

REFORMA A VAPOR DO GLICEROL: DO EXCEDENTE À PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

E. S. de Paula¹, A. C. M. Trindade, B. A. da Silva, N. P. G. Salau

Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria (RS), Brasil

¹(erika.schaurich@acad.ufsm.br)

A expansão da produção de biodiesel vem intensificando o excedente de glicerol, enquanto a produção de hidrogênio permanece majoritariamente dependente de fontes fósseis. Nesse contexto, a reforma a vapor do glicerol destaca-se como alternativa para a valorização desse subproduto e à produção de H₂. Este trabalho revisa o estado da arte da reforma a vapor do glicerol, avaliando o impacto das condições operacionais, as rotas de reação e o desempenho dos catalisadores utilizados.

Palavras-chave: Reforma à vapor; Glicerol; Hidrogênio, Catalisadores.

INTRODUÇÃO

Atualmente, o consumo energético mundial atribuído aos combustíveis fósseis é de cerca de 80 a 85%, sendo evidenciada a elevada dependência dessas fontes (Gujar, et al, 2025). A escassez dos recursos não renováveis tem direcionado a atenção para o desenvolvimento de alternativas sustentáveis. Diante desse cenário, o biodiesel ganha destaque como alternativa promissora aos combustíveis fósseis devido a sua versatilidade em relação as matérias-primas, eficiência energética e viabilidade de produção (Roslan et al., 2020).

O biodiesel é produzido majoritariamente através da reação da transesterificação de matérias-primas animais e vegetais com um álcool de cadeia curta, tendo o glicerol como um dos subprodutos da reação, que representa cerca de 10 a 20% da produção total em massa (Gadore et al., 2024)(Quispe et al., 2013). Estimou-se que em 2020 a produção estimada de glicerol foi de 4,2 bilhões de litros. A geração de glicerol bruto da indústria de biodiesel projeta um crescimento acentuado, podendo alcançar 49,9 bilhões de litros até 2030 (Fronza et al., 2026). Como reflexo do excedente de glicerol derivado da indústria do biodiesel, a busca por alternativas de valorização desse subproduto tem ganhado notoriedade (Asopa et al., 2022).

Paralelamente à problemática do excedente de glicerol, as fontes fósseis são responsáveis por cerca de 95% da produção global de hidrogênio, resultando não somente na exaustão de recursos finitos, mas também na emissão de poluentes e gases responsáveis pelo efeito estufa (Adeniyi e Ighalo, 2019). Esse

cenário evidencia a necessidade urgente de alternativas sustentáveis para a produção de hidrogênio.

Nesse sentido, a reforma a vapor do glicerol surge como uma rota promissora, pois alia a valorização de um subproduto excedente à geração de um combustível limpo de alto valor agregado (Tamošiūnas et al., 2017). Contudo, o processo também gera monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano como subprodutos, de modo que o rendimento de H₂ depende fortemente das condições reacionais, tais como temperatura e a razão molar entre água e glicerol, além da composição do catalisador empregado.

O presente trabalho apresenta uma revisão do estado da arte sobre a reforma a vapor do glicerol para a produção de hidrogênio, abordando como as condições operacionais afetam a distribuição dos produtos e a seletividade para H₂, bem como as vantagens e limitações dos catalisadores mais utilizados.

REVISÃO DA LITERATURA

Rotas de valorização do glicerol

Diversas rotas reacionais de valorização do glicerol vêm sendo estudadas recentemente, incluindo oxidação, desidratação, hidrogenólise, esterificação, eterificação, cetalação, e reforma a vapor, conforme exibido na Figura 1. Essas rotas permitem a obtenção de uma ampla gama de produtos de interesse industrial, como solventes, aditivos para combustíveis, intermediários químicos, álcoois, ácidos orgânicos e hidrogênio renovável.

