorescência de Raios X é amplamente utilizada para determinação qualitativa e quantitativa de elementos de número atômico entre 4 (Be) e 92 (U) da tabela periódica. A técnica consiste em um feixe de raios X, proveniente de um tubo de raios X ou material radioativo, que incide na amostra a ser analisada a fim de excitar os elétrons dos elementos presentes. Os elementos excitados pelo feixe

primário retornam à sua condição fundamental e emitem suas próprias linhas características de raios X, o que permite a identificação dos elementos químicos presentes e a quantificação a partir de sua intensidade.

A composição química por FRX dos catalisadores comerciais foram realizadas de modo a avaliar quantitativamente a composição química geral do material. Além do objetivo da avaliação química do material como um todo, para o catalisador sintetizado, a análise por FRX foi feita após o processo de calcinação, permitindo avaliar o resultado da etapa anterior de impregnação da fase ativa. Para isso uma fração previamente pesada dos catalisadores foi submetida a secagem e posterior calcinação a 1000 °C por 5h para avaliação de perda por ignição (PPI). Após calcinada, outra fração do material foi fundida com tetraborato de lítio e analisada em equipamento *Rigaku* modelo *ZSX Primus IV*, equipado com tubo de Rh. As análises foram realizadas no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (Crti) da UFG.

4.4.5 Espectrometria por dispersão de comprimento de onda de raios X

A espectrometria por dispersão de comprimento de onda (do inglês wavelenght dispersive spectromety- WDS) é geralmente utilizada para avaliar elementos com melhor precisão em amostras diversas, incluindo MGPs que, geralmente, se encontram em concentrações menores que 1% em massa.

A espectrometria por dispersão de comprimento de onda (WDS) foi realizada em uma microsonda eletrônica JEOL JXA-8230, com cinco detectores WDS com os cristais TAP (CH2), PETL (CH3) e LIFH (CH5). As análises foram executadas sob uma condição de corrente de 15 kV e 40 nA com abertura de feixe de 70 µm. O tempo de varredura total em cada espectrômetro foi de 360 segundos.

4.4.6 Termogravimetria e análise térmica diferencial (TG-ATD)

As medidas de perda de massa em função da temperatura podem fornecer dados importantes como mudanças na composição da amostra e estabilidade térmica dos materiais analisados. A técnica de análise por termogravimetria (TG) consiste em monitorar a massa de uma amostra submetida a uma crescente temperatura programada. A atmosfera em que se encontra a amostra pode ser inerte (fluxo de N₂) ou oxidante (ar sintético ou O₂). Além da análise gravimétrica, os equipamentos equipados com análise térmica diferencial (ATD) permitem avaliar a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência submetidas a um crescente aquecimento, sendo possível, a partir dos resultados, avaliar os efeitos de calor associados com possíveis alterações físicas (fusão, ebulição, mudança de fase cristalina, transição vítrea, entre outros) ou reações químicas (desidratações, decomposições, oxirreduções, entre outros) (HAINES, 1995).

A partir das análises por TG-ATD é possível avaliar a presença de material carbonáceo formado durante os testes catalíticos na superfície do catalisador monitorando a perda de massa e os eventos de calor ocorridos em temperaturas características de decomposição e oxidação em atmosfera de O₂ ou ar sintético.

As análises de TG-ATD dos catalisadores usados foram realizadas em equipamento *Shimadzu* modelo *DTG 60/60H* (CAM-IQ-UFG), sob atmosfera de ar sintético com fluxo de 100 ml/min e taxa de aquecimento 10 °C/min a partir da temperatura ambiente até 1000 °C com amostras alocadas em cadinhos de platina.

4.5 Parâmetros de sistema e condições reacionais

As variáveis selecionadas para consecução dos testes reacionais são apresentadas na **Tabela 4.1** e detalhados nos tópicos a seguir.

Tabela 4.1 – Condições experimentais empregadas nos testes reacionais

Condições reacionais		Valores		
		mol/mol	m/m %	Rótulo
Matéria prima	Glicerol/H ₂ O	1/46	10	G10
		1/20	20	G20
		1/10	34	G34
	Resíduo de indústria de biodiesel	-	-	BIOD
Massa de catalisador (g)			5	
Vazão de alimentação (ml/min)			10	
Temperatura do banho termostatizado (°C)			5	
Temperatura do reator (°C)			400, 500, 600 e 700	
Pressão do sistema (bar)			250	
Temperatura de pré-aquecedor (°C)			350	

4.5.1 Matéria prima

4.5.1.1 Glicerol

Foram avaliadas diferentes composições de glicerol como matéria prima de alimentação do sistema reacional. Tal avaliação se fez necessária para elucidar o papel da composição de matéria prima na seletividade a produtos gasosos, na atividade do catalisador e na eficiência da gaseificação. Além disso é importante determinar a faixa de concentração de matéria orgânica adequada visando maior eficiência de gaseificação e rendimento a H₂.

Experimentos usando glicerol em GASc foram reportados em uma faixa extensa de concentração mássica, com mínimos por volta de 5% (MAY et al., 2010; VAN BENNEKOM et al., 2011) até mesmo em torno de 40% (BYRD; PANT; GUPTA, 2008). Entretanto, deposição de material carbonáceo ou polimerização de intermediários são vias importantes para possíveis

entupimentos a depender do sistema reacional utilizado para os testes (KRUSE; FAQUIR, 2007).

Byrd e colaboradores (2008) gaseificaram glicerol em água supercrítica em reator de fluxo contínuo usando concentrações mássicas de glicerol entre 5 a 40% em massa. Por outro lado, temperaturas mais altas foram utilizadas, variando de 700 a 800°C. Na condição de 40% em massa de glicerol foi necessária temperatura de 800°C para ser alcançado rendimento de H₂ de 2,2 mol/mol de glicerol, enquanto rendimento de H₂ de 5,1 mol/mol foi alcançado com 5% em massa de glicerol e temperatura de 700°C. Sendo assim, altas temperaturas requeridas podem tornar menos viável a aplicação de concentrações mássicas elevadas, além de resultar em rendimentos máximos pouco satisfatórios.

Com isso, visando mapear melhores condições de produção de hidrogênio na unidade reacional apresentada nesse trabalho, três condições distintas de concentração mássica de glicerol foram inicialmente avaliadas: 10% (G10), 20% (G20) e 34% (G34). Essas mesmas condições também podem ser avaliadas em relação a razão molar Glicerol/H₂O, resultando, respectivamente, em 1/46, 1/20 e 1/10. Testes catalíticos foram realizados com concentração de glicerol em que resultados obtidos foram mais satisfatórios em questão de estabilidade de sistema, conversão de matéria prima e produção de H₂.

Glicerol da marca Dinâmica e água ultrapurificada (Merck Milli-Q Academic) foi utilizada para preparo de soluções.

4.5.1.2 Resíduo de indústria de biodiesel

Como visto anteriormente (Capítulo 2), o glicerol é um importante coproduto da indústria de biodiesel. Embora alta concentração de glicerol bruto esteja presente no produto da indústria de biodiesel, variando de 40 a 80 % em massa, outros contaminantes são encontrados e, com isso, etapas de purificação e destilação são necessária para obter um produto combustível

puro, bem como a recuperação de reagentes e catalisadores que possam ser reutilizados (SCHWENGBER et al., 2016).

Resíduos aquosos proveniente dessas etapas ainda contém quantidades significativas de coprodutos e reagentes e apresentam alta carga orgânica, sendo objeto de estudo como matéria prima de gaseificação após prévia caracterização química.

O resíduo agroindustrial (BIOD) foi cedido por indústria do ramo de óleo e biodiesel do estado de Goiás. O resíduo foi vigorosamente homogeneizado antes de cada teste de gaseificação, porém sem quaisquer etapas prévias de filtração ou purificação.

4.5.2 Temperatura e pressão do sistema

A temperatura exerce influência expressiva em testes de gaseificação independente da matéria prima utilizada (GARCÍA-JARANA et al., 2014). Embora a água em condições supercríticas ocorra em temperatura acima de 374,1 °C, diversos testes de GASc são realizados em temperaturas que variam de 380 °C até em torno de 800 °C (AZADI et al., 2013; YILDIRIR; BALLICE, 2019). Contudo, enquanto baixas temperaturas resultam em menor taxa de conversão e produção de gás, altas temperaturas apresentam gargalos experimentais diversos, como dificuldade de estabilização, resfriamento e alto gasto energético, fazendo com que diversos trabalhos recentes optem por temperaturas intermediárias entre 500 e 700 °C (HUANG et al., 2019; ÖZDENKÇI et al., 2020; PINKARD; KRAMLICH; NOVOSSELOV, 2020; SHEIKHDAVOODI et al., 2015).

A condição supercrítica da água é alcançada quando a pressão do sistema reacional se encontra acima de sua pressão crítica ($P_c=22,1$ MPa ou 221 bar). Acima desta faixa de pressão, entretanto, melhorias nos resultados de GASc para produção de H_2 são pequenas ou, até mesmo, desprezíveis quando se comparado com a influência da temperatura (HE et al., 2014). Ademais, ainda é reportado que condições de pressão mais elevadas

favorecem, minimamente, produção de metano e decréscimo de H_2 nos produtos (ZHIYONG; XIUYI, 2015).

Inicialmente, testes preliminares sem uso de catalisador (tubo vazio) foram realizados com reator em temperaturas entre 400 e 700 °C visando obter melhores condições reacionais. Para uma menor variação de temperatura na região do forno reator, a temperatura de forno pré-aquecedor foi mantida em todos os testes a uma temperatura de 350 °C, temperatura abaixo da T_c da água. Os testes catalíticos, quando aplicados, foram realizados a partir dos resultados dos testes em tubo vazio, sendo escolhida a condição com melhor estabilidade do sistema e melhor resultados de gaseificação. Para todos os testes reacionais a pressão foi mantida em 250 bar (25,0 MPa) a partir do controle de válvula reguladora do tipo “backpressure”.

4.5.3 Catalisadores

O uso de catalisadores em GASc é uma das condições reacionais que tem sido amplamente testada para melhorar a gaseificação, visando reduzir o gasto de energia durante o processo ou visando maior seletividade aos produtos de interesse. A aplicação de alguns metais nobres, como os MGP, possui grande potencial para intensificar a produção de H_2 , entretanto, os altos preços inviabilizam a aplicação (KARAKUŞ et al., 2013).

Dentre todos os materiais estudados, os catalisadores à base de Ni têm recebido muita atenção por serem menos caros e apresentarem alta atividade catalítica, comparável aos catalisadores de metais nobres (ROSLAN et al., 2020). Como discutido no capítulo 2, muitos trabalhos avaliam o papel do suporte catalítico na preparação de catalisadores e a estrutura física de tais catalisadores podem trazer inconvenientes quando aplicados em reatores de leito fixo. Assim sendo, catalisadores estruturados são opções para contornar tais dificuldades visando o melhor desempenho nas reações avaliadas.

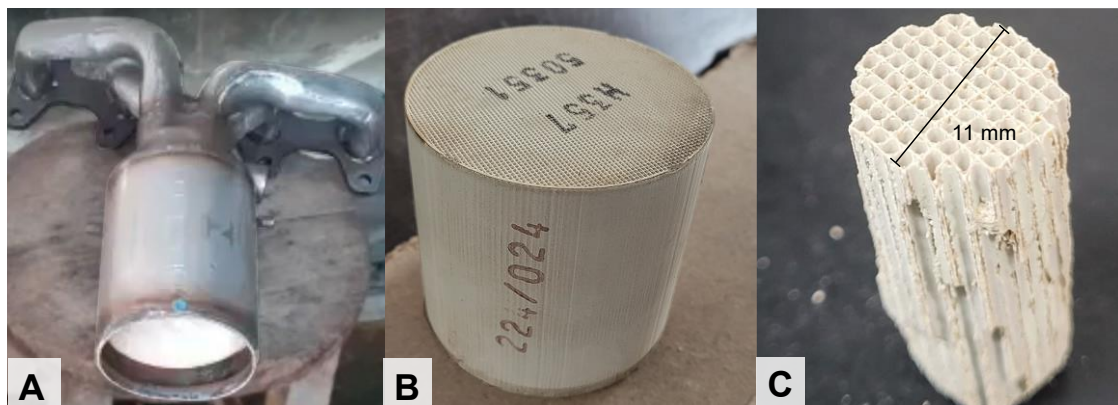
Neste trabalho, catalisadores automotivos comerciais e catalisadores estruturados preparados em laboratório foram testados para gaseificação de glicerol e resíduos industriais em água supercrítica. A carga de catalisador inserido no leito foi de 5g ($\pm 0,1$ g) e, a vazão de alimentação nos testes catalíticos foi selecionada de modo a se obter uma razão W/F_{A0} constante de aproximadamente $8,0 \text{ g}_{\text{cat}}/(\text{mol}_{\text{gli}} \text{ h})$.

4.5.3.1 Catalisadores automotivos

Foram testados dois modelos de catalisadores comerciais proveniente de conversores automotivos de marcas distintas. Ambos os catalisadores automotivos comerciais (AC), amplamente utilizados no mercado de reposição de carros populares no Brasil, foram adquiridos das marcas Mastra e SCAPEX (Brasil), nomeados como AC1 e AC2, respectivamente.

Na **Figura 4.2** são mostradas imagens do catalisador automotivo. Primeiramente, os coletores foram abertos com auxílio de uma serra (**Figura 4.2 A**) para remoção da carcaça externa e acesso ao catalisador cerâmico (**Figura 4.2 B**). Em seguida os catalisadores AC foram seccionados em várias estruturas cilíndricas menores, com comprimento médio de 22 mm e diâmetro de 11 mm (**Figura 4.2 C**), compatível com diâmetro interno do reator.

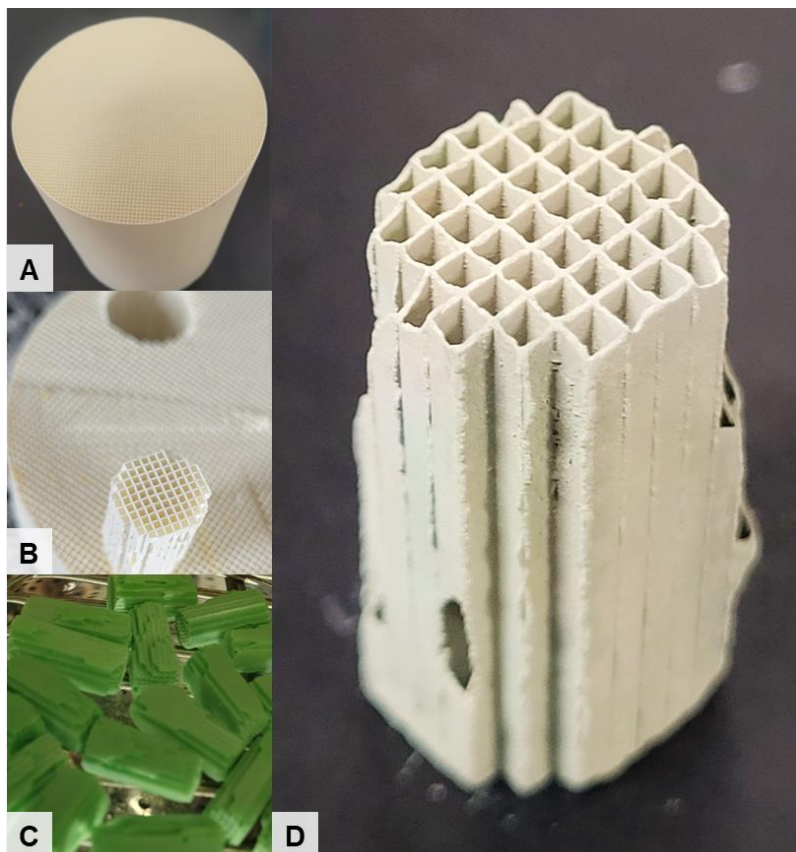
Figura 4.2 – Imagens do processo de coleta do catalisador automotivo: (A) durante abertura da carcaça em aço, (B) catalisador automotivo cerâmico extraído e (C) catalisador automotivo seccionado.



4.5.3.2 Catalisador à base de níquel

Na **Figura 4.3** são retratadas imagens do processo de preparo do catalisador estruturado à base de Ni (Ni/CRD). Para a síntese do catalisador à base de Ni foi utilizado monolito de cordierita bruta (**Figura 4.3 A**) como suporte catalítico. A cordierita (CRD) foi adquirida da Cerâmicas MACEA (119 mm x 93 mm d.i.; 100 células/cm²) e seccionada nas mesmas medidas que os catalisadores AC (**Figura 4.3 B**). Em seguida, as peças cerâmicas seccionadas foram lavadas com solução de acetona para limpeza de contaminantes ou gordura impregnada na superfície e secas em estufa durante a noite a 110 °C.

Figura 4.3 -Imagens do processo de acondicionamento da cordierita e impregnação de fase catalítica: (A) cerâmica de cordierita em formato de colmeia; (B) processo de secção de do material em peças cilíndricas menores; (C) peças após impregnação de nitrato de níquel e (D) catalisadores Ni/CRD prontos após processo de calcinação.



A síntese dos catalisadores à base de Ni foi realizada a partir do método de impregnação por excesso de solvente. Os seguintes passos sumarizam as etapas de síntese:

- a. Pesar quantidade satisfatória de suporte CRD secos (aproximadamente 50g) e adicionar em balão de rotaevaporador de 250 mL;
- b. Adicionar em seguida, um volume de água deionizada no balão (aproximadamente 60 mL de H₂O) suficiente para umedecer de forma uniforme todas as estruturas.
- c. Ligar o sistema de rotação a 30 RPM por cerca de 5 minutos;
- d. Preparar solução de Ni(NO₃)₂·3H₂O (Sigma-Aldrich) com concentração conhecida para se obter 7% em massa de Ni no catalisador final;
- e. Adicionar solução de nitrato no balão (cerca de 40 mL) contendo o suporte CRD e água e seguir com agitação constante de 30 RPM por 25 min;
- f. Após passado o período, acionar o sistema de vácuo e aquecimento do balão em temperatura de 40°C por 90 min;
- g. Aumentar a temperatura do banho e rotação para 60 °C e 70 RPM, respectivamente, até completa evaporação da água;
- h. Secar em estufa a 110 °C por 2h rotacionando periodicamente as cerâmicas para garantir impregnação homogênea em todo material (**Figura. 4.3 C**);
- i. Em seguida submeter o material a processo de calcinação em estufa e presença de ar atmosférico. Configurar mufla com aquecimento de 10 °C/min até temperatura de 600 °C e manter constante por 3 horas;
- j. Esperar completo arrefecimento da mufla e retirar os catalisadores Ni/CRD prontos para aplicação (**Figura 4.3 D**).

4.6 Cálculo de parâmetros de avaliação do sistema reacional

O desempenho da gaseificação catalítica ou não catalítica de glicerol e BIOD foi avaliado segundo os parâmetros: conversão de carbono (X_{carb}), fração molar dos produtos gasosos (S_p), rendimento a produtos (R_i) e volume total de gás (VTG), como pode ser visto nas respectivas equações de (1) a (4).

$$X_{carb}(\%) = \frac{F_{C\ ent}^{liq} - F_{C\ sai}^{liq}}{F_{C\ ent}^{liq}} \times 100 \quad (1)$$

$$S_p(\%) = \frac{F_{i\ sai}^{gas}}{\sum_i^n F_{i\ sai}^{gas}} \times 100 \quad (2)$$

$$R_i = \frac{F_{i\ sai}^{gas}}{F_{C\ ent}} \quad (3)$$

$$VTG = \frac{V_{total}^{gas}}{F_{kg\ Ent}} \quad (4)$$

Para cálculo de X_{carb} tem que $F_{C\ ent}^{liq}$ refere-se ao fluxo total de carbono na fase líquida na entrada do reator e $F_{C\ sai}^{liq}$ ao fluxo total de carbono na fase líquida na saída dos produtos;

Para S_p , o fluxo $F_{i\ sai}^{gas}$ se refere a vazão molar, na fração gasosa de saída, do produto i de interesse e $\sum_i^n F_{i\ sai}^{gas}$ é o somatório de todos os produtos que compõe a fração gasosa na saída;

Para R_i , o fluxo $F_{i\ sai}^{gas}$ se refere a vazão molar do produto de interesse na fração gasosa e $F_{C\ ent}$ a vazão molar de carbono alimentado no reator;

E, finalmente, para cálculo de volume total de gás têm-se V_{total}^{gas} como a vazão total de gás nas condições normais de temperatura e pressão e $F_{kg\ Ent}$ a vazão mássica da mistura de alimentação na entrada do reator.

CAPÍTULO 5 - Caracterização dos catalisadores

5.1 MEV-EDS

Análises de MEV foram realizadas para todos os materiais catalisadores visando observar características morfológicas específicas que possam influenciar nos testes de gaseificação. Testes adicionais de EDS foram feitos visando identificar a composição química da fase ativa do material na superfície dos catalisadores estruturados.

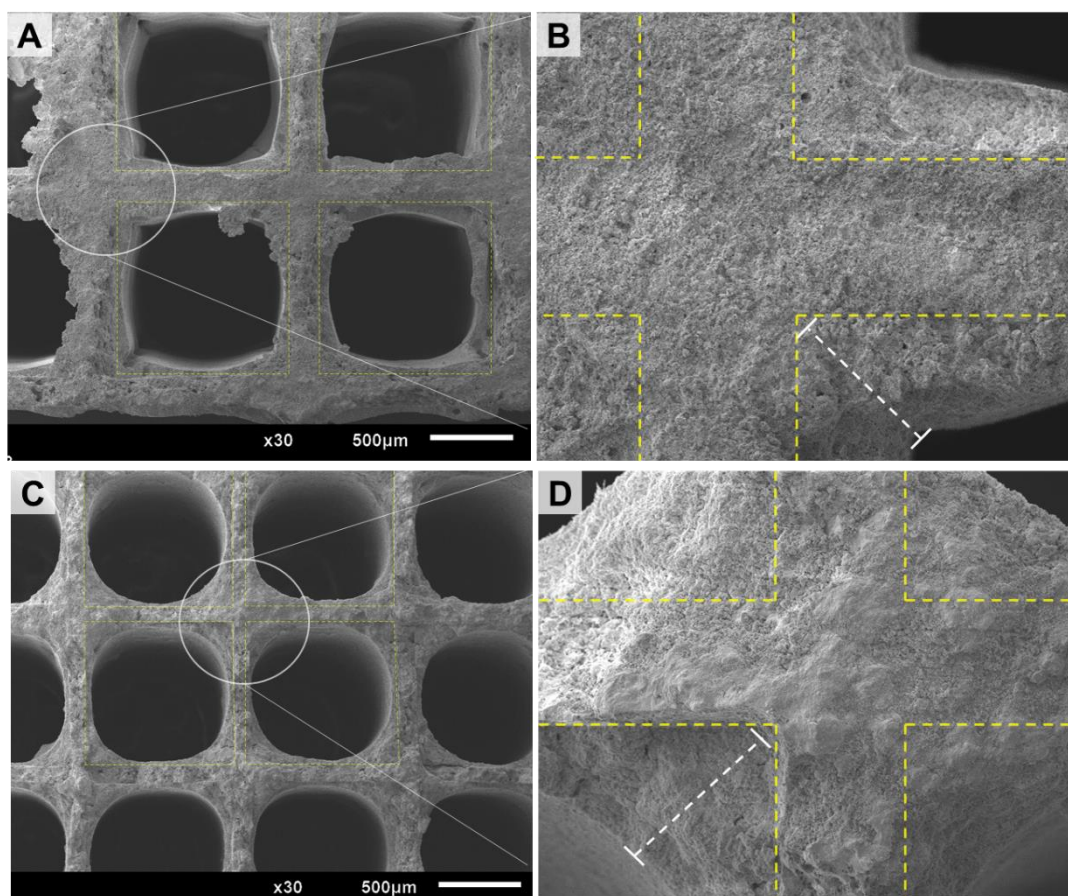
A análise de MEV resultou em micrografias para catalisadores AC1 e AC2 (**Figura 5.1**) e para suporte CRD e catalisador Ni/CRD (**Figura 5.2**). As principais diferenças entre os materiais estão no aspecto macroestrutural, que pode ser observado nas micrografias dos monolitos dos catalisadores automotivos comerciais em comparação com o suporte CRD e Ni/CRD.

A diferença observada nas micrografias se deve à presença de uma camada de suporte para fase ativa dos catalisadores que são impregnados no processo de confecção dos catalisadores automotivos comerciais. Essa camada é observada com mais clareza no destaque da ampliação das micrografias presente nas **Figuras 5.1 B e D** para catalisadores AC1 e AC2, respectivamente. Tais camadas são baseadas em aditivos de óxidos de Ce, Zr, Ba, entre outros, impregnados na estrutura cerâmica da cordierita visando aumento da área superficial e dispersão da fase ativa, fatores importantes no bom funcionamento dos conversores catalíticos dos gases de exaustão veiculares (ANGELIDIS, 2001).

Ainda comparando os catalisadores AC1 e AC2 é observável uma pequena diferença no formato da camada de aditivo presente na estrutura de cada material. Em destaque (linha pontilhada amarela) nas **Figuras 5.1 A e C** é possível observar os limites da estrutura cerâmica de cordierita para ambos os catalisadores. O formato da cobertura desse suporte aditivo é diferente quando se comparado o catalisador AC1 ao AC2, que apresenta um canal

cilíndrico com a cobertura do suporte, o qual pode estar relacionado com a tecnologia própria de síntese de material de cada marca. Essa pequena diferença estrutural pode ser um indício de diferença de comportamento quando aplicado os catalisadores comerciais em reações catalíticas.

Figura 5.1 – Micrografias de: (A) catalisador AC1 e (B) sua ampliação em 200 X; (C) catalisador AC2 e (D) sua ampliação em 200 X.

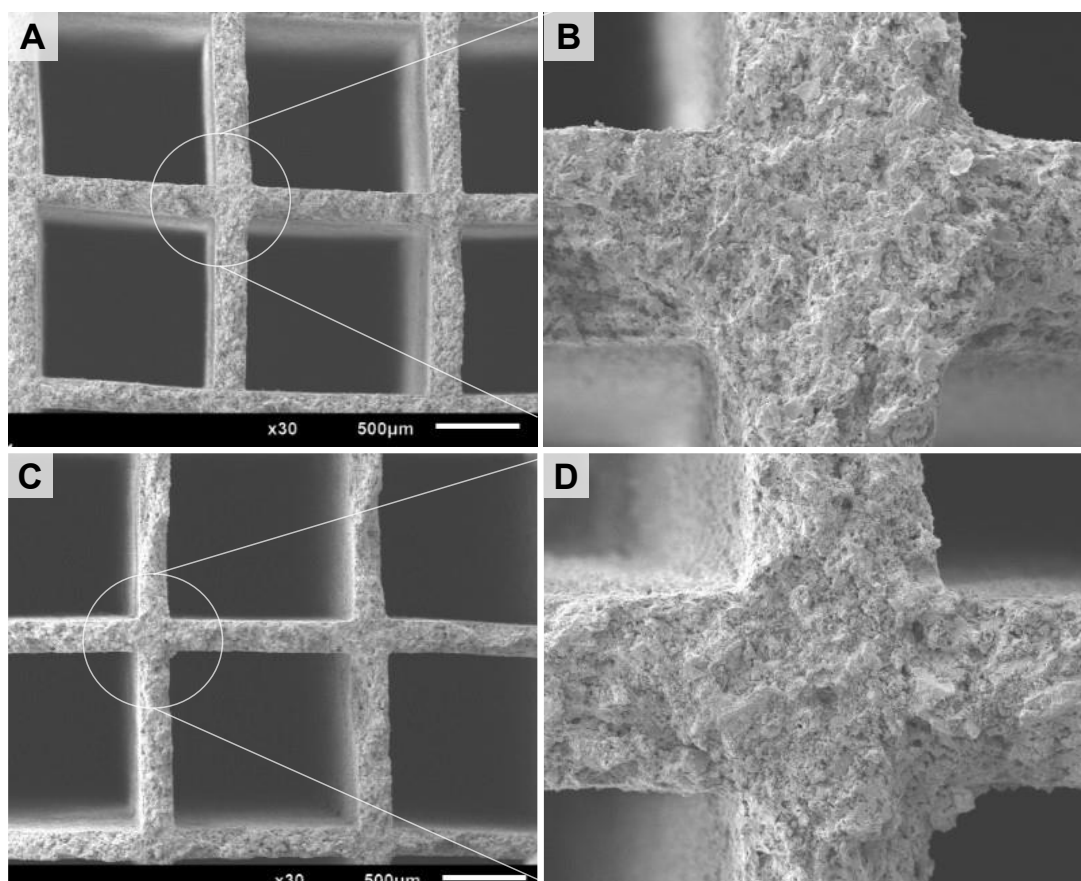


A presença dessa camada de suporte é responsável pelo aumento da parede estrutural da cordierita e, conseqüentemente, por uma restrição no tamanho das células monolíticas, o que garante uma área superficial maior para os catalisadores.

Por outro lado, tal processo de adição de aditivos óxidos não foram realizados no suporte CRD nem na síntese do catalisador Ni/CRD, o que é visivelmente corroborado pelas micrografias da **Figura 5.2**. Assim, toda a fase ativa está dispersa na fina parede estrutural da superfície do esqueleto de

cordierita, o que não é suficiente para alterar significativamente as características macroestruturais do suporte CRD.

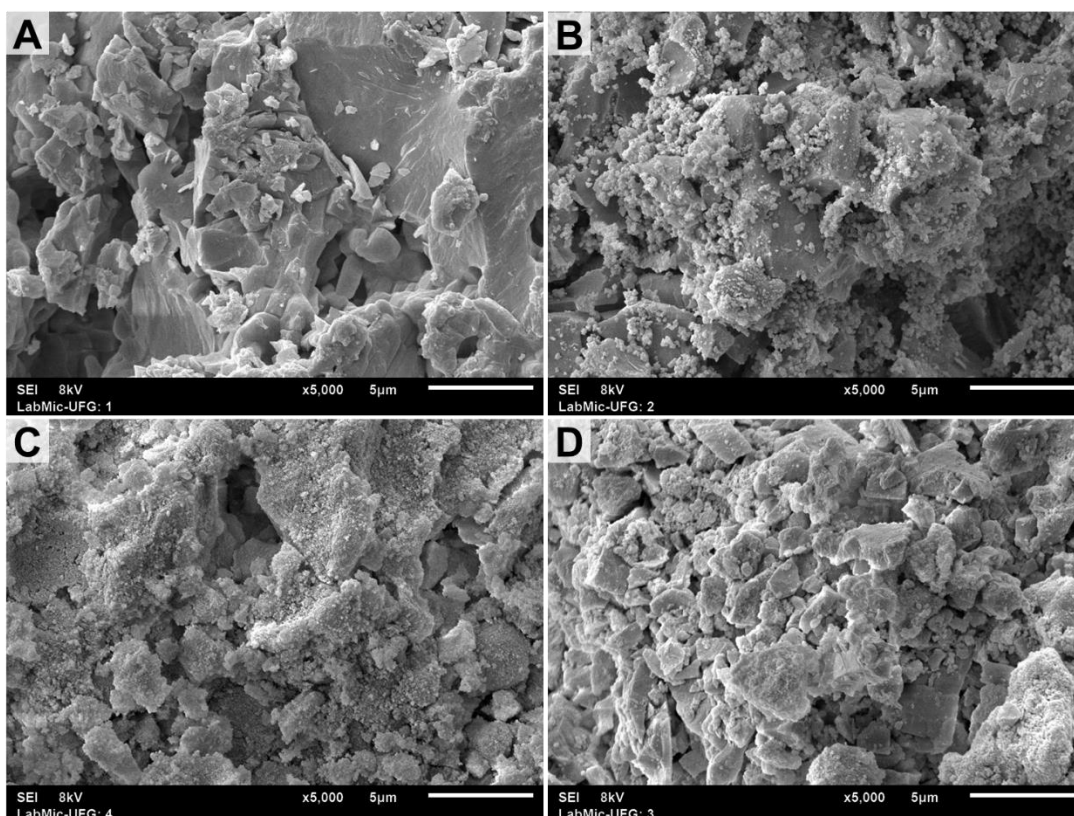
Figura 5.2 - Micrografias de: (A) suporte CRD e (B) sua ampliação em 200 X; (C) catalisador Ni/CRD e (D) sua ampliação em 200 X



Complementarmente, as micrografias com ampliação de 5.000 X (**Figura 5.3**) exibem uma superfície mais lisa para CRD (A) com presença de partículas maiores e mais proeminentes em comparação com os catalisadores Ni/CRD, AC1 e AC2 (B, C e D), o que pode ser explicado pelo fato de o monolito CRD nesta etapa não ter sido submetido a um processo de impregnação ou tratamento térmico. Após a etapa de impregnação e calcinação, o catalisador Ni/CRD apresentou alteração significativa na superfície pela presença de agregados menores, indicando que a área superficial também pode ter sido levemente modificada. Ambos os catalisadores comerciais (AC1 e AC2) apresentaram características

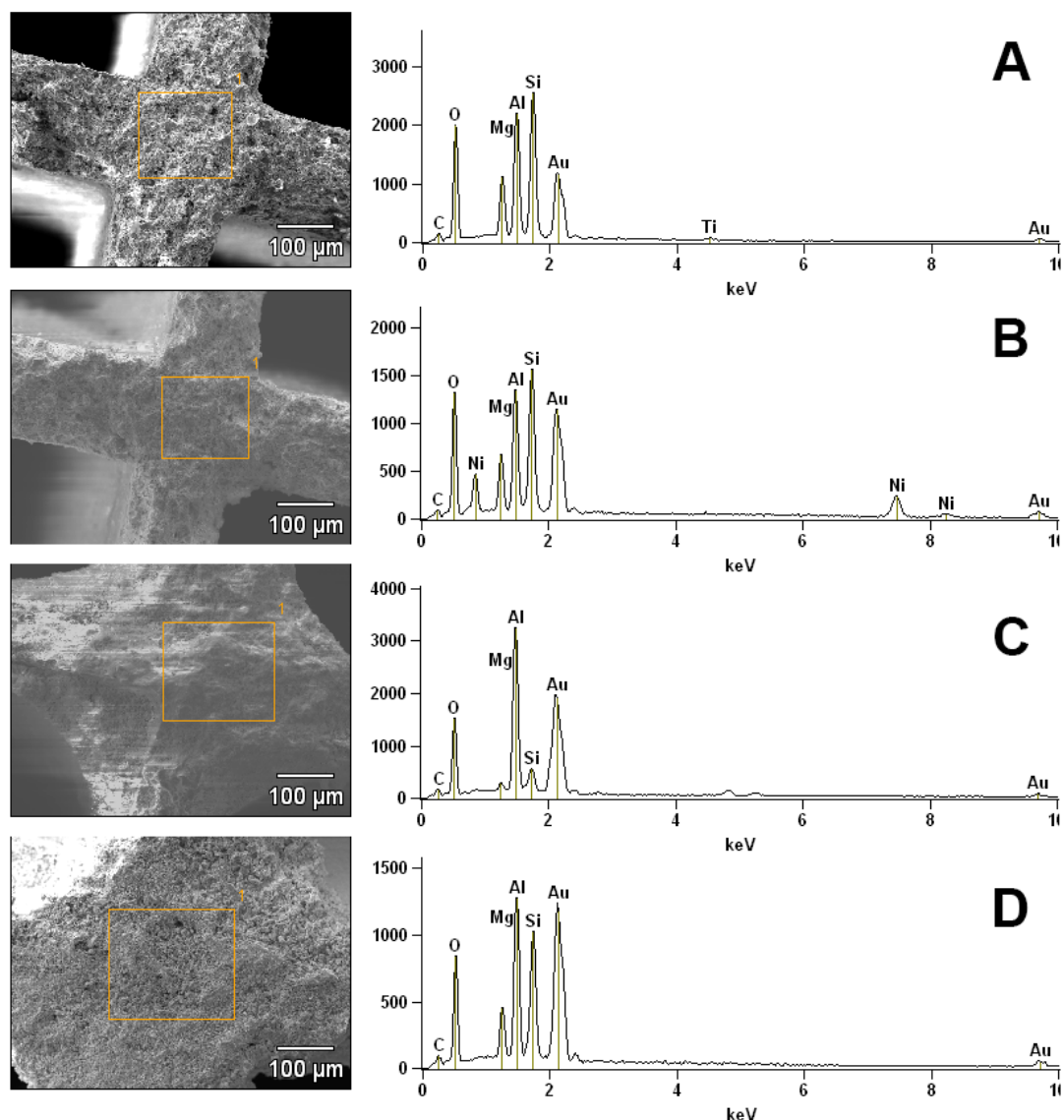
morfológicas semelhantes ao catalisador à base de Ni, provável resultado do processo térmico realizado em sua confecção.

Figura 5.3 – Micrografias com ampliação de 5.000 X para: (A) CRD, (B) Ni/CRD, (C) AC1 e (D) AC2.



A **Figura 5.4** apresenta os resultados referente a análise por EDS da superfície dos catalisadores. Com base nos resultados, foi confirmada a presença de níquel na superfície das paredes interna e externa da cordierita no catalisador Ni/CRD (**B**). Para todos os catalisadores foi possível identificar a presença dos elementos Mg, Al, Si e O, que são elementos majoritários da estrutura da cordierita ($2 \text{ MgO} \cdot 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ SiO}_2$).

Figura 5.4 – Espectros EDS de (A) CRD, (B) Ni/CRD, (C) AC1 e (D) AC2.



5.2 Isotermas de adsorção e dessorção de N₂

Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a -196 °C foram avaliadas para elucidar as propriedades texturais dos catalisadores como área superficial e porosidade (**Tabela 5.1**).

Tabela 5.1 – Propriedades texturais dos catalisadores.

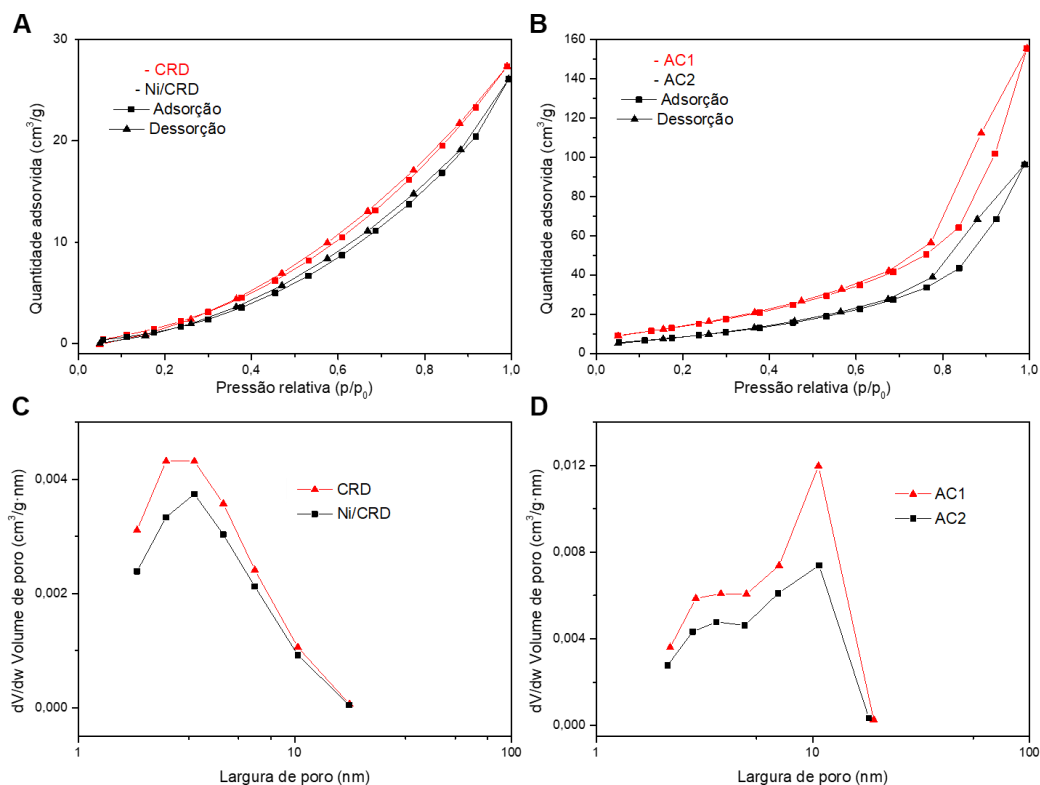
	C_{BET}	Área superficial (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)	Diâmetro médio de poros (nm)
CRD	0.80	36.13	0.042	5.65
Ni/CRD	1.89	14.17	0.040	6.22
AC1	21.50	57.97	0.24	9.90
AC2	31.74	32.72	0.15	9.29

As isotermas de adsorção-dessorção são apresentadas na **Figura 5.5**. As isotermas obtidas para o suporte CRD e catalisador Ni/CRD (**A**) são classificadas como do tipo III e é exibida em materiais não porosos ou macroporosos de acordo com a classificação IUPAC (THOMMES et al., 2015). Conforme teoria proposta por Brunauer-Emmett-Teller (BET), há uma relação entre o formato da isoterma e o parâmetro C da equação de BET. Esta variável está relacionada à energia de adsorção da monocamada e, quando o seu valor é inferior a 2, o ponto de inflexão na isoterma não é visível e, assim, o método BET não é considerado como totalmente adequado para medida de área de superfície do sólido.

Por outro lado, as isotermas obtidas para os catalisadores AC1 e AC2 (**Figura 5.5 B**) foram do tipo IV-A, característico de materiais mesoporosos com indicação da presença de poros cilíndricos. O tipo de histerese é do tipo H3 e indica a presença de agregados não rígidos de partículas semelhantes a placas. Embora pouco visível, é possível identificar um pequeno ponto de inflexão relativo à adsorção da monocamada (valor de C de 21,50 e 31,74 respectivamente) e, portanto, neste caso a área superficial pode ser precisamente determinada pelo método BET.

O fato de a área superficial ser quase o dobro para AC1 quando comparado a AC2 pode ser explicado por métodos diferentes do processo comercial de síntese dos catalisadores. As diferenças nos perfis de isotermas e valores de área superficial quando se compara catalisadores AC1 e AC2 com suporte CRD é relacionado à presença de camada de aditivos óxidos nos catalisadores comerciais, discutidos previamente nos resultados de MEV.

Figura 5.5 – Isotermas de Adsorção/Dessorção de N_2 de: (A) CRD e Ni/CRD e (B) AC1 e AC2; Distribuição de tamanho de poro BJH de (C) CRD e Ni/CRD e (D) AC1 e AC2.



A distribuição do tamanho dos poros foi avaliada pelo método BJH e apresentada nas **Figuras 5.5 C e D**. Observa-se que para os materiais CRD e Ni/CRD a largura média dos poros é em torno de 5 nm, enquanto para os catalisadores AC1 e AC2 existem poros de larguras variadas, mas principalmente em torno de 9 nm. Embora os valores médios do diâmetro dos poros dos catalisadores AC1 e AC2 sejam da mesma magnitude, os volumes dos poros são ligeiramente diferentes, seguindo a mesma tendência de sua área superficial. Os dois catalisadores comerciais são de marcas e modelos diferentes, o que sugere tais diferenças nas propriedades estruturais.

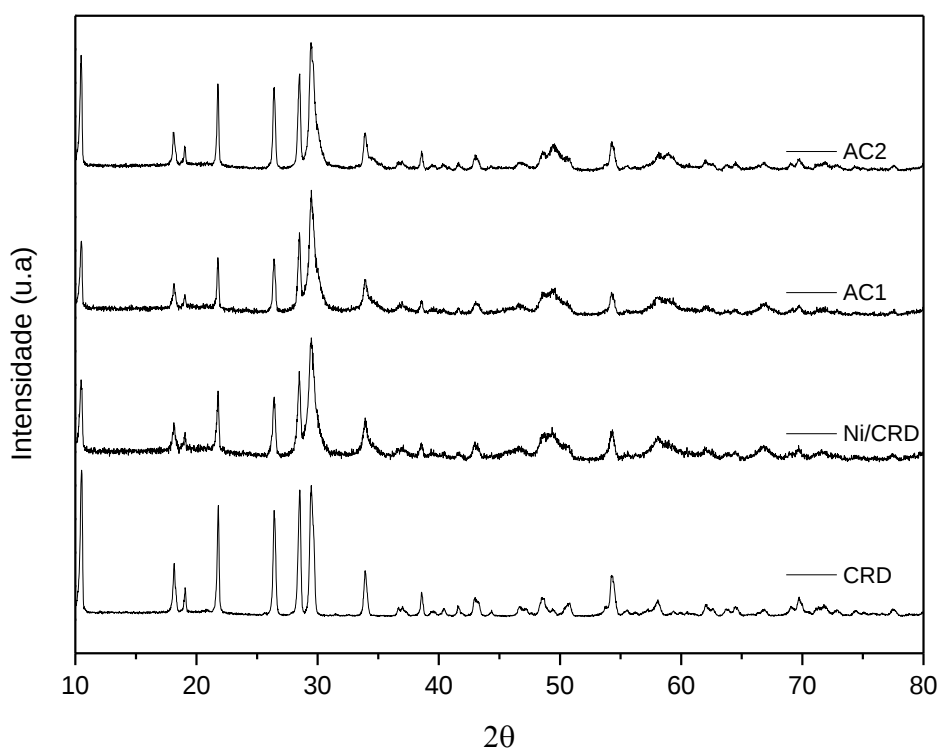
De maneira geral, os resultados sugerem que a presença dessa camada aditiva na superfície do material cerâmico promove uma alteração significativa na rugosidade da estrutura do catalisador pela adição de uma

camada de óxidos, o que leva a um aumento na área superficial relativa dos sólidos.

5.3 Difração de Raios-X (DRX)

Os resultados de DRX dos materiais são apresentados na **Figura 5.6**. Os valores de distância interplanar e intensidade relativa para os principais picos de difração de Raios-X são apresentados no **Anexo A**.

Figura 5.6 - Difratoogramas de Raio-X dos catalisadores.



Os difratogramas revelaram que os catalisadores apresentam comportamento semelhante ao relatado na literatura (SOGHRATI et al., 2014), indicando que a cordierita ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$; COD 96-900-5803; JCPDS 013-0293) é a principal estrutura na composição dos monolitos. Todos os materiais apresentam padrões cristalinos semelhantes, não sendo possível

identificar especificamente picos referentes a óxidos metálicos componentes da fase ativa de catalisadores automotivos (AC1 e AC2). Mesmo o catalisador à base de Ni (Ni/CRD) apresentou padrão de difração semelhante aos outros materiais, com picos referentes a cordierita.

5.4 Fluorescência de Raios-X (FRX)

Análises por FRX foi realizada para avaliar a composição química dos óxidos presentes nos catalisadores, como também, avaliar a efetividade do método de impregnação de níquel no preparado do catalisador Ni/CRD.

Os resultados da composição dos óxidos para todos os catalisadores são mostrados na **Tabela 5.2**. Com relação ao CRD, a presença majoritária de SiO_2 , Al_2O_3 e MgO , respectivamente, corroboram para confirmação da fase cordierita no material. Além disso, proporção semelhante é observada para o catalisador Ni/CRD, o qual resultou em composição de NiO de 8,2% (6,4% em massa de Ni). Com a presença do óxido de níquel há uma pequena alteração nos valores dos óxidos majoritários de Si, Al e Mg, entretanto, foi observada a mesma proporção relativa encontrada no material CRD.

Igualmente importantes, os resultados dos catalisadores AC1 e AC2 exibem maior concentração de Al_2O_3 e, também, a presença de outros óxidos, como ZrO_2 , CeO_2 , La_2O_3 e Nd_2O_3 . Tais resultados revelam diferenças decorrentes da presença de diferentes óxidos adicionais depositados sobre a estrutura da cordierita. Cabe ressaltar que o motivo da não identificação destes óxidos nos resultados de MEV-EDS se deve a características do EDS, o qual fornece informações qualitativas de pontos específicos da superfície do material, enquanto a análise por FRX possibilita a avaliação “bulk” do material, ou seja, a análise elementar de todo o material.

Tabela 5.2 -Composição química (em percentual mássico) por FRX para todos os catalisadores.

	CRD	Ni/CRD	AC1	AC2
SiO ₂	49,4	46,3	30,0	38,4
Al ₂ O ₃	35,8	32,9	47,6	42,3
MgO	12,9	11,1	7,5	9,5
TiO ₂	0,9	0,8	0,3	0,2
Fe ₂ O ₃	0,2	0,2	0,2	0,5
P ₂ O ₅	0,2	0,1	0	0
ZrO ₂	0	0	5,6	5,2
CeO ₂	0	0	3,4	2,2
La ₂ O ₃	0	0	0,8	0,7
Nd ₂ O ₃	0	0	0,6	0,2
BaO	0	0	0,5	0
NiO	0	8,2	0,4	0
PPI*	0,5	0,1	2,3	0,8

* Perda por ignição

5.5 Espectrometria por dispersão de comprimento de onda de raios -X (WDS)

A análise por microsonda eletrônica WDS dos catalisadores comerciais AC1 e AC2 não foi capaz de identificar a presença de Pt, Pd e Rh na composição dos materiais. As imagens dos espectros obtidos para cada cristais do detector estão presentes no **Anexo B**.

A não detecção de Pt, Pd e Rh nos catalisadores pode ser explicada por alguns fatores. Um dos fatores é o tamanho de partícula, que pode ser menor do que a resolução da técnica, dificultando a detecção desses metais. Outro fator é a sensibilidade da análise, a qual pode não ser suficiente para detectar concentrações muito baixas desses elementos. Além disso, a supressão de sinal por interação com elementos da matriz também pode

ocorrer, o que diminui a intensidade dos sinais desses metais na análise (GRIEKEN; MARKOWICZ, 2001).

CAPÍTULO 6 - Gaseificação de glicerol

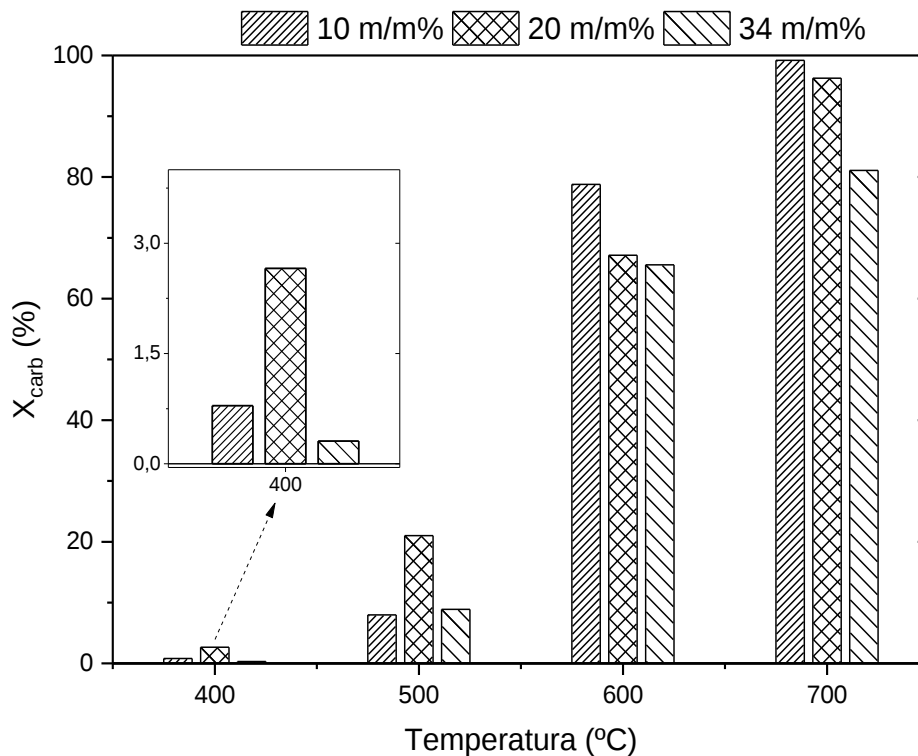
A fim de elucidar a real contribuição dos catalisadores no processo reacional, foram realizados testes na ausência de catalisadores (branco) para posterior comparação com resultados de testes catalíticos. Nestes testes, foram avaliados os seguintes parâmetros operacionais: concentração mássica de glicerol; temperatura e vazão de alimentação. O efeito da pressão não foi avaliado devido a influência pouco significativa deste parâmetro na GASc (ABDULLAH; CROISET, 2014; ZHIYONG; XIUYI, 2015), sendo mantida constante a 250 bar em todos os experimentos.

Em seguida, com base nos resultados dos testes realizados em tubo vazio (branco), foram realizados os testes catalíticos para o suporte CRD e os catalisadores Ni/CRD, AC1 e AC2.

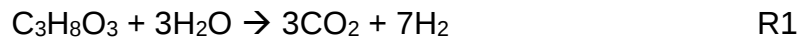
6.1 Testes em tubo vazio

Ensaio experimentais para investigação de parâmetros operacionais da unidade reacional foram realizados contemplando as condições experimentais relatadas na seção 4.5 (**Tabela 4.1**). Os resultados de conversão de carbono, X_{carb} , para testes com diferentes concentrações de glicerol e temperatura do reator respectivamente, são apresentados na **Figura 6.1**.

Figura 6.1 – Conversão de carbono sob diferentes temperaturas e concentração de glicerol para testes sem catalisador.



A reação global de gaseificação do glicerol é mostrada na equação (R1) e, com base na estequiometria da reação, é possível determinar os rendimentos teóricos máximos de H_2 e CO_2 , respectivamente, 7 e 3 mol/mol de glicerol alimentado.



A influência da concentração no resultado de conversão é vista em temperaturas de 600 e 700 C, onde G10 apresenta maiores valores de X_{carb} . Em temperatura de 500 °C o teste G20 apresenta conversão superior aos demais enquanto a 400 °C todos os testes apresentaram conversões menores que 4%.

No geral, o aumento da temperatura é o principal fator que favorece a gaseificação do glicerol. Nas temperaturas de 600 e 700° C, as maiores conversões ocorrem para as matérias-primas contendo 10 e 20% em massa de glicerol (G10 e G20), alcançando máxima de 99% e 95%, respectivamente,

a 700 °C. Em temperaturas de 400 e 500 °C as conversões já são significativamente baixas, com máximo de 21% para G20 a 500 °C.

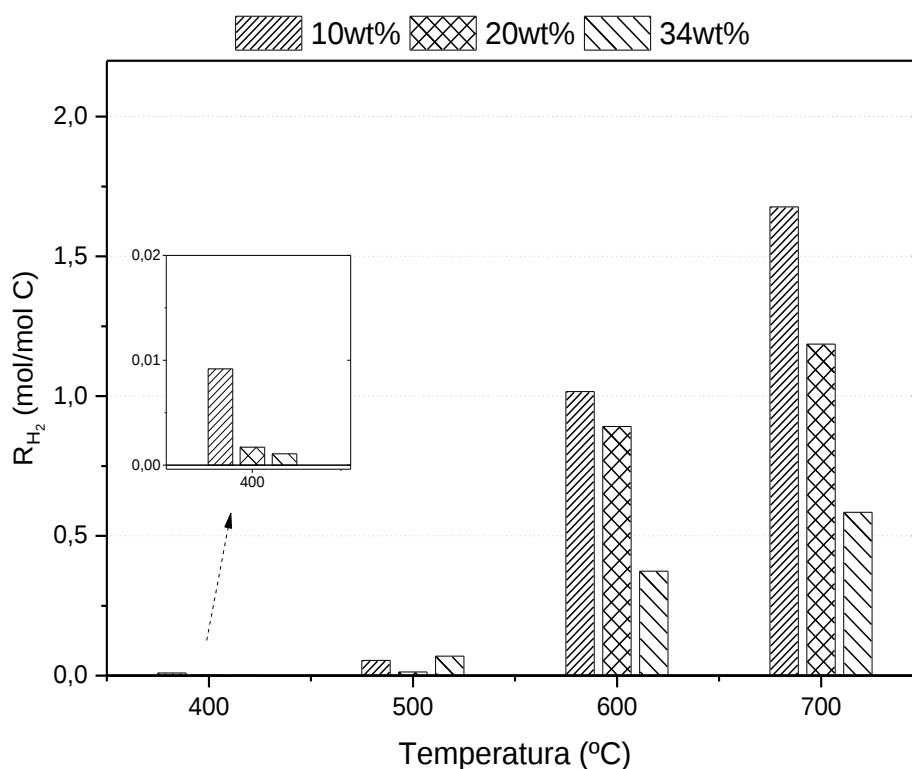
Durante os procedimentos experimentais foi notado no efluente líquido do reator a presença de uma fração oleosa de coloração amarela nos testes G20 e G34, sendo o último de maior intensidade. Resultados semelhantes são encontrados na literatura (PINKARD et al., 2019; SILVA; SORIA; MADEIRA, 2015), em que a presença de alta carga orgânica na alimentação de matéria prima em configuração reacional semelhante para gaseificação em água supercrítica.

Na realização de processos dessa natureza, é comum a ocorrência de reações indesejadas que conduzem à formação de compostos intermediários na fase líquida. A formação desses compostos pode estar relacionada à inadequação do tempo de residência dos reagentes no interior do reator, o qual pode ser insuficiente para permitir uma conversão completa em produtos gasosos como o H₂.

Os resultados de rendimento a H₂, R_{H_2} , são apresentados na **Figura 6.2**. Para melhor compreensão e comparação com os resultados de diferentes matrizes, o rendimento a produtos foi avaliado levando em consideração a quantidade de moles de carbono alimentado. Como a matéria orgânica alimentada nos testes é proveniente apenas da molécula de glicerol, o qual possui 3 átomos de carbono, é possível observar que o rendimento teórico máximo (ver estequiometria da reação R1) é de aproximadamente 2,33 mols de H₂ por mol de C alimentado.

O rendimento a H₂ se beneficia na medida em que ocorre o aumento da temperatura de reação, com valores máximos à temperatura de 700 °C independentemente da concentração de glicerol. Porém, dentre as concentrações de glicerol testadas, foi observado um maior rendimento a H₂ com maior presença de água no meio reacional ($R_{H_2} = 1,7$ mol H₂/mol C a 700 °C para G10).

Figura 6.2 - Rendimento a H_2 sob diferentes temperaturas e concentrações de glicerol para testes sem catalisador



Gutiérrez-Ortiz e colaboradores (2013) realizaram a gaseificação de glicerol em reator de tubular de fluxo contínuo a uma pressão de 240 bar, temperatura entre 450 e 850 °C e alimentação variando entre 8,3 e 25 mL/min. Eles relataram um rendimento a H_2 em torno de 0,80 mol/mol C a 800 °C na gaseificação de glicerol 10% m/m em uma pressão de 240 bar e temperatura de 800 °C. A discrepância no rendimento em comparação com o presente trabalho pode ser explicada, dentre outros fatores, pelo fato de os pesquisadores usarem um sistema sem pré-aquecimento, o que resulta em um alto gradiente de temperatura entre a entrada e a saída do reator.

Susanti e colaboradores (2014) reportaram rendimento a H_2 de 1,45 mol/mol C com temperatura de trabalho de 740 °C (10% m/m; 250 bar). Além disso, relataram a gaseificação quase completa do carbono, assim como no presente trabalho, indicando um alto rendimento de H_2 quando com excesso de água no meio reacional e em temperaturas mais elevadas.

Nas **Figuras 6.3 a 6.5** são apresentados os resultados de fração molar dos produtos da fase gasosa, bem como, a vazão total de gás sob diferentes temperaturas de gaseificação de G10, G20 e G34, respectivamente. Maiores frações de H_2 são alcançados em testes com menor carga orgânica, sendo 64% a fração de H_2 no produto G10 a 700 °C. É importante destacar que para os testes com glicerol 10% m/m a fração de H_2 é sempre acima de 50% e é superior à fração dos outros produtos formados em todas as temperaturas de reação.

Figura 6.3 - Fração molar dos produtos gasosos e vazão total de gás para G10 sem catalisador.

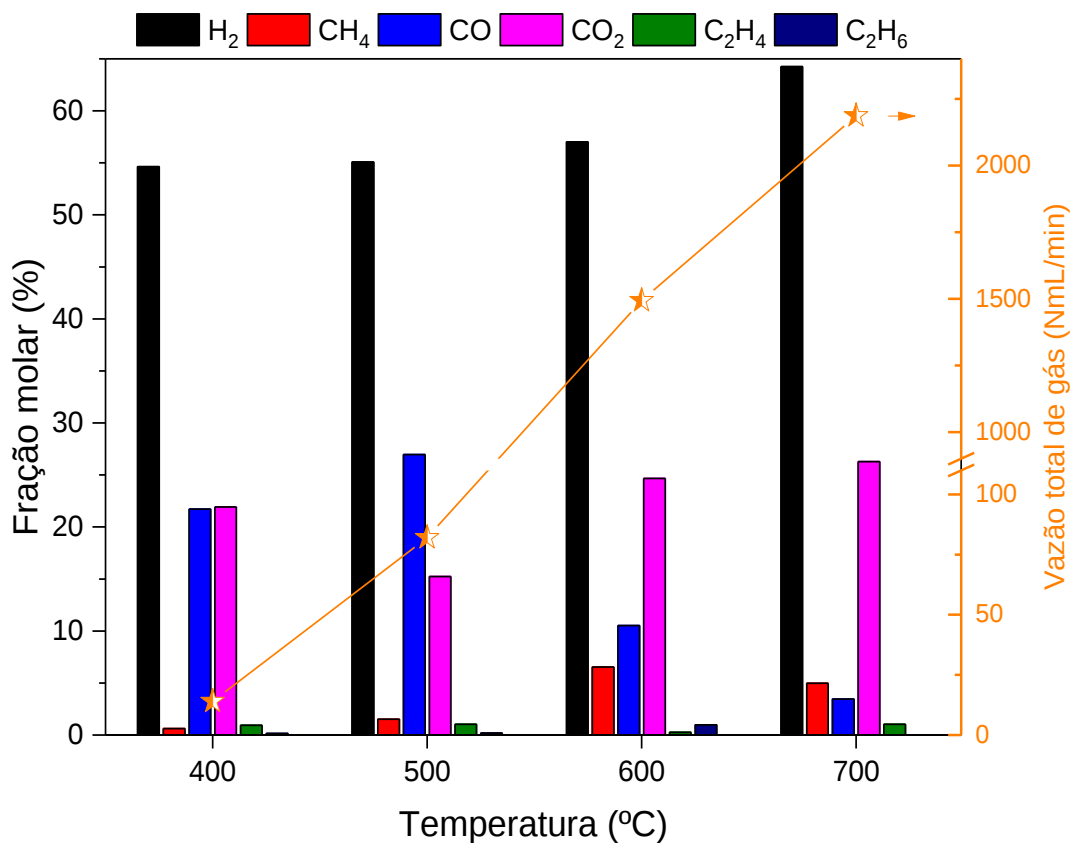
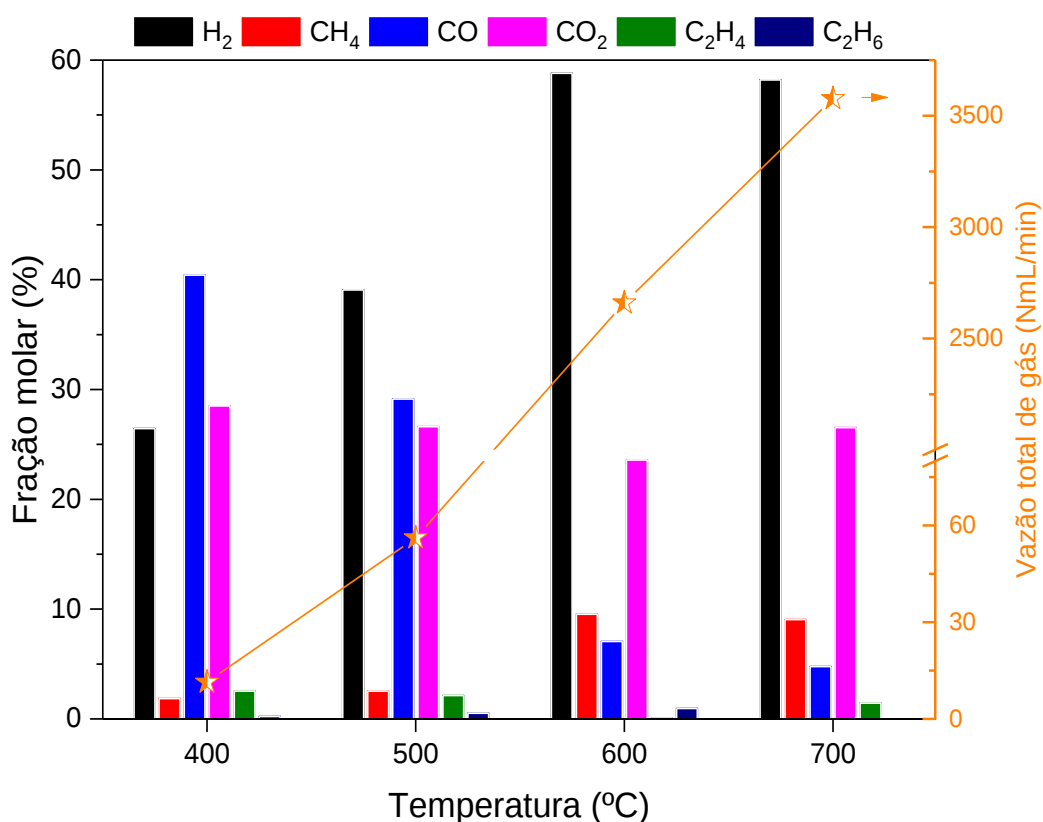


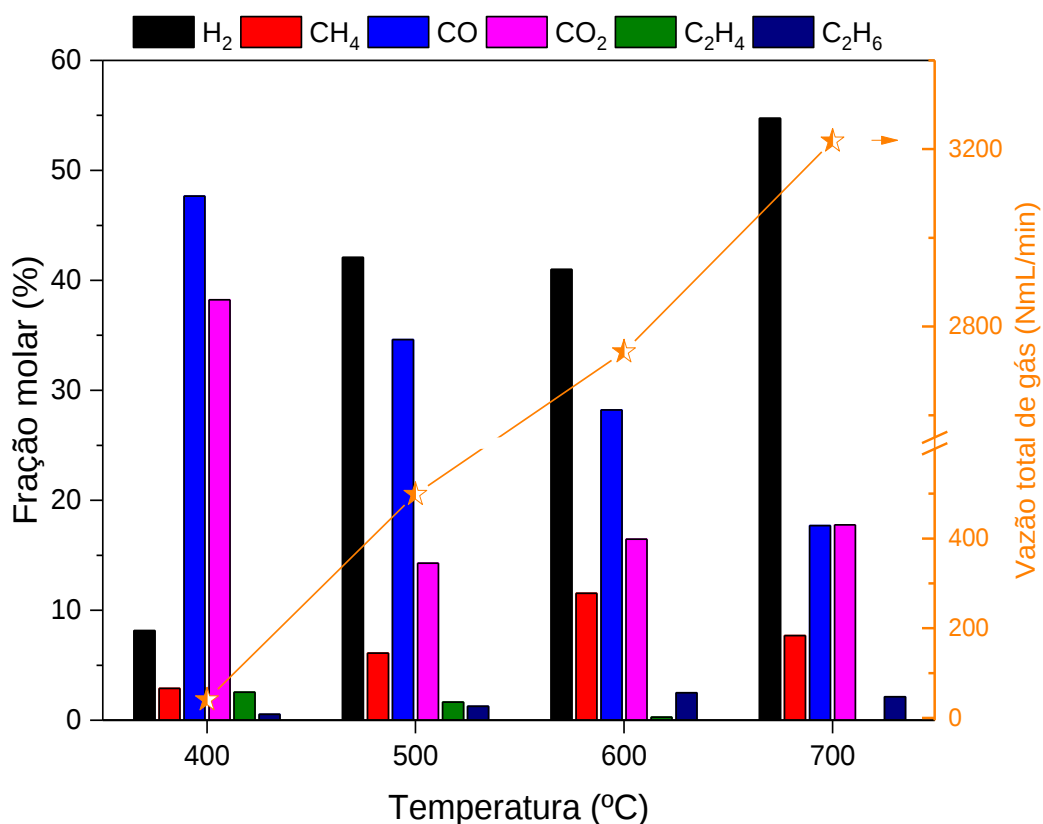
Figura 6.4 - Fração molar dos produtos gasosos e vazão total de gás para G20 sem catalisador.



A vazão total de gás aumenta em temperaturas mais elevadas. No teste G20, por exemplo, na temperatura de 400 °C a vazão de gás produzida foi de pouco menos de 15 NmL/min, enquanto a 700 °C há vazão de gás atingiu aproximadamente 3500 NmL/min. Tal resultado possui relação ao observado para a conversão de carbono na fase líquida, o qual tende formar produtos menores que estejam majoritariamente presentes na fase gasosa à medida que há o aumento da temperatura.

É válido observar que a vazão total de gás apresenta relação com a concentração de glicerol. A condição de 10% em massa de glicerol na alimentação levou, no geral, a menores vazões de produtos gasosos quando comparado com o teste contendo 20% em massa.

Figura 6.5 - Fração molar dos produtos gasosos e vazão total de gás para G34 em diferentes temperaturas sem catalisador.



Em termos gerais, operando em temperaturas menores, o aumento da carga orgânica levou ao aumento da fração de CO quando comparado com a fração de H₂ e CO₂. Na temperatura de 400 °C, por exemplo, observa-se uma fração de CO de 22% para G10, 40% para G20 e cerca de 48% para G34. Ademais, quando é analisada a razão H₂/CO nas mesmas condições, é visto que em temperaturas de 400 e 500 °C para G10 a relação é próxima a 2, razão desejada para o gás de síntese utilizado para reações Fischer Tropsch. Essa relação é fortemente deslocada em favor do H₂ em temperaturas mais altas, onde a razão H₂/CO é superior a 5 para temperatura de 600 e 700 °C. Condições com alto teor de hidrogênio são grande interesse para síntese química e para uso em células a combustível (MALEK ABBASLOU; SOLTAN MOHAMMADZADEH; DALAI, 2009; RAFATI et al., 2017).

Como visto, condições com excesso de água resultaram em maiores conversões e maiores rendimentos a H₂ por carbono alimentado, enquanto

maiores concentrações de carbono resultaram em maiores vazões de gás. Entretanto ressalta-se, ainda, que testes com G20 e G34 levaram a produção significativa de intermediários oleosos e carbonáceos no interior do reator, o que aumenta a frequência de manutenção para limpeza profunda do sistema. Durante um teste exploratório preliminar de adequação do sistema em condições reacionais similares (glicerol 20% m/m; 500 °C; 10 mL/min) foi observado significativa formação de produto líquido oleoso (**Anexo C**). A formação dessa fração oleosa interferia diretamente na estabilidade do reator, causando picos de alta pressão seguidos de queda abrupta de pressão, dificultando a coleta e medidas de produtos líquidos e gasosos.

Dianningrum e colaboradores (2014) identificaram produtos como fenóis, cresóis e hidrocarbonetos policíclicos, além de ácidos carboxílicos, presentes na fração líquida em testes de GASc de glicerol (5% m/m) a temperatura de 650 °C em reator de fluxo contínuo. Resultados de condição reacional similarmente desfavoráveis são reportados na literatura em testes de GASc, usando glicerol com concentrações acima de 20% m/m, devido a predominância de reações de condensação entre produtos de decomposição do glicerol que levam a formação de compostos como alcatrão e coque no leito reacional (MAY et al., 2010).

Embora seja satisfatória para alcançar alto rendimento de gás, as condições de temperatura, pressão e tempo de residência dos testes de gaseificação com carga orgânica maior (G20 e G34) são insuficientes para completa conversão dessa fração de produtos, fazendo com que o sistema reacional, frequentemente, apresentasse problemas de pressão devido a entupimento de tubulações. Além disso, a maior formação de frações não solúveis em meio aquoso dificulta o manuseio de amostras em etapa de análise de COT, essencial para cálculo de X_{carb} , podendo levar a resultados equivocados e superestimados.

Embora a temperatura de 700 °C leve a resultados significativamente melhores para produção de gás rico em H₂ em diferentes concentrações de glicerol, tal condição apresenta limitações operacionais que dificultam a etapa de resfriamento em temperaturas acima de 600 °C, principalmente em testes

com grande duração. Assim, para prosseguimento dos experimentos usando catalisadores, com base nos resultados e argumentos ora apresentados, visando maiores produção de H_2 e gaseificação de matéria orgânica, as condições estabelecidas foram:

- i) matéria prima contendo 10% em massa de glicerol e;
- ii) temperatura de forno reator a 600 °C.

6.2 Testes catalíticos

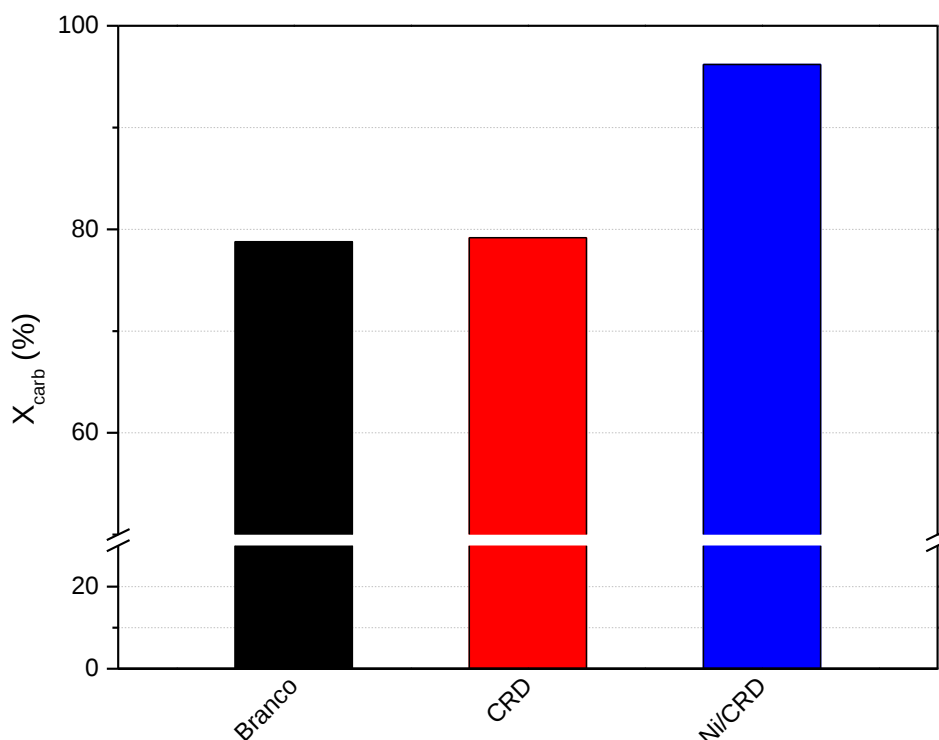
Os testes catalíticos foram realizados sob pressão constante de 25 MPa, temperatura do forno do reator de 600°C e concentração de glicerol de 10% em massa (G10) (razão molar glicerol/ H_2O de 1/46). Com o objetivo de tornar os resultados comparáveis entre cada material a vazão de bombeamento de matéria prima e carga catalítica no leito foram ajustados de modo a manter a razão W/F_{A0} constante (W/F_{A0} : 8,0 g_{cat} x h x mol⁻¹ para CRD, Ni/CRD, AC1 e AC2, respectivamente). Os dados para cálculos de conversão, rendimento e vazão de gás, bem como amostras de produtos líquidos e gasosos, foram tomados após aproximadamente 30min, tempo demandado para estabilização do sistema reacional.

Os resultados de conversão de carbono estão apresentados na **Figura 6.6**. São comparados com o resultado de catalisador Ni/CRD, os resultados de conversão para teste em tubo vazio e testes contendo o suporte CRD nas mesmas condições.

É notável que a presença do catalisador Ni/CRD melhora significativamente a gaseificação, alcançando mais de 95% de conversão de carbono. Para o teste contendo CRD praticamente não foi observada alteração, com X_{carb} alcançando 79% frente aos 78% referente ao teste em tubo vazio. A avaliação da gaseificação com suporte CRD se faz necessária para elucidação dos possíveis efeitos que o suporte pode exercer sobre o desempenho do processo e, além disso, devido ao fato da presença de alguns óxidos da composição da colmeia de cordierita serem frequentemente

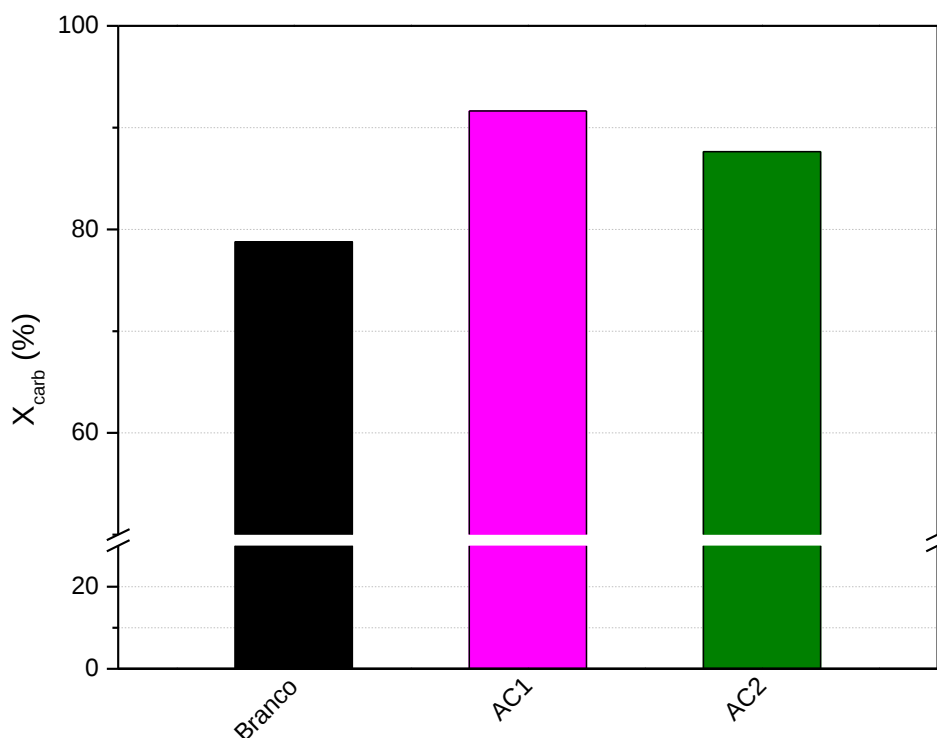
utilizados como suportes de catalisadores para reações de reforma (Al_2O_3 , SiO_2 e MgO). Assim, é possível avaliar ainda, o efeito produzido pela inserção de Ni na composição do catalisador sobre desempenho no processo de gaseificação do glicerol.

Figura 6.6 – Conversão de carbono sob suporte CRD e catalisador Ni/CRD (30min; 600 °C; G10).



Os resultados de conversão empregando os catalisadores automotivos (AC1 e AC2) são apresentados na **Figura 6.7**, também comparados com os resultados do teste em branco. A presença de catalisador aumenta a conversão de carbono para 91,5%, para catalisador AC1, e 87,5% para catalisador AC2. Embora pequena, uma explicação para diferença de resultados entre eles pode estar relacionada variações na composição química dos catalisadores e a pequenas alterações morfológicas devido à presença da camada de óxidos suportados na estrutura cerâmica de CRD, como observado nas micrografias dos catalisadores (Capítulo 5, Tópico 1).

Figura 6.7 - Conversão de carbono sob catalisadores AC1 e AC2. (30min; 600 °C; G10).



Na **Figura 6.8** são apresentados os resultados de rendimento a H_2 . Os rendimentos para teste em tubo vazio e testes contendo apenas suporte CRD nas mesmas condições são comparados com o resultado de catalisador Ni/CRD. Embora a presença da fase ativa de níquel do catalisador Ni/CRD aumente o rendimento a H_2 ($R_{H_2} = 1,40$ mol/mol C), é possível inferir que a composição química do suporte CRD exerce influência considerável na seletividade da gaseificação. O rendimento a H_2 aumenta de 1,02, sem catalisador, para 1,32 mol/mol C na presença do suporte CRD.

Os resultados de rendimento a H_2 dos catalisadores automotivos (AC1 e AC2) são apresentados na **Figura 6.9**, também comparados com o resultado do teste em branco. Neste caso são observados comportamentos distintos, com o catalisador AC1 apresentando aumento mais significativo que para o catalisador AC2. Para AC1 e AC2 tem-se R_{H_2} igual a 1,34 e 1,10 mol/mol C, respectivamente, o que sugere, que as diferentes características de composição de ambos os catalisadores comerciais levam a diferentes vias

de reação, influenciando diretamente o desempenho dos sistemas quanto ao rendimento de produtos, como por exemplo, o H_2 .

Figura 6.8 - Rendimento a H_2 sob suporte CRD e catalisador Ni/CRD (30min; 600 °C; G10).

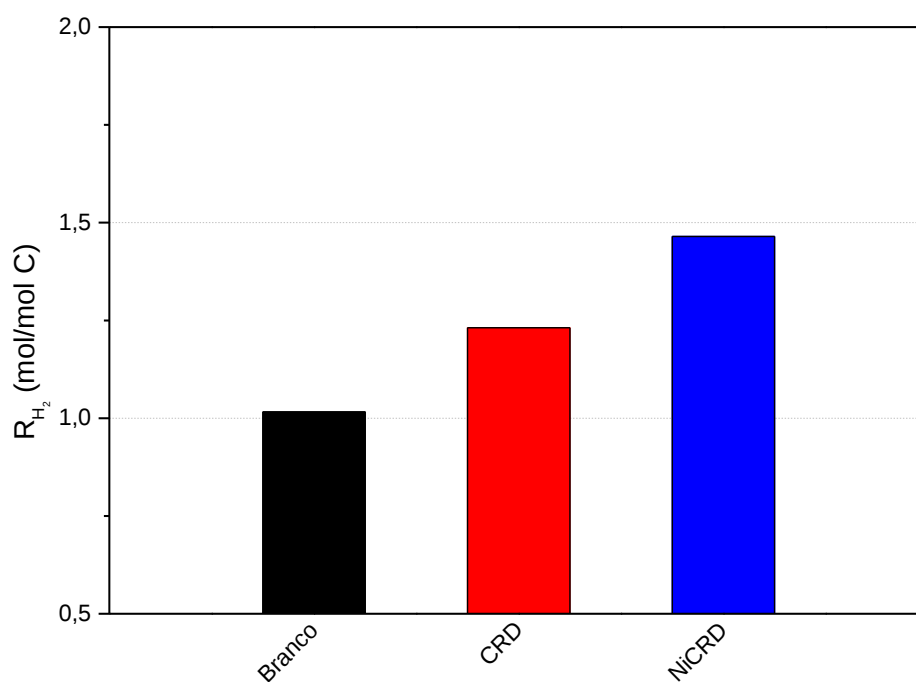
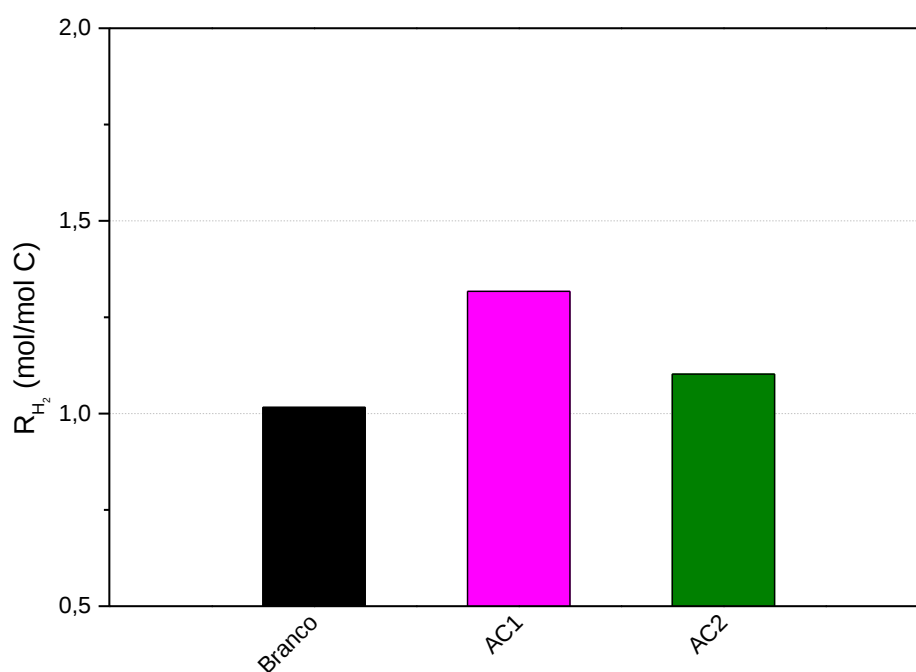


Figura 6.9 - Rendimento a H_2 sob catalisadores AC1 e AC2 (30min; 600 °C; G10).

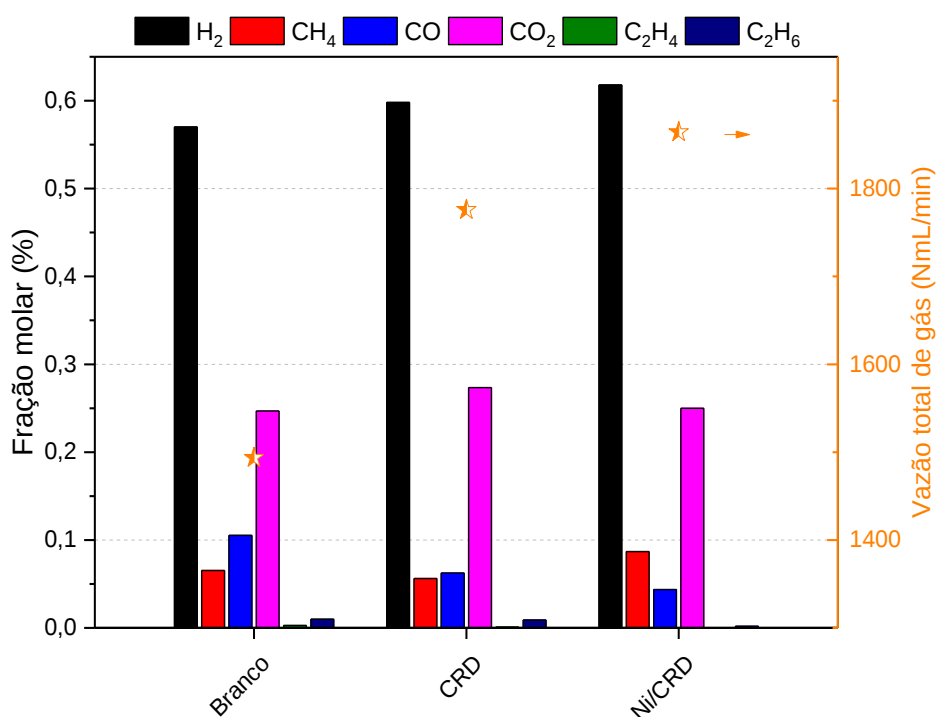


Na **Figura 6.10** estão apresentados os resultados de fração molar de produtos gasosos e vazão total de gás para testes com CRD e Ni/CRD. Os resultados indicam que na presença de CRD e Ni/CRD há uma menor tendência à formação de CO quando comparado com o teste em branco. Monóxido de carbono apresenta uma fração de 10,5% em teste sem catalisador, enquanto com CRD e Ni/CRD resulta em frações de aproximadamente 6% e 4%, respectivamente.

O catalisador Ni/CRD, como já observado na conversão de carbono, influencia significativamente o processo, promovendo a gaseificação e, portanto, resultando em uma maior vazão total de gás a aproximadamente 1864,2 NmL/min. Embora o teste catalítico tenha apresentado frações maiores de H₂, é possível também observar um aumento da fração de metano, que representava 6,5% em teste sem catalisador e aumentou para aproximadamente 8% na presença do catalisador à base de Ni. A formação de metano pode ser elucidada a partir da reação de metanação (R3) do CO.

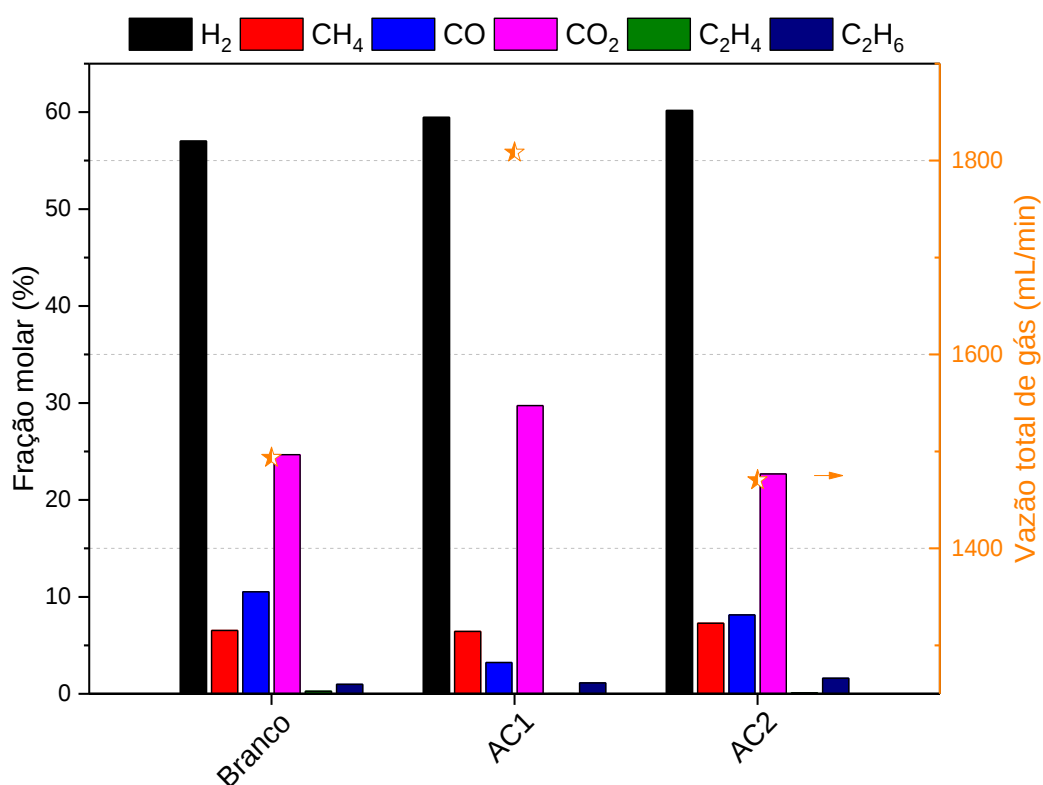


Figura 6.10 - Fração molar dos produtos gasosos e vazão total de gás sob suporte CRD e catalisador Ni/CRD (30min; 600 °C; G10).



Quando os resultados de fração molar e vazão total de gás para testes com catalisadores AC1 e AC2 são considerados (**Figura 6.11**), é possível observar um aumento de vazão de gás para o catalisador AC1 e leve diminuição para o AC2, tendência similar aos resultados de rendimento a H_2 . O uso do catalisador automotivo AC1 levou a resultados comparáveis com os do catalisador à base de níquel quanto à fração molar dos gases e vazão de gás (1808,3 NmL/min). Entretanto, para o catalisador AC2, há menor fração de CO_2 nos produtos e maior de CO e C_2H_6 .

Figura 6.11 - Fração molar dos produtos gasosos e vazão total de gás sob catalisadores AC1 e AC2 (30min; 600 °C; G10).



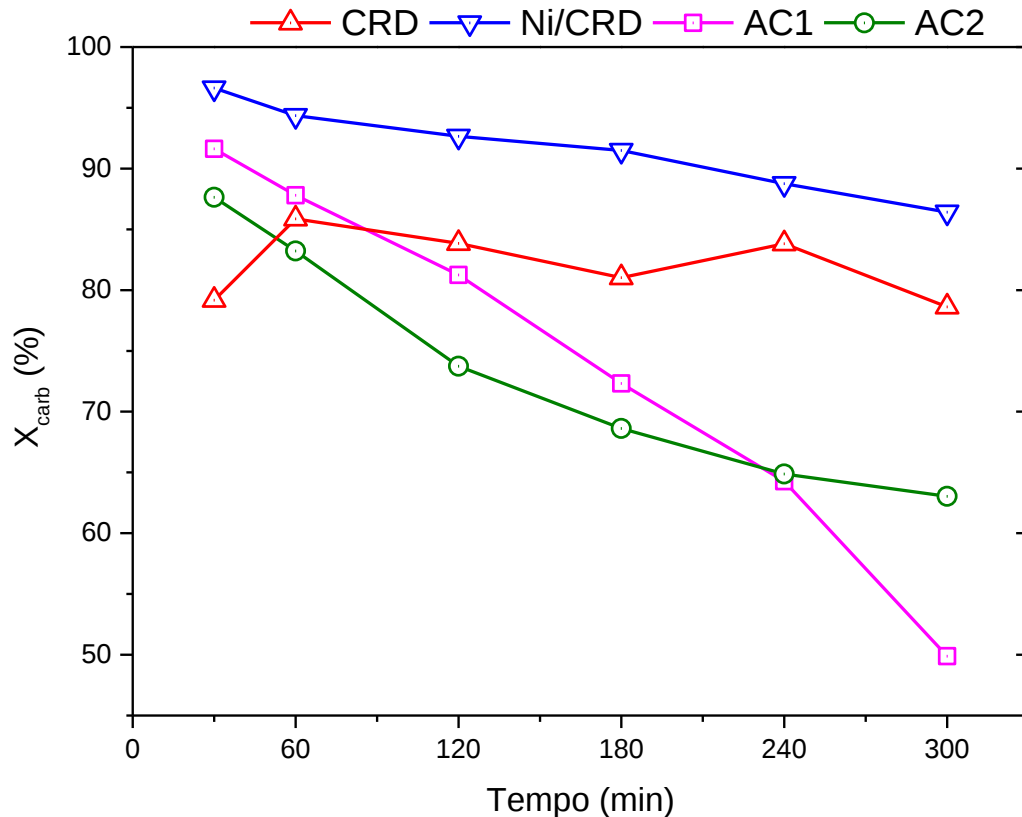
6.3 Testes catalíticos de longa duração

Para avaliar a estabilidade e, conseqüentemente, a desativação dos catalisadores, foram realizados testes com tempo de 300 min (5h horas) sob

as mesmas condições de temperatura e carga catalítica do tópico anterior. Resultados de conversão de carbono, rendimento de hidrogênio e vazão total de gás para os testes de gaseificação catalítica são mostrados nas **Figuras 6.12, 6.13 e 6.14**, respectivamente.

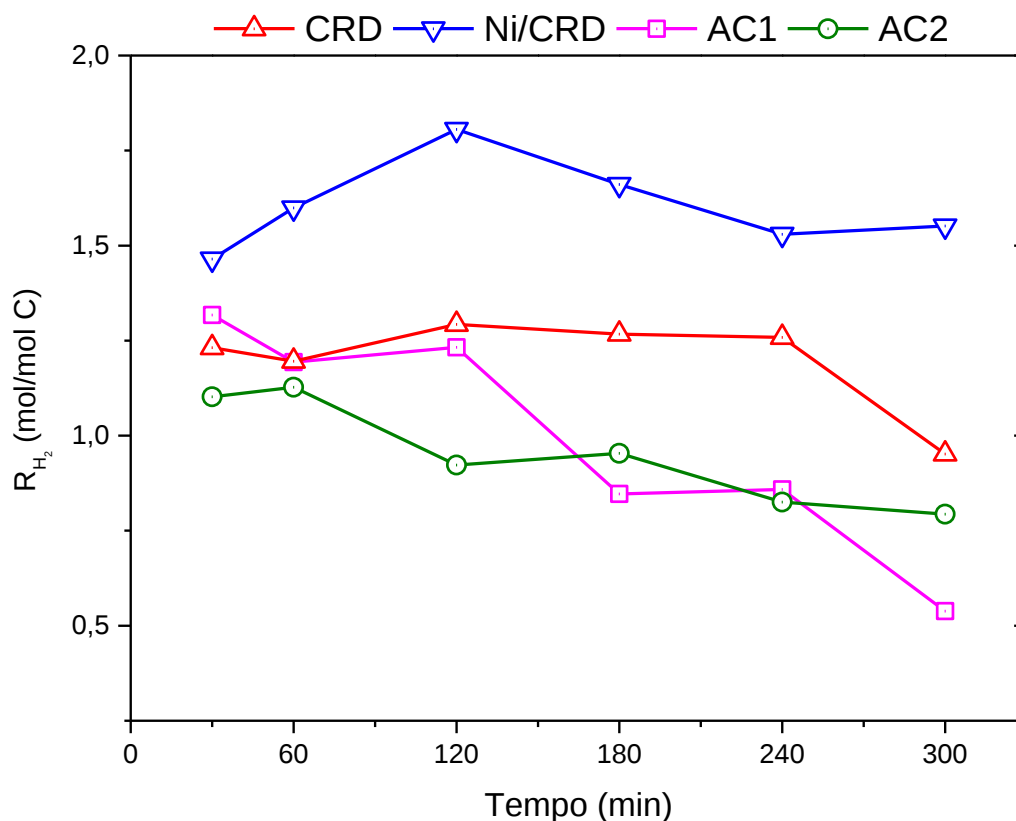
O catalisador Ni/CRD apresentou o melhor desempenho para conversão de carbono durante todo o período de avaliação, com X_{carb} médio próximo a 91%. Embora tenha obtido resultados inferiores no início, o suporte CRD apresentou um aumento na conversão a partir da primeira hora, mantendo-se praticamente estável durante todo o período, com X_{carb} médio de 82%. Os catalisadores AC1 e AC2, por outro lado, apresentaram altas conversões no início, porém desativaram rapidamente desde a primeira hora alcançando valores inferiores a 70% após 300 min de teste.

Figura 6.12 – Conversão de carbono sob catalisadores em teste de longa duração (G10, 600 °C).



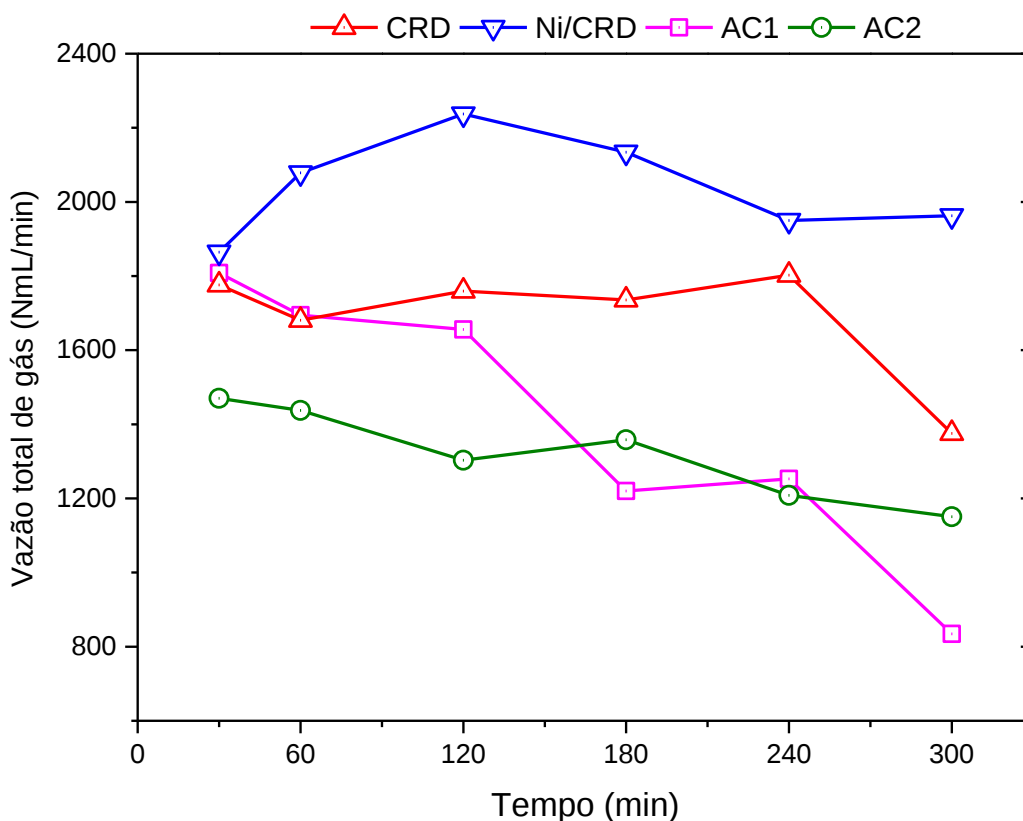
Seguindo a tendência da conversão de carbono, os rendimentos a H_2 mais altos são observados para Ni/CRD durante todo o período, alcançando 1,79 mol H_2 /mol C em 120min, resultado mais próximo do máximo teórico estequiométrico para reforma de glicerol (2,33 mol H_2 /mol C). Ambos os catalisadores automotivos, por outro lado, mostraram uma diminuição no rendimento de H_2 ao longo do tempo, mesmo que os resultados para AC2 tenham sido mais estáveis durante todo o período, indicando maior estabilidade quando comparado ao catalisador AC1.

Figura 6.13 – Rendimento a H_2 sob catalisadores em teste de longa duração (G10, 600 °C).



É possível correlacionar o rendimento a H_2 ao rendimento total de gás em razão da fração molar de H_2 ser mais relevante nos produtos gasosos. O catalisador com maior conversão de carbono da fase líquida, Ni/CRD, levou a maior formação de gás na saída de produtos, alcançando após 120 min o valor máximo de 2237,3 NmL/min e mais de 1800 NmL/min após 300min.

Figura 6.14 – Rendimento total de gás sob catalisadores em teste de longa duração (G10, 600 °C)



A desativação dos catalisadores foi determinada a partir do coeficiente angular da curva média de conversão de carbono ao longo do tempo. Ainda, de modo a avaliar a deposição de coque na superfície dos materiais, os catalisadores foram caracterizados por análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (TG-ATD). Os resultados de coeficiente angular da linha de tendência e perda de massa dos catalisadores usados são disponibilizados na **Tabela 6.1** enquanto os perfis de TG-ATD e os gráficos contendo a linha de tendência são apresentados no **Anexo D**.

O comportamento de desativação catalítica se deu a partir da tendência de conversão de carbono ao longo do teste. Um coeficiente angular negativo indica uma diminuição na conversão ao longo do tempo. Todos os catalisadores testados mostraram alguma desativação durante o teste de longa duração, sendo que maior desativação foi associada aos valores de coeficiente angular mais baixos. Na ordem das maiores desativações têm-se os catalisadores $AC1 > AC2 > Ni/CRD$. O desempenho do Ni/CRD, que

apresentou melhor estabilidade dentre os catalisadores, pode ser atribuído, em grande parte, a características da cordierita (CRD), a qual apresentou menor desativação.

Tabela 6.1 – Avaliação de desativação dos catalisadores após testes de longa duração de gaseificação de glicerol¹.

Catalisador	Coeficiente angular ²	Perda de massa ³ (%)
AC1	-0,14858	-6,90
AC2	-0,09264	-2,43
Ni/CRD	-0,03514	-1,06
Suporte CRD	-0,00802	-1,40

¹ 300min; 600 °C; G10, 25 Mpa.

² Referente à linha de tendência referente à X_{carb} ao longo do tempo (Anexo D).

³ Perda de massa a partir de análise por TG-ATD à temperatura de 700 °C.

Uma hipótese para a perda de eficiência na conversão dos catalisadores é relacionada com a deposição de coque nos materiais ao longo do teste de gaseificação. A possibilidade de deposição de carbono sólido na superfície dos catalisadores usados foi avaliada por meio da análise TG/DTA. Observou-se uma perda de peso maior nos catalisadores AC1 e AC2 em comparação com Ni/CRD e CRD. O suporte CRD e o catalisador Ni/CRD apresentaram, respectivamente, perdas de peso de 1,4 % e 1,06%. A principal zona de degradação foi observada entre 520 e 600 °C, faixa de temperatura que atribuída à degradação térmica do carbono amorfo (PHAM et al., 2022; SU et al., 2017). O catalisador AC1 apresentou uma perda de peso maior de 6,9%, enquanto o catalisador AC2 perdeu aproximadamente 2,4%.

Os resultados dos testes com catalisadores automotivos (AC1 e AC2) levam à conclusão de que as diferenças nas composições estruturais ou químicas, influenciam diretamente os caminhos reacionais que levam à produção de intermediários, os quais podem desativar os sítios catalíticos pela promoção da formação de coque na superfície inteira do catalisador. Embora tenham maiores áreas superficiais, o diâmetro das células da “colmeia” de

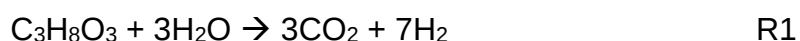
cordierita são parcialmente menores nos catalisadores comerciais quando comparado com o Ni/CRD, o que os torna mais suscetível à ocorrência de deposição de material carbonáceo, ocasionando entupimento dos poros e, por conseguinte, perda de eficiência com o decorrer dos testes.

A condição reacional com excesso de água pode favorecer a gaseificação de carbono sólido (R4) produzindo H₂ e CO. Entretanto, é provável que para alguns testes catalíticos o tempo de contato entre os reagentes não seja o suficiente para que ocorra a completa gaseificação de material carbonáceo, levando a inativação prematura do catalisador.



6.4 Avaliação de mecanismos para formação de produtos

No processo GASc, idealmente, espera-se uma tendência à formação dos gases H₂ e CO₂, o que é corroborado pela reação química de reforma de glicerol (R1). No entanto, a degradação do glicerol pode levar a várias vias alternativas para a formação de compostos minoritários que são encontrados na fase gasosa e, principalmente, na fase líquida dos produtos.



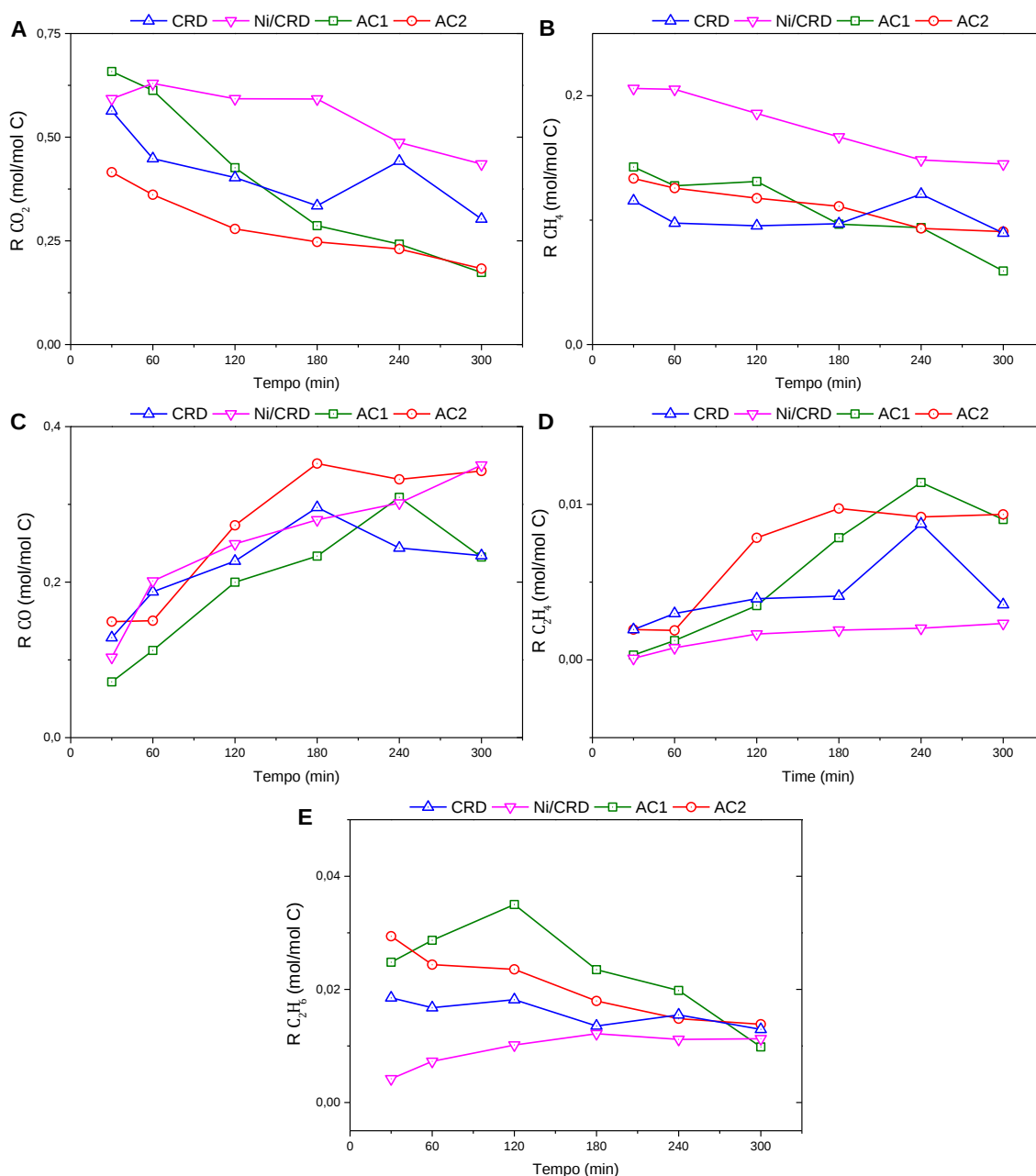
Dentre os produtos gasosos, H₂ e CO₂ são os produtos principais, entretanto, a presença de CH₄, CO, C₂H₄ e C₂H₆ também é observada na fração gasosa em menores concentrações, como pode ser observado nos rendimentos de produtos contendo carbono na fase gasosa (**Figura 6.15**). Em resumo, observa-se uma tendência geral para todos os catalisadores, em que a formação de CO₂, CH₄ e C₂H₆ diminui com o tempo, enquanto para CO e C₂H₄ aumenta. Embora em menor grandeza, é possível observar que a formação de dióxido e monóxido de carbono apresenta uma relação ao longo do tempo que pode ser atribuída à reação de deslocamento reverso água-gás (R2.1).



Nota-se que a gaseificação tende a produzir mais metano (C1) e menos eteno (C₂H₄) e etano (C₂H₆) (C2) sob o catalisador Ni/CRD. Isso pode ser atribuído à capacidade dos catalisadores à base de Ni em promover a quebra das ligações C-C, especialmente em temperaturas mais altas (WU et al., 2013; ZAMZURI et al., 2017). Enquanto os catalisadores AC1 e AC2 levam a um pequeno aumento na produção de C₂H₄, concentrações insignificantes são verificadas para o catalisador Ni/CRD.

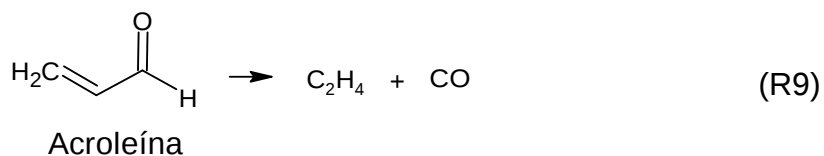
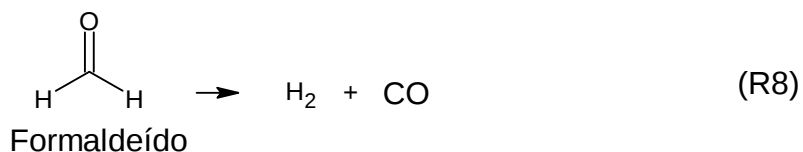
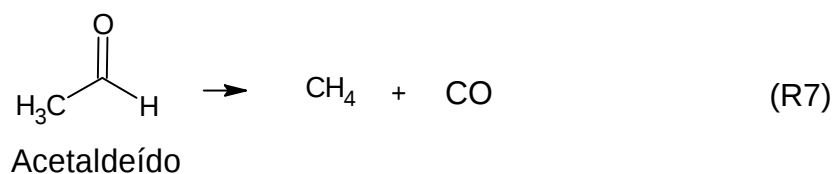
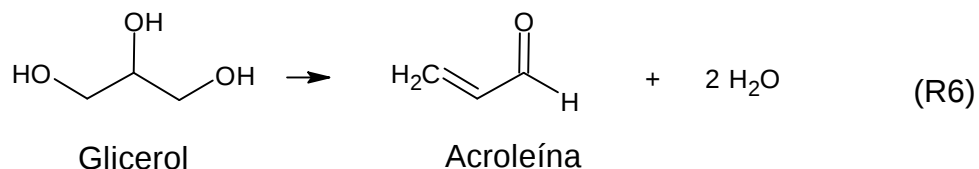
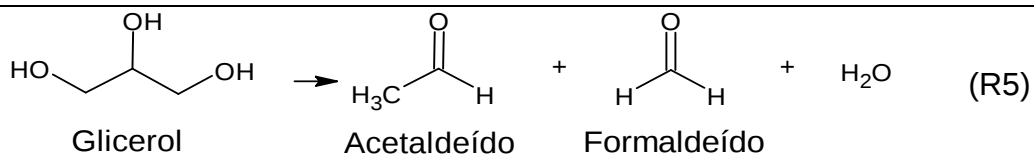
O mecanismo de gaseificação do glicerol sob condições de água supercrítica é complexo, e para entender o comportamento da degradação, é necessário levar em consideração que a solução de glicerol é alimentada a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) e é pré-aquecida até 350 °C antes de adentrar ao reator. Tal situação pode induzir à decomposição térmica do glicerol formando diversos intermediários antes de chegar ao leito catalítico, o que pode levar a caminhos reacionais diferentes da reforma de glicerol (R1). As possíveis reações envolvidas neste processo são apresentadas na **Tabela 6.2**.

Figura 6.15 – Rendimento a produtos contendo carbono na fase gasosa sob catalisadores em teste de longa duração: **(A)** CO₂, **(B)** CH₄, **(C)** CO, **(D)** C₂H₄ e **(E)** C₂H₆ (G10, 600 °C).



Gutiérrez-Ortiz e colaboradores (2013), reportaram algumas vias alternativas que podem ocorrer a partir da degradação do glicerol, como por exemplo as reações de desidratação (R5 e R6). No entanto, mesmo esses intermediários são suscetíveis à conversão em moléculas menores, como H₂, CO, CO₂ e CH₄ (R7 a R9) sob as condições de reação.

Tabela 6.2 - Possíveis reações alternativas da decomposição do glicerol.



Já a ocorrência de C_2H_4 (R9) é indicativa da formação de carbono sólido por reação de craqueamento (R10) e, caso não seja convertido em compostos gasosos, pode levar a obstrução da estrutura monolítica diminuindo a eficiência do catalisador. Considerados os resultados, Ni/CRD e CRD apresentaram melhor atividade para conversão de glicerol em gases contendo carbono (CO_2 , CH_4 e CO) e, consequentemente, para a formação de H_2 .

CAPÍTULO 7 - Gaseificação de resíduo da indústria de biodiesel

7.1 Testes em tubo vazio

A gaseificação de efluente agroindustrial foi realizada a fim de avaliar a produção de hidrogênio concomitante à valorização de resíduos industriais a partir de uma abordagem alternativa de tratamento de rejeitos. O efluente agroindustrial (BIOD), proveniente de uma planta de produção de biodiesel a partir da transesterificação de ácidos graxos majoritariamente de óleo de soja, foi coletado no distrito agroindustrial de Anápolis (DAIA) em Goiás.

A fim de obter informações para melhorar as condições de gaseificação do efluente, foi realizada uma avaliação baseada na análise de parâmetros críticos, como a concentração da matéria-prima, a vazão de alimentação e temperatura do reator. Para isso um planejamento fatorial foi configurado com auxílio do software *Statsfot Statistica* para investigar, dentro dos intervalos de avaliação escolhidos, a influência das variáveis independentes nos resultados de rendimento a H_2 e conversão de carbono. Os dados referentes a intervalo e níveis de operações estão descritos na **Tabela 7.1**.

Como visto no capítulo anterior, temperatura em torno de 700 °C, embora obtenha resultados muito satisfatórios, implica em dificuldades técnicas de resfriamento inerentes ao reator utilizado, o que torna difícil sua aplicação em testes por longos períodos. Assim, nesta etapa, a temperatura de 600 °C foi assumida como máxima para os testes de gaseificação.

A vazão de alimentação foi avaliada como uma implicação do tempo de residência dos reagentes no reator. Foram avaliadas as vazões entre 10 e 20 mL/min. Assim como a temperatura, a alta vazão interfere na troca térmica, especificamente no resfriamento do sistema reacional, e, por isso, foi limitado a um valor máximo de 20 mL/min.

Para os testes com efluente real foram avaliadas diferentes concentrações de matéria orgânica a partir de diluições do efluente bruto de acordo com as razões Efluente:H₂O de 1:1 (50%), 3:1 (75%) e 1:0 (100%). A diluição em água permitiu investigar o papel do excesso de água frente ao efluente residual nos resultados de conversão de carbono e produção de H₂. Embora as principais características do efluente mudem significativamente com etapas de diluição, nesse momento o parâmetro escolhido para traduzir a carga de matéria orgânica do efluente foi o carbono orgânico total (COT), de modo que as matérias primas 50%, 75% e 100% resultaram em valores de COT de, respectivamente, 23.110, 35.335 e 47.985 mg C/L.

Tabela 7.1 – Fatores e níveis das variáveis operacionais para testes de gaseificação de BIOD.

Variáveis		Níveis e intervalo		
		-1	0	1
X ₁	Temperatura (°C)	400	500	600
X ₂	Vazão de alimentação (mL/min)	10	15	20
X ₃	Concentração do efluente (%)	50	75	100

Os resultados da avaliação dos parâmetros são apresentados na **Tabela 7.2**. Por sua vez, os resultados do diagrama de Pareto bem como as superfícies de resposta para R_{H_2} provenientes da ferramenta estatística são apresentados na **Figura 7.1**. É observado nos gráficos de superfície que as variáveis vazão de alimentação e concentração do efluente possuem pouca relevância sobre o rendimento a H₂ quando comparado com a temperatura de gaseificação. Ao observar as duas variáveis em paralelo têm-se que uma vazão baixa (maior tempo de residência) e menor concentração de carbono favorece o aumento de produção de H₂ (**Figura 7.1-D**), porém, em ordem de grandeza consideravelmente inferior à temperatura.

Figura 7.1 – Avaliação de rendimento a H₂ na gaseificação de BIOD: (A) Diagrama de Pareto; Superfícies de resposta: (B) Vazão de alimentação e temperatura; (C) Temperatura e concentração de carbono e (D) Concentração de carbono e vazão de alimentação.

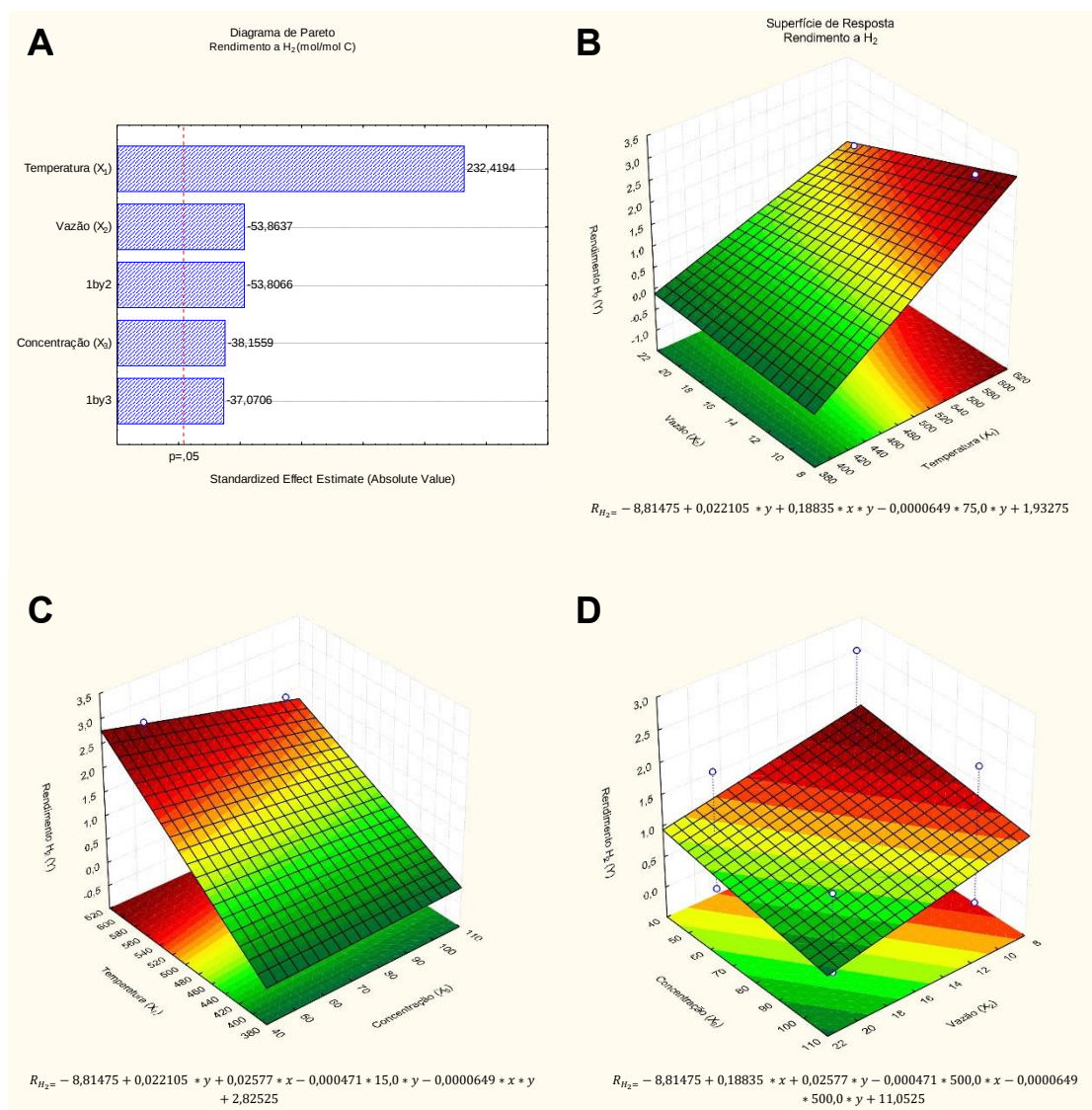


Tabela 7.2 – Resultados de conversão de carbono e rendimento a H₂ para os testes do planejamento experimental de gaseificação de BIOD.

Teste	Temp. (°C)	V.A. ¹ (ml/min)	C.E. ² (%)	Resultados	
				X_{carb} (%)	R_{H_2} (mol/mol C)
1	400	10	50	0,49	0,017
2	400	10	100	0,38	0,008
3	400	20	50	0,82	0,017
4	400	20	100	2,56	0,007
5	600	10	50	77,37	2,856
6	600	10	100	74,74	2,180
7	600	20	50	47,25	1,896
8	600	20	100	38,92	1,255
9	500	15	75	1,50	0,036
10	500	15	75	3,03	0,042
11	500	15	75	5,00	0,044

¹ Vazão de alimentação;² Concentração do efluente;

A temperatura exerce papel fundamental na conversão do carbono presente na fase líquida para a fase gasosa, mesmo com diferentes concentrações de efluente. Tal resultado é evidenciado nos testes 5 e 6 que, com a concentração de carbono sendo a única variável alterada, resulta em conversões de carbono análogas. Do ponto de vista experimental e de tratamento de resíduos esse dado é de grande valia, visto que efluente com carga orgânica relativamente alta pode ser submetido à gaseificação sem qualquer etapa adicional de diluição.

Além disso, os resultados de fração molar e vazão total de gás dos testes do planejamento estão apresentados na **Tabela 7.3**. Observa-se uma seletividade maior para H₂ em condições de temperatura mais elevada,

juntamente com uma vazão total de gás maior. A fração de H₂ é superior a 75% nos testes a 600 °C, seguida de CO₂ com aproximadamente 20%. No entanto, em temperatura semelhante, mas com um tempo de residência menor (vazão de alimentação mais alta), há um leve aumento na fração de CO observada. A vazão total de gás é proporcional à vazão de alimentação mais alta no sistema (20 mL/min), embora o rendimento de H₂, como mencionado anteriormente, seja maior a vazões mais baixas (10 mL/min).

Tabela 7.3 - Resultados de fração molar e rendimento total de gás para os testes do planejamento experimental de gaseificação de BIOD.

Teste	Temp. (°C)	V.A. ¹ (ml/min)	C.E. ² (%)	Fração molar (%)					V.T.G. ⁴ (NmL/min)
				H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ + ³	
1	400	10	50	58,4	14,9	23,3	2,6	0,7	14,29
2	400	10	100	54,4	18,1	26,1	1,1	0,3	15,44
3	400	20	50	59,8	15,3	23,2	1,3	0,4	27,21
4	400	20	100	51,6	18,2	28,8	1,1	0,3	27,55
5	600	10	50	76,9	19,4	2,9	0,7	0,1	1.807,60
6	600	10	100	76,0	19,9	3,1	0,9	0,1	2.864,61
7	600	20	50	76,2	16,8	6,3	0,6	0,1	2.417,13
8	600	20	100	75,2	17,9	6,2	0,6	0,1	3.336,57
9	500	15	75	63,0	19,9	15,7	1,1	0,3	62,60
10	500	15	75	66,7	19,1	13,1	0,9	0,2	69,34
11	500	15	75	66,8	18,5	13,8	0,8	0,2	72,56

¹ Vazão de alimentação;

² Concentração do efluente;

³ Compostos C₂H₄ e C₂H₆;

⁴ Rendimento total de gás;

Os resultados mostram que os testes a temperaturas de 400 e 500 °C obtiveram conversão de carbono quase nula, e por conseguinte, resultando em rendimento a H₂ e vazão total de gases pouco significativos. Para melhor entender o efeito da temperatura na gaseificação, foi realizado um teste exploratório à 700 °C com concentração máxima de efluente e vazão de alimentação de 10 mL/min. Apesar das limitações operacionais acima de 600 °C, já mencionadas no Capítulo 6, o teste foi feito no tempo suficiente para plena estabilização do sistema (30 min).

Na **Tabela 7.4** são apresentados os resultados de conversão, rendimento a H₂, fração molar e vazão total de gás para teste exploratório de gaseificação de BIOD à 700 °C.

Tabela 7.4 – Resultados de gaseificação de BIOD a 700 °C em tubo vazio.

T/ V.A./ C.E. ¹	X_{carb} (%)	R_{H_2} (mol/mol C)	Fração molar (%)					V.T.G. ³ (NmL/min)
			H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ + ²	
700 °C/ 10 mL.min ⁻¹ / 100%	97,40	2,821	74,9	18,9	4,3	1,7	0,3	3.933,82

¹Temperatura, vazão de alimentação e concentração de efluente;

² Compostos C₂H₄ e C₂H₆;

³ Rendimento total de gás;

Os resultados obtidos demonstraram que a conversão de carbono aumentou em quase 30% em comparação ao teste realizado em 600°C. Além disso, os resultados mostraram um aumento de quase 30% na vazão total de gás, cuja composição apresentou cerca de 75% de H₂ e 19% de CO₂, valores semelhantes ao observado no teste a 600°C.

De fato, há relatos na literatura destacando que a gaseificação em água supercrítica é um processo complexo, influenciado, dentre outros fatores, pela temperatura e biomassa utilizada. O mecanismo predominante de gaseificação varia de acordo com duas zonas distintas de temperatura (KRUSE, 2008; RODRIGUEZ CORREA; KRUSE, 2018). Na primeira zona, onde as temperaturas estão entre 350 e 500 °C, a formação de CO e CH₄ é favorecida, sendo associada à predominância do mecanismo iônico. Na segunda zona, que varia de 500 a 700 °C, a formação de H₂ e CO₂ é beneficiada e os mecanismos radicalares são mais comuns (OKOLIE et al., 2019).

Assim, os resultados obtidos a 700 °C indicam uma concordância com o observado na literatura, em que temperaturas elevadas exercem efeitos positivos nos resultados de gaseificação, ao passo que temperaturas mais baixas não promovem efetiva gaseificação do efluente.

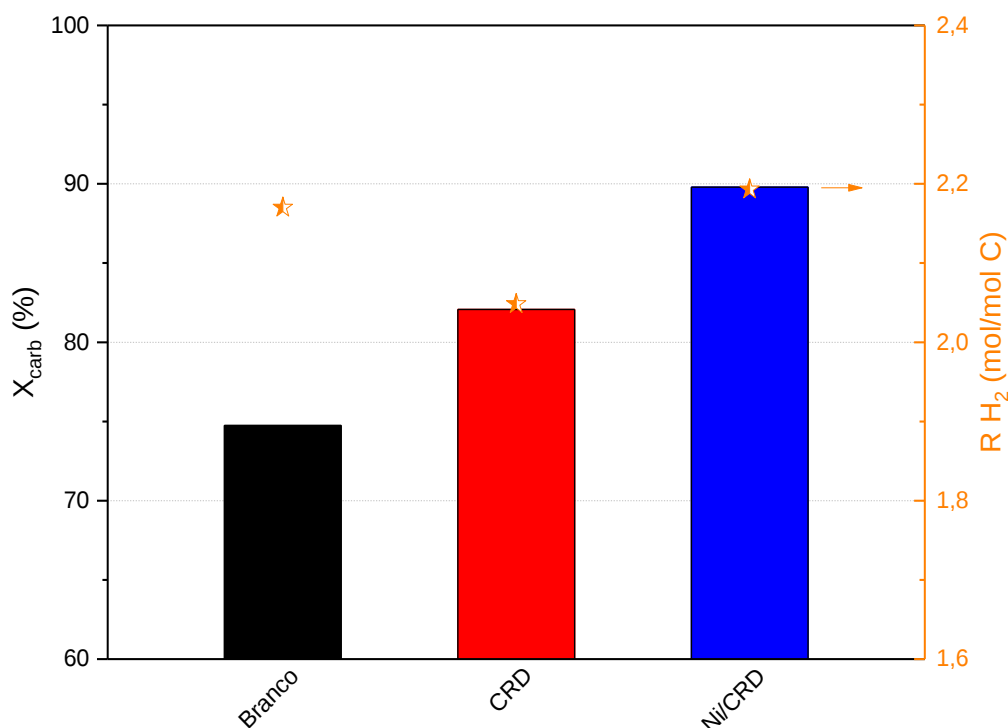
A partir dos resultados e considerando as limitações operacionais, embora a condição com maior rendimento a H₂ tenha sido a de maior temperatura, as condições escolhidas para prosseguimento com os testes catalíticos foram temperatura de 600 °C, vazão de alimentação de 10 mL/min e concentração de carbono no efluente de 100%.

7.2 Testes catalíticos

Baseado nos resultados catalíticos apresentados no Capítulo 6, foi escolhido o catalisador Ni/CRD e o suporte CRD para a gaseificação catalítica do efluente de indústria de biodiesel. Além dos resultados referentes a X_{carb} e R_{H_2} , a formação de coque na superfície dos catalisadores comerciais AC1 e AC2, indicando rápida desativação, foi fator determinante na escolha do catalisador à base de Ni. Com a impossibilidade de cálculo de W/F_{A0} para os testes catalíticos utilizando biomassa residual, foi mantida constante vazão de alimentação (V.A.) no reator de 10 mL/min e massa de catalisador de 5,4 g.

Os resultados de conversão de carbono X_{carb} e rendimento a H_2 para os testes catalíticos de gaseificação de BIOD são apresentados na **Figura 7.2**. São comparados com os resultados sob catalisador Ni/CRD os resultados de teste branco e testes contendo apenas o suporte CRD nas mesmas condições. É possível observar que a presença do catalisador Ni/CRD implica em aumento de conversão de carbono para quase 89%, frente aos 75% do teste em branco, um aumento de 18%. Esse aumento pode ser atribuído à ambos, suporte e fase ativa do catalisador, uma vez que, o desempenho do teste com o suporte CRD, levou à X_{carb} de 82%.

Figura 7.2 – Conversão de carbono e rendimento a H_2 para gaseificação de BIOD sob catalisador Ni/CRD e suporte CRD (30min; 600 °C).

