

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais PPGE3M

**DESNVOLVIMENTO DE UMIDIFICADOR E SEPARADOR DE CO₂
PARA CÉLULA A ACOMBUSTÍVEL DE MEMBRANA ALCALINA**

Tobias Eduardo Schmitzhaus

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre – RS

2013

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais PPGE3M

**DESNVOLVIMENTO DE UMIDIFICADOR E SEPARADOR DE CO₂
PARA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA ALCALINA**

Tobias Eduardo Schmitzhaus

Engenheiro Metalúrgico

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Pesquisa em Corrosão – LAPEC, da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, em parceria com LaCelC (Laboratório de Células de Combustível), da UFPR como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre – RS

2013

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de mestre em engenharia, área de concentração ciência e tecnologia de materiais e aprovada em sua forma final, pela orientadora e pela banca examinadora do curso de pós-graduação.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Célia de Fraga Malfatti

Co-Orientador: Prof. Dr. José Viriato Coelho Vargas

Banca examinadora:

Prof^a. Dr^a. Elise Meister Sommer - UFSC

Prof^a. Dr^a. Ester Schmidt Rieder- ULBRA

Prof. Dr. Roberto Moreira Schroeder - PUC

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

*“Estude,
pois uma caneta
é muito mais leve que uma pá”*
Autor desconhecido

AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas contribuíram direta ou indiretamente para que fosse possível a realização desse trabalho. Mesmo que eu não consiga agradecer nominalmente a cada uma delas, quero expressar os meus sinceros agradecimentos a todos.

Quero agradecer inicialmente a minha família e amigos, que souberam e puderam compreender minha ausência, por todo apoio nas horas tortuosas e não descreditaram em momento algum.

À minha grande amiga Dani que me apoiou nesta fase final da dissertação, me incentivando nos momentos em que eu mais precisei.

Ao meu outro grande amigo Coti, que mesmo estando longe, me auxiliou muito nos momentos de dúvidas e discussões.

À minha namorada Ana na época, que me apoiou imensamente em todo o decorrer do meu mestrado, me incentivando e me ajudando muito nos momentos críticos do trabalho.

À minha orientadora Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti, que acreditou ser possível desenvolver este trabalho, por seