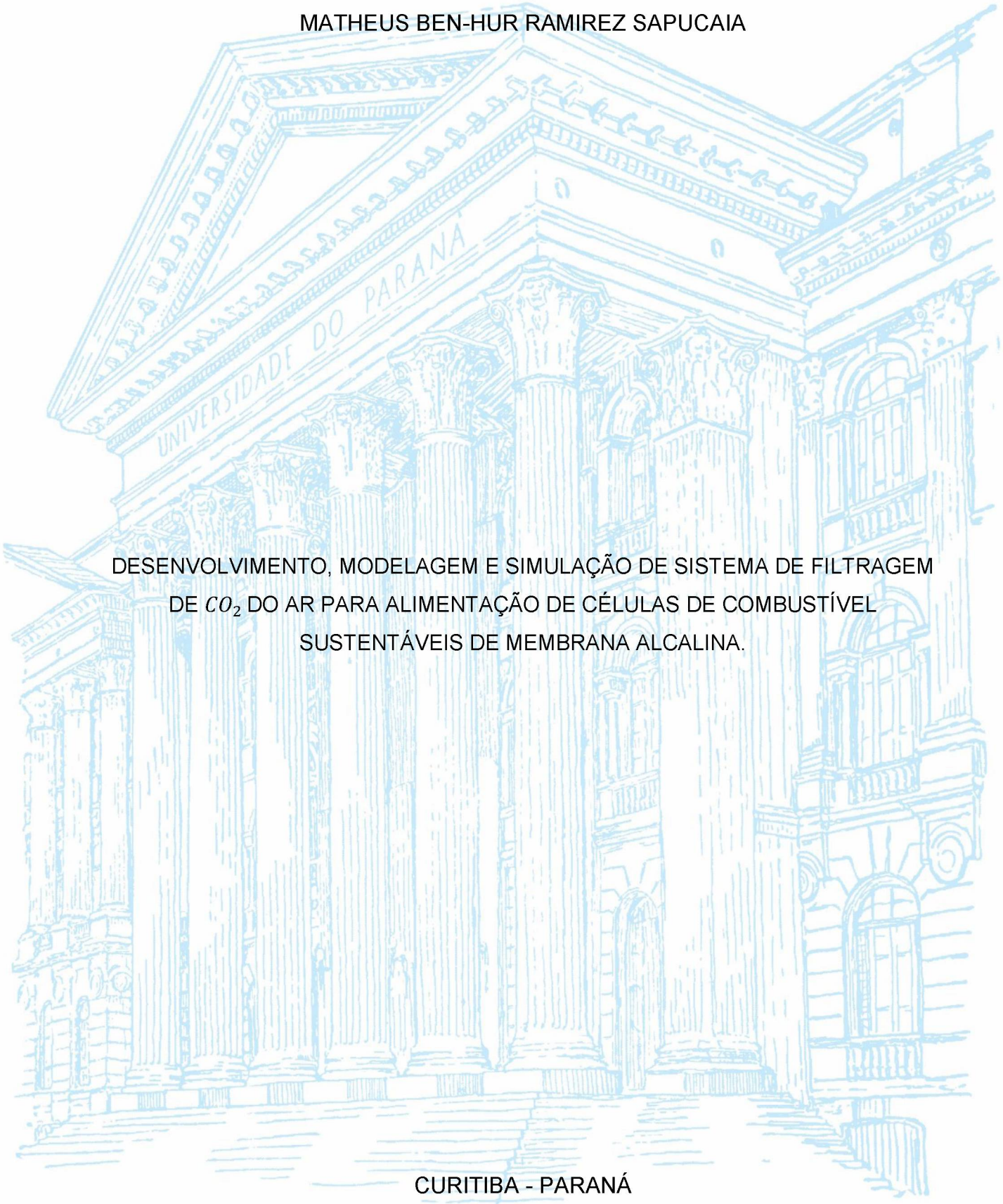
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MATHEUS BEN-HUR RAMIREZ SAPUCAIA



DESENVOLVIMENTO, MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE SISTEMA DE FILTRAGEM DE CO_2 DO AR PARA ALIMENTAÇÃO DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL SUSTENTÁVEIS DE MEMBRANA ALCALINA.

CURITIBA - PARANÁ

2024

MATHEUS BEN-HUR RAMIREZ SAPUCAIA

DESENVOLVIMENTO, MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE SISTEMA DE FILTRAGEM DE CO_2 DO AR PARA ALIMENTAÇÃO DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL SUSTENTÁVEIS DE MEMBRANA ALCALINA.

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Dr. José Viriato Coelho Vargas

Coorientador: Dr. Lauber de Souza Martins

Coorientador: Dr. Wellington Balmant
(in memoriam)

CURITIBA – PARANÁ

2024

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Sapucaia, Matheus Ben-Hur Ramirez
Desenvolvimento, modelagem e simulação de sistema de filtragem de $CO2$ do ar para alimentação de células de combustível sustentáveis de membrana alcalina / Matheus Ben-Hur Ramirez Sapucaia. – Curitiba, 2024.
1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Orientador: José Viriato Coelho Vargas
Coorientadores: Lauber de Souza Martins; Wellington Balmant

1. Células à combustível. 2. Hidrogênio. 3. Dióxido de carbono. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. III. Vargas, José Viriato Coelho. IV. Martins, Lauber de Souza. V. Balmant, Wellington. VI. Título.

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA MECÂNICA - 40001016040P5

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA MECÂNICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **MATHEUS BEN-HUR RAMIREZ SAPUCAIA** intitulada: **DESENVOLVIMENTO, MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE SISTEMA DE FILTRAGEM DE *CO2* DO AR PARA ALIMENTAÇÃO DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL SUSTENTÁVEIS DE MEMBRANA ALCALINA** , sob orientação do Prof. Dr. JOSE VIRIATO COELHO VARGAS, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 16 de Dezembro de 2024.

Assinatura Eletrônica
17/12/2024 14:20:35.0
JOSE VIRIATO COELHO VARGAS
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
17/12/2024 15:06:44.0
LUCIANO KIYOSHI ARAKI
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
17/12/2024 14:42:54.0
LUIZ ALBERTO OLIVEIRA ROCHA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL)

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.
Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 418817
Para autenticar este documento/assinatura, acesse https://siga.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp e insira o codigo 418817

AGRADECIMENTOS

A Deus, minha família, orientadores e amigos: meu eterno e sincero "OBRIGADO!" por todo apoio, suporte e motivação. Sem vocês, eu não teria conseguido finalizar este trabalho.

Ao meu amigo, orientador e parceiro de pesquisa Prof. Dr. Wellington Balmant, sou extremamente grato por todo o apoio! Descanse em paz com a certeza que você foi um grande pesquisador e uma pessoa querida por todos por onde passou.

Obrigado, Dr. Lauber! Todos os seus conselhos não foram esquecidos, obrigado por ser o exemplo de pesquisador que eu tanto admiro e almejo me espelhar, os conselhos e advertências foram necessários para estar aqui defendendo este trabalho e para continuar a carreira acadêmica.

Um agradecimento especial ao Prof. Dr. José Viriato Co

elho Vargas por me aceitar como orientando e disponibilizar todos os recursos para a condução dessa pesquisa. Você é a minha maior referência dentro da engenharia em ciências térmicas.

Aos meus amigos pesquisadores Beatriz, Paulo, Rafael, Murilo e Gabriela: sem o apoio, conselho e companheirismo isso não seria possível.

Ana, Pedro, Marina, Jamille e Lucas, obrigado por toda a receptividade e acolhimento, a estadia em Curitiba foi feliz e leve graças a vocês.

“Uma alma saudável, habita uma mente saudável e um corpo saudável.”

(OHKUBO ATSUSHI, 2004)

RESUMO

Para reduzir a dependência do petróleo e as emissões de CO_2, estabilizando o efeito estufa no planeta e colaborar para um mundo mais sustentável, a busca por novas fontes de energias renováveis tem sido intensificada, com um interesse particular em soluções com o menor impacto ambiental possível. O hidrogênio, apontado como uma das fontes de energia do futuro, pode ser utilizado em células a combustível, que apresentam diversas aplicações práticas, além de estarem entre os sistemas de conversão de energia mais amigáveis ao meio ambiente. Há muitos tipos de células de combustível que se distinguem pelo eletrólito e sua temperatura de operação. Células de Combustível de Membrana Alcalina (AMFCs) e Células de Combustível de Membrana de Troca de Prótons (PEMFCs) são os principais tipos que funcionam em baixas temperaturas e produzem apenas H_2O e eletricidade como parte da reação eletroquímica. A PEMFC é a mais utilizada devido à sua membrana polimérica que, mesmo com alto custo, sofre pouca degradação ao ser utilizada, contudo a AMFC proporciona menor custo e maior potência líquida durante sua operação, mas sua membrana ainda apresenta dúvidas quanto à contaminação e desempenho no longo prazo. Propondo uma solução de AMFC sustentável e que possa garantir pleno desempenho, o NPDEAS desenvolveu um dispositivo que o hidrogênio é produzido de forma renovável e utiliza uma membrana alcalina celulósica saturada com a solução de KOH que possui uma alta condutividade iônica, no entanto, a mesma sofre intoxicação por CO_2 quando entra em contato com o dióxido de carbono presente no ar, produzindo K_2CO_3. O envenenamento vai influenciar na reação, interferindo na geração de energia, eficiência e tempo de vida da célula de combustível. Esta problemática motivou o desenvolvimento, modelagem matemática e simulação de um filtro lavador de gases que possa conter a contaminação do CO_2 presente no ar e livrar a AMFC da contaminação, otimizando-a e melhorando as condições de uso, influenciando em maiores aplicações com células de combustível alcalina e sem a necessidade de uso do oxigênio puro. O trabalho apresentou resultados promissores utilizando uma vidraria com sistema lavador de gases, pedra porosa e solução de KOH. A simulação conseguiu manter níveis baixos de concentração de dióxido de carbono na saída do sistema, mantendo no fundo do recipiente o produto da reação e a possibilidade de reabastecimento do sistema com mais KOH caso sua concentração diminua ao longo do tempo pela interação com o CO_2, além de ser possível manter uma eficiência acima de 95%, garantindo uma maior vida útil para a SAMFC.

Palavras-chave: Células de combustível. Hidrogênio. Dióxido de carbono. Membrana alcalina.

ABSTRACT

To reduce dependency on petroleum and CO_2 emissions, stabilize the greenhouse effect on the planet, and contribute to a more sustainable world, the search for new renewable energy sources has intensified, with particular interest in solutions with minimal environmental impact. Hydrogen, identified as one of the energy sources of the future, can be used in fuel cells, which offer various practical applications and rank among the most environmentally friendly energy conversion systems. There are many types of fuel cells, distinguished by their electrolyte and operating temperature. Alkaline Membrane Fuel Cells (AMFCs) and Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs) are the primary types operating at low temperatures, producing only H_2O and electricity as byproducts of the electrochemical reaction. PEMFCs are the most commonly used due to their polymeric membrane, which, despite its high cost, exhibits low degradation during use. However, AMFCs offer lower costs and higher net power output during operation, although their membrane raises concerns regarding contamination and long-term performance. To propose a sustainable AMFC solution that ensures full performance, the NPDEAS developed a device in which hydrogen is produced renewably and uses a cellulosic alkaline membrane saturated with a KOH solution that exhibits high ionic conductivity. However, this membrane suffers from CO_2poisoning when exposed to the carbon dioxide present in the air, leading to the formation of K_2CO_3. This contamination impacts the reaction, interfering with energy generation, efficiency, and the fuel cell's lifespan. This issue motivated the development, mathematical modeling, and simulation of a gas scrubber filter capable of mitigating CO_2 contamination from the air, thus protecting the AMFC from poisoning, optimizing its operation, and enhancing its usability. This improvement paves the way for broader applications of alkaline fuel cells without requiring pure oxygen. The study presented promising results using glassware with a gas scrubber system, a porous stone, and a KOH solution. The simulation maintained low carbon dioxide concentrations at the system's outlet, with the reaction product accumulating at the bottom of the container. The system also allows for replenishment with additional KOH if its concentration decreases over time due to CO_2 interaction. Moreover, it was possible to maintain efficiency levels above 95%, ensuring an extended lifespan for the AMFC.

Keywords: Fuel cells. Hydrogen. Carbon dioxide. Alkaline membrane.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Diagrama de funcionamento da PEMFC e AMFC.....17
Figura 2.2 – Placa bipolar de uma AMFC de latão.....21
Figura 2.3 – Componentes de uma célula de combustível.....29
Figura 2.4 – Modelo experimental de AMFC.....30
Figura 3.1 – Fluxograma para modelagem e simulação de sistemas físicos.....35
Figura 3.2 – Sistema simplificado SAMFC.....37
Figura 3.3 – Modelo de Filtro idealizado.....39
Figura 3.4 – Representação da tubulação com pedra porosa para aumento da área de contato.....41

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 2.1 – Fornecimento total de energia (FTE) mundial por fonte de 1990 à 2021.....10
Gráfico 2.2 – Publicações ao longo dos anos sobre CC.....12
Gráfico 4.1 – Eficiência em relação ao tempo até o estado permanente.....49
Gráfico 4.2 – Eficiência em relação à variação da concentração.....50
Gráfico 4.3 – Eficiência em relação à variação da área.....51
Gráfico 4.4 – Eficiência em relação à variação do volume.....52
Gráfico 4.5 – Comportamento do filtro com vazão volumétrica de 0,01 mol/mL de KOH.....53
Gráfico 4.6 – Sistema controlado com um reabastecimento de 0,02mol/mL de KOH.....54
Gráfico 4.7 – Estabilidade na contenção do dióxido de carbono com o mínimo de reagente no reabastecimento.....55
Gráfico 4.8 – Comparação do consumo de KOH pela vazão disponibilizada para manutenção do filtro.....56

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Características das principais células de combustível.....14
Tabela 2.2 - Características do hidrogênio com outros combustíveis convencionais 23
Tabela 3.1 – Parâmetros fixados para simulação do filtro.....44

LISTA DE SÍMBOLOS

A_1	Área total de secção reta do canal de entrada do filtro, cm^2
A_2	Área total de secção reta do canal de alimentação da SAMFC, cm^2
D_i	Difusividade mássica do gás no meio, m^2/s
g	Aceleração da gravidade, m/s^2
H_e	Coeficiente da lei de Henry, mol/mL.atm
i	Representação tanto O_2 como CO_2
K	Coeficiente de transporte de massa, s^{-1}
k_L	Coeficiente de transferência de massa por convecção do CO_2, cm/s
k_1	Taxa cinética do CO_2, s^{-1}
k_2	Taxa cinética do KOH, s^{-1}
k_3	Taxa cinética do H_2CO_3, s^{-1}
p_{CO2}	Pressão parcial do CO_2, atm
r_0	Raio da bolha de gás que se forma ao passar pela placa porosa, m
u_i	Velocidade de injeção do gás no sistema, m/s
v	Viscosidade do meio, m^2/s
V_L	Volume do filtro, mL

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 7
1.1 JUSTIFICATIVA 8
2 REVISÃO DE LITERATURA 9
2.1 AUMENTO DA DEMANDA ENERGÉTICA GLOBAL 9
2.2 ESCASSEZ DE RECURSOS NATURAIS PARA GERAÇÃO DE ENERGIA 10
2.3 CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL 11
2.4 HISTÓRICO DAS CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL 13
2.5 ELETROQUÍMICA E FUNCIONAMENTO DA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL 15
2.6 COMPONENTES DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL 18
2.6.1 Membrana de troca iônica 19
2.6.2 Eletrodos 19
2.6.3 Placas bipolares 20
2.7 COMBUSTÍVEIS 21
2.7.1 Oxidante 22
2.7.2 Hidrogênio 22
2.8 DIFERENÇAS NAS CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA 26
2.8.1 Célula de combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC) 26
2.8.2 Célula de combustível de membrana alcalina (AMFC) 27
2.9 CÉLULA DE COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA ALCALINA SUSTENTÁVEL (SAMFC) 29
2.10 CONTAMINAÇÃO NA MEMBRANA ALCALINA 30
2.11 OBJETIVO GERAL 33
2.12 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 33
3 MATERIAIS E MÉTODOS 34
3.1 SISTEMA DE FILTRAGEM DE CO_2 DO AR 36
3.2 MODELO MATEMÁTICO PARA O SISTEMA DE FILTRAGEM DE CO_2 PARA CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL SUSTENTÁVEIS DE MEMBRANA ALCALINA 38
3.3 CÓDIGO COMPUTACIONAL DO MODELO MATEMÁTICO TRANSIENTE DO SISTEMA 41
3.3.1 Placa porosa 45

3.3.2 Controle contínuo do sistema 46
3.4 ANÁLISE PARAMÉTRICA DO SISTEMA 46
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 48
4.1 SISTEMA DE FILTRAGEM DE CO_2 DO AR 48
4.2 ANÁLISE DIMENSIONAL DO SISTEMA PARA MELHOR CAPTURA DE CO_2 .. 50
4.3 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO SISTEMA EM PARÂMETROS DE CONTROLE E MANUTENÇÃO DA EFICIÊNCIA 52
4.4 ANÁLISE DE MELHOR DESEMPENHO E CONTROLE BASEADO NA EFICIÊNCIA DE OPERAÇÃO E REPOSIÇÃO DE KOH 54
5 CONCLUSÃO 57
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 58
6 REFERÊNCIAS 59

1 INTRODUÇÃO

Com o aumento populacional e a necessidade de tirar recursos do planeta para atender à crescente demanda energética, aumenta a procura para encontrar novas tecnologias que possam suprir a necessidade humana por fontes limpas, renováveis e sustentáveis, de tal forma que a poluição e o consumo dos recursos finitos no planeta possam ser contornados. Sabe-se que a dependência da população na utilização do petróleo é um problema mundial, devido à grande emissão de CO_2 que é produzido pela sua queima e por ser uma matéria-prima não-renovável no planeta Terra. Muitas soluções vêm sendo apresentadas para reduzir ou substituir a utilização de combustíveis gerados a partir de origem fóssil, utilizando matéria-prima renovável e sistemas mais eficientes como as células de combustível.

As células de combustível estão ganhando cada vez mais espaço ao longo dos anos, aumentando o interesse em pesquisas, novos desenvolvimentos e aplicações industriais. Contudo, há empecilhos que dificultam sua entrada no mercado, como o alto custo investido na tecnologia e na utilização do gás hidrogênio, seu principal combustível. O NPDEAS desenvolve estudos no desenvolvimento de células de combustível de membrana alcalina sustentáveis (SAMFC), tendo como componentes: duas placas bipolares de latão, o gás hidrogênio sustentável é produzido a partir da oxidação do alumínio reciclado, apresentando-se como uma opção a mais nas formas de se produzir H_2 sem grandes emissões poluidoras, além de uma membrana alcalina celulósica e o próprio ar atmosférico como oxidante. A célula de combustível alcalina apresenta custos mais baixos e melhor desempenho que outras células de combustível, como a PEMFC, porém sua membrana de KOH é muito sensível à presença do CO_2 presente no ar e reduz sua eficiência ao longo de seu funcionamento, fator que precisa ser controlado utilizando oxigênio puro, para assim garantir seu pleno desempenho e prolongar a vida útil da membrana.

Para resolver o problema do envenenamento da membrana, é preciso conter o dióxido de carbono que se encontra presente junto ao ar atmosférico, que ao entrar em contato com a superfície da membrana, acaba reagindo quimicamente formando carbonato de potássio no produto da reação, que atrapalha seu desempenho e diminui sua vida útil. Buscando resolver o problema do envenenamento e contornar a necessidade de utilizar oxigênio puro, foi pensado no acoplamento de um lavador de gases entre o fornecimento de ar e a entrada do oxidante na célula de combustível,

com o objetivo de conter o CO_2 no sistema inibindo sua entrada no sistema e permitindo que a vida útil da célula se perpetue.

