

1.INTRODUÇÃO

A busca por energia limpa vem crescendo mundialmente, e com isso novos desafios surgem para a obtenção de combustíveis menos poluentes. A discussão da problemática ambiental se iniciou na década de 70, quando surgiu a primeira crise do petróleo, que deixou a economia de diversos países vulnerável devido ao aumento do preço deste combustível fóssil. No início, o problema era só econômico, mas ao longo dos anos a crescente poluição do planeta fez com que os governantes se conscientizassem de que os índices de emissão de poluentes deveriam ser revistos. Portanto, em 1997, na reunião de Kioto, Japão, foi proposto que 10 % das energias consumidas tinham que ser proveniente de fontes renováveis.

Desde então, fontes de energia renováveis vêm sendo estudadas, tais como: água, eólica, solar, biomassa e geotérmica. A emissão de gases produzida pelos motores automotivos tende a ser minimizada pelo uso alternativo de um combustível limpo, como o hidrogênio, através das células a combustível. Esta tecnologia utiliza o hidrogênio e o oxigênio para gerar eletricidade com alta eficiência, e como sub-produto da reação vapor d'água é produzido como resultado do processo químico na célula a combustível. A importância da célula está na sua alta eficiência e na ausência de emissão de poluentes quando se utiliza o hidrogênio puro.

O hidrogênio, principal combustível para as células, pode ser obtido a partir de diversas fontes renováveis e também a partir de recursos fósseis, mas com muito menor impacto ambiental. Portanto, será em breve uma solução para a geração de energia no próprio local de consumo, desde uma indústria, residência, centros comerciais, além de sua utilização em automóveis, aviões, motos, ônibus e equipamentos portáteis, tal como o telefone celular e os laptops.

O hidrogênio é uma importante fonte de energia alternativa que pode ser empregada nas células a combustível. Este combustível também pode ser utilizado com fonte de energia para o aquecimento e iluminação de residências e geração de eletricidade. O armazenamento e o uso direto do H₂ sobre as células nos veículos têm limitações e, para superá-las a geração de H₂, pode ser feita *in situ* a partir de compostos

oxigenados como: etanol, dimetil éter (DME), metanol, etc, (Valdés *et al.* (2006) e Patel *et al.* (2007)).

O metanol como fonte de H₂ possui algumas vantagens, como: alta razão H/C (Hidrogênio/Carbono), baixo custo, fácil manuseio, obtenção facilitada a partir de fontes renováveis e alta densidade de energia, (Ross *et al.* (2007) e Velu *et al.* (2003)).

Os processos mais promissores para a produção de H₂ a partir do metanol para aplicações em células a combustível, em termos de maior rendimento de H₂ e menor concentração de CO (monóxido de carbono), são: Reforma a Vapor do Metanol (RVM), Oxidação Parcial do Metanol (OPM) e Reforma a Vapor Oxidativa do Metanol ou reforma combinada do metanol (RVOM ou RCM). Apesar disso a concentração de CO é relativamente alta (1,0 - 5,0%). A presença de CO >15 ppm na mistura gasosa que alimenta as pilhas de cobre deteriora o catalisador anódico diminuindo a eficiência do sistema nas células a combustível. Para reduzir o teor de CO, é preciso ter catalisadores com alta atividade que trabalhem a baixas temperaturas e que sejam estáveis por longos períodos de operação nos veículos, (Patel *et al.* (2007) e Song *et al.* (2002)).

Muitas pesquisas têm sido feitas para melhorar o desempenho dos catalisadores para geração de H₂ a partir do metanol. O mecanismo de reação e a natureza da superfície dos sítios ativos para a reação de síntese do metanol depende da composição dos sistemas catalíticos e dos métodos de preparação dos mesmos. A maioria dos catalisadores estão baseados no Cu como fase ativa porque este apresenta maior atividade e seletividade. Por outro lado, vários metais têm sido investigados como promotores na reforma a vapor do metanol. Entre eles temos: Zn, Fe, Y, La, Pt, Rh, Ni, Co, Pd, Ce, Mn e Ti, ((Breen *et al.* (1999), Raudaskoski *et al.* (2007) e Constantino *et al.* (2006)). E quando os catalisadores são suportados, temos como suporte: Al₂O₃, SiO₂ e ZrO₂.

A coprecipitação tem sido o método mais estudado pelos pesquisadores, uma vez que as condições de precipitação têm grande influência nas características dos catalisadores, (Ertl *et al.* (1997)). Outros métodos mais recentes como a precipitação homogênea (Takehira *et al.* (2007)) e a precipitação em microemulsão (Kishida *et al.* (1998)), têm apresentado interessantes resultados.

1.1. Porque usar hidrogênio e células a combustível

Segundo Edwards *et al.* (2008), uma fonte futura de energia sustentável precisa de três características importantes, primeiro reduzir as emissões globais de dióxido de carbono antropogênico para dessa forma melhorar a qualidade do ar urbano, segundo garantir um fornecimento de energia e terceiro, criar uma base energética industrial e tecnológica nova garantindo a prosperidade da economia mundial.

Os autores citam ainda, que hidrogênio é uma alternativa atrativa para combustíveis baseados em carbono porque pode ser produzido a partir de diversas fontes: renováveis (água, solar, eólica, biomassa e geotérmica) e não-renováveis (petróleo, gás natural e nuclear). Hidrogênio é altamente eficaz para ser utilizado em sistemas de geração de energia como células a combustível, gerando energia tanto para o transporte veicular como para a rede elétrica. Células a combustível convertem hidrogênio ou combustível rico em hidrogênio e oxidante (geralmente oxigênio puro ou a partir do ar) em eletricidade usando processos eletroquímicos a baixas temperaturas.

Células a combustível operando com hidrogênio ou combustível rico em hidrogênio, têm o potencial para se tornar o fator mais importante na transição da catálise para o futuro sistema de energia sustentável com baixas emissões de CO₂. O desenvolvimento das células a combustíveis se torna mais importante pela rapidez de sua crescente aplicação. Um grande número de países estão criando estratégias, em muitos casos com objetivos numéricos específicos, para o avanço tecnológico do hidrogênio nas células a combustíveis. Os autores descrevem que um bom exemplo é a estratégia europeia de desenvolver e por em prática a tecnologia com o objetivo de distribuir 1 Gigawatts (GW) da energia gerada a partir das células a combustível até 2015 e ter de 0,4 a 0,8 milhões de veículos trabalhando com H₂ vendidos por ano até 2020.

Atualmente, existem três importantes barreiras tecnológicas que devem ser superadas para a transição dos sistemas a base de combustível fóssil para a economia a base de hidrogênio. Primeiro deve-se reduzir o custo da produção de hidrogênio sustentável e eficiente. Segundo, desenvolver sistemas de armazenamento veicular e para aplicações estacionárias. Finalmente, o custo das células a combustível e outros sistemas a base de hidrogênio deve ser reduzido.

O objetivo principal deste trabalho foi preparar catalisadores baseados em cobre e zinco e estudar a influência de diferentes métodos de preparação como: coprecipitação, precipitação homogênea e precipitação sequencial. Além disso, a adição de promotores

como o zircônio e ítrio aos catalisadores Cu/Zn foram avaliadas, verificando a influência do teor destes promotores e das condições de preparação nas propriedades morfológicas, texturais e estruturais das amostras obtidas.