Catalisadores de platina suportados em $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
para a reação de reforma a vapor de etanol.

Fábio Wéliton Jorge Lima

Dissertação apresentada ao
Instituto de Química de São Carlos
Da Universidade de São Paulo para
Obtenção do título de mestre em
Ciência (Físico Química).

Orientadora: **Prof^a Dr^a Elisabete Moreira Assaf**

São Carlos

2006

Lima, Fábio Wéliton Jorge Lima

Catalisadores de Platina suportados em $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para a
reação de reforma a vapor de etanol.

Fábio Wéliton Jorge Lima – São Carlos, 2006.

Dissertação de (Mestrado)- Instituto de Química de São
Carlos – Universidade de São Paulo, 2006.

Orientador : Prof^ª Dr^ª Elisabete Moreira Assaf.

AGRADECIMENTO

A minha mãe pelo apoio que me deu em toda minha vida e pela paciência e compreensão.

A minha esposa pela amizade, apoio e compreensão nos momentos de dificuldade.

A professora Elisabete Assaf, pela oportunidade de fazer o trabalho e ao professor Mansur, pela oportunidade de desenvolver o meu trabalho na UFSCar. Ao Jorge pela amizade alegria e ajuda no decorrer do mestrado.

Ao Carlos pelos momentos de alegria e horários extra no TPR.

A Alessandra pela ajuda no TPR e também no DRX.

Ao meu grande mestre e amigo Rochel pela ajuda em TPR.

Ao Luis e a Rachel que me ensinou o desapego e conseqüentemente a liberdade.

Aos amigos da casa de Baco pelos momentos agradáveis que passei em BH.

A Lú uma amiga que me ensinou um pouco da vida e a dar valor a algumas coisas simples que são especiais e já tinha esquecido.

Ao Fabiano, Betina e Valeria pela ajuda no inglês.

A todos vocês, muito obrigado.

Dedico este trabalho com todo carinho a minha mãe e a Daniela minha esposa.

1.	INTRODUÇÃO.....	8
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1.	Reforma a vapor de etanol.....	14
2.2.	Suporte de óxido mistos $ZrO_2/\gamma-Al_2O_3$	17
2.3.	Química do óxido de zircônio.....	19
3.	OBJETIVO.....	21
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
4.1.	Reagentes e gases utilizados.....	22
4.2.	Preparação dos catalisadores.....	23
4.2.1.	Preparação da $\gamma-Al_2O_3$	23
4.2.2.	Preparação do óxido de zircônio ZrO_2 (ac).....	23
4.2.3.	Preparação do óxido de zircônio comercial ZrO_2 (ox).....	23
4.2.4.	Preparação do suporte $ZrO_2/\gamma-Al_2O_3$ (ox) a partir de uma suspensão ácida de óxido de zircônio.....	24
4.2.5.	Preparação do suporte $ZrO_2/\gamma-Al_2O_3$ (ac) a partir da precipitação do hidróxido de zircônio.....	24
4.2.6.	Impregnação do metal no suporte.....	25
4.2.7.	Calcinação.....	25
4.3.	Caracterização dos catalisadores.....	26
4.3.1.	Difração de raios-X pelo método do pó.....	26
4.3.2.	Espectroscopia de absorção molecular na região UV-vis	27
4.3.2.1	Determinação de compostos inorgânicos.....	28
4.3.3.	Determinação da Área superficial específica total (B.E.T)	29

4.3.4.	Redução à temperatura programada (RTP).....	30
4.3.5.	Cromatografia gasosa.....	32
4.3.5.1.	Detector de condutividade térmica (TCD).....	34
4.3.5.2.	Detector de ionização de chama (FID).....	34
4.3.6.	Reação catalítica.....	35
4.3.6.1.	Tempo de contato.....	37
4.3.6.2.	Efeito da carga.....	37
4.3.7.	Cálculo da conversão e dos rendimentos.....	38
4.4.	Análise elementar.....	40
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
5.1.	Difração de raios-X.....	41
5.2.	Área superficial específica (B.E.T).....	46
5.3.	Espectroscopia UV-Vis-NIR.....	47
5.4.	Redução à temperatura programada (RTP).....	53
5.5.	Avaliação catalítica.....	59
5.5.1.	Avaliação da carga de platina.....	60
5.5.2.	Avaliação do tempo de contato.....	62
5.5.3.	Avaliação do tempo de reação.....	65
5.5.4.	Análise do teor de carbono formado sobre os catalisadores	70
5.5.5.	Análise dos resíduos líquidos das reações de reforma a vapor de etanol.....	71
6.	Conclusões.....	73
7.7.	Referências Bibliográficas.....	75

Índice de tabela

Tabela 1: Teor nominal de platina presente nos catalisadores.....	25
Tabela 2: Área superficial dos catalisadores e suporte.....	46
Tabela 3: Consumo de H ₂ no RTP, em μ mol de H ₂ / 80 mg de amostra.....	54
Tabela 4: Conversão do etanol e teores de coque formado sobre os catalisadores de Pt/Al ₂ O ₃ durante as 6h de reação para W/F= 60 mg*h/ml.....	61
Tabela 5: Conversão do etanol e percentagem de água consumida.....	68
Tabela 6: Teor de CH ₄ obtido nas reações de reforma a vapor do etanol.....	68
Tabela 7: Teor de carbono formado sobre 150 mg de catalisador em 6h de reação	71
Tabela 8: Composição dos resíduos líquidos das reações de reforma a vapor de etanol (mol prod./mol conv.).....	72

Índice de Figura

Figura 1: Esquema simplificado sobre o balanço de CO ₂ proveniente do ciclo da cana-de-açúcar.....	11
Figura 2: Esquema simplificado de uma Célula a combustível.....	13
Figura 3: Remoção parcial de degeneração dos orbitais de um campo octaédrico.....	28
Figura 4: Linha catalítica utilizada para a reação a vapor do etanol.....	35
Figura 5: Reator utilizado no ensaio catalítico.....	36
Figura 6: Difratoograma de Raios-X dos suportes (15%) ZrO ₂ /γ-Al ₂ O ₃ e do catalisador (1%) Pt/(15%) ZrO ₂ /γ-Al ₂ O ₃ preparados a partir do óxido de zircônio comercial como precursor.....	41
Figura 7: Difratoograma de Raios-X dos suportes γ-Al ₂ O ₃ e (15%) ZrO ₂ /γ-Al ₂ O ₃ (ac) e do sistema catalítico (1%) Pt/(15%) ZrO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	42
Figura 8: Difratoograma de Raios-X dos catalisadores de (1%) Pt/γ-Al ₂ O ₃ , (3%) Pt/γ-Al ₂ O ₃ e do suporte γ-Al ₂ O ₃	43
Figura 9: Difratoograma do catalisador (1%) Pt/ZrO ₂ (ac).....	44
Figura 10: Difratoograma do catalisador (1%) Pt/ZrO ₂ (ox).....	45
Figura 11: Espectro UV-VIS-NIR da γ-Al ₂ O ₃ e (1%) Pt/γ-Al ₂ O ₃ após a impregnação e secagem em estufa e antes da calcinação.....	48
Figura 12: Espectro UV-VIS-NIR da γ-Al ₂ O ₃ e do catalisador (1%) Pt/γ-Al ₂ O ₃ após o tratamento térmico a 550 °C por 2h.....	49

Figura 13: Espectro UV-VIS-NIR dos $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e (15%) $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ox) e do catalisador (1%) $\text{Pt}/(15\%) \text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ox) após a calcinação a 550 °C durante 2h	50
Figura 14: Espectro UV-VIS-NIR dos suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e (15%) $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{Ac})$ (1%) e do catalisador (1%) $\text{Pt}/(15\%) \text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ac) após calcinação a 550°C durante 2h	51
Figura 15: Espectro UV-VIS-NIR do catalisador (1%) Pt/ZrO_2 (ac) após a calcinação a 550 °C por 2h	52
Figura 16: Perfil de RTP para o suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e para o catalisador (1%) $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	53
Figura 17: Perfil de RTP do catalisador (1%) $\text{Pt}/(15\%) \text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ox) e do suporte (15%) $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (ox)	54
Figura 18: Perfil de RTP para o catalisador (1%) Pt/ZrO_2 (ac) e dos suportes ZrO_2 (ac) ZrO_2 (ox)	56
Figura 19: Perfil de RTP para o catalisador (1%) $\text{Pt}/(15\%) \text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ac) e do suporte (15%) $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ac)	57
Figura 20: Resultados da seletividade para as reações de reforma a vapor de etanol a 700°C e W/F= 60 mg*h/ml sobre diferentes cargas de Pt ativa: A= (0,3%) $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; B= (1%) $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e C= (3%) $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	60
Figura 21: Seletividade para os produtos gasosos formados na reação de reforma a vapor para o catalisador (1%) $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em diferentes tempos de contatos W/F (mg*h/ml)	62
Figura 22: Seletividade para os produtos gasosos formados durante a reação de reforma a vapor para o catalisador (1%) $\text{Pt}/(15\%) \text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ac) em diferentes tempos de contatos W/F (mg*h/ml)	63

Figura 23: Seletividade para os produtos gasosos formados durante a reação de reforma a vapor para o catalisador (1%) Pt/(15%) ZrO ₂ /γ-Al ₂ O ₃ (ox) em diferentes tempos de contatos W/F (mg*/ml).....	63
Figura 24: Seletividade para os produtos gasosos formados durante a reação de reforma a vapor do etanol para o catalisador (1%)Pt/ZrO ₂ (ac) em diferentes tempos de contatos W/F (mg*h/ml).....	64
Figura 25: Seletividade para os produtos gasosos formados durante a reação de reforma a vapor do etanol sobre o catalisador (1%) Pt/γ-Al ₂ O ₃	66
Figura 26: Seletividade para os produtos gasosos formados na reação de reforma a vapor do etanol sobre o catalisador (1%) Pt/(15%) ZrO ₂ /γ-Al ₂ O ₃ (ox).....	66
Figura 27: Seletividade para os produtos gasosos formados durante a reação de reforma a vapor do etanol sobre o catalisador (1%) Pt/(15%) ZrO ₂ /γ-Al ₂ O ₃ (ac).....	67
Figura 28: Seletividade para os produtos gasosos formados durante a reação de reforma a vapor do etanol para o catalisador (1%) Pt/ZrO ₂ (ac).....	67

Resumo

Neste trabalho foram preparados e caracterizados catalisadores de platina suportados em γ -alumina (γ - Al_2O_3), óxido de zircônio (ZrO_2) e em suportes mistos de óxido de zircônio e γ -alumina. Os suportes bi-componente contendo (15%) ZrO_2/γ - Al_2O_3 foram preparados por dois métodos distintos: no primeiro, utilizou-se uma suspensão ácida de óxido de zircônio comercial e no segundo, óxido de zircônio precipitado a partir do acetato. Os catalisadores foram submetidos a ensaios catalíticos de reforma a vapor de etanol a fim de verificar o efeito do suporte sobre a distribuição dos produtos. As técnicas de caracterização utilizadas foram área superficial específica (B.E.T), redução a temperatura programada (RTP), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de absorção molecular na região UV-VI, que identificou a espécie $[\text{PtO}_x\text{Cl}_y]_s^{2-}$. A conversão do etanol e a distribuição dos produtos variaram para cada suporte testado e para os diferentes tempos de contatos (W/F) utilizados. O catalisador (1%) Pt/γ - Al_2O_3 apresentou a melhor seletividade para a produção de hidrogênio e a menor conversão para o etanol. Os catalisadores que utilizaram o suporte bi-componente (15%) ZrO_2/γ - Al_2O_3 e ZrO_2 pura apresentaram alta conversão de etanol e baixa seletividade para hidrogênio, além de alta tendência à formação de bio-produtos.

Abstract

In this work catalysts of platinum supported on γ -alumina (γ -Al₂O₃), oxide of zirconium (ZrO₂) and mixed oxide of zirconium and γ -alumina had been prepared and characterized. The bi-component supports containing (15%) ZrO₂/ γ -Al₂O₃ had been prepared by two different methods : in the first, an acid suspension of commercial oxide of zirconium was used and in the second, oxide of zirconium was precipitated from acetate. The catalysts were tested in ethanol steam reforming reaction to verify the effect of the support on the distribution of the products. For the characterization, the following techniques were used. Superficial specific area (B.E.T.), temperature programmed reduction (TPR.), X-ray powder diffraction (XRD) and spectroscopy of molecular absorption in the UV-vis, for identification of [PtO_xCl_y]_s²⁻ species. The ethanol conversion and product distribution were different for each support tested and for different time of contact (W/F) used. The catalyst (1%) Pt/ γ -Al₂O₃ presented the best selectivity for the hydrogen production and the lower conversion for ethanol. The catalysts with bi-component support (15%) ZrO₂/ γ -Al₂O₃ and pure ZrO₂ presented high ethanol conversion and lower selectivity for hydrogen production with high selectivity and formation of bio-products.