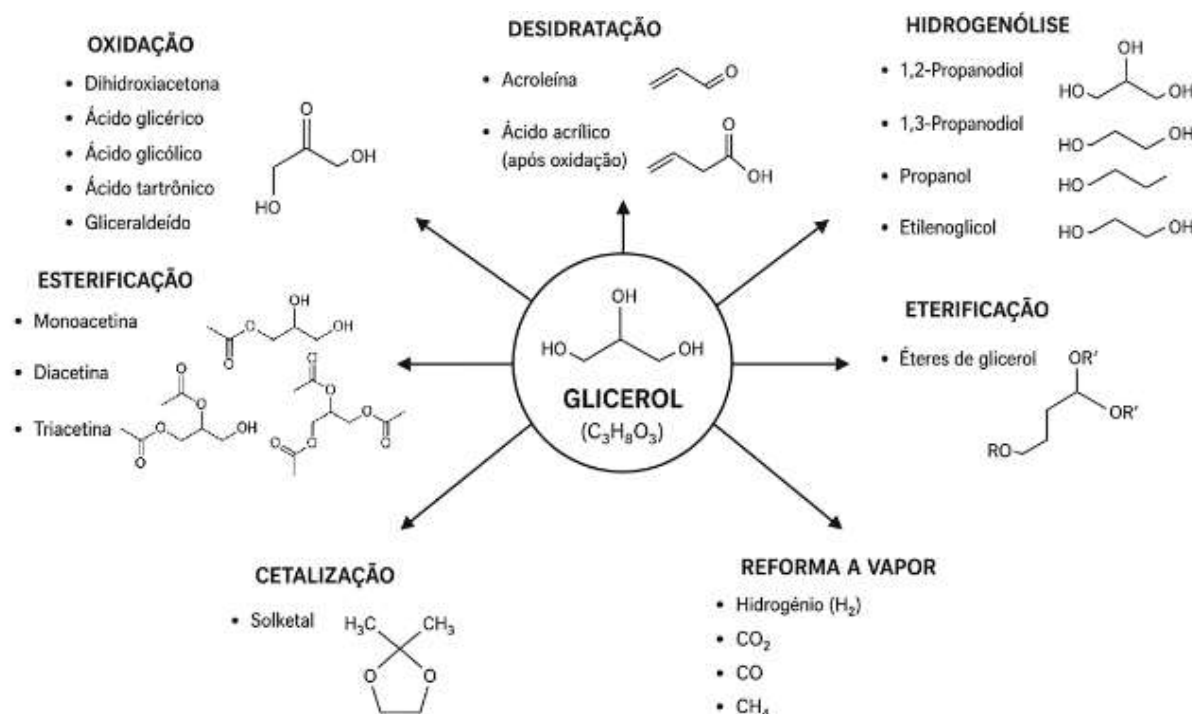


Figura 1. Principais rotas de valorização do glicerol.

A hidrogenólise do glicerol envolve a quebra de uma ligação C–O do glicerol e liberação do grupo hidroxila, com a subsequente hidrogenação do fragmento orgânico gerado. Os principais produtos formados são o 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol e o etilenoglicol, no entanto esses compostos podem ser convertidos a 1-propanol, 2-propanol, etanol, metanol, propano, etano e metano (Pandey e Biswas, 2023). A desidratação do glicerol produz a acroleína, composto utilizado como intermediário para muitos outros produtos, como o ácido acrílico, principalmente para a formulação de polímeros (Sandid et al., 2023)(Shan et al., 2023).

A oxidação do glicerol pode dar origem a uma grande variedade de produtos, dependendo da natureza do catalisador utilizado e do meio reacional. Os principais são di-hidroxiacetona e gliceraldeído, que posteriormente podem ser convertidos a outros produtos químicos. A di-hidroxiacetona pode se transformar em ácido hidroxipirúvico e hidroximetilglioxal para depois gerar ácido mesoxálico ou pode virar hidroxipropenal e piruváldo para depois produzir ácido láctico. O gliceraldeído pode ser transformado em hidroximetilglioxal e ácido glicérico. Este último, por sua vez, atua como um precursor para a produção dos ácidos glicólico, tartrônico, oxálico, glioxílico e fórmico (Aprialdi et al, 2024)

