

PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE POR PLASMA TÉRMICO VIA PIRÓLISE DE METANO E DIÓXIDO DE CARBONO

Péricles Inácio Khalaf

Departamento de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 85503-390 Pato Branco – PR, Brasil

Ivan Gonçalves de Souza, Eduardo Carasek e Nito Angelo Debacher*

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianópolis - SC, Brasil

Recebido em 28/8/10; aceito em 5/5/11; publicado na web em 8/7/11

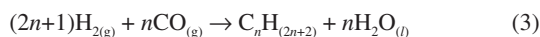
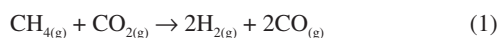
PRODUCTION OF SYNTHESIS GAS BY THERMAL PLASMA VIA PYROLYSIS OF METHANE AND CARBON DIOXIDE. In this work the production of synthesis gas from a mixture of methane (CH₄) and carbon dioxide (CO₂) by thermal plasma was studied. The best relation found for the gas mixture [CO₂]/[CH₄] was 1.3. Under the excess of CH₄ in the gas mixture soot was formed and also benzene, indene and naphthalene were identified. The disulfides compounds in the gas mixture were degraded causing no interference in the synthesis gas production, suggesting no needs of pretreatment step for sulfurorganic compounds removal in the process.

Keywords: synthesis gas; biogas; argon thermal plasma.

INTRODUÇÃO

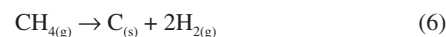
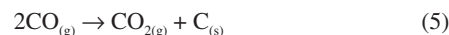
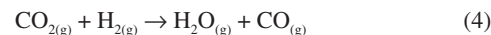
O biogás é o produto da decomposição por micro-organismos em condições anaeróbicas de matéria orgânica proveniente de diferentes fontes, como aterros sanitários, biodigestores e resíduos animais. A composição do biogás varia de acordo com o tipo de matéria orgânica precursora sendo constituído principalmente de metano (45 a 65%), dióxido de carbono (35 a 41%), nitrogênio (1 a 17%) e oxigênio (< 1%). Contém também, em menor quantidade, outros compostos orgânicos, como benzeno e tolueno, aldeídos e cetonas, ácidos graxos voláteis, sulfetos e dissulfetos, amônia e aminas, conferindo ao biogás cheiro desagradável.¹

O biogás pode ser usado como combustível, devido à alta porcentagem de metano em sua composição, que pode chegar a 65% (v/v) em biodigestores de esgoto,¹ e elevada entalpia de combustão do metano $\Delta_c H^\circ = -890 \text{ kJ mol}^{-1}$.² Também pode ser usado em processos de reforma catalítica ou reforma a seco na produção de gás de síntese (singás). No processo catalítico a presença de compostos sulfurados causa envenenamento do catalisador requerendo uma etapa de pré-tratamento dos gases. A reforma a seco permite a conversão de CH₄ e CO₂, em gás de síntese através das seguintes reações: Equação 1, na razão de 1:1 entre H₂/CO; adequada para síntese de metanol (Equação 2) ou para o processo Fisher-Tropsch para a produção de alcanos (Equação 3):^{3,4}



A reforma é especialmente conveniente para gases provenientes de fontes que apresentem quantidades similares de CH₄ e CO₂, por exemplo, biogás de aterros. A reforma de metano com CO₂ é acompanhada por reações competitivas paralelas (Equações 4, 5 e 6), que

modificam o equilíbrio de conversão do CO₂ e CH₄:^{3,4}



A reação 4 aumenta a conversão de CO₂ e o rendimento de CO, a reação de Boudouard (Equação 5) diminui a conversão de CO₂ e o rendimento de CO; a Equação 6 aumenta a conversão do metano e o rendimento de H₂. As reações 5 e 6 são também responsáveis pela formação de carbono sólido durante o processo.⁴

Os processos de reforma comumente usados na indústria possuem várias limitações técnicas, tais como ignição lenta, necessidade de uma fonte térmica externa devido ao elevado calor absorvido pela reação e a remoção de compostos sulfurados para evitar o envenenamento do catalisador.⁵⁻⁸