Este trabalho irá modelar matematicamente as reações que ocorrem com o composto presente na membrana celulósica e a sua interação com o ar, de modo que seja possível desenvolver um filtro capaz de simular a entrada do CO_2, sua contenção no sistema e a saída do ar sem a presença do dióxido de carbono, para acoplar na entrada de ar da célula de combustível, junto a um estudo paramétrico que fornece estados de ótima operação de concentração, tempo e eficiência do sistema, idealizando um filtro ideal que previna a presença do CO_2 na membrana e tornando a SAMFC com um melhor desempenho.

1.1 JUSTIFICATIVA

Caso se consiga bloquear o contato do CO_2 com o KOH presente na membrana da SAMFC, a tecnologia apresentaria grandes possibilidades de aplicação e a sua construção em escalas de engenharia, possibilitando futuras adaptações em carros elétricos e sistemas embarcados em movimento, já que dois problemas seriam sanados: o envenenamento da membrana em células de combustível de membrana alcalina e a mitigação do custo elevado no fornecimento de oxigênio puro que é demandado atualmente pelos modelos de células que utilizam esse tipo de membrana. Desta forma, possibilitaria maior adesão à utilização de células à combustível e, consecutivamente, menor incentivo para o uso de tecnologias e equipamentos que consomem combustíveis não-renováveis, diminuindo o uso de petróleo como principal fonte de energia e consequentemente colaborando para a diminuição da emissão de CO_2.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Para embasar cientificamente a pesquisa e validar o estudo apresentado, faz-se necessário trazer para este trabalho um levantamento bibliográfico que ajude a explicar as motivações, a tecnologia e as oportunidade de estudo para esta dissertação. Com o objetivo de contribuir cientificamente para o avanço da engenharia e o aprimoramento tecnológico que beneficie a sociedade e abra novos campos de pesquisa e desenvolvimento envolvendo o hidrogênio, membranas alcalinas e captura de carbono.

2.1 AUMENTO DA DEMANDA ENERGÉTICA GLOBAL

Espera-se que a população humana aumente em mais de 2,2 bilhões de pessoas até 2050 (ONU, 2019) e com esse grande aumento populacional, o consumo de energia e as emissões de CO_2 também aumentarão, o que pode levar a uma intensificação das mudanças climáticas e aumento do efeito estufa (IEA, 2021).

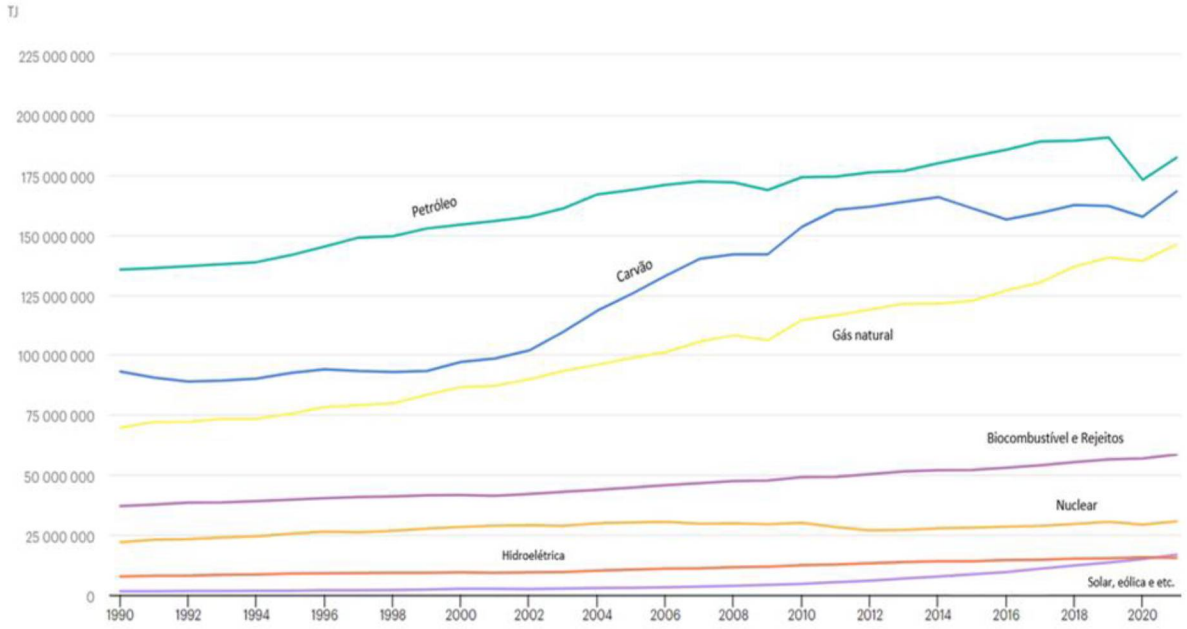
A necessidade de desenvolver novas fontes de energia, limpas e renováveis, tem avançado consideravelmente devido à grande dependência de combustíveis fósseis que diversos países do mundo vivenciam e a necessidade de mais disponibilidade de energia à medida que a população e o consumo se multiplicam (Gür, 2018).

As mudanças climáticas e as crises do petróleo vêm aumentando o número de pesquisas e investimentos em fontes renováveis de energia, bem como o desenvolvimento de tecnologias que utilizam energia limpa com menor ou nenhuma emissão de CO_2, buscando controlar o aumento do efeito estufa, pois é grandemente necessário para atender os cenários prevendo aumentos de temperatura do planeta Terra em 1,5 ºC até 2100 (Alharthi et al., 2022).

A Agência Internacional de Energia (IEA, 2021) levanta resultados atuais de como vem avançando o consumo de diferentes matrizes energéticas. Frente à grande demanda, o aumento de parques eólicos e sistemas fotovoltaicos não consegue sobrepor a crescente utilização de fontes não-renováveis ao redor do mundo, sendo os óleos derivados do petróleo, carvão e gás natural os mais utilizados e carregando uma grande parcela do consumo mundial.

Um dado animador que se destaca e é mostrado no Gráfico 2.1, é o crescimento das tecnologias de fontes renováveis como solar, eólica e outros dispositivos alternativos, superando a hidroelétrica, que causa impactos ao longo prazo em vegetações alagadas, e mostrando em números que o crescimento ao redor do mundo está sendo significativo. Esse dado mostra não só o crescimento dessas novas fontes energéticas, como também a diminuição de investimentos em hidroelétricas, devido a limitação geográfica de instalação e impactos ambientais durante a construção e operação, não sendo uma opção viável para muitos países.

Gráfico 2.1 - Fornecimento total de energia (FTE) mundial por fonte de 1990 à 2021



Fonte: Adaptado de IEA (2021)

2.2 ESCASSEZ DE RECURSOS NATURAIS PARA GERAÇÃO DE ENERGIA

A crescente demanda por novas fontes de energia é impulsionada pela dependência mundial do petróleo, carvão e gás natural, recursos que atualmente dominam a matriz energética global. Esses combustíveis fósseis, tem baixo custo em relação à geração de energia, entretanto são finitos e com alto grau de poluição, contribuindo significativamente para as mudanças climáticas e a degradação ambiental. A iminente escassez desses recursos nas próximas décadas tem acentuado a necessidade de uma transição para fontes de energia mais sustentáveis e limpas, já que ao decorrer do aumento populacional principalmente em países

subdesenvolvidos a procura será para atender a uma necessidade de gerar energia de forma barata e que atenda a população, conforme alertado pela ONU (2019).

Em resposta a esses desafios, o mundo tem visto um aumento significativo em investimentos e interesse na construção de uma matriz energética sustentável. Governos, empresas e instituições de pesquisa estão concentrando esforços no desenvolvimento de tecnologias inovadoras que aproveitem fontes de energia renováveis como solar, eólica e biomassa. Este movimento não é apenas uma resposta à escassez prevista de combustíveis fósseis, mas também uma tentativa de mitigar os impactos ambientais e criar sistemas de energia mais resilientes e sustentáveis para o futuro (Agoraki et al., 2024).

Nesse contexto, iniciativas globais como o ROTA 2030 e os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU (ODS) têm ganhado destaque e adesão internacional. O ROTA 2030, por exemplo, é um programa brasileiro que visa fomentar a inovação e a eficiência energética na indústria automotiva. Simultaneamente, os ODS fornecem um quadro abrangente para promover práticas sustentáveis em diversas áreas, incluindo energia. Essas iniciativas refletem um compromisso global crescente em direção a uma economia de baixo carbono, incentivando políticas públicas, investimentos em pesquisa e desenvolvimento para enfrentar desafios energéticos e ambientais.

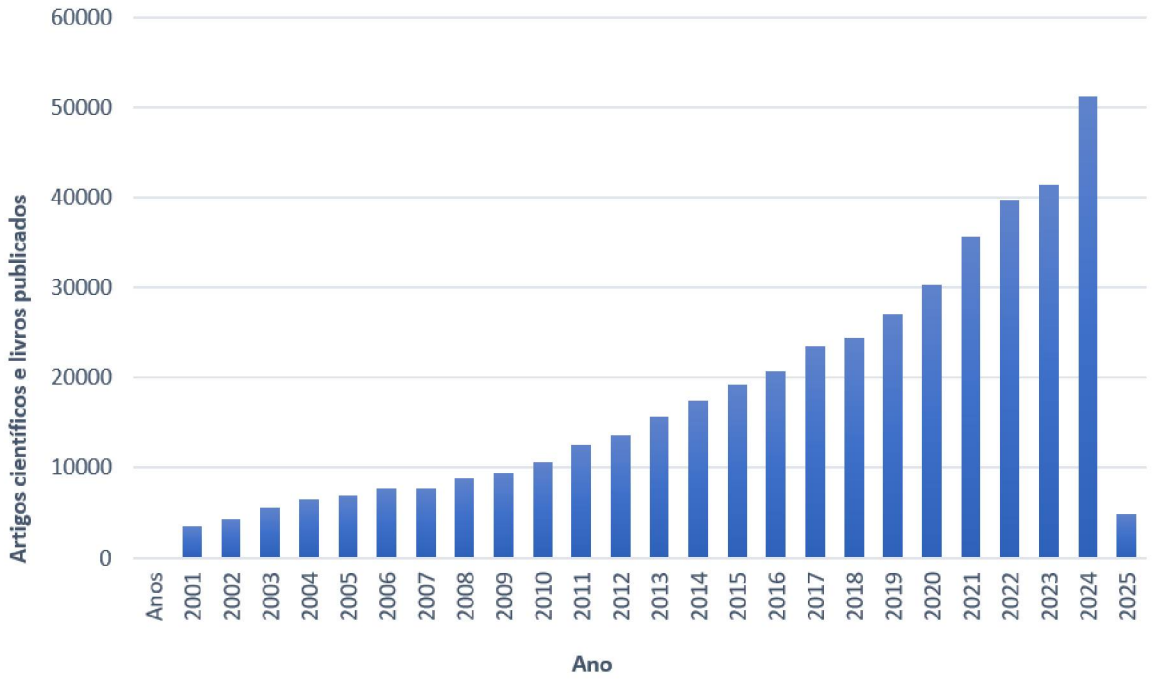
2.3 CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL

As células de combustível (CC) são uma das tecnologias que garantem grande versatilidade de aplicações e podem ser utilizadas para solucionar este problema, visto que utilizam uma estrutura com poucos componentes, produzindo uma reação eletroquímica dos combustíveis que estão envolvidos, gerando energia elétrica e água como produto da reação. Nota-se que é um dispositivo que permite uma produção de energia elétrica confiável, estável, limpa e sustentável. Contudo, dentre seus componentes, as membranas e eletrodos são elementos fundamentais para o seu funcionamento e apresentam elevado custo de fabricação, de tal forma que para muitas aplicações a tecnologia acaba sendo descartada (FUEL CELL HANDBOOK, 2004).

Tratando-se das CC de baixa temperatura, as membranas podem ser alcalinas ou ácidas e possuem alto valor agregado, o que torna a utilização de células

a combustível difícil em larga escala (PAN et al., 2017). O uso de hidrogênio em células a combustível pode ser um dos mais econômicos e sustentáveis no futuro, devido à possibilidade de sistemas de pilhas estacionárias e algumas aplicações móveis como veículos elétricos (EV) movidos a hidrogênio ou sistemas híbridos, pois a tecnologia possui alta eficiência de conversão de energia de até 60% e produz uma quantidade muito baixa de CO_2, além de estabilidade na produção de energia como é comentado por Negro (2018). O Gráfico 2.2 mostra como vem avançando ao longo dos anos as pesquisas envolvendo células de combustível em um parâmetro geral utilizando a base de dados da ScienceDirect no ano de 2024.

Gráfico 2.2 – Publicações ao longo dos anos sobre CC



Fonte: Próprio Autor

Mesmo com o alto custo, as células a combustível têm sido utilizadas em diversas aplicações e pesquisas. Veículos elétricos recarregam-se com células de combustível, ou sistemas estacionários de usinas, trens e sistemas híbridos de energia distribuída, e esse aumento de aplicações funcionam desde que as células a combustível sejam eficientes, com funcionalidade simples, sistema silencioso e processo de baixas emissões (BENIPAL et al., 2018; SARKAR et al., 2024 e TAO et al. 2025).

2.4 HISTÓRICO DAS CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL

Células de combustível são dispositivos que convertem energia química de uma reação diretamente em energia elétrica fornecendo como subproduto água e calor, como pode ser visto na reação (2.3). As células a combustível são uma das principais tecnologias que viabilizam a futura economia do hidrogênio e dos veículos elétricos. Nos últimos 20 anos, as aplicações dessas células têm se concentrado principalmente na substituição de motores a combustão interna e no fornecimento de energia em aplicações estacionárias e portáteis. No entanto, a história das células a combustível é muito mais longa do que esses últimos 20 anos; na verdade, abrange desde a metade do século XIX (ANDÚJAR, 2009).

Existe uma certa controvérsia sobre quem descobriu o princípio das células a combustível. Segundo o Departamento de Energia dos Estados Unidos, foi o químico alemão Christian Friedrich Schönbein quem, em 1838, realizou as primeiras pesquisas científicas sobre o fenômeno das células a combustível. Seu trabalho foi publicado na revista *Philosophical Magazine* na edição de janeiro de 1839 (BOSSELL, 2004).

Por outro lado, há fontes que atribuem a descoberta a Sir William Robert Grove, que introduziu o conceito de célula de combustível de hidrogênio (GRIMES, 2000). Grimes descobriu que, ao imergir dois eletrodos de platina em uma solução de ácido sulfúrico e selar os outros dois terminais em recipientes contendo oxigênio e hidrogênio, um fluxo constante de corrente era gerado entre os eletrodos, dando margem para o que seria o princípio das CC.

Ao longo do tempo a tecnologia foi se aperfeiçoando, desde viagens espaciais até aplicações em tratores e máquinas elétricas. Atualmente, cinco tipos principais de células a combustível podem ser distinguidos pelo tipo de eletrólito e combustíveis: células a combustível de membrana alcalina (AMFCs), células a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFCs), células a combustível de óxido sólido (SOFCs), células a combustível de ácido fosfórico (PACFs) e células a combustível de carbonato fundido (MCFCs). A célula de combustível alcalina (AFC), utilizando KOH aquoso como eletrólito, foi o primeiro tipo a ser colocado em serviço prático, no início do século XX, sem a idealização de membranas tecnológicas como existem hoje, a divisão entre os eletrodos era por camadas de solução líquida expondo os reagentes a substâncias externas, porém ao longo do tempo foi substituído por membranas sólidas.

Há diferentes tipos de células a combustível que se diferem por seus eletrólitos, catalizadores, combustíveis e temperaturas geradas dentro dos sistemas, sendo classificados como células de alta e de baixa temperatura, ácidas e básicas, assim como os materiais que envolvem a sua composição. Na tabela 2.1 apresenta-se uma configuração geral das características de cada célula de combustível.

Tabela 2.1 - Características das principais células de combustível

Tipos de CC	Eletrólito	Combustível	Catalisador	Íon condutor	Temperatura (ºC)	Eficiência (%)
AFC	KOH aquoso	H_2	C-Pt, Ni/NiO_2	OH^-	25 – 100	30 – 45
PEMFC	Membrana polimérica ácida	H_2 ou gás natural	C-Pt	H^+	25 – 90	30 – 40
DMFC	Membrana polimérica ácida	CH_3OH	C-Pt	H^+	60 – 90	40 – 50
PAFC	Ácido fosfórico (SiC)	H_2 ou gás natural	C-Pt	H^+	150 – 220	35 – 40
MCFC	Carbonatos Fundidos (Na, Li, K)	H_2, gás natural ou hidrocarbonetos	$Ni/LiNiO_x$	CO_3^{2-}	550 – 700	45 – 55
SOFC	Óxido Sólido (ZrO2 – Y2O3)	H_2, gás natural ou hidrocarbonetos	Ni	O^{2-}	600 – 1000	45 – 55

Fonte: Adaptado de Fuel cell handbook (2004) e Hassan (2021)

As reações nas células de combustível e, consequentemente, a eficiência, dependem também dos eletrólitos e catalisadores utilizados, assim como a temperatura de operação. Geralmente, as células de combustível de baixa temperatura, especialmente PEMFC, caracterizam-se por um arranque mais rápido; elas são mais convenientes para aplicações portáteis por não necessitar de calor para sua ativação, aumentando o leque de aplicações e facilitando sua utilização (WILBERFORCE et al, 2016).

Em contraste, as células de combustível de alta temperatura (por exemplo, MCFC e SOFC) são mais adequados para aplicações estacionárias (JIANG, 2019),

permitindo a utilização de outros combustíveis e o aproveitamento do calor por cogeração.

2.5 ELETROQUÍMICA E FUNCIONAMENTO DA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL

A eletroquímica é uma área da química que estuda a relação entre a corrente elétrica e as reações químicas, sendo essencial para o funcionamento de uma célula de combustível. Nesse contexto, a compreensão dos processos eletroquímicos que ocorrem nas células de combustível é fundamental para determinar quais os elementos que influenciam no seu funcionamento e permitem uma alta performance. A eletroquímica envolve a transferência de elétrons entre espécies químicas, permitindo a conversão de energia química em energia elétrica, sendo um campo de estudo multidisciplinar que tem aplicações em diversas áreas, desde a produção de energia até a síntese de novos materiais (CIRIMINNA et al., 2023).

Para que a Célula de Combustível produza energia elétrica, ela deve ser alimentada continuamente com um combustível e um oxidante, embora a CC fornece uma oxirredução instantânea e produza energia de forma rápida, o consumo dos reagentes acontece na mesma intensidade e em alta velocidade. Essa alimentação de reagentes é especialmente importante quando a intensidade de corrente é alta, pois a taxa de consumo de reagentes se torna rápida e pode ser um fator limitante para a reação geral (DEPCIK et al., 2020).

As células de combustível de baixa temperatura, PEMFC e AMFC, representam tecnologias avançadas de conversão de energia química em energia elétrica limpa sem emissão de gases poluentes (WANG, 2021). Estas células são diferenciadas por operarem em temperaturas relativamente baixas, eliminando a necessidade de energia térmica adicional para atingir a temperatura de ativação. O funcionamento dessas células baseia-se na utilização do gás hidrogênio como combustível, que ao reagir com o oxigênio gera eletricidade, calor e água como subprodutos. Este processo produz energia elétrica com alta eficiência energética e também contribui para a sustentabilidade ambiental (ZHANG et al, 2021).

As PEMFCs, por exemplo, utilizam uma membrana polimérica condutora de prótons que permite uma rápida troca iônica e alta densidade de potência, tornando-as ideais para aplicações que exigem respostas rápidas e alta eficiência, como veículos elétricos e dispositivos portáteis comentados por Liu (2024). As AMFCs, por

outro lado, utilizam um eletrólito alcalino, geralmente hidróxido de potássio, e podem operar a temperaturas ligeiramente superiores às PEMFCs, oferecendo maior durabilidade e custo potencialmente reduzido devido ao uso de materiais com menor valor agregado para implementação (DEKEL, 2018).

Ambas as tecnologias mostram como o potencial dos sistemas de células de combustível de baixa temperatura é viável para a produção de energia limpa, alinhando-se com os esforços globais para reduzir a dependência de combustíveis fósseis e mitigar as mudanças climáticas.

Nas células de combustível de baixa temperatura que utilizam gás hidrogênio como combustível, o processo de oxidação e redução é o que garante a geração de elétrons de forma espontânea e contínua que ocorre nas duas metades da célula de combustível: o ânodo e o cátodo. No ânodo, o hidrogênio (H_2) é oxidado. Esta reação envolve a perda de elétrons pelo hidrogênio, resultando na formação de íons de hidrogênio H^+ (prótons) e elétrons (e^-), sendo o hidrogênio o agente redutor e que sofre oxidação, ou seja, é a espécie química que perde elétrons (Zhegur-Khais et al., 2020).

A semirreação pode ser representada da seguinte forma:

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \tag{2.1}$$

No cátodo, o oxigênio (O_2) é reduzido. Esta reação envolve o ganho de elétrons pelo oxigênio, combinando-se com os íons de hidrogênio (H^+) que migraram através da membrana e os elétrons que fluíram através do circuito externo, para formar água ($\mathrm{H_2O}$), onde nesse caso o oxigênio é o agente oxidante e sofre redução, sendo assim a espécie química que ganha elétrons.

A reação pode ser representada na semirreação abaixo:

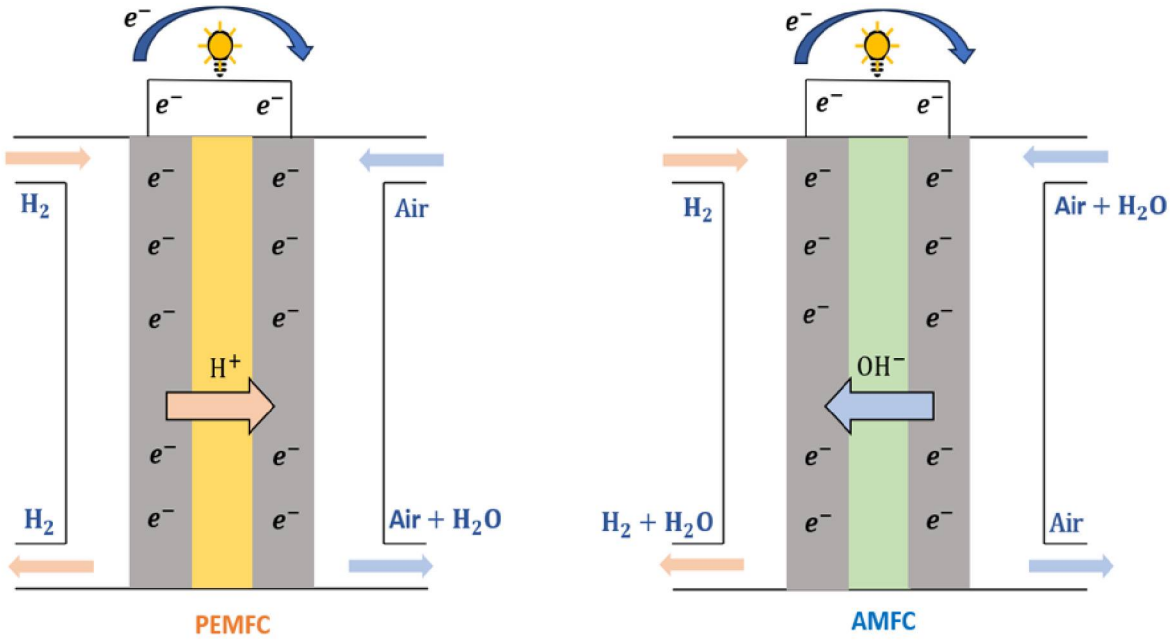
$$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O \tag{2.2}$$

De tal forma que a reação global fica:

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \tag{2.3}$$

Essa transferência de elétrons do ânodo para o cátodo através de um circuito externo é o que gera a corrente elétrica útil. As reações específicas e a eficiência na geração de energia são o que fazem das células de combustível uma tecnologia promissora para aplicações que demandam fontes limpas e sustentáveis de energia como pode ser visto na Figura 2.1.

Figura 2.1 – Diagrama de funcionamento da PEMFC e AMFC



Fonte: Próprio Autor

Nas células a combustível de baixa temperatura, como as células a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC) e as células a combustível de membrana alcalina (AMFC), a principal diferença reside no tipo de membrana utilizada. Na PEMFC, a membrana permite apenas a passagem do íon H^+ (próton), funcionando tanto como uma camada de transporte de íons quanto como uma barreira que impede a passagem de outras espécies químicas. Isso garante uma eficiência elevada na condução dos prótons do ânodo para o cátodo, enquanto evita a mistura indesejada de reagentes, o que é crucial para a operação eficaz e segura do dispositivo (RAMASWAMY et al., 2019).

A operação das AMFCs, por outro lado, é influenciada por parâmetros como temperatura, pressão e umidade relativa do eletrólito e do gás. Nestas células, a presença de hidróxido de potássio (KOH) na membrana facilita a troca de íons e deve

prevenir a transferência de hidrogênio do ânodo para o cátodo. Além de proporcionar uma boa condutividade iônica, a membrana nas AMFCs também contribui para a estabilidade mecânica do sistema. Esta combinação de características permite que as AMFCs operem de forma eficiente em uma variedade de condições, embora a manutenção de um equilíbrio adequado entre os parâmetros operacionais seja essencial para otimizar o desempenho e a durabilidade da célula (MERLE et al., 2011).

2.6 COMPONENTES DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL

Os principais componentes que compõem uma CC incluem eletrodos, o eletrólito, placas bipolares e o sistema de alimentação. No ânodo, o combustível (geralmente hidrogênio) é ionizado, liberando prótons e elétrons. Os elétrons fluem através de um circuito externo, gerando uma diferença de potencial (DDP) e assim gerando energia, enquanto os prótons atravessam o eletrólito até o cátodo. No cátodo, os prótons e elétrons reagem com o oxigênio para formar água, no caso de uma AMFC ocorre o deslocamento oposto dos íons e a passagem ocorrem através dos ânions (Du et al., 2020). O eletrólito, cuja composição varia conforme o tipo de célula (como PEM, SOFC ou AMFC), é crucial para conduzir íons entre os eletrodos, assim como separar os reagentes e permitir que a oxirredução ocorra. Normalmente os eletrodos são feitos de platina, pois facilitam as reações tanto no ânodo quanto no cátodo, aumentando a eficiência do processo (XIAO et al., 2021).

As placas bipolares desempenham múltiplas funções essenciais, incluindo a condução de eletricidade entre células, distribuição uniforme dos gases reagentes e remoção de água e calor gerados, conforme comentado por Diesendruck e Dekel (2018). Além disso, o sistema de gestão de água e térmica é vital para manter a eficiência e desempenho da célula, gerenciando a umidade do eletrólito, removendo a água produzida e dissipando o calor.

A interação eficaz entre esses componentes permite uma conversão eficiente de combustível em eletricidade, destacando as células a combustível como alternativas promissoras para sistemas de geração de energia limpa e eficiente. Essa tecnologia, pela sua capacidade de oferecer uma solução sustentável e de alta eficiência energética, representa um avanço significativo em comparação com métodos tradicionais de geração de energia.

2.6.1 Membrana de troca iônica

Inicialmente, as primeiras células a combustível utilizavam eletrólitos líquidos com alta condutividade iônica, através da interação com prótons ou ânions, criando uma camada estável e eficiente para a troca desses íons (Kang et al., 2021). Esta tecnologia foi aplicada em foguetes e equipamentos antigos, contudo, a contaminação dos reagentes por substâncias com alta velocidade de reação diminuiu a eficiência ao longo do tempo. Essa contaminação, particularmente por dióxido de carbono (AMFC) ou monóxido de carbono (PEMFC), apresentava desafios significativos, levando à necessidade de soluções inovadoras para melhorar a durabilidade e o desempenho das células a combustível (Xu et al., 2022).

Para mitigar a contaminação por CO_2, a substituição dos eletrólitos líquidos por membranas sólidas emergiu como uma solução eficaz. As membranas, ao contrário dos eletrólitos líquidos, reduziram significativamente os efeitos negativos da contaminação (Mustain et al., 2020). Isso foi especialmente evidente na transição das células a combustível alcalinas (AFC) para as células de membrana de troca de prótons (PEMFC), onde a contaminação por CO_2 não ocorria de forma tão intensa, como foi comentado por Merle (2011). A substituição ajudou a evitar a formação de precipitados de carbonatos e grandes cristais, que bloqueavam a passagem dos gases reagentes nos eletrodos e interferiam na difusão dos elementos químicos essenciais para a reação eletroquímica.

Contudo os benefícios do uso da membrana de troca aniônica, ao invés das membranas de troca protônica, incluem a estabilidade volumétrica e fácil manuseio, a redução do tamanho e peso total que, consequentemente, expande a gama de aplicações, melhora eficiência e retarda a degradação do desempenho com o tempo (Zhu et al., 2018). Atualmente, a PEMFC continua sendo a CC mais utilizada (IEA, 2015) por sua fácil operação e por estar bem estabelecida do mercado, há pesquisa trabalhando no desenvolvimento de AMFC que trabalha com melhor eficiência e potência líquida, contudo a presença do dióxido de carbono continua sendo um empecilho, já que o KOH (reagente com maior condutividade do ânion OH^-) é muito sensível ao CO_2 (Lee et al., 2019).

2.6.2 Eletrodos

O eletrodo é o componente que entra em contato direto com o eletrólito sendo o cátodo o eletrodo positivo e o ânodo o eletrodo negativo. O eletrodo é um componente fundamental em uma CC e muito utilizado em equipamentos e experimentos envolvendo eletroquímica. A performance de um eletrodo é influenciada pelo método de fabricação e pelo substrato do eletrodo, além da composição e pureza do mesmo (Ma et al., 2019). Devem ser produzidos por substâncias porosas que conduzam eletricidade e que sejam quimicamente inertes, por isso a platina que compõe o eletrodo da CC não reage com as outras substâncias e consegue conduzir os elétrons para formar uma diferença de potencial (FUEL CELL HANDBOOK, 2004). A fabricação do eletrodo e da microestrutura são os principais fatores determinantes no desempenho de uma célula aniônica de membrana alcalina, devido ao fato de a célula responder de forma instável e com baixa tensão se o componente não estiver em boa qualidade (HU et al., 2018).

2.6.3 Placas bipolares

De acordo com Raimundo (2019), as placas bipolares desenvolvidas pelo mesmo foram necessárias para conseguir guiar de maneira uniforme os reagentes durante toda a camada de difusão e proporcionar uma maior área de contato entre os reagentes e o eletrodo, aumentando a eficiência e desempenho da CC na geração de energia elétrica continuamente sem oscilações. Na Figura 2.2 é mostrado um modelo de placa bipolar desenvolvido na Universidade Federal do Paraná.

Figura 2.2 – Placa bipolar de uma AMFC de latão

Fonte: Raimundo (2019)

2.7 COMBUSTÍVEIS

Segundo Dickinson (2020), teoricamente qualquer substância capaz de realizar uma reação química de oxidação pode ser combustível no ânodo da célula. Rudolf (2021) afirma que hidrogênio é uma escolha promissora para a maioria das células a combustível. Sendo classificado por Spada (2018) como uma fonte sustentável de potencial energético e ambientalmente benéfico. Devido a elevada reatividade na presença de um catalisador adequado, apresenta elevada densidade energética e apenas água, também, é formada como produto em sua reação química. Em alguns processos, a geração de hidrogênio pode ser considerada como parte dos sistemas de CC, já que há diferentes formas de se produzir hidrogênio e diferenciam-se no processo e nos reagentes utilizados.

Como já foi comentado na Tabela 2.1, há diferentes combustíveis que podem ser utilizados para a principal finalidade de gerar energia elétrica, contudo, cada combustível distingue-se em composições químicas e produto da reação, emitindo compostos que nem sempre são desejáveis. Por isso estre trabalho irá focar nas CC de baixa temperatura que utilizam o hidrogênio como combustível e o oxigênio como oxidante, para garantir que o processo é limpo e sem emissões de gases poluentes.

2.7.1 Oxidante

Para o ânodo, qualquer componente que tenha potencial para reduzir pode ser utilizado como oxidante. O Oxigênio é o mais utilizado por ser economicamente favorável e presente no ar. Oxigênio puro somente é utilizado em ambientes onde o ar não é disponível como em submarinos e aplicações espaciais (DENG et al., 2024).

Para que a CC produza energia elétrica, ela deve ser alimentada continuamente com um combustível e um oxidante. Essa alimentação de reagentes é especialmente importante quando a intensidade de corrente é alta, pois a taxa de consumo de reagentes se torna rápida e pode ser um fator limitante para a reação geral. Por esta razão, o controle de entrada de oxigênio é necessário.

2.7.2 Hidrogênio

O hidrogênio é o elemento mais abundante no planeta, entretanto, não é encontrado na sua forma elementar e sim molecular, devendo passar por processos industriais para ser produzido de forma pura e utilizado em diferentes aplicações. Pode ser produzido de diferentes formas, utilizando como matriz energética fontes não-renováveis como óleo, gás natural e carvão assim como por fontes renováveis como vento, biomassa e energia solar. Portanto, é considerado como uma fonte promissora de energia já que possibilita sua fabricação através do consumo de combustíveis sustentáveis. Existem diversas tecnologias de obtenção que podem ser químicas, biológica, eletrolítica, fotolítica e também por processos termoquímicos (MUHAMMED et al., 2023; OKOLIE et al., 2021).

O hidrogênio não se apresenta na natureza de forma que o ser humano possa extrai-lo para aplicação direta, o mesmo necessita passar por processos industriais e tratamento de produção que permitam a sua utilização desde a limpeza e purificação, como o armazenamento e o manuseio (AMIRTHAN, 2022). O hidrogênio também tem característica próprias que o difere de outras substâncias também consideradas como combustíveis, conforme pode ser visto na Tabela 2.2 abaixo.

Tabela 2.2 – Características do hidrogênio com outros combustíveis convencionais

Propriedades	Hidrogênio	Metano	Gasolina	Diesel
Densidade de energia $(\mathrm{MJ/kg})$	120,0	55,60	46,40	45,60
Densidade (kg/m^3)	0,089	0,657	715 – 780	875 – 959
Volume ocupado por unidade de massa $(\mathrm{L/kg})$	1123,6	1522,1	1,3 – 1,4	1,0 – 1,1
Volume ocupado por unidade de energia $(\mathrm{L/MJ})$	100	25	0,03	0,026
Ponto de ebulição $(^{o}\mathrm{C})$	-253	-162	27 – 225	187 – 343
Difusividade no ar (cm^2/s)	0,63	0,20	0,002	0,0008
Energia de ignição (MJ)	0,02	0,30	0,8	20
Temperatura de ignição no ar $(^{o}\mathrm{C})$	585	534	280	210

Fonte: MUHAMMED (2022)

Muhammed (2023) também destaca os principais processos de se produzir hidrogênio como: reforma a vapor, pirólise de metano, processo de gaseificação e a eletrólise. Dentro das opções de produção de hidrogênio para alimentar células de combustível, busca-se utilizar os combustíveis limpos e sustentáveis, ao qual pode se mencionar o hidrogênio obtido pela eletrólise da água e pela oxidação de vias metálicas. São processos de se obter hidrogênio em alta pureza e com baixa emissão de poluentes.

2.7.2.1 Eletrólise da água

A água é vista como uma fonte de produção de hidrogênio a longo prazo devido à sua ampla disponibilidade (VINCENT e BESSARABOV, 2018). Conforme Kannah (2021), a eletrólise é um método bem estabelecido para converter água em hidrogênio e oxigênio a baixas temperaturas, alcançado pela aplicação de uma corrente intermitente em um eletrolisador, seguindo as reações no cátodo, no ânodo e a reação global, respectivamente:

ânodo: $H_{2(g)} + 20H^-_{(aq)} \rightarrow 2H_2O_{(liq)} + 2e^-$ (2.4)

Cátodo: $1/2O_{2(g)} + 2H_2O_{(liq)} + 2e^- \rightarrow 20H^-_{(aq)} + H_2O_{(liq)}$ (2.5)

Reação global: $H_{2(g)} + 1/2O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(liq)}$ (2.6)

Normalmente, o hidrogênio produzido por eletrólise pode ser armazenado e utilizado diretamente, enquanto o derivado de combustíveis fósseis precisa ser tratado antes do uso (Dawood et al., 2020). No entanto, apesar dos benefícios dessa tecnologia, é necessário o uso de energia elétrica para separar o hidrogênio da água. O custo da energia elétrica, junto com o da construção das células eletrolisadoras, tem limitado a implementação em larga escala, dificultando seu uso na indústria química (GUPTA et al., 2022; MASSARWEH et al., 2023; HAQ et al., 2023).

Outro fator relevante na eletrólise é a origem da energia utilizada para gerar o arco elétrico, que nem sempre provém de fontes renováveis. Muitas vezes, a energia necessária para alcançar a corrente elétrica e a estabilidade exigidas é gerada por meio de termoelétricas ou energia nuclear. Isso pode comprometer a sustentabilidade do processo, já que essas fontes de energia têm seus próprios impactos ambientais e de segurança.

2.7.2.2 Produção de hidrogênio por oxidação do alumínio

No contexto atual, aproximadamente, 96% desse hidrogênio produzido é oriundo de combustíveis fósseis (reforma do gás natural ou de outros hidrocarbonetos) que liberam Gases de Efeito Estufa (GEE) e são processos de elevado custo (XIAO, et al., 2022). Outro método de produção de hidrogênio, supracitado, é a eletrólise que devido ao custo de energia elétrica tem seu uso limitado industrialmente e dependendo das aplicações não é economicamente viável (HOFRICHTER et al., 2023). Outros processos, como os ciclos termoquímicos, fotoquímicos, fotoelétricos e

fotobiológicos, ainda estão longe de serem competitivos economicamente e de possibilitarem produção em larga escala.

Contudo, como pode ser visto pela reação (2.7), a oxidação do alumínio por meio da água e utilizando o NaOH como reagente líquido e catalizador, produz grandes quantidades de gás hidrogênio, produto de interesse e grande valor agregado, além do óxido de alumínio produzindo juntamente com o hidrogênio, que é amplamente utilizado na indústria.

$$Al_{(s)} + 3H_2O \xrightarrow{NaOH_{(s)}} Al(OH)_{3(s)} + \frac{3}{2}H_{2(g)} \tag{2.7}$$

Buscando maneiras de reduzir custos e produzir hidrogênio de forma sustentável, a utilização de alumínio reciclado combinado com hidróxido de sódio (NaOH) destaca-se como uma solução inovadora e promissora, segundo Rosenband GANY (2010), e que ainda não se difundiu amplamente como uma opção nas grandes indústrias. Este método não só promove a produção de hidrogênio barato, mas também se integra ao ciclo de vida do alumínio, incentivando sua reciclagem e proporcionando uma segunda opção de aplicação.

A reação entre alumínio e NaOH em estado aquoso resulta na formação de hidrogênio, que pode ser utilizado em células de combustível, proporcionando uma fonte de energia limpa e eficiente. A simplicidade e a rapidez do processo, aliadas ao baixo custo dos materiais envolvidos, tornam essa abordagem particularmente atraente para a produção em larga escala (HUANG et al., 2013; ILYUKHINA et al., 2017 e RAIMUNDO et al., 2019).

Além dos benefícios econômicos, o processo contribui significativamente para a sustentabilidade. Ao promover a reutilização do alumínio em um novo contexto, o método diminui a dependência de fontes de hidrogênio derivadas de combustíveis fósseis e reduz a emissão de gases de efeito estufa. Ademais, todos os subprodutos gerados na reação entre alumínio e soda cáustica podem ser reaproveitados para outras aplicações industriais, o que elimina a necessidade de descarte e potencializa a utilização dos recursos disponíveis (JANG et al., 2024).

A viabilidade técnica do processo e a simplicidade do método permite sua fácil replicação e escalabilidade em contextos industriais. A implementação em larga escala pode ser alcançada com investimentos relativamente baixos em comparação

com outras tecnologias de produção de hidrogênio, como a eletrólise da água. A utilização de alumínio reciclado não só reduz os custos de produção, mas também cria oportunidades para o desenvolvimento de novos mercados (HO, 2017).

Em resumo, a produção de hidrogênio através da oxidação de alumínio reciclado com NaOH representa um avanço significativo tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental, oferecendo uma alternativa viável e sustentável para a geração de energia limpa.