Paralelamente, as rotas direcionadas à produção de aditivos para combustíveis tem se tornado cada vez

mais relevantes. A reação de esterificação de glicerol com ácido acético leva à formação de ésteres denominados acetinas de glicerol, que são formadas sequencialmente: monoacetina (1-monoacetina e 2-monoacetina), diacetina (1,2-diacetina e 1,3-diacetina) e triacetina (Nda-Umar et al., 2020). A diacetina e a triacetina podem ser utilizadas como aditivos de combustível. Como ambas são substâncias oxigenadas, novas pesquisas apontam para seu uso como aditivos para reduzir a emissão de monóxido de carbono, hidrocarbonetos e material particulado. Além disso, elas atuam sobre algumas propriedades tanto da gasolina quanto do diesel, promovendo uma melhoria na combustão do motor (Okoye et al., 2017). Misturas de diacetina e triacetina adicionadas ao diesel têm demonstrado melhorar a viscosidade e as propriedades de fluxo a frio do diesel, além de atuar como agente antidetonante e melhorar a octanagem da gasolina (Rahmat et al., 2010)(Rastegari et al., 2015).

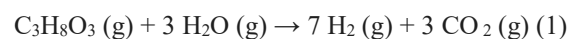
Outra rota para a transformação química do glicerol em um aditivo de combustível é através da éterificação, realizada na presença de álcoois ou alcenos, levando à produção de diferentes tipos de aditivos de combustível dependendo do reagente aplicado (Olson et al., 2023). Quando o glicerol sofre éterificação com terc-butanol ou isobuteno, ele produz três tipos diferentes de éteres (Gonçalves et al., 2022) (Bozkurt et al., 2015): Isômeros de mono-terc-butil-glicerol éter (MTBG), incluindo 3-terc-butoxi-1,2-propanodiol e 2 terc-butoxi-1,3-

propanodiol; isômeros de di-terc-butil-glicerol éter (DTBG), que consistem de 2,3-di-tercbutoxi-1-propanol e 1,3-di-tercbutoxi-2-propanol, e o tri-terc-butil-glicerol éter (TTBG). Os éteres de glicerol produzidos pela eterificação possuem propriedades oxigenadas que os tornam bons candidatos para uso como aditivos de combustíveis. O MTBG pode ser usado como agente surfactante, enquanto o DTBG e o TTBG têm ganhado atenção significativa devido ao seu potencial para substituir os aditivos convencionais de MTBE (éter metil-terc-butilico) em combustíveis (Al-Rabiah et al., 2022).

A reação de cetalização representa outra rota alternativa para a produção de aditivos de combustível a partir do glicerol. Nesse processo, o glicerol reage com acetona em uma única etapa, resultando na produção de duas moléculas diferentes: um anel de cinco membros, conhecido como solketal ou 4-hidroximetil-2,2-dimetil-1,3-dioxolano, e um anel de seis membros, referido como acetal ou 5-hidroxi-2,2-dimetil-1,3-dioxano (Moreira et al., 2019)(Silva et al., 2020).

Reforma a vapor do glicerol

A reforma a vapor do glicerol destaca-se como uma alternativa promissora para a produção de hidrogênio, uma vez que, do ponto de vista estequiométrico, um mol de glicerol pode gerar até sete mols de hidrogênio, como pode ser visualizado na Equação 1. Esse valor é superior ao do etanol, que quando utilizado como matéria prima na reforma a vapor pode gerar no máximo 6 mols de H_2 (Pirzadi e Meshkani, 2022).

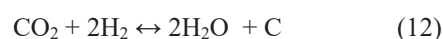
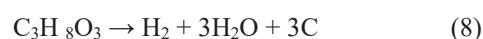
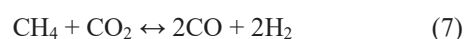
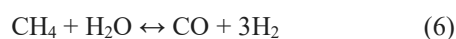
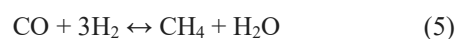
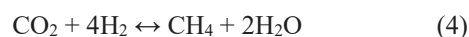
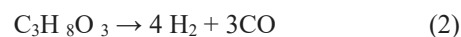


Análises termodinâmicas da reforma a vapor do glicerol via minimização da energia livre de Gibbs mostraram que sob condições de baixas pressões, elevadas razões de mistura água:glicerol e altas temperaturas otimizam a formação de hidrogênio (Sad et al., 2015).