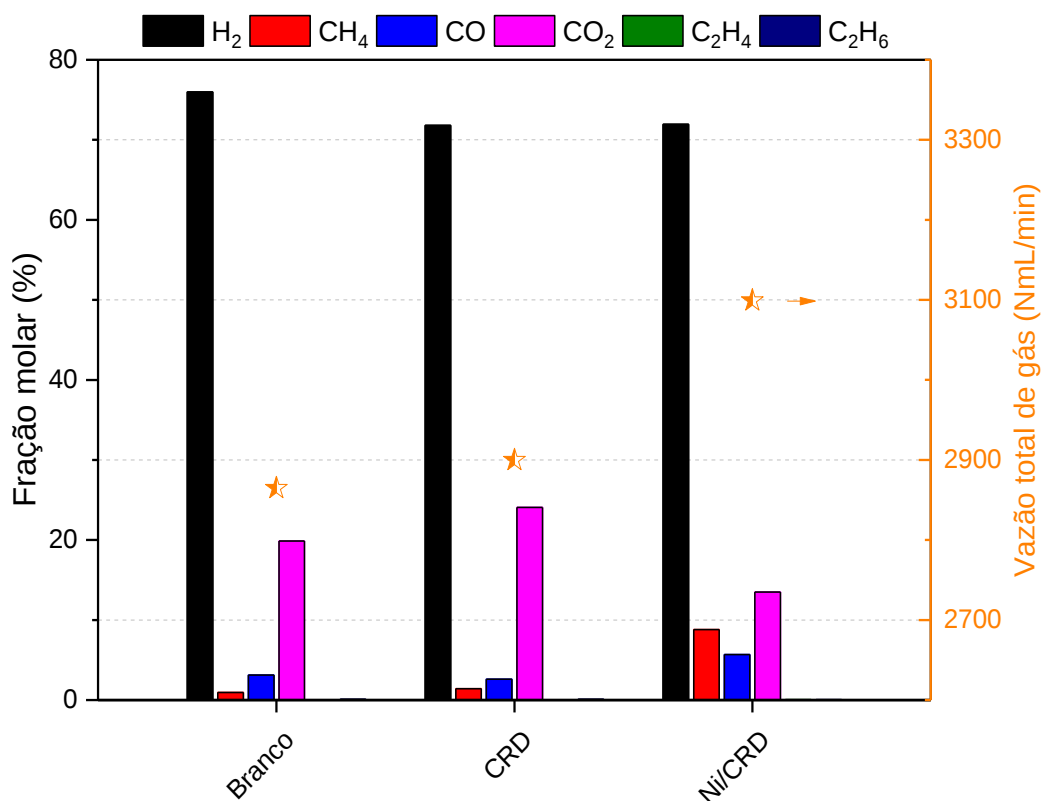


Quanto ao rendimento a H_2 , a presença de suporte CRD resulta em uma pequena diminuição no rendimento de H_2 , de 2,18 no teste sem catalisador para 2,05 mol/mol com o suporte. Já para o catalisador Ni/CRD há uma pequena elevação para quase 2,20 mol/mol C. Isso sugere que a presença da fase catalítica ativa, embora resulte no aumento da conversão de carbono do efluente, não altera significativamente a seletividade a hidrogênio.

Tal comportamento é facilmente visualizado com os resultados de frações molares dos testes catalíticos apresentados na **Figura 7.3**.

A mudança na seletividade a produtos contendo carbono resultante do uso do catalisador Ni/CRD é observada quando comparados os resultados de fração molar com teste a tubo vazio. Observa-se que, sem a presença de catalisador, as frações de H_2 e CO_2 equivalem a quase 96% do total de produtos na fase gasosa (com 76% para H_2 e 19,9 % para CO_2). Já o teste catalítico resultou em frações de H_2 e CO_2 de 71,9 e 13,5 %, respectivamente, o que decorre do aumento nas frações de CO e CH_4 , com 5,6 e 8,8%, respectivamente. Tais evidências, permitem então, afirmar que o uso do catalisador modifica o caminho da reação favorecendo a metanação e a reação reversa de deslocamento água-gás.

Figura 7.3 - Fração molar dos produtos gasosos e vazão total de gás para gaseificação de BIOD (30min; 600 °C)



Como observado nos resultados de X_{carb} , a presença do material catalítico aumenta a gaseificação, comportamento denotado pelo aumento da vazão total de gás. Com a presença do catalisador Ni/CRD a vazão gasosa é de aproximadamente 3100 NmL/min enquanto para o teste sem catalisador a vazão foi de aproximadamente 2860 NmL/min.

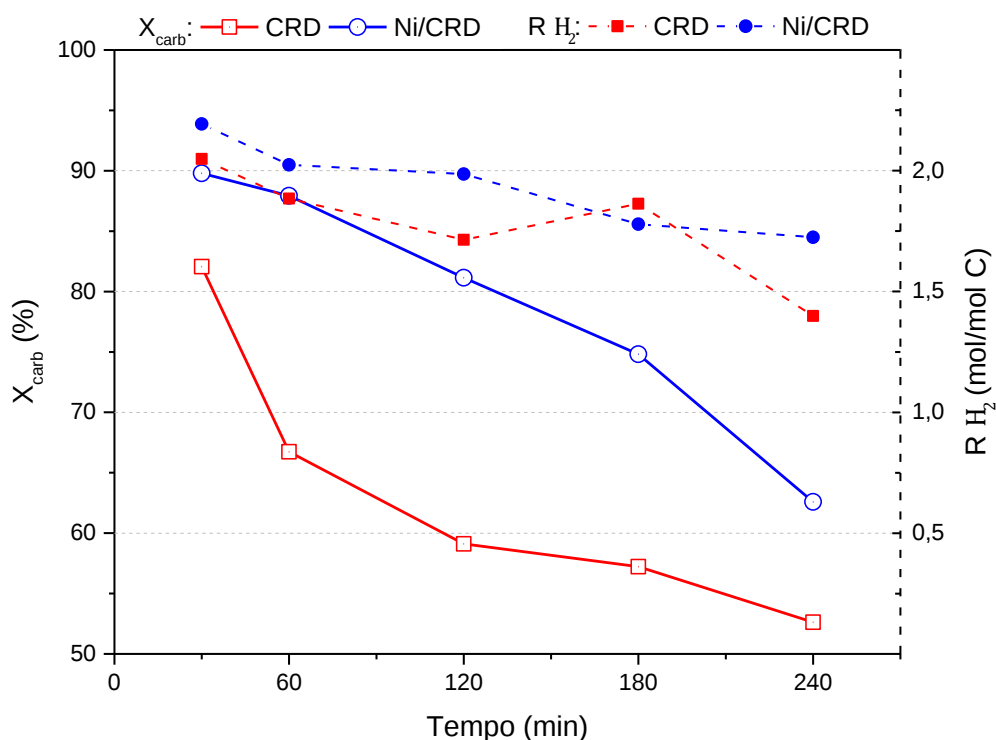
Os resultados indicam, mais uma vez, que a presença da fase ativa de níquel, embora altere sensivelmente a composição da fase gasosa, é a principal responsável pelo aumento da gaseificação da matéria orgânica, visto que os resultados com o suporte CRD pouco influenciaram em termos de fração molar e vazão de gás total.

7.3 Testes de longa duração

A avaliação do comportamento catalítico durante o tempo foi realizada submetendo o catalisador e suporte em teste com duração. Devido a disponibilidade limitada de efluente industrial para os testes de gaseificação catalítica, foi realizado testes de 240 min (4h). Os resultados de X_{carb} e R_{H_2} para gaseificação de BIOD sob catalisador Ni/CRD e suporte CRD são apresentados na **Figura 7.4**.

É possível observar uma queda na conversão de carbono para ambos os materiais ao longo do teste. Entretanto, o catalisador Ni/CRD demonstrou maior potencial de conversão de matéria orgânica ao longo do tempo, com conversão de carbono acima de 60% após 4h. A desativação dos catalisadores foi determinada a partir do coeficiente angular da curva média de conversão de carbono ao longo do tempo e, também, a partir da deposição de coque na superfície catalítica por TG-ATD (**Anexo D**). Os resultados da avaliação de desativação são mostrados na **Tabela 7.5**.

Figura 7.4 – Conversão de carbono e rendimento a H_2 para gaseificação de BIOD sob catalisador Ni/CRD e suporte CRD a 600 °C.



A conversão de carbono apresentou uma tendência de queda similar ao suporte e catalisador, indicada pela proximidade dos valores de coeficientes angulares para ambos os materiais. Além disso, a desativação catalítica para os testes em efluente BIOD são mais consideráveis quando comparado com os testes catalíticos em gaseificação de glicerol, nos quais CRD e Ni/CRD apresentaram coeficientes angulares menores.

Tabela 7.5 - Avaliação de desativação dos catalisadores após testes de longa duração de gaseificação de BIOD¹

Catalisador	Coeficiente angular ²	Perda de massa ³ (%)
Ni/CRD	-0,12653	-1,54
Suporte CRD	-0,12019	-0,94

¹ 240min; 600 °C; 25 Mpa.

² Referente à linha de tendência referente à X_{carb} ao longo do tempo (Anexo D).

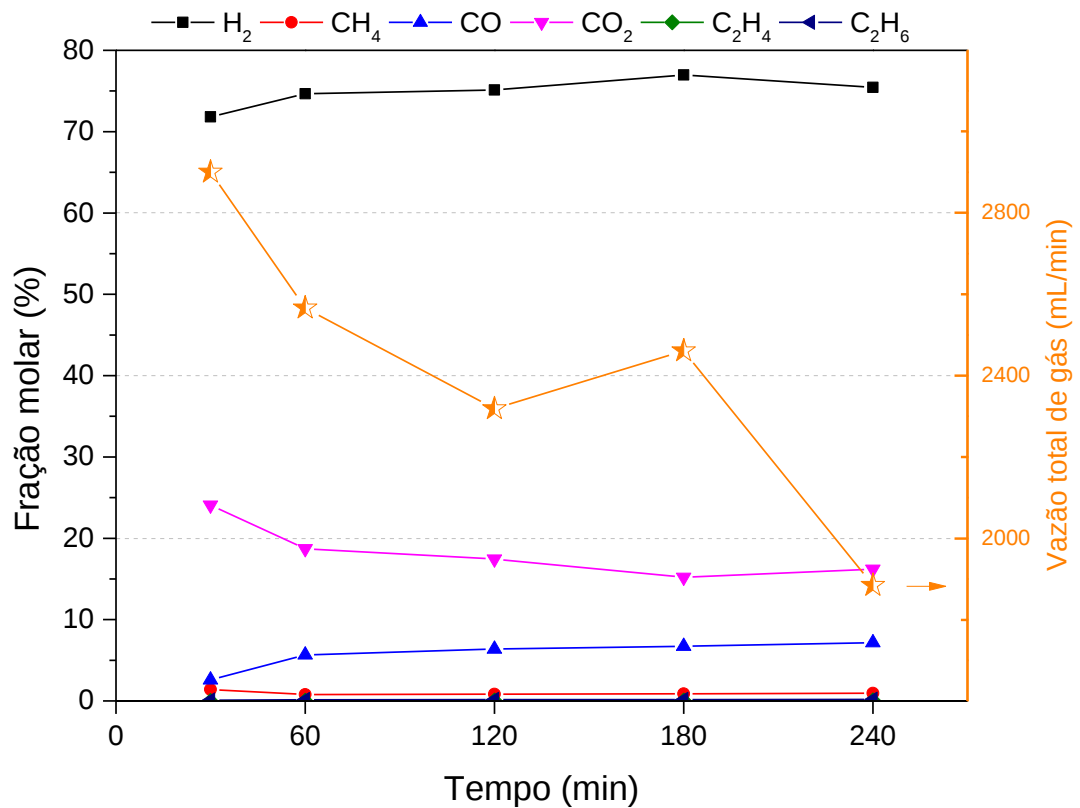
³ Perda de massa a partir de análise por TG-ATD à temperatura de 700 °C.

Embora a queda de conversão observada tenha sido significativa, apenas a deposição de material carbonáceo não parece ser o suficiente para a rápida desativação dos catalisadores, pois tanto suporte CRD e catalisador Ni/CRD apresentaram baixas perdas de massa. Os perfis de TG-ATD referente aos catalisadores são semelhantes aos observados para o teste com glicerol, com temperatura atribuída à degradação térmica do carbono amorfo próxima a 600 °C (PHAM et al., 2022; SU et al., 2017).

O rendimento a H₂, porém, segue tendência semelhante para ambos os materiais. Mesmo com tendência de queda de H₂, o catalisador à base de Ni gerou mais de 1,75 mols de H₂ por mol de carbono do efluente durante todo o período avaliado. Todavia, a presença do Ni influencia pouco no rendimento a H₂ quando comparado com o suporte CRD, evidenciando uma rota semelhante para a formação do gás.

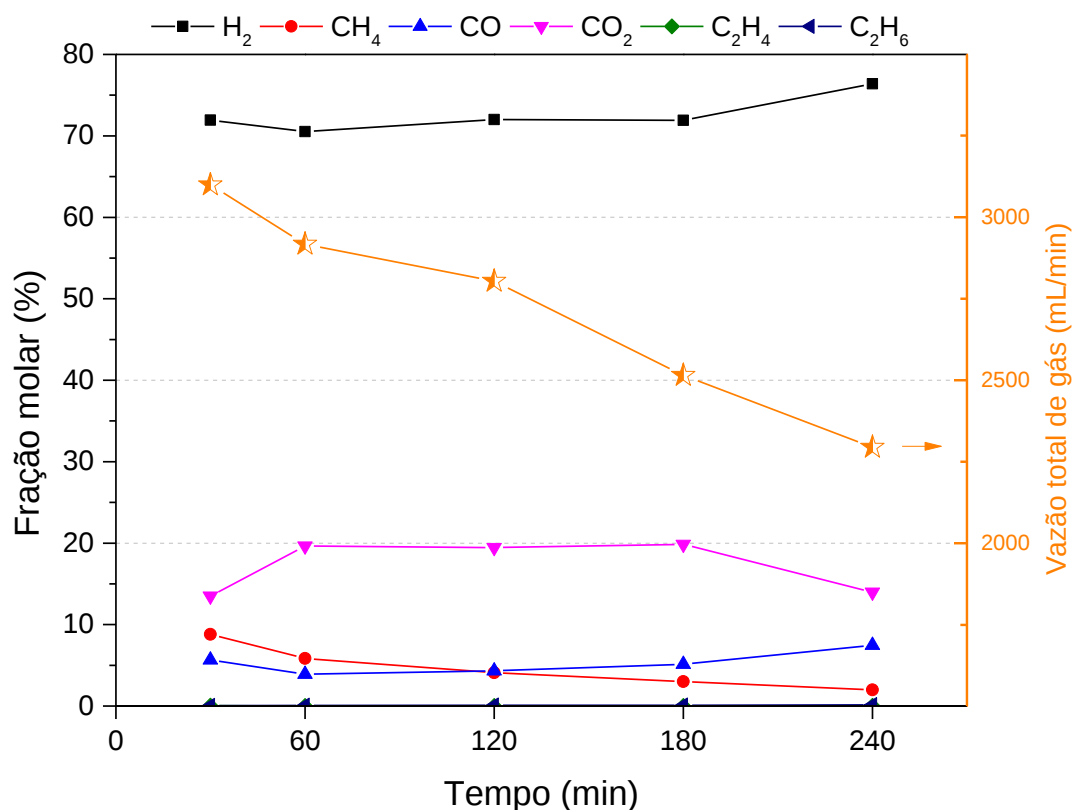
A rotas de formação de produtos aparentam ocorrer de maneiras distintas para ambos os materiais, como é observado com os resultados de composição molar e vazão total de gás para suporte CRD e catalisador Ni/CRD nas **Figuras 7.5 e 7.6**, respectivamente. Para o suporte CRD observa-se que a fração de H₂ é praticamente linear, acima de 70%, com máxima de 75% a 180 min. Nota-se que CO₂ tende a estabilizar sua fração logo na primeira hora, assim como CO. Tais resultados sugerem que a presença de reações de deslocamento água-gás (R2) estão presentes para fornecimento de uma parcela da formação de H₂. A vazão de gás segue tendência da conversão de carbono, com perda de eficiência logo a partir da primeira hora, alcançando menos de 1900 NmL/min após 240min.

Figura 7.5 - Fração molar e rendimento total de gás para gaseificação de BIOD sob suporte CRD a 600 °C.



Os resultados sob catalisador de Ni mostram que a fração de H₂ tem leve aumento com o tempo, partindo de pouco mais de 71% a 30min e alcançando 75% após 240min. A variação da proporção de CH₄ e CO sugerem a possibilidade da reforma do metano como uma das vias de formação de H₂, visto que CH₄ é significativamente diminuído enquanto ocorre um aumento da fração de CO. Além disso, a redução da atividade do catalisador na reação de metanação (R3.1) ao longo do tempo é uma possibilidade a ser considerada.

Figura 7.6 – Fração molar e rendimento total de gás para gaseificação de BIOD sob catalisador NiCRD a 600 °C.



Embora seja observado que a conversão de carbono diminua com o passar do tempo, o produto gasoso continua a apresentar uma elevada fração de H₂.

7.3.1 Caracterização do efluentes

Os resultados dos ensaios analíticos de caracterização do efluente industrial antes do processo GASc são apresentados na **Tabela 7.6**. Alguns elementos, como alumínio (Al), antimônio (Sb), bário (Ba), berílio (Be), chumbo (Pb), cobre (Cu), manganês (Mn), molibdênio (Mo), vanádio (V) e zinco (Zn), embora tenham sido detectados, devido suas concentrações encontrarem-se sempre inferiores a 0,1 mg.L⁻¹, não foram reportados.

O resultado de DQO no efluente antes do tratamento indica um alto teor de matéria orgânica biodegradável ou não. Como efeito de comparação, a

resolução da Companhia de Desenvolvimento Econômico de Goiás (CODEGO) de 2016, apresenta valor limite de DQO de 1000 mg O₂/L para descarte de efluentes, enquanto o presente efluente industrial apresenta valor expressivamente superior (316.752,0 mg O₂/L).

O resultado de COT também sugere uma alta concentração de matéria orgânica no efluente, alcançando concentração em torno de 48.638 mg C/L. Embora não se tenha valores limite nas legislações vigentes, é possível comparar tal resultado com valores de COT de recursos hídricos limpos, como rios e aquíferos, que podem apresentar COT próximos de 5 até 30 mg C/L a depender do regime de chuva e outros fatores ambientais (THOMAS; DELPLA; THOMAS, 2017). Assim, é de extrema importância que os tratamentos de efluentes industriais considerem o controle da matéria orgânica residual visando as melhores formas de descarte ou reuso.

Os parâmetros DQO e DBO, quando avaliados em conjunto, através da razão DBO/DQO, fornecem informações relevantes acerca da biodegradabilidade da matéria orgânica presente. Quando essa proporção é superior a 0,5, o efluente é facilmente biodegradável. Por outro lado, águas residuais com baixa relação DBO/DQO (<0,5) indicam que métodos biológicos são menos eficientes e requerem abordagens específicas (VYMAZAL, 2014). Para o efluente industrial BIOD a razão DBO/DQO se encontra em torno de 0,41, o que indica que o efluente industrial, quando submetido a tratamento por rota bioquímica, possui uma baixa eficiência de tratamento.

Tal dificuldade em degradação por rota biológica pode estar relacionado a presença de subprodutos que dificultam pleno ambiente biológico de tratamento, como é o caso de compostos fenólicos. Fenóis, definidos pela presença de um ou mais radical OH em derivados do benzeno, podem estar presentes em diversos resíduos industriais, domésticos e até mesmo em águas naturais e, de maneira geral, podem ser carcinogênicos e extremamente tóxicos para os recursos hídricos. Compostos fenólicos e seus derivados, como por exemplo cerol e guaiacol, representam uma parcela significativa do alcatrão, resultado de processos de decomposição térmica de matéria prima proveniente de biomassas (LI; LI; GONG, 2016).

Em relação a metais e outros elementos encontrados no efluente inicial destacam-se Na, Ca e K. A síntese de biodiesel é tipicamente catalisada por um catalisador alcalino, como hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH). Esses catalisadores ajudam a acelerar a reação de transesterificação, tornando-a mais eficiente e econômica e são reciclados no final do processo (DAUD et al., 2014). Logo, a ocorrência de pequenas concentrações de tais elementos nas águas residuais da indústria é plausível.

Gaseificação de resíduo da indústria de biodiesel

Tabela 7.6 - Resultados de caracterização físico-química do efluente BIOD após testes de gaseificação catalítica.

Parâmetros	Unidade	Resultados				Legislações ambientais		
		Antes	Após tratamento ¹	Incerteza ²	Remoção (%)	CODEGO ³	CONAMA ⁴	USEPA ⁵
DQO	mg O ₂ .L ⁻¹	316.752,00	191.650,0	0,06	39,5	1000,0	-	-
DBO₅ a 20°C	mg O ₂ .L ⁻¹	130.097,0	79.942,0	0,1	38,6	500,0	Remoção >60%	53,0
COT	mg C.L ⁻¹	48.638	20.960,0	-	56,9	-	-	-
Sulfato	mg SO ₄ ²⁻ .L ⁻¹	5,59	3,95	0,01	29,3	250,0	-	-
O.G.	mg L ⁻¹	133,36	2,31	0,03	98,3	20,0	20,0	38,0
Surfactantes	mg LAS.L ⁻¹	3,06	0,12	-	96,1	-	-	-
Enxofre (S)	mg L ⁻¹	84,248	13,35	0,002	84,2	-	-	-
Sódio (Na)	mg L ⁻¹	6,821	4,490	0,005	34,2	-	-	-
Cálcio (Ca)	mg L ⁻¹	3,050	1,547	0,003	49,3	-	-	-
Potássio (K)	mg L ⁻¹	0,937	0,342	0,004	63,5	-	-	-
Ferro (Fe)	mg L ⁻¹	0,779	0,048	0,003	93,8	15,0	15,0	-
Magnésio (Mg)	mg L ⁻¹	0,765	0,232	0,001	69,7	-	-	-
Níquel (Ni)	mg L ⁻¹	0,479	0,008	0,004	98,3	2	-	1,45
Estanho (Sn)	mg L ⁻¹	0,180	<0,01	-	>99	-	4,0	-

1 Após testes de GASc sob catalisador Ni/CRD. Condições: 600 °C, 240min (4h); W/FA0=8,34 g_{cat} x h mol⁻¹.

2 Incerteza baseada na incerteza padrão combinada, com nível de confiança de 95% (k = 2) (incerteza expandida - U);

3 (CODEGO, 2016)

4 (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA, 2011)

5 (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2000)

Os resultados da caracterização após processo de GASc sob catalisador Ni/CRD após 240min também são apresentados na **Tabela 7.6**. A fotografia do aspecto visual antes e depois o tratamento pode ser visto no **Anexo C**. Os elementos alumínio (Al), berílio (Be), chumbo (Pb), cobre (Cu), manganês (Mn), molibdênio (Mo), vanádio (V) e zinco (Zn), embora tenham sido detectados após o processo de gaseificação, apresentaram concentrações inferiores a $0,07 \text{ mg.L}^{-1}$ e não foram reportados.

A caracterização após os testes de gaseificação mostra uma significativa redução nos principais parâmetros de avaliação de tratamento. Entretanto, o resíduo industrial ainda carece de atenção, visto que parâmetros como DQO e DBO, embora tenham sido significativamente reduzidos, ainda apresentam valores longe do estabelecido pelas principais legislações. A DQO e DBO alcançaram redução de 34,5% e 38,5%, respectivamente.

Além disso é importante notar que a razão de degradabilidade por via bioquímica da fase líquida após processo de gaseificação se manteve inalterada ($\text{DBO/DQO} = 0,41$). Uma melhor eficiência de tratamento de material orgânico presente no efluente poderia ser avaliada em termos de aumento do leito reacional ou aumento do tempo de residência, implicando em mais gaseificação.

O carbono total obteve diminuição de aproximadamente 56,9%. Embora tenha sido observado maiores remoções de carbono da fase líquida nos resultados anteriores (traduzidos por X_{carb}), nestes resultados a análise de COT foi realizada a partir do acúmulo de todo o efluente após 240min de gaseificação, de modo que se obteve uma média de carbono orgânico inferior ao observado pontualmente nos tempos iniciais de gaseificação.

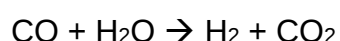
O processo de gaseificação se mostrou satisfatório para remoção de compostos surfactantes e óleos e graxas, com mais de 96% de remoção. Compostos orgânicos de cadeias longas possuem baixa solubilidade em água, porém, uma vez que estejam no interior do reator contendo água em condições supercríticas, tem sua solubilidade elevada devido às alterações

das propriedades físico-químicas da água e, com isso, uma maior tendência à gaseificação e/ou degradação térmica.

De maneira geral os metais e outros elementos tiveram suas concentrações drasticamente reduzidas durante o processo. Como em condições supercríticas da água ocorre diminuição da solubilidade de compostos inorgânicos, é comum observar um acúmulo de materiais sólidos dentro do leito reacional após muitas horas de testes contínuos de gaseificação. Embora alguns trabalhos avaliam tais condições como uma forma sustentável de “mineração urbana”, visando resgatar metais nobres e de alto valor comercial de resíduos diversos (BOTELHO MEIRELES DE SOUZA et al., 2022), a presença de sólidos inorgânicos em meio com água supercrítica comumente é associada a entupimento de tubulações e leitos catalíticos (YAKABOYLU et al., 2015b).

7.4 Catálise homogênea na gaseificação do efluente

Conforme constatado na caracterização preliminar do efluente industrial, foram identificados alguns metais que já foram previamente estudados como catalisadores homogêneos durante o processo GASc. Entre eles, destacam-se o sódio (Na), cálcio (Ca) e potássio (K), com concentrações de 6,82, 3,05 e 0,94 mg/L, respectivamente. Os efeitos catalíticos destes metais foram avaliados a partir do uso de alguns sais alcalinos (K_2CO_3 , Na_2CO_3 e $KHCO_3$) e bases (KOH, $Ca(OH)_2$ e NaOH) na gaseificação de matéria orgânica diversa. Tais estudos indicam que o uso de catalisadores alcalinos homogêneos na GASc de resíduos orgânicos tende a facilitar reações de deslocamento água-gás (R2) (WANG et al., 2023).



R2

Jialing Xu e colaboradores (2022) pesquisaram gaseificação supercrítica de águas residuais contendo óleo (diesel) com a presença de catalisador K_2CO_3 . Mediante análise experimental e estudos cinéticos, os pesquisadores concluíram que as reações principais que levaram à formação de hidrogênio foram a reação reversa de metanação de CO (R3.1) e o deslocamento água-gás (R2), conforme demonstrado em testes realizados em bateladas. Além disso, verificou-se que para obter uma conversão completa da matéria orgânica, foi necessário tempo de residência longo (entre 214 e 2150s) e temperatura entre 500 e 650 °C.



A principal função dos catalisadores alcalinos homogêneos na gaseificação supercrítica é atribuída ao aumento da basicidade do meio, levando à decomposição da biomassa em intermediários menores e mais facilmente gaseificáveis. Jin e colaboradores (2014b) avaliaram vários catalisadores, homogêneos e heterogêneos, na gaseificação supercrítica de biomassa composta por cascas de amendoim. Foi evidenciado que compostos mais alcalinos, como as bases LiOH, NaOH, KOH e $Ca(OH)_2$, resultaram em maiores rendimentos quando comparado a compostos de menor basicidade, como os sais Na_2CO_2 , K_2CO_3 e $ZnCl_2$. Adicionalmente, também encontraram significativa influência na formação de compostos CO_2 e CO com a adição de catalisadores homogêneos, corroborando para a atuação dos metais alcalinos em reações de deslocamento água-gás.

Em relação aos resultados de gaseificação catalítica de BIOD é provável que a presença de tais metais exerça influência catalítica nos valores de rendimento a H_2 e conversão de carbono. Entretanto, mensurar o efeito de tais metais é um grande desafio, tendo em vista a complexibilidade em mimetizar em laboratório um efluente com semelhante composição química e ausência de tais compostos inorgânicos.

No entanto, mesmo que possua eficiência catalítica, a presença destes compostos inorgânicos pode levar a problemas operacionais, principalmente quando utilizado reatores de fluxo contínuo. Para o presente trabalho, os resultados de caracterização do resíduo BIOD após os testes catalíticos mostraram que as concentrações dos metais Na, Ca e K tiveram redução de concentração em torno de 34, 49 e 63%, respectivamente. Isso se deve, como já discutido anteriormente, à baixa solubilidade do sal inorgânico em água supercrítica fazendo com que parte dele seja precipitado em forma de óxidos e outros sais dentro do reator.

7.5 Comparação entre glicerol e efluente real

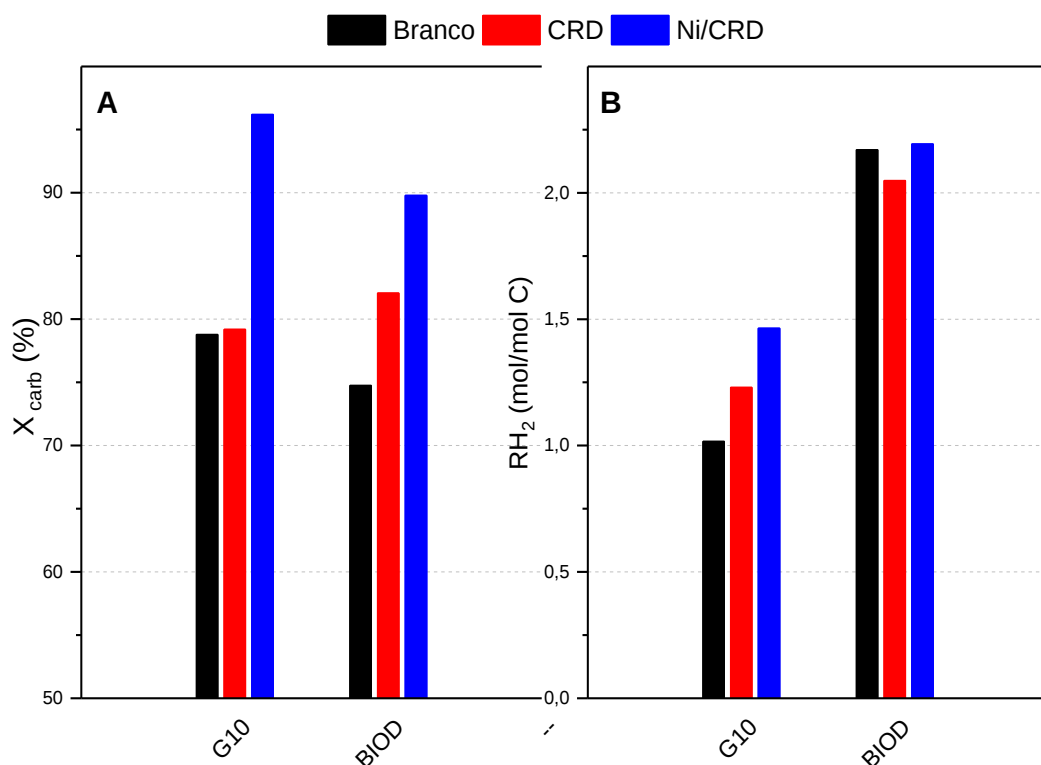
Os resultados de gaseificação do glicerol (Capítulo 6) e de resíduos da indústria de biodiesel (Capítulo 7) forneceram informações importantes do ponto de vista de produção de gás rico em H_2 . Inicialmente, os testes de gaseificação de glicerol tinham como objetivo simular o comportamento da gaseificação de resíduos industriais provenientes da indústria de biodiesel, embora não tenha sido possível identificar minuciosamente a real composição química da biomassa residual.

As amostras de matéria-prima G10, G20 e G34 possuem diferentes concentrações de carbono e foram utilizadas para representar diferentes razões H_2O /glicerol, considerando-se que a reação completa de reforma do glicerol é conhecida. No entanto, resíduos reais apresentam matrizes químicas complexas, e, por isso, uma avaliação direta da concentração total de carbono foi considerada para fins de comparação entre as duas matrizes orgânicas.

Com base nos dados de gaseificação de glicerol sem catalisador, verificou-se que, em geral, as conversões de carbono mais elevadas foram alcançadas em condições de menor concentração de carbono. O mesmo comportamento foi observado para o efluente industrial real BIOD. Nos testes com efluente diluído a 50% da concentração de COT a conversão de carbono do efluente foi superior ao teste contendo efluente com teor de carbono sem diluição.

A matéria prima G10, com uma carga de carbono de 39,7 g C/L, é a matéria-prima que mais se assemelha à carga de carbono do efluente industrial, que é de 48,6 g C/L. Ao realizar testes em condições reacionais idênticas para ambos os efluentes (600 °C; 10 mL/min; tubo vazio), verificou-se uma conversão de carbono semelhante, atingindo cerca de 78% para a biomassa G10 e 74% para o efluente BIOD. A **Figura 7.7** sumariza os principais resultados em tubo vazio (branco), sob suporte CRD e catalisador Ni/CRD para gaseificação de biomassa G10 e BIOD.

Figura 7.7 -Comparação entre principais resultados para biomassas G10 e BIOD sob mesmas condições de gaseificação (600 °C; 25 MPa; 30min): (A) Conversão de carbono e (B) Rendimento a H₂.



Ao avaliar resultados catalíticos, é possível observar que a presença de Ni/CRD resulta em um aumento significativo da conversão para ambas as biomassas, especialmente para G10. Isso indica que a fase ativa de Ni tem um papel importante nas reações de quebra da matéria orgânica.

Avaliando o rendimento a H₂ nota-se uma diferença significativa entre G10 e BIOD, com cada biomassa alcançando R_{H_2} de 1,01 mol/kg e 2,18 mol/Kg, respectivamente. O efeito catalítico no rendimento de H₂ foi mais significativo na gaseificação de glicerol do que no efluente BIOD. Além disso, a seletividade a produto não apresentou mudanças significativas na presença de catalisador, em comparação com os resultados obtidos no tubo vazio, mesmo com o aumento da conversão de carbono.

A diferença entre o rendimento a produtos dos testes em tubo vazio de gaseificação de G10 e BIOD pode ser atribuída diretamente à composição

complexa da matriz do efluente. Alguns trabalhos avaliaram a gaseificação hidrotermal de efluente de biodiesel visando a produção de H_2 . Onwudili e colaboradores (2010) estudaram a reforma hidrotermal em condições subcríticas de resíduos de produção de biodiesel. A caracterização química apresentou a presença de metanol, glicerol e diversos ésteres metílicos de ácidos graxos na composição do efluente.

A presença de outros compostos além do glicerol é um indício de rotas de degradação térmica e reforma distintas em relação a apenas a molécula pura. De fato, ao observar a seletividade a produtos o efluente BIOD apresenta 96% do produto composto por H_2 e CO_2 . Já para teste de glicerol puro, encontra-se 82% de H_2 e CO_2 e aproximadamente 17% de frações de CO e CH_4 .

Os resultados obtidos com o glicerol sugerem a existência de rotas paralelas à reação global de reforma (R1), tais como desidratação e pirólise, que podem produzir produtos gasosos de menor tamanho. No caso do efluente real, a menor presença de coprodutos na fase gasosa pode ser explicada pela composição química do próprio efluente, o qual favorece rotas de formação de H_2 e CO_2 .

Sob a perspectiva dos processos industriais, os resultados obtidos na gaseificação do efluente são bastante promissores, uma vez que as etapas de purificação, separação de produtos e tratamento de resíduos podem ser substituídas por uma única etapa direta de GASc do efluente, proporcionando um produto de grande valor comercial, o H_2 . Ademais, mesmo que sejam necessárias etapas de tratamento convencionais, ainda é possível acoplar tecnologias de tratamento e GASc, gerando benefícios mútuos tanto econômicos quanto ambientais.

Quanto aos testes catalíticos pode-se concluir que sua aplicação deve ser limitada ao tipo de biomassa e pureza. Embora os catalisadores estruturados exerçam influência na conversão/gaseificação da matéria orgânica, sua baixa resposta na formação de gás H_2 nos testes com BIOD, aliada à dificuldade de monitorar as rotas químicas de gaseificação, torna seu

uso mais vantajoso em aplicações envolvendo reagentes puros ou matérias-primas com composição química conhecida.

Os testes de longa duração com o catalisador Ni/CRD demonstraram que, para a biomassa G10, o rendimento a produtos foi mais satisfatório para formação de H_2 , mesmo após várias horas de uso. Além disso, a desativação do catalisador foi menor quando glicerol foi utilizado em comparação com o uso do efluente industrial, o que sugere, que o uso mais indicado desses catalisadores estruturados seja quando submetido a teste com biomassa de alta pureza.

CAPÍTULO 8 - Conclusões

Neste estudo, foi avaliada a gaseificação de matéria prima proveniente de coprodutos agroindustriais em tecnologia contendo água supercrítica visando a produção de hidrogênio. Com o objetivo de melhor desempenho na gaseificação, foi avaliada a síntese de catalisador à base de níquel suportado em estrutura cerâmica de cordierita. Adicionalmente foi avaliada a atividade de dois catalisadores automotivos comerciais consolidados também à base de cordierita. Foi proposta uma metodologia de impregnação rápida e simples para a síntese do catalisador e as características morfológicas e químicas foram analisadas e seus efeitos na aplicabilidade na GASc foram discutidos. A partir dos resultados obtidos pode-se concluir, de maneira direta e objetiva, que:

- A metodologia de produção de catalisadores estruturados utilizada neste estudo foi considerada eficaz devido à sua simplicidade e rapidez, além de não envolver o uso de solventes orgânicos e haver poucas etapas de síntese. A utilização de catalisadores automotivos como base de comparação, permitiu avaliar a aplicabilidade de materiais estruturados na reação de gaseificação. Os resultados da caracterização dos catalisadores demonstraram que os catalisadores comerciais e sintetizados apresentaram características macroestruturais semelhantes devido à matriz cerâmica utilizada.
- Os testes preliminares de GASc foram realizados para determinar as melhores condições experimentais para a produção de H₂. No geral, maiores conversões de carbono e rendimento a H₂ foram alcançadas com menores concentrações de glicerol e maiores temperaturas. A uma temperatura de 700 °C e concentração de glicerol de 10% em massa, foi alcançada uma eficiência de gaseificação de carbono superior a 99% e um rendimento a H₂ de 1,7 mol/mol de C (5,1

mol/mol de glicerol) na ausência de catalisador. No entanto, os melhores resultados em termos de desempenho e estabilidade do sistema foram obtidos à temperatura de 600 °C, pressão do reator de 25 MPa, vazão de alimentação de 10 mL/min e glicerol de 10% em massa, com X_{carb} de 78% e R_{H_2} de 1,01 mol/mol C (3,07 mol/mol glicerol). Além disso, um maior rendimento na formação de gás foi observado em temperaturas elevadas e a concentração de glicerol de 20% em massa (3574 NmL/min a 700 °C).

- Embora todos os catalisadores avaliados tenham melhorado a gaseificação de glicerol, o catalisador sintetizado à base de níquel apresentou melhores resultados. No experimento catalisado por Ni/CRD foi observado um aumento significativo, tanto na eficiência de conversão de carbono (96%), quanto no R_{H_2} (1,40 mol/mol C; 4,20 mol/mol glicerol) e na vazão total de gás (1864 NmL/min). Os resultados sugerem que a presença da fase ativa de níquel favoreceu a quebra de ligações C-C, aumentando a conversão da matéria orgânica em produtos gasosos, principalmente H_2 .
- O planejamento de testes preliminares da gaseificação de efluente agroindustrial real foi realizado a partir de parâmetros chave avaliados na gaseificação de glicerol. Observou-se que, dentre as variáveis avaliadas (temperatura, vazão de alimentação e concentração da carga de carbono), a temperatura se mostrou a mais relevante para o maior rendimento a H_2 . Os melhores resultados foram alcançados a 600 °C, 10 mL/min de alimentação e concentração de carbono de 50% e 100% com 2,86 e 2,18 mol/mol C, respectivamente. A conversão de matéria orgânica também apresentou comportamento semelhante, com conversões de 77 e 74% para testes com 50 e 100% da concentração de carbono, respectivamente.
- Os testes catalíticos apresentaram resultados mais satisfatórios, do ponto de vista de produção de H_2 , para a matéria prima glicerol. Para

a matéria prima composta por efluente real (BIOD), a seletividade a H_2 foi superior ao teste com glicerol nos testes sem catalisadores. Tais resultados podem ser atribuídos à composição química do efluente, o qual, além de conter metais conhecidos por atuar como catalisadores em reações de reforma, pode conter moléculas mais simples e de mais fácil degradabilidade. Em resumo, o uso do catalisador Ni/CRD teve pouco impacto na produção de H_2 durante a GASc de BIOD, apesar de ter aumentado a conversão de carbono na fase líquida. Além disso, a desativação do catalisador foi mais evidente nos testes com BIOD em comparação com glicerol, sugerindo que esses catalisadores estruturados são mais eficazes em gaseificação de matérias-primas de alta pureza, onde os parâmetros de reação podem ser controlados de maneira mais eficiente.

- Do ponto de vista ambiental a tecnologia se mostra promissora fazendo um equilíbrio entre a adequabilidade de parâmetros legais e a valorização de resíduos para a produção de compostos de grande valor comercial.

8.1 Perspectivas futuras

Acerca das perspectivas de trabalhos futuros, é crucial apontar áreas em que maior pesquisa e desenvolvimento tende a tornar a tecnologia supercrítica um método viável de produção de hidrogênio.

A tecnologia de gaseificação de resíduos agroindustriais usando tecnologia supercrítica é promissora em equilibrar a conformidade com parâmetros legais de tratamento e a valorização de resíduos a fim de produzir compostos de maior valor agregado, como o hidrogênio. O acoplamento de tecnologias de tratamento bioquímico e gaseificação pode permitir a escalabilidade para além do laboratório e gerar novas oportunidades.

A variabilidade na composição química dos resíduos agroindustriais é um obstáculo para sua utilização consistente na gaseificação de maneira constante, devido a fatores sazonais que afetam as matérias-primas. Conhecer a composição química dos efluentes pode ajudar a identificar as oportunidades de valorização de coprodutos e a selecionar as melhores matérias-primas para a gaseificação.

O estudo de biomassas puras como matéria prima para reações de reforma em água supercrítica pode ter como grande aliada, os processos catalíticos. Os catalisadores estruturados trazem vantagens em relação à estabilidade física e facilidade de implementação sob condições distintas de vazões de alimentação e temperatura, entretanto conhecer o comportamento das fases ativas é crucial para avaliar a performance e viabilidade técnica.

CAPÍTULO 9 - Referências Bibliográficas

ABDIN, Zainul; ZAFARANLOO, Ali; RAFIEE, Ahmad; MÉRIDA, Walter; LIPÍŃSKI, Wojciech; KHALILPOUR, Kaveh R. Hydrogen as an energy vector. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 120, p. 109620, 2020. DOI: 10.1016/J.RSER.2019.109620.

ABDPOUR, Soheil; SANTOS, Rafael M. Recent advances in heterogeneous catalysis for supercritical water oxidation/gasification processes: Insight into catalyst development. **Process Safety and Environmental Protection**, [S. l.], v. 149, p. 169–184, 2021. DOI: 10.1016/J.PSEP.2020.10.047.

ABDULLAH, Tuan Amran Tuan; CROSET, Eric. Evaluation of an inconel-625 reactor and its wall effects on ethanol reforming in supercritical water. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 53, n. 6, p. 2121–2129, 2014. DOI: 10.1021/ie403305d.

ALBERTON, Andre L.; SOUZA, Mariana M. V. M.; SCHMAL, Martin. Carbon formation and its influence on ethanol steam reforming over Ni/Al₂O₃ catalysts. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 123, n. 1–4, p. 257–264, 2007. DOI: 10.1016/j.cattod.2007.01.062.

ANGELIDIS, T. N. Development of a laboratory scale hydrometallurgical procedure for the recovery of Pt and Rh from spent automotive catalysts. **Topics in Catalysis**, [S. l.], v. 16–17, n. 1–4, p. 419–423, 2001. DOI: 10.1023/a:1016641906103.

ARAB, Sofiane; COMMENGE, Jean Marc; PORTHA, Jean François; FALK, Laurent. Methanol synthesis from CO₂ and H₂ in multi-tubular fixed-bed reactor and multi-tubular reactor filled with monoliths. **Chemical Engineering Research and Design**, [S. l.], v. 92, n. 11, p. 2598–2608, 2014. DOI: 10.1016/J.CHERD.2014.03.009.

ARAMOUNI, Nicolas Abdel Karim; TOUMA, Jad G.; TARBOUSH, Belal Abu; ZEAITER, Joseph; AHMAD, Mohammad N. Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 82, p. 2570–2585, 2018. DOI: 10.1016/J.RSER.2017.09.076.

AZADI, Pooya; AFIF, Elie; FOROUGH, Hooman; DAI, Tingsong; AZADI, Faraz; FARNOOD, Ramin. Catalytic reforming of activated sludge model compounds in supercritical water using nickel and ruthenium catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S. l.], v. 134–135, n. May, p. 265–273, 2013. DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.01.022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.022>.

AZADI, Pooya; FARNOOD, Ramin. Review of heterogeneous catalysts for sub- and supercritical water gasification of biomass and wastes. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 36, n. 16, p. 9529–9541, 2011. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.05.081. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.05.081>.

BAC, Selin; KESKIN, Seda; AVCI, Ahmet K. Recent advances in sustainable syngas production by catalytic CO₂ reforming of ethanol and glycerol. **Sustainable Energy**

and Fuels, [S. l.], v. 4, n. 3, p. 1029–1047, 2020. DOI: 10.1039/c9se00967a.