Para superar as limitações das técnicas tradicionais, novas propostas de reforma estão sendo estudadas como, por exemplo, a reforma por plasma térmico. O plasma térmico consiste de uma mistura de espécies quimicamente ativas altamente energéticas formadas de partículas neutras, íons, fótons e elétrons em equilíbrio termodinâmico, em que as temperaturas do elétron e das partículas estão em equilíbrio na faixa de 3.000 a 50.000 K.⁹ Na reação de reforma do biogás por plasma térmico, a alta temperatura do meio e todas estas espécies ativas participam na quebra das ligações químicas para produzir novas espécies.

A reforma via plasma térmico é uma alternativa promissora, pois a alta energia do plasma pode ser empregada para produzir espécies ionizadas altamente reativas em fase gasosa.⁹ O processo de decomposição ou degradação de moléculas por plasma térmico segue duas etapas: na primeira, a alta temperatura gerada pelo gás ionizado (plasma) juntamente com a dissociação por impacto de elétrons quebram as ligações químicas das moléculas formando radicais livres extremamente reativos e instáveis que, na segunda etapa, no esfriamento da mistura gasosa, se recombinam espontaneamente formando novas substâncias.^{10,11}

*e-mail: debacher@qmc.ufsc.br

Tao *et al.*¹² estudaram a reforma do metano usando uma mistura comercial de CH₄ com CO₂ por plasma térmico do tipo binodal (dois anodos) com o objetivo de reduzir o consumo de energia do processo e concluíram que, embora a seletividade fosse alta a eficiência energética de conversão usando este tipo de tocha foi baixa. Yan *et al.*¹² estudaram a reforma a seco do metano usando uma mistura comercial de CH₄ com CO₂ na relação de 1:1, empregando dois tipos de tochas de plasma de corrente contínua - de arco e de pulso - e concluíram que a tocha de arco foi mais eficiente. No entanto, observaram que a relação de 1:1 produziu negro de carbono, o que é indesejável.

Os trabalhos encontrados na literatura sobre a reforma do metano por plasma térmico usam misturas gasosas comerciais como material de partida e são, em geral, voltados ao estudo do tipo de tocha de plasma térmico a ser empregada. A reforma do metano usando biogás como material de partida é mais estudada usando plasma frio. O plasma frio, ou plasma em não equilíbrio termodinâmico,⁹ é produzido à temperatura ambiente e, apesar de mais investigado para a reação de reforma do biogás, mostrou-se menos eficiente devido à baixa seletividade na conversão em gás de síntese.

Embora a tecnologia por plasma térmico aplicado à produção de gás de síntese pela reforma do biogás se mostre eficiente, vários aspectos do processo precisam ainda ser elucidados, tais como, composição e pureza do material de partida, proporção da mistura dos componentes e identificação das diferentes substâncias formadas. Desta forma, o objetivo do presente trabalho foi produzir gás de síntese por plasma térmico a partir da mistura CH₄/CO₂, em proporções variadas, simulando biogás e a identificação e caracterização dos produtos formados no processo. Também foram avaliados o efeito da composição da mistura do biogás CH₄/CO₂ na percentagem de conversão dos reagentes pelo método univariado¹³ e o efeito de contaminantes derivados de enxofre contidos na mistura gasosa na produção de reações secundárias no processo.

PARTE EXPERIMENTAL

A Figura 1 mostra um diagrama do equipamento usado, que consiste de: (1) cilindros de diversos gases, metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂) e argônio (Ar); (2) rotâmetros; (3) misturador de gases; (4) reator; (5) tocha de plasma; (6) fonte de corrente contínua (DC); (7) sistema de refrigeração através da circulação d'água, (8) analisador e amostrador de gases e (9) filtro de material particulado.

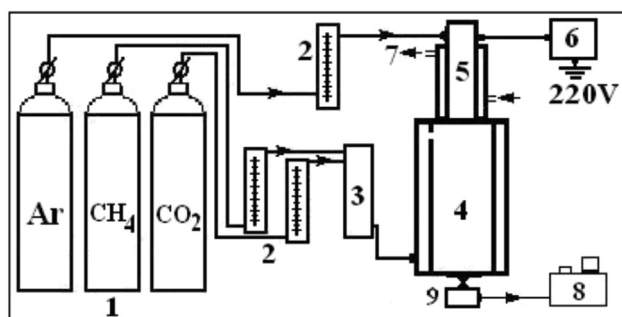


Figura 1. Esquema do equipamento usado na reforma por plasma térmico: (1) cilindros de gases; (2) rotâmetros; (3) misturador de gases; (4) reator; (5) tocha de plasma; (6) fonte de corrente contínua (DC); (7) sistema de refrigeração, (8) analisador e amostrador de gases e (9) filtro para reter material particulado

O equipamento foi desenvolvido no Laboratório de Tecnologia de Plasma do Departamento de Química da UFSC.¹¹ A tocha de plasma (5) foi usada para produzir o jato de plasma ou gás ionizado através

da aplicação de uma diferença de potencial entre os eletrodos com potência aplicada de até 4,5 kW. Argônio comercial foi usado como gás plasmogênico em todos os experimentos com vazão de 15 L min⁻¹, controlada através do rotâmetro (2). A mistura de dióxido de carbono (CO₂) e metano (CH₄) foi injetada na entrada lateral inferior da câmara de plasma (4) após passar pelo rotâmetro (2) e misturador (3). Os produtos gasosos da reforma foram analisados através de um analisador de gases *on-line* e/ou coletados por amostradores (8) para posterior análise por GC-TCD. O material sólido formado no processo foi retido por filtros eletrostáticos (9).

Os gases usados para compor a mistura sintética de biogás foram metano e dióxido de carbono comercial.

Para avaliação do efeito da concentração do dióxido de carbono na conversão da mistura, a faixa de variação de concentração de CO₂ foi de 3,2 a 14,0%, mantendo-se a concentração de metano em 8,0%. Para avaliação do efeito da concentração de metano na conversão da mistura, a faixa de concentração do metano foi de 4,0 a 12,0%, mantendo-se a concentração de dióxido de carbono em 7,0%.

A análise por GC-MS dos gases (CO₂ e CH₄) foi feita antes da reação de reforma com o plasma desligado (somente com a passagem argônio) para comparação e após a reação de reforma para identificação das diferentes espécies produzidas. Para a pré-concentração dos analitos foi usada a técnica de microextração em fase sólida (SPME) empregando fibra de PDMS (polidimetilsiloxano) - Carbowax (Supelco 75 µm de recobrimento).¹⁴ Para a coleta dos gases empregou-se um amostrador de gases com septo para inserção da agulha contendo o suporte da fibra de SPME. O amostrador foi mantido aberto durante 5 min na vazão gasosa amostrada, para purga antes de proceder à pré-concentração por SPME. O procedimento para pré-concentração foi: a agulha do suporte da fibra de SPME foi inserida no septo do amostrador e a fibra exposta por 20 min. Em seguida, a fibra foi recolhida e imediatamente transferida para o injetor do GC-MS. As análises foram realizadas em cromatógrafo a gás Shimadzu, modelo GC-MS-QP2010 Plus, equipado com injetor *split/splitless* e detector por espectrometria de massas (MS), operando em modo EI a 70 eV e modo Scan. As separações cromatográficas foram realizadas em coluna capilar RTX-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm; Restek) usando hélio ultrapuro como gás carreador e auxiliar. A programação de temperatura do forno foi de 40 °C (5 min); 10 °C min⁻¹ até 150 °C (0 min); 20 °C min⁻¹ até 250 °C (2 min). A temperatura do injetor foi fixada em 290 °C e a temperatura da interface GC-MS foi de 250 °C. Os componentes presentes nas amostras foram identificados pela comparação de seus espectros de massa com dados da literatura (biblioteca NIST 05)¹⁵ e a percentagem de confiabilidade da identificação dos compostos foi maior ou igual a 96%.