2.8 DIFERENÇAS NAS CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA

Para contribuir com a produção de energia limpa e sustentável, este trabalho se concentrará em duas principais células de combustível de baixa temperatura: PEMFC e AMFC. Ambas são competitivas no mercado e sustentáveis, pois utilizam apenas hidrogênio e oxigênio como reagentes, gerando apenas água e energia elétrica como produtos da reação.

O foco principal deste trabalho será na AMFC, devido ao seu menor custo de eletrodos, maior potência líquida e maior estabilidade durante a operação. A AMFC apresenta vantagens econômicas e operacionais que a tornam uma alternativa viável para a produção eficiente e sustentável de energia elétrica.

2.8.1 Célula de combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC)

A PEMFC é geralmente composta por placas bipolares com canais usinados em ambas as faces, destinados a distribuir os reagentes na superfície do eletrodo (GIBEY et al., 2024). No seu funcionamento, o oxigênio difunde-se pelo cátodo até atingir o catalisador, onde ocorre a reação eletroquímica. Nesse processo, a oxidação do hidrogênio na camada catalítica libera prótons e elétrons. Os prótons atravessam a membrana, enquanto os elétrons são conduzidos pelo circuito externo, gerando assim uma corrente elétrica.

Apesar do grande potencial das PEMFCs e de suas aplicações práticas, há desafios que limitam sua competitividade em comparação às formas tradicionais de conversão de energia. Entre essas dificuldades estão os altos custos de produção, principalmente devido ao uso de catalisadores à base de platina, e problemas relacionados à durabilidade e eficiência sob condições operacionais reais. Superar

essas limitações é crucial para que as PEMFCs possam competir de forma mais eficaz com outras tecnologias energéticas (Okonkwo et al., 2021).

Mesmo assim, as PEMFCs são amplamente utilizadas devido à sua segurança e confiabilidade na geração de energia. Elas são reconhecidas por permitir a construção de pilhas de alta potência, sendo uma das primeiras tecnologias a atingir esse marco. A segurança, a confiabilidade e a capacidade de gerar energia de forma limpa e eficiente tornam as PEMFCs uma opção atraente, apesar dos desafios existentes (Atak et al., 2023). Com o contínuo avanço em pesquisa e desenvolvimento, espera-se que essas células de combustível se tornem cada vez mais viáveis economicamente e sustentáveis no futuro.

2.8.2 Célula de combustível de membrana alcalina (AMFC)

A PEMFC apresenta problemas de durabilidade devido às suas condições ácidas, afetando mesmo os catalisadores à base de metais nobres. Por outro lado, a AMFC permite o uso de metais não nobres e catalisadores não metálicos mais baratos em ambiente alcalino, tornando seu custo de fabricação menor e diminuindo a barreira de entrada para sua aquisição. Um estudo revelou que a desativação do catalisador pelo H_2 e O_2 é mais severa em condições ácidas do que em condições alcalinas. Além disso, a reação de redução do oxigênio (ORR) é mais favorável, com cinéticas eletroquímicas mais rápidas, em ambiente alcalino do que em ambiente ácido, permitindo assim o uso de uma menor carga de catalisador (Dicks and Rand, 2018).

Os sistemas AMFC são bastante semelhantes aos da PEMFC, com a diferença de que o ciclo da reação é invertido: o hidrogênio é oxidado e o oxigênio é reduzido. Além disso, seu eletrólito é composto por uma solução alcalina. Esses sistemas são reconhecidos pela eficiência das cinéticas eletroquímicas da ORR e pela capacidade de minimizar a corrosão devido ao ambiente alcalino em que operam. Outra vantagem das AMFCs é a possibilidade de utilizar diversos materiais eletrocatalisadores além dos metais nobres (HAMADA et al., 2023).

As reações globais que mostram o funcionamento da reação de uma célula de combustível alcalina (AMFC) são dadas por:

Reação anôdica: $H_{2(g)} + 2OH^-_{(aq)} \rightarrow 2H_2O_{(liq)} + 2e^-$ (2.8)

Reação catódica: $\frac{1}{2}O_{2(g)} + 2H_2O_{(liq)} + 2e^- \rightarrow 2OH^-_{(aq)} + H_2O_{(liq)}$ (2.9)

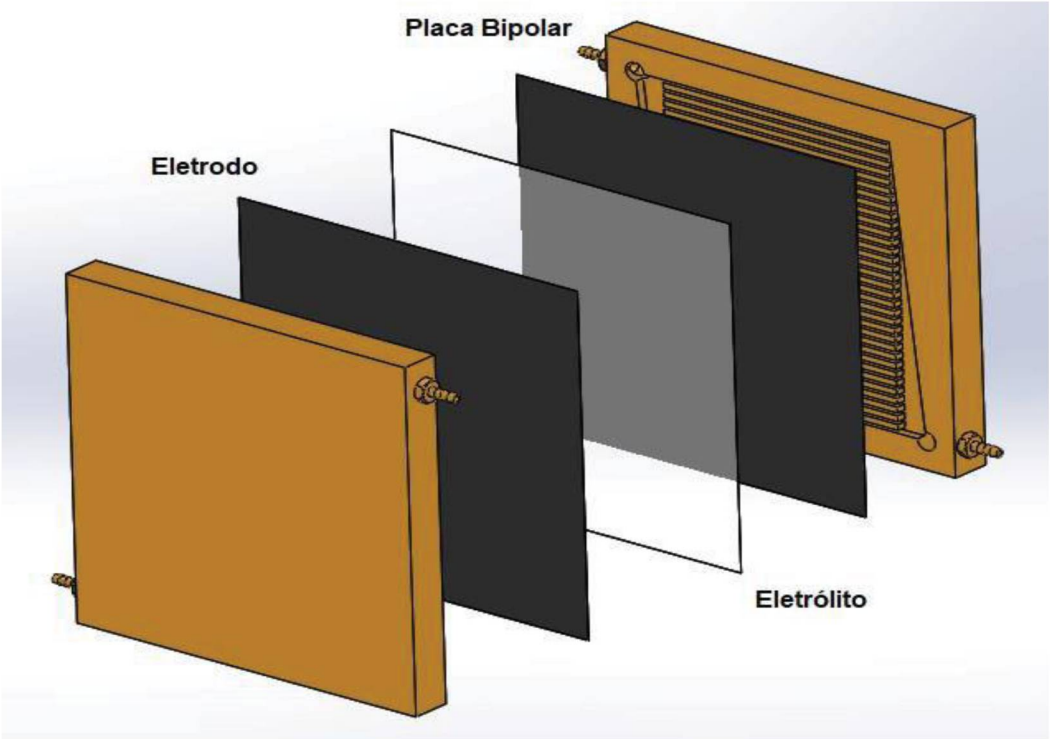
Reação global: $H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(liq)} + \text{Energia eletrica} + \text{calor}$ (2.10)

Anteriormente, era comum a utilização das células de combustível alcalinas (AFCs), porém, devido ao problema de envenenamento por CO_2, elas foram substituídas pelas AMFCs. Estas CC utilizam uma membrana sólida de diferentes soluções, abandonando o KOH, que embora tenha alta condutividade iônica, é extremamente sensível ao CO_2. Esta sensibilidade ao dióxido de carbono leva à formação de carbonato de potássio (K_2CO_3), comprometendo a eficiência do sistema (Liang et al., 2022). A substituição pelo sistema de membrana sólida nas AMFCs permite superar essa limitação, possibilitando uma operação mais eficaz e confiável do sistema (Zhang et al., 2022). Contudo a escolha de trabalhar com a tecnologia similar à membrana da PEMFC torna seu custo mais elevado, e o desempenho menos favorável, devido o abandono do KOH como eletrólito de alta condutividade iônica.

Com o promissor desenvolvimento das PEMFCs e o problema da formação de carbonatos nos sistemas AFC, iniciou-se o desenvolvimento das AMFCs, que reduziram a contaminação por dióxido de carbono presente no ar atmosférico e trouxeram maior versatilidade. Utilizando membranas sólidas e trabalhando com outros componentes, as AMFCs conseguiram amenizar a contaminação por CO_2 e expandir a gama de materiais eletrocatalisadores utilizados, resultando em uma tecnologia mais eficiente, robusta e viável (Chen e Lee, 2021).

Na figura 2.3 há um modelo de AMFC desenvolvida pelo Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energias Autossustentáveis (NPDEAS) o qual idealizou uma CC utilizando o KOH aquoso, mas usando como base uma membrana sólida e celulósica (RAIMUNDO et al., 2019).

Figura 2.3 – Componentes de uma célula de combustível



Fonte: Raimundo et al., (2019)

2.9 CÉLULA DE COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA ALCALINA SUSTENTÁVEL (SAMFC)

A célula de combustível de membrana alcalina sustentável (SAMFC) é a combinação da AMFC com um reator gerador de hidrogênio sustentável que utiliza alumínio reciclado de latas descartadas, que reage com água catalisada por hidróxido de sódio, como pode ser visto na figura 2.4, cujo modelo foi desenvolvido pelo NPDEAS localizado no Campus Politécnico da Universidade Federal do Paraná.

O oxigênio é oriundo do ar, obtido por meio de um compressor que capta o ar atmosférico do ambiente. Associando os benefícios citados nas células de combustíveis de membrana alcalina, amenizando as dificuldades existentes na utilização do hidrogênio por ser sintetizado de uma forma sustentável e econômica, tem-se uma CC onde ambos os reagentes coletados para se gerar energia são renováveis e limpos.

Figura 2.4 – Modelo experimental de AMFC

Fonte: Próprio Autor

2.10 CONTAMINAÇÃO NA MEMBRANA ALCALINA

O eletrólito alcalino foi uma das primeiras tecnologias que utilizam o hidrogênio para fornecer energia elétrica, oportunizando o desenvolvimento de células a combustível, como uma célula de combustível alcalina (AFC) que utiliza uma solução de hidróxido de potássio (KOH) e um líquido eletrolítico que foi usado para permitir a passagem de íons (Adams et al., 2008), detêm também altíssima condutividade iônica, favorecendo a oxirredução e contribuindo positivamente para o funcionamento da AMFC. No entanto, o uso de oxigênio puro foi necessário, pois foi visto que a solução de KOH é muito sensível à presença de CO_2 reagindo e formando carbonato de potássio causando o chamado efeito de "envenenamento" (Merle et al., 2011), este problema foi amenizado no desenvolvimento com uma membrana de troca aniônica (AEM) para substituir efetivamente o eletrólito líquido na AFC e impedir a formação de sais de carbonato, como pode ser visto nas reações abaixo.

$$H_2O_{(liq)} + CO_{2(g)} \leftrightarrow H_2CO_{3(liq)} \quad (2.11)$$

$$H_2CO_{3(liq)} + 2KOH_{(aq)} \leftrightarrow 2H_2O_{(liq)} + K_2CO_{3(s)} \quad (2.12)$$

Ou na reação (2.9) onde o CO_2 interage diretamente com o KOH.

$$CO_{2(g)} + KOH_{(aq)} \rightarrow K_2CO_{3(s)} + H_2O_{(liq)} \quad (2.13)$$

A busca de novas soluções para evitar o envenenamento em FC permitiu que uma célula de combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC) ganhasse um grande volume de publicações porque trabalha com a passagem dos íons de hidrogênio na membrana, não havendo o problema com a formação de carbonato de potássio, e hoje a PEMFC é utilizado em diversas aplicações mesmo com seu alto custo (GOTTESFELD et al., 2018). Entretanto, AMFC nunca foi abandonada e há esforços persistentes na sua aplicação, como Ogata (2016) afirma que a célula a AMFC tem um alto potencial para ser mais competitiva com a PEMFC, pois a membrana alcalina apresenta menor custo de fabricação, além de substituir os eletrodos de platinas por metais de menor custo, favorecendo a geração de energia com alta potência líquida de energia e custo-benefício.

Apesar da vantagem de substituir o eletrólito aquoso de KOH por membranas sólidas, a aceitação ampla da tecnologia AMFC ainda enfrenta alguns desafios. Segundo Willdorf-Cohen (2018) é necessário aumentar a estabilidade química das membranas de troca aniônica, desenvolver eletrocatalisadores altamente ativos para a reação de oxidação do hidrogênio (Davydova et al., 2018), e reduzir o impacto negativo do CO_2 nas propriedades da membrana aniônica, pois mesmo com a substituição da membrana e substâncias com alta cinética de reação com o CO_2, a AMFC continua tendo problema com o dióxido de carbono, pois quando o ar ambiente é utilizado para operar a célula, os ânions OH^- formados na reação de redução do oxigênio da equação (2.14) reagem com o CO_2 presente no ar, produzindo ânions CO_3^{2-} e HCO_3^-, que são mais volumosos e menos móveis, capturando as hidroxilas e prejudicando a oxirredução. Como pode ser visto nas equações abaixo:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \quad (2.14)$$

$$OH^- + CO_2 \rightarrow HCO_3^- \quad (2.15)$$

$$HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O \quad (2.16)$$

Mesmo com os avanços significativos nas membranas, a mitigação do CO_2 presente no ar ainda deve ser abordada para garantir o funcionamento eficaz das AMFC. Portanto, é crucial desenvolver estratégias eficazes para combater o impacto do CO_2, assegurando que a AMFC possa operar de maneira otimizada e confiável.

2.11 OBJETIVO GERAL

Com base nas lacunas existentes no desenvolvimento científico de células alcalinas identificados nesta revisão bibliográfica, o objetivo geral desta dissertação é: Desenvolvimento, modelagem e simulação de sistema de filtragem de CO_2 do ar para alimentação de células de combustível sustentáveis de membrana alcalina.

Portanto, o objetivo geral consiste em modelar matematicamente e simular sistema de células de combustível sustentáveis de membrana alcalina, buscando solucionar o problema do envenenamento de CO_2 causado na membrana e proporcionando um aumento na eficiência da célula a longo prazo. O intuito do modelo é conseguir identificar quais vazões de ar, concentrações de KOH e volume do reservatório do filtro seriam ideais para o pleno funcionamento da SAMFC, amenizando os problemas causados pela formação do carbonato de potássio e contribuindo com novas tecnologias para o desenvolvimento de mecanismos capturadores de dióxido de carbono.

2.12 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

1. Desenvolver um sistema de filtragem de CO_2 do ar;
2. Propor modelagem matemática para o sistema de filtragem de CO_2 para células de combustível sustentáveis de membrana alcalina;
3. Desenvolver um código computacional baseado no modelo matemático para realizar a simulação dinâmica do sistema, e
4. Realizar uma análise paramétrica do sistema.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

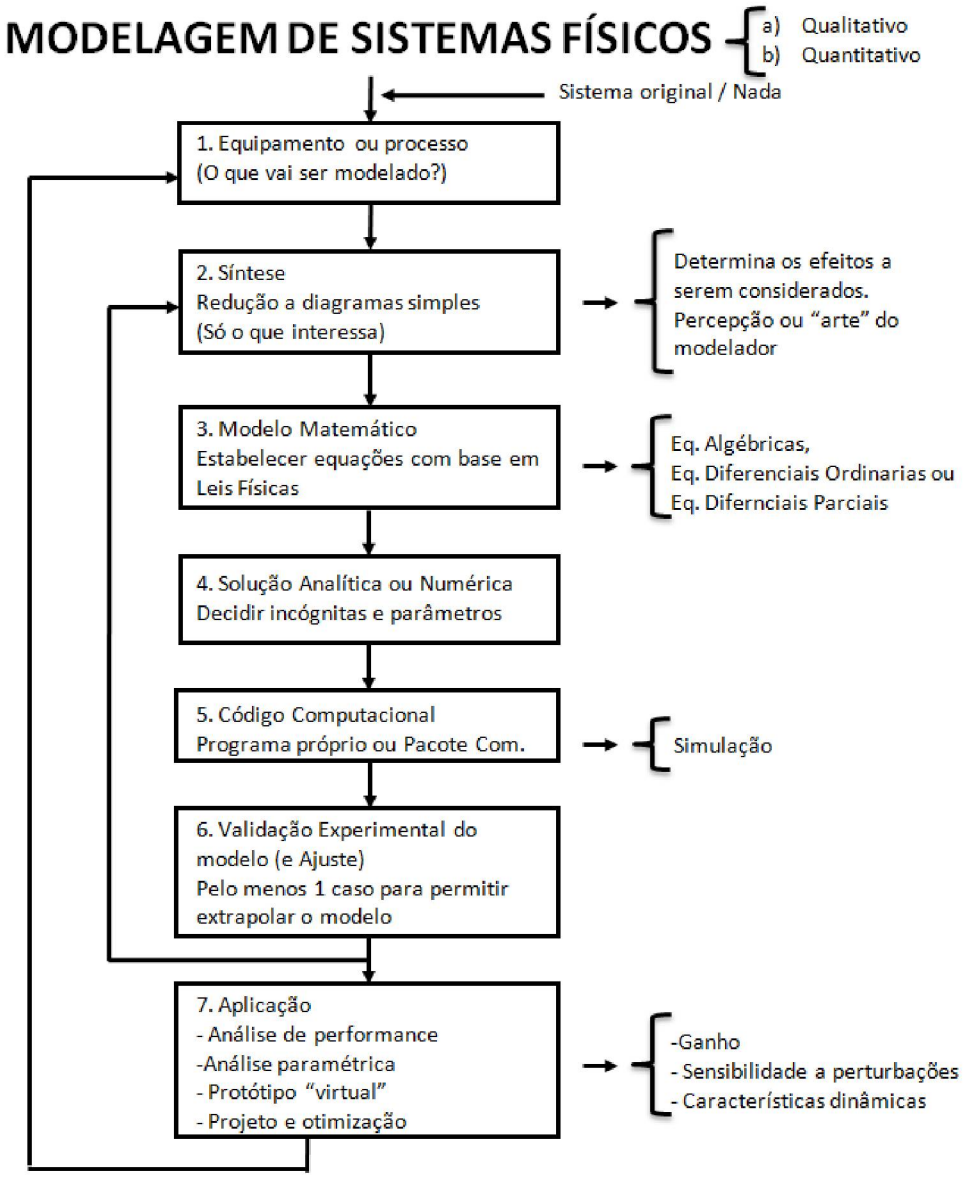
O desenvolvimento da Célula de combustível de membrana alcalina sustentável (SAMFC) se fez pela contribuição científica de diversos pesquisadores pertencentes ao Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Autossustentável (NPDEAS) locado na Universidade Federal do Paraná (UFPR) e Universidade Estadual da Flórida (FSU) que ao longo dos anos trabalharam com a modelagem matemática, simulação, construção e melhorias do sistema.

Esta pesquisa visa contribuir cientificamente no aumento da vida útil da membrana e melhoria do sistema. Ao filtrar a entrada de dióxido de carbono presente no ar atmosférico que entra na célula, o CO_2 atrapalha o desempenho da reação eletroquímica e a troca de íons na membrana, além de reagir dentro da camada de reação da CC depositando subprodutos da reação dentro do sistema. Por isso foram idealizados o modelamento matemático e a simulação do funcionamento de um filtro, com o propósito de averiguar o desempenho na contenção do CO_2 e realizar análises paramétricas do sistema buscando uma alta eficiência na capacidade capturar essa substância indesejada e aumentar a vida útil das membranas alcalinas e o desempenho da SAMFC, viabilizando seus desenvolvimentos em escala de engenharia.

A modelagem matemática e simulação do elemento filtrante foi desenvolvida buscando alta performance e identificar os pontos de adequação e que influenciam no melhor desempenho do sistema, envolvendo análises paramétricas e ajuste de variáveis.

Para a modelagem do sistema físico, utilizou-se como metodologia o fluxograma apresentado na Figura 3.1. Trata-se do melhoramento de metodologia recomendada para a modelagem e simulação de sistemas dinâmicos (WOODS; LAWRENCE, 1997; VARGAS et al., 2001).