O processo de reforma a vapor do glicerol compreende uma rota complexa de reações simultâneas que podem originar principalmente CO , CO_2 e CH_4 . Fundamentalmente, o processo global da reforma a vapor ocorre via reação de decomposição do glicerol (Equação 2), reação endotérmica onde ocorre a conversão da molécula de glicerol em H_2 e CO .

Associada à reação de decomposição do glicerol, o processo também envolve a reação de deslocamento gás-água (Equação 3), uma reação exotérmica em que o CO gerado na reação de decomposição do glicerol reage com o vapor da água, produzindo CO_2 e promovendo a formação adicional de H_2 , o que aumenta o rendimento de H_2 no processo.

Paralelamente, ocorrem reações secundárias, como as reações de metanação do CO_2 e CO (Equações 4 e 5), reações indesejáveis onde o H_2 reage com CO e CO_2 formando CH_4 e H_2O . A reforma a vapor e a seco do metano (Equações 6-7), convertem CH_4 em gás de síntese (H_2 e CO), minimizando a sua presença no sistema. Além disso, ocorre consecutivas rotas de deposição de carbono (Equações 8 - 12), um dos maiores desafios da rota de reforma a vapor, que ocasiona a desativação dos catalisadores (Pirzadi e Meshkani, 2022) (Ismaila et al., 2021).



O desempenho da reação é dependente das variáveis de processo (temperatura, pressão, velocidade espacial e natureza da reação) e das propriedades do catalisador empregado (Adeniyi e Ighalo, 2019).

A reforma a vapor do glicerol para produção de hidrogênio é uma reação endotérmica, desse modo, é favorecida em temperaturas elevadas, principalmente na faixa de 400 – 800 °C (Sabokmalek et al., 2023). A temperatura afeta os subprodutos da reação de maneiras distintas. A produção de CO aumenta com a temperatura, pois a reação que o consome (deslocamento gás-água) é exotérmica. Por isso, ele é quase inexistente abaixo de 427 °C. As quantidades de CO_2 aumentam até atingir seu valor máximo em torno de 577 °C, decaindo a partir daí, por ser consumido na reforma seca do metano. O CH_4 , por sua vez, é favorecido em baixas temperaturas, apresentando quantidades desprezíveis acima de 727 °C. Por fim, a formação de carbono sólido (coque) é desfavorecida por altas temperaturas. Há uma temperatura limite para o seu surgimento, que varia conforme a razão água/glicerol, mas, acima de 727 °C, a deposição desse sólido é totalmente evitada, independentemente da quantidade de água (Pirzadi e Meshkani, 2022).

A razão molar água : glicerol é outra variável que tem grande influência na distribuição dos produtos

da reforma a vapor. Estudos indicam que a reação deve ser conduzida com excesso de água, a fim de deslocar o equilíbrio no sentido da formação do hidrogênio e reduzir a formação de coque. Os maiores rendimentos de H_2 são atingidos com razões molares na faixa de 9:1 e 12:1. Além disso, o aumento da razão molar reduz significativamente a formação de CO e CH_4 , porém impulsiona a produção de CO_2 devido ao favorecimento da reação de deslocamento gás-água. A quantidade de água na mistura alimentada ao reator deve ser otimizada, por valores muito elevados implicam em um maior consumo de energia devido a vaporização de água (Roslan et al., 2020).

CATALISADORES

Os catalisadores utilizados na reforma a vapor do glicerol são compostos tipicamente por uma fase ativa (metal responsável por quebrar as ligações C-C, C-H, O-H), altamente dispersa sobre um suporte. Além disso, a estrutura pode conter um promotor básico para melhorar o desempenho e a estabilidade do sistema catalítico. A seleção do suporte correto para o metal (fase ativa) é fundamental, uma vez que este desempenha um papel crucial na dispersão da fase ativa, além de mitigar processos de deposição de carbono e sinterização. As propriedades do suporte devem ser avaliadas, visto que influenciam diretamente na estabilidade do catalisador, o que pode garantir uma maior seletividade e atividade catalítica. Características como porosidade, área superficial específica, estrutura, interações metal-suporte, basicidade e possíveis efeitos da modificação eletrônica devem ser observados (Pirzadi e Meshkani, 2022). De modo geral, suportes básicos favorecem a maior seletividade a H_2 , enquanto suportes ácidos favorecem a desidratação e formação de subprodutos indesejados que levam a formação de coque (Dalena et al., 2022).