A avaliação da percentagem de conversão dos reagentes na produção de singás foi realizada na saída do reator, após o tratamento por plasma, usando duas técnicas diferentes: através de um analisador de gases (Kane May, KM9106EM Quintox) para a determinação de O₂, CO, CO₂, NO, NO₂ e NO_x, ou através de um cromatógrafo GC-TCD (Cromacom, GC 35) para a determinação de CH₄ e CO₂, H₂ e CO. O cromatógrafo gasoso era equipado com duas colunas: peneira molecular 5A (1,8 m) para separação de H₂ e CO e Poropak Q (1,8 m) empregada na separação CH₄ e CO₂. Foram empregadas as mesmas condições em ambas as colunas: argônio como gás de arraste (25 mL min⁻¹); temperaturas do injetor, da coluna e do detector de 80, 60 e 200 °C, respectivamente. A análise da percentagem de conversão do CH₄ e do CO₂ foi feita por cromatografia a partir de amostras coletadas num amostrador de gases de 100 mL. Os cromatogramas obtidos foram comparados com os obtidos a partir da mistura padrão (60% CH₄, 40% CO₂, 100 mg L⁻¹ de H₂S) e as porcentagens de conversão foram calculadas por comparação. A quantificação do H₂ foi realizada a partir do respectivo padrão (99,99%).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise dos gases antes e após o tratamento por plasma

O perfil cromatográfico por GC-MS obtido das amostras gasosas utilizando a técnica de SPME é apresentado na Figura 2.

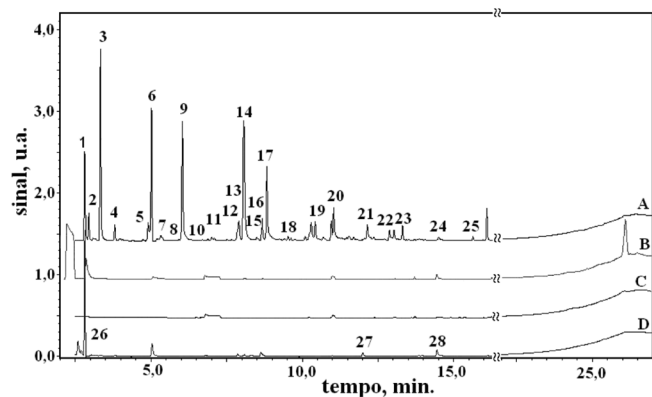


Figura 2. Perfil cromatográfico dos gases: A - impurezas de hidrocarbonetos e sulfetos contidas no metano; B - plasma ligado somente com argônio; C - análise do dióxido de carbono e D - análise dos gases produzidos após o tratamento por plasma. A identidade dos picos enumerados é mostrada nas Tabelas 1 e 2

O cromatograma da Figura 2 mostra em (A) as impurezas contidas no metano; (B) o branco com o plasma ligado somente com argônio; (C) a análise dos componentes contidos no dióxido de carbono e (D) a análise dos gases após o tratamento por plasma.

A Tabela 1 mostra a identidade dos picos enumerados no perfil cromatográfico da Figura 2A, referente à análise dos componentes gasosos contidos no metano comercial. Os compostos de número 21 e 23 da Tabela 1 foram os únicos identificados pertencentes à família dos organossulfurados.

O cromatograma da Figura 2D mostra que as espécies contidas no metano comercial tiveram sua concentração reduzida quase totalmente após o tratamento por plasma térmico, com exceção do benzeno, que teve um leve aumento na sua concentração.

A Tabela 2 apresenta os compostos produzidos pela descarga de plasma e identificados por SPME-GC-MS como sendo indeno (C_9H_8), naftaleno ($C_{10}H_8$) e benzeno (C_6H_6) que foi identificado antes e depois do tratamento.