Figura 3.1 - Fluxograma para modelagem e simulação de sistemas físicos



Fonte: Vargas et al., 2001

De acordo com a metodologia ilustrada na Figura 3.1, inicia-se com a escolha do tipo de modelagem a ser utilizada (quantitativa: com dependência espacial e temporal, ou qualitativa: apenas com dependência temporal) e com a identificação do sistema físico a ser analisado, que pode ser existente ou uma ideia proposta, conforme descrito na etapa 1. Na etapa 2, realiza-se uma síntese, na qual são adotadas hipóteses simplificadoras com o intuito de minimizar a complexidade matemática do modelo, sem comprometer a captação dos principais fenômenos físicos que governam o processo ou o funcionamento do equipamento. Na etapa 3, desenvolve-se um

modelo matemático com base nas hipóteses previamente estabelecidas. As etapas 4 e 5 tratam da escolha do método numérico para a resolução das equações do modelo e da implementação do código computacional, que pode ser um programa próprio ou um software comercial. A etapa 6 refere-se ao ajuste e a validação experimental do modelo, nesta ordem, assegurando a precisão dos resultados e sua posterior aplicabilidade como ferramenta de engenharia. Por fim, a etapa 7 corresponde à aplicação do modelo, verificando se o equipamento ou processo cumpre os objetivos originalmente estabelecidos. Caso contrário, o sistema é revisado e um novo modelo é desenvolvido.

3.1 SISTEMA DE FILTRAGEM DE CO_2 DO AR

Como mencionado anteriormente, as AMFCs utilizam o ar do ambiente como combustível oxidante para permitir que a oxirredução ocorra. Ao utilizar o ar ambiente como meio para gerar energia elétrica, evita-se o uso de oxigênio de alta pureza, o que torna o sistema mais acessível e economicamente viável. No entanto, é amplamente reconhecido que o uso de ar ambiente pode acarretar riscos à integridade da membrana alcalina, razão pela qual frequentemente se recomenda o uso de oxigênio puro.

Relatos indicam que a reação de carbonatação nas AMFC pode ser mitigada a níveis toleráveis, de forma que não comprometa significativamente a eficácia e a durabilidade da célula de combustível, desde que a concentração de dióxido de carbono seja reduzida para níveis abaixo de 10 ppm ou menos durante o fornecimento de ar para o sistema (GOTTESFELD et al., 2018).

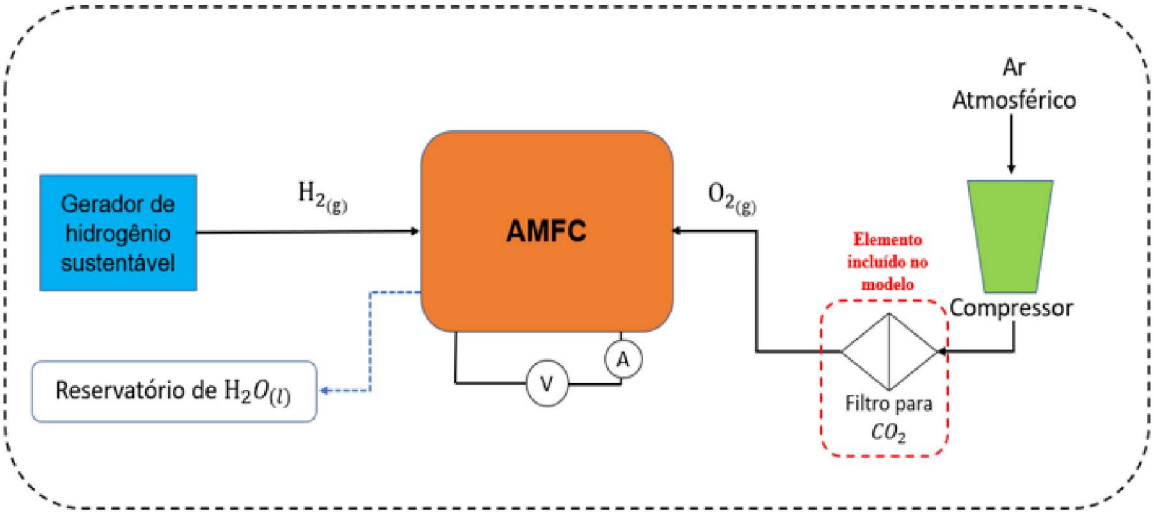
Com base nisso, foi idealizado um sistema que pudesse ser instalado antes da entrada de alimentação de oxigênio na célula de combustível, simplificando os cálculos ao tratar exclusivamente do gás de interesse antes de afetar a SAMFC. Essa abordagem permite a aplicação de equações e modelos matemáticos usualmente empregados para células de combustível de membrana alcalina que operam com oxigênio puro, sem necessidade de ajustes significativos nos modelos já estabelecidos.

Especificamente, considerou-se que, entre o canal de fornecimento de oxigênio — seja ele proveniente de um compressor ou de um cilindro pressurizado contendo ar ambiente — e a célula de combustível, poderia ser inserido um sistema

de filtragem destinado a bloquear a passagem do dióxido de carbono para o interior da AMFC. Esse mecanismo permite que sua instalação ocorra sem interferir nas demais características do sistema, preservando a estrutura física e os modelos matemáticos existentes, uma vez que tais modelos foram desenvolvidos para calcular a eficiência da célula de combustível considerando oxigênio puro.

A Figura 3.2 ilustra a proposta de inclusão do elemento filtrante no sistema, mantendo a coerência com estudos prévios que foram validados experimentalmente, como os realizados por Raimundo (2019), Martins (2009) e Sommer (2009). A principal diferença em relação aos estudos anteriores reside no fato de que esses tratam do uso de gás oxidante com 100% de pureza, ou não consideram os impactos de outros contaminantes presentes no sistema.

Figura 3.2 – Sistema simplificado SAMFC



Fonte: Próprio Autor

Ao simplificar o sistema com a adição de um único elemento, a modelagem matemática torna-se mais simples e encurta-se o caminho para um potencial solução do problema. Isso ocorre porque a SAMFC já apresenta desempenho satisfatório quando operada sem contaminação. A inclusão de novos componentes ao sistema, que já funciona satisfatoriamente, exigiria diferentes testes experimentais para validar novamente seu funcionamento.

3.2 MODELO MATEMÁTICO PARA O SISTEMA DE FILTRAGEM DE CO_2 PARA CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL SUSTENTÁVEIS DE MEMBRANA ALCALINA

É essencial reduzir substancialmente a emissão de dióxido de carbono no fluxo de ar ambiente antes que ele seja direcionado ao cátodo das placas bipolares onde fica a região de difusão e interação dos íons e espécies químicas. Estudos recentes, como os de Raimundo et al. (2020) e Liang et al. (2022), investigaram soluções práticas utilizando recipientes com reações químicas ou sistemas de membrana polimérica para mitigar a contaminação por CO_2. Essas pesquisas refletem não apenas a preocupação com os efeitos prejudiciais dessa contaminação, mas também o interesse crescente da comunidade científica em desenvolver abordagens sustentáveis que tornem as AMFCs economicamente mais competitivas em relação às PEMFCs, que já possuem ampla aplicação comercial e industrial.

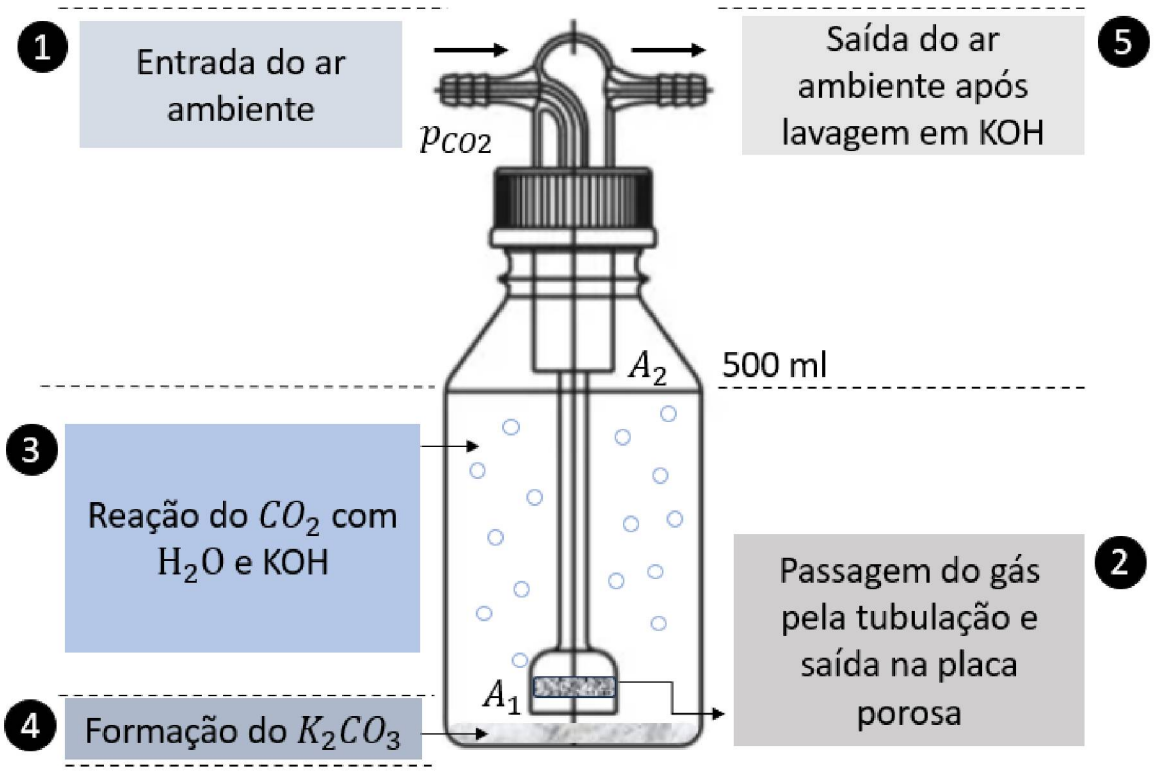
Foram examinados experimentos, estudos e conhecimentos técnicos nas áreas de química e engenharia em busca de soluções viáveis para essa problemática. Desde torres de filtragem até catalisadores porosos, a ciência tem explorado diversas substâncias e modelos de filtros para garantir maior confiabilidade em diferentes aplicações. Com foco em custo reduzido e viabilidade de implementação no sistema existente, foi buscado por soluções práticas que pudessem ser integradas ao sistema de SAMFC já em operação no Laboratório de Células a Combustível (LaCelC) na UFPR Campus Politécnico.

Para modelar e simular um purificador que remova o dióxido de carbono do fluxo de ar, abordou-se o problema de forma análoga ao comportamento do hidróxido de potássio. O KOH, uma solução química altamente básica, é extremamente sensível ao CO_2 em estado líquido, o que pode ser aproveitado também para capturar o gás indesejado. Assim, buscou-se um sistema que pudesse atuar como um lavador de gases, onde o CO_2 presente no fluxo de ar reagiria com a solução dentro de um recipiente, que ao reagir com o KOH, seria armazenado no recipiente como carbonato de potássio.

Como pode ser visto na Figura 3.3, para implementar a solução com KOH, é fundamental definir as variáveis do elemento filtrante, como a estrutura física, as dimensões e as interações das reações envolvidas. A Figura 3.2 apresenta um esquema simplificado do projeto, ilustrando como o ar ambiente é introduzido no recipiente contendo uma quantidade específica de H_2O e KOH em baixa

concentração, configurado para reagir com o CO_2 presente na massa de ar atmosférico e convertê-lo em carbonato de potássio, o qual ficará depositado no recipiente.

Figura 3.3 – Modelo de Filtro idealizado



Fonte: Próprio Autor

O funcionamento do filtro é dividido em cinco etapas especificadas abaixo:

1. É feita a entrada do ar ambiente dentro do sistema, no qual é composto pela mistura de diferentes gases como: nitrogênio, oxigênio, argônio e dióxido de carbono. Nesse ponto do sistema a pressão parcial de entrada, assim como as concentrações das espécies químicas são de grande importância. Principalmente o dióxido de carbono e o oxigênio presente, já que o nitrogênio e o argônio são gases inertes e que não influenciam na reação.
2. Neste ponto, a mistura de gases do ar atmosférico passa por uma placa porosa que força a formação de microbolhas, aumentando a área de contato com a solução.

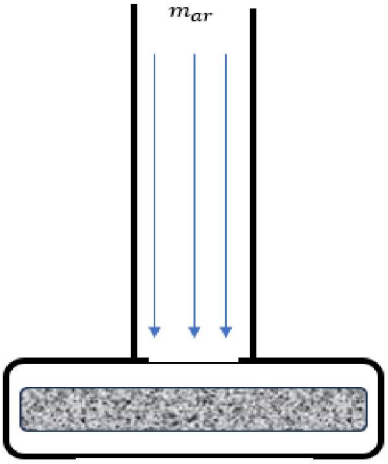
3. Na saída das bolhas recém formadas pela placa porosa, elas entram em contato direto com a solução alcalina de KOH, formando o ácido carbônico pelo contato do CO_2 com a água e consecutivamente a formação do carbonato de potássio.
4. A formação do carbonato de potássio ocorre como produto da reação e de forma irreversível em estado sólido, assim ao longo do tempo que o produto da reação é formado, o mesmo se acumula como precipitado no fundo do recipiente.
5. Os gases que não reagiram e por estar em estado gasoso diferente da solução alcalina, sobem para a superfície e saem do sistema alimentando a CC.

As reações (2.11, 2.12 e 2.13) mostram a formação do carbonato de potássio e servem de base para a idealização do filtro, pois a reação é irreversível e o carbonato permaneceria na solução de KOH e não seria levado para a membrana junto com o ar.

A presença de uma pedra porosa em um lavador de gases desempenha um papel crucial na eficiência do processo. Essa pedra porosa, submersa em uma solução química como o KOH, tem a função de facilitar a transformação do gás em múltiplas bolhas. Esse fenômeno aumenta significativamente a área de contato entre o gás e a solução, otimizando a eficiência da lavagem do gás. Ao proporcionar uma maior superfície de interação entre os componentes gasosos e a solução, a pedra porosa permite uma uniformização das reações químicas de forma que elas ocorram proporcionalmente por toda a área da solução, tornando o sistema de lavagem mais eficiente.

A figura 3.4 descreve essa passagem do gás pela placa porosa, de forma que ela fica fixa e não permite que o gás tenha contato com a solução de KOH antes de serem criadas as bolhas para aumento da sua área de contato e força que sua saída ocorra no fundo do recipiente, obrigando que a bolha percorra todo o volume de solução até sair do frasco, aumentando o tempo de permanência e contato com as espécies químicas. A passagem de ar acontece na base do recipiente e atravessa toda a solução alcalina até o topo, onde a própria pressão empurra o gás para fora do sistema alimentando diretamente a SAMFC.

Figura 3.4 – Representação da tubulação com pedra porosa para aumento da área de contato



Fonte: Próprio Autor

Em suma, a presença da pedra porosa em um lavador de gases é essencial para maximizar a eficiência e a eficácia do processo de reação entre os elementos químicos. Ao criar múltiplas bolhas em tamanhos reduzindo, é possível aumentar a área de contato entre o gás e a solução química, dessa forma a pedra porosa promove uma lavagem mais eficiente e completa do gás. Isso não melhora apenas a eficiência na transformação de reages, mas também torna todo o sistema de purificação mais eficaz e confiável.

3.3 CÓDIGO COMPUTACIONAL DO MODELO MATEMÁTICO TRANSIENTE DO SISTEMA

Visando simplificar os cálculos matemáticos e a simulação, a metodologia será adotada pelo transporte de massa de ar atmosférico como fluxo constante de gás que adentra no sistema de um recipiente com solução líquida de KOH, objetivando o armazenamento do produto da reação dentro do recipiente, enquanto o restante dos gases que não reagiram sai do sistema na mesma pressão de entrada para alimentar uma SAMFC.

Para avaliar a eficiência desse processo, será aplicado o balanço de massa com base na lei de Henry, que descreve a relação entre a concentração de um gás em solubilidade com outra substância em fase líquida interagindo em uma interface líquido-gás descrito na equação (3.1). Esse método permite determinar a quantidade de gás absorvida por meio da concentração do gás de interesse (C_{gas}) em igualdade à constante da Lei de Henry (k_H) e a pressão parcial do gás (P_{gas}) considerando as condições de pressão e temperatura, e otimiza a escolha da solução para uma purificação eficaz.

$$C_{gas} = k_H P_{gas} \tag{3.1}$$

Os cálculos serão baseados na transferência de massa que ocorre entre o CO_2 entrando no sistema, reagindo com KOH na fase líquida dentro do filtro com KOH e água, na formação do ácido carbônico, gerando como produto da reação o K_2CO_3 que ficará depositado dentro do sistema.

A absorção ocorrerá em equilíbrio na interface gás-líquido, de acordo com Seader (2016) e Han (2013), e pelo balanço de massa das espécies químicas. Usando a Lei de Henry para descrever a entrada do dióxido de carbono no sistema no meio gasoso e a entrada na solução alcalina líquida, por meio de um balanço de massa descrito na equação (3.2) abaixo.

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = K\left(\frac{k_L A_1([CO_2] - [CO_{2,L}])}{V_L} - \frac{k_L A_2[CO_{2,L}]}{V_L}\right) - k_1[CO_{2,L}] + k_2[H_2CO_3] \tag{3.2}$$

Onde, $[CO_2]$ é a concentração de dióxido de carbono na entrada em mol/mL, $[CO_{2,l}]$ é a concentração de dióxido de carbono na solução alcalina em mol/mL; $[H_2CO_3]$ é a concentração do ácido carbônico em mol/mL; k_L é o coeficiente de transferência de massa por convecção em cm/s; k_1 é a taxa cinética do dióxido de carbono, s^{-1}; k_2 é a taxa cinética do ácido carbônico, s^{-1}; A_1 e A_2 são a área de entrada e saída, respectivamente, cm^2 e V_L é o volume total do reagente líquido presente no recipiente do filtro, em mL.

O coeficiente da lei de Henry e a pressão parcial foram usados para encontrar a concentração de dióxido de carbono no ar que entra no filtro (Seaderet et al., 2016):

$$[CO_2] = \text{He } pCO_2 \tag{3.3}$$

Onde, He é o coeficiente da lei de Henry, mol/mL.atm e pCO_2 é a pressão parcial do dióxido de carbono, em atm.

A Eq. (3.4) representa a reação que ocorre dentro do elemento filtro entre as espécies químicas na interação com o dióxido de carbono na fase líquida e formação do ácido carbônico assim como a interação direta com o KOH.

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{H_2CO_3}]}{\mathrm{dt}} = \mathrm{k_1}\left[\mathrm{CO_{2,L}}\right] - \mathrm{k_2}[\mathrm{H_2CO_3}] - \mathrm{k_3}[\mathrm{H_2CO_3}][\mathrm{KOH}] \tag{3.4}$$

Onde k_3 é a taxa cinética do hidróxido de potássio, s^{-1}; [KOH] é a concentração da solução de hidróxido de potássio, em mol/mL.

Na Eq. (3.5) representa o consumo de KOH com $\mathrm{H_2CO_3}$, gerando carbonato de potássio ($\mathrm{K_2CO_3}$). O carbonato de potássio não é mensionado na Eq. (3.5) porque é o produto final da reação e não vai gerar qualquer outra substância, portanto, como pode ser visto na reação (2.9), o carbonato formado é produto de uma reação irreversível e ficará armazenado dentro do sistema.

$$\frac{d[KOH]}{dt} = -2k_3[\mathrm{H_2CO_3}][\mathrm{KOH}] \tag{3.5}$$

Entendendo os fatores e concentrações que envolvem as equações apresentadas, o modelo consegue dar luz a interação dessas espécies químicas e nos permite analisar o comportamento dos reagentes em intervalos de tempo. Possibilitando a análise paramétrica e definir intervalos de volume, pressão, concentração e eficiência na capacidade do filtro de absorver a substância de interesse e retê-la no sistema.

Com isso, chegou-se à equação (3.6) onde é definida a eficiência do filtro baseada na entrada e saída da substância em relação à sua concentração e cinética dentro do sistema.

$$\eta = 100 - 100\left[\frac{k_L A_2\left[CO_{2,L}\right]}{k_L A_1\left([CO_2] - \left[CO_{2,L}\right]\right)}\right] \tag{3.6}$$

A eficiência do filtro expressa a razão entre a concentração de CO_2 que entra no sistema e a concentração que sai do sistema. Durante as simulações é possível testar diferentes variáveis para delimitar qual sua relevância dentro do sistema e quais possíveis alterações poderiam permitir uma melhora no consumo do KOH, no volume de solução utilizado, a área de entrada de concentração de gás e o tempo que o sistema conseguiria se manter funcionando sem diminuir sua eficiência e mantendo-a de forma satisfatória.

Na Tabela 3.1 abaixo mostra os valores iniciais de entrada dos parâmetros a serem dimensionados, e os valores fixos de referência para as espécies químicas e substâncias geradas. Partindo desses valores, será possível iniciar as simulações por meio de análises paramétricas até chegar em valores que possam satisfazer os objetivos deste trabalho.

Tabela 3.1 – Parâmetros fixados para simulação do filtro

Símbolo	Nome	Valor	Unidade
A_1 e A_2	Área	1,0	cm^2
k_L	Coeficiente de transferência de massa por convecção	0.04 (Han et al., 2013)	cm/s
H_e	Coeficiente da Lei de Henry	0.000034 (Pandis and Seinfel, 1989)	mol/mL.atm
[KOH]	Concentração de KOH	0.001	mol/mL
k_1	Taxa cinética do CO_2	0.04 (Stumm and Morgan, 1996)	s^{-1}
k_2	Taxa cinética do KOH	2050 (Stumm and Morgan, 1996)	s^{-1}
k_3	Taxa cinética do H_2CO_3	18 (Stumm and Morgan, 1996)	s^{-1}
p_{co2}	Pressão parcial do CO_2	0.00039 (Pandis and Seinfel, 1989)	atm
V_L	Volume do filtro	50	mL

3.3.1 Placa porosa

A equação 3.7 descreve a difusão do fluxo de massa de um gás dissolvido em um líquido, levando em consideração parâmetros como a densidade do líquido, a fração mássica de gás e a difusividade do gás baseado na Lei de Fick e proposto para aplicação semelhante em colunas de gás por Martínez e Casas (2012) que também trataram de lavagem de gases contendo CO_2. A equação (3.7) baseia-se primeiramente no fluxo de massa de difusão j_g de um gás dissolvido em um líquido de densidade ρ_1, fração de massa de gás w e a difusividade do gás D_g, em coordenadas esféricas, assumindo simetria esférica das bolhas produzidas pela placa porosa, como pode ser visto abaixo:

$$j_g = \frac{\dot{m}_c}{4\pi r^2} = -D_g \frac{d(w\rho_1)}{dr} \tag{3.7}$$

Ao considerar a simetria esférica, a equação permite calcular o fluxo de massa do gás na saída da placa porosa durante a formação das bolhas e a sua interação com o meio líquido por difusão, fornecendo uma descrição quantitativa da interação entre o gás e o líquido na interface porosa.

Ainda segundo Martins e Casas (2012), a difusão do gás das bolhas para o líquido aumenta a concentração de soluto, medida por sua fração de massa longe da superfície da bolha, w∞. A taxa de dissolução da equação para toda a coluna é obtida a partir do balanço de massa de soluto que resulta em:

$$\frac{dw_\infty}{dt} = \frac{27 v_1 D_g u_g}{2 g r_0^4} (w_0 - w_\infty) \tag{3.8}$$

Integrando a Equação 3.8 de $w_\infty = 0$ em $t = 0$ até um valor desejado de fração de massa antes da saída do gás. Com isso, obtém-se a fração mássica de soluto dissolvido no meio longe das bolhas, através de um balanço de massa para o gás, complementando a equação (3.2), acrescenta-se a variável K na equação (3.9) abaixo, que descreve de forma mais precisa a interação das espécies químicas por

meio da formação e interação com a superfície das bolhas durante sua passagem pelo meio líquido do KOH.

$$K = \frac{27 v_{meio} D_i u_i}{2 g r_0^4} \tag{3.9}$$

Onde i representa tanto O_2 como CO_2; v_{meio} é a viscosidade do meio; D_i a difusividade mássica do gás no meio; u_i a velocidade de injeção do gás no sistema; g a aceleração da gravidade; r_0 o raio da bolha de gás que se forma em função da geometria dos orifícios de uma membrana na entrada dos gases na injeção.

3.3.2 Controle contínuo do sistema

É sabido que ao longo do funcionamento do filtro, o dióxido de carbono que entra no sistema constantemente irá reagir com a água e o KOH, desse modo o modelo também permite prever o comportamento do sistema à medida que consome o hidróxido de potássio e transforma-se em carbonato de potássio. Como uma possível solução de manter o sistema funcionando por mais tempo, para sua contínua eficiência, pode-se adicionar ao modelo repiques de solução de KOH à medida que a eficiência diminui e a concentração da solução sofre baixas ao longo do tempo. Como é descrito na equação (3.10) que foi incluída o acréscimo de uma vazão fixa e limitada em um instante de tempo para equilibrar a reação e manter a eficiência estipulada.

$$\frac{d[KOH]}{dt} = -2k_3[H_2CO_3][KOH] + Q_L([KOH_0] - [KOH]) \tag{3.10}$$

3.4 ANÁLISE PARAMÉTRICA DO SISTEMA

Foi utilizado a linguagem de programação em Matlab para rodar as equações (3.2), (3.4), (3.5), (3.6) e (3.10) em um sistema dinâmico à medida que as variáveis são ajustadas em relação ao tempo e à eficiência, para fornecer a melhor eficácia, desempenho e que cumpra com os objetivos citados. Para gerar resultados que calculem a eficiência em relação a fatores volumétricos, de concentração, área de passagem do reagente gasoso e performance do sistema, desse modo encontrando

os pontos ótimos a partir de análises gráficas e variação de parâmetros no código computacional, afim de encontrar o que melhor se adequa dentro da perspectiva de eficiência em captura de CO_2 e possibilidade de aplicação real para validação experimental.

O modelo foi proposto em regime transiente para analisar em que ponto o filtro começa a ser estável e funcione em regime permanente dentro do esperado, de tal forma que isso possa ser comparado validado com experimentos futuros e acoplado integralmente à SAMFC.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo mostra os resultados obtidos por meio do estudo bibliográfico e metodologias apresentadas ao longo do trabalho. Os resultados apresentados dão luz a um problema atual que é enfrentado ao utilizar células de combustível de membrana alcalina, e que chegou a ser mencionado por Raimundo (2019), como algo necessário e complementar para o desenvolvimento completo da SAMFC.

Os resultados apresentados seguem duas possiblidades, uma apresenta-se como um sistema que trabalha com um fluxo constante de ar e a solução líquida vai se degradando, abaixando sua concentração à medida que o sistema consome o CO_2. Uma segunda opção, foca em um sistema que permita reabastecer o recipiente com concentração nova de KOH e mantenha as características inicias dentro de um intervalo de alta eficiência, que o sistema sirva como um controle de reabastecimento e manutenção da concentração de KOH, assim com a eficiência alta em capturar o dióxido de carbono e mantê-lo no recipiente em formato de carbonato de potássio.

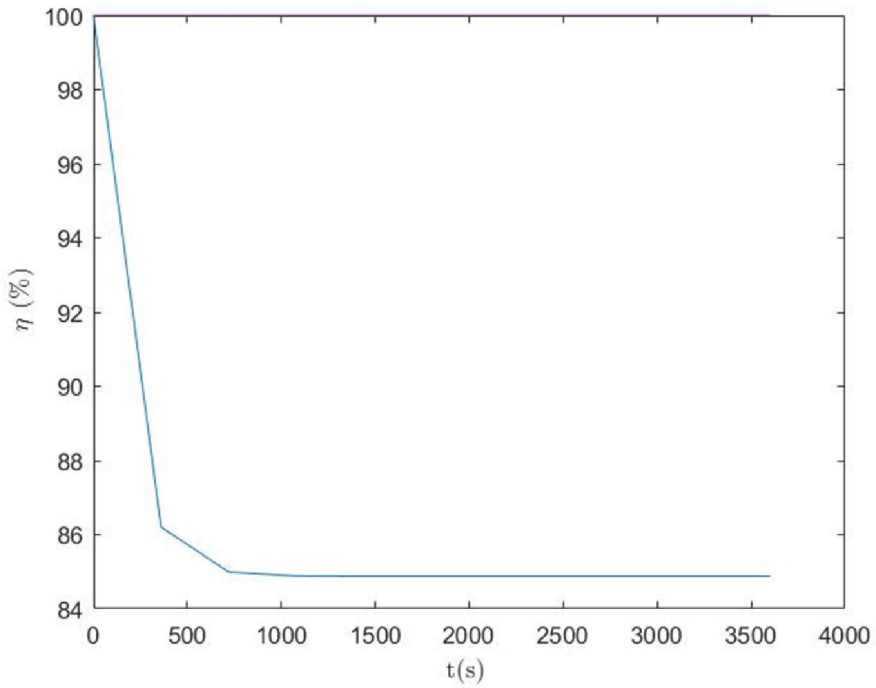
4.1 SISTEMA DE FILTRAGEM DE CO_2 DO AR

Os primeiros resultados gerados trataram do sistema de forma mais simples e com menor custo atrelado ao controle do sistema. Os resultados mostram a influência da concentração de KOH, da área do recipiente de entrada e do volume total do reagente em comparação com a eficiência, conseguindo prever o comportamento do filtro em seu funcionamento ao longo de tempo e sem interferências externas.

Um parâmetro importante que foi avaliado é o tempo que o sistema leva para atingir um comportamento estável ao variar ao longo do tempo. O gráfico 4.1 mostra que a eficiência é de 100% em t=0s porque no início não há CO_2 ou qualquer outro gás entrando no sistema, logo não há saída de qualquer substância e o código responde a isso com máxima captura de CO_2. Porém à medida que o tempo avança a $[\mathrm{CO}_{2,\mathrm{L}}]$ aumenta e a eficiência diminui até atingir um limite inferior de aproximadamente 85%, nos parâmetros iniciais e segue estável ao longo do tempo mostrando que o filtro também tem a capacidade de entrar em equilíbrio durante o fluxo contínuo de massa de ar na entrada e saída do sistema.

Neste primeiro gráfico abaixo segue os valores iniciais fornecidas na tabela 3.1, como ponto de partida para a calibração do sistema

Gráfico 4.1 – Eficiência em relação ao tempo até o estado permanente

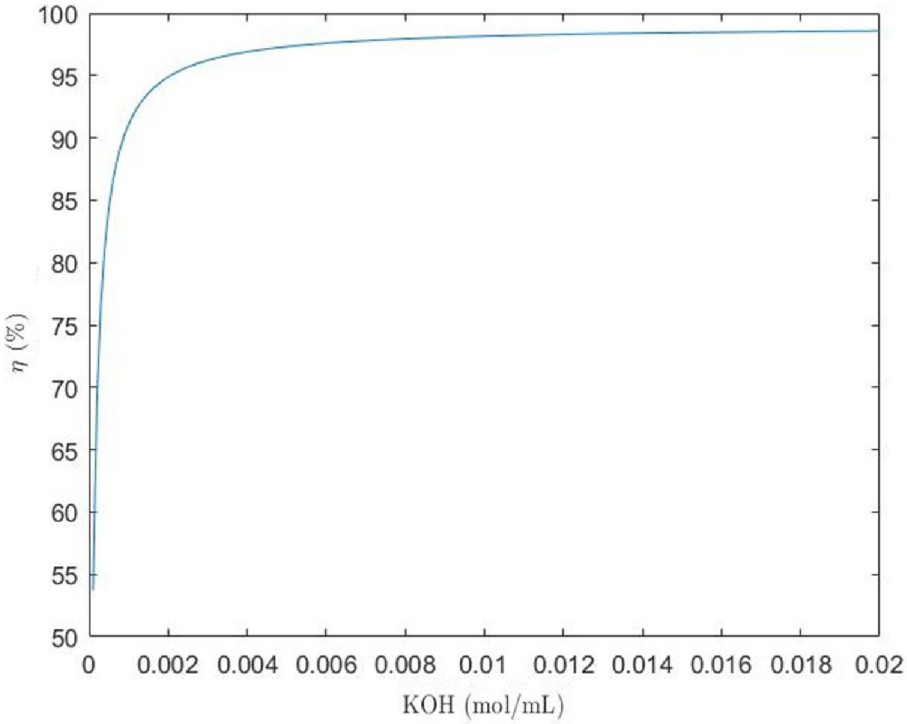


Com o sistema de forma simples e com ausência de controles externos, apenas a entrada do ar ambiente por meio de um compressor, ainda sem a presença da placa porosa, os resultados mostram-se satisfatórios visto que o filtro atinge uma capacidade de manter 85% do CO_2 presente no ar que entra no sistema, mesmo na forma robusta e simplificada com que é apresentado. Exigindo-se apenas um recipiente fechado com entrada e saída direto na célula de combustível, mostrando um resultado prolongado e eficiente.

Já no Gráfico 4.2 observa-se que a eficiência na remoção de CO_2 aumenta com a concentração de KOH, saindo que um estado que baixíssima concentração e baixa eficiência, até um estado de alta concentração e, consequentemente, um aumento da taxa de captura de carbono na saída do sistema. Podendo assim selecionar uma concentração específica de KOH com base na eficiência desejada. Pode-se observar que com uma concentração relativamente baixa de KOH (0,004 mol/mL) podemos atingir eficiências acima de 95%. O gráfico se mantém constante ao longo do tempo devido à baixa fração de CO_2 presente no ar, mostrando que o filtro

consegue manter uma eficiência alta por um longo período mesmo com uma concentração baixa de KOH.

Gráfico 4.2 – Eficiência em relação à variação da concentração



Com esse sistema, sem o devido controle, o filtro de manteria em alta eficiência até o decaimento da concentração devido o consumo de KOH à medida que ele reage com o dióxido de carbono. É válido afirmar que a formação do carbonato de potássio está diretamente ligada ao consumo de CO_2 já que os mecanismos de reação e a taxa cinética alta induzem a essa interação.

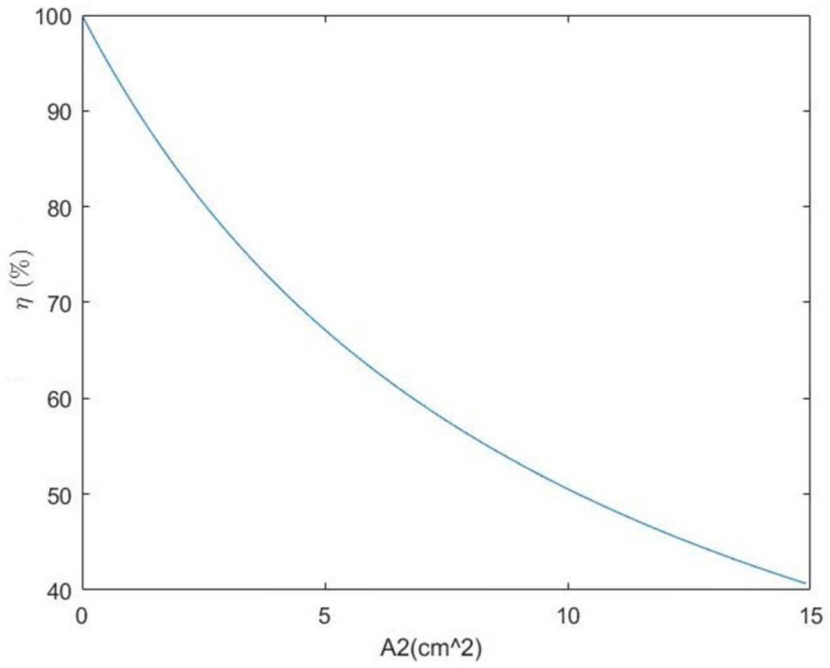
4.2 ANÁLISE DIMENSIONAL DO SISTEMA PARA MELHOR CAPTURA DE CO_2

No gráfico 4.3, exploramos o efeito da área de saída. Observamos que quanto maior a área de saída menor a eficiência. Uma área de saída maior com um volume fixo reduz o tempo de contato entre o ar/CO_2 e a solução alcalina, diminuindo a formação de ácido carbônico, consequentemente diminuindo a eficiência do filtro.

Essa análise ajudou na implementação da placa porosa, pois já se imaginava que a formação de grandes bolhas, massas de ar ambiente dentro da solução, não

permitirá que boa parte do ar entrasse em contato direto com a solução. Além disso, foi possível chegar em uma área ideal de trabalho para que seria adequada para a utilização do sistema e o dimensionamento de um protótipo.

Gráfico 4.3 – Eficiência em relação à variação da área



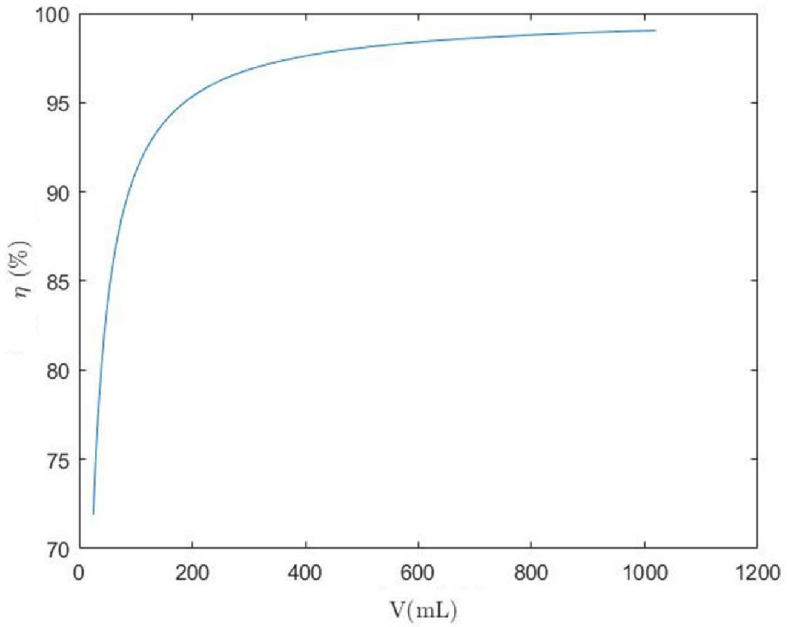
Foi realizada uma análise semelhante à eficiência do gráfico 4.4, porém utilizando o volume da solução de KOH, onde foi variado a quantidade de volume que ocuparia o reservatório e consequentemente aumentaria a quantidade de hidróxido de potássio e água para reagir com o CO_2 , além de aumentar o tempo de permanência das bolhas de ar no reservatório, permitindo maior interação entre as substâncias e ajudando a determinar qual volume de reagente fornecerá a maior eficiência.

Pode-se observar que a eficiência não muda significativamente para volumes acima de 700 mL e volumes com menos de 200ml também não proporcionaria uma eficiência desejável, visto que em trabalhos anteriores é explicado que mesmo que haja CO_2 no ar, caso ele se encontre em baixíssima concentração, o mesmo não afetará a membrana ou sofrerá interação com as hidroxilas do sistema.

Dessa forma, o gráfico 4.4 mostra volumes mínimos e máximos para se trabalhar, à medida que volumes maiores de 700 mL exigirão maiores quantidades de KOH e não terão impacto significativo na função do sistema, assim como elevar os

custos de implementação. Caso opte por volumes muito pequenos, menores de 200mL, não permitiria um tempo de permanência satisfatório e inviabilizaria o dispositivo.

Gráfico 4.4 – Eficiência em relação à variação do volume



A determinação do volume auxilia não só na eficiência, mas está diretamente ligada ao tempo de estabilidade do filtro, assim como a concentração, sendo ambos parâmetros que podem ser ajustados para fornecer uma máxima eficiência em longos períodos de tempo.