BALAT, Havva; KIRTAY, Elif. Hydrogen from biomass - Present scenario and future prospects. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 35, n. 14, p. 7416–7426, 2010. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.04.137. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.04.137>.

BASU, Prabir. **Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory**. Burlington, MA: Academic Press, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-374988-8.00001-5>.

BEATRIZ, Adilson; ARAÚJO, Yara J. K.; LIMA, Dênis Pires De. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, [S. l.], v. 34, n. 2, p. 306–319, 2011. DOI: 10.1590/S0100-40422011000200025. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422011000200025&lng=pt&nrm=iso&lng=pt. Acesso em: 7 abr. 2021.

BEHNIA, Izad; YUAN, Zhongshun; CHARPENTIER, Paul; XU, Chunbao (Charles). Production of methane and hydrogen via supercritical water gasification of renewable glucose at a relatively low temperature: Effects of metal catalysts and supports. **Fuel Processing Technology**, [S. l.], v. 143, p. 27–34, 2016. DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.11.006. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382015302320>.

BHANDARI, Ramchandra; TRUDEWIND, Clemens A.; ZAPP, Petra. Life cycle assessment of hydrogen production via electrolysis – a review. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 85, p. 151–163, 2014. DOI: 10.1016/J.JCLEPRO.2013.07.048.

BHASKAR, Thallada; BALAGURUMURTHY, Bhavya; SINGH, Rawel; PODDAR, Mukesh Kumar. Thermochemical Route for Biohydrogen Production. *In*: PANDEY, A.; CHANG, J. S.; HALLENBECK, P.; LARROCHE, C. (org.). **Biohydrogen**. Amsterdam: Elsevier Science & Technology, 2013. p. 285–316. DOI: 10.1016/B978-0-444-59555-3.00012-X.

BOTELHO MEIRELES DE SOUZA, Guilherme; BISINOTTO PEREIRA, Mariana; FRANCISCO DOS SANTOS, Lucas; GONÇALVES ALONSO, Christian; JEGATHEESAN, Veeriah; CARDOZO-FILHO, Lucio. Management of waste printed circuit boards via supercritical water technology. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 368, n. July, p. 133198, 2022. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.133198. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133198>.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 91, n. 2–3, p. 87–102, 2003. DOI: 10.1016/S1385-8947(02)00142-0.

BÜHLER, W.; DINJUS, E.; EDERER, H. J.; KRUSE, A.; MAS, C. Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near- and supercritical water. **The Journal of Supercritical Fluids**, [S. l.], v. 22, n. 1, p. 37–53, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(01\)00105-X](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(01)00105-X). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S089684460100105X>.

BYRD, Adam J.; PANT, K. K.; GUPTA, Ram B. Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru / Al₂O₃ catalyst. [S. l.], v. 87, p. 2956–2960, 2008. DOI: 10.1016/j.fuel.2008.04.024.

COCA, JOSÉ; GUTIÉRREZ, GEMMA; BENITO, JOSÉ. TREATMENT OF OILY WASTEWATER. *In*: **NATO Science for Peace and Security Series C**:

Environmental Security. [s.l: s.n.]. v. 101p. 1–55. DOI: 10.1007/978-90-481-9775-0_1. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/978-90-481-9775-0_1.

CODEGO, Companhia de Desenvolvimento Econômico de Goiás-. Regulamento dos Serviços de Água e EsgotoGoiânia, GO, 2016. Disponível em: <https://www.codego.com.br/portal-do-empresario/legislacao/>.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. RESOLUÇÃO No 430, DE 13 DE MAIO DE 2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Diário Oficial de União**, Brasília, DF, 2011.

DA FONSECA, R. O.; GARRIDO, G. S.; RABELO-NETO, R. C.; SILVEIRA, E. B.; SIMÕES, R. C. C.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. Study of the effect of Gd-doping ceria on the performance of Pt/GdCeO₂/Al₂O₃ catalysts for the dry reforming of methane. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 355, p. 737–745, 2020. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.04.079.

DAUD, Nurull Muna; ROZAIMAH, Siti; ABDULLAH, Sheikh; HASAN, Hassimi Abu; YAAKOB, Zahira. Production of biodiesel and its wastewater treatment technologies: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, [S. l.], 2014. DOI: 10.1016/j.psep.2014.10.009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2014.10.009>.

DE SOUZA, Guilherme Botelho Meireles; PEREIRA, Mariana Bisinotto; MOURÃO, Lucas Clementino; DOS SANTOS, Mirian Paula; DE OLIVEIRA, José Augusto; GARDE, Ivan Aritz Aldaya; ALONSO, Christian Gonçalves; JEGATHEESAN, Veeriah; CARDOZO-FILHO, Lúcio. Supercritical water technology: an emerging treatment process for contaminated wastewaters and sludge. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, [S. l.], v. 21, n. 1, p. 75–104, 2022. DOI: 10.1007/s11157-021-09601-0.

DECICCO, John M. Methodological Issues Regarding Biofuels and Carbon Uptake. **Sustainability**, [S. l.], v. 10, n. 5, p. 1581, 2018. DOI: 10.3390/su10051581. Disponível em: <http://www.mdpi.com/2071-1050/10/5/1581>. Acesso em: 21 jul. 2021.

DEMSASH, Hundessa D.; KONDAMUDI, K. V. K.; UPADHYAYULA, Sreedevi; MOHAN, Ratan. Ruthenium doped nickel-alumina-ceria catalyst in glycerol steam reforming. **Fuel Processing Technology**, [S. l.], v. 169, p. 150–156, 2018. DOI: 10.1016/J.FUPROC.2017.09.017.

DHYANI, Vaibhav; BHASKAR, Thallada. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, [S. l.], 2017. DOI: 10.1016/j.renene.2017.04.035. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960148117303427>.

DIANNINGRUM, Laras W.; CHOI, Haemin; KIM, Yunje; JUNG, Kwang Deog; SUSANTI, Ratna F.; KIM, Jaehoon; SANG, Byung In. Hydrothermal gasification of pure and crude glycerol in supercritical water: A comparative study. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 39, n. 3, p. 1262–1273, 2014. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.10.139. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.139>.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. THE CENTRALIZED WASTE TREATMENT POINT SOURCE CATEGORY - PART 437USA, 2000. Disponível

em: <https://www.ecfr.gov/current/title-40/chapter-I/subchapter-N/part-437>.

GARCÍA-JARANA, M. B.; SÁNCHEZ-ONETO, J.; PORTELA, J. R.; MARTÍNEZ DE LA OSSA, E. J. Supercritical Water Gasification of Organic Wastes for Energy Generation. In: ANIKEEV, Vladimir; FAN, Maohong (org.). **Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications**. [s.l.] : Elsevier, 2014. p. 191–200. DOI: 10.1016/B978-0-444-62696-7.00010-1.

GAUDILLERE, Cyril; GONZÁLEZ, Juan Jose; CHICA, Antonio; SERRA, José M. YSZ monoliths promoted with Co as catalysts for the production of H₂ by steam reforming of ethanol. **Applied Catalysis A: General**, [S. l.], v. 538, p. 165–173, 2017. DOI: 10.1016/j.apcata.2017.03.008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2017.03.008>.

GOKON, Nobuyuki; YAMAWAKI, Yuhei; NAKAZAWA, Daisuke; KODAMA, Tatsuya. Ni/MgO–Al₂O₃ and Ni–Mg–O catalyzed SiC foam absorbers for high temperature solar reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 35, n. 14, p. 7441–7453, 2010. DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2010.04.040.

GREENE, David L.; OGDEN, Joan M.; LIN, Zhenhong. Challenges in the designing, planning and deployment of hydrogen refueling infrastructure for fuel cell electric vehicles. **eTransportation**, [S. l.], v. 6, p. 100086, 2020. DOI: 10.1016/J.ETTRAN.2020.100086.

GRIEKEN, René E. Van; MARKOWICZ, Andrzej A. (ORG.). **Handbook of X-Ray Spectrometry**. [s.l.: s.n.]. v. 23 DOI: 10.1002/xrs.1300230110. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/xrs.1300230110>.

GÜNGÖREN MADENOĞLU, Tülay; BOUKIS, Nikolaos; SAĞLAM, Mehmet; YÜKSEL, Mithat. Supercritical water gasification of real biomass feedstocks in continuous flow system. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 36, n. 22, p. 14408–14415, 2011. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.08.047.

GUO, Y.; WANG, S. Z.; XU, D. H.; GONG, Y. M.; MA, H. H.; TANG, X. Y. Review of catalytic supercritical water gasification for hydrogen production from biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 14, n. 1, p. 334–343, 2010. DOI: 10.1016/j.rser.2009.08.012.

GUPTA, S. Wet and Dry Washing Purification Method for Biodiesel. **International Conference of Advance Reseachr and Innovation**, [S. l.], v. 2, n. 1, p. 592–596, 2014.

GUTIÉRREZ ORTIZ, F. J.; CAMPANARIO, F. J.; AGUILERA, P. G.; OLLERO, P. Hydrogen production from supercritical water reforming of glycerol over Ni/Al₂O₃–SiO₂ catalyst. **Energy**, [S. l.], v. 84, p. 634–642, 2015. DOI: 10.1016/j.energy.2015.03.046. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544215003400>.

GUTIÉRREZ ORTIZ, F. J.; CAMPANARIO, F. J.; AGUILERA, P. G.; OLLERO, P. Supercritical water reforming of glycerol: Performance of Ru and Ni catalysts on Al₂O₃ support. **Energy**, [S. l.], v. 96, p. 561–568, 2016. DOI: 10.1016/j.energy.2015.12.090. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544215017351>.

GUTIÉRREZ ORTIZ, F. J.; SERRERA, A.; GALERA, S.; OLLERO, P. Experimental study of the supercritical water reforming of glycerol without the addition of a catalyst. **Energy**, [S. l.], v. 56, p. 193–206, 2013. DOI: 10.1016/j.energy.2013.04.046. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2013.04.046>.

HAINES, P. J. **Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications and Problems**. 1ª ed. London: Blackie Academic & Professional, 1995.

HAMELINCK, Carlo N.; FAAIJ, André P. C. Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass. **Journal of Power Sources**, [S. l.], v. 111, n. 1, p. 1–22, 2002. DOI: 10.1016/S0378-7753(02)00220-3.

HE, Chao; CHEN, Chia Lung; GIANNIS, Apostolos; YANG, Yanhui; WANG, Jing Yuan. Hydrothermal gasification of sewage sludge and model compounds for renewable hydrogen production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 39, p. 1127–1142, 2014. DOI: 10.1016/j.rser.2014.07.141.

HEIDENREICH, Steffen; FOSCOLO, Pier Ugo. New concepts in biomass gasification. **Progress in Energy and Combustion Science**, [S. l.], v. 46, p. 72–95, 2015. DOI: 10.1016/j.pecs.2014.06.002. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2014.06.002>.

HU, Yulin; GONG, Mengyue; XING, Xuelian; WANG, Haoyu; ZENG, Yimin; CHARLES, Chunbao. Supercritical water gasification of biomass model compounds : A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 118, n. November 2019, p. 109529, 2020. DOI: 10.1016/j.rser.2019.109529. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109529>.

HUANG, Jianbing; ZHU, Chao; LIAN, Xiaoyan; FENG, Huifang; SUN, Jingli; WANG, Li; JIN, Hui. Catalytic supercritical water gasification of glucose with in-situ generated nickel nanoparticles for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 44, n. 38, p. 21020–21029, 2019. DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2019.04.184.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Key World Energy Statistics 2016**. 2016. DOI: 10.1787/9789264039537-en. Disponível em: http://www.oecd-ilibrary.org/energy/key-world-energy-statistics-2009_9789264039537-en. Acesso em: 22 maio. 2017.

ITO, Shin-ichi; KAMEOKA, Satoshi. Effect of strong metal-oxide interaction on low-temperature ethanol reforming over Fe-promoted Rh/SiO₂ catalyst. **Applied Catalysis A: General**, [S. l.], v. 617, p. 118113, 2021. DOI: 10.1016/j.apcata.2021.118113.

JAMALUDIN, Abdul Rashid; KASIM, Shah Rizal; ABDULLAH, Mohd Zukifly; AHMAD, Zainal Arifin. Physical, mechanical, and thermal properties improvement of porous alumina substrate through dip-coating and re-sintering procedures. **Ceramics International**, [S. l.], v. 42, n. 6, p. 7717–7729, 2016. DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2016.01.186.

JIN, Hui; LU, Youjun; GUO, Liejin; ZHANG, Ximin; PEI, Aixia. Hydrogen Production by Supercritical Water Gasification of Biomass with Homogeneous and Heterogeneous Catalyst. **Advances in Condensed Matter Physics**, [S. l.], v. 2014, p. 1–9, 2014. a. DOI: 10.1155/2014/160565. Disponível em: <http://www.hindawi.com/journals/acmp/2014/160565/>.

JIN, Hui; LU, Youjun; GUO, Liejin; ZHANG, Ximin; PEI, Aixia. Hydrogen production by supercritical water gasification of biomass with homogeneous and heterogeneous catalyst. **Advances in Condensed Matter Physics**, [S. l.], v. 2014, p. 9, 2014. b. DOI: 10.1155/2014/160565.

- KANG, Kang; AZARGOHAR, Ramin; DALAI, Ajay K.; WANG, Hui. Hydrogen production from lignin, cellulose and waste biomass via supercritical water gasification: Catalyst activity and process optimization study. **Energy Conversion and Management**, [S. l.], v. 117, p. 528–537, 2016. DOI: 10.1016/j.enconman.2016.03.008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2016.03.008>.
- KARAKUŞ, Yağmur; AYNACI, Fatih; KIPÇAK, Ekin; AKGÜN, Mesut. Hydrogen production from 2-propanol over Pt/Al₂O₃ and Ru/Al₂O₃ catalysts in supercritical water. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 38, n. 18, p. 7298–7306, 2013. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.04.033.
- KIRICHENKO, A. S.; SEREGIN, A. N.; VOLKOV, A. I. Developing a technology for recycling automotive exhaust-gas catalysts. **Metallurgist**, [S. l.], v. 58, n. 3–4, p. 250–255, 2014. DOI: 10.1007/s11015-014-9897-z.
- KNEZ, Željko; HRNČIČ, Maša Knez; ČOLNIK, Maja; ŠKERGET, Mojca. Chemicals and value added compounds from biomass using sub- and supercritical water. **The Journal of Supercritical Fluids**, [S. l.], v. 133, n. August, p. 591–602, 2018. DOI: 10.1016/j.supflu.2017.08.011. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0896844617303509>.
- KRUSE, Andrea. Supercritical water gasification. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, [S. l.], v. 2, n. 5, p. 415–437, 2008. DOI: 10.1002/bbb.93. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/bbb.93>.
- KRUSE, Andrea; FAQUIR, Mohamed. Hydrothermal biomass gasification - Effects of salts, backmixing, and their interaction. **Chemical Engineering and Technology**, [S. l.], v. 30, n. 6, p. 749–754, 2007. DOI: 10.1002/ceat.200600409.
- LEE, Chai Siah; CONRADIE, Alex V.; LESTER, Edward. Review of supercritical water gasification with lignocellulosic real biomass as the feedstocks: Process parameters, biomass composition, catalyst development, reactor design and its challenges. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 415, p. 128837, 2021. DOI: 10.1016/J.CEJ.2021.128837.
- LI, Di; LI, Xinyu; GONG, Jinlong. Catalytic Reforming of Oxygenates: State of the Art and Future Prospects. **Chemical Reviews**, [S. l.], v. 116, n. 19, p. 11529–11653, 2016. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00099.
- LI, Sha; SAVAGE, Phillip E.; GUO, Liejin. Stability and activity maintenance of Al₂O₃ - and carbon nanotube-supported Ni catalysts during continuous gasification of glycerol in supercritical water. **The Journal of Supercritical Fluids**, [S. l.], v. 135, n. September 2017, p. 188–197, 2018. DOI: 10.1016/j.supflu.2017.12.006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.12.006>.
- LIN, Junhao et al. Hydrogen-rich bio-gas generation and optimization in relation to heavy metals immobilization during Pd-catalyzed supercritical water gasification of sludge. **Energy**, [S. l.], v. 189, p. 116296, 2019. DOI: 10.1016/j.energy.2019.116296. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116296>.
- LIU, Xiaolong; CHEN, Li; ZHU, Tingyu; NING, Ruliang. Catalytic oxidation of chlorobenzene over noble metals (Pd, Pt, Ru, Rh) and the distributions of polychlorinated by-products. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 363, p. 90–98, 2019. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.09.074.
- LOUW, Jeanne; SCHWARZ, Cara E.; BURGER, Andries J. Catalytic supercritical

water gasification of primary paper sludge using a homogeneous and heterogeneous catalyst: Experimental vs thermodynamic equilibrium results.

Bioresource Technology, [S. l.], v. 201, p. 111–120, 2016. DOI:

10.1016/j.biortech.2015.11.043. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.11.043>.

MACEDO, M. Salomé; SORIA, M. A.; MADEIRA, Luis M. Process intensification for hydrogen production through glycerol steam reforming. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 146, p. 111151, 2021. DOI:

10.1016/j.rser.2021.111151. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032121004408>. Acesso em: 6 dez. 2022.

MAGDELDIN, Mohamed; JÄRVINEN, Mika. Supercritical water gasification of Kraft black liquor: Process design, analysis, pulp mill integration and economic evaluation. **Applied Energy**, [S. l.], v. 262, n. January, p. 114558, 2020. DOI:

10.1016/j.apenergy.2020.114558.

MALEK ABBASLOU, Reza M.; SOLTAN MOHAMMADZADEH, Jafar S.; DALAI, Ajay K. Review on Fischer–Tropsch synthesis in supercritical media. **Fuel Processing Technology**, [S. l.], v. 90, n. 7–8, p. 849–856, 2009. DOI:

10.1016/J.FUPROC.2009.03.018.

MARTINELLI, Michela; GNANAMANI, Muthu Kumaran; LEVINESS, Steve;

JACOBS, Gary; SHAFER, Wilson D. An overview of Fischer–Tropsch Synthesis: XTL processes, catalysts and reactors. **Applied Catalysis A: General**, [S. l.], v. 608, p. 117740, 2020. DOI: 10.1016/J.APCATA.2020.117740.

MARTÍNEZ, Asiel Hernández; LOPEZ, Eduardo; CADÚS, Luis E.; AGÜERO, Fabiola N. Elucidation of the role of support in Rh/perovskite catalysts used in ethanol steam reforming reaction. **Catalysis Today**, [S. l.], 2021. DOI:

10.1016/j.cattod.2020.12.013.

MAY, Anna; SALVADÓ, Joan; TORRAS, Carles; MONTANÉ, Daniel. Catalytic gasification of glycerol in supercritical water. [S. l.], v. 160, p. 751–759, 2010. DOI:

10.1016/j.cej.2010.04.005.

MIRONOVA, E. Yu et al. Ethanol and methanol steam reforming on transition metal catalysts supported on detonation synthesis nanodiamonds for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 40, n. 8, p. 3557–3565, 2015. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.11.082. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.082>.

MME, Ministério de Minas e Energia. **Anuário Estatístico: Setor de Transformação de Não Metálicos**. 2019. Disponível em:

<http://antigo.mme.gov.br/documents/36108/405154/ANUÁRIO+NÃO-METÁLICOS+2019+18.05.2020.pdf/4bda5f9e-8f83-d792-d1d5-bee1baf7b0df>.

Acesso em: 8 dez. 2021.

MME, Ministério de Minas e Energia. **Baseline to support the Brazilian Hydrogen Strategy**. 2021. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/nota-tecnica-bases-para-a-consolidacao-da-estrategia-brasileira-do-hidrogenio>. Acesso em: 8 dez. 2021.

MOSTAFA, Abdelrahman; UYSAL, Yağız; JUNIOR, Roberto B. S.; BERETTA, Alessandra; GROPPA, Gianpiero. Catalytic partial oxidation of ethanol over Rh-coated monoliths investigated by the axially resolved sampling technique: Effect of

H₂O co-feed. **Catalysis Today**, [S. l.], 2020. DOI: 10.1016/j.cattod.2020.09.030.

N. JOCZ, Jennifer; T. THOMPSON, Levi; E. SAVAGE, Phillip. Catalyst Oxidation and Dissolution in Supercritical Water. **Chemistry of Materials**, [S. l.], v. 30, n. 4, p. 1218–1229, 2018. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b03713.

NANDA, Sonil; DALAI, Ajay K.; KOZINSKI, Janusz A. Supercritical water gasification of timothy grass as an energy crop in the presence of alkali carbonate and hydroxide catalysts. **Biomass and Bioenergy**, [S. l.], v. 95, p. 378–387, 2016. DOI: 10.1016/j.biombioe.2016.05.023. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.05.023>.

NANDA, Sonil; ISEN, Jamie; DALAI, Ajay K.; KOZINSKI, Janusz A. Gasification of fruit wastes and agro-food residues in supercritical water. **Energy Conversion and Management**, [S. l.], v. 110, p. 296–306, 2016. DOI: 10.1016/j.enconman.2015.11.060.

NAYLOR, Rosamond L.; HIGGINS, Matthew M. **The political economy of biodiesel in an era of low oil prices**. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** Elsevier Ltd, , 2017. DOI: 10.1016/j.rser.2017.04.026.

NOR SHAHIRAH, Mohd Nasir; AYODELE, Bamidele V.; GIMBUN, Jolius; CHENG, Chin Kui. Samarium Promoted Ni/Al₂O₃ Catalysts for Syngas Production from Glycerol Pyrolysis. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, [S. l.], v. 11, n. 2, p. 238, 2016. DOI: 10.9767/bcrec.11.2.555.238-244. Disponível em: <http://ejournal2.undip.ac.id/index.php/bcrec/article/view/555>.

OKOLIE, Jude A.; NANDA, Sonil; DALAI, Ajay K.; BERRUTI, Franco; KOZINSKI, Janusz A. A review on subcritical and supercritical water gasification of biogenic , polymeric and petroleum wastes to hydrogen-rich synthesis gas. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 119, n. November 2019, p. 109546, 2020. DOI: 10.1016/j.rser.2019.109546. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109546>.

OKOLIE, Jude A.; RANA, Rachita; NANDA, Sonil; DALAI, Ajay K.; KOZINSKI, Janusz A. Supercritical water gasification of biomass: A state-of-the-art review of process parameters, reaction mechanisms and catalysis. **Sustainable Energy and Fuels**, [S. l.], v. 3, n. 3, p. 578–598, 2019. DOI: 10.1039/c8se00565f. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C8SE00565F>.

ONWUDILI, Jude A.; WILLIAMS, Paul T. Hydrothermal reforming of bio-diesel plant waste : Products distribution and characterization. **Fuel**, [S. l.], v. 89, n. 2, p. 501–509, 2010. DOI: 10.1016/j.fuel.2009.06.033. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2009.06.033>.

ÖZDENKÇİ, Karhan; PRESTIPINO, Mauro; BJÖRKLUND-SÄNKIAHO, Margareta; GALVAGNO, Antonio; DE BLASIO, Cataldo. Alternative energy valorization routes of black liquor by stepwise supercritical water gasification: Effect of process parameters on hydrogen yield and energy efficiency. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 134, n. August, 2020. DOI: 10.1016/j.rser.2020.110146.

PAIROJPIRIYAKUL, Thirasak; CROSET, Eric; KIATKITTIPONG, Worapon; KIATKITTIPONG, Kunlanan; ARPORNWICHANOP, Amornchai; ASSABUMRUNGRAT, Suttichai. Hydrogen production from catalytic supercritical water reforming of glycerol with cobalt-based catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 38, n. 11, p. 4368–4379, 2013. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.01.169. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.169>.

PALMA, V.; PISANO, D.; MARTINO, M. Structured noble metal-based catalysts for the WGS process intensification. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 43, n. 26, p. 11745–11754, 2018. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.01.085. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319918301605>. Acesso em: 7 dez. 2022.

PANDEY, Bhoopendra; PRAJAPATI, Yogesh K.; SHETH, Pratik N. Recent progress in thermochemical techniques to produce hydrogen gas from biomass : A state of the art review. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 44, n. 47, p. 25384–25415, 2019. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.08.031. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.031>.

PARK, Ki Chul; TOMIYASU, Hiroshi. Gasification reaction of organic compounds catalyzed by RuO₂ in supercritical water. **Chemical communications (Cambridge, England)**, [S. l.], n. 6, p. 694–695, 2003. DOI: 10.1039/b211800a.

PASUPULETI, Suresh Babu; SARKAR, Omprakash; VENKATA MOHAN, S. Upscaling of biohydrogen production process in semi-pilot scale biofilm reactor: Evaluation with food waste at variable organic loads. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 39, n. 14, p. 7587–7596, 2014. DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2014.02.034.

PHAM, Cham Q.; CAO, Anh Ngoc T.; PHUONG, Pham T. T.; HOANG PHAM, Le Kim; VI TRAN, Thi Tuong; TRINH, Thanh H.; VO, Dai Viet N.; BUI, Thi Phuong Thuy; NGUYEN, Tung M. Enhancement of syngas production from dry reforming of methane over Co/Al₂O₃ catalyst: Insight into the promotional effects of europium and neodymium. **Journal of the Energy Institute**, [S. l.], v. 105, n. August, p. 314–322, 2022. DOI: 10.1016/j.joei.2022.10.004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.joei.2022.10.004>.

PINKARD, Brian R.; GORMAN, David J.; TIWARI, Kartik; KRAMLICH, John C.; REINHALL, Per G.; NOVOSSELOV, Igor V. Review of Gasification of Organic Compounds in Continuous-Flow, Supercritical Water Reactors. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 57, n. 10, p. 3471–3481, 2018. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b00068.

PINKARD, Brian R.; GORMAN, David J.; TIWARI, Kartik; RASMUSSEN, Elizabeth G.; KRAMLICH, John C.; REINHALL, Per G.; NOVOSSELOV, Igor V. Supercritical water gasification: practical design strategies and operational challenges for lab-scale, continuous flow reactors. **Heliyon**, [S. l.], v. 5, n. 2, 2019. DOI: 10.1016/J.HELİYON.2019.E01269.

PINKARD, Brian R.; KRAMLICH, John C.; NOVOSSELOV, Igor V. Gasification Pathways and Reaction Mechanisms of Primary Alcohols in Supercritical Water. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, [S. l.], v. 8, n. 11, p. 4598–4605, 2020. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c00445.

QIAN, Lili; WANG, Shuzhong; REN, Mengmeng; WANG, Shuang. Co-oxidation effects and mechanisms between sludge and alcohols (methanol, ethanol and isopropanol) in supercritical water. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 366, n. January, p. 223–234, 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2019.02.046.

RAFATI, Mohammad; WANG, Lijun; DAYTON, David C.; SCHIMMEL, Keith; KABADI, Vinayak; SHAHBAZI, Abolghasem. Techno-economic analysis of production of Fischer-Tropsch liquids via biomass gasification: The effects of

Fischer-Tropsch catalysts and natural gas co-feeding. **Energy Conversion and Management**, [S. l.], v. 133, p. 153–166, 2017. DOI: 10.1016/J.ENCONMAN.2016.11.051.

REDDY, Sivamohan N.; NANDA, Sonil; DALAI, Ajay K.; KOZINSKI, Janusz A. Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 39, n. 13, p. 6912–6926, 2014. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.02.125. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.125>.

REDDY, Sivamohan N.; NANDA, Sonil; KOZINSKI, Janusz A. Supercritical water gasification of glycerol and methanol mixtures as model waste residues from biodiesel refinery. **Chemical Engineering Research and Design**, [S. l.], v. 113, p. 17–27, 2016. DOI: 10.1016/j.cherd.2016.07.005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2016.07.005>.

REN21. **Renewables 2019 Global Status Report**. Paris: REN21 Secretariat, 2019.

REZA, Mohammad; MEHRPOOYA, Mehdi; AGHBASHLO, Mortaza. Techno-economic comparison of three biodiesel production scenarios enhanced by glycerol supercritical water reforming process. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 44, n. 33, p. 17845–17862, 2019. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.05.017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.017>.

RIBEIRO, Albina; RAMALHO, Elisa; PINHO, Carlos; ALMEIDA, Ana; PILA, Rosa. Gasification of Crude Glycerol after Salt Removal. [S. l.], p. 9942–9948, 2019. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b02390.

RODIONOVA, Margarita V. et al. A comprehensive review on lignocellulosic biomass biorefinery for sustainable biofuel production. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 47, n. 3, p. 1481–1498, 2022. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.10.122. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.122>.

RODRIGUEZ CORREA, Catalina; KRUSE, Andrea. Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production – Review. **Journal of Supercritical Fluids**, [S. l.], v. 133, n. October 2017, p. 573–590, 2018. DOI: 10.1016/j.supflu.2017.09.019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.09.019>.

ROSLAN, Nurul Asmawati; ABIDIN, Sumaiya Zainal; IDERIS, Asmida; VO, Dai Viet N. A review on glycerol reforming processes over Ni-based catalyst for hydrogen and syngas productions. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 45, n. 36, p. 18466–18489, 2020. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.08.211.

ROTHENBERG, Gadi. **Catalysis: Concepts and Green Applications**. Weinheim: WILEY-VCH, 2008. DOI: 10.1002/9783527621866.

SÁ, Lívian R.; DE, Vasconcelos; CAMMAROTA, C., Magali; S., Ferreira-Leitão; VIRIDIANA. Produção de Hidrogênio Via Fermentação Anaeróbia - Aspectos Gerais e Possibilidade de Utilização de Resíduos Agroindustriais Brasileiros. **Química Nova**, [S. l.], v. 37, n. 5, p. 857–867, 2014. DOI: 10.5935/0100-4042.20140138.

SAGURU, Collins; NDLOVU, Sehliselo; MOROPENG, Desiree. A review of recent studies into hydrometallurgical methods for recovering PGMs from used catalytic converters. **Hydrometallurgy**, [S. l.], v. 182, p. 44–56, 2018. DOI: 10.1016/j.hydromet.2018.10.012.

SANZ, Oihane; VELASCO, Ion; PÉREZ-MIQUEO, Iñigo; POYATO, Rosalía;

ODRIOZOLA, Jose Antonio; MONTES, Mario. Intensification of hydrogen production by methanol steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 41, n. 10, p. 5250–5259, 2016. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.01.084.

SATO, Osamu; YAMAGUCHI, Aritomo; MURAKAMI, Yuka; TAKAHASHI, Takehiko; ENDA, Yukio; SHIRAI, Masayuki. Supercritical Water Gasification of Residue from Ethanol Production from Japanese Cedar. **Energy & Fuels**, [S. l.], v. 27, n. 7, p. 3861–3866, 2013.

SATO, Takafumi; INDA, Kentaro; ITOH, Naotsugu. Gasification of bean curd refuse with carbon supported noble metal catalysts in supercritical water. **Biomass and Bioenergy**, [S. l.], v. 35, n. 3, p. 1245–1251, 2011. DOI: 10.1016/j.biombioe.2010.12.015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.12.015>.

SCHWENGBER, Carine Aline; ALVES, Helton José; SCHAFFNER, Rodolfo Andrade; DA SILVA, Fernando Alves; SEQUINEL, Rodrigo; BACH, Vanessa Rossato; FERRACIN, Ricardo José. **Overview of glycerol reforming for hydrogen production. Renewable and Sustainable Energy Reviews** Elsevier Ltd, , 2016. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.279.

SEIF, Shayan; FATEMI, Shohreh; TAVAKOLI, Omid; BAHMANYAR, Hossein. Hydrogen production through hydrothermal gasification of industrial wastewaters using transition metal oxide catalysts. **The Journal of Supercritical Fluids**, [S. l.], v. 114, p. 32–45, 2016. DOI: 10.1016/J.SUPFLU.2016.03.028.

SHEIKHDAVOODI, Mohammad Javad; ALMASSI, Morteza; EBRAHIMI-NIK, Mohammadali; KRUSE, Andrea; BAHRAMI, Houshang. Gasification of sugarcane bagasse in supercritical water; Evaluation of alkali catalysts for maximum hydrogen production. **Journal of the Energy Institute**, [S. l.], v. 88, n. 4, p. 450–458, 2015. DOI: 10.1016/j.joei.2014.10.005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.joei.2014.10.005>.

SHOYUNKHOROVA, T. B.; SIMONOV, P. A.; POTEKIN, D. I.; SNYTIKOV, P. V.; BELYAEV, V. D.; ISHCHENKO, A. V.; SVINTSITSKIY, D. A.; SOBYANIN, V. A. Highly dispersed Rh-, Pt-, Ru/Ce0.75Zr0.25O2-Δ catalysts prepared by sorption-hydrolytic deposition for diesel fuel reforming to syngas. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S. l.], v. 237, p. 237–244, 2018. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.06.003.

SILVA, Joel M.; SORIA, M. A.; MADEIRA, Luis M. Challenges and strategies for optimization of glycerol steam reforming process. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 42, p. 1187–1213, 2015. DOI: 10.1016/J.RSER.2014.10.084.

SIMONETTI, D. A.; KUNKES, E. L.; DUMESIC, J. A. Gas-phase conversion of glycerol to synthesis gas over carbon-supported platinum and platinum-rhenium catalysts. **Journal of Catalysis**, [S. l.], v. 247, n. 2, p. 298–306, 2007. DOI: 10.1016/j.jcat.2007.01.022.

SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; CROUCH, Stanley R. **Princípios de Análise Intrumental**. 6ª ed. [s.l.] : bookman, 2009.

SOGHRATI, E.; KAZEMEINI, M.; RASHIDI, A. M.; JOZANI, Kh Jafari. Development of a structured monolithic support with a CNT washcoat for the naphtha HDS process. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [S. l.], v. 45, n. 3, p. 887–895, 2014. DOI: 10.1016/j.jtice.2013.08.009. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2013.08.009>.

SU, Mingru; LIU, Yunjian; WAN, Huafeng; DOU, Aichun; WANG, Zhixing; GUO, Huajun. High cycling performance Si/CNTs@C composite material prepared by spraydrying method. **Ionics**, [S. l.], v. 23, n. 2, p. 405–410, 2017. DOI: 10.1007/s11581-016-1867-y. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s11581-016-1867-y>.

SUSANTI, Ratna F.; DIANNINGRUM, Laras W.; YUM, Taewoo; KIM, Yunje; LEE, Youn Woo; KIM, Jaehoon. High-yield hydrogen production by supercritical water gasification of various feedstocks: Alcohols, glucose, glycerol and long-chain alkanes. **Chemical Engineering Research and Design**, [S. l.], v. 92, n. 10, p. 1834–1844, 2014. DOI: 10.1016/j.cherd.2014.01.003. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2014.01.003>.

SUSANTI, Ratna Frida; KIM, Jaehoon; YOO, Ki pung. Supercritical Water Gasification for Hydrogen Production: Current Status and Prospective of High-Temperature Operation. In: ANIKEEV, Vladimir; FAN, Maohong (org.). **Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications**. Amsterdam: Elsevier B.V., 2014. p. 111–137. DOI: 10.1016/B978-0-444-62696-7.00006-X. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-62696-7.00006-X>.

THOMAS, Olivier; DELPLA, Ianis; THOMAS, Marie-Florence. Drinking Water. In: **UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater**. [s.l.] : Elsevier, 2017. p. 261–280. DOI: 10.1016/B978-0-444-63897-7.00008-1. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444638977000081>. Acesso em: 7 jan. 2023.

THOMMES, Matthias; KANEKO, Katsumi; NEIMARK, Alexander V.; OLIVIER, James P.; RODRIGUEZ-REINOSO, Francisco; ROUQUEROL, Jean; SING, Kenneth S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, [S. l.], v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.

URSÚA, Alfredo; GANDÍA, Luis M.; SANCHIS, Pablo. Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends. [S. l.], 2012. DOI: 10.1109/JPROC.2011.2156750.

VAN BENNEKOM, J. G.; VENDERBOSCH, R. H.; ASSINK, D.; HEERES, H. J. Reforming of methanol and glycerol in supercritical water. **Journal of Supercritical Fluids**, [S. l.], v. 58, n. 1, p. 99–113, 2011. DOI: 10.1016/j.supflu.2011.05.005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2011.05.005>.

VITA, Antonio; CRISTIANO, Giuseppe; ITALIANO, Cristina; SPECCHIA, Stefania; CIPITÌ, Francesco; SPECCHIA, Vito. Methane oxy-steam reforming reaction: Performances of Ru/γ-Al₂O₃ catalysts loaded on structured cordierite monoliths. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 39, n. 32, p. 18592–18603, 2014. DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2014.03.114.

WANG, Le; CHEN, Jia; CUI, Jinhua; WANG, Gaoyun; JIN, Hui; GUO, Liejin. Experimental study on treatment of mixed ion exchange resins by supercritical water gasification. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 385, n. 28, p. 135755, 2023. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.135755. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135755>.

WU, Gaowei; ZHANG, Chengxi; LI, Shuirong; HAN, Zhiping; WANG, Tuo; MA,

Xinbin; GONG, Jinlong. Hydrogen Production via Glycerol Steam Reforming over Ni/Al₂O₃: Influence of Nickel Precursors. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [S. l.], v. 1, n. 8, p. 1052–1062, 2013. DOI: 10.1021/sc400123f.

XIE, Pengyong; ZHANG, Xiaobing. A method of rib-bed plate enhancing heat transfer in hydrogen rocket engine chamber wall. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 44, n. 36, p. 20504–20515, 2019. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.06.041.

XU, Jialing; CHENG, Zening; REN, Changsheng; YI, Lei; WEI, Wenwen; JIN, Hui; GUO, Liejin. Supercritical water gasification of oil-containing wastewater with a homogeneous catalyst: Detailed reaction kinetic study. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 47, n. 61, p. 25541–25554, 2022. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.06.145. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.06.145>.

YAKABOYLU, Onursal; HARINCK, John; SMIT, K.; DE JONG, Wiebren. Supercritical Water Gasification of Biomass: A Literature and Technology Overview. **Energies**, [S. l.], v. 8, n. 2, p. 859–894, 2015. a. DOI: 10.3390/en8020859. Disponível em: <http://www.mdpi.com/1996-1073/8/2/859>. Acesso em: 20 jul. 2021.

YAKABOYLU, Onursal; HARINCK, John; SMIT, K. G.; DE JONG, Wiebren. Supercritical water gasification of biomass: A literature and technology overview. **Energies**, [S. l.], v. 8, n. 2, p. 859–894, 2015. b. DOI: 10.3390/en8020859.

YAMAGUCHI, Aritomo; HIYOSHI, Norihito; SATO, Osamu; BANDO, Kyoko K.; OSADA, Mitsumasa; SHIRAI, Masayuki. Hydrogen production from woody biomass over supported metal catalysts in supercritical water. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 146, n. 1–2, p. 192–195, 2009. DOI: 10.1016/j.cattod.2008.11.008.

YILDIRIR, Eyup; BALLICE, Levent. Supercritical water gasification of wet sludge from biological treatment of textile and leather industrial wastewater. **Journal of Supercritical Fluids**, [S. l.], v. 146, n. December 2018, p. 100–106, 2019. DOI: 10.1016/j.supflu.2019.01.012.

YOUSSEF, Emhemmed A.; ELBESHBISHY, Elsayed; HAFEZ, Hisham; NAKHLA, George; CHARPENTIER, Paul. Sequential supercritical water gasification and partial oxidation of hog manure. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 35, n. 21, p. 11756–11767, 2010. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.08.097.

ZAMZURI, Nurul Huda; MAT, Ramli; SAIDINA AMIN, Nor Aishah; TALEBIAN-KIAKALAIEH, Amin. Hydrogen production from catalytic steam reforming of glycerol over various supported nickel catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 42, n. 14, p. 9087–9098, 2017. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.084.

ZERGANI, Neda; SARI, Ataallah. Modeling and simulation analysis of methanol conversion to olefins (MTO): A critical comparison of a honeycomb monolith and a fixed-bed of cylindrical extruded HZSM-5 catalyst. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, [S. l.], v. 167, p. 108537, 2021. DOI: 10.1016/j.cep.2021.108537. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S025527012100235X>. Acesso em: 7 dez. 2022.

ZHIYONG, Yan; XIUYI, Tan. Hydrogen generation from oily wastewater via supercritical water gasification (SCWG). **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S. l.], v. 23, p. 44–49, 2015. DOI: 10.1016/j.jiec.2014.07.040.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.07.040>.

ANEXO A

Tabelas com dados de ângulos de difração (2θ), distâncias interplanares (d) e intensidade relativa (I/I_0) dos principais picos de difração de Raios-X dos catalisadores.

Tabela A1 - Dados de DRX do suporte CRD.

2θ (°)	d (Å)	I/I_0	Identificação
10,52	8,40	100,0	
29,46	3,03	89,7	
28,52	3,13	87,9	$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$
21,80	4,07	74,5	JCPDS 013-0293
26,40	3,37	72,6	
18,16	4,88	33,6	

Tabela A2 - Dados de DRX do catalisador Ni/CRD.

2θ (°)	d (Å)	I/I_0	Identificação
29,48	3,03	100,0	
28,50	3,13	67,5	
10,48	8,43	61,7	$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$
26,40	3,37	51,0	JCPDS 013-0293
21,78	4,08	49,7	
33,92	2,64	31,2	

Tabela A3 - Dados de DRX do catalisador AC1.

2 θ (°)	d (Å)	I/I ₀	Identificação
10,42	8,48	100,00	Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈ JCPDS 013-0293
29,48	3,03	85,00	
28,42	3,14	64,99	
26,35	3,38	54,99	
21,69	4,09	49,99	
18,13	4,89	30,00	

Tabela A4 - Dados de DRX do catalisador AC2.

2 θ (°)	d (Å)	I/I ₀	Identificação
29,46	3,03	100,0	Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈ JCPDS 013-0293
10,48	8,43	82,7	
28,5	3,13	73,1	
26,4	3,37	63,6	
21,78	4,08	63,2	
33,92	2,64	28,0	

ANEXO B

Figura B1 - Imagem e espectro WDS de catalisador comercial AC1.