1- Introdução

Energia é essencial para o desenvolvimento da humanidade. Até o momento existe uma grande dependência em relação aos combustíveis fósseis como fonte primária de energia, o que é preocupante, pois trata-se de uma fonte limitada e não renovável. Tendo em vista este aspecto, há um crescente número de pesquisas no mundo em busca de novas fontes energéticas para substituição das atuais [1].

Uma alternativa implementada no Brasil em 1975 foi o programa Pró Álcool [2]. Em 1984, 94,4% dos veículos fabricados no Brasil eram movidos com este combustível. No entanto, por motivos técnicos, foi perdendo força no decorrer dos anos. Apesar da falta de interesse dos consumidores, a estrutura de distribuição do etanol permaneceu ativa, e em 2001, apenas 1,2% dos automóveis fabricados no país utilizavam etanol como combustível [3].

No entanto, desde 2002, devido aos altos preços do petróleo e ao desenvolvimento de novas tecnologias, o etanol voltou a ser visto como um substituto dos derivados de combustíveis fósseis. Hoje a frota brasileira possui 3 milhões de veículos movidos a etanol, o que representa 20% do total [3]. Esta migração apresenta algumas vantagens, sendo que as duas principais são a redução da dependência nacional de combustíveis fósseis e diminuição da poluição da atmosfera.

A queima de derivados de petróleo libera gases tais como NO_x , SO_x , CO_2 , CO , CH_4 , entre outros. Esses gases são responsáveis por chuvas ácidas e efeito estufa - aquecimento da atmosfera terrestre devido à absorção de radiação por estes gases. Substituir o petróleo por outras fontes alternativas atende às recomendações formuladas no Protocolo de Kyoto, assinado em 2005 [3], que impõe aos países

industrializados a redução da emissão combinada de gases de efeito estufa em pelo menos 5% em relação aos níveis de 1990, até o período entre 2008 e 2012.

Apesar do etanol ser uma alternativa atraente, pesquisas recentes apontam para outras direções. Uma das sugestões é o desenvolvimento de novos combustíveis a partir de fontes primárias de energia, tais como gasolina, metano e frações pesadas do petróleo. A mais interessante é a produção de hidrogênio como fonte geradora de energia a partir destes precursores [3].

O hidrogênio, apesar de ser uma molécula simples, é a mais abundante no universo e possui a maior quantidade energética por unidade de massa se comparada a qualquer outra fonte. Sua capacidade energética é de 34500 kcal/kg, enquanto o etanol possui 7200 kcal/kg. Por esse motivo, é mais eficaz que outras fontes energéticas utilizadas no momento.

Alguns desafios devem ser superados, principalmente no que diz respeito à produção, pois a maior parte do hidrogênio provém do metano, de frações do refino de petróleo e dos resíduos da indústria química [3,4]. Ele é produzido pelo processo de reforma a vapor, tornando o hidrogênio uma fonte energética de baixo impacto ambiental.

O processo de reforma a vapor do metano (CH_4) envolve a reação do CH_4 com vapor de água sobre a superfície de um catalisador. Este processo ocorre em duas etapas. Na primeira ocorre a decomposição da mistura $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ em monóxido de carbono (CO) e hidrogênio, e na segunda o CO reage com H_2O produzindo CO_2 e H_2 conforme mostrado nas reações 1 e 2.

$$\Delta G_{f,25^\circ\text{C}}^\circ = + 36,08 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,25^\circ\text{C}}^\circ = - 6,81 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Apesar da reforma a vapor do metano ser o principal processo de obtenção de hidrogênio e possuir o menor custo [5], ele apresenta a desvantagem do metano ser um hidrocarboneto, que ao ser transformado em hidrogênio, libera CO_2 , que não é reciclável e contribui para o efeito estufa. Se as previsões dos geólogos estiverem corretas, em 2020 o CH_4 , que não é renovável, chegará ao seu pico de produção, e com isto haverá a necessidade de encontrar novas fontes para a geração de hidrogênio.

Uma das alternativas está na reforma a vapor do etanol, pois possui um grande potencial para geração de hidrogênio, além de ser um combustível renovável, pouco poluente, permitindo a manutenção dos níveis de CO_2 na atmosfera, já que é possível reciclá-lo com o ciclo do carbono, como mostrado na Figura 1 [5].

Figura 1: Esquema simplificado sobre o balanço de CO₂ proveniente do ciclo da cana-de-açúcar.

Além das questões ambientais apresentadas, a escolha do etanol como fonte geradora de hidrogênio favorecerá os países que dominam esta tecnologia, principalmente o Brasil, um dos maiores produtores mundiais de etanol, com previsão de produzir 15 bilhões de litros na safra 2005 [6], com possibilidade de expandir a produção para números ainda maiores, possuindo também uma rede de distribuição extensa que permite regularidade no abastecimento para as fontes consumidoras a um baixo custo.

Não é somente pela eficiência na produção e abastecimento que o etanol tornou-se a melhor escolha para a produção de hidrogênio, mas também pela capacidade de geração de empregos. A indústria canavieira é responsável por 6% dos empregos gerados no país e a utilização do etanol permitirá a abertura de mais postos de trabalho [3]. Vale ressaltar que o domínio energético é essencial para a sobrevivência econômica de um país. Por isso, os países com grande potencial para a produção de etanol dominarão este setor, já que o hidrogênio tende a substituir as atuais fontes geradoras de energia [2].

A reforma a vapor de etanol segue o mesmo princípio do sistema utilizado para obter hidrogênio a partir do metano. Trata-se de uma molécula mais complexa, que possui algumas etapas adicionais. Inicialmente, o etanol (C_2H_5OH) reage com o vapor de água sobre a superfície do catalisador e produz CH_4 e CO (Reação 3) ou apenas CO e H_2 (Reação 4). O metano decompõe-se com o vapor de H_2O e forma CO e H_2 (Reação 1). Em uma etapa posterior, o CO reage com H_2O e produz CO_2 e H_2 (Reação 2) [5]. A reação global de reforma a vapor do etanol pode ser apresentado conforme a Reação 5.

O aproveitamento do hidrogênio como fonte geradora de energia elétrica é realizado no equipamento denominado célula a combustível [3]. Utiliza-se o hidrogênio gerado e o oxigênio retirado da atmosfera para a produção de energia elétrica. A célula a combustível permite obter entre 40 e 80% de eficiência na conversão de um combustível em energia útil. O único subproduto da reação química é H_2O , conforme mostrado na Figura 2.

Figura 2: Esquema simplificado de uma Célula a combustível [3].

A utilização do hidrogênio como fonte geradora de energia com célula a combustível vai permitir a abertura de um novo segmento no mercado energético pela geração de energia diretamente na fonte consumidora, através da utilização de estações estacionárias de pequeno, médio e grande porte. Tendo como foco esta possibilidade, a iniciativa privada e os governos estão desenvolvendo novas tecnologias mais acessíveis ao consumidor [3].

Um outro segmento que pode utilizar diretamente o hidrogênio é o setor automobilístico. Diversas empresas estão testando protótipos tendo o hidrogênio como combustível. Esta substituição vai permitir a redução da dependência de combustíveis fósseis e a redução de poluentes na atmosfera.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Reforma a Vapor de Etanol

Os estudos a respeito de reforma de etanol são muito recentes. Até então, os sistemas mais explorados constituíam-se da reforma a vapor do metanol e do metano [7], que são matérias-primas mais acessíveis em outros países. O etanol começou a ser visto como alternativa para a produção de hidrogênio apenas na última década [8] e, devido à sua recente utilização, pouco se sabe ainda a respeito do melhor sistema catalítico e melhores condições de reação.

Os primeiros passos foram dados por Garcia et al. [9], que estudaram a viabilidade termodinâmica da reação de reforma de etanol. Neste trabalho, foram estudadas diversas temperaturas de reação (227°C a 527°C), pressões (1 a 9 atm) e proporções de água:etanol (1:1 até 10:1). Foi possível observar que além do hidrogênio (H_2) e dióxido de carbono (CO_2) produzidos, também houve a formação de monóxido de carbono (CO), metano (CH_4) e eteno (C_2H_4). Pela termodinâmica e pelos resultados apresentados, a reação de reforma inicia-se efetivamente a partir de 227°C, tornando-se viável a partir de 527 °C. Em altas pressões, a reação de reforma é pouco favorecida, pois os melhores resultados foram obtidos em pressão atmosférica. Um outro fator observado pelos autores é a redução da quantidade de metano com o aumento da temperatura, pois em altas temperaturas a reação de reforma do metano também é favorecida.

Vasudeva et al. [1] estudaram a termodinâmica da reforma do etanol, mantendo a pressão em 1 atm, pois observaram que nos trabalhos de Garcia et al. [9] a reforma do etanol era favorecida em pressão atmosférica. Foi estudado, então,

o efeito do aumento da temperatura (527 – 972 °C) e a variação de razão H₂O/CH₃CH₂OH. Os autores [1] verificaram que a reforma a vapor é mais eficiente em altas temperaturas, e também um outro fator que chamou atenção foi a razão H₂O/CH₃CH₂OH. Na razão H₂O/CH₃CH₂OH (2:1), a produção de hidrogênio não é muito significativa. No entanto, quando se aumenta a razão água/ etanol para 10:1, há uma maior produção de hidrogênio. Este valor acentua-se quando se eleva a razão para 20:1. O aumento da razão água/etanol faz com que haja uma redução na formação de alguns produtos indesejados, tais como CH₄ e CO, que são responsáveis pela formação do coque, conforme mostram as Reações 6 – 9 [9].

$$\Delta G_{f\ 25}^{\circ} = -28,71 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f\ 25}^{\circ} = +17,89 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f\ 25}^{\circ} = -23,90 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f\ 25}^{\circ} = -21,11 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Dimitris et. al. [10] estudaram o comportamento de metais nobres (Rh, Ru, Pt, Pd) como fase ativa para as reações de reforma a vapor do etanol. Observaram que os melhores resultados foram obtidos em altas temperaturas, repetindo o comportamento descrito anteriormente [8, 9]. O ródio (Rh) foi o metal nobre mais ativo, com altas conversões de etanol e ótima seletividade para H₂ e CO₂. Um outro metal que chamou a atenção foi a platina (Pt), com resultados próximos ao do Rh. O

rutênio e o paládio (Ru, Pd) não foram seletivos para a produção de H_2 e CO_2 e apresentaram um alto teor de bioprodutos (C_2H_4 , CH_4 , C_2H_4O), pouco desejáveis na reforma de etanol. Nas reações em que a fase ativa era Rh ou Pt também houve a formação de bioprodutos, mas em menores quantidades. Neste trabalho também foi possível verificar que os teores dos bioprodutos foram reduzidos gradativamente com o aumento da temperatura. Os autores [10] ainda verificaram que para altas temperaturas as conversões sobre os catalisadores Pd, e Ru, suportados em $\gamma-Al_2O_3$ foram semelhantes as obtidas sobre o suporte de quartzo. Isto poderia indicar a ocorrência de decomposição auto-térmica do etanol. O catalisador em alguns casos colabora para a melhora nos teores de hidrogênio, CO_2 e também para a redução de bioprodutos, indesejáveis nas reações de reforma a vapor e que pouco colaboram para produção de energia nas células a combustíveis.

Com os avanços nos estudos de equilíbrio termodinâmico e fase ativa, existem alguns outros desafios que precisam ser superados. Um dos principais é em relação aos suportes utilizados nas reações de reforma do etanol. Segundo Auprêtre et. al. [11], as reações de reforma ocorrem em duas etapas, a primeira é a reação de reforma propriamente dita e a segunda é a reação Shift (Reação 2) e uma das maneiras para solucionar este problema é utilizar suportes que favoreceram com as reações Shift. Para isto, foram testados diversos suportes: 12% $CeO_2/\gamma-Al_2O_3$, CeO_2 , CeO_2-ZrO_2 , ZrO_2 e $\gamma-Al_2O_3$, sendo que o suporte $Ce_{0,63}Zr_{0,32}O_2$ foi o mais promissor, já que o óxido de zircônio e o óxido de cério apresentaram a mobilidade do oxigênio durante a reação e esta propriedade colabora para a redução da formação de carbono evitando a desativação do catalisador.

2.2. Suporte de óxidos mistos $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Apesar do óxido de zircônio ser um suporte promissor para as reações de reforma a vapor de etanol, ele possui baixa área superficial e um custo superior aos óxidos tradicionais, como γ -alumina e sílica. Uma alternativa atrativa é a dispersão do óxido de zircônio sobre tais óxidos que possuem uma alta área superficial e baixo custo [12,13], combinado, assim, as propriedades químicas do óxido de zircônio com as da γ -alumina ou sílica (SiO_2). A utilização do sistema $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, como suporte para partículas metálicas é ainda pouco estudada. O emprego destes suportes mistos na catálise heterogênea exige um melhor conhecimento de sua estrutura e dos efeitos da interação do suporte com a fase metálica.

Souza et al. [12] fizeram uma caracterização extensiva dos sistemas $\text{Pt}/\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, para determinar suas propriedades físicas. Os autores mostraram que as matrizes de $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, com teores de ZrO_2 entre 1 e 10%, apresentavam valores de área específica semelhantes à da alumina pura, enquanto que para uma amostra com 20% de ZrO_2 havia uma perda de área de aproximadamente 26%. A maior perda de área deste suporte deve estar associada ao bloqueio dos poros de alumina por cristalitos de óxido de zircônio [12] que se formam quando o teor do óxido de zircônio ultrapassa o necessário para a formação da monocamada. Comportamento semelhante foi observado por Damyanova et al. [13], que também avaliaram as propriedades físicas do sistema $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e relataram que a quantidade de ZrO_2 necessária para obter um bom recobrimento sobre a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é o teor de óxido entre 10 e 20 % em massa, e que abaixo deste valor a ZrO_2 estaria altamente disperso.

Em um outro trabalho, De Souza et al. [30] estudaram o óxido de zircônio disperso sobre γ -alumina e sugeriram que o teor necessário correspondente para formar uma monocamada teórica é 25 % em massa de óxido de zircônio para uma γ -alumina com uma área de $220 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Os autores mostraram por difração de Raios-X, que os picos característicos do óxido de zircônio aparecem só a partir de um teor equivalente a pelo menos 50% da monocamada teórica, o que pode indicar uma menor dispersão a partir deste valor. Em ensaios de XPS da amostra de $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, a energia de ligação dos elétrons do óxido de zircônio mostrou um decréscimo com o aumento da carga de óxido de zircônio. Sendo assim, a energia de ligação é muito próxima aos valores observados para o ZrO_2 puro. Para menores cargas de óxido de zircônio, os autores reportaram [30] a existência de interação entre a óxido de zircônio e a γ -alumina com alguma transferência eletrônica da fase suportada para o suporte, efeito que também foi reportado por Damyanova et al. [13], explicando que pode ser por uma interação entre átomos de Zr e Al devido à formação de espécies Zr-O-Al.

2.3. Química do óxido de Zircônio

O grande interesse pelo óxido de zircônio deve-se ao bom desempenho do mesmo em reações de hidrogenação de hidrocarbonetos, craqueamento, desidrogenação, hidrodessulfuração, etc. Estes bons resultados são devidos a uma combinação de características peculiares da superfície do óxido de zircônio, tais como a preservação de sítios ácidos e básicos, com predominância para os de Lewis [13,14, 15], assim como as suas propriedades oxidativas e redutoras. Uma outra característica do óxido de zircônio são os defeitos estruturais descritos como vacâncias, que ajudam na mobilidade de elétrons em sua estrutura [16,12, 17].

O óxido de zircônio é um óxido metálico que tem a estrutura da fluorita. Os compostos com a estrutura da fluorita (fluoretos como; CaF_2 , SrF_2 , PbF_2 e óxidos como; ThO_2 , UO_2 e ZrO_2), caracterizam-se por ter defeitos de Frenkel aniônicos, em que os ânions têm uma carga elétrica menor que os cátions, sendo muito mais fácil ficarem próximos entre si. A estrutura da fluorita (e, portanto, do óxido de zircônio) pode ser considerada como ecc (empacotamento cúbico compacto) dos íons de Ca^{+2} com todas as aberturas tetraédricas ocupadas pelos íons F^- . Isto, então, deixa todas as aberturas octaédricas, que são maiores, desocupadas, dando lugar a uma estrutura mais aberta [31].

O polimorfismo do óxido de zircônio não é muito bem conhecido, exibindo três fases cristalinas relativas à estrutura da fluorita. A fase monoclinica é termodinamicamente estável até os 1100°C , a fase tetragonal existe em uma faixa de temperatura de 1100°C a 2370°C , e a fase cúbica é encontrada acima dos 2370°C . A fragmentação do óxido de zircônio é principalmente devido a uma mudança de volume de aproximadamente 9% que acompanha a transição de

monoclínica para tetragonal. A fase monoclínica do ZrO_2 tem uma esfera de coordenação de 7 ligações ao átomo de zircônio e é um tipo de estrutura considerada em 2 tipos diferentes de grupos de átomo de oxigênio. O primeiro grupo forma um quadrado, o qual corresponderia à metade de um arranjo simples cúbico de 8 ligações. O segundo grupo de átomos de oxigênio forma um triângulo irregular, cujo plano é quase paralelo ao plano do primeiro grupo [32].

Uma outra propriedade importante do óxido zircônio é que ele faz parte dos chamados eletrólitos sólidos. Estes compostos têm propriedades intermediárias entre os sólidos cristalinos normais, com estruturas tridimensionais regulares, e átomos ou íons imóveis e, por outro lado, com líquidos eletrolíticos, os quais não tem estrutura regular mas tem mobilidade iônica. Por outro lado, estes sólidos eletrolíticos são estáveis somente em altas temperaturas, e apresentam-se como bons óxidos condutores [32].

3. Objetivos

Tendo-se em vista a importância de buscar fontes alternativas de energia e conhecendo o potencial energético do hidrogênio, este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento e a caracterização de sistemas catalíticos Pt/ γ -Al₂O₃, Pt/ZrO₂ e Pt/(15%)ZrO₂/ γ -Al₂O₃ para a produção de H₂ através do processo de reforma a vapor de etanol. Para atingir este objetivo as seguintes etapas foram realizadas:

- Preparo de suportes mistos (15%)ZrO₂/ γ -Al₂O₃ por dois métodos distintos: o primeiro utiliza o hidróxido de zircônio, obtido a partir do acetato de zircônio, precipitado sobre a alumina como precursor do óxido de zircônio. O segundo faz uso de uma suspensão de óxido de zircônio comercial em solução de ácido nítrico (50%v/v).
- Preparo dos sistemas catalíticos por impregnação dos suportes com uma solução aquosa de platina.
- Caracterização dos sistemas catalíticos obtidos, utilizando Difração de Raios-X (DRX), Fisissorção de Nitrogênio (B.E.T), Redução a Temperatura Programada (RTP) e Espectroscopia de Absorção Molecular na Região UV-VIS-NIR.
- Avaliação dos catalisadores de platina e dos suportes utilizando-se a reação de reforma a vapor do etanol.

4. Materiais e Métodos

4.1. Reagente e gases utilizados

γ -alumina (γ -Al ₂ O ₃)	Alfa Aesar
óxido de zircônio (ZrO ₂)	Aldrich
Acetato de Zircônio [Zr(C ₂ H ₃ O ₂) ₄]	Alfa Aesar
Hidróxido de amônio (NH ₄ OH)	Quimex
Ácido hexacloroplatínico (H ₂ [PtCl ₆]6H ₂ O)	Alfa Aesar
Ácido nítrico	Quimex
Ar sintético ultra puro (N ₂ /O ₂)	AGA
Hidrogênio ultra puro (H ₂)	AGA
Nitrogênio ultra puro (N ₂)	AGA
Etanol (CH ₃ CH ₂ OH)	Synth
Água (H ₂ O)	Destilada

4.2. Preparação dos catalisadores

4.2.1. Preparação da γ -Al₂O₃

A γ -Al₂O₃ (Alfa Aesar) foi triturada e as partículas selecionadas com tamanho entre 65-80 mesh (diâmetro: 0,208- 0,175 mm). Após seleção foi realizada a calcinação a 550°C durante 2h para remoção de água superficial e estabilização térmica.

4.2.2. Preparação do Óxido de Zircônio ZrO₂ (ac)

O óxido de zircônio foi preparado a partir da calcinação do hidróxido de zircônio a 550°C durante 2h, com rampa de aquecimento 5°C/min. O hidróxido de zircônio foi obtido por precipitação a partir de uma solução aquosa de acetato de zircônio (Zr(C₂H₃O₂)₄) com hidróxido de amônio (NH₄OH) 3 mol/L. O precipitado obtido foi envelhecido por 4h a 35°C, sendo então filtrado, lavado com água deionizada, para eliminar o excesso de íons acetato depositados sobre o hidróxido de zircônio, seco em estufa a 80°C durante 12h [19,28] e calcinado a 550 °C por 2h.

4.2.3 Preparação do Óxido de Zircônio comercial ZrO₂ (ox)

O óxido de zircônio comercial (Aldrich) foi calcinado a 550 °C durante 2h para remoção de água superficial e estabilização térmica.

4.2.4. Preparação do suporte $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ox) a partir de uma suspensão ácida de óxido de zircônio

O suporte $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ox) foi obtido por impregnação da alumina com uma suspensão de óxido de zircônio comercial e solução de ácido nítrico (50% v/v). A mistura foi transferida para um balão e o sistema foi acoplado em um evaporador rotativo a baixa pressão. Após a reação o suporte $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ox) foi seco em estufa a 80°C durante 12h e calcinado a 550°C durante 2h. Os suportes foram obtidos com 15% (m/m) de óxido de zircônio [12].

4.2.5. Preparação do suporte $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ac) a partir da precipitação do hidróxido de zircônio

O suporte $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ac) foi obtido por precipitação do hidróxido de zircônio sobre alumina. A precipitação do hidróxido de zircônio foi realizada por meio da utilização de uma solução aquosa de acetato de zircônio, precipitado com hidróxido de amônia (NH_4OH) 3,0 mol/L. O precipitado foi envelhecido por 4h a 35°C e lavado com água deionizada para eliminar todo o resíduo de acetato presente no suporte. O precipitado foi seco em estufa durante 12h a 80°C e calcinado a 550°C por 2h com taxa de aquecimento 5°C/min. Os suportes foram preparados com carga de zircônio, 15% (m/m) [18,19].

4.2.6. Impregnação do metal no suporte

Os suportes foram impregnados utilizando-se uma solução aquosa de ácido hexacloroplatinico (IV) $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar) 5g/L, de forma a preparar os catalisadores metálicos listados na Tabela 1.

Tabela 1: Teor nominal de platina presente nos catalisadores

	% Pt	% ZrO_2	% Al_2O_3
Pt/ γ - Al_2O_3	1	-	99
Pt/ ZrO_2 (ox)	1	99	-
Pt/ ZrO_2 (ac)	1	99	-
Pt/ ZrO_2/γ - Al_2O_3 (ox)	1	15	84
Pt/ ZrO_2/γ - Al_2O_3 (ac)	1	15	84
Pt/ γ - Al_2O_3	0,3	99,7	-
Pt/ γ - Al_2O_3	3	97	-

4.2.7 Calcinação

Após a impregnação, os precursores foram calcinados a 550°C, com rampa de aquecimento de 5°C/min e fluxo de ar sintético de 100 mL/min, por um período de 2h. Foi escolhida esta temperatura com base nos dados encontrados na literatura [12].

4.3. Caracterização dos catalisadores

4.3.1. Difração de Raios-X pelo método do pó

Na difração de Raios-X pelo método do pó, a amostra a ser analisada é reduzida a um pó fino e submetida a um feixe de raios-X monocromático. Se a amostra for cristalina, cada partícula de pó é um pequeno cristal ou conjunto de pequenos cristais orientados randomicamente em relação ao feixe incidente [20]. Deste modo, todo conjunto de planos cristalográficos será capaz de reflexão, ou seja, apresentará o ângulo de Bragg correto para todas as possíveis orientações ao redor do feixe incidente [20].

A radiação refletida é registrada em um difratograma que apresenta a intensidade de reflexão versus ângulo de Bragg (2θ). Nele, uma série de picos aparecem, os quais constituem uma característica própria da substância estudada, possibilitando sua identificação [20]. O equipamento utilizado nessa análise foi o equipamento da Rigaku Multiflex X- Ray. As condições de operação foram:

Tensão do tubo: 40 kV

Tubo de Cu: $K\alpha = 1,5405 \text{ nm}$

Intervalo de varredura 2θ de 10° até 80°

Velocidade de varredura 2° min^{-1}

As identificações dos compostos foram feitas por comparação com dados da literatura^[21] e utilizando a Lei de Bragg (Equação 1).

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{Equação 1})$$

Sendo que:

λ = comprimento de onda dos raios X

d = distância entre dois planos

θ = ângulo entre o raio X incidente e o plano de rede

n = número inteiro de planos cristalinos [20].

4.3.2. Espectroscopia de absorção molecular na região UV-vis

Medidas de absorção molecular na região do ultravioleta/visível encontram vasta aplicação para a identificação de espécies inorgânicas. Esta técnica baseia-se na absorção de radiação ultravioleta ou visível pelos elétrons da ligação. A absorção de energia excita os elétrons das moléculas, dando origem à chamada transição eletrônica. Nesta transição os elétrons são promovidos do seu estado de energia fundamental para um mais energético, formando uma espécie intermediária que está no seu estado excitado.

No entanto, o tempo de vida desta espécie é curto, apenas 10^{-8} s. Após este período a amostra libera o excesso de energia por processos de relaxação. Os processos de relaxação podem envolver re-emissão por fluorescência ou fosforescência, e também na forma de energia térmica, que é a mais comum e não detectável. Quando fala-se de espectroscopia de absorção de UV-VIS refere-se aos tipos de relaxação sem re-emissão de luz.

4.3.2.1. Determinação de compostos inorgânicos

Muitos compostos inorgânicos da série dos metais de transição absorvem na região do UV-VI do espectro. Esta absorção é relacionada com a transição de elétrons dos orbitais d , que apresentam cinco orbitais parcialmente ocupados, sendo que cada um é capaz de acomodar um par de elétrons. As características espectrais destes metais de transição envolvem transições eletrônicas entre os vários níveis de energia destes orbitais d . Segundo a Teoria do Campo Cristalino (TCC), a interação eletrostática metal-ligante remove parcialmente a degeneração dos 5 orbitais d , que existe no íon metálico isolado. A interação não será igual para os 5 orbitais, ela será maior para os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} rotulado em um conjunto e_g duplamente degenerado e menor para os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} rotulados como t_{2g} triplamente degenerados (Figura 3) [20].

Figura 3: Remoção parcial de degeneração dos orbitais de um campo octaédrico

Muitos complexos inorgânicos também exibem absorção por transferência de carga ou eletrônica. Para que um complexo apresente um espectro de transferência de carga é necessário que um dos seus componentes tenha característica de doador de elétron e o outro tenha propriedade de receptor de elétrons. Portanto, a absorção de radiação envolve a transferência de um elétron do doador a um orbital que está essencialmente associado ao receptor. As medidas de espectroscopia na região UV-VIS-NIR foram feitas em espectrofotômetro Cary 5G, na região de 200 nm até 800 nm.

4.3.3. Determinação da Área Superficial Específica Total (BET)

Enquanto a estrutura de um catalisador é definida pela distribuição espacial dos átomos que constitui o sólido, sua textura é determinada pela geometria dos espaços vazios nos grãos, ou seja, pela porosidade, distribuição de tamanho de poros, volume de poros e a área superficial.

A área superficial é medida pelo método de B.E.T, que baseia-se na determinação do volume de nitrogênio adsorvido por meio de adsorções e dessorções a diversas pressões relativas p/p^0 na temperatura do nitrogênio líquido. Diferentes valores de p/p^0 são utilizados e os volumes adsorvidos são determinados. Este processo é conhecido com Fisissorção de N_2 [22].

Através da equação de B.E.T. (Equação 2), determina-se o valor do volume de N_2 da monocamada adsorvida:

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C - 1)}{CV_m} * \frac{p}{p_0} \quad (\text{Equação 2})$$

Sendo que:

V = volume de N_2 adsorvido à pressão relativa p/p^0 .

V_m = Volume de N_2 para cobrir o adsorbato com uma monocamada.

P_0 = pressão de saturação de N_2 líquido.

C = constante do sistema gás - sólido.

Constrói-se uma curva de $(1/V) \cdot [p/(p_0-p)]$ versus p/p_0 e através dos coeficientes linear, $1/CV_m$, e angular, $(C-1)/CV_m$, obtém-se V_m e a constante C . Uma vez encontrado V_m , a área superficial específica, S_g , pode ser calculada pela Equação 3 [22]:

$$S_g = n \cdot \sigma \cdot V_m / M_a \quad (\text{Equação 3})$$

Sendo que:

$n = 6,023 \times 10^{23} / 22,414$ (moléculas/cm³)

M_a = massa da amostra (g)

σ = área de cobertura de uma molécula de N_2 adsorvido ($16 \text{ \AA}^2$) [22].

A área superficial foi medida em um equipamento Quantachrome Nova 2000.

4.3.4. Redução à Temperatura Programada (RTP)

A Redução a Temperatura Programada (RTP) é uma técnica utilizada principalmente na caracterização química de óxidos metálicos. Tem como princípio o consumo de hidrogênio (H_2) associado à redução de espécies oxidadas presentes na amostra, quando submetida a um regime de aquecimento com uma velocidade

constante. A técnica utiliza uma mistura de gases com um agente redutor (H_2) diluído em um gás inerte e um detector de condutividade térmica que permite medir o consumo de hidrogênio.

O perfil do RTP consiste de um ou uma série de picos, em que cada um representa o processo de redução de um composto em particular presente no sólido. É registrada a variação da concentração do gás redutor na mistura de gases em função da temperatura do sistema. As curvas geradas pelo RTP, a partir de um detector de condutividade térmica, são integradas e o valor obtido é transformado em número de moles de hidrogênio consumido para a redução do óxido, através da equação de calibração (Equação 4). Assim, é possível determinar o teor do óxido presente na amostra analisada. Os fatores que podem influenciar na curva de RTP são velocidade de aquecimento, temperatura do “trap”, vazão da mistura redutora, massa da amostra contida no reator e concentração do gás na mistura.

$$Y = x \cdot 3,77 \times 10^{-5} / 8849,4 \quad (\text{Equação 4})$$

Sendo que:

Y: mols de H_2 consumidos pela amostra.

X: área de consumo de H_2 da amostra.

$3,77 \times 10^{-5}$: mol de H_2 consumido por 3,34 mg de padrão CuO.

8849,4: área do pico correspondente ao H_2 consumido em 3,34 mg de padrão.

As análises de RTP/H₂ foram realizadas em equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb modelo 2705, com detector de condutividade térmica. As condições de operação foram:

Massa de material utilizada: 80 mg

Temperatura final: 1000°C

Velocidade de aquecimento: 10°C min⁻¹

Mistura gasosa: 5% H₂/N₂

Fluxo da mistura gasosa: 30 mL min⁻¹

4.3.5. Cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa é uma técnica analítica que permite separações, identificações e medidas quantitativas de componentes de uma mistura de compostos, quando é praticamente impossível fazê-la por meios convencionais. Esta técnica baseia-se na distribuição seletiva dos diferentes componentes de uma amostra entre duas fases imiscíveis, uma móvel e a outra estacionária. A fase móvel é um gás inerte que não interage com as moléculas do analito e sua única função é transportar o analito através da coluna. No entanto, a fase estacionária interage com o analito e o separa conforme a sua afinidade.

Existem dois tipos de cromatografia gasosa: cromatografia gás-sólido (GSC) e a cromatografia gás-líquido (GLC). Na cromatografia gás-líquido (GLC), a fase estacionária é um líquido, colocado como uma pequena película sobre um sólido inerte. A base da separação é a partição da amostra nesta película que constitui a fase estacionária. A GLC é uma técnica que encontra ampla aplicação em análise química [20].

A cromatografia gás-sólido (GSC) está baseada em uma fase estacionária sólida, na qual a retenção dos analitos é consequência de adsorção física e tem aplicação limitada devido à retenção semipermanente de moléculas polares ou ativas. Assim, essa técnica está limitada apenas para a separação de certas espécies gasosas de baixa massa molecular [20].

A análise dos produtos gasosos da reação foi efetuada em cromatógrafo gás-sólido da Varian modelo CP 3800, com dois detectores de condutividade térmica (TCD). O fluxo reacional é dividido em duas alíquotas inseridas por uma válvula de injeção automática. Uma das alíquotas foi utilizada para analisar o hidrogênio produzido em uma coluna empacotada com peneira molecular 13 X (3 m X 1/8 in.), usando nitrogênio (N₂) como gás de arraste. A outra alíquota foi usada para fazer análise de CO, CO₂, CH₄ e C₂H₄ em uma coluna Porapak N (2m X 1/8 in.) e uma peneira molecular 13 X (3m X 1/8 in) em série, usando Hélio (He) como gás de arraste.

Os resíduos líquidos foram analisados através de um cromatógrafo gás-líquido da HP modelo 5890 com detector de ionização de chama (FID). A separação ocorreu em coluna capilar HP-FFAP (25m X 0,2 mm in), com espessura do filme 0,33 µm, usando hidrogênio (H₂) como gás de arraste. A temperatura inicial de análise foi de 35°C, com um tempo de atenuação de 5 min e a temperatura final de 200°C, a programação de aquecimento foi de 8°C min⁻¹.

4.3.5.1. Detector de condutividade térmica (TCD)

O funcionamento do detector de condutividade térmica está baseado em variação da condutividade térmica de uma corrente gasosa que carrega as moléculas do analito. O TCD normalmente emprega um filamento de tungstênio aquecido por corrente constante. Com a passagem do gás de arraste sobre o filamento, o calor é dissipado com velocidade constante. No entanto, quando o gás de arraste passa com a amostra há uma diminuição relativamente grande na condutividade térmica do efluente da coluna. Conseqüentemente, a resistência do filamento aumenta.

A variação da resistência é facilmente medida por uma ponte de Wheatstone, que converte a variação da resistência em variação de voltagem que é coletado em um registrador formando o cromatograma. O TCD é um detector universal e sensível à concentração do soluto no gás de arraste. Normalmente, quando se usa um TCD, o gás de arraste é H_2 ou He, pois estes gases apresentam alta condutividade térmica. A mistura gás de arraste e amostra sempre terá uma condutividade térmica menor que o gás de arraste puro, o que permite obter maiores fatores de resposta [20].

4.3.5.2. Detector de ionização de chama (FID)

Durante a queima de um composto orgânico, são formados diversos íons e elétrons que podem conduzir eletricidade através da chama. O funcionamento do FID baseia-se neste fenômeno. O gás de arraste saindo da coluna é misturado com H_2 e queimado com ar ou oxigênio. A chama resultante fica contida entre dois

eletrodos, polarizados por voltagem constante. Como a chama de H_2 forma poucos íons, é má condutora elétrica e quase nenhuma corrente passa entre os eletrodos. Ao eluir um composto orgânico, ele é queimado e são formados íons na chama que passa a conduzir corrente elétrica. A corrente elétrica da ordem de pA (pico amperes), é amplificada e constitui um sinal cromatográfico. Quase todos os compostos orgânicos são capazes de ser detectados no FID [20].

4.3.6. Reação Catalítica

Para avaliação do desempenho dos catalisadores foram realizados testes utilizando uma linha de reação (Figura 4).

Figura 4: Linha catalítica utilizada para a reação a vapor do etanol

A mistura de reagentes, água/etanol, foi conduzida por meio de uma bomba de baixa vazão até o evaporador que se encontrava a 180°C. Após um curto período de tempo no evaporador, os reagentes seguiam para o reator (Figura 5), que se localizava no interior de um forno (Figura 4). Os reagentes entravam em contato com o catalisador e a mistura de produtos seguia para um condensador que retinha a fase líquida para análise.

Figura 5: Reator utilizado no ensaio catalítico

Os produtos gasosos seguiam primeiramente para o condensador e após para um filtro empacotado com zeólita, cuja função era reter possíveis vestígios de água e produtos líquidos. A análise dos produtos gasosos era feita por cromatografia gasosa com a coleta em linha através de válvula pneumática de injeção. O efluente líquido era retido até o final da reação, quando então era coletado e analisado por cromatografia gasosa.

Para avaliar os catalisadores foram feitos ensaios catalíticos a 700 °C durante 6h sob uma vazão de alimentação 2,5 mL/h ($W/F = 60 \text{ mg}\cdot\text{h/mL}$) e razão etanol/ H_2O 1:3. Nos ensaios catalíticos foram utilizados os catalisadores $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Pt/ZrO_2 (ac) e $\text{Pt}/(15\%) \text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ox, ac) com 1% de carga de platina.

4.3.6.1 Tempo de contato

Durante os ensaios catalíticos foi variado o tempo de contato entre os reagentes e o catalisador a fim de avaliar alguma alteração na distribuição dos produtos formados. Aumentando-se o fluxo dos reagentes (F) e mantendo-se a massa dos catalisadores constantes (W), altera-se o tempo de contato ($W/F \text{ mg}\cdot\text{h/mL}$). Nesta análise, manteve-se a massa do catalisador (150 mg), a temperatura (700°C) e a razão água/etanol (3:1), mas foi alterada a vazão de alimentação dos reagentes 1,5 mL/h ($W/F = 100 \text{ mg}\cdot\text{h/mL}$), 2,5 mL/h ($W/F = 60 \text{ mg}\cdot\text{h/mL}$) e 4,0 mL/h ($W/F = 37,5 \text{ mg}\cdot\text{h/mL}$).

4.3.6.2 Efeito da carga

Um outro importante parâmetro variado foi a carga da fase metálica ativa utilizada nos sistemas catalítico. Para esta análise foram preparados catalisadores com diferentes teores de platina (0,3%, 1,0% e 3%) sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os catalisadores preparados foram testados por 6h, sob uma vazão de alimentação 2,5 mL/h a 700 °C e razão etanol/ H_2O 1:3.

4.3.7 Cálculo da conversão e dos rendimentos

O cálculo do rendimento em produtos gasosos partiu do princípio que 1 mol de etanol pode gerar até 6 mols de hidrogênio e 2 mols de dióxido de carbono, conforme mostrado pela reação global, Reação 5. A equação utilizada para o cálculo de formação de cada gás por mol de etanol, está apresentada como Equação 5.

$$X = \left(\frac{\frac{\text{Área}_{\text{cromatografica}}}{\text{Área}_{\text{máxima}}} \times F_{\text{molar saída}}}{F_{\text{mol etanol alimentado}}} \right) \times \frac{F_{\text{mol gás}}}{F_{\text{mol etanol}}} \quad (\text{Equação 5})$$

Sendo que:

$\text{Área}_{\text{máxima}}$ = área obtida com “looping” cheio;

$\text{Área}_{\text{cromatografica}}$ = área de cada gás obtido durante a reação;

$$F_{\text{molar saída}} = \frac{\text{vazão}_{\text{volumétrica do gás}} \times P_{\text{atm}}}{R \times T_{\text{saída}}}$$

A equação utilizada para a conversão do etanol está listada como Equação 6.

$$x_{\text{etanol}} = \frac{n_{\text{total}} - n_{\text{residual}}}{n_{\text{total}}} \times 100 \quad (\text{Equação 6})$$

Sendo que :

n_{total} = número de mol de etanol alimentado por hora

n_{residual} = número de mol de etanol não reagido por hora

A determinação do número de mols de líquido formado após a reação foi pela técnica de cromatografia gasosa. Utilizando-se padrões externos, prepararam-se várias soluções de concentrações conhecidas para obter as curvas analíticas para cada um dos produtos formados. Dentre eles, pode-se citar o éter etílico, acetaldeído, acetona, acetato de etila e ácido acético. Com base nas curvas analíticas, determinou-se a concentração dos produtos contidos nas amostras em mol L^{-1} , multiplicando esta concentração pelo volume de líquido condensado, determinou-se o número de mols de cada produto líquido formado durante esta reação. Finalmente estes n° de mols foram divididos pelo tempo de reação para a obtenção do fluxo molar produzido.

O cálculo da formação dos líquidos em mol de produto por mol de etanol alimentado está descrito como Equação 7.

$$n^{\circ}_{\text{mols produzidos}} = \frac{\text{mol}_{\text{produtos líquidos}}}{\text{mol}_{\text{etanol alimentado}}} \quad (\text{Equação 7})$$

Um outro parâmetro importante é a seletividade em produtos, que foi calculada utilizando a Equação 8.

$$S_{(\text{seletividade})i} = \frac{\text{mol}_{\text{produzido } i}}{\text{mol de etanol convertido}} \quad (\text{Equação 8})$$

4.4 Análise Elementar

A análise elementar é utilizada para determinar as percentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre contido em produtos orgânicos e inorgânicos. Esta técnica pode ser utilizada para substâncias no estado sólido e líquido. O princípio de operação baseia-se na queima ou oxidação da amostra sob uma atmosfera oxidante em um tubo de quartzo aquecido a 1000°C. Após a passagem pelo tubo de quartzo os produtos gasosos são separados em uma coluna cromatográfica e detectados em um TCD. Para os elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, as substâncias analisadas no TCD após a combustão são respectivamente CO₂, H₂O, N₂ e SO₂.

O equipamento utilizado foi o Elemental Analyzer modelo EA1110 CHNS-O, equipado com coluna Porapack PQS.

5. Resultados e Discussões

5.1. Difração de Raios-X

Na Figura 6 são apresentados os difratogramas do suporte (15%) $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ox) e do sistema catalítico (1%) $\text{Pt}/(15\%) \text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ox) preparados a partir de uma suspensão de óxido zircônio em solução de ácido nítrico (50% v/v). Foi possível determinar os picos característicos da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em $2\theta \approx 37,23^\circ$; $45,85^\circ$ e $66,91^\circ$ [21]. Também se observou uma mistura de fases monoclinica e tetragonal do óxido de zircônio. No difratograma do sistema catalítico (1%) $\text{Pt}/(15\%) \text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ox), não foram identificados os picos característicos da platina, que se localizam em $2\theta = 40^\circ$, 47° e 67° [27, 29] devido ao baixo teor de platina utilizado no sistema catalítico.

Figura 6: Difratograma de Raios-X do suporte (15%) $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ox) e do catalisador (1%) $\text{Pt}/(15\%) \text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ox). o $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e * ZrO_2 monoclinico e # ZrO_2 tetragonal.

Na Figura 7 observam-se os difratogramas de raios-X do suporte (15%) $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ac) e do sistema catalítico (1%) $\text{Pt}/(15\%) \text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ac) preparados a partir da precipitação do hidróxido de zircônio. Foram identificadas as fases características da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em $2\theta \approx 37,23^\circ$; $39,86^\circ$; $45,85^\circ$ e $66,91^\circ$ [21]. Também observam-se picos pouco definidos da fase monoclinica do óxido de zircônio em $2\theta \approx 30,27^\circ$ e $50,63^\circ$ [21]. Isto pode ser devido ao curto período de tempo (2h) e a baixa temperatura de calcinação (550°C) a que foram submetidos os sólidos a que levou a não formação de cristalitos de óxido de zircônio. indicando que o óxido de zircônio pode estar altamente disperso sobre a superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. No sistema catalítico (1%) $\text{Pt}/(15\%) \text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ac) também não foram identificados os picos característico da platina em $2\theta = 40^\circ$; 47° e 67° [27, 29], devido aos baixos teores de platina utilizado.

Figura 7: Difratograma de raios-X dos suportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e (15%) $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ac) e do sistema catalítico (1%) $\text{Pt}/\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ac). Fases: o $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, * ZrO_2 monoclinica.

Os difratogramas do sistema catalítico (3%) Pt/ γ -Al₂O₃, (1%) Pt/ γ -Al₂O₃ e da γ -alumina são mostrados na Figura 8, onde observam-se, os sinais característicos da γ -Al₂O₃ em $2\theta \approx 32,47^\circ$; $37,23^\circ$; $39,86^\circ$; $45,85^\circ$ e $66,91^\circ$ [21]. Também não foram identificados os picos característicos da platina em função do baixo teor utilizado na impregnação.

Figura 8: Difratograma de raios-X dos catalisadores de (1%) Pt/ γ -Al₂O₃, (3%) Pt/ γ -Al₂O₃ e do suporte γ -Al₂O₃. Fases: o γ -Al₂O₃.

Na Figura 9 observa-se o difratograma do sistema catalítico (1%) Pt/ZrO₂ (ac). Novamente não foram visualizados os picos característicos da platina. No entanto, foi verificado a existência de mistura das fases tetragonal e monoclinica características do óxido de zircônio.

Figura 9: Difratoograma do catalisador (1%) Pt/ZrO₂.(ac) Fases: * monoclinica; # tetragonal.

A Figura 10 mostra o difratograma do sistema catalítico (1%) Pt/ZrO₂ (ox), preparado a partir do óxido de zircônio comercial. Pelo difratograma observa-se unicamente uma mistura das fases monoclinica e tetragonal do óxido de zircônio. Neste difratograma pode-se verificar a alta cristalinidade do óxido de zircônio, indicando que tanto o suporte ZrO₂, quanto o catalisador Pt/ZrO₂ (ox) tem uma baixa área superficial.

Figura 10: Difratoograma do catalisador (1%) Pt/ ZrO_2 (ox). Fases: * monoclnica; # tetragonal.

5.2. Área superficial Específica

As áreas específicas dos suportes e dos catalisadores estão listadas na Tabela 2

Tabela 2: Área superficial dos catalisadores e suporte

Catalisador/Suportes	Área (m ² /g)
γ -Al ₂ O ₃	187,6
ZrO ₂ (ac)	40,5
ZrO ₂ (ox)	2,33
(15%) ZrO ₂ / γ -Al ₂ O ₃ (Ox)	121,6
(15%) ZrO ₂ / γ -Al ₂ O ₃ (Ac)	185,7
(1%) Pt/ γ -Al ₂ O ₃	187,9
(1%) Pt/ ZrO ₂ (ac)	40,7
(1%) Pt/ZrO ₂ (ox)	3,33
(1%)Pt/(15%)ZrO ₂ / γ -Al ₂ O ₃ (Ox)	117,9
(1%)Pt/(15%)ZrO ₂ / γ -Al ₂ O ₃ (Ac)	168,7

Analisando as áreas B.E.T. observa-se que o suporte preparado com uma mistura de óxidos ((15%) ZrO₂/ γ -Al₂O₃ (ox))), pelo método da suspensão ácida com óxido de zircônio comercial, tem uma perda de 35% na área quando comparado a área superficial da γ -Al₂O₃. Esta significativa perda de área deve estar associada ao bloqueio dos poros da alumina por cristalitos de óxido de zircônio, depositados durante a preparação do suporte [12]. No entanto, o suporte de óxido misto ((15%) ZrO₂/ γ -Al₂O₃ (ac)), preparado a partir da precipitação do hidróxido de zircônio, exibiu uma área semelhante a da alumina, provavelmente devido à alta dispersão do óxido de zircônio sobre a superfície da γ -Al₂O₃ e a não formação de cristalitos de óxido de zircônio sobre a superfície da γ -Al₂O₃, conforme mostrado por difração de Raios-x na

Figura 7. Porém, com a adição de Pt verifica-se que há uma redução da área superficial que pode estar associada ao recobrimento dos poros do suporte, provocado por uma re-dispersão do óxido de zircônio sobre a superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. As áreas dos catalisadores $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Pt/ZrO_2 (ac), permaneceram as mesmas após a impregnação. O catalisador (1%) Pt/ZrO_2 (ox) teve um aumento de área quando comparado a área do suporte, provavelmente pela re-dispersão do óxido de zircônio com a adição da platina, no entanto, esta amostra foi descartada devido à baixa área superficial.

5.3 Espectroscopia UV-VIS-NIR

A preparação dos catalisadores, $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Pt/ZrO_2 e $\text{Pt}/\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi realizada pelo método de impregnação, utilizando uma solução aquosa de ácido hexacloro-plátinico (IV) $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Segundo a literatura [23,24], durante a impregnação com solução de ácido $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e secagem em estufa, pode ocorrer a formação das espécies $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{PtCl}_5\text{H}_2\text{O}]^-$ e $[\text{PtCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ sobre a superfície do suporte, conforme mostram as Reações 10 e 11.

As espécies mono e diaquacloro podem sofrer posterior hidrólise com a formação das espécies $[\text{PtCl}_5\text{OH}]^-$ e $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]^{2-}$, conforme Reações 12 e 13.

A fixação da espécie $[\text{PtCl}_6]_s^{2-}$ na superfície do suporte ocorre através da substituição de um grupo OH^- por Cl^- na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou interação deste ânion com sítios de carga positiva da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A interação desta espécie antes da calcinação pode ser observada por espectroscopia UV-VIS conforme mostra a Figura 11. Foram observadas bandas em 374,57 nm e 474,66 nm, que são atribuídas as transições eletrônicas $d-d$ da espécie superficial $[\text{PtCl}_6]_s^{2-}$ que se encontra em um ambiente octaédrico [23,24]. Também é possível observar uma larga banda entre 200 e 300 nm que é a sobreposição de duas bandas de alta energia que são atribuídas à transferência eletrônica ou de carga das espécies $[\text{PtCl}_6]_s^{2-}$ para Al^{3+} e O^{2-} para Al^{3+} .

Figura 11: Espectro UV-Vis-NIR da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e (1%) Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ após a impregnação e secagem em estufa e antes da calcinação.