A Tabela 1 reúne estudos que avaliaram o desempenho de diferentes catalisadores e condições reacionais empregadas na reforma a vapor do glicerol. Entre os catalisadores que utilizam níquel como fase ativa, o Ni/TiO₂ apresentou conversão de glicerol de 95,9% a 600 °C (Zhu et al., 2024), enquanto o Ni/CeO₂ alcançou 90,3% de conversão e a maior seletividade para H_2 (93,2%) na mesma temperatura (Wang et al., 2024). Entre os demais catalisadores, o CoAlLaOx atingiu 90% de conversão a 700°C e 80% de seletividade para H_2 a 625 °C (Macedo et al., 2022), enquanto o NiNbAl apresentou 90% de conversão e 60,9% de seletividade para H_2 a 500 °C (Menezes et al., 2018). O melhor desempenho em conversão foi obtido com o Rh/MgAl₂O₄, que alcançou 99,8%, evidenciando a

elevada atividade catalítica do ródio (Senseni et al., 2017).

A alumina (Al₂O₃) é o suporte mais usado, por possuir boa resistência mecânica/química e alta área superficial específica. Sua desvantagem está nos sítios ácidos de Lewis presentes na estrutura, que promovem reações de desidratação/craqueamento que levam à formação de coque. Além disso, em altas temperaturas, a alumina pode sofrer uma transição de fase e consequente sinterização, o que diminui a sua atividade catalítica (Charisiou et al., 2020).

Diversos suportes alternativos à alumina vêm sendo explorados: a zircônia (ZrO₂) se destaca por sua maior estabilidade térmica e caráter bifuncional com propriedades redox, o que estabiliza o níquel, apesar de sua menor área superficial específica (Padmakar et al., 2022).

A sílica possui alta área superficial específica e superfície inerte, no entanto apresenta uma interação metal-suporte fraca que favorece a sinterização da fase ativa e formação de coque (Gao et al., 2021). Carvões atuam como uma alternativa interessante, por possuírem uma superfície inerte que evitará a ocorrência de reações paralelas que levam à formação de coque, mesmo apresentando uma interação metal-suporte mais fraca que os óxidos clássicos (Zhang et al., 2025).

Catalisadores suportados em óxidos de terras raras apresentam alta capacidade de armazenamento e mobilidade de oxigênio, o que contribui para remoção de espécies carbonáceas, reduzindo a formação de coque e consequentemente minimizando a desativação catalítica. O óxido de cério (CeO₂) tem se demonstrado promissor em reações catalíticas devido às suas vacâncias de oxigênio e características redox (Moogi et al., 2020)(Wang et al., 2024)

Os metais usados como fase ativa dividem-se em metais de transição (Ni, Co, Cu) e metais nobres (Pt, Pd, Rh, Ru, Ir). A clivagem de ligações C-C, C-H, O-H é considerada uma etapa essencial para a formação de hidrogênio. Nesse contexto, o níquel apresenta elevada eficiência na clivagem de ligações de hidrocarbonetos, além de potencializar a reação de deslocamento gás-água (Saeidabad et al., 2020). Embora o níquel seja o metal mais utilizado como fase ativa, devido à sua elevada atividade catalítica, principalmente na etapa de deslocamento gás-água, ele é bastante suscetível à desativação por deposição de carbono e sinterização (Demsash et al., 2018).

Como alternativa ao uso de níquel como fase ativa, pesquisas demonstram que a utilização de outros metais de transição como, por exemplo, Fe e Co,

assim como a utilização de metais nobres como Ru, Rh, Ir, Pd, Pt (Sad et al., 2015). A utilização de pequenas quantidades de metais nobres já é suficiente para favorecer a atividade catalítica (Profeti et al., 2008).

A utilização de promotores tem se mostrado uma alternativa promissora para reduzir a deposição de carbono. Costuma-se adicionar promotores básicos (MgO, CeO₂, CaO, La₂O₃, ZrO₂) principalmente em catalisadores suportados em Al₂O₃, para neutralizar a acidez que é responsável pelas reações paralelas que levam à formação de coque. A incorporação de

promotores aos catalisadores de níquel também sido utilizada, a fim de aumentar a seletividade para hidrogênio e melhorar a estabilidade catalítica (Saeidabad et al., 2020)(Charisiou et al., 2019).

Em resumo, a combinação ideal costuma ser: suporte com equilíbrio ácido-base para minimizar a desidratação e favorecer gaseificação do coque, fase ativa de Ni com promotor básico ou redox para estender a vida útil do catalisador.

Tabela 1. Condições de reação e catalisadores utilizados em reforma à vapor do glicerol.

Catalisador	Razão glicerol : água	Faixas de T(°C)	Quantidade de Catalisador	Conversão de Glicerol	Seletividade	Referência
Ni/TiO ₂	30% m/m	500 - 700°C	200 mg	95,90 % à 600°C	1,2-3,7 % CO < 0,3 % CH ₄ à 600°C	Zhu et al. 2024
Ni/CeO ₂	1:9	400 - 600°C	200 mg	90,3 % à 500°C	93,2% para H ₂ à 500°C	Wang et al. 2024
CoAlLaOx	1:15	400- 700°C	200 mg	90 % à 700°C	80 % para H ₂ à 625°C	Macedo et al. 2022
NiNbAl	20% a 50% v/v	450 - 650°C	150 mg	90 % à 500°C	60,9 % para H ₂ à 500°C	Menezes et al. 2018
Rh/ MgAl ₂ O ₄	1:3 - 1:9	300 - 600°C	GHSV = 35.000 (mL·g ⁻¹ · h ⁻¹)	99,8 % a 600 °C	-	Senseni et al. 2017

CONCLUSÃO

A reforma a vapor do glicerol apresenta elevado potencial para a produção sustentável de hidrogênio, conciliando a valorização de um subproduto abundante da indústria do biodiesel com a obtenção de um combustível limpo. A revisão da literatura evidencia que a eficiência do processo depende da combinação entre condições operacionais adequadas e sistemas catalíticos capazes de maximizar a conversão de glicerol e a seletividade para H₂, minimizando a formação de coque e a desativação catalítica.

Os estudos analisados demonstram que catalisadores à base de níquel continuam sendo os mais investigados

devido ao seu bom desempenho aliado ao menor custo, alcançando conversões de glicerol superiores a 90% e elevada seletividade para H₂ quando associados a suportes adequados, como o CeO₂. Além disso, catalisadores contendo ródio apresentaram as maiores conversões reportadas na literatura, evidenciando a elevada atividade catalítica dos metais nobres, embora seu elevado custo limita suas aplicações em larga escala.

Dessa forma, o desenvolvimento de catalisadores mais ativos, estáveis e economicamente viáveis, aliado à otimização das condições operacionais, permanece como um dos principais desafios para a consolidação

da reforma a vapor do glicerol como uma tecnologia competitiva para a produção de hidrogênio.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do Programa de Formação de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - PRH-ANP, gerido pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Brasil. Processo nº 2025/03670-4.

REFERÊNCIAS

ADENIYI, A. G.; IGHALO, J. O. A review of steam reforming of glycerol. **Chemical Papers**, v. 73, n. 11, p. 2619–2635, 4 nov. 2019.

AL-RABIAH, A. A. et al. Production of Biofuel Additives Using Catalytic Bioglycerol Etherification: Kinetic Modelling and Reactive Distillation Design. **Catalysts**, v. 12, n. 11, 2022.

APRIALDI, F.; MUJAHIDIN, D.; KADJA, G. T. M. Glycerol Transformation over Zeolite-Based Catalysts into Diverse Valuable Chemicals: A review. **Waste and Biomass Valorization**, v. 15, n. 9, p. 5069–5092, 13 set. 2024.