Os compostos policíclicos aromáticos (PAH's) são intermediários na formação do carbono sólido.¹⁶⁻¹⁹ O mecanismo de produção destas espécies envolve duas etapas: a abstração de hidrogênio, que ativa as moléculas aromáticas e a adição de acetileno, que propaga o crescimento molecular.¹⁶ Foi demonstrado por Wang *et al.*¹⁷ que o mecanismo de abstração de hidrogênio (H) e adição de acetileno (C_2H_2), como mostrado no Esquema 1, é capaz de descrever quase quantitativamente os picos de concentração de PAH's. A identificação destes intermediários pela amostragem direta na fase gasosa ratifica a teoria de que o crescimento destas espécies se dá em fase gasosa.²⁰




Experimentalmente foi possível observar que, com um pequeno excesso de metano em relação ao dióxido de carbono, houve pouca formação de carbono sólido, ratificando o mecanismo acima proposto (Esquema 1), através da formação do naftaleno como intermediário na nucleação do carbono.

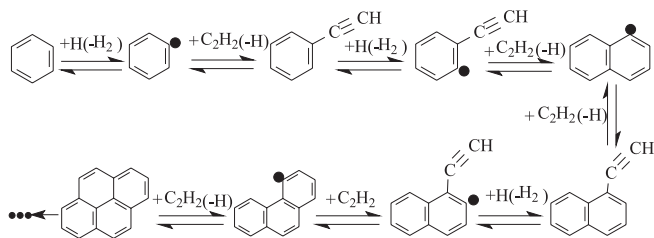
Mais recentemente, foram propostos, por Shukla *et al.*,¹⁹ outros mecanismos de formação de PHA's que contribuem com o mecanismo de abstração de hidrogênio e adição de acetileno. No presente trabalho identificou-se também o indeno (Tabela 2) cujo mecanismo de forma-

Tabela 1. Identificação do cromatograma da Figura 2. Impurezas de hidrocarbonetos e sulfetos contidas no metano

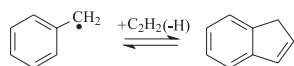
Pico	Composto	Estrutura Molecular
1	Benzeno	
2	3-metil-hexano	
3	Heptano	
4	Metil-ciclohexano	
5	2 metil-heptano	
6	Tolueno	
7	Cis-1, 3-dimetil-ciclohexano	
8	trans-1, 3-dimetil-ciclohexano	
9	Octano	
10	3,3,4 trimetil-hexano	
11	2 metil-decano	
12	Etil-ciclohexano	
13	2-metil-octano	
14	1,3 dimetil-benzeno	
15	1-etil-4-metilciclohexano	
16	1,2 dimetil-benzeno	
17	Nonano	
18	Propil-ciclohexano	
19	1,2,3-trimetil-benzeno	
20	Decano	
21	Dissulfeto de 1-(metil-etil), (1,1 dimetiletil)	
22	Undecano	
23	Dissulfeto de di-tert-butila	
24	Dodecano	
25	Tridecano	

Tabela 2. Identificação do cromatograma da Figura 2. Intermediários produzidos na reforma do biogás por plasma térmico

Pico	Intermediário	Estrutura Molecular
26	Benzeno	
27	Naftaleno	
28	Indeno	

**Esquema 1.** Mecanismo de abstração de hidrogênio e adição de acetileno para formação e crescimento de compostos policíclicos aromáticos

ção provável (Equação 7) é pela adição do acetileno ao radical benzil, seguido pela eliminação de hidrogênio atômico e posterior ciclização.



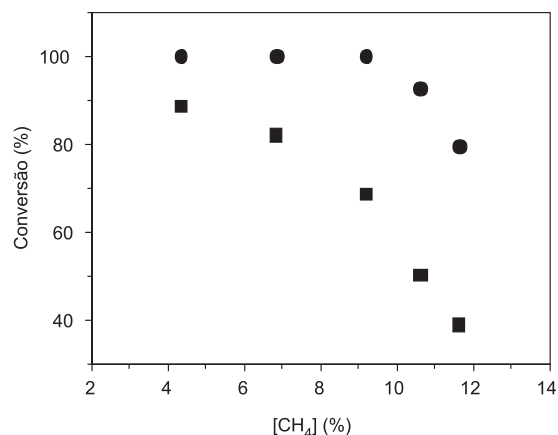
O monóxido de carbono (CO) foi o único produto oxigenado identificado por GC-TCD. Nas análises por GC-MS, nenhum outro composto oxigenado foi identificado, indicando alta seletividade na produção de CO no processo. Na reforma do metano por plasma frio de descarga de barreira dielétrica DBD, foram identificados diferentes produtos oxigenados, como²¹ CH₃OH, CH₃OCH₃ e C₂H₅OH e vários hidrocarbonetos;²² C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, C₄H₈, *n*-C₄H₁₀, *i*-C₄H₁₀ e CH₃OH. Estes compostos não foram identificados neste trabalho, indicando um mecanismo de reação mais eficiente para a reforma do biogás por plasma térmico.