4.3 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO SISTEMA EM PARÂMETROS DE CONTROLE E MANUTENÇÃO DA EFICIÊNCIA

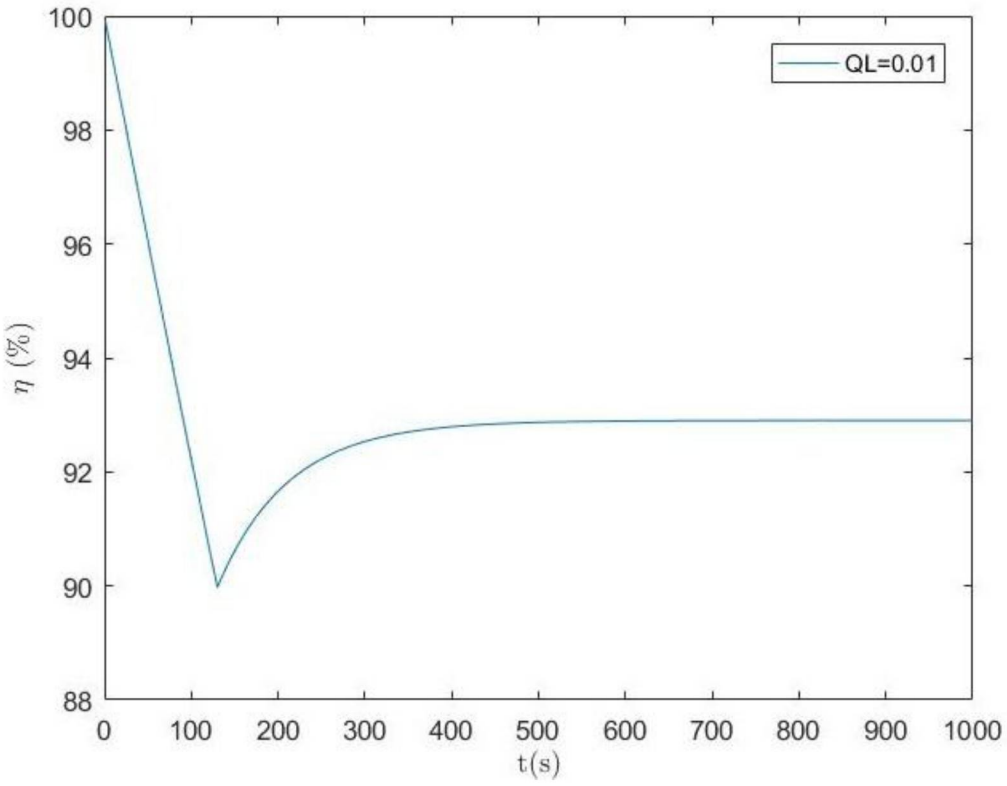
Através das reações anteriormente apresentadas (3.2), (3.6) e (3.10) foi possível modelar matematicamente o funcionamento de um filtro de captura de CO_2 com o objetivo de limitar a passagem de dióxido de carbono e implementar um controle de fluxo de KOH para repor o filtro com mais solução alcalina conforme ele produz carbonato de potássio.

Esse mecanismo de controle mostrou-se necessário porque cálculos anteriores mostraram alta eficiência na captura de carbono, mas durabilidade limitada.

Ao calcular o tempo e a quantidade de KOH a ser adicionado ao filtro líquido sob um fluxo constante de entrada de ar ou enquanto a AMFC está em operação, dois problemas principais podem ser mitigados: envenenamento da membrana e manutenção do filtro durante a operação. No gráfico 4.5, o primeiro teste no sistema foi conduzido com uma faixa de controle entre 90% - 95% de eficiência, onde o reabastecimento de KOH era acionado quando a eficiência caia a baixo de 90%, mantendo uma taxa de vazão volumétrica de 0,01 mol/mL.

No entanto, como observado no gráfico 4.5, devido à baixa taxa de vazão adicionado de KOH, o sistema não conseguiu sustentar a eficiência de 95%, indicando a necessidade de aumentar a concentração no fluxo volumétrico da solução para manter um controle estável que funcione de forma contínua, sem sair do range de alta eficiência como é desejado.

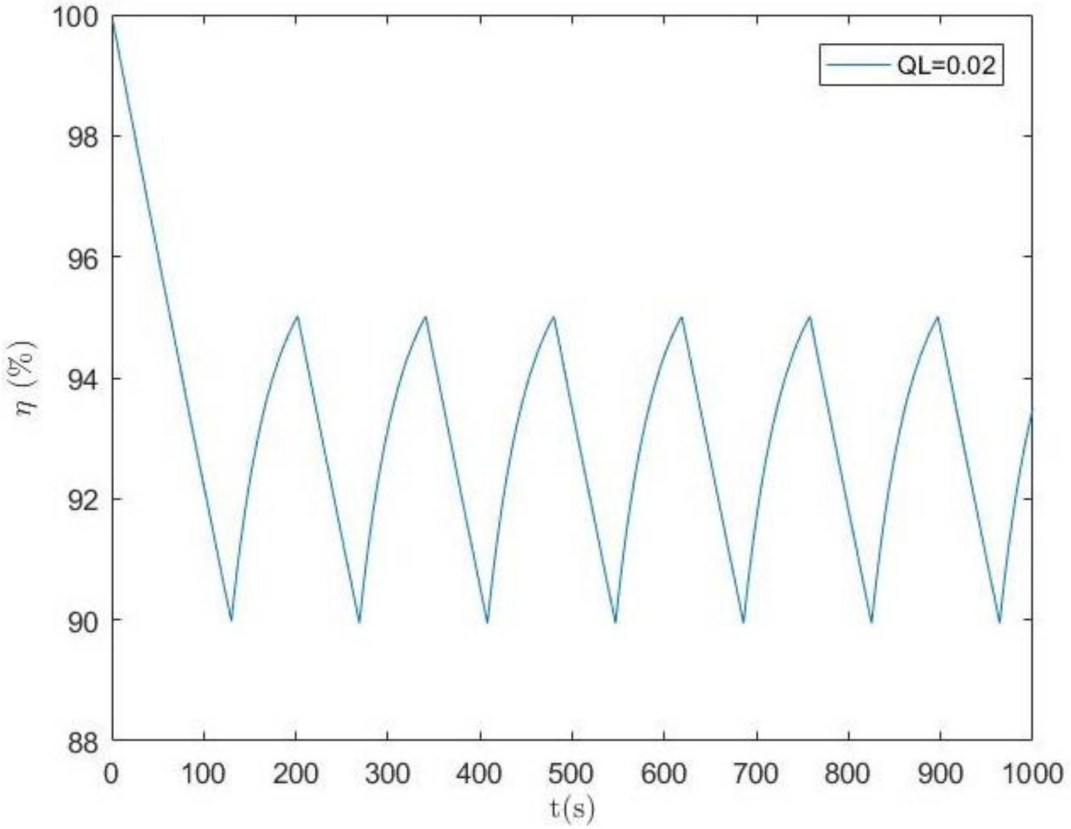
Gráfico 4.5 – Comportamento do filtro com vazão volumétrica de 0,01 mol/mL de KOH



No gráfico 4.6, o sistema de controle é mostrado funcionando como o esperado, com ajustes na taxa de fluxo mínima possibilitando que o sistema recupere sua eficiência máxima e controle efetivamente a captura de dióxido de carbono presente no ar dentro do range estabelecido. Matematicamente, o sistema demonstra

bom desempenho e ajustes consistentes, garantindo a operação segura e confiável do conjunto com uma vazão de 0,02mol/mL de rebastecimento.

Gráfico 4.6 – Sistema controlado com um reabastecimento de 0,02mol/mL de KOH



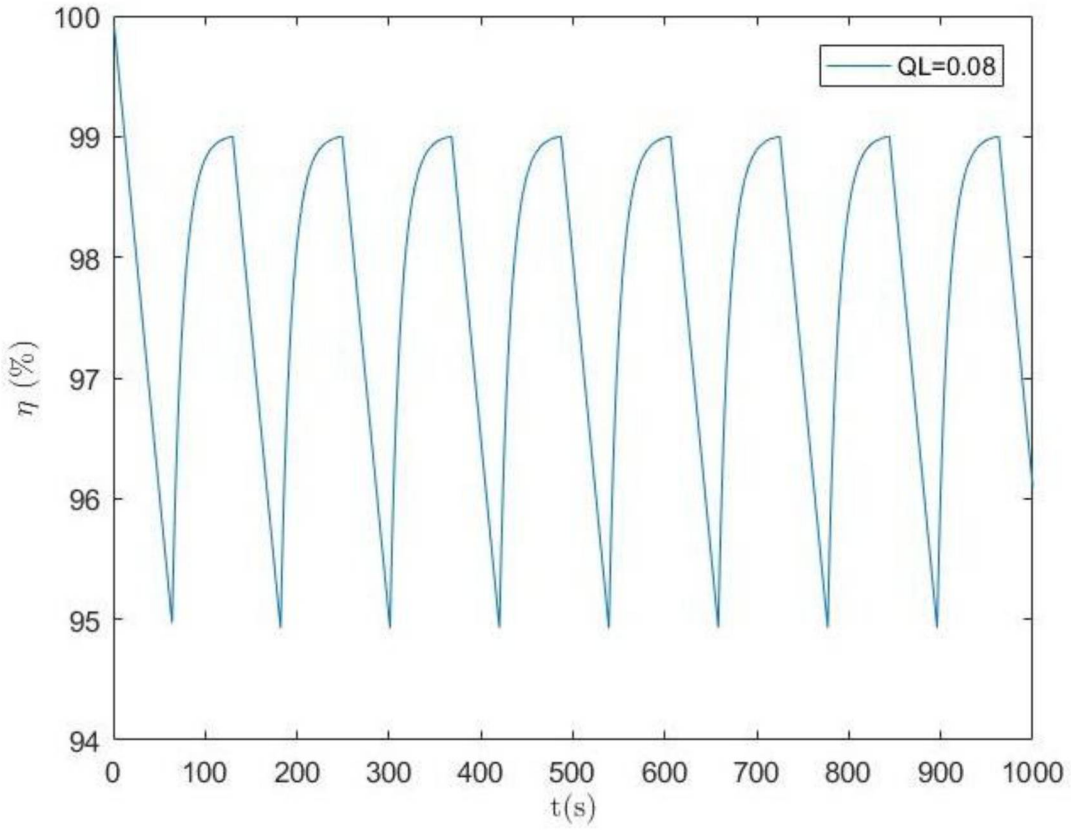
4.4 ANÁLISE DE MELHOR DESEMPENHO E CONTROLE BASEADO NA EFICIÊNCIA DE OPERAÇÃO E REPOSIÇÃO DE KOH

A gráfico 4.7 explora outro ponto de melhoria, destacando a oportunidade de aumentar a eficiência fazendo ajustes paramétricos que permitem um aprimoramento adicional do desempenho do filtro. Esse aprimoramento vem ao custo de uma maior quantidade de KOH sendo introduzida no sistema, mas resulta em um aumento notável na eficiência do filtro.

No mesmo gráfico, a faixa de controle foi expandida para 95% - 99% com o objetivo de alcançar a máxima eficiência do sistema enquanto regula efetivamente a passagem de CO_2 para a membrana de KOH e prevenindo seu envenenamento através da formação de o carbonato de potássio. Ao definir uma taxa de fluxo mínima (Q_L) de 0,08 mol/mL, o sistema foi estabilizado, e ajustes regulares e simétricos foram alcançados, resultando em uma eficiência que superou as expectativas baseadas em

estudos anteriores e possibilitou o aumento da capacidade do filtro, onde o mesmo consegue trabalhar com maior eficiência e sem perder a capacidade de manutenção do funcionamento pelo acréscimo de mais solução de KOH.

Gráfico 4.7 – Estabilidade na contenção do dióxido de carbono com o mínimo de reagente no reabastecimento



Ao alcançar uma faixa de controle ótima com fluxo mínimo durante os ajustes de KOH, também foi possível analisar o consumo que ocorreria no reservatório ao alimentar continuamente o filtro. Mantendo a mesma concentração e variando apenas a taxa de fluxo de KOH para o sistema, o objetivo era identificar um ponto ótimo de baixo consumo de hidróxido de potássio e a taxa de fluxo mínima necessária para manter uma captura ótima de CO_2 do sistema.

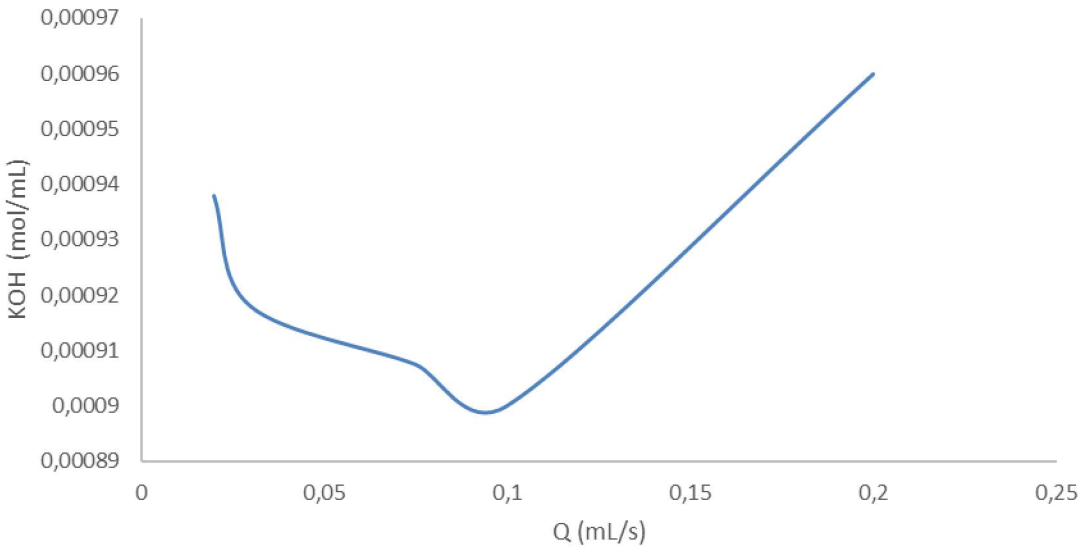
O gráfico 4.8 apresenta o gráfico ilustrando essa análise, comparando diferentes taxas de fluxo em faixas de controle que exigiam alta eficiência devido aos intervalos de ajustes de KOH e à quantidade de KOH entrando no sistema. O gráfico não segue uma curva linear, mas exibe variações no consumo de KOH, tornando um QL de 0.08 mol/mL menos eficiente em economia de solução comparado a um QL mais alto de 0.1 mol/mL. Essa descoberta destaca a importância de considerar tanto

a eficiência quanto a economia de solução, ao projetar o sistema de controle para o filtro de captura de CO_2 na AMFC alimentado por ar. Com base nesses resultados, pode-se afirmar que um filtro de 200mL com uma taxa de fluxo de 0.08 mol/mL alcançaria uma eficiência com um range de 95% à 99% de eficiência em conter CO_2 durante sua operação.

Além disso, esse filtro demonstraria alta eficiência com baixo consumo de solução para sua manutenção ao longo de períodos prolongados. Esses resultados destacam um desempenho notável do filtro, indicando a viabilidade de prosseguir com experimentos e replica-los para validar o modelo e eventualmente aplicá-lo fisicamente em Células de Combustível.

O sucesso alcançado em eficiência e economia de solução torna o filtro um promissor equipamento que auxilie para a captura de CO_2 em AMFCs, pavimentando o caminho para avanços no desenvolvimento de sistemas mais eficientes e sustentáveis para geração de eletricidade.

Gráfico 4.8 – Comparação do consumo de KOH pela vazão disponibilizada para manutenção do filtro



Com isso o sistema mostra uma capacidade de medir o consumo de KOH dentro do filtro e a formação do carbonato de potássio, além de manter um range de alta eficiência para o sistema. Com o modelo é possível dimensionar um filtro ideal para diferentes CC com potenciais de geometria e vazão de oxigênio distintas, aumentando a sua vida útil e possibilitando ensaios laboratoriais com maior acuracidade e desempenho.

5 CONCLUSÃO

Este estudo apresentou um modelo matemático e simulação de uma célula de combustível de membrana alcalina e um filtro de contenção de dióxido de carbono para solucionar um problema recorrente em AMFCs, que é o envenenamento de membranas alcalinas por dióxido de carbono.

O projeto proposto mostra-se como uma solução viável ao utilizar um filtro para dióxido de carbono que permite o tratamento do ar ambiente, tornando-o livre de substâncias que possam agredir a membrana alcalina, prolongando a sua vida útil e pleno funcionamento para diferentes aplicações. Os resultados estão em consonância com o que foi apresentado dentro dos objetivos específicos, alcançando com êxito o que foi proposto.

De acordo com as simulações e análises paramétricas realizadas no software MATLAB foi possível concluir que:

1. O modelo baseou-se na Lei de Henry e Lei de Fick onde explorou o balanço de massa e cinética química dos reagentes que se formam na entrada de ar ambiente dentro do filtro, na formação de bolhas e a reação das espécies químicas, com isso o modelo matemático conseguiu abranger as semirreações que ocorrem dentro do filtro e atender à necessidade de calcular as transformações químicas das substâncias e as propriedades físicas presentes na entrada e saída de ar;
2. Com as equações definidas e a simulação desenvolvida, os resultados apresentados mostram uma clara possibilidade de aplicação real além do baixo custo de implementação. As simulações também mostram grandes ganhos na utilização do filtro, devido à alta eficiência em manter o sistema trabalhando no range de 95% à 99% utilizando baixa concentração de KOH, aliada à alta capacidade de filtragem para pequenos volumes de solução;
3. Os resultados mostram uma alta capacidade do sistema em reter dióxido de carbono na solução de KOH e tornar o ar livre do contaminante que agride a membrana e afeta seu desempenho, permitindo a entrada de ar ambiente com taxas de entre 4 – 20ppm de CO_2, assim como a capacidade de reabastecer o sistema com uma pequena quantidade de solução de KOH, mantendo sua eficiência em equilíbrio;
4. O sistema apresentou gráficos e resultados coerentes com a literatura, devido à alta interação do CO_2 gasoso e do KOH aquoso, que possibilitou uma análise paramétrica para definir parâmetros de pressão, volume de reagente, taxas de

eficiência e quantidade mínima de KOH no máximo intervalo de tempo para garantir que o sistema mantenha uma alta eficiência e possa ser ajustado para diferentes sistemas de AMFC para diferentes vazões de ar.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Apresentam-se as seguintes sugestões para a continuação deste trabalho:

1. Análises experimentais de resíduos químicos e medição de substâncias gasosas com alto grau de precisão para caracterização;
2. Validação experimental de resultados numéricos e ajuste de parâmetros do modelo matemático com filtro duplo;
3. Utilização de membranas sólidas tendo como base o KOH para desenvolvimentos de filtros secos;
4. Estudo da viabilidade do filtro para aplicações em áreas com alto grau de concentração de dióxido de carbono.

6 REFERÊNCIAS

AGORAKI, K. K.; GIAKA, M.; KONSTANTIOS, D.; NEGKAKIS, I. The relationship between firm-level climate change exposure, financial integration, cost of capital and investment efficiency. **Journal of International Money and Finance**, v. 141, 102994, 2024.

ADAMS, L.A., Poynton, S.D., Tamain, C., Slade, R.C.T., Varcoe, J.R., A carbon dioxide tolerant aqueous-electrolyte-free anion-exchange membrane alkaline fuel cell. **ChemSusChem**. Vol. 1, p. 79–8, 2008.

ANDÚJAR, J. M.; SEGURA,. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 2309-2322, 2009.

ALHARTHI, M.; Hanif, I.; Alamoudi, H. Impact of environmental pollution on human health and financial status of households in MENA countries: Future of using renewable energy to eliminate the environmental pollution. **Renewable Energy**, v. 190, p. 338-346, 2022.

AMIRTHAN, T., Perera, M.S.A. The role of storage systems in hydrogen economy: a review, **J. Nat. Gas Sci. Eng**. Vol. 108, 104843, 2022.

ATAK, N.N., Dogan, B., Yesilyurt, M.K. Investigation of the performance parameters for a PEMFC by thermodynamic analyses: Effects of operating temperature and pressure. **Energy**. Vol. 2023, 128907, 2023.

BENIPAL, N.; Qi, J.; McSweeney, R.F.; Liang, C.; Li, W.; Electrocatalytic oxidation of meso-erythritol in anion-exchange membrane alkaline fuel cell on PdAg/CNT catalyst. **Journal of Power Sources**, Vol. 375, pp. 345-350. 2018.