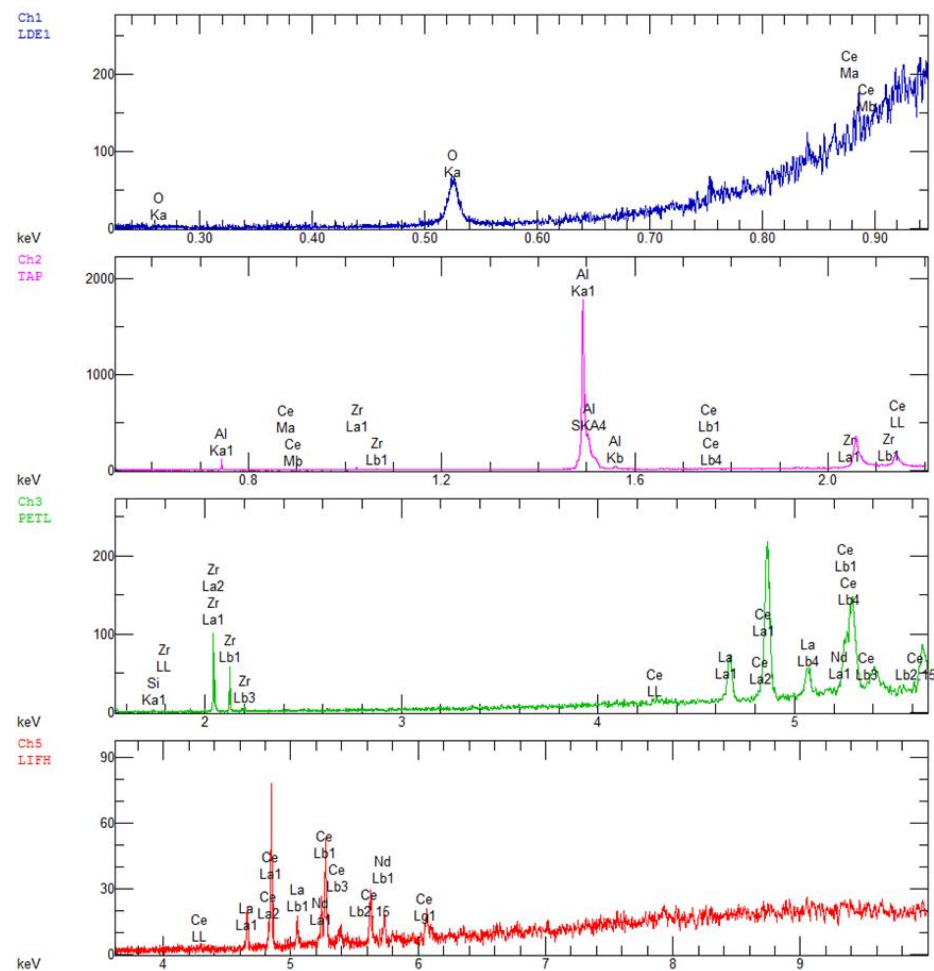
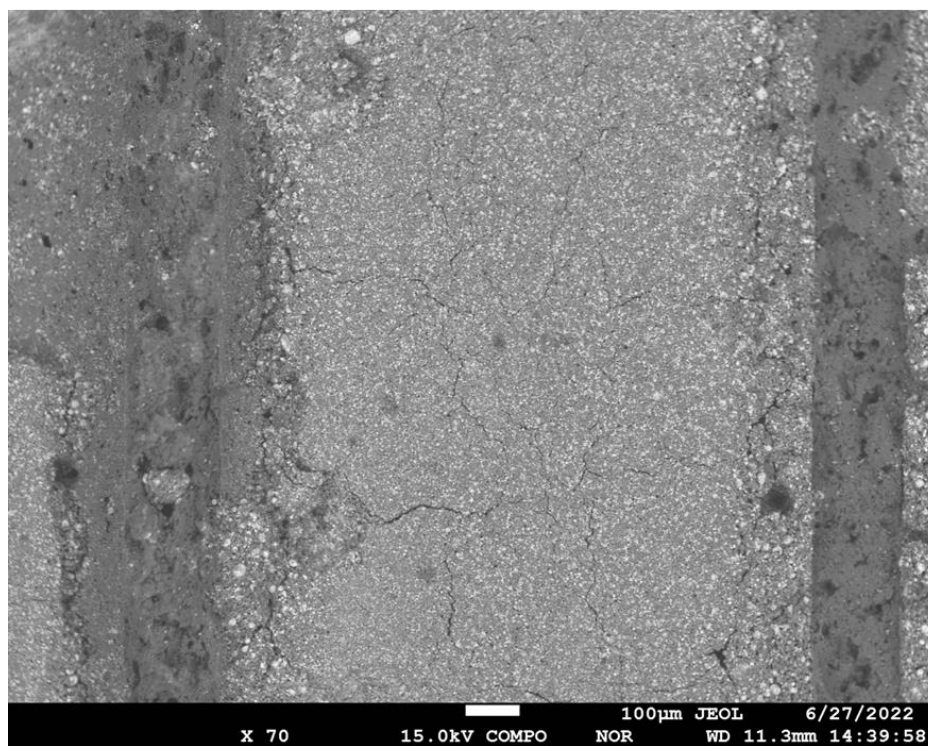
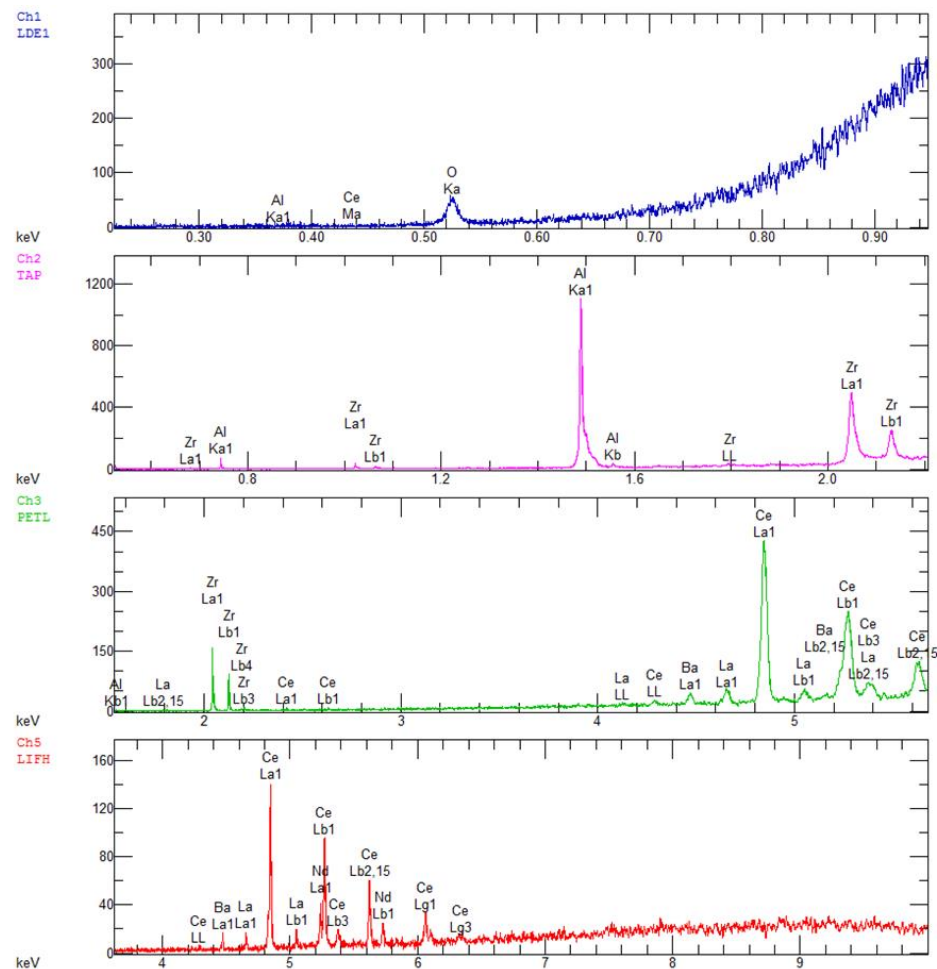
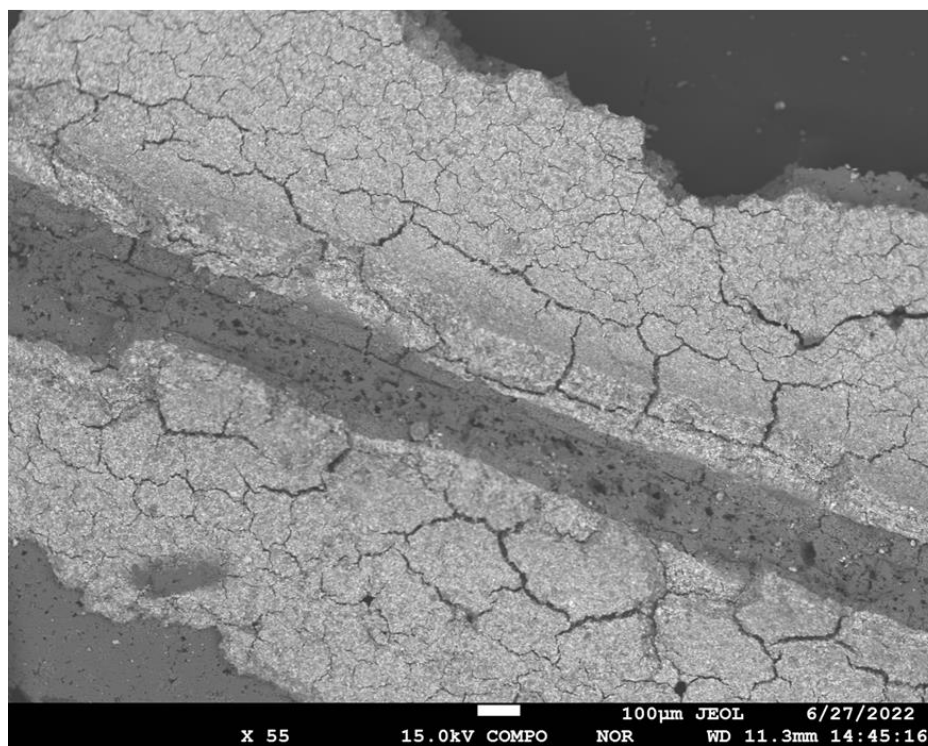


Figura B2 - Imagem e espectro WDS de catalisador comercial AC2.



ANEXO C

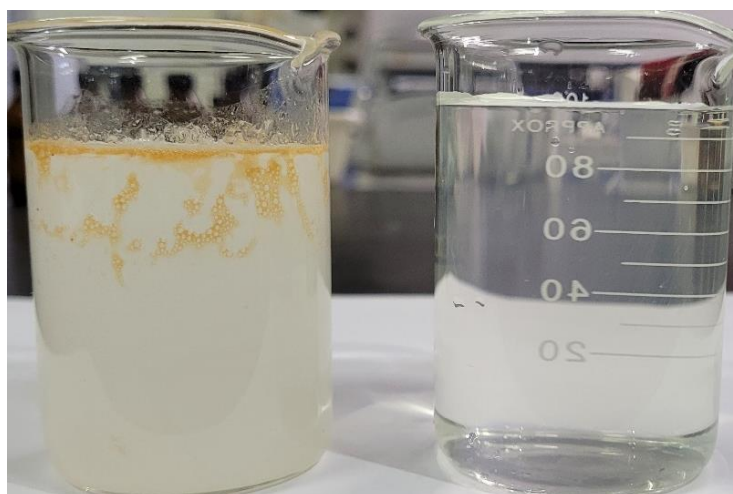
A **Figura C1** ilustra fração oleosa amarelada formada durante testes de gaseificação de glicerol 20% em massa, temperatura de 500 °C e 10 mL/min de alimentação. A fração foi coletada a partir do acúmulo de líquido no separador de fases após cerca de 40 min de testes.

A **Figura C2** ilustra fotografia de alíquotas do efluente industrial de biodiesel (BIOD) antes e depois do processo GASc (240min).

Figura C1 - Imagem de fração oleosa no produto líquido da gaseificação de glicerol (G20; 500 °C, 10 mL.min⁻¹).



Figura C2 – Imagem do efluente BIOD antes do processo GASc (**esq.**) e depois do processo GASc (**dir.**) (BIOD, 600 °C, 10 mL/min, Ni/CRD).



ANEXO D

Os resultados de TG-ATD dos catalisadores após 300 min de testes de gaseificação de glicerol 10% em massa (G10) são apresentados nas **Figuras D1 a D4**. As **Figuras D5 a D8** apresentam as linhas de tendência da conversão de carbono (X_{carb}) ao longo do tempo para os testes catalíticos de G10.

Os resultados de TG-ATD dos catalisadores após 240 min de testes de gaseificação de efluente (BIOD) são apresentados nas **Figuras D9 e D10**. As **Figuras D11 e D12** apresentam linhas de tendencia da conversão de carbono (X_{carb}) ao longo do tempo para os testes catalíticos de gaseificação de efluente.

Figura D1 - Resultados de TG-ATD para suporte CRD (G10; 600 °C; 300 min).

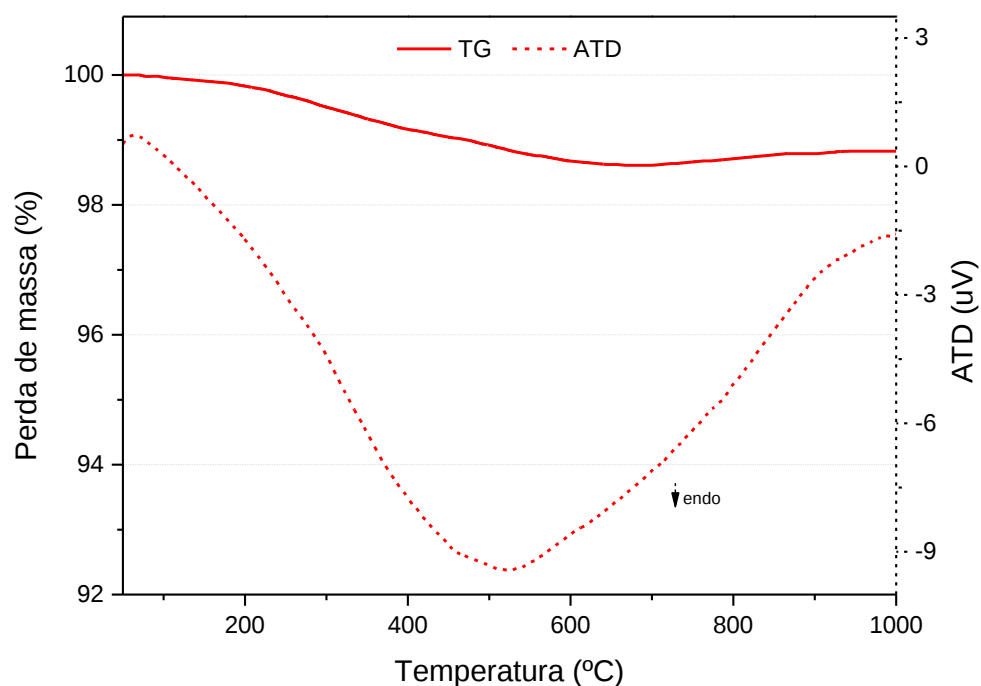


Figura D2 - Resultados de TG-ATD para catalisador Ni/CRD (G10; 600 °C; 300 min).

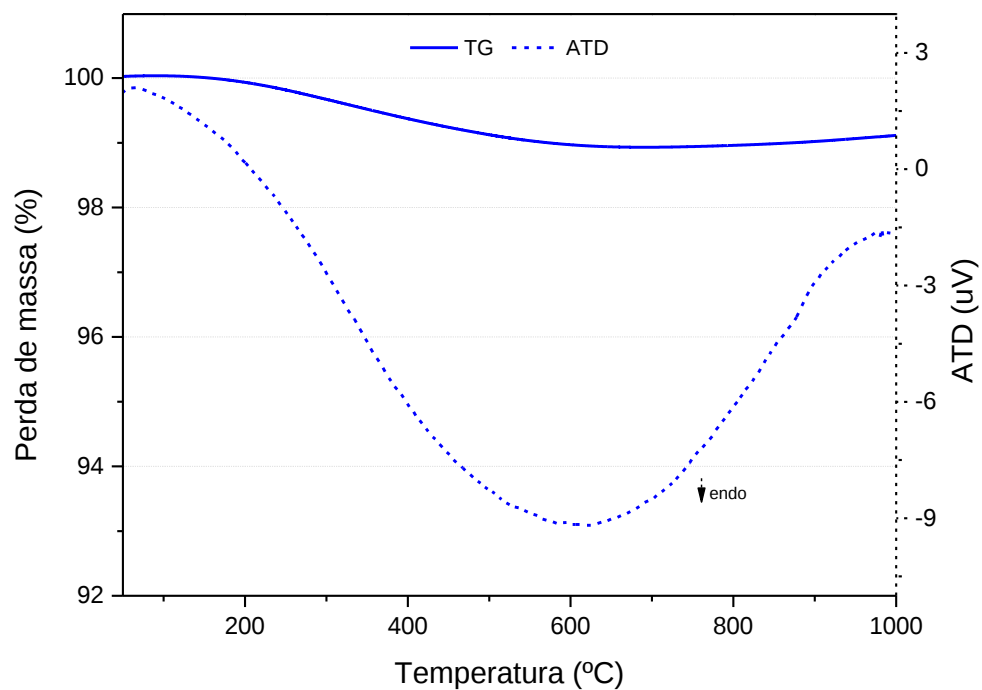


Figura D3 - Resultados de TG-ATD para catalisador AC1 (G10; 600 °C; 300 min).

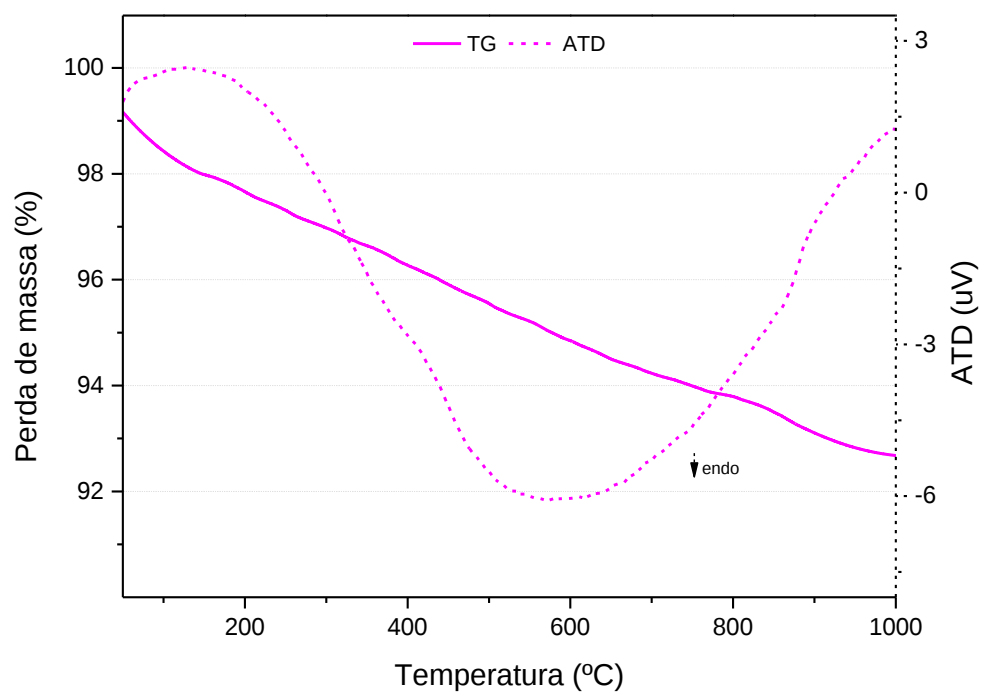


Figura D4 - Resultados de TG-ATD para catalisador AC2 (G10; 600 °C; 300 min).

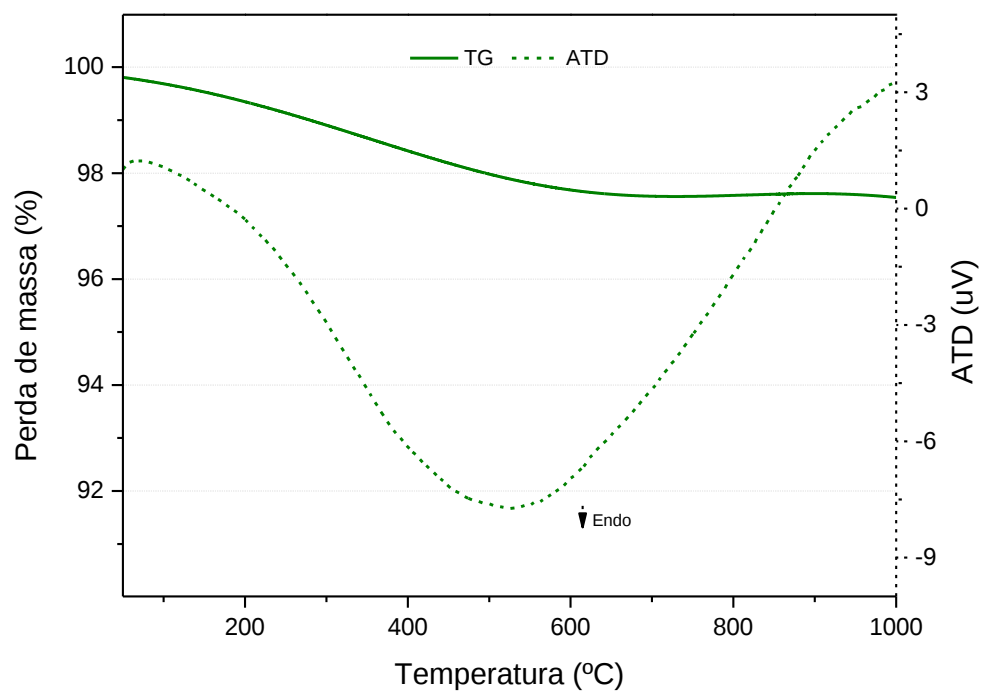


Figura D5 - Tendência de conversão de carbono sob suporte CRD ao longo do tempo (teste G10; 600 °C; 10 mL/min).

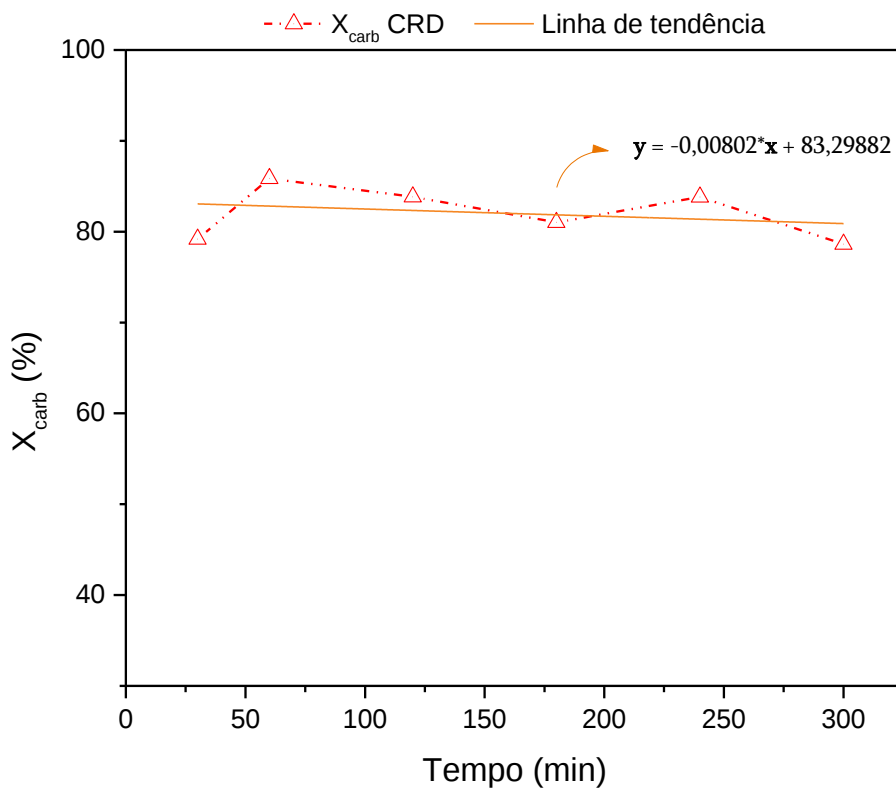


Figura D6 - Tendência de conversão de carbono sob catalisador Ni/CRD ao longo do tempo (teste G10; 600 °C; 10 mL/min).

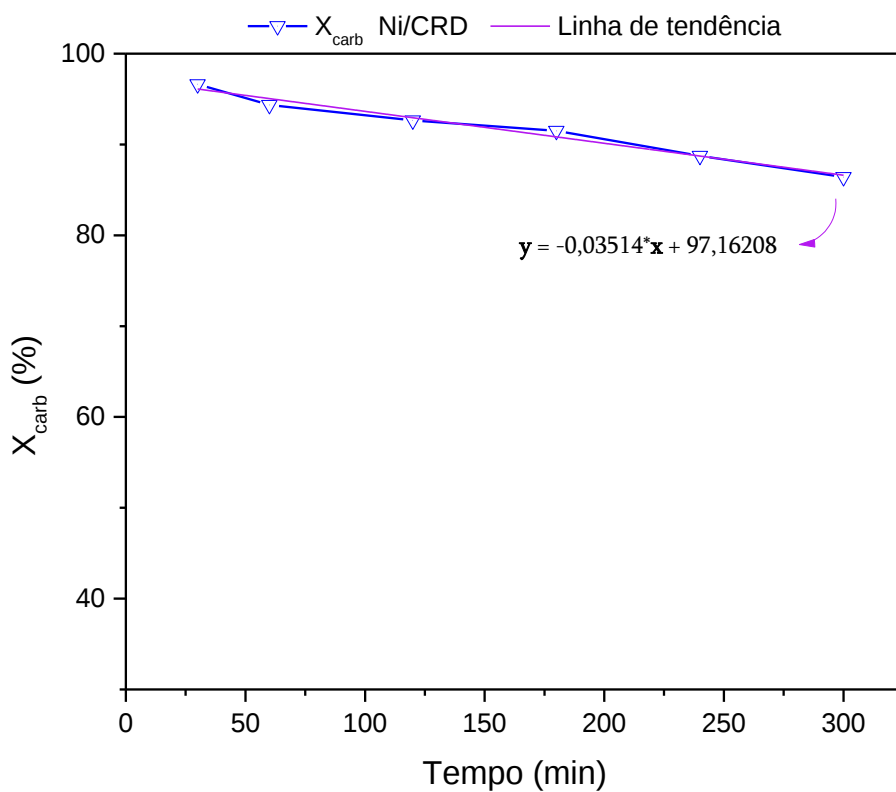


Figura D7 - Tendência de conversão de carbono sob catalisador AC1 ao longo do tempo (teste G10; 600 °C; 10 mL/min).

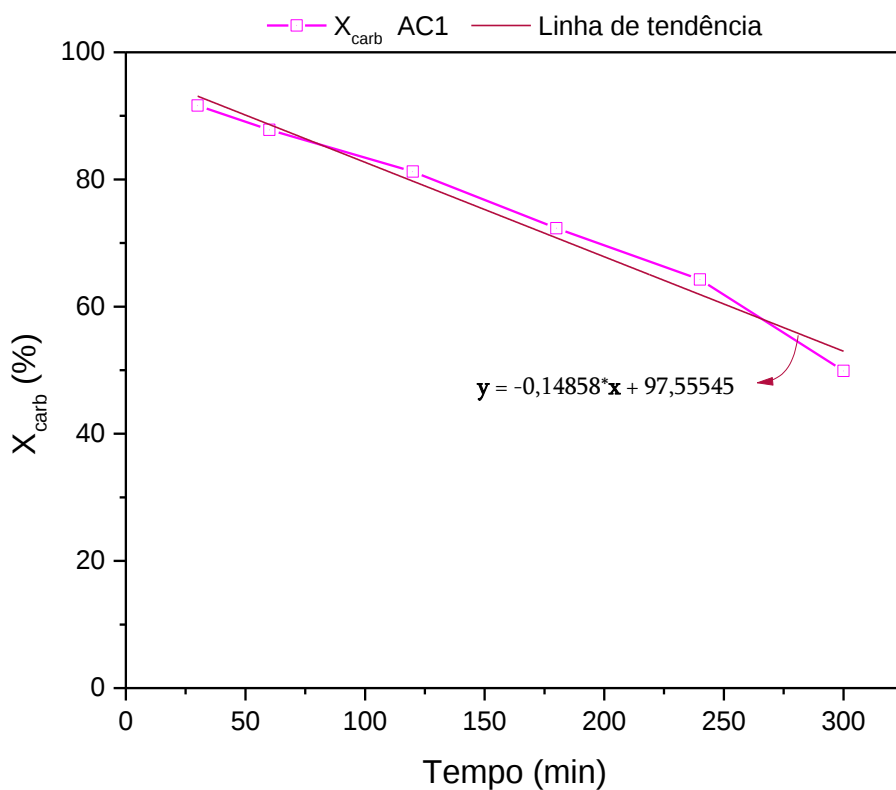


Figura D8 - Tendência de conversão de carbono sob catalisador AC2 ao longo do tempo (teste G10; 600 °C; 10 mL/min).

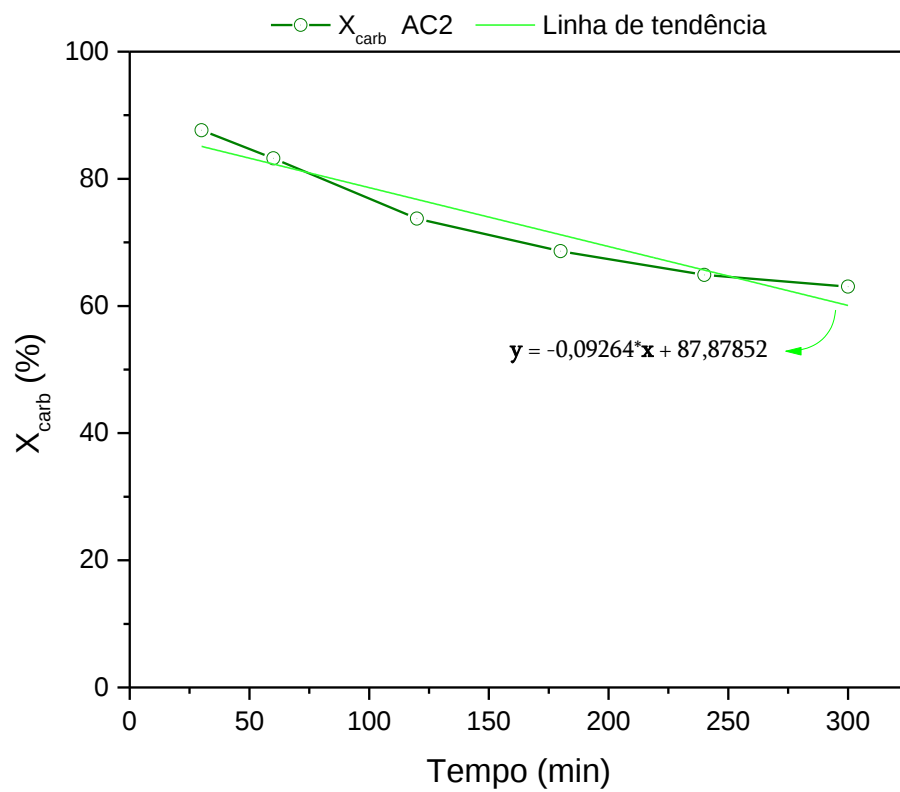


Figura D9 - Resultados de TG-ATD para suporte CRD (BIOD; 600 °C; 240 min)

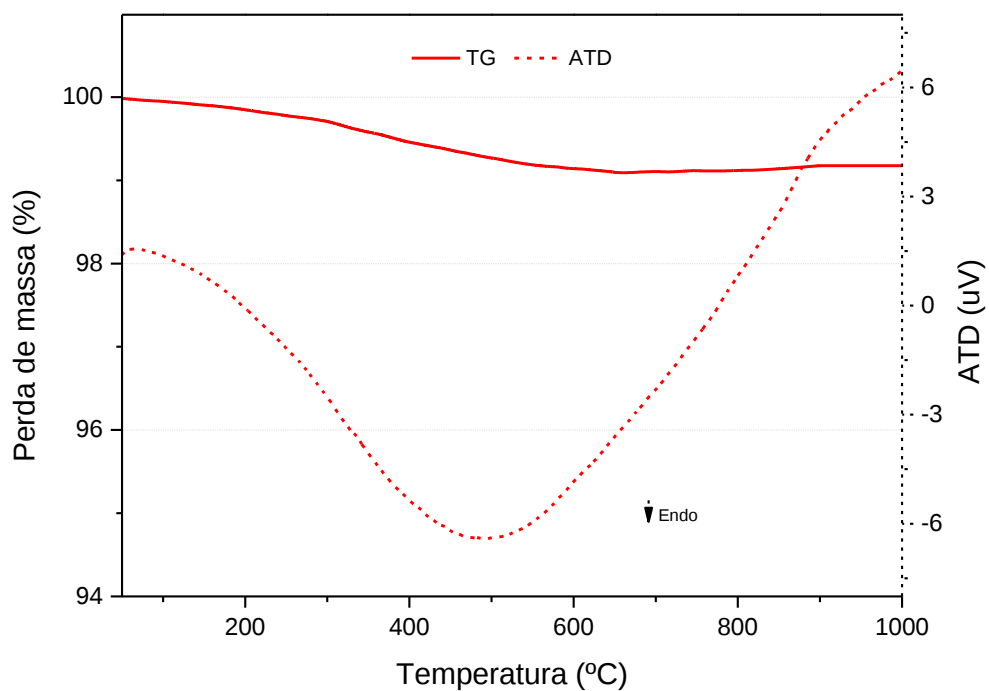


Figura D10 - Resultados de TG-ATD para catalisador Ni/CRD (BIOD; 600 °C; 240 min)

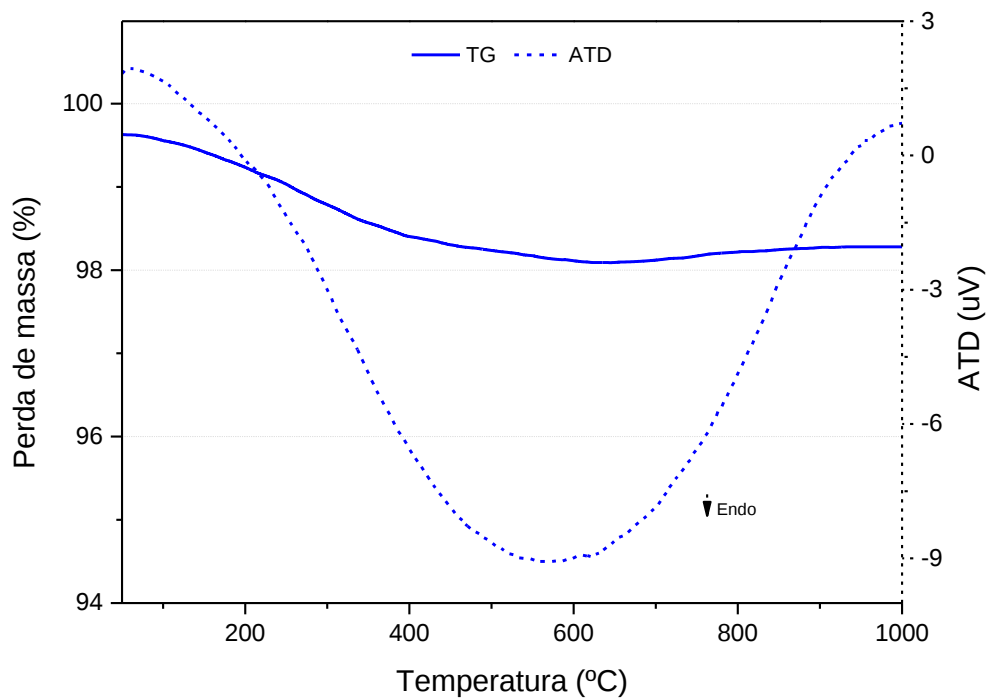


Figura D11 - Tendência de conversão de carbono sob suporte CRD ao longo do tempo (teste BIOD; 600 °C; 10 mL/min).

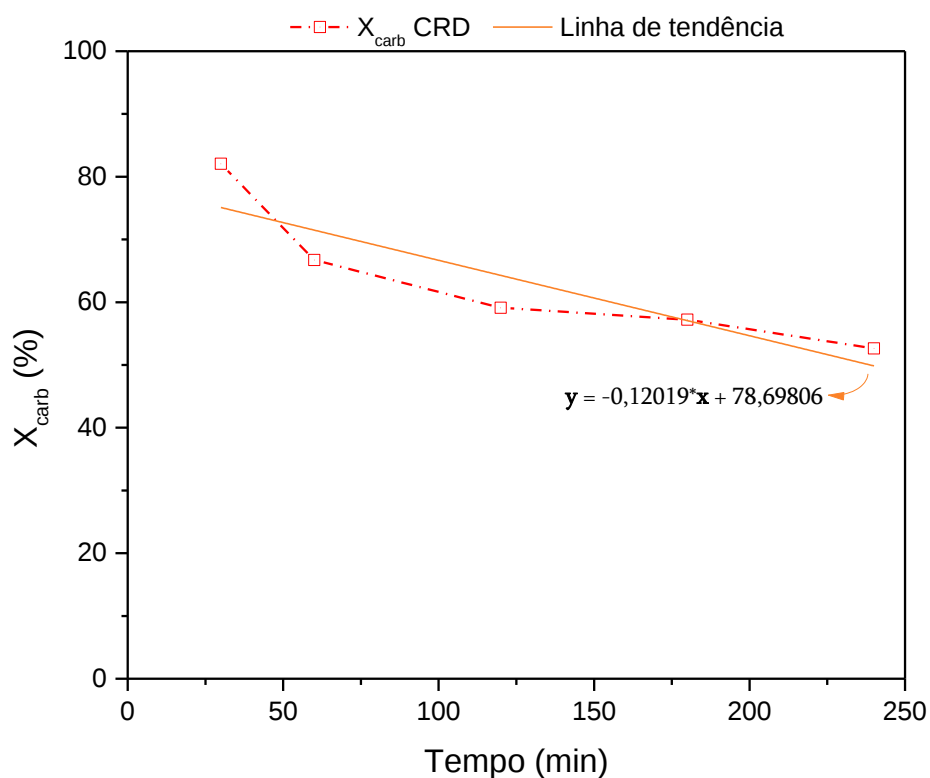
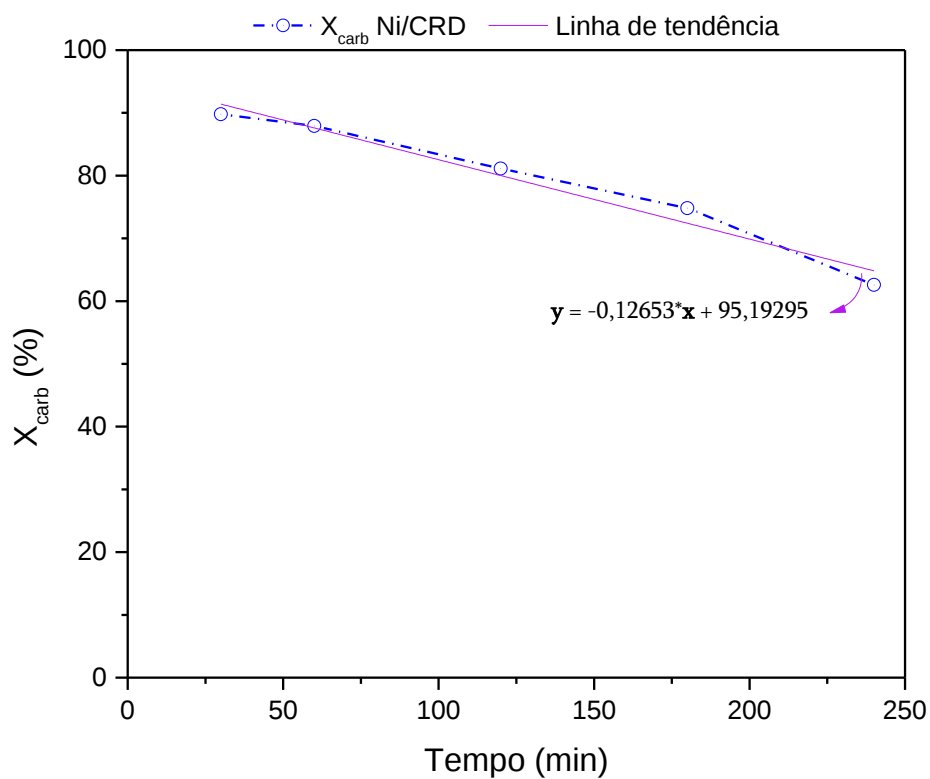


Figura D12 - Tendência de conversão de carbono sob catalisador Ni/CRD ao longo do tempo (teste BIOD; 600 °C; 10 mL/min).



Formação acadêmica e produção científica

Lucas Clementino Mourão

Lattes: <https://lattes.cnpq.br/3156359031929064> 

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9545-7198> 

Formação acadêmica

- Mestre em Química – UFG (2016 – 2018)
- Graduação em Química Industrial – UFG (2010 – 2014)

Capítulos de livros publicados

- [1]. RIBEIRO, T. S. S.; **MOURAO, L. C.**; SOUZA, G. B. M.; SOUZA, P. L. M.; CARDOZO-FILHO, L.; OLIVEIRA, S. B.; ALONSO, C. G. Treatment of hormone industry wastewater by supercritical water oxidation for fuel gas production In: Treatment of hormone industry wastewater by supercritical water oxidation for fuel gas production. 1ed. Oulu: UNIVERSITY OF OULU, 2020, p. 118-119. ISBN: 9789526225111

Trabalhos publicados em anais de evento

- [1] ANDRADE, L. A.; **MOURÃO, L. C.**; DIAS, I. M.; ALONSO, CHRISTIAN GONÇALVES. AVALIAÇÃO DA GASEIFICAÇÃO DA VINHAÇA SOB CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS In: Congresso Internacional de Biomassa - CIBIO, 2020, Curitiba. ANAIS DO CIBIO - CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOMASSA., 2020. Palavras-chave: Vinhaça, Gaseificação em água supercrítica, Tratamento de Efluentes, Produção de energia. Áreas do conhecimento: Outras tecnologias para Bioenergia, Reatores Químicos, Hidrogênio. [http://https://www.doity.com.br/anais/cibio2020/trabalho/140586]
- [2] – **MOURÃO, L. C.**; ANDRADE, L. A.; RIBEIRO, T. S. S.; ALONSO, C. G. GASEIFICAÇÃO DE ETANOL EM ÁGUA SUPERCRÍTICA COMO ALTERNATIVA DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO In: Congresso Internacional de Biomassa - CIBIO, 2020, Curitiba. ANAIS DO CIBIO - CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOMASSA., 2020. Palavras-chave: Gaseificação em água supercrítica, Biomassa, Etanol, Catálise heterogênea, Hidrogênio. Áreas do conhecimento: Química, Catálise, Hidrogênio [http://https://www.doity.com.br/anais/cibio2020/trabalho/169279]

Artigos completos publicados em periódicos

- [1] * [doi>](#) **MOURÃO, L.C.**, SOUZA, G.B.M., DIAS, I.M., OLIVEIRA, S.B., SOUZA, T.L., ALONSO, C.G. Hydrogen production via supercritical water gasification of glycerol enhanced by simple structured catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.008>
- [2] [doi>](#) DIAS, I. M.; **MOURÃO, L. C.**; ANDRADE, L. A.; SOUZA, G.B.M.; VIANA, J.C.V.; OLIVEIRA, S. B.; ALONSO, C. G. Degradation of antibiotic amoxicillin from pharmaceutical industry wastewater into a continuous flow reactor using supercritical water gasification. *WATER RESEARCH*, v.234, p.119826 - , 2023. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.119826>
- [3] [doi>](#) DO NASCIMENTO, LETÍCIA GOMES; DIAS, ISABELA MILHOMEM; DE SOUZA, GUILHERME BOTELHO MEIRELES; **MOURÃO, LUCAS CLEMENTINO**; PEREIRA, MARIANA BISINOTTO; VIANA, JÚLIO CEZÁR VIEIRA; LIÃO, LUCIANO MORAIS; DE OLIVEIRA, GUILHERME ROBERTO; ALONSO, CHRISTIAN GONÇALVES. Sulfonated carbons from agro-industrial residues: simple and efficient catalysts for the Biginelli reaction. *New Journal of Chemistry*. v.46, p.6091 -, 2022. <https://doi.org/10.1039/D1NJ04686A>
- [4] [doi>](#) DE SOUZA, G. BOTELHO MEIRELES; PEREIRA, MARIANA BISINOTTO; **MOURAO, L. C.**; DOS SANTOS, MIRIAN PAULA; DE OLIVEIRA, JOSÉ AUGUSTO; GARDE, IVAN ARITZ ALDAYA; Alonso, C. G.; JEGATHEESAN, VEERIAH; CARDOZO-FILHO, LÚCIO. Supercritical water technology: an emerging treatment process for contaminated wastewaters and sludge. *REVIEWS IN ENVIRONMENTAL SCIENCE AND BIOTECHNOLOGY*, v.21, p.75 - 104, 2022. <https://doi.org/10.1007/s11157-021-09601-0>
- [5] [doi>](#) RIBEIRO, THIAGO S.S.; **MOURÃO, LUCAS C.**; SOUZA, GUILHERME B.M.; DIAS, ISABELA M.; ANDRADE, LAIANE A.; SOUZA, PAULA L.M.; CARDOZO-FILHO, LUCIO; OLIVEIRA, GUILHERME R.; OLIVEIRA, SERGIO B.; ALONSO, CHRISTIAN G. Treatment of hormones in wastewater from the pharmaceutical industry by continuous flow supercritical water technology. *JOURNAL OF ENVIRONMENTAL CHEMICAL ENGINEERING*, v.9, p.106095 - , 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106095>
- [6] [doi>](#) DE SOUZA, GUILHERME BOTELHO MEIRELES; RIBEIRO, THIAGO SOARES SILVA; **MOURÃO, LUCAS CLEMENTINO**; PEREIRA, MARIANA BISINOTTO; LELES, MARIA INÊS GONÇALVES; LIÃO, LUCIANO MORAIS; DE OLIVEIRA, GUILHERME ROBERTO; ALONSO, CHRISTIAN GONÇALVES. NbO supported catalysts for cross-coupling reactions. *Journal of Coordination Chemistry*., v.73, p.1 - 14, 2020. <https://doi.org/10.1080/00958972.2020.1786075>

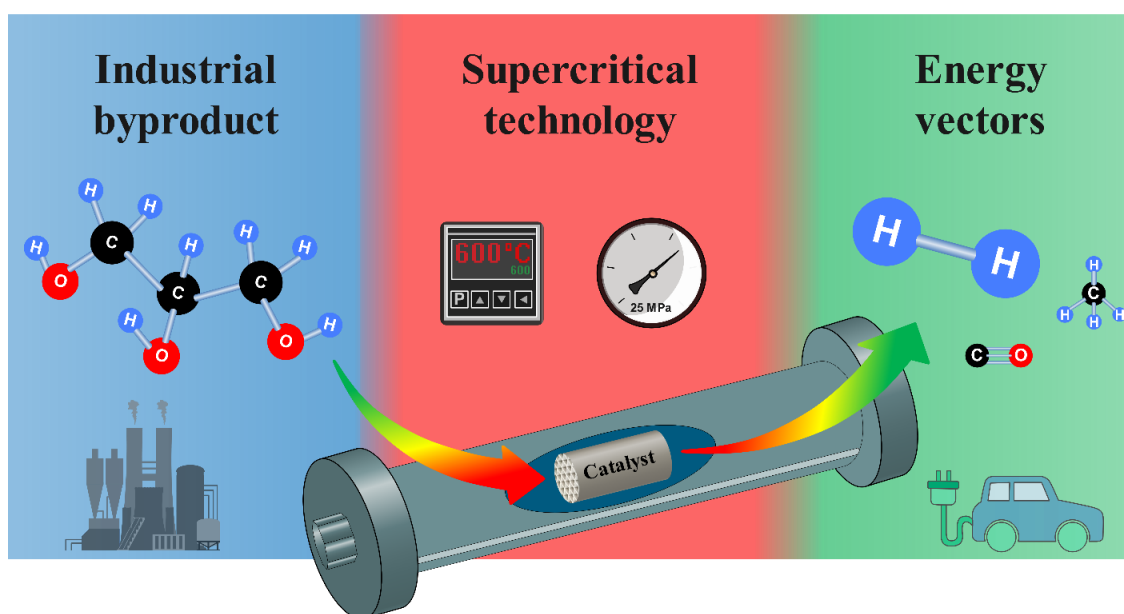
*[1]

Hydrogen production via supercritical water gasification of glycerol enhanced by simple structured catalysts

Lucas Clementino Mourão^a, Guilherme Botelho Meireles de Souza^a, Isabela Milhomem Dias^a, Sergio Botelho Oliveira^b, Thiago Leandro de Souza^a, Christian Gonçalves Alonso^{a,*}

^a Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás (UFG), Av. Esperança s/n, Campus Samambaia, Goiânia, 74690-900, Goiás, Brazil

^b Instituto Federal de Goiás (IFG), Rua 75, nº 46, Goiânia, 74055-110, Goiás, Brazil



* Corresponding author contact information: christian@ufg.br

Abstract

The supercritical water gasification (ScWG) technology is a promising alternative for H₂-rich gas production from renewable sources, such as residual glycerol from biodiesel manufacture. Combined with heterogeneous catalysts, the ScWG process can achieve improved selectivity towards the desired products and high conversion efficiency in short reaction times. In this work, the efficiency of a synthesized Ni-based catalyst supported in cordierite (CRD) honeycomb structure on the ScWG of glycerol was evaluated and compared with two commercial automotive catalysts. Initially, to

determine the best experimental conditions, the ScWG experiments were conducted in the absence of catalysts at constant conditions pressure (25 Mpa) and volumetric flow rate (10 mL min⁻¹). The temperature range of 400 – 700 °C and glycerol feed composition between 10 and 34 wt.% were evaluated. The catalysts evaluated were characterized by SEM-EDS, XRD, N₂ adsorption/desorption, XRF, WDS and TGA. The liquid and gaseous products were analyzed by TOC and gas chromatography, respectively. Results indicated that Ni/CRD catalyst showed the highest H₂ yield (5.38 mol H₂ per mol of glycerol fed) and long-term stability. Additionally, a comparison between the experimental results on the ScWG of glycerol and simulated thermodynamic equilibrium data was also reported. Thus, results demonstrated the great potential of the prepared catalyst to improve H₂-rich gas production from glycerol gasification.