A tecnologia de plasma térmico oferece vantagens em relação aos outros tipos de descargas elétricas, tais como, alta conversão de reagentes e altos rendimentos dos produtos em elevadas vazões gasosas, podendo, portanto, ser aprimorada para aplicação industrial.¹²

Efeito da concentração de metano

A Figura 3 mostra a conversão dos reagentes em função da concentração de metano injetado (4 a 12%) mantendo-se constante a concentração de dióxido de carbono em 7,0%. Nota-se que a conversão de CO₂ diminui com o aumento de CH₄ injetado, enquanto a conversão do metano diminuiu somente a partir de 9% de CH₄ inicial. As reações que ocorrem nestas condições são majoritariamente a reação 1, reforma a seco do biogás, e a reação 4, em que o dióxido de carbono reage com o hidrogênio do meio reacional, produzindo água e monóxido de carbono. A partir desta concentração começa também a formação de carbono sólido atribuída à reação de decomposição do metano (Equação 6) em ausência de oxigênio. A reação 6 mostra que a estequiometria da reação de formação do gás de síntese é proporcional, 1:1, o excesso de metano no meio leva à produção de carbono sólido tipo fuligem.

A diminuição da conversão dos reagentes com o aumento da concentração total dos gases no sistema (CO₂ + CH₄) se deve à di-

**Figura 3.** Efeito da concentração de metano na conversão do metano e dióxido de carbono ($[CO_2]_{inicial} = 7,0\%$). ■ [CO₂]; ● [CH₄]

minuição da energia disponível, por mol de reagentes, uma vez que a potência aplicada na tocha é constante. Como a energia de ativação é uma propriedade extensiva, que depende do balanço de massa do sistema, quanto maior a massa maior a energia requerida no processo.

A Figura 3 também mostra que a conversão tanto do metano bem como do dióxido de carbono é favorecida em concentrações baixas de metano. Este comportamento é diferente do observado na reação de reforma empregando-se catalisadores. Em um sistema catalítico convencional, utilizando-se níquel suportado, por exemplo, a conversão de CH₄ aumenta com a diminuição da concentração de metano, enquanto a conversão de CO₂ diminui, concordando com os cálculos termodinâmicos.^{23,24} Neste trabalho o resultado experimental obtido com plasma térmico na reação de reforma não segue os mesmos padrões termodinâmicos, mostrando o caráter de não equilíbrio da ativação por plasma ou dissociação por impacto de elétrons.²⁴

Na reação de reforma do biogás por plasma térmico, a alta temperatura do meio e todas as espécies químicas existentes no plasma participam na quebra das ligações químicas para produzir novas espécies, sendo difícil de prever teoricamente a energia envolvida na formação dos produtos finais da reação. Portanto, as contribuições da área de química do plasma são, em sua maioria, fundamentadas em dados experimentais.²⁵

Efeito da concentração do dióxido de carbono

A Figura 4 mostra a porcentagem de conversão em função da concentração de CO₂ injetado, mantendo-se constante a concentração de metano (8%). A conversão de ambos os reagentes aumenta com o aumento da concentração de CO₂ no intervalo de 3,2 a 10,1%, quando atinge seu valor máximo de conversão. O aumento da conversão de ambos os reagentes (CO₂ e CH₄) deve-se ao deslocamento do equilíbrio da reação 1 para a direita devido à produção de CO a partir do oxigênio proveniente da quebra do CO₂ e do carbono proveniente da quebra do CH₄. A reação de formação de CO e 2H₂ a partir de CH₄ em presença de oxigênio é favorecida liberando -38 kJ mol⁻¹.