ASOPA, R. P.; BHOI, R.; SAHARAN, V. K. Valorization of glycerol into value-added products: A comprehensive review on biochemical route. **Bioresource Technology Reports**, v. 20, p. 101290, 2022.

BOZKURT, Ö. D. et al. Alternative fuel additives from glycerol by etherification with isobutene: Structure-performance relationships in solid catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 138, p. 780–804, 2015.

CHARISIOU, N. D. et al. Nickel Supported on AlCeO₃ as a Highly Selective and Stable Catalyst for Hydrogen Production via the Glycerol Steam Reforming Reaction. **Catalysts**, v. 9, n. 5, p. 411, 1 maio 2019.

CHARISIOU, N. D. et al. The effect of noble metal (M: Ir, Pt, Pd) on M/Ce₂O₃- γ -Al₂O₃ catalysts for hydrogen production via the steam reforming of glycerol. **Catalysts**, 2020.

DALENA, F. et al. Steam Reforming of Bioethanol Using Metallic Catalysts on Zeolitic Supports: An Overview. **Catalysts**, v. 12, n. 6, 2022.

DEMSASH, H. D. et al. Ruthenium doped nickel-alumina-ceria catalyst in glycerol steam reforming. **Fuel Processing Technology**, v. 169, p. 150–156, 2018.

FRONZA, C. S.; ENZWEILER, H.; SALAU, N. P. G. Valorization of biodiesel-derived glycerol into fuel additives: advances in esterification, etherification, and ketalization using sulfonated catalysts. **Fuel**, v. 420, p. 138867, set. 2026.

GADORE, V.; MISHRA, S. R.; AHMARUZZAMAN, M. Advances in photocatalytic biodiesel production: Preparation methods, modifications and mechanisms. **Fuel**, v. 362, n. December 2023, p. 130749, abr. 2024.

GAO, Z. et al. Sequence of Ni/SiO₂ and Cu/SiO₂ in dual catalyst bed significantly impacts coke properties in glycerol steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 52, p. 26367–26380, 2021.

GONÇALVES, A. R. P. et al. Glycerol Valorization—The Role of Biochar Catalysts. **Molecules**, v. 27, n. 17, 2022.

GUJAR, J. P.; VERMA, A.; MODHERA, B. Optimizing glycerol conversion to hydrogen: A critical review of catalytic reforming processes and catalyst design strategies. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 109, p. 823–850, mar. 2025.

ISMAILA, A. et al. Thermodynamic analysis of steam reforming of glycerol for hydrogen production at atmospheric pressure. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 15, n. 1, p. 60–71, 2021.

MACEDO, M. S. et al. Hydrogen production from glycerol steam reforming over Co-based catalysts supported on La₂O₃, AlZnO_x and AlLaO_x. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, p. 33239–33258, 2022.

MENEZES, J. P. S. Q.; MANFRO, R. L.; SOUZA, M. M. V. M. Hydrogen production from glycerol steam reforming over nickel catalysts supported on alumina and niobia: Deactivation process, effect of reaction conditions and kinetic modeling. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 15064–15082, 2018.

MOOGI, S.; LEE, I. G.; HWANG, K. R. Catalytic steam reforming of glycerol over Ni–La₂O₃–CeO₂/SBA-15 catalyst for stable hydrogen-rich gas

production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 53, p. 28462–28475, 2020.

MOREIRA, M. N. et al. Solketal Production from Glycerol Ketalization with Acetone: Catalyst Selection and Thermodynamic and Kinetic Reaction Study. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 38, p. 17746–17759, 2019.

NDA-UMAR, U. I. et al. Influence of heterogeneous catalysts and reaction parameters on the acetylation of glycerol to acetin: A review. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 10, n. 20, p. 1–34, 2020.

OKOYE, P. U.; ABDULLAH, A. Z.; HAMEED, B. H. Synthesis of oxygenated fuel additives via glycerol esterification with acetic acid over bio-derived carbon catalyst. **Fuel**, v. 209, p. 538–544, 2017.