Keywords: Heterogeneous catalysis, hydrogen production, supercritical water, biomass, renewable energy.

Introduction

The growing environmental pollution caused by fossil fuels and the limited availability of these non-renewable resources in the future are of great concern. Hence, it is critical to investigate new technologies and raw materials that can meet the increasing demand for alternative sustainable energy sources [1]. In comparison to other fuels, hydrogen displays one of the highest energy density per unit weight, making it a promising source for new energy matrices, such as fuel cells or synthetic fuels production [2].

Currently, the global production of H₂ on a large scale is majorly based on thermochemical methods using non-renewable sources, particularly the steam reforming of natural gas, which accounts for over than 95 % of the production [3]. Due to the search for alternative routes for hydrogen production, hydrothermal processes, especially supercritical water gasification (ScWG), has gained attention recently. Under the supercritical state, water exhibits important changes in its physico-chemical properties such as lower dielectric constant and viscosity. The first results in a greater capacity for the solubilization of organic molecules and lower solubility for inorganic ones. The latter leads to reduced mass transfer resistance, a critical feature to achieve increased reaction rates and high

conversion using solid catalysts. Finally, the supercritical water gasification provides the possibility to use wet biomass, thereby avoiding high costs associated to the drying of the feedstock [4,5].

Biomasses have high potential as feedstock for hydrogen production due to their renewable nature. An extensive set of biomasses can be used as raw materials for supercritical water gasification, such as glucose [6], lignin and cellulose [7], domestic sludge [8] and industrial waste or byproducts [9,10]. Glycerol, the primary byproduct of biodiesel industry, is an example of a molecule that has raised great concern due to its growing undesired production. Approximately 10 m³ of glycerol are produced for every 90 m³ of biodiesel [11]. It is estimated that, in 2018, more than 40 billion liters of biodiesel were produced across the world. [12]. Since then, glycerol has been widely tested under different conditions as an renewable alternative source to produce H₂ via steam reforming [13] or ScWG [14].

Although these technologies are at different stages of development, several advantages and disadvantages can be listed in a direct comparison between steam reforming (SR) and ScWG. The first process can be conducted at atmospheric pressure. The later requires a residence time typically shorter and its more suitable to complex organic matrices [15]. From an energetic point of view, considering glycerol as the feedstock, similar ranges of temperature are used in the ScWG [16] and SR [17], resulting in high energy consumption and, therefore, elevated material and operating costs [18]. Additional energy is required for the pressurization of the ScW system. However, it allows the processing of biomass mass/volume ratios significantly higher than those observed for SR. In terms of H₂ yield and selectivity, both techniques show comparable outcomes [11], however, it is necessary to further consider factors, such as the need for catalysts and by-products formation, which are inherent of each process and impact on their efficiencies [19].

The use of catalysts to enhance the gasification process, with the purpose of reducing the energy expenditure and/or achieving a higher selectivity to the products of interest, usually H₂ or syngas (CO + H₂), has been widely evaluated. The active phase of the catalysts is typically comprised of alkali metals [20], transition metals [21], noble metals [22,23] activated carbon among others [24]. The use of Platinum group metals (PGMs) such as platinum (Pt), palladium (Pd) and rhodium (Rh) as catalysts have shown promising results in intensifying hydrogen production processes, however, their high cost

make their application unfeasible [25]. Among several metals under investigation, Nickel-based catalysts have stood out due to their lower cost and comparable activity to noble metal catalysts [19].

The role of the catalytic support in the preparation of nickel-based catalysts such as carbon nanotubes [26], ZrO₂ [27], TiO₂ [28] and, predominantly, Al₂O₃ [29] were extensively investigated. The catalytic structure is of great importance, and the support plays a fundamental role in the active phase dispersion as well as the activity of a catalyst [18]. Although simpler to obtain, the application of powdered catalysts in fixed bed reactor is limited due to intrinsic disadvantages such as difficulty to operate in high space velocities, risks of catalyst loss and/or system clogging [30]. In such cases, structured catalysts are suggested to overcome these drawbacks. This class of catalysts exhibit crucial advantages to the process such as greater surface-to-volume contact ratio, low-pressure drop and improved heat and mass transfer properties [31,32].

Under specific conditions, to improve the performance, the deposition of a layer of catalyst support in a rigid skeletal structure guarantee a high surface area and, in some cases, may increase the mechanical stability [33,34]. However, to ensure that the coating is compatible to the target reaction and the catalyst support size is adequate to avoid pore clogging, the synthesis process becomes more laborious [35,36]. Finally, although the presence of these catalyst support layers may improve some processes, special reaction conditions, such as those found in ScWG, can eliminate their necessity due to lower mass transfer resistance and high reaction rates.

The automotive converter is an example of a consolidated commercial structured catalyst. For this, platinum group metals are impregnated in a layer of support, usually composed of γ -Al₂O₃ and other oxides of Ce, Zr, La, Ni and Fe, that is later washcoated into the skeletal honeycomb structure made of cordierite (2 MgO·2 Al₂O₃·5 SiO₂) [37,38]. Automotive converter catalysts, which are subject to loss of efficiency due to thermal or chemical deactivation during their useful life, have a high added commercial value. Therefore, several works have investigated methodologies to recover the precious metals from spent catalysts [34, 35]. However, it is important to note that not only the active phase but also the support and the skeletal structure play a crucial role in the activity of a catalyst. Thus, the target reaction as well as the operational conditions must be considered when evaluating consolidated catalysts in technological areas that are distinct from their initial purpose.

In this sense, the current study aimed to investigate the use of a nickel-based catalyst to enhance the hydrogen production and C-products selectivity of the glycerol supercritical water gasification process. The catalyst was synthesized via a simple and fast impregnation method of the active phase on a crude honeycomb-shaped cordierite ceramic structure. Other two commercial automotive catalysts were also evaluated and compared with the synthesized catalyst. For that purpose, all catalysts were characterized, and their efficiency and stability were evaluated. Furthermore, the chemical equilibrium was calculated by Gibbs minimization method to cross-check the experimental results achieved.

Material and methods

Catalyst preparation and characterization

The supercritical water gasification tests were performed to evaluate three honeycomb-shaped catalysts, that is, two commercial automotive catalysts and one Ni-based catalyst supported in a skeletal cordierite structure. The commercial automotive catalysts, which are extensively used in the market of popular cars in Brazil, were purchased from two different brands, MASTRA and SCAPEX and were labeled, respectively, AC₁ and AC₂, as shown in **Figure 1 (A)** and **(B)**. Before the use, both commercial automotive catalysts, AC₁ and AC₂, were sectioned into several smaller cylindrical structures (25 mm of length x 11 mm o.d.) compatible with the reactor internal diameter.

For the catalytic synthesis, a raw cordierite monolith (further referred as CRD) was used as catalytic support. The CRD (MACEA Co. Ltd.; 119 mm x 93 mm o.d.; 100 cells per square centimeters) was also sectioned into cylindrical structures, as shown in **Figure 1 (C)**, and then washed with an acetone solution and dried overnight at 110 °C. The Ni-based catalyst, showed in **Figure 1 (D)**, was prepared by wet impregnation method. For this purpose, the cylindrical-sectioned CRD was submerged in an aqueous solution of Ni(NO₃)₂·3H₂O (Sigma-Aldrich). To favor the homogeneous dispersion of the active phase, the solution was kept under constant stirring (70 RPM) and temperature of 60 °C for 2 hours. The impregnation process was planned to achieve a nominal Nickel content of 7 wt.%. After impregnation, the catalytic precursor was dried overnight at 110°C in an oven, and subsequently calcinated at 600 °C for 3 hours in a furnace under oxidizing atmosphere to obtain the Ni-CRD catalyst.

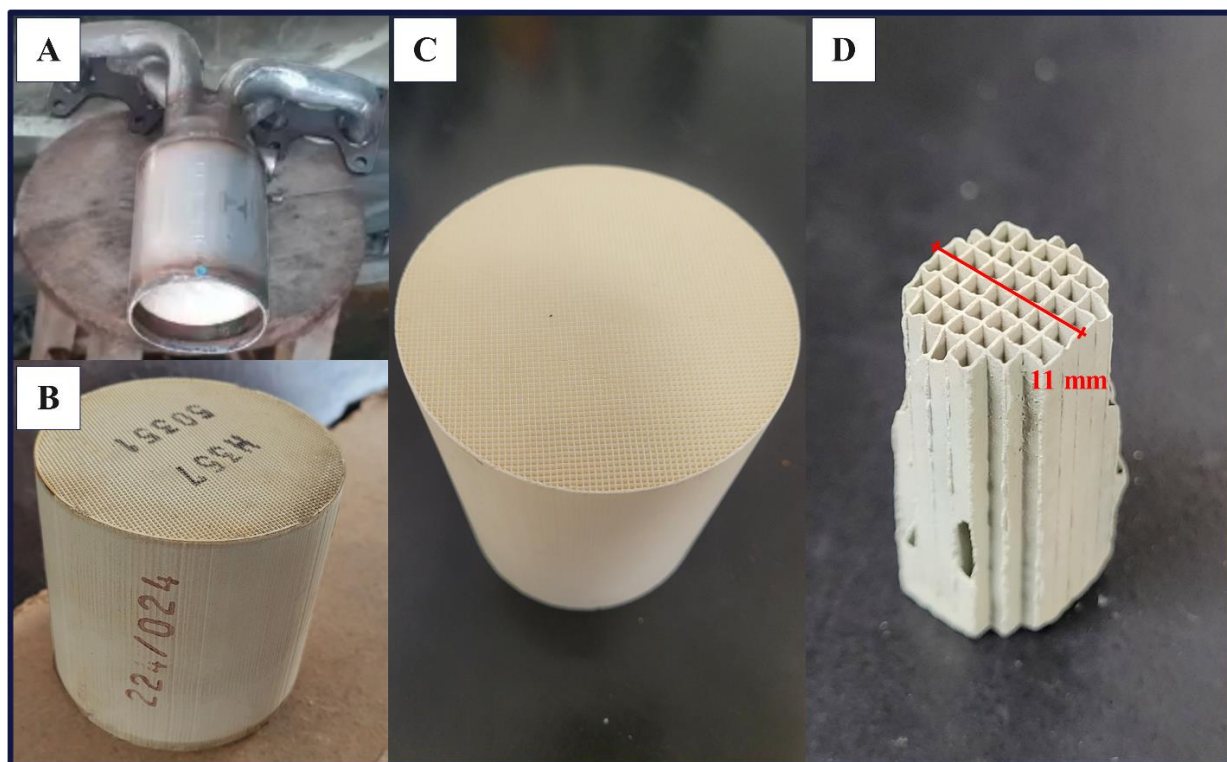


Figure 1. (A) MASTRA commercial automotive catalyst; (B) SCAPEX commercial automotive catalyst; (C) Raw cordierite honeycomb structure; and (D) Synthesized Ni-based catalyst.

The catalysts morphology was analyzed by scanning electron microscope (SEM, JEOL-6610) equipped with energy dispersive spectrometer (EDS, Thermo Scientific NSS Spectral Imaging). X-ray diffraction (XRD, Shimadzu DRX-6000) analysis were performed using a Cu anode operating at 40 kV, 2θ range from 10 to 80° and scanning speed of $2^\circ/\text{min}$. Textural properties and porosity of catalysts were performed by N_2 adsorption/desorption isotherms analysis at -196°C (Micromeritics ASAP-2020). The oxide composition of the catalysts was detailed by X-ray fluorescence analysis (XRF, Rigaku ZSX Primus IV) using Rh tube as radiation source. To identify the PGMs content in the active phase, the automotive catalysts (AC_1 and AC_2) were also submitted to electron probe microanalysis (EPMA) with wavelength dispersion spectrometry (WDS) with WDS detectors TAP, PETL and LIFH crystals (JEOL JXA-8230). Finally, to evaluate the possibility of deactivation due to carbon deposition, the spent catalysts were characterized by thermogravimetric analysis (TGA, Shimadzu DTG 60/60H) under synthetic air flow from room temperature until 1000°C (heating rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$).

2.1 Experimental apparatus and procedure

To evaluate the catalysts performance, the experimental tests were carried out in a homemade continuous flow reactor system as depicted in **Figure 2**, previously described in details by Ribeiro et al [41].

Initially, to determine the optimal conditions of temperature and glycerol concentration, the reaction tests were conducted in the absence of catalysts at constant pressure of 25 MPa and feed flow rate of 10 mL min^{-1} . For this, different temperatures and glycerol concentrations in the feedstock solution were evaluated, ranging from 400 – 700 °C and 10 to 34 wt.% (glycerol:water molar ratio from 1:46 to 1:10), respectively. Then, at the optimized conditions, the catalytic tests were conducted at constant W/F_{A0} ratio of $8.0 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol}^{-1}$.

The gaseous products flow rates were determined by a soap film bubble meter and analyzed on a PerkinElmer gas chromatograph (model Clarus 580) equipped with a methanizer and both TCD and FID detectors. The liquid products flow rate was measured using an analytical balance and the total carbon was analyzed by TOC analyzer (Shimadzu TOC-L).

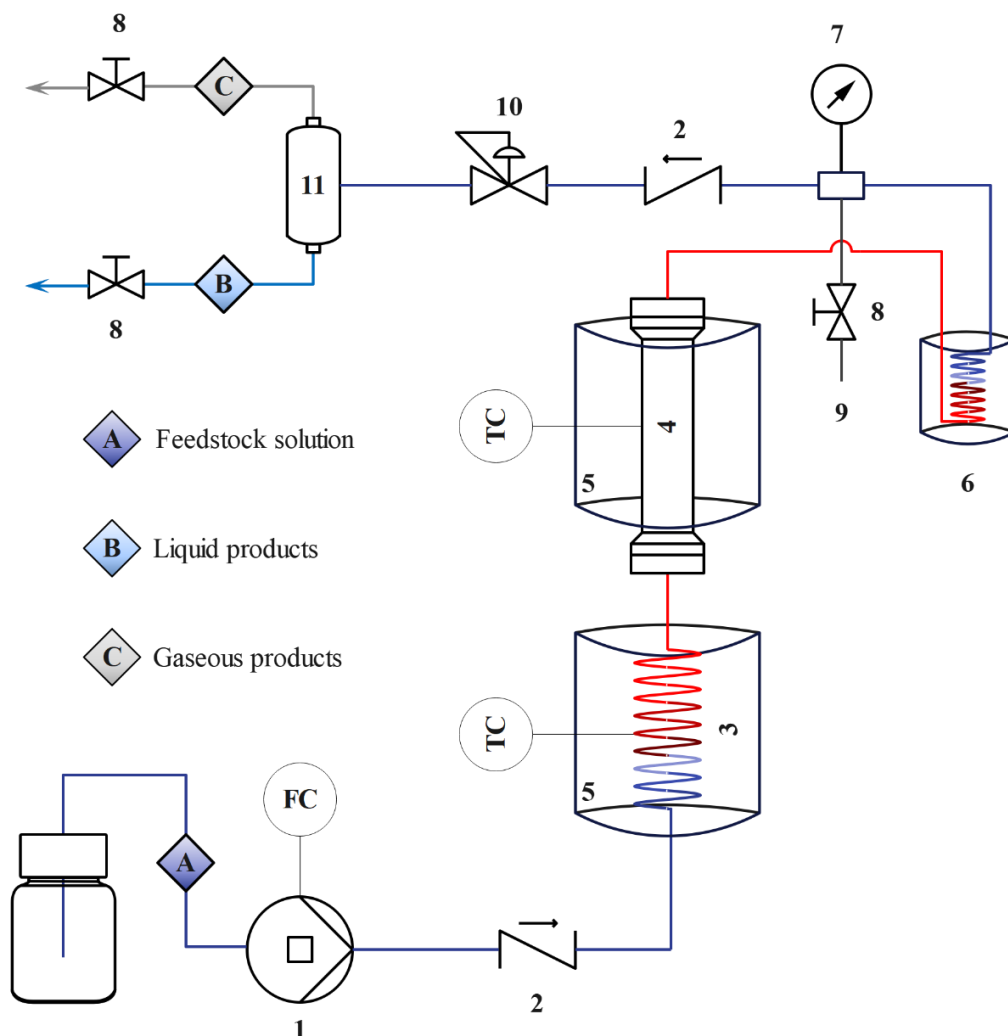


Figure 2. Schematic representation of the supercritical water oxidation/gasification system: (1) high-pressure isocratic pump; (2) ball check-valve; (3) helical pre-heater; (4) tubular reactor; (5) split furnace equipped with ceramic resistances; (6) condenser; (7) pressure indicator; (8) needle valve; (9) safety relief; (10) back-pressure regulator and (11) phase separator.

The carbon gasification efficiency (CGE), the selectivity (S_i), the products yield of hydrogen and C - containing products (Y_i), the catalyst deactivation (D_{cat}) and the total gas yield (TGY) were used to evaluate the catalytic activity. These parameters were defined as showed in Equations (1), (2), (3), (4) and (5) respectively:

$$CGE(\%) = \frac{F_{C\ in} - F_{C\ out}}{F_{C\ in}} \times 100 \quad (1)$$

Where the inlet ($F_{C\ in}$) and outlet ($F_{C\ out}$) molar flow rates of carbon were determined by TOC analysis of the liquid phase.

$$S_i(\%) = \frac{F_{i\ out}}{\sum_i F_{i\ out}} \times 100 \quad (2)$$

Where $F_{i\ out}$ is the molar flow rate of the gaseous product of interest i and $\sum_i F_{i\ out}$ is the sum of the flow rate of all gaseous products.

$$Y_i = \frac{F_i^{out}}{F_{gly}} \quad (3)$$

Where F_i^{out} is the molar flow rate of the gaseous products of interest and F_{gly} is the molar feed flow rate of glycerol.

$$D_{cat} = \frac{CGE^{30min} - CGE^{300min}}{CGE^{30min}} \times 100 \quad (4)$$

Where CGE^{300min} is the carbon gasification efficiency after 300 min and CGE^{30min} is the carbon conversion after 30min of reaction.

$$TGY = \frac{F_{out}^{gas}}{F_{kg\ gly}} \quad (5)$$

Where F_{out}^{gas} is the total volumetric flow rate of products and $F_{kg\ gly}$ is the mass feed flow rate of glycerol.

2.2 Thermodynamic equilibrium calculation

The calculation of the reactional system equilibrium composition, for the selected experimental conditions, has been performed with the aid of Aspen Plus™ software (V12.1). The chemical equilibrium was calculated by Gibbs minimization method with non-stoichiometric approach using the R-Gibbs operation unit. The non-stoichiometric approach does not require the set of possible reactions,

just the set of reactants and possible products. The detailed list of the possible species considered during de simulation of the ScWG of glycerol is reported in **Table S1** of supplementary materials section. All physico-chemical properties required were obtained from the Aspen Plus database. The thermodynamic method chosen for the fugacity calculations was the Peng-Robinson equation of state with Boston-Mathias modifications (PR-BM), and standard mixing rules.

Results and discussion

Catalysts characterization

The main textural properties of the catalysts, obtained from the analysis of N₂ adsorption/desorption isotherms, are summarized in **Table 1**.

Table 1. Textural properties of catalysts.

	C_{BET} value	Surface Area (m ² /g)	Pore Volume (cm ³ /g)	Average Pore Diameter (nm)
CRD	0.80	36.13	0.042	5.65
Ni/CRD	1.89	14.17	0.040	6.22
AC ₁	21.50	57.97	0.24	9.90
AC ₂	31.74	32.72	0.15	9.29

The N₂ adsorption-desorption isotherms obtained for CRD support and Ni/CRD, as shown in **Figure 3 (A)** and **(B)**, were classified as type III according to IUPAC [42]. Type III isotherms are displayed by non-porous or macroporous materials, according to the C_{BET} parameter from Brunauer-Emmett-Teller (BET) equation. The C_{BET} value is related to the monolayer adsorption energy and gives a useful indication on the isotherms format. When its value is lower than 2, the inflection point is not visible, and the BET method is not completely suitable for the surface area measurement. On the other hand, due to the presence of hysteresis, the isotherms relative to the AC₁ and AC₂ catalysts were classified as type IV-A, characteristic of mesoporous materials with indication of the presence of cylindrical pores. The H3 type hysteresis indicates non-rigid aggregates of plaque-like particulates. Although barely visible, it is possible to identify a mild inflection point relative to the monolayer adsorption (C value of 21.50 and 31.74, respectively) and, therefore, the superficial area values could be precisely determined by the BET method. A greater superficial area was observed for the AC₁ and

AC₂ catalysts in comparison to the crude CRD and synthesized Ni/CRD catalyst. The result is justified by the presence of additives such CeO₂, ZrO₂, and BaO, that are washcoated as a thin layers into the monolith skeletal structure of commercial automotive catalysts to increase the surface area and improve the conversion of combustion exhaust gases [43].

The pore size distribution, showed in **Figure 3 (C) and (D)**, was calculated by the Barrett, Joyner and Halenda (BJH) method. An average pore width of 5 nm was observed for the raw CRD and Ni/CRD catalyst. On the other hand, for the commercial automotive catalysts AC₁ and AC₂, a larger variety of pore widths, mostly around 9 nm, was observed. Although the AC₁ and AC₂ catalysts average pore diameter values were of same magnitude, the pore volumes were significantly different, following a similar trend observed for their respective surface area values. The two commercial catalysts are of different models and different brands, which may justify such differences in the structural properties.

Overall, the results suggest that the differences on the surface properties of commercial catalysts compared to crude CRD support and Ni-catalyst, may result from the additional layer observed by microscopy scanning analysis (see **Figure 4**), present only on the surface of the commercial automotive catalysts.

The x-ray diffractograms, showed in **Figure S1** of the supplementary material, revealed similar crystalline patterns for all four evaluated catalysts, indicating, in accordance to previously reported studies [44], cordierite (COD 96-900-5803) to be the major component of the honeycomb monoliths. Given the low concentration, the identification of peaks related to the metallic oxides in the active phase of automobile catalysts (AC₁ and AC₂) was not possible. Even the Ni-based catalyst (Ni/CRD) showed only peaks related to the cordierite structure.

The SEM images of Ni/CRD catalyst and commercial AC₂ catalyst are presented in **Figure 4 (A) and (C)**. The macrostructural aspect is the main difference between the materials, which can be observed in the amplified images of the Ni/CRD and AC₂ catalyst monoliths showed in **Figure 4 (B) and (D)**, respectively. The difference in the skeletal structure of the AC₂ catalyst, in comparison to the Ni/CRD catalyst, could be the result of the addition of a washcoated layer of oxides into the surface of

the ceramic cordierite structure of the commercial automotive catalysts, as previously evidenced by Demarco et al [45], a process that was not performed in the synthesized Ni-based catalyst.

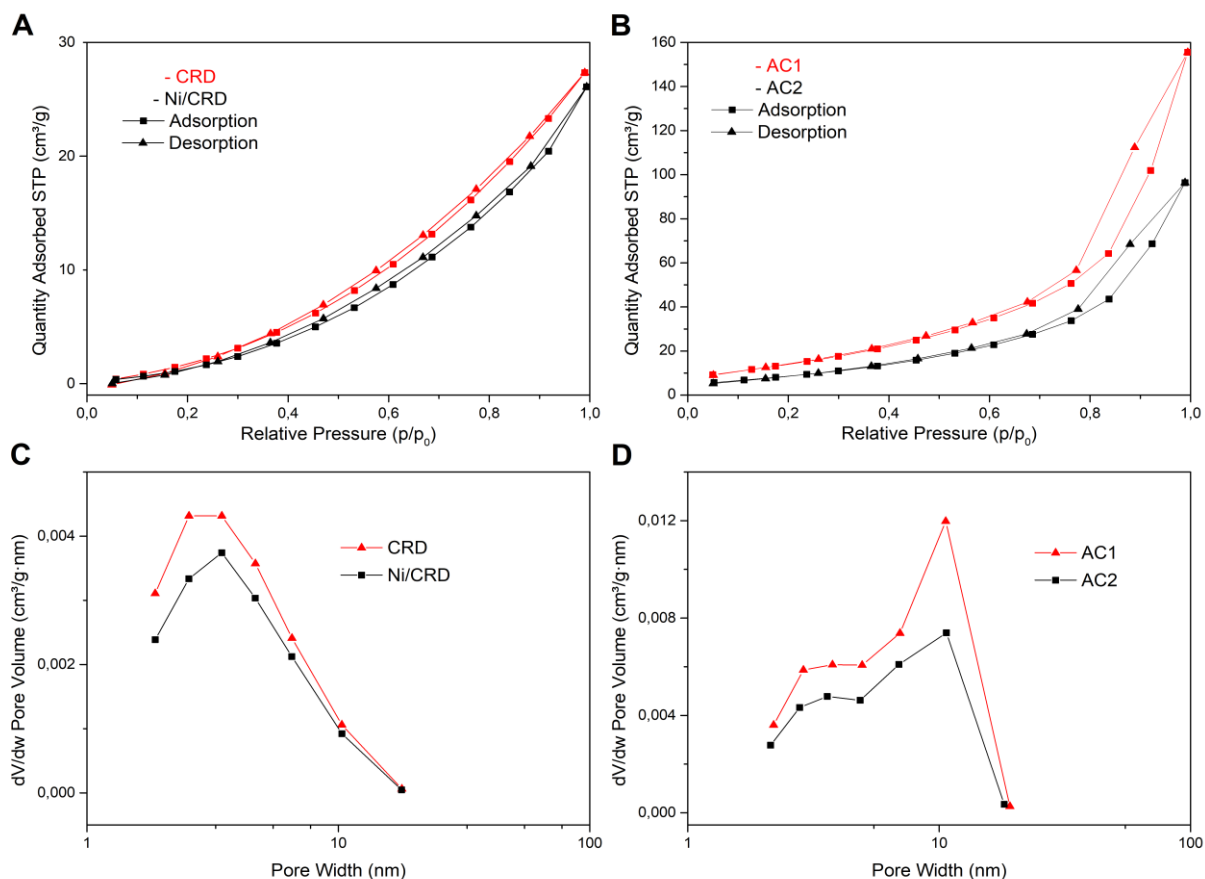


Figure 3. N₂ adsorption-desorption isotherms of (A) CRD and Ni/CRD, and (B) AC₁ and AC₂ catalysts. BJH pore size distribution of (C) CRD and Ni/CRD, and (D) AC₁ and AC₂ catalysts.

The additional support layer in the AC₂ catalyst leads to an increase in the cordierite wall width, highlighted in **Figure 4 (D)**, and, consequently, to a restriction in the size of the monolith cells. Due to the similarities with the images obtained for the Ni/CRD and AC₂ catalysts, the micrographs related to the raw CRD and the AC₁ catalyst were reported in **Figure S2** of the supplementary material. Since no oxides were washcoated to the cordierite monolith before the synthesis of the Ni/CRD catalyst, the active phase was dispersed onto the raw surface of the cordierite skeleton, not significantly altering the macrostructural characteristics of the CRD support, as shown by SEM analysis.

The presence of nickel species on the surface walls of the cordierite was confirmed by energy dispersive spectroscopy analysis (EDS). Elements such as Mg, Al, Si and O, which are major

components of the cordierite structure, were also identified in the EDS spectrum presented in **Figure S3** of the supplementary material. To confirm the elements identified by EDS, the quantitative composition of the main oxides present in the catalysts were determined by x-ray fluorescence, as shown in **Table 2**. The raw cordierite is majorly composed of Al, Si and Mg oxides, representing 98,1 % of its chemical composition. The same element distribution was observed for the Ni/CRD catalyst, whose main difference is the presence of 8.2 % of nickel oxide (NiO), which corresponds to 6.4 % of metallic nickel, indicating the efficiency of the impregnation step during the synthesis process.

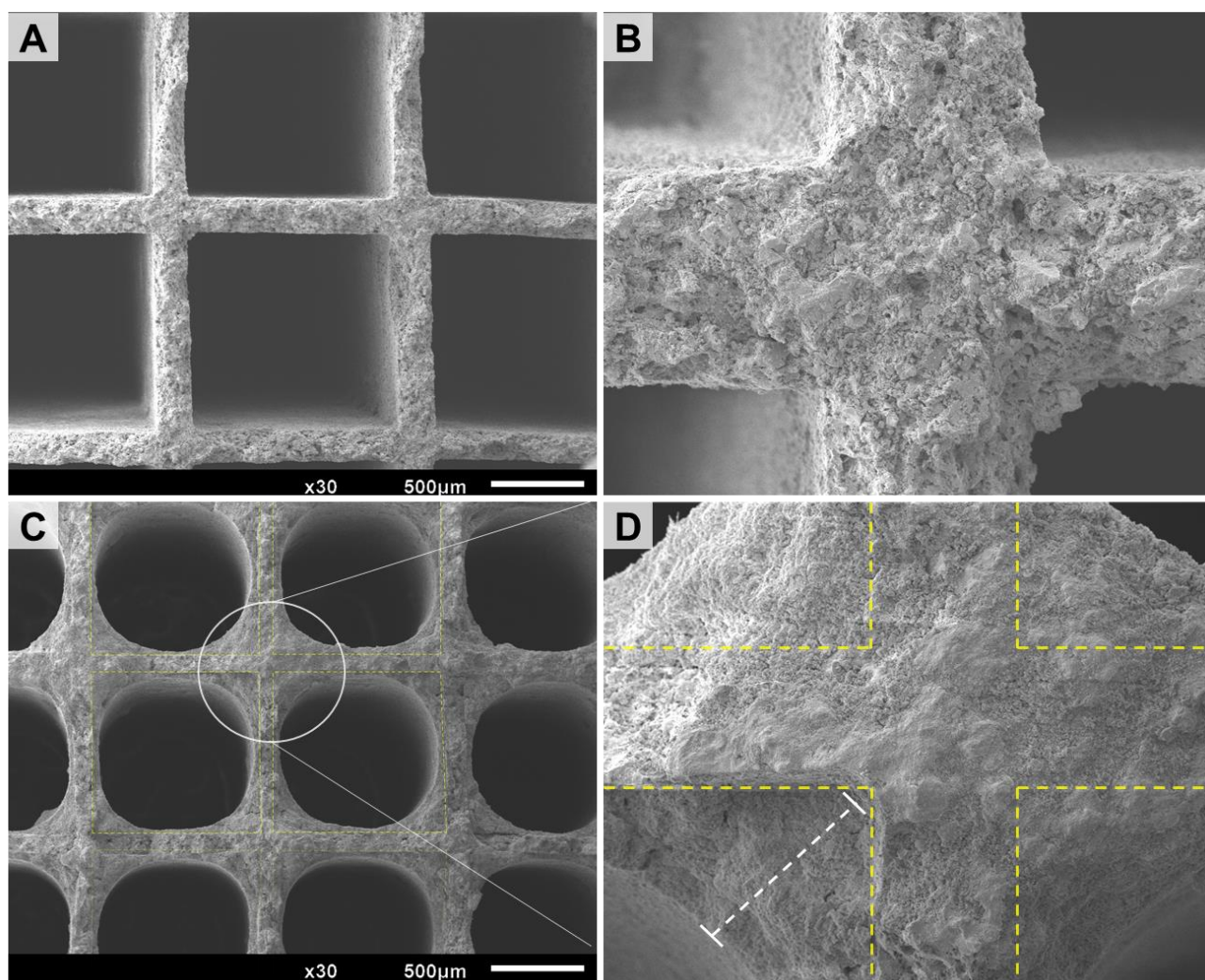


Figure 4. SEM images of (A) Ni/CRD catalyst and (B) magnification of 200 X; (C) AC₂ catalyst and (D) magnification of 200x.

Moreover, the results obtained for the AC₁ and AC₂ catalysts showed the presence of other oxides, such as ZrO₂, CeO₂, La₂O₃ and Nd₂O₃, evidencing the addition of the washcoated layer on the

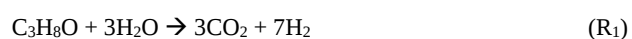
cordierite surface. On the other hand, the wavelength dispersion spectrometry analysis was not able to identify the presence of platinum groups metals in the commercial automotive catalysts. The concentration of PGMs in commercial automotive catalysts is usually extremely low, with maximum concentrations around 0.1% by mass, which makes quantification very difficult [38,46]. The detailed EPMA-WDS spectra of AC₁ and AC₂ catalysts can be found, respectively, in **Figure S4** and **S5** of the **Supplementary Materials**.

Table 2. Catalyst chemical composition (wt.%) determined by XRF analysis.

	CRD	Ni/CRD	AC ₁	AC ₂
SiO ₂	49.4	46.3	30.0	38.4
Al ₂ O ₃	35.8	32.9	47.6	42.3
MgO	12.9	11.1	7.5	9.5
TiO ₂	0.9	0.8	0.3	0.2
Fe ₂ O ₃	0.2	0.2	0.2	0.5
P ₂ O ₅	0.2	0.1	0	0
ZrO ₂	0	0	5.6	5.2
CeO ₂	0	0	3.4	2.2
La ₂ O ₃	0	0	0.8	0.7
Nd ₂ O ₃	0	0	0.6	0.2
BaO	0	0	0.5	0
NiO	0	8.2	0.4	0
LOI	0.5	0.1	2.3	0.8

Glycerol blank experiments

Initially, the influence of the selected operational parameters on the supercritical water gasification of glycerol was investigated in the absence of catalysts. For this, the experimental tests were conducted at different temperatures and glycerol mass concentrations. On the other hand, the feed flow rate (10 mL min⁻¹) and the pressure (25 MPa) were kept constant.



The overall glycerol gasification reaction is shown by Equation R₁. Based on the stoichiometry, the maximum theoretical yields of H₂ and CO₂ produced by the gasification reaction are, respectively, 7 and 3 mol/mol. The carbon gasification efficiency (CGE) results, defined by Equation 1, are shown in **Figure 5 (A)**. As expected, elevated temperatures favor glycerol gasification. On the other hand, lower glycerol mass concentrations in the feed solution led to higher gasification efficiencies. According to Equation R₁, in addition to glycerol, water is also a reactant. Thus, in a scenario of carbon excess and water scarcity, i.e., 34 wt.% of glycerol, the tendency is an incomplete conversion of glycerol into carbon based gaseous products. The H₂ yield results, calculated by Equation 3, are shown in **Figure 5 (B)**. Comparable to the CGE (%) results, higher H₂ yields were achieved at the highest temperature and the lowest evaluated glycerol concentration in the feed solution.

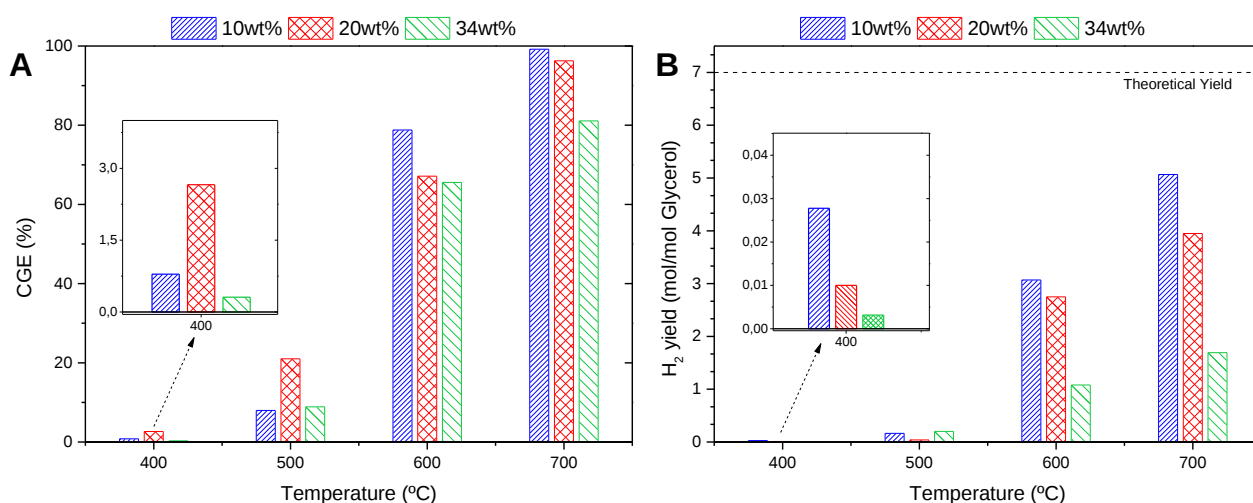


Figure 5. Supercritical water gasification of glycerol in the absence of catalyst results (A) Carbon Gasification Efficiency (%) and (B) H₂ yield.

The highest yield of H₂ was achieved at a glycerol concentration of 10 wt.%, and, therefore, this condition was selected to carry on the subsequent catalytic experiments. Also, at higher concentrations of glycerol, namely 34 wt.%, the formation of a yellow-colored oily fraction was observed. At this point, it was observed a system instability that could result in plugging/clogging in the reactor, needle valves, pressure regulator and/or the catalytic bed itself was observed. The presence of a yellow-colored oily fraction in the liquid products of the supercritical water gasification of high-organic loaded feed solutions was previously discussed by literature published articles [18,47].

The influence of the temperature on the composition of the gaseous products is depicted in **Figure 6**. For all conditions of temperature, H₂ was observed as the major component of the gaseous

products with a molar fraction always superior to 50 %. It is important to highlight that, at temperatures conditions under 500 °C, the hydrogen to carbon monoxide molar ratio is close to the optimal value ($H_2/CO = 2$) for the Fischer-Tropsch reaction. This ratio is strongly shifted in favor of H_2 at higher temperatures, condition of great interest for chemical synthesis or electricity production by fuel cells [48,49].

Furthermore, it is noteworthy that the total gas yield is also greatly benefited by elevated temperatures, reaching, at 700 °C, the maximum value of 2.1 Nm³/kg of glycerol. However, the supercritical water reaction system used in the current work displays restrictions regarding the cooling step when long experimental tests are carried out above 600 °C, causing instability. Thus, the temperature of 600 °C was chosen to conduct the subsequent catalytic tests, aiming at a combination of improved H_2 selectivity, higher total gas yield and system stability for long reactional tests.

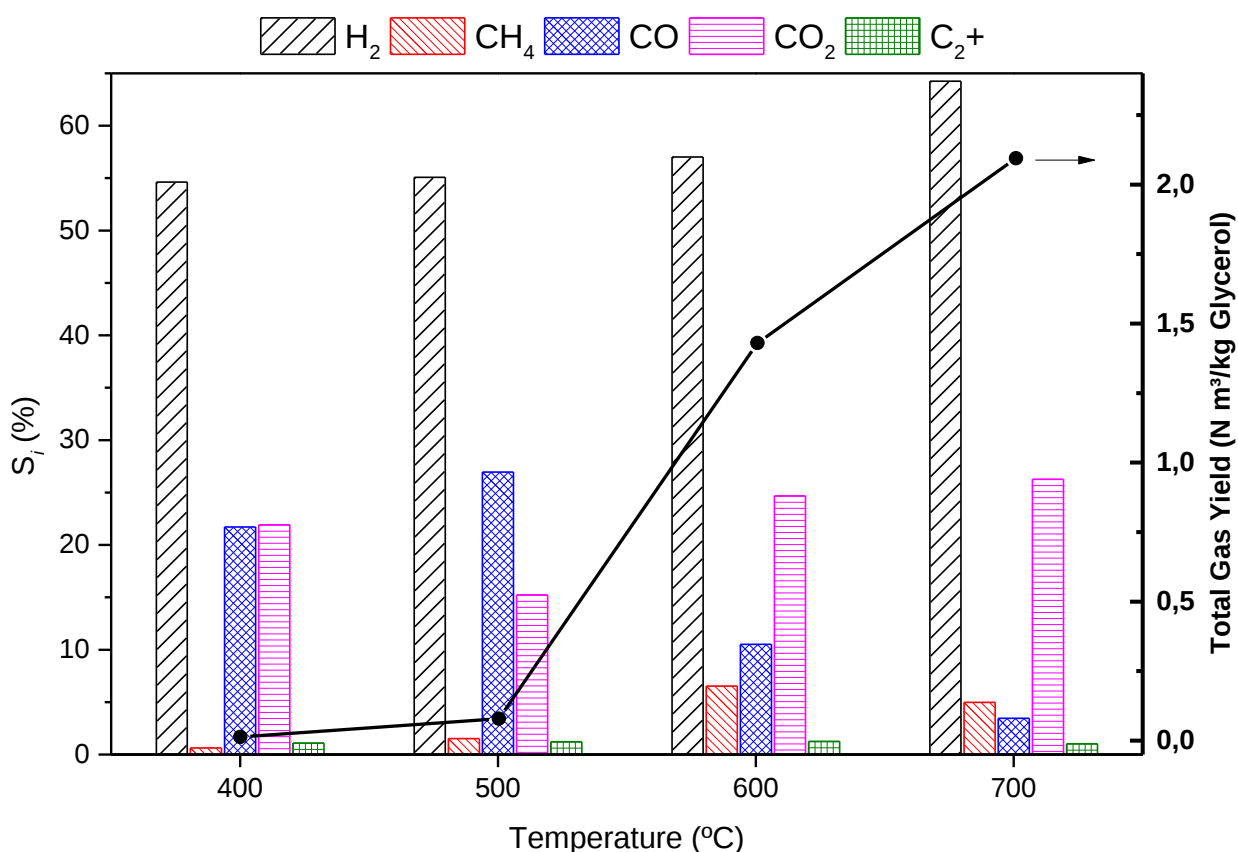


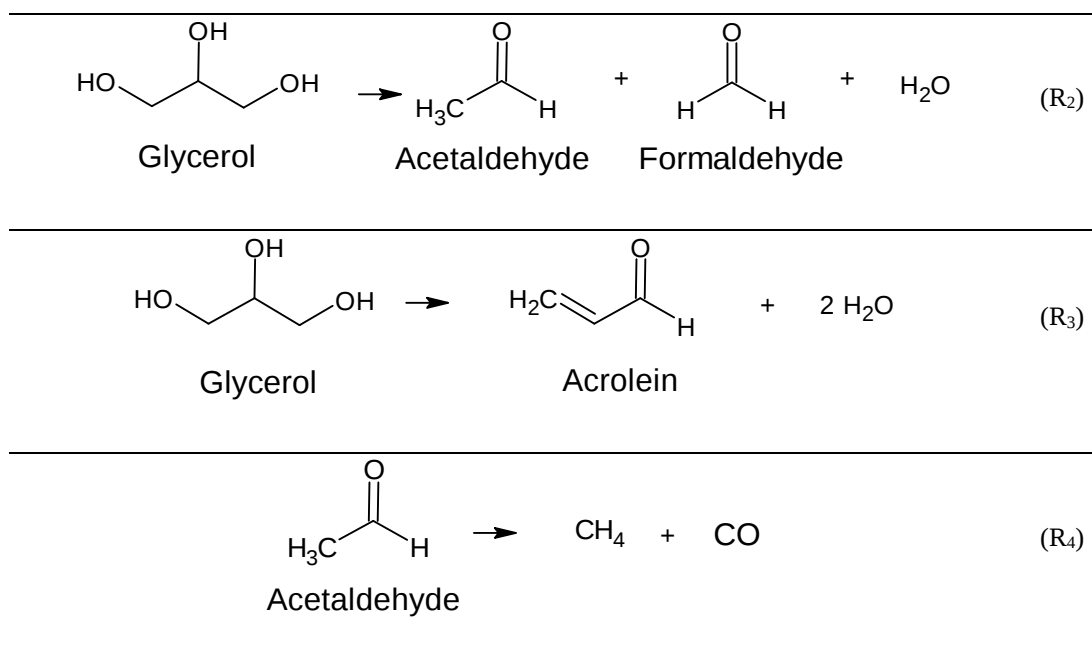
Figure 6. Molar fraction and total gas yield at different conditions of temperature; glycerol concentration of 10 wt.%, 25 MPa and feed flow rate of 10 mL min⁻¹.

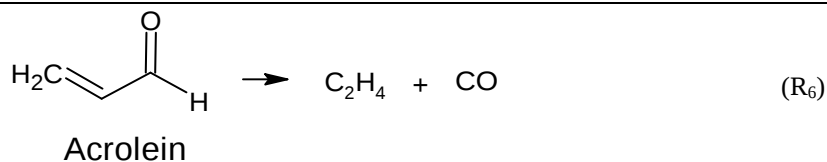
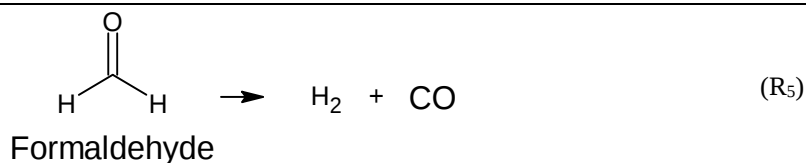
Mechanism and thermodynamic equilibrium insights

The mechanism of glycerol gasification under supercritical water conditions is not simple. To understand the degradation behavior, it is necessary to take in account that the glycerol solution is, at first, before entering the reactor, preheated from ambient temperature to 350 °C, and then, heated until the desired temperature. The first step can result in alternative reaction pathways of glycerol decomposition, different from the one depicted in Equation R₁, leading to the formation of various intermediates.

Gutiérrez Ortiz et al [50] described some alternative pathways for glycerol decomposition (R₂) and dehydration (R₃). Although alternative reaction pathways can occur and such intermediates may be formed, they are still susceptible to the conversion into smaller molecules such as H₂, CO, CO₂ and CH₄ (R₄ – R₅) under supercritical water conditions. The possibility of C₂H₄ production by (R₆) could be a precursor step to solid carbon formation via cracking reaction (R₇), which can clog the monolithic structure and decrease the catalytic efficiency. Additionally, the water gas-shift reaction (R₈) and the methane steam reforming (R₉) can also take place [51]. The possible reactions involved in the ScWG process are showed in **Table 3**.

Table 3. Possible alternative glycerol decomposition reaction pathways.





Ideally, the ScWG process is capable of fully converting biomasses into H_2 and CO_2 , as depicted in Equation R₁. However, the possibility of several alternative degradation glycerol pathways can result in the formation of multiple intermediary compounds or even by-products. The intermediary compounds, formed during the ScWG process, can remain in the liquid phase, or be gasified into the gaseous stream. Thus, the chemical characterization of the products is key to evaluate how close the process is to the equilibrium condition.

The thermodynamic analysis was performed on the Aspen Plus™ software (V12.1) and the equilibrium data was obtained using the Peng-Robinson equation-of-state with Boston-Mathias modifications (PR-BM). The formation of coke was considered in the thermodynamic analyses, and, in accordance with the results reported by Ortiz et al [52], its formation was not predicted under the simulated conditions. It was observed that only hydrogen, carbon monoxide, carbon dioxide and methane were predicted in thermodynamic analysis. The comparison between the theoretical (equilibrium) data and the experimental results is showed in **Figure 7**, represented, respectively, by the solid and the dashed lines. The equilibrium conversion of glycerol was always 100%, but different gaseous products compositions were obtained for each evaluated temperature condition.

At lower temperatures (400 and 500 °C), a high deviation between the simulated and the experimental composition data was observed, indicating that the process was far away from the thermodynamic equilibrium state, possibly due to an insufficient glycerol conversion (0.79 and 5.22 %, respectively). On the other hand, at higher temperatures (600 and 700 °C), a clear convergence between the simulated and experimental data was observed for both, composition, and glycerol conversion (76.7 and 99.1 %, respectively). As previously demonstrated by Guo et al [53], the overall glycerol ScWG constant rate increases with temperature, meaning that a lower reaction time is needed to achieve the equilibrium state.

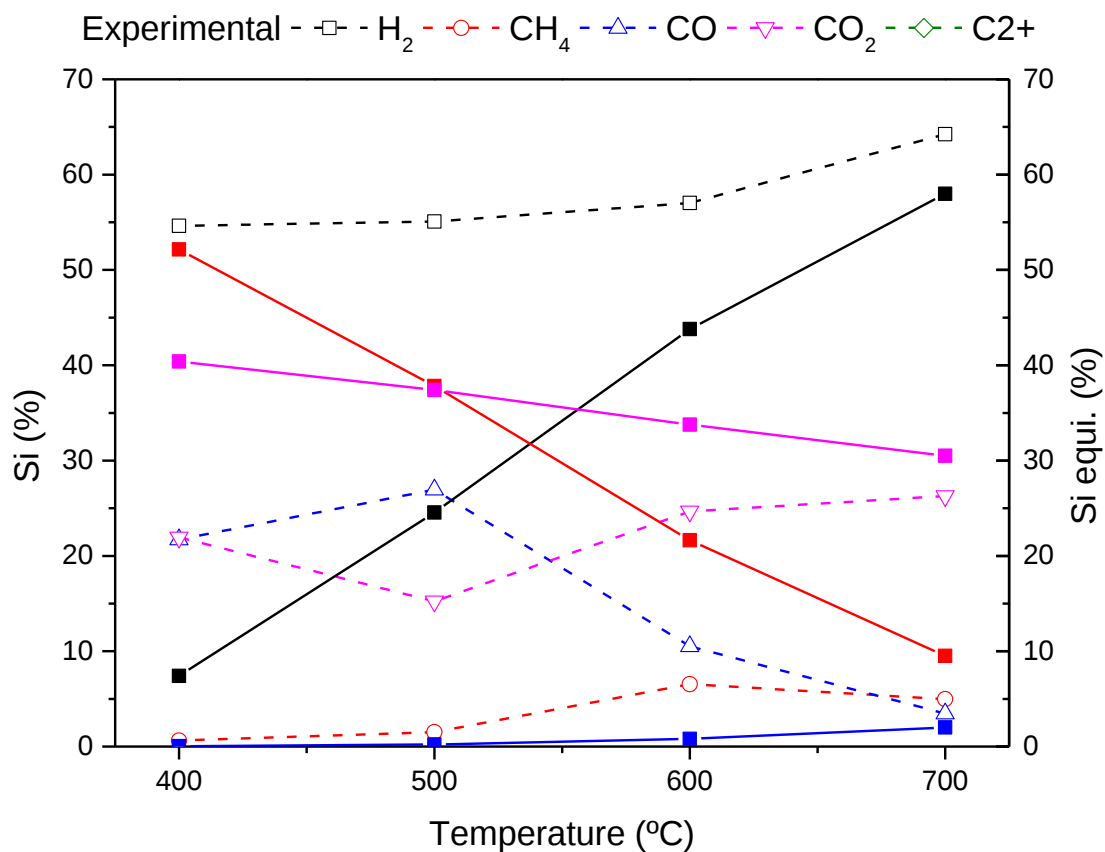


Figure 7. Effect of the temperature on the gas composition: comparison between theoretical and experimental results. Glycerol concentration of 10 wt.%, pressure of 25 MPa, and feed flow rate of 10 mL min⁻¹.

Catalytic tests

The catalytic tests were conducted at a temperature of 600 °C, glycerol feed concentration of 10 wt.%, and W/F_{A0} of $8,0 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. The data was collected after 30 min of system stabilization. **Figure 8 (A)** and **(B)** show, respectively, the carbon gasification efficiency (%) and hydrogen yield (mol/mol) results obtained from both the catalytic and blank tests. It was observed that the presence of the catalysts improved the carbon conversion. The best results for both the carbon gasification efficiency, 95 %, and H_2 yield, 4.2 mol/mol, were achieved using the Ni/CRD catalyst. The higher carbon gasification efficiency achieved by the Ni/CRD and AC_1 catalysts in comparison to their counterparts, respectively raw CRD and AC_2 , may be explained by the absence of nickel species in the latter ones, as showed by the WDS analysis. Also, although morphologically similar, differences in the chemical composition of the active phase of the commercial automotive catalysts, AC_1 and AC_2 , could have favored different reaction pathways, which directly influences the H_2 yield, as showed in **Figure 8 (B)**.

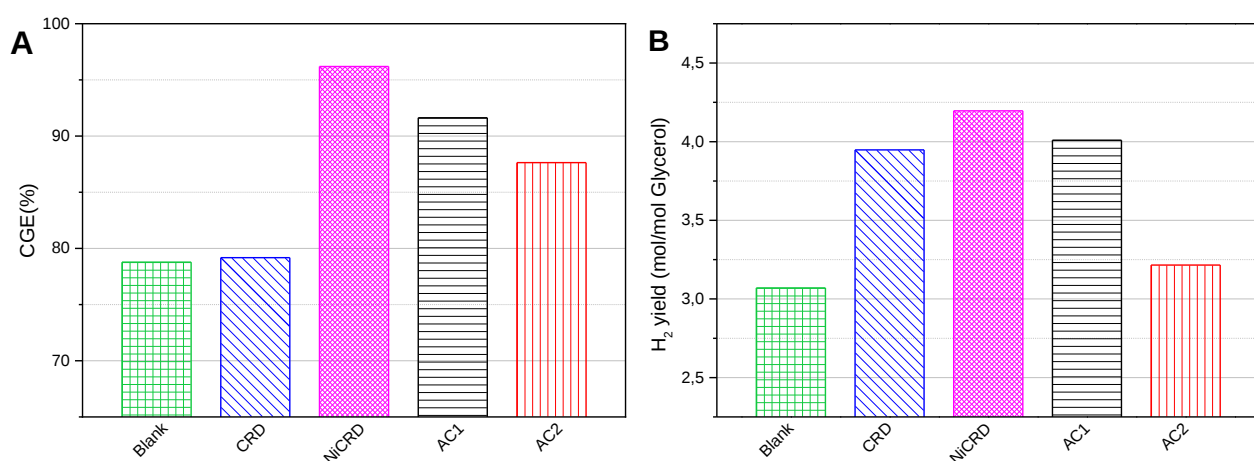


Figure 8. (A) Carbon Gasification Efficiency and (B) H_2 yield. Glycerol feed concentration of 10 wt.%, temperature of 600 °C, pressure of 25 MPa, feed flow rate of 10 mL min^{-1} and $W/F_{A0}=8.0 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol}^{-1}$.

The products and total gas yield (TGY) are presented in **Table 4**. A considerable increase in H_2 yield was observed in the presence of all catalysts. In comparison to the blank experiment, a substantial reduction on the CO yield, as well as a significant increase in the total gas yield, was observed for CRD, Ni/CRD and AC_1 catalysts. The presence of the catalysts could have increased the

rate of the water gas-shift reaction (Equation R₉), favoring the consumption of carbon monoxide and the formation of hydrogen and CO₂, such as evidenced by the results presented in **Table 4**. In relation to the AC₂ catalyst, although a higher carbon conversion was achieved in comparison to the blank experiment, the total gas yield was not favored, which may indicate the formation of solid carbonaceous compounds that remained inside the tubular reactor.

Table 4. Product and total gas yield (TGY) of catalytic and non-catalytic tests. Glycerol feed concentration of 10 wt.%, temperature of 600 °C, pressure of 25 MPa, feed flow rate of 10 mL min⁻¹ and W/F_{A0}=8.0 g_{cat} h mol⁻¹.

	Product yield (mol/mol)					TGY (Nm ³ /kg)
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ +	
Blank	3.07	0.57	1.33	0.35	0.07	1.43
CRD	3.95	0.41	1.81	0.37	0.07	1.75
Ni/CRD	4.20	0.30	1.70	0.59	0.01	1.81
AC ₁	4.01	0.22	2.00	0.43	0.08	1.79
AC ₂	3.22	0.44	1.21	0.39	0.09	1.42

Long duration catalytic tests

Under the same operational conditions, that is, glycerol feed concentration of 10 wt.%, temperature of 600 °C, pressure of 25 MPa, feed flow rate of 10 mL min⁻¹ and W/F_{A0}=8.0 g_{cat} h mol⁻¹, experiments with an extended reaction time of 300 min were conducted to evaluate the stability and consequently the deactivation of the catalysts. The obtained results in terms of carbon gasification efficiency, hydrogen and total gas yields are showed in **Figure 9**.

In terms of carbon gasification efficiency, the best performance was observed for the Ni/CRD catalyst with an average X_{carb} value of 91 %. Similarly, although the raw CRD showed lower results at the beginning, an increase in the carbon gasification efficiency was observed after the first hour and a relative stability was maintained during the 300 min with an average X_{carb} value of 82 %. On the other

hand, despite showing high carbon gasification efficiency at the beginning of the tests, both commercial automotive catalysts AC₁ and AC₂ quickly deactivated from the first hour onwards.

In order of deactivation, the AC₁ > AC₂ > Ni/CRD > CRD catalysts showed, respectively, D_{cat} values of 45.6, 28.1, 10.6 and 0.7%, calculated according to Equation 4. The synthesized Ni-based catalyst displayed the highest stability, which can be mostly attributed to the cordierite structure (CRD).

The H₂ and total gas yields followed the same trend observed for the X_{carb} results. The highest yields were achieved using the Ni/CRD catalyst, reaching a peak of 5.38 mol/mol at 120 min, the closest result to the theoretical maximum of 7 mol/mol. On the other hand, the commercial AC₁ and AC₂ catalysts showed a substantial decrease in H₂ yield.

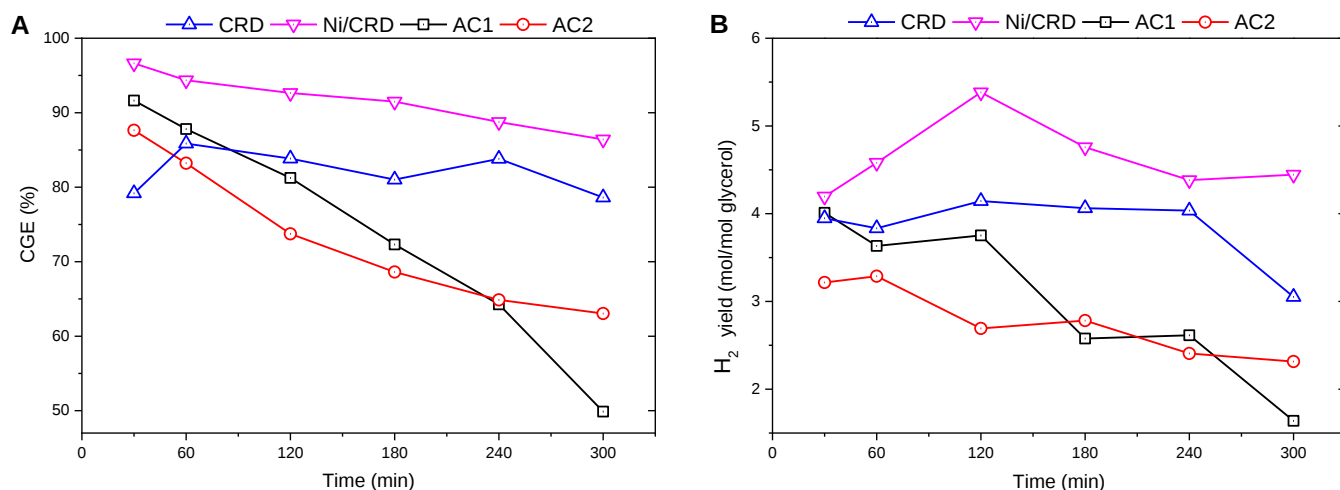


Figure 9. (A) Carbon gasification efficiency, (B) Hydrogen yield. Glycerol feed concentration of 10 wt.%, temperature of 600 °C, pressure of 25 MPa, feed flow rate of 10 mL min⁻¹ and $W/F_{A0}=8.0 \text{ g}_{cat} \text{ h mol}^{-1}$.

The stability results obtained using the automotive catalysts, AC₁ and AC₂, indicates that the composition of the oxides present in the monolith structure directly influences the chemical reaction pathways, leading to the production of intermediates that can deactivate the active sites. The possibility of solid carbon deposition over the surface of the spent catalysts was assessed by TG/DTA analysis.

Figure 10 shows the TG/DTA results for all catalysts after long-term tests. A higher weight loss of the

AC₁ and AC₂ catalysts in comparison to the Ni/CRD and raw CRD was observed. The raw CRD and the Ni/CRD catalyst showed, respectively, a weight loss of 1.4% and 1.1 %. The main degradation zone was observed between 520 and 600 °C, a temperature range that can be attributed to the thermal degradation of amorphous carbon [54,55]. The AC₁ catalyst showed a higher weight loss of 6.9 %, while AC₂ catalyst lost approximately 2.4 %.

A relationship between the deactivation of the evaluated catalysts and the deposition of solid carbon during the reaction process was confirmed by the TG/DTA results. The greater the weight loss observed in the TG analysis, the greater the deactivation values. Other possible catalytic deactivation processes, such as sintering and poisoning, were not evaluated.

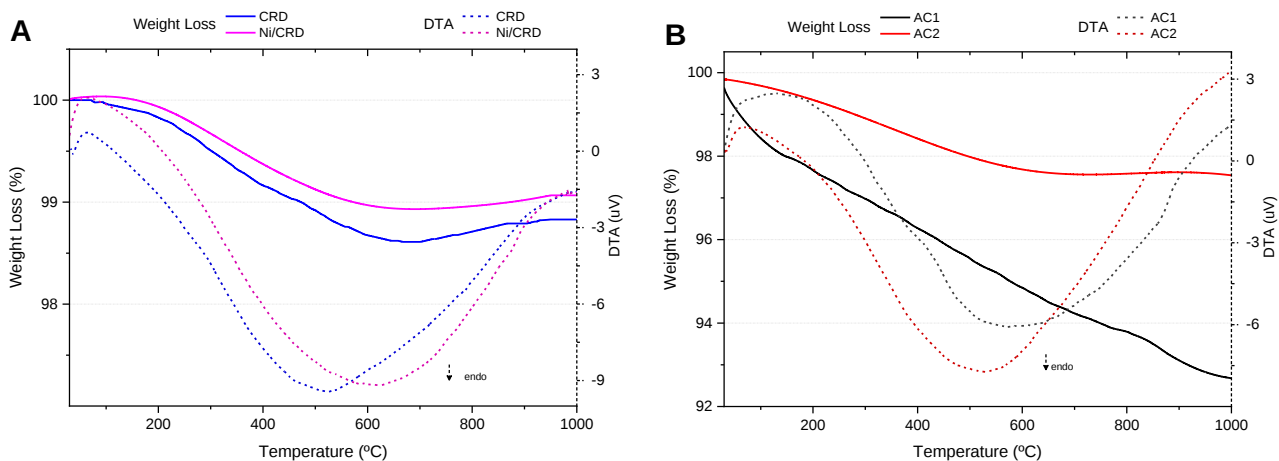


Figure 10. TG/DTA results of spent catalysts after 300 min experiments: (A) CRD and Ni/CRD; (B) AC₁ and AC₂.

For all evaluated catalyst, among the carbon-based gaseous products, CO₂ was the most abundant compound. At lower concentrations, the presence of CH₄, CO, C₂H₄ and C₂H₆ was also observed, as shown in **Figure 11**. Generally, the production of CO₂, CH₄ and C₂H₆ decreases over time, while the formation of CO and C₂H₄ increases. Although on a small scale, the relation between carbon dioxide and monoxide can be attributed to reverse water gas shift (RWGS) reaction (R₁₂).



The analysis of the carbon-based gaseous products allows the assessment of the catalyst selectivity. It was observed that, using the Ni/CRD catalyst, the supercritical water gasification process produces more methane (C1) and less ethene and ethane (C2). This can be attributed to the ability of Ni-based catalysts to break C-C bonds, especially at higher temperatures [56,57]. On the other hand, the commercial automotive catalysts led to a slight increase in the production of C₂H₄ over time, a compound that can act as a precursor to the formation of coke (Equation R₇), corroborating to the results obtained by thermogravimetric analysis.

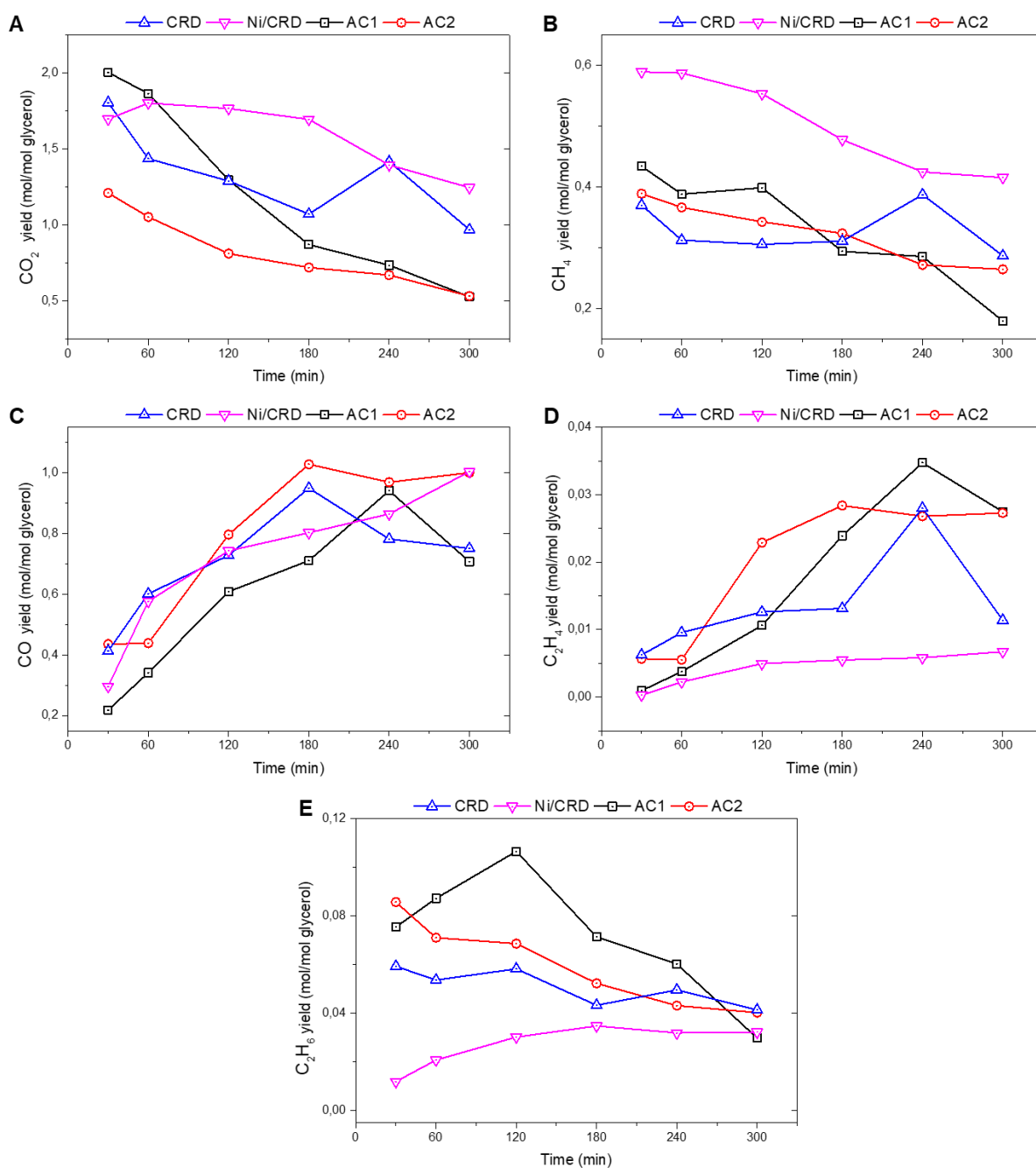


Figure 11. Yield of Carbon-based gaseous products (A) CO_2 ; (B) CH_4 ; (C) CO; (D) C_2H_4 and (E) C_2H_6 .

Conclusions

In this work, the catalytic efficiency of two consolidated commercial automotive catalysts and a structured Ni-based catalyst supported in cordierite (CRD) were evaluated. A quick and simple impregnation methodology for the synthesis of the Ni/CRD catalyst was proposed. The morphological

characteristics of the catalysts were analyzed and their effects on the applicability on the ScW gasification of glycerol were discussed.

Initially, the ScWG experiments were conducted to determine the best experimental condition for H₂ production, that is, temperature of 600 °C, pressure of 25 MPa, volumetric flow rate of 10 mL min⁻¹ and glycerol feed concentration of 10 wt.%. In the absence of the catalyst, a carbon gasification efficiency of 78%, H₂ yield of 3.07 mol/mol and total gas yield of 1.43 Nm³/kg glycerol were achieved. A comparison between the experimental results and simulated equilibrium data showed, at lower temperatures, a high deviation for the gaseous composition and glycerol conversion. However, at higher temperature, a clear conversion between experimental and theoretical data was observed.

Although all evaluated catalysts improved the ScWG of glycerol, the best results were achieved using the synthesized nickel-based catalyst. In the Ni/CRD catalyzed experiment ($W/F_{A0}=8.0 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol}^{-1}$), a significant increase in both carbon gasification efficiency (96.2 %) and H₂ yield (4.2 mol/mol) as well as the total gas yield were observed (1.81 Nm³/kg). The results suggest that the presence of nickel species favored the break of C-C bonds, increasing the conversion of organic matter into gaseous products, majorly H₂. The characterization of the liquid products showed a substantial decrease in the TOC values after the ScW process.

Finally, the stability of the catalysts was evaluated in terms of the deactivation when exposed to a prolonged reaction time of 300 min. The Ni/CRD catalyst showed the best performance, maintaining an average carbon gasification efficiency of 91 % and stable H₂ yield, followed by the AC₂ and AC₁, respectively. In this sense, the results indicate that all catalysts, especially the synthesized Nickel/CRD, could be successfully used to enhance the H₂ production and the carbon gasification efficiency of supercritical water gasification of glycerol.

Declaration of interests

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the financial support from Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq (grants 407158/2013-8 and 431642/2016-8). This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES – Brasil - Finance Code 001. The authors would also like to thank the following partners: Aqualit Tecnologia em Saneamento Ltda and the Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic). Finally, the authors would like to gratefully thank the financial aid provided by the Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) GmbH under the project grant 81280027 as commissioned by the Government of the Federal Republic of Germany.

References

- [1] M. V. Rodionova, A.M. Bozieva, S.K. Zharmukhamedov, Y.K. Leong, J. Chi-Wei Lan, A. Veziroglu, T.N. Veziroglu, T. Tomo, J.S. Chang, S.I. Allakhverdiev, A comprehensive review on lignocellulosic biomass biorefinery for sustainable biofuel production, *Int. J. Hydrogen Energy*. 47 (2022) 1481–1498. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.122>.
- [2] Z. Abdin, A. Zafaranloo, A. Rafiee, W. Mérida, W. Lipiński, K.R. Khalilpour, Hydrogen as an energy vector, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 120 (2020) 109620. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2019.109620>.
- [3] B. Pandey, Y.K. Prajapati, P.N. Sheth, Recent progress in thermochemical techniques to produce hydrogen gas from biomass : A state of the art review, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 25384–25415. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.031>.
- [4] B. Zhu, S. Li, W. Wang, H. Zhang, Supercritical water synthesized Ni / ZrO₂ catalyst for hydrogen production from supercritical water gasification of glycerol, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 30917–30926. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.044>.
- [5] S. Li, B. Zhu, W. Wang, H. Zhang, Q. Li, Efficient and stable supercritical-water-synthesized Ni-based catalysts for supercritical water gasification, *J. Supercrit. Fluids*. 160 (2020) 104790. <https://doi.org/10.1016/J.SUPFLU.2020.104790>.

- [6] J. Huang, C. Zhu, X. Lian, H. Feng, J. Sun, L. Wang, H. Jin, Catalytic supercritical water gasification of glucose with in-situ generated nickel nanoparticles for hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 21020–21029. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2019.04.184>.
- [7] C.S. Lee, A. V. Conradie, E. Lester, Review of supercritical water gasification with lignocellulosic real biomass as the feedstocks: Process parameters, biomass composition, catalyst development, reactor design and its challenges, *Chem. Eng. J.* 415 (2021) 128837. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128837>.
- [8] G.B.M. de Souza, M.B. Pereira, L.C. Mourão, M.P. dos Santos, J.A. de Oliveira, I.A.A. Garde, C.G. Alonso, V. Jegatheesan, L. Cardozo-Filho, Supercritical water technology: an emerging treatment process for contaminated wastewaters and sludge, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 21 (2022) 75–104. <https://doi.org/10.1007/s11157-021-09601-0>.
- [9] M. Magdeldin, M. Järvinen, Supercritical water gasification of Kraft black liquor: Process design, analysis, pulp mill integration and economic evaluation, *Appl. Energy*. 262 (2020) 114558. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.114558>.
- [10] E. Purkarová, K. Ciahotný, M. Šváb, S. Skoblia, Z. Beňo, Supercritical water gasification of wastes from the paper industry, *J. Supercrit. Fluids*. 135 (2018) 130–136. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.01.015>.
- [11] C.A. Schwengber, H.J. Alves, R.A. Schaffner, F.A. Da Silva, R. Sequinel, V.R. Bach, R.J. Ferracin, Overview of glycerol reforming for hydrogen production, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 58 (2016) 259–266. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.279>.
- [12] REN21, *Renewables 2019 Global Status Report*, REN21 Secretariat, Paris, 2019.
- [13] M.S. Macedo, M.A. Soria, L.M. Madeira, Process intensification for hydrogen production through glycerol steam reforming, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 146 (2021) 111151. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111151>.
- [14] Y. Hu, M. Gong, X. Xing, H. Wang, Y. Zeng, C. Charles, Supercritical water gasification of biomass model compounds : A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 118 (2020) 109529. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109529>.
- [15] Q. Wang, X. Zhang, D. Cui, J. Bai, Z. Wang, F. Xu, Advances in supercritical water gasification of lignocellulosic biomass for hydrogen production, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 170 (2023) 105934. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.105934>.
- [16] L. Ferreira-Pinto, M.P. Silva Parizi, P.C. Carvalho de Araújo, A.F. Zanette, L. Cardozo-Filho, Experimental basic factors in the production of H₂ via supercritical

- water gasification, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 25365–25383.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.023>.
- [17] K.S. Avasthi, R.N. Reddy, S. Patel, Challenges in the production of hydrogen from glycerol-a biodiesel byproduct via steam reforming process, *Procedia Eng.* 51 (2013) 423–429. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.01.059>.
- [18] J.M. Silva, M.A. Soria, L.M. Madeira, Challenges and strategies for optimization of glycerol steam reforming process, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 42 (2015) 1187–1213. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2014.10.084>.
- [19] N.A. Roslan, S.Z. Abidin, A. Ideris, D.V.N. Vo, A review on glycerol reforming processes over Ni-based catalyst for hydrogen and syngas productions, *Int. J. Hydrogen Energy*. 45 (2020) 18466–18489.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.211>.
- [20] G. Weijin, L. Binbin, W. Qingyu, H. Zuohua, Z. Liang, Supercritical water gasification of landfill leachate for hydrogen production in the presence and absence of alkali catalyst, *Waste Manag.* 73 (2018) 439–446.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.12.015>.
- [21] S. Seif, S. Fatemi, O. Tavakoli, H. Bahmanyar, Hydrogen production through hydrothermal gasification of industrial wastewaters using transition metal oxide catalysts, *J. Supercrit. Fluids*. 114 (2016) 32–45.
<https://doi.org/10.1016/J.SUPFLU.2016.03.028>.
- [22] J. Lin, S. Sun, C. Cui, R. Ma, L. Fang, P. Zhang, Z. Quan, X. Song, J. Yan, J. Luo, Hydrogen-rich bio-gas generation and optimization in relation to heavy metals immobilization during Pd-catalyzed supercritical water gasification of sludge, *Energy*. 189 (2019) 116296. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116296>.
- [23] A. Iulianelli, V. Palma, G. Bagnato, C. Ruocco, Y. Huang, N.T. Veziroğlu, A. Basile, From bioethanol exploitation to high grade hydrogen generation: Steam reforming promoted by a Co-Pt catalyst in a Pd-based membrane reactor, *Renew. Energy*. 119 (2018) 834–843. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.10.050>.
- [24] I. Behnia, Z. Yuan, P. Charpentier, C. (Charles) Xu, Production of methane and hydrogen via supercritical water gasification of renewable glucose at a relatively low temperature: Effects of metal catalysts and supports, *Fuel Process. Technol.* 143 (2016) 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.11.006>.
- [25] Y. Karakuş, F. Aynacı, E. Kipçak, M. Akgün, Hydrogen production from 2-propanol over Pt/Al₂O₃ and Ru/Al₂O₃ catalysts in supercritical water, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 7298–7306. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.04.033>.

- [26] M. Rashidi, A. Tavasoli, Hydrogen rich gas production via supercritical water gasification of sugarcane bagasse using unpromoted and copper promoted Ni/CNT nanocatalysts, *J. Supercrit. Fluids*. 98 (2015) 111–118.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.01.008>.
- [27] X. Zhang, M. Zhang, J. Zhang, Q. Zhang, N. Tsubaki, Y. Tan, Y. Han, Methane decomposition and carbon deposition over Ni/ZrO₂ catalysts: Comparison of amorphous, tetragonal, and monoclinic zirconia phase, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 17887–17899. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2019.05.174>.
- [28] D. Li, R. Xu, R.J. Wong, X. Zhu, D. Tian, L. Jiang, Q. Guo, H. Bai, L. Huang, W. Liu, H. Wang, K. Li, Suppressing byproduct formation for high selective CO₂ reduction over optimized Ni/TiO₂ based catalysts, *J. Energy Chem*. 72 (2022) 465–478.
<https://doi.org/10.1016/J.JECHEM.2022.04.024>.
- [29] H.D. Demsash, K.V.K. Kondamudi, S. Upadhyayula, R. Mohan, Ruthenium doped nickel-alumina-ceria catalyst in glycerol steam reforming, *Fuel Process. Technol.* 169 (2018) 150–156. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2017.09.017>.
- [30] C. Gaudillere, J.J. González, A. Chica, J.M. Serra, YSZ monoliths promoted with Co as catalysts for the production of H₂ by steam reforming of ethanol, *Appl. Catal. A Gen.* 538 (2017) 165–173. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.03.008>.
- [31] N. Zergani, A. Sari, Modeling and simulation analysis of methanol conversion to olefins (MTO): A critical comparison of a honeycomb monolith and a fixed-bed of cylindrical extruded HZSM-5 catalyst, *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* 167 (2021) 108537. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108537>.
- [32] S. Arab, J.M. Commenge, J.F. Portha, L. Falk, Methanol synthesis from CO₂ and H₂ in multi-tubular fixed-bed reactor and multi-tubular reactor filled with monoliths, *Chem. Eng. Res. Des.* 92 (2014) 2598–2608.
<https://doi.org/10.1016/J.CHERD.2014.03.009>.
- [33] A. Vita, G. Cristiano, C. Italiano, S. Specchia, F. Cipiti, V. Specchia, Methane oxy-steam reforming reaction: Performances of Ru/ γ -Al₂O₃ catalysts loaded on structured cordierite monoliths, *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 18592–18603.
<https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2014.03.114>.
- [34] V. Palma, D. Pisano, M. Martino, Structured noble metal-based catalysts for the WGS process intensification, *Int. J. Hydrogen Energy*. 43 (2018) 11745–11754.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.085>.
- [35] N. Gokon, Y. Yamawaki, D. Nakazawa, T. Kodama, Ni/MgO–Al₂O₃ and Ni–Mg–O catalyzed SiC foam absorbers for high temperature solar reforming of methane, *Int. J.*

- Hydrogen Energy. 35 (2010) 7441–7453.
<https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2010.04.040>.
- [36] A.R. Jamaludin, S.R. Kasim, M.Z. Abdullah, Z.A. Ahmad, Physical, mechanical, and thermal properties improvement of porous alumina substrate through dip-coating and re-sintering procedures, *Ceram. Int.* 42 (2016) 7717–7729.
<https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2016.01.186>.
- [37] H.B. Trinh, J. chun Lee, Y. jae Suh, J. Lee, A review on the recycling processes of spent auto-catalysts: Towards the development of sustainable metallurgy, *Waste Manag.* 114 (2020) 148–165. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.06.030>.
- [38] T. Abo Atia, W. Wouters, G. Monforte, J. Spooren, Microwave chloride leaching of valuable elements from spent automotive catalysts: Understanding the role of hydrogen peroxide, *Resour. Conserv. Recycl.* 166 (2021) 105349.
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105349>.
- [39] A.S. Kirichenko, A.N. Seregin, A.I. Volkov, Developing a technology for recycling automotive exhaust-gas catalysts, *Metallurgist.* 58 (2014) 250–255.
<https://doi.org/10.1007/s11015-014-9897-z>.
- [40] J. N. Jocz, L. T. Thompson, P. E. Savage, Catalyst Oxidation and Dissolution in Supercritical Water, *Chem. Mater.* 30 (2018) 1218–1229.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03713>.
- [41] T.S.S. Ribeiro, L.C. Mourão, G.B.M. Souza, I.M. Dias, L.A. Andrade, P.L.M. Souza, L. Cardozo-Filho, G.R. Oliveira, S.B. Oliveira, C.G. Alonso, Treatment of hormones in wastewater from the pharmaceutical industry by continuous flow supercritical water technology, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 106095.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106095>.
- [42] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [43] T.N. Angelidis, Development of a laboratory scale hydrometallurgical procedure for the recovery of Pt and Rh from spent automotive catalysts, *Top. Catal.* 16–17 (2001) 419–423. <https://doi.org/10.1023/a:1016641906103>.
- [44] E. Soghrati, M. Kazemeini, A.M. Rashidi, K.J. Jozani, Development of a structured monolithic support with a CNT washcoat for the naphtha HDS process, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45 (2014) 887–895. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.08.009>.

- [45] J. de Oliveira Demarco, J. Stefanello Cadore, H.M. Veit, H. Bremm Madalosso, E. Hiromitsu Tanabe, D. Assumpção Bertuol, Leaching of platinum group metals from spent automotive catalysts using organic acids, *Miner. Eng.* 159 (2020) 106634. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106634>.
- [46] C.H. Batista, A.J.B. Dutra, Caracterização de catalisadores automotivos novos e usados visando à reciclagem dos metais, *Rev. Mater.* 18 (2013) 1451–1458. <https://doi.org/10.1590/S1517-70762013000400006>.
- [47] B.R. Pinkard, D.J. Gorman, K. Tiwari, E.G. Rasmussen, J.C. Kramlich, P.G. Reinhall, I. V. Novosselov, Supercritical water gasification: practical design strategies and operational challenges for lab-scale, continuous flow reactors, *Heliyon*. 5 (2019). <https://doi.org/10.1016/J.HELIYON.2019.E01269>.
- [48] R.M. Malek Abbaslou, J.S. Soltan Mohammadzadeh, A.K. Dalai, Review on Fischer–Tropsch synthesis in supercritical media, *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 849–856. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2009.03.018>.
- [49] M. Rafati, L. Wang, D.C. Dayton, K. Schimmel, V. Kabadi, A. Shahbazi, Techno-economic analysis of production of Fischer-Tropsch liquids via biomass gasification: The effects of Fischer-Tropsch catalysts and natural gas co-feeding, *Energy Convers. Manag.* 133 (2017) 153–166. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2016.11.051>.
- [50] F.J. Gutiérrez Ortiz, F.J. Campanario, P.G. Aguilera, P. Ollero, Hydrogen production from supercritical water reforming of glycerol over Ni/Al₂O₃–SiO₂ catalyst, *Energy*. 84 (2015) 634–642. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.03.046>.
- [51] F.J. Gutiérrez Ortiz, A. Serrera, S. Galera, P. Ollero, Experimental study of the supercritical water reforming of glycerol without the addition of a catalyst, *Energy*. 56 (2013) 193–206. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.04.046>.
- [52] F.J. Gutiérrez Ortiz, F.J. Campanario, P.G. Aguilera, P. Ollero, Supercritical water reforming of glycerol: Performance of Ru and Ni catalysts on Al₂O₃ support, *Energy*. 96 (2016) 561–568. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.12.090>.
- [53] S. Guo, L. Guo, C. Cao, J. Yin, Y. Lu, X. Zhang, Hydrogen production from glycerol by supercritical water gasification in a continuous flow tubular reactor, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 5559–5568. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.135>.
- [54] M. Su, Y. Liu, H. Wan, A. Dou, Z. Wang, H. Guo, High cycling performance Si/CNTs@C composite material prepared by spraydrying method, *Ionics (Kiel)*. 23 (2017) 405–410. <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1867-y>.

- [55] C.Q. Pham, A.N.T. Cao, P.T.T. Phuong, L.K. Hoang Pham, T.T. Vi Tran, T.H. Trinh, D.V.N. Vo, T.P.T. Bui, T.M. Nguyen, Enhancement of syngas production from dry reforming of methane over Co/Al₂O₃ catalyst: Insight into the promotional effects of europium and neodymium, *J. Energy Inst.* 105 (2022) 314–322.
<https://doi.org/10.1016/j.joei.2022.10.004>.
- [56] G. Wu, C. Zhang, S. Li, Z. Han, T. Wang, X. Ma, J. Gong, Hydrogen Production via Glycerol Steam Reforming over Ni/Al₂O₃: Influence of Nickel Precursors, *ACS Sustain. Chem. & Eng.* 1 (2013) 1052–1062. <https://doi.org/10.1021/sc400123f>.
- [57] N.H. Zamzuri, R. Mat, N.A. Saidina Amin, A. Talebian-Kiakalaieh, Hydrogen production from catalytic steam reforming of glycerol over various supported nickel catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 9087–9098.
<https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2016.05.084>.

Appendix A. Supplementary data

The following is the Supplementary data to this article.

 [Download Word document \(6MB\)](#)