Em concentrações de CO₂ mais elevadas a conversão dos reagentes decresce e inicia-se a produção de carbono sólido tipo fuligem. A produção de fuligem pode ser explicada através da reação de Boudouard (Equação 5) em que ocorre uma diminuição da conversão de CO₂ e do rendimento de CO, devido ao excesso de CO produzido pela reação de reforma do biogás (Equação 1). Quando a concentração de CO produzido na reforma é maior do que a requerida para manter o equilíbrio estequiométrico das reações, a produção de carbono sólido aumenta no meio. Conforme demonstrado por Khalaf *et al.*,¹¹ para a degradação de tetracloreto de carbono (CCl₄) por plasma térmico,

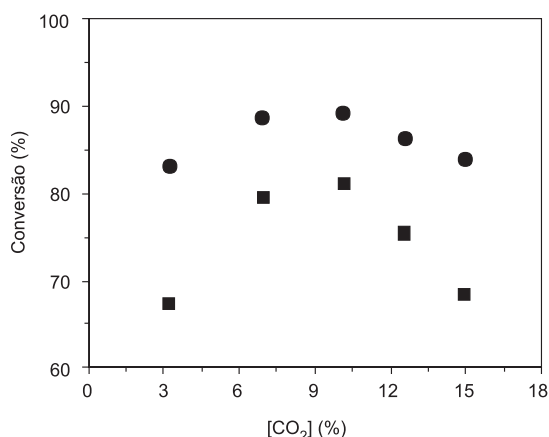


Figura 4. Efeito da concentração de CO₂ na conversão do metano e dióxido de carbono ([CH₄]_{inicial} = 8 %). ■ [CO₂]; ● [CH₄]

com o aumento do fluxo do gás plasmogênico (argônio) mantendo constantes a vazão de CCl₄ e a potência aplicada ao plasma a eficiência de degradação diminuiu. Isto ocorre devido à redução do tempo de residência da amostra no interior do reator próximo ao jato de plasma, região de alta temperatura. A Figura 4 mostra que quanto maior a porcentagem de CO₂, maior a diluição da amostra dentro do reator, reduzindo a eficiência do processo.

Rueangjit *et al.*²⁴ investigaram a reforma do biogás por *gliding arc* e mostraram que o dióxido de carbono presente no meio aumentou a conversão de metano, reduziu a quantidade de carbono sólido gerado e diminuiu o consumo da energia específica. Yang *et al.*²⁶ empregaram descarga tipo agulha na reforma do biogás e também observaram que a formação de carbono depende fortemente da composição dos gases injetados. No presente trabalho os dados experimentais mostraram que o excesso de CO₂ aumenta a conversão de metano e reduz a quantidade de carbono sólido gerado, sendo a relação de aproximadamente [CO₂]/[CH₄] = 1,3 a melhor encontrada para o processo.

A conversão do metano foi superior à conversão do dióxido de carbono nos resultados obtidos neste trabalho. Resultados semelhantes foram encontrados por Goujard *et al.*,²¹ indicando que a conversão do metano é favorecida no processo devido à alta temperatura do plasma, considerando que a entalpia padrão de formação do metano é ΔH° -74,8 kJ mol⁻¹ e do CO₂ é ΔH° -393 kJ mol⁻¹.

CONCLUSÃO

As impurezas de hidrocarbonetos contidas na mistura gasosa comercial sofreram degradação durante o processo de reforma por plasma térmico. Os resultados obtidos sugerem que o plasma térmico é uma ferramenta poderosa a ser explorada na reforma do biogás, não necessitando do emprego de catalisadores e nem de pré-tratamento dos gases para remoção de compostos de enxofre, reduzindo custos operacionais e simplificando o processo.