Segundo Lieske et al. [23,24], durante o tratamento de amostras contendo platina sob um fluxo de ar sintético até 300°C, tem-se a formação da espécie $[\text{PtO}^{\text{IV}}(\text{OH})_x\text{Cl}_y]_s$ e com o tratamento em ar sintético acima de 500°C, resulta na formação de $[\text{PtO}_x\text{Cl}_y]_s$. Como, neste trabalho os catalisadores foram calcinados a 550°C, durante 2h, pode-se observar a formação da espécie $[\text{PtO}_x\text{Cl}_y]_s$ conforme mostra Figura 12. Os espectros dos catalisadores mostram duas bandas: uma em 360 nm e a outra em aproximadamente 450 nm, atribuídas às transições eletrônicas $d-d$ da espécie $[\text{PtO}_x\text{Cl}_y]_s^{-2}$ [23,24]. Também foi observada uma larga banda que se inicia em 300 nm e vai até 200 nm, que é a sobreposição de duas bandas atribuídas às transições eletrônicas ou de carga das espécies $[\text{PtO}_x\text{Cl}_y]_s^{-2}$ para a espécie Al^{3+} e o par $\text{Al}^{3+}-\text{O}^{2-}$.

Figura 12: Espectro UV-VIS-NIR do suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e do catalisador $(1\%)\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ após tratamento térmico a 550 °C por 2h.

Na Figura 13, são apresentados os espectros UV-VIS do suporte (15%) $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ox) e do catalisador (1%) $\text{Pt}/(15\%) \text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ox). Neste sistema catalítico existe uma banda em 450 nm atribuída à transição $d-d$ da espécie $[\text{PtO}_x\text{Cl}_y]_s^{-2}$. Também foram identificadas bandas de transição de carga ou eletrônica das fases monoclinica 260 nm e tetragonal 290 nm do óxido de zircônio [26]. Estas duas fases foram identificadas também por DRX (Figura 6). A banda em 214 nm pode ser atribuída à transição de carga ou eletrônica do par $[\text{PtO}_x\text{Cl}_y]_s^{-2}\text{-Al}^{+3}$ [23,24] e do par $\text{Al}^{+3}\text{-O}^{-2}$. Também foi encontrada uma banda em 240 nm referente à transição eletrônica ou de carga das $\text{Al}^{+3}\text{-O}^{-2}$ [24] e $\text{Zr}^{+2}\text{-O}^{-2}$ [25] que estão sobrepostas.

Figura 13: Espectro UV-VIS-NIR dos suportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (15%) $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ox) e do catalisador (1%) $\text{Pt}/(15\%) \text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ox) após a calcinação.

Os perfis de UV-VIS do suporte (15%) $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ac) e do sistema catalítico (1%) $\text{Pt}/(15\%) \text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ac), são mostrados na Figura 14. As transições de carga que são características das fases tetragonal e monoclinica do óxido de zircônio não foram determinadas por UV-VIS nesta amostra, pois o óxido de zircônio encontra-se altamente disperso sobre a superfície da alumina, conforme mostrado por DRX (Figura 7). Ao observar o perfil do UV-VIS do sistema catalítico (1%) $\text{Pt}/(15\%) \text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ac) identificou-se bandas em 360 nm e 450 nm, atribuídas a transições $d-d$ da espécie $[\text{PtO}_x\text{Cl}_y]_s^{-2}$ [23,24]. Também observa-se uma larga banda que se inicia em 300 nm e vai até 200 nm que é a sobreposição das bandas que são atribuídas a transição de carga ou eletrônica das espécies $[\text{PtO}_x\text{Cl}_y]_s^{-2} - \text{Al}^{+3}$, $\text{Al}^{+3} - \text{O}^{-2}$ [23,24] e $\text{Zr}^{+2} - \text{O}^{-2}$.

Figura 14: Espectro UV-VIS-NIR dos suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (15%) $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{Ac})$ e do catalisador (1%) $\text{Pt}/(15\%) \text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ac).

Na Figura 15 é apresentado o espectro de UV-VIS do catalisador (1%) Pt/ZrO₂ (ac), onde pode-se observar uma larga banda em 460 nm, que pode ser atribuída à espécie [PtO_xCl_y]_s²⁻ interagida com a superfície do óxido de zircônio. Também foram observadas duas outras bandas: em 290 nm e 260 nm, que são atribuídas à transição de carga das fases monoclinica e tetragonal do óxido de zircônio conforme mostrado por DRX (Figura 9) e uma terceira banda em 240 nm que é atribuída à transição de carga ou eletrônica do par Zr⁺⁴-O⁻² [25,26].

Figura 15: Espectro UV-VIS-NIR do catalisador (1%) Pt/ZrO₂ (ac) após a calcinação.

5.4. Redução à temperatura programada (RTP)

Os ensaios de RTP para os catalisadores e suportes estão representados pelas Figuras 16 a 19.

Figura 16: Perfil de RTP para o suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e para o catalisador (1%) $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Na Figura 16 pode-se observar que a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ não sofre redução na faixa de temperatura avaliada. No entanto, ao analisar o perfil do RTP para o sistema catalítico (1%) $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, observam-se dois principais picos de redução. O primeiro pico se desdobra em três picos que estão centrados em 233,2°C, 257,4°C e 301°C e, estes picos, representam a redução da espécie $[\text{PtO}_x\text{Cl}_y]$ pouco interagida com a superfície da alumina. O segundo pico, centrado em 400°C, também pode ser atribuído à redução da espécie $[\text{PtO}_x\text{Cl}_y]$ fortemente interagida e altamente dispersa sobre a superfície da alumina [23,24,12]. Ao analisar o consumo total de hidrogênio

(Tabela 3) verifica-se que o consumo experimental de hidrogênio pelo sistema catalítico está próximo ao teórico.

Tabela 3: Consumo de H₂ no RTP, em μ mol de H₂/ 80 mg de amostra.

Catalisadores e suportes	Consumo experimental de H ₂ pela platina (Pt ⁺⁴ /Pt ⁰)	Consumo experimental de H ₂ pelo óxido de zircônio (Zr ⁺⁴ /Zr ⁺³)	Consumo teórico de H ₂ pela platina (Pt ⁺⁴ /Pt ⁰)	Consumo teórico de H ₂ pelo óxido de zircônio (Zr ⁺⁴ /Zr ⁺³)
Pt/γ-Al ₂ O ₃	4,01	-	4,10	-
Pt/ZrO ₂	2,7	-	4,10	-
Pt/ZrO ₂ /γ-Al ₂ O ₃ (ox)	4,84	11,66	4,10	48,7
Pt/ZrO ₂ /γ-Al ₂ O ₃ (ac)	3,6	0,35	4,10	48,7
ZrO ₂ (ox)	-	5,4	-	3250
ZrO ₂ (ac)	-	0	-	3250
ZrO ₂ /γ-Al ₂ O ₃ (ox)	-	11,45	-	48,7
ZrO ₂ /γ-Al ₂ O ₃ (ac)	-	0,35	-	48,7

Na Figura 17 observa-se o perfil de RTP para o suporte (15%) ZrO₂/γ-Al₂O₃ (ox) e também para o sistema catalítico (1%) Pt/(15%) ZrO₂/γ-Al₂O₃ (ox).

Figura 17: Perfil de RTP do catalisador (1%) Pt/ (15%) ZrO₂/γ-Al₂O₃ e do suporte (15%) ZrO₂/γ-Al₂O₃ (ox).

O perfil de RTP do suporte na Figura 17, mostra a presença de um pico em 694°C, atribuído à redução superficial do óxido de zircônio [12] ($\text{Zr}^{+4}/\text{Zr}^{+3}$). Este mesmo pico, que se refere à redução do óxido de zircônio, está deslocado para uma menor temperatura, 661°C, na presença da platina como pode ser observado ao comparar o perfil do RTP do suporte com o do catalisador. Ainda pode ser constatado que o suporte sem a platina se reduz na mesma extensão que o catalisador (1%) Pt/(15%) $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ox), ou seja o consumo de H_2 é similar em ambos os casos (Tabela 3).

A redução do óxido de zircônio no sistema catalítico em menor temperatura, deve-se ao efeito “spillover” de H_2 . A platina reduzida dissocia homoliticamente o hidrogênio, criando uma espécie ativa que migra para a superfície do óxido de zircônio, facilitando sua redução [12].

Os picos que se referem à redução da espécie oxiclreto de platina $[\text{PtO}_x\text{Cl}_y]_s^{-2}$ interagida com a matriz $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ox) possuem o mesmo perfil de redução observado no sistema catalítico (1%) Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 16). Isto sugere que, neste sistema catalítico, a espécie $[\text{PtO}_x\text{Cl}_y]_s^{-2}$ interage preferencialmente sobre a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e não sobre o óxido de zircônio. Isto pode estar ocorrendo devido a baixa dispersão do óxido de zircônio sobre a superfície da alumina, pois conforme observado pelo difratograma de raios-X (Figura 6), há a formação de cristalitos de óxido de zircônio sobre a superfície da γ -alumina. Este efeito faz com que ocorra a formação de aglomerados ou ilhas de óxido de zircônio sobre a superfície da alumina deixando parte de sua superfície mais exposta. Um outro efeito observado através da análise de RTP do sistema (1%) Pt/(15%) $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ox) foi o maior consumo de H_2 pelos picos que se referem à espécie $[\text{PtO}_x\text{Cl}_y]_s^{-2}$, Tabela 3, provavelmente pela redução parcial do suporte (ZrO_2) na interface metal-suporte (efeito spillover [12]).

Na Figura 18 é mostrado o perfil do RTP dos suportes ZrO_2 (ac) e ZrO_2 (ox) e também do sistema catalítico (1%) Pt/ZrO_2 (ac). Pode-se observar que o óxido de zircônio preparado pelo método acetato ZrO_2 (ac) não se reduz, quando comparado ao suporte que utiliza o óxido de zircônio comercial, ZrO_2 (ox). No perfil de RTP do catalisador (1%) Pt/ZrO_2 (ac) observam-se dois picos de redução centrados em $212,5^\circ\text{C}$ e $367,5^\circ\text{C}$ que são atribuídos à espécie oxiclreto de platina $[\text{PtO}_x\text{Cl}_y]_s^{-2}$ depositada sobre o óxido de zircônio [12]. Constata-se que a espécie oxiclreto de platina se reduz em menor temperatura, devido ao óxido de zircônio possuir uma menor capacidade de reter íons cloreto em sua superfície [12] quando comparado à alumina.

Figura 18: Perfil de RTP para o catalisador (1%) Pt/ ZrO_2 (ac), e dos suportes ZrO_2 (ac) e ZrO_2 (ox)

Um outro fato observado neste sistema catalítico (1%) Pt/ZrO₂ (ac) foi o menor consumo experimental de H₂ pela platina, conforme mostrado na Tabela 3, sugerindo que parte da platina sublimou durante a calcinação. Também foi verificado que o suporte no sistema Pt/ZrO₂ (ac) não sofreu redução, sugerindo que a preparação do suporte influencia em sua redução.

Figura 19: Perfil de RTP para o catalisador (1%) Pt/ (15%) ZrO₂/γ-Al₂O₃ (ac) e do suporte (15%) ZrO₂/γ-Al₂O₃ (ac).

A Figura 19 mostra o perfil de RTP do catalisador (1%) Pt/ (15%) ZrO₂/γ-Al₂O₃ (ac), onde pode-se ver três principais picos de redução, sendo o primeiro centrado em 214°C, atribuído à espécie oxiclreto de platina [PtO_xCl_y]_s⁻² interagido com o óxido de zircônio, disperso sobre a alumina. O segundo pico, que está centrado em 402°C é atribuído à espécie oxiclreto de platina interagido com a superfície da γ-alumina e o pico em 652°C é atribuído à redução superficial do óxido de zircônio [12], que está reduzido em pequena extensão (Tabela 3).

A mudança no perfil de RTP deste sistema catalítico, quando comparado com o catalisador (1%) Pt/(15%) $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ox) sugere que o óxido de zircônio está altamente disperso e interagido sobre a superfície da alumina. A alta dispersão pode ser atribuída pela constância na área superficial do suporte (Tabela 2) e pelo difratograma de raios-X (Figura 7), que mostram que não há formação de cristalito de óxido de zircônio sobre a superfície da alumina quando este é comparado ao suporte preparado pelo método de óxido suspenso (Figura 6). Também constata-se que a espécie oxiclreto de platina $[\text{PtO}_x\text{Cl}_y]_s^{-2}$ possui uma maior afinidade com a superfície da alumina do que com o óxido de zircônio, porque os íons cloretos possuem uma maior afinidade com a alumina [12]. Uma outra observação foi a menor quantidade de platina determinada pelas áreas dos seus picos característicos (Tabela 3), também sugerindo que uma pequena parte da platina reduziu-se à temperatura ambiente ou foi sublimada durante a calcinação.