BOSSELL, U. The birth of the Fuel Cell 1835–1845. **Power for the 21st century**. p. 1-7. 2004.

CHEN, N., Lee, Y.M. Anion exchange polyelectrolytes for membranes and ionomers. **Progress in Polymer Science**. Vol. 113, 101345, 2021.

CIRIMINNA, R.; Ghahremani, M.; Varmaghani, F.; Karimi, B.; Pagliaro, M. Improving education in electrochemistry via a modeling approach and focusing on green chemistry applications. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**. Vol. 31, 100931, 2023.

DAVYDOVA, E.S., Mukerjee, S., Jaouen, F., Dekel, D.R. Electrocatalysts for hydrogen oxidation reaction in alkaline electrolytes. **ACS Catalysis**. Vol. 8, p. 6665–6690, 2018.

DAWOOD, F., Anda, M., Shafiullah, G.M., Hydrogen production for energy: an overview**. Int. J. Hydrogen Energy**. Vol. 45, p. 3847–3869, 2020.

DEKEL, D.R., Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells. **J Power Sources**. Vol. 375, p.158- 169, 2018.

DEPCIK, C., Cassady, T., Collicott, B., Burugupally, S.P., Li, X., Alam, S.S. Comparison of lithium ion Batteries, hydrogen fueled combustion Engines, and a hydrogen fuel cell in powering a small Unmanned Aerial Vehicle. **Energy Conversion and Management**. Vol. 207, 112514, 2020.

DENG, Z., Chen, M., Che, Q., Wang, H. Oxygen starvation control of proton exchange membrane fuel cell through fusion control strategy. **Applied Soft Computing**. Vol. 159, 111655, 2024.

DICKS, A., Rand, D.A.J. Fuel cell systems explained. **Livraria Online Wiley**. 2018.

DICKINSON, E.J.F., Wain, A.J. The Butler-Volmer equation in electrochemical theory: origins, value, and practical application. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. Vol. 872, 114145, 2020.

DIESENDRUCK, C.E., Dekel, D.R. Water - a key parameter in the stability of anion exchange membrane fuel cells. **CURRENT OPINION IN ELECTROCHEMISTRY**. Vol.9, p. 173-178, 2018.

DU, X.M., Zhang, H.Y., Yuan, Y.J., Wang, Z., Xu, J.M. Synthesizing spindle-shaped anion exchange membranes to improve conductivity and stability. **Int J Hydrogen Energy**. Vol. 45, p. 11814-11823, 2020.

FUEL Cell Handbook. 7ª. ed. [S.l.]: [s.n.], 2004.

GRIMES, P.G. Historical pathways for fuel cells. **Aerospace and Electronic Systems Magazine**. Vol. 15(12), p. 1–10, 2000.

GIBEY, G., Pahon, E., Zerhouni, N., Hissel, D. Diagnostic and prognostic for prescriptive maintenance and control of PEMFC systems in an industrial framework. **Journal of Power Sources**. Vol. 613, 234864, 2024.

GOTTESFELD, S.; Dekel, D.R.; Page, M.; Bae, C.; Yan, Y.; Zelenay, P.; Kim, Y.S. Anion exchange membrane fuel cells: Current status and remaining challenges. **Journal Power Sources**, Vol. 375, pp. 170-184. 2018.

GUPTA, A., Likozar, B., Jana, R., Chanu, W.C., Singh, M.K., A review of hydrogen production processes by photocatalytic water splitting – from atomistic catalysis design to optimal reactor engineering. **International Journal of Hydrogen Energy**. Vol. 47, p. 33282–33307, 2022.

GÜR, T.M. Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: challenges and prospects for large-scale grid storage. **Energy Environment**, 2018, v. 11, p. 2696–2767.

HAMADA, A. T., Orhan, M. F., Kannan, A. M. “Alkaline fuel cells: Status and prospects”. **Energy Report**. Vol. 9, p. 6396-6418, 2023.

HAN, J.; Eimer, D.A.; Melaaen, M.C. Liquid Phase Mass Transfer Coefficient of Carbon Dioxide Absorption by Water Droplet. **Energy procedia**, Vol. 35, pp. 1728-1735. 2013.

HAQ, B., Muhammed, N.S., Liu, J., Chua, H.T. Enhanced natural gas production using CO2 injection: application to sustainable hydrogen production. **Fuel**. Vol. 347, 128474, 2023.

HASSAN, N. Catalytic performance of nanostructured materials recently used for developing fuel cells' electrodes. **Internacional Journal of Hydrogen Energy**. Vol. 46, p. 39315-39368, 2021.

HO, C.Y. Hydrolytic reaction of waste aluminum foils for high efficiency of hydrogen generation**. Internacional Journal of Hydrogen Energy.** Vol. 42, p. 19622–19628, 2017.

HOFRICHTER, A., Rank, D., Heberl, M., Sterner, M. Determination of the optimal power ratio between electrolysis and renewable energy to investigate the effects on the hydrogen production costs. **Internacional Journal of Hydrogen Energy**. Vol. 48, p. 1651-1663, 2023.

HU, C., Liu, D., Xiao, Y., Dai, L. Functionalization of graphene materials by heteroatom-doping for energy conversion and storage. **Progress in Natural Science: Materials International**. Vol. 28, p. 121-132, 2018.

HUANG, X. et al. A review: Feasibility of hydrogen generation from the reaction between aluminum and water for fuel cell applications. **Journal of Power Sources**. Vol. 229, p. 133-140, 2013.

ILYUKHINA, A. V.; KRAVCHENKO , O. V.; BULYCHEV, B. M. Studies on microstructure of activated aluminum and its hydrogen generation properties in aluminum/water reaction. **Journal of Alloys and Compounds.** Vol. 690, p. 321-329, 2017.

International Energy Agency (IEA). Matriz energética mundial 2021. Disponível em: https://www.iea.org/data-and-statistics?country= WORLD&fuel=Energy% 20supply&indicator=TPESbySource. Acesso em: 08 dez 2022.

International Energy Agency (IEA).2015. Roteiro de tecnologia Hidrogênio e células de combustível. Disponível em: https://iea.blob.core.windows.net/assets/ e669e0b6 -148c-4d5c-816ba7661301fa96/TechnologyRoadmapHydrogenandFuel Cells.pdf. Acesso em: 02 fev 2024.

KANG, D.W., Kang, M., Yun, H., Park, H., Hong, C.S. Emerging porous solid electrolytes for hydroxide ion transport. **Advanced Functional Materials**. Vol. 31, 2100083, 2021.

KANNAH, R.Y., Kavitha, S., Preethi, O.P., Karthikeyan, G., Kumar, N.V., Dai-Viet, J.R.B. Techno-economic assessment of various hydrogen production methods – a review. **Bioresour. Technol**. Vol. 319, 124175, 2021.

JANG, H., Jo, S., Lee, J., Khanthong, K., Kadam, R., Park, J. Direct use of hydrogen produced from waste aluminum-water reaction to polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC). **Process Safety and Environmental Protection**. Vol. 186, 399-408, 2024.

JIANG, S.P. Development of lanthanum strontium cobalt ferrite perovskite electrodes of solid oxide fuel cells e A review. **International Journal of Hydrogen Energy**. Vol. 44, p. 7448-7493, 2019.

Lee, J., Lim, J., Roh, C., Whang, H.S., Lee H. Electrochemical CO2 reduction using alkaline membrane electrode assembly on various metal electrodes. **Journal of CO2 Utilization**. Vol. 31, p. 244-250, 2019.

LIANG, Z.; Yang, F.; Li, Y.; Tang, J.; Dekel, D.R.; He, X. Designing the feasible membrane systems for CO2 removal from Air-fed Anion-Exchange membrane fuel cells. **Separation and Purification Technology**, Vol. 289. 2022.

LIU, Y., Ma, H., Tong, Y., Umar, A., Luo, Y., Zhao, S. Progress of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes in Proton Exchange Membrane Fuel Cells: A review. **Process Safety and Environmental Protection**. Vol. 187, p. 1322-1337, 2024.

MA, R., Lin, G., Zhou, Y., Liu, Q., Zhang, T., Shan, G., Yang, M., Wang, J.A review of oxygen reduction mechanisms for metal-free carbonbased electrocatalysts. **Npj Computational Material**. Vol. 5, nº 78, 2019.

MARTÍNEZ, I.; CASAS, P. A. Simple model for CO2 absorption in a bubbling water column. **Braz J Chemical Eng**, vol. 29, n. 01, p. 107 - 111, 2012.

MARTINS, L. S.; Gardolinski, J.E.F.C.; Vargas, J.V.C.; Ordonez, J.C.; Amico, S.C.; Forte, M.M.C. The experimental validation of a simplified PEMFC simulation model for design and optimization purposes. **Applied Thermal Engineering**, v. 29, p. 3036–3048, 2009.

MASSARWEH, O., Al-khuzaei, M., Al-Shafi, M., Bicer, Y., Abushaikha, A.S., Blue hydrogen production from natural gas reservoirs: a review of application and feasibility. **J. CO2 Util**. Vol. 70, 102438, 2023.

MERLE, G.; Wessling M.; Nijmeijer, K. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: a review. **Journal of Membrane Science**, Vol. 377, p. 1-35. 2011.

MUHAMMED, N.S., Gbadamosi, A.O., Epelle, E.I., Abdulrasheed, A.A., Haq B., Patil S., Al-Shehri, D., Kamal, M.S. Hydrogen production, transportation, utilization, and storage: Recent advances towards sustainable energy. **Journal of Energy Storage**. Vol. 23, 109207, 2023.

MUHAMMED, N.S., Haq, B., Shehri, D.A., Al-Ahmed, A., Rahman, M.M., Zaman, E. A review on underground hydrogen storage: insight into geological sites, influencing factors and future outlook, **Energy Rep**. Vol. 8, p. 461–499, 2022.

MUSTAIN, W.E., Chatenet, M., Page, M., Kim, Y.S. Durability challenges of anion exchange membrane fuel cells. **Energy & Environmental Science**. Vol. 13, p. 2805-2838, 2020.

NEGRO, E.; Bach D.A.; Vezzù, K.; Nawn G.; Bertasi, F.; Ansaldo, A.; Pellegrini, V.; Dembinska, B.; Zoladek, S.; Miecznikowski, K.; Rutkowska, I.A.; Skunik-Nuckowska, M.; Kulesza, P.J.; Bonaccorso, F.; Di Noto, V.; Toward Pt-Free Anion-Exchange Membrane Fuel Cells: Fe–Sn Carbon Nitride-Graphene Core–Shell Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. **Chemistry of Materials**, Vol. 30, No. 8, pp. 2651-2659. 2018.

OGATA, R.; Matsushima, H.; Ueda, M. Hydrogen isotope separation with an alkaline membrane fuel cell. **Electrochemistry Communications**, Vol. 70, pp. 5-7. 2016.

OKOLIE, J.A., Patra, B.R., Mukherjee, A., Nanda S., Dalai A.K., Kozinski J.A. Futuristic applications of hydrogen in energy, biorefining, aerospace, pharmaceuticals and metallurgy. **International Journal of Hydrogen Energy**. Vol. 46, p. 8885–8905, 2021.

OKONKWO, P.C., Ige, O.O., Barhoumi, E.M., Uzoma, P.C., Emori, W., Benamor, A., Abdullah, A.M. Platinum degradation mechanisms in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**. Vol. 46, p. 15850-15865, 2021.

ONU. World Population Prospects 2019: Highlights. New York, 2019. Department of Economic and Social Affairs.

PAN, Z.F.; Chen, R.; An, L.; Li, Y.S. Alkaline anion exchange membrane fuel cells for cogeneration of electricity and valuable chemicals. **Journal of Power Sources**, Vol. 365, pp. 430-445. 2017.

PANDIS, S. N., Seinfeld, J. H. “Sensitivity analysis of a chemical mechanism for aqueous-phase atmospheric chemistry”, **Journal of Geophysical Research**, Vol. 94, p. 1105–1126, 1989.

RAIMUNDO, R.C., Vargas, J.V.C., Ordonez, J.C. Balmant, W., Polla, P.T.B., Mariano, A.B., Marino, C.E.B. A sustainable alkaline membrane fuel cell (SAMFC) stack characterization, model validation and optimal operation. **International Journal of Hydrogen Energy**, Vol. 45, No 9, pp. 5723 - 5733. 2020.

RAIMUNDO, R.C. Desenvolvimento e construção de pilha de combustível de membrana alcalina sustentável. 2019. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica – **Universidade Federal do Paraná**, Curitiba, 2019.

RAMASWAMY, N., Mukerjee, S. Alkaline anion-exchange membrane fuel cells: challenges in electrocatalysis and interfacial charge transfer. **Chem Rev.** Vol. 119, 11945-11979, 2019.

ROSENBAND, V.; GANY, A. Application of activated aluminum powder for generation of hydrogen from water. **International Journal of Hydrogen Energy**. Vol. 35, p. 10898-10904, 2010.

RUDOLF, T., Schurmann, T., Schwab, S., Hohmann, S. Toward holistic energy management strategies for fuel cell hybrid electric vehicles in heavy-duty applications. **IEEE**. Vol. 109,1094–1114, 2021.

SARKAR, A.; Bidu, J.M.; Panda, J.; Kwon, Y.J.; Bak , S.; Cho, K.Y.; Byun, S.; Cheong, J.Y. Applications of electrospinning for fuel cell and electrolysis cell applications in hydrogen technologies. **Energy Reviews**. 100119, 2024.

SEADER, J.D.; Henley, E.J.; Roper, D.K. Separation process principles with applications using process simulators. **John Wiley & Sons**, 4th edition, pp. 76–80. 2016.

SHAN, R. K.; LONDON, A. L. **Laminar Flow Forced Convection in Ducts, Supplement 1 to Advances in Heat Transfer**. Nwe York: [s.n.], 1978.

SOMMER, E. M. **Desenvolvimento e Validação Experimental de um Modelo Matemático De Células de Combustível Alcalinas**. [S.l.]: [s.n.], 2009.

SPADA, M.; BURGHERR, ; ROUELLE, P. B. Comparative risk assessment with focus on hydrogen and selected fuel cells: Application to Europe. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 9470-9481, 2018.

TAO, G.; Hua, L.; Qu, F.; Chen, T.; Liu , Y.; Chen, H. Research progress on bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells: Application of carbon materials and key technologies. **Journal of Power Sources**. Volume 626, 235791, 2025.

STUMM, W., Morgan, J.J., 1996. “Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters” **John Wiley & Sons**, 3rd edition.

VARGAS, J. V. C.; STANESCU, G.; FLOREA, R.; CAMPOS, M. C. A numerical model to predict the thermal and psychrometric response of electronic packages. **Journal of Electronic Packaging**, v. 123, n. 3, p. 200-210, 2001.

VINCENT, I., Bessarabov, D. Low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. Vol. 81, p. 1690-1704, 2018.

WANG, Z., Zhang, X., Rezazadeh, A. Hydrogen fuel and electricity generation from a new hybrid energy system based on wind and solar energies and alkaline fuel cell. **Energy Reports**. Vol. 7, p. 2594–2604, 2021

WILBERFORCE, T., Alaswad, A., Palumbo, A., Dassisti, M., Olabi, A.G. Advances in stationary and portable fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**.Vol. 41, p. 16509-16522, 2016.

Willdorf-Cohen, S., Mondal, A.N., Dekel, D.R., Diesendruck, C.E. Chemical stability of poly(phenylene oxide)-based ionomers in an anion exchange-membrane fuel cell Environment. **Journal of Materials Chemistry A**. Vol. 6, p. 22234–22239, 2018.

WOODS, R. L.; LAWRENCE, K. L., **Modeling and Simulation of Dynamic Systems**, Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ, 1997.

XIAO, F., Wang, Y.C., Wu, Z.P., Chen, G.Y., Yang, F., Zhu, S.Q., Siddharth, K., Kong, Z.J., Lu, A.L., Li, J.C., Zhong, C.J., Zhou, Z.Y., Shao, M.H. Recent advances in electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells and alkaline membrane fuel cells. **Advanced Materials**. Vol. 33, 2006292, 2021.

XIAO, F., Yang, R., Liu, Z. Active aluminum composites and their hydrogen generation via hydrolysis reaction: A review. **International Journal of Hydrogen Energy.** Vol. 47, p. 365-386, 2022.

XU, W., Long, J., Liu, J., Luo, H., Duan, H., Zhang, Y., Li, J., Qi, X., Chu, L. A novel porous polyimide membrane with ultrahigh chemical stability for application in vanadium redox flow battery. **Chemical Engineering Journal**. Vol. 428, 131203, 2022.

ZHANG, B., Hua, Y., Gao, Z. Strategies to optimize water management in anion exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**. Vol. 525, 231141, 2022.

ZHANG, X.J., Zhang, T., Chen, H.C., Cao, Y.L. A review of online electrochemical diagnostic methods of on-board proton exchange membrane fuel cells. **Appl Energy**. Vol. 286, 116481, 2021.

ZHEGUR-KHAIS, A., Kubannek, F., Krewer, U., Dekel, D.R. Measuring the true hydroxide conductivity of anion exchange membranes. **J Membr Sci**. Vol. 612, 118461, 2020.

ZHU, Y.A., He, Y.B., Ge, X.L., Liang, X., Shehzad, M.A., Hu, M., Liu, Y.Z., Wu, L., Xu, T.W. A benzyltetramethylimidazolium-based membrane with exceptional alkaline stability in fuel cells: role of its structure in alkaline stability. **Journal Materials Chemistry**. Vol. 6, p. 527-534, 2018.

ANEXO

```
function dydt = eqdif2(t,y)
global  kL A1 A2  HCO2 PCO2ar k1 k2 VL k3 KOHini QL eff1 eff2 mode QL1 v D u g
r

Cast=HCO2*PCO2ar;
K=(27*v*D*u)/(2*g*r^4);

%Equação da entrada de CO2 em água e Hidroxido de potassio
dydt(1)=K*kL*A1*(Cast-y(1))/VL-kL*A2*(y(1))/VL-k1*y(1)+k2*y(2)+QL1*(-y(1));

%Equação da geração de H2CO3
dydt(2)=k1*y(1)-k2*y(2)-k3*y(2)*y(3)+QL1*(-y(2));

%Equação da geração de K2CO3
dydt(3)=-2*k3*y(2)*y(3)+QL1*(KOHini-y(3)) ;

dydt=dydt';

clc
clear all
global kL A1 A2 HCO2 PCO2ar k1 k2 VL k3 KOHini QL eff1 eff2 mode QL1 v D u g r

v=0.000001;%velocidade da entrada de co2 no sistema
D=0.0000000021;%difusividade da substancia na agua
u=0.01;%
g=9.98;%gravidade
r=0.000140;%raio da porosidade
kL=0.04;%cinetica no meio aquoso
A1=0.053;%area da sessão
A2=0.503;%area da sessão
HCO2=0.000034;
PCO2ar=0.00039;
k1= 0.04;%cinetica do co2 em agua
k2=18.;%cinetica da formacao de h2co3
VL= 50; %volume do filtro (mL)
k3=2050;%cinetica da reação com k2co3
KOHini=0.0001; %concentração inicial de KOH (mol/mL)
eff1=99;%Eficiencia máxima
eff2=95;%Eficiencia mínima
QL=0.08 ;  %vazão volumétrica (mL/s)
C0=[0 0 KOHini];  %condição incial das equações diferenciais
mode=2;
QL1=0;
sodac=0;

for kk=1:1000
kk
x_int= [0 1];
```

```
[tout,yout] = ode23tb('eqdif2',x_int,C0);

C0=[yout(end,1)  yout(end,2) yout(end,3)];

xxx(kk)=kk;

y1(kk)=yout(end,1);

y2(kk)=yout(end,2);

y3(kk)=yout(end,3);

controle da eficiência

cc=100-100*(yout(end,1)*kL*A2)/(kL*A1*(HCO2*PCO2ar-yout(end,1)));

if cc < eff2

Condições para o reabastecimento de KOH

   QL1=QL;

end

if cc > eff1

   QL1=0;

end
sodac=sodac+QL1*KOHini;
end
```