OLSON, A. L.; TUNÉR, M.; VERHELST, S. A concise review of glycerol derivatives for use as fuel additives. **Heliyon**, v. 9, n. 1, 2023.

PADMAKAR, D. et al. Understanding the role of SrO-ZrO₂ mixed oxide support for Co₃O₄ based catalysts towards H₂ production from steam reforming of glycerol. **Applied Surface Science**, v. 606, p. 154954, dez. 2022.

PANDEY, D. K.; BISWAS, P. Review of the Development of Heterogeneous Catalysts for Liquid and Vapor Phase Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol (1,2-Propanediol): State-of-the-Art and Outlook. **Energy & Fuels**, v. 37, n. 10, p. 6879–6906, 18 maio 2023.

PIRZADI, Z.; MESHKANI, F. From glycerol production to its value-added uses: A critical review. **Fuel**, v. 329, p. 125044, dez. 2022.

PROFETI, L. P. R.; TICIANELLI, E. A.; ASSAF, E. M. Production of hydrogen by ethanol steam reforming on Co/Al₂O₃ catalysts: Effect of addition of small quantities of noble metals. **Journal of Power Sources**, v. 175, n. 1, p. 482–489, jan. 2008.

QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO JR., J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475–493, nov. 2013.

RAHMAT, N.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel

additives: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 3, p. 987–1000, 2010.

RASTEGARI, H.; GHAZIASKAR, H. S.; YALPANI, M. Valorization of biodiesel derived glycerol to acetins by continuous esterification in acetic acid: Focusing on high selectivity to diacetin and triacetin with no byproducts. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 13, p. 3279–3284, 2015.

ROSLAN, N. A. et al. A review on glycerol reforming processes over Ni-based catalyst for hydrogen and syngas productions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 36, p. 18466–18489, 2020.

SABOKMALEK, S. et al. Hydrogen Production by Glycerol Steam Reforming on the Ni/CaO-Al₂O₃ Catalysts: The Study of Synergistic Effect Between CaO and Al₂O₃. **Catalysis Letters**, v. 153, n. 12, p. 3698–3711, 4 dez. 2023.

SAD, M. E. et al. Steam reforming of glycerol: Hydrogen production optimization. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 18, p. 6097–6106, 2015.

SAEIDABAD, N. G. et al. A review on catalysts development for steam reforming of biodiesel derived glycerol; promoters and supports. **Catalysts**, v. 10, n. 8, p. 1–22, 2020.

SANDID, A. et al. Process assessment of renewable-based acrylic acid production from glycerol valorisation. **Journal of Cleaner Production**, v. 418, p. 138127, 2023.

SENSENI, A. Z. et al. A theoretical and experimental study of glycerol steam reforming over Rh/MgAl₂O₄ catalysts. **Energy Conversion and Management**, v. 154, p. 127–137, 2017.

SHAN, J. et al. Enhancement in catalytic performance of HZSM-5 zeolite for glycerol dehydration after acidity regulation. **Chemical Engineering Journal**, v. 460, p. 141741, mar. 2023.

SILVA, M. J. DA; RODRIGUES, A. A.; PINHEIRO, P. F. Solketal synthesis from glycerol and acetone in the presence of metal salts: A Lewis or Brønsted acid catalyzed reaction? **Fuel**, v. 276, p. 118164, 2020.

TAMOŠIŪNAS, A. et al. Glycerol steam reforming for hydrogen and synthesis gas production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 17, p. 12896–12904, abr. 2017.

WANG, Y. et al. Ni/CeO₂ catalysts for glycerol steam reforming: Effect of calcination modes on the catalytic performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 65, p. 804–816, 2024.

ZHANG, H. et al. Steam reforming of glycerol for co-producing hydrogen and carbon nanotubes over nanoscale Ni-based catalysts: Insights into support effect and carbon deposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 105, p. 896–909, mar. 2025.

ZHU, S. et al. Dependence of the strong metal-support interactions of Ni/TiO₂ and the induction period of glycerol steam reforming on the dynamic crystal phase evolution. **Chemical Engineering Journal**, v. 489, p. 151289, 2024.