5.5. Avaliação Catalítica

Neste trabalho primeiramente foi analisada a influência da carga de platina e do tempo de contato W/F (mg*h/mL) sobre as reações de reforma a vapor do etanol. Após a escolha das melhores condições reacionais, foram sugeridos caminhos para a produção de hidrogênio e para os subproduto obtidos sobre os catalisadores (1%) Pt/ γ -Al₂O₃, (1%) Pt/(15%) ZrO₃/ γ -Al₂O₃ (ox), (1%) Pt/(15%) ZrO₃/ γ -Al₂O₃ (ac) e (1%) Pt/ZrO₂ (ac). As reações consideradas para avaliar a influência dos catalisadores sobre o processo de reforma a vapor do etanol foram: reação de reforma do etanol (Reação 4), reação Shift (Reação 2) e a decomposição direta do etanol (Reação 3). A formação de eteno foi avaliada pela reação de desidratação do etanol (Reação 14) e a formação de carbono pela reação de decomposição do CO (Reação 6) e pela polimerização do eteno.

5.5.1. Avaliação da carga de platina

Na Figura 20 estão apresentados os resultados dos ensaios catalíticos de reforma a vapor de etanol sobre os catalisadores de Pt/ γ -Al₂O₃ com três diferentes cargas de Pt. Estes gráficos mostram a seletividade para os produtos (H₂, CO₂, CO, CH₄ e C₂H₄) em função do tempo de reação.

Figura 20: Resultados da seletividade para as reações de reforma a vapor de etanol a 700°C e W/F= 60 mg*h/mL sobre diferentes cargas de Pt: A= (0,3%) Pt/ γ -Al₂O₃; B= (1%) Pt/ γ -Al₂O₃ e C= (3%) Pt/ γ -Al₂O₃.

Na Tabela 4 são mostrados os resultados da conversão do etanol e formação de carbono que para os diferentes catalisadores Pt/ γ -Al₂O₃ testados.

Tabela 4: Conversão do etanol e teores de carbono formado sobre os catalisadores de Pt/ γ -Al₂O₃ durante as 6h de reação para W/F= 60 mg*h/ml.

Catalisadores	Conversão (%)	Teor de carbono (%) massica
(0,3%) Pt/ γ -Al ₂ O ₃	82,88	20,99
(1%) Pt/ γ -Al ₂ O ₃	88,97	8,81
(3%) Pt/ γ -Al ₂ O ₃	89,97	18,89

Ao analisar a influência da carga de platina nas reações de reforma a vapor de etanol constatou-se que todos os sistemas catalíticos apresentaram a mesma conversão para o etanol (Tabela 4). No entanto, o catalisador com 1% de platina mostrou ser o mais seletivo para a produção de hidrogênio e CO₂, Figura 20 B. Neste sistema catalítico também foram obtidos os menores teores de eteno (C₂H₄) e metano (CH₄).

Outro importante resultado é o teor de carbono formado sobre a superfície dos sistemas catalíticos testados, durante as 6h de reação. Constata-se que os catalisadores (0,3%) Pt/ γ -Al₂O₃ e (3 %) Pt/ γ -Al₂O₃ favorecem a formação de coque quando comparados ao catalisador (1%) Pt/ γ -Al₂O₃ conforme mostrado Tabela 4. A formação de carbono pode está associado com a polimerização do eteno sobre a superfície do catalisador ou a partir do monóxido de carbono (Reação 6).

5.5.2. Avaliação do tempo de contato

A partir dos resultados obtidos na avaliação da carga de Pt preparou-se uma série de catalisadores, $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{ox})$, $\text{Pt}/\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{ac})$ e $\text{Pt}/\text{ZrO}_2(\text{ac})$, todos com a mesma carga de platina (1%). Estes catalisadores foram testados em diferentes tempos de contato W/F ($\text{g}\cdot\text{h}/\text{mL}$), conforme mostram as Figuras 21 a 24.

Figura 21: Seletividade para os produtos gasosos formados na reação de reforma a vapor para o catalisador (1%) $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em diferentes tempos de contatos, W/F.

Figura 22: Seletividade para os produtos gasosos formados durante a reação de reforma a vapor para o catalisador (1%) Pt/(15%) ZrO₂/γ-Al₂O₃ (ac) em diferentes tempos de contatos, W/F.

Figura 23: Seletividade para os produtos gasosos formados durante a reação de reforma a vapor para o catalisador (1%) Pt/(15%) ZrO₂/γ-Al₂O₃ (ox) em diferentes tempos de contatos, W/F.

Ao analisar os produtos formados durante as reações, em diferentes tempos de contatos (Figuras 21-24), constatou-se que em W/F igual a 60 mg*h/mL (2,5 mL/h) foi obtida a melhor seletividade para a produção de hidrogênio, com exceção do catalisador (1%) Pt/(15%) ZrO₂/γ-Al₂O₃ (ox), onde a seletividade aumentou com o aumento do tempo de contato. Apesar da boa seletividade para o hidrogênio, todos os catalisadores testados foram pouco seletivos para a produção de CO₂, pois em altas temperaturas a reação *shift* (Reação 2) é menos favorecida. A formação de metano (CH₄) foi baixa para todas as reações.

Figura 24: Seletividade para os produtos gasosos formados durante a reação de reforma a vapor do etanol para o catalisador (1%)Pt/ZrO₂(ac) em diferentes tempos de contatos W/F.

5.5.3. Avaliação do tempo de reação.

A partir dos resultados obtidos na avaliação do tempo de contato selecionou-se o W/F de 60 mg*h/mL para estudar o comportamento dos catalisadores com o tempo de reação, bem como a influência dos suportes.

Nas figuras 25 a 29 são mostrados os gráficos de seletividade para os catalisadores (1%) Pt/ γ -Al₂O₃, (1%) Pt/(15%) ZrO₂/ γ -Al₂O₃ (ox), (1%) Pt/(15%) ZrO₂/ γ -Al₂O₃ (ac) e (1%) Pt/ZrO₂ (ac), respectivamente

Na Tabela 5 estão apresentadas as conversões do etanol para os catalisadores e a percentagem de H₂O que foi consumida durante as 6h de reação. O consumo de água foi calculado pela diferença entre o volume total de líquido recolhido ao final da reação e a soma do volume de etanol não reagido e os volumes dos líquidos formados (bio-produtos), entre eles, éter etílico, ácido acético, acetona, acetato de etila, acetaldeído e a água produzida pela desidratação do etanol a eteno.

E, a Tabela 6 mostra a seletividade média para H₂ e CH₄ e a razão molar média CO/CO₂, obtidas nas 6h de reação.

Figura 25: Seletividade para os produtos gasosos formados durante a reação de reforma a vapor do etanol sobre o catalisador (1%) Pt/ γ -Al₂O₃.

Figura 26: Seletividade para os produtos gasosos formados na reação de reforma a vapor do etanol sobre o catalisador (1%) Pt/(15%) ZrO₂/ γ -Al₂O₃ (ox).

Figura 27: Seletividade para os produtos gasosos formados durante a reação de reforma a vapor do etanol sobre o catalisador (1%) Pt/(15%) ZrO₂/γ-Al₂O₃ (ac).

Figura 28: Seletividade para os produtos gasosos formados durante a reação de reforma a vapor do etanol para o catalisador (1%) Pt/ZrO₂(ac).

Tabela 5: Conversão do etanol e percentagem de água consumida.

Catalisadores	Conversão do Etanol (%)	H ₂ O consumida (%)
(1%) Pt/ γ -Al ₂ O ₃	88,42	52,77
(1%) Pt/(15%) ZrO ₂ / γ -Al ₂ O ₃ (ox)	98,88	38,75
(1%) Pt/(15%) ZrO ₂ / γ -Al ₂ O ₃ (ac)	90,05	37,77
(1%) Pt/ZrO ₂ (ac)	100	34,72

Tabela 6: Seletividade para H₂ e CH₄ obtida nas reações e razão molar CO/CO₂.

Catalisadores	mol H ₂ prod./ mol EtOH conv.	mol CH ₄ prod./ mol EtOH conv.	Razão CO/CO ₂
(1%) Pt/ γ -Al ₂ O ₃	3,5	0,22	1,32
(1%) Pt/(15%) ZrO ₂ / γ -Al ₂ O ₃ (ox)	2,8	0,40	1,60
(1%) Pt/(15%) ZrO ₂ / γ -Al ₂ O ₃ (ac)	3,0	0,32	1,21
(1%) Pt/ZrO ₂ (ac)	3,0	0,36	2,21

Ao analisar o gráfico de seletividade da reação de reforma a vapor do etanol para o catalisador (1%) Pt/ γ -Al₂O₃ (Figura 25), observa-se alta seletividade para a produção de H₂. Este resultado também está apresentado na Tabela 6. No entanto, este catalisador apresentou a menor conversão de etanol, 88,42%, quando comparado aos demais catalisadores, e alto consumo de H₂O, conforme mostrado na Tabela 5. O consumo de água pode estar relacionado ao favorecimento da reação de *shift* (Reação 2) e da reforma do etanol (Reação 4). Também foi constatada uma baixa produção de CH₄ (Tabela 6), sugerindo que pode estar ocorrendo a reforma a vapor do CH₄ (Reação 1), devido à alta temperatura de reação utilizada.

A Figura 26 mostra o gráfico de seletividade do catalisador (1%) Pt/(15%) $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ox). Observa-se que ao adicionar óxido de zircônio sobre a superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ há redução na seletividade para H_2 , conforme mostrado na Tabela 6, no entanto, há um aumento na conversão do etanol 98,88% (Tabela 5), quando comparado ao catalisador (1%) Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Apesar do aumento na conversão do etanol, observa-se redução no consumo de H_2O (Tabela 5), sugerindo que as reações *shift* (Reação 2) e reforma do etanol (Reação 4) podem não estar sendo tão favorecidas quanto no sistema Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A menor atividade para a reação *shift* (Reação 2) pode ser verificada pelo aumento da razão CO/CO_2 (Tabela 6) e a menor seletividade para a produção de H_2 , quando comparado ao catalisador Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, pode estar relacionada ao aumento da formação de metano (Tabela 6), sugerindo que a reforma do metano (Reação 1) ocorra em menor extensão na presença do óxido de zircônio.

A Figura 27 mostra o gráfico de seletividade do catalisador (1%) Pt/(15%) $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ac), onde constata-se que a adição do óxido de zircônio, obtido pelo método acetato, sobre a superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ não favorece a seletividade para H_2 (Tabela 6) e nem a conversão do etanol 90,05 % (Tabela 5), quando comparado ao método do óxido suspenso. No sistema catalítico (1%)Pt/(15%) $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ac) também pode-se observar redução no consumo de água, sugerindo que as reações *shift* (Reação 2) e a reforma do etanol (Reação 4) são menos favorecidas. No entanto, verifica-se que este catalisador produz menos CO, conforme mostrado na Figura 27 e Tabela 6, quando comparado aos sistemas catalíticos (1%) Pt/(15%) $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ox) e (1%) Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Este comportamento pode estar relacionado ao método de preparação do suporte, que proporciona uma melhor dispersão do óxido de zircônio sobre a superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A alta dispersão do óxido de zircônio foi

atribuída pela análise de DRX (Figura 7), que mostra a não formação de cristalitos de óxido de zircônio sobre a superfície da γ -alumina.

A reação de reforma a vapor do etanol sobre o catalisador (1%) Pt/ZrO₂ (ac) (Figura 28) mostra uma seletividade para H₂ da mesma ordem do que a obtida sobre o catalisador (1%)Pt/(15%)ZrO₂/ γ -Al₂O₃ (ac), mas uma alta conversão de etanol (Tabela 5). Observa-se um aumento no teor de CO quando comparado ao catalisador suportado em ZrO₂/ γ -Al₂O₃ (ac) e também um aumento na razão CO/CO₂, sugerindo que o óxido de zircônio puro não favorece a reação *shift* (Reação 2). Este comportamento pode ser atribuído à baixa área superficial do suporte (Tabela 2).

5.5.4 Análise do teor de carbono formado sobre os catalisadores.

Na Tabela 7 observam-se os teores de carbono formados sobre os catalisadores com 1% de Pt durante as 6h de reação em W/F=60 mg*h/mL. Verifica-se que nos suportes bi-componente houve uma menor deposição de carbono, quando comparados ao suporte γ -Al₂O₃. Este resultado sugere que a presença do óxido de zircônio inibe a formação de carbono sobre a superfície do catalisador pela reação de polimerização do eteno e também pela decomposição do CO (Reação 5). Entretanto, apesar do óxido de zircônio inibir a formação de carbono nos suportes bi-componente, este efeito não foi observado no catalisador (1%) Pt/ZrO₂(ac), de forma que o aumento no teor de carbono pode estar relacionado à origem do óxido de zircônio utilizado no preparo do suporte, pois ao analisar a formação de carbono nos catalisadores (1%) Pt/(15%) ZrO₂/ γ -Al₂O₃ (ac) e (1%) Pt/(15%) ZrO₂/ γ -Al₂O₃ (ox) constatou-se que no sistema catalítico (1%) Pt/(15%) ZrO₂/ γ -Al₂O₃ (ac) há uma

maior formação de carbono e este óxido foi preparado através do mesmo precursor utilizado no suporte (1%) Pt/ZrO₂ (ac). Portanto, o suporte pode estar influenciando a formação de carbono sobre a superfície do catalisador.

Tabela 7: Teor de carbono formado sobre 150mg de catalisador em 6h de reação.

Catalisadores	Teor de carbono (%)
(1%) Pt/ γ -Al ₂ O ₃	8,81
(1%) Pt/ZrO ₂ (ac)	6,3
(1%) Pt/ (15%) ZrO ₂ / γ -Al ₂ O ₃ (ox)	0,67
(1%) Pt/ (15%) ZrO ₂ / γ -Al ₂ O ₃ (ac)	1,2

5.5.5. Análise dos produtos líquidos das reações de reforma a vapor de etanol

A Tabela 8 mostra a análise dos resíduos líquidos das reações de reforma a vapor de etanol durante as 6h de ensaio sobre os catalisadores utilizados neste trabalho.

Constata-se que a γ -Al₂O₃ não favorece a formação de bioprodutos. No entanto, com a adição de óxido de zircônio sobre a superfície da γ -Al₂O₃ observa-se a formação de acetaldeído, acetona, acetato de etila e ácido acético. O favorecimento da formação destes bioprodutos pode estar relacionado com as propriedades redox [12] do óxido de zircônio.

Tabela 8: Composição dos produtos líquidos das reações de reforma a vapor de etanol (mol prod./mol conv.)

Bio-Produtos	Catalisadores			
	(1%) Pt/ γ -Al ₂ O ₃	(1%) Pt/ZrO ₂	(1%) Pt/(15%) ZrO ₂ / γ -Al ₂ O ₃ (ac)	(1%) Pt/(15%) ZrO ₂ / γ -Al ₂ O ₃ (ox)
Acetaldeído	0,027	0,185	0,182	0,185
Éter	0	0	0	0
Acetona	0	0	0,001	0
Acetato de Etila	0	0	0,008	0,007
Acido acético	0	0,04	0,001	0,003

6. Conclusões

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que:

- ✓ As análises de difração de Raios-X revelaram que o suporte bi-componente (15%) $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ox), formou cristalitos de óxido de zircônio sobre a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e apresentou mistura das fases tetragonal e monoclinica do óxido de zircônio, enquanto que o suporte bi-componente (15%) $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ac) mostrou que o óxido de zircônio está altamente disperso sobre a superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- ✓ Pelas análises de B.E.T. observou-se que o suporte bi-componente (15%) $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ox) mostrou redução de área quando comparado a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura, devido aos cristalitos de óxido de zircônio cobrirem os poros da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Para o suporte (15%) $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ac) não foi observado redução da área do suporte devido à alta dispersão do óxido sobre a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- ✓ As análises de UV-VIS indicam a formação da espécie $[\text{PtO}_x\text{Cl}_y]_s^{-2}$ sobre a superfície dos suportes.
- ✓ As curvas de RTP dos catalisadores Pt/ZrO_2 (ac) e $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostraram picos referentes à espécie $[\text{PtO}_x\text{Cl}_y]_s^{-2}$ interagida com a superfície do suporte. No sistema catalítico bi-componente, $\text{Pt}/(15\%) \text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ox), o perfil de RTP mostrou que a espécie $[\text{PtO}_x\text{Cl}_y]$ interage preferencialmente sobre a superfície da alumina.
- ✓ O perfil de RTP do catalisador $\text{Pt}/(15\%) \text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ac) mostrou que a espécie $[\text{PtO}_x\text{Cl}_y]$, está tanto sobre a superfície da γ -alumina quanto do óxido

de zircônio, indicando que este método de preparação do suporte permite uma boa dispersão do óxido de zircônio sobre a superfície da alumina.

- ✓ Através da análise dos diferentes tempos de contato na reação catalítica foi possível constatar que a vazão de trabalho 2,5 mL/h, proporcionou os melhores resultados para a produção de hidrogênio, com exceção ao catalisador (1%) Pt/(15%) ZrO₂/γ-Al₂O₃ (ox).
- ✓ Os sistemas catalíticos (1%) Pt/ZrO₂ (ac) e o Pt/(15%) ZrO₂/γ-Al₂O₃ (ox), favorecem a conversão do etanol, no entanto, eles foram pouco seletivos para a produção de hidrogênio e formou traços de bio-produtos líquidos.
- ✓ Os catalisadores Pt/γ-Al₂O₃ e Pt/(15%) ZrO₂/γ-Al₂O₃ (ac), tiveram a mesma conversão de etanol, no entanto, o catalisador Pt/(15%) ZrO₂/γ-Al₂O₃ (ac) foi menos seletivo para produção de hidrogênio e formou traços de bio-produtos.
- ✓ A presença do óxido de zircônio no suporte reduz o consumo de água quando comparado ao catalisador Pt/γ-Al₂O₃, sugerindo que a reação de reforma a vapor ocorre em menor extensão nestes catalisadores. Também foi observado que sobre estes catalisadores ocorrem as reações de desidratação e decomposição direta do etanol.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 - Vasudeva, K., Mitra, N; Umasankar, P; Dhingra S. C. Steam Reforming of Ethanol For Hydrogen Production Thermodynamic Analysis. International Hydrogen energy. **International Journal Hydrogen Energy**, v. 21, p. 13-18, 1996.

2 - <http://www.mct.gov.br>

3 - <http://www.celulaacombustível.com.br/ohidrogenio/introh2.htm>

4 - http://www.ipen.br/sar/celula/24_4.pdf

5 – Fatsikostas A.; N.; Kondarides D.; I.; Xenophon E.; Veykios; Production of Hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol. **Catalysis Today**, v. 75, p. 145-155, 2002.

6 - <http://www.agricultura.gov.br>

7 – Choudhary, V. R.; Banerjee, S; Rajput M. A.; Hydrogen From step-wise steam reforming of methane over Ni/ZrO₂: factores affecting catalytic methane decomposition and gasification by steam of carbom formed on the catalyst. **Applied Catalysis A General**, v. 234, p 259-270, 2002.

8 - Idriss, H.; Diagne, C.; Kiennemann, A. Hydrogen Production by ethanol reforming over Rh/CeO₂-ZrO₂ catalysts. **Catalysis Communications**, v. 2, p. 565-571, 2002.

9 - Garcia E. Y.; Laborde M.; Hydrogen Production by The Steam Reforming Of Ethanol: Thermodynamic Analysis. **International Journal Hydrogen Energy**, V. 16, p. 307-312, 1991.

10 - Dimitris, K. L.; Dimitris, I., K.; Verykios, X. E.; Production of Hydrogen for Fuel cells Steam Reforming of Ethanol Over Supported Noble Metal Catalysts. **Applied Catalysis**. v 43; p. 345-354, 2003.

11 – Auprêtre, F.; Descorne, Duprez, D.; Bio-ethanol Catalytic Reforming over supported metal catalysts. **Catalysis Communications**. vol. 3; p. 263-267, 2002.

12 – Souza, M., M., V., M.; Aranda, D.,A, G.; Schmal, M. Reforma do Metano com CO₂ em catalisadores Pt/ZrO₂/Al₂O₃ Mecanismo e Estudos Cinéticos. **Congresso Brasileiro de catalise**, v. 2, p 1084-1089, 2001.

13 – Damyanova, S.; Grange, P.; Delmont, B.; Surface Characterization of Zirconia-Coated Alumina and Silica Carriers. **Journal of Catalysis**, v 168, p 421-430, 1997.

14 – Gaspar A. B.; Diegues, L., C. Distribution of Chromium species in Catalyst Supported on ZrO₂/Al₂O₃ and performance in dehydrogenation. **Journal of Catalysis**, v. 220, p 309-316, 2003.

- 15 – Alvarez, C., M.; Fierro, J., L., G.; Ruiz G., A., Ramos, I., R.. Surface Characterization of Zirconia-Coated Alumina and Silica Carriers. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 159, p. 454-459, 1993.
- 16 - Zhu, J.; Albertsma, S.; Ommen, V.; G.; J.; Leffert, L. Role of surface defect in Activation of O₂ and N₂O on ZrO₂ and Yttrium Stabilized ZrO₂. **Journal physical chemical B**, v. 109, p. 9550-9555, 2005.
- 17 – Bitter, J.; H.; Lercher, J.; A. The State of Zirconia Supported Platinum Catalysts for CO₂/CH₄ Reforming. **Journal of Catalysis**. V. 171, p. 279-286, 1997.
- 18 – Li, G.; Li, W.; Zhang, M.; Tao, K. Characterization and catalytic application of homogeneous nano-composite oxide ZrO₂/Al₂O₃. **Catalysis Today**, v. 93-95, p. 595-601.
- 19 – Sheng, P.; Y.; Bowmaker, G.; A.; Idriss, H.. The Reactions of Ethanol over Au/CeO₂. **Applied Catalysis**. v 261, p. 171-181, ().
- 20 – Skoog, A.; D.; Holler, J.; F.; Nieman, T.; A.. **Principios de Análise Instrumental 5^a Ed.**; Bookman, 2002. p. 257-258.
- 21 – **International Centre for Diffraction Data**. Powder Diffraction File-PDF-2 Database sets 1-44 Pensilvania, ICDD, 1994.

22 – Cardoso, D. **Introdução à catálise heterogênea**. São Carrlos, Editora da Universidade Federal de São Carlos, 1987. p. 66-75.

23 – Lieske, H.; Lietz, G.; Spindler, H.; Völter, J.. Reaction of Platinum in Oxygen and Hydrogen- Treated Pt/ γ -Al₂O₃ Catalysts; Temperature-Programmed Reduction, Adsorption, and Redispersion of Platinum. **Journal of Catalysis**, v 81, p 8-16, 1993.

24 - Lieske, H.; Lietz, G.; Spindler, H.; Völter, J.. Reaction of Platinum in Oxygen and Hydrogen- Treated Pt/ γ -Al₂O₃ Catalysts; Ultraviolet-Visible, Sintering of Platinum, and Soluble Platinum. **Journal of Catalysis**, v 81, p 17-25, 1993

25 – Faro, A.; C.; Souza, K.; R.; Camorim, V.; L.; D.; L.; Cardoso, M.; B.; Zirconia-alumina mixing in alumina-supported zirconia prepared by impregnation with solutions of zirconium acetilacetate. **Phys. Chem. Phys**, v. 5, p 1932-1940, 2003.

26 – Rosa, E.; Torres, L.;A.;D.; Salas, P.; Rodriguez, R.; A.; Visible Light emission under UV and IR excitation of rare earth doped ZrO₂ nanophosphor. **Optical Materials**. v 27, p 1320-1325, 2005.

27 - Minh, D.; P.; Gallezot, P.; Besson, M.; Degradation of olive oil effluents by catalytic wet air oxidation: 1. Reactivity of p-coumaric acid over Pt and Ru supported catalysts. **Applied Catalysis**, v. 63, p 68-75, 2005.

28 – Yee, A.; Morrison, S.; J.; Idriss, H.; The reactions of ethanol over M/CeO₂ catalysts Evidence of carbon-carbon bond dissociation at low temperatura over Rh/CeO₂. **Catalysis Today**, Vol. 63, p 327-335, 2000.

29 – Xu; Changwei; Shen; P. K.; Zeng; Z.; Liu; Y.; Enhanced activity for ethanol electrooxidation on Pt-MgO/C catalysts. **Eletrochemistry communications**, v 7; p 1305-1308, 2005

30 – De Souza, K.R.; Cardoso, M.J.M.; Faro, A.C. estudo por XPS da dispersão e distribuição do óxido de zircônio suportado sobre γ-alumina. In: Congresso Brasileiro de Catalise, 11., **Anais**. Bento Gonçalves, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, 2001, p 645-650.

31 Smart L.; Moore, E. **Química del estado sólido una introduccion**. E.U.A.: Addison-Wesley Iberoamericana, 1995. 301 p.

32 Wold, A.; Dwight, K. **Solid State Chemistry synthesis, istructure and properties os Selected Oxides and Sulfides**. New York: Chapmam and Hall Inc., 1993. 245 p.