Os dados experimentais mostraram que o excesso de CO₂ aumenta a conversão de metano e reduz a quantidade de carbono sólido gerado, sendo a proporção [CO₂]/[CH₄] = 1,3 a melhor relação encontrada para o processo. Em proporções menores de 1,3, que no processo favorecem a produção de carbono sólido, foram identificados benzeno (C₆H₆), indeno (C₉H₈) e naftaleno (C₁₀H₈) que são conhecidamente

subprodutos precursores da formação do carbono sólido tipo fuligem. Nenhum composto oxigenado foi identificado além do monóxido de carbono, indicando alta seletividade na produção de CO.

AGRADECIMENTOS

À CAPES pela bolsa concedida a P. I. Khalaf; ao INCT de Catálise em Sistemas Moleculares Nanoestruturados; à empresa Carbonobrasil pelo apoio financeiro concedido.

REFERÊNCIAS

- Rasi, S.; Veijanen, A.; Rintala, J.; *Energy* **2007**, *32*, 1375.
- Atkins, P.; de Paula, J.; *Atkins' Physical Chemistry*, 9th ed., Oxford University Press: Oxford, 2010.
- Juan-Juan, J.; Roman-Martinez, M. C.; Illan-Gomez, M. J.; *Appl. Catal., A* **2006**, *301*, 9.
- Luna, A. E. C.; Iriarte, M. E.; *Appl. Catal., A* **2008**, *343*, 10.
- Huang, C. P.; T-Raissi, A.; *J. Power Sources* **2007**, *163*, 645.
- Bromberg, L.; Cohn, D. R.; Rabinovich, A.; O'Brien, C.; Hochgreb, S.; *Energy Fuels* **1998**, *12*, 11.
- Bromberg, L.; Cohn, D. R.; Rabinovich, A.; *Int. J. Hydrogen Energy* **1997**, *22*, 83.
- Blomen, L.; Mugerwa, M. N.; *Fuel Cell Systems*, Plenum Press: New York, 1993.
- Friedman, A.; *Plasma Chemistry*, Cambridge University Press: New York, 2008.
- De Souza, I. G.; Debacher, N. A.; *PI 0700517*, **2008**.
- Khalaf, P. I.; de Souza, I. G.; Carasek, E.; Debacher, N. A.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 398.
- Tao, X.; Bai, M.; Wu, Q.; Huang, Z.; Yin, Y.; Daí, X.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 9373; Yan, B. H.; Wang, Q.; Jin, Y.; Chen, Y.; *Plasma Chem. Plasma Process.* **2010**, *30*, 257.
- Khalaf, P. I.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2009.
- Cubas, A. L. V.; Souza, I. G.; Debacher, N. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 531.
- Linstrom, P.; Mirokhin, Y.; Tchekhovskoi, D.; *The NIST 05 Mass Spectral Library (NIST/EPA/NIH)*, National Institute of Standards and Technology, USA, 2005.
- Wang, H.; Frenklach, M.; *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11465.
- Wang, H.; Frenklach, M.; *Combust. Flame* **1997**, *110*, 173.
- Appel, J.; Bockhorn, H.; Frenklach, M.; *Combust. Flame* **2000**, *121*, 122.
- Shukla, B.; Susa, A.; Miyoshi, A.; Koshi, M.; *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 2362.
- Richter, H.; Howard, J. B.; *Prog. Energy Comb. Sci.* **2000**, *26*, 565.
- Goujard, V.; Tatibouet, J. M.; Batiot-Dupeyrat, C.; *Appl. Catal., A* **2009**, *353*, 228.
- Jiang, T.; Li, Y.; Liu, C.; Xu, G.; Eliasson, B.; Xue, B.; *Catal. Today* **2002**, *72*, 229.
- Pietruszka, B.; Heintze, M.; *Catal. Today* **2004**, *90*, 151.
- Rueangjit, N.; Sreethawong, T.; Chavadej, S.; *Plasma Chem. Plasma Process.* **2008**, *28*, 49.
- Petitpas, G.; Rollier, J. D.; Darmon, A.; Gonzales-Aguilar, J.; Metke-meijer, R.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 2848.
- Yang, Y.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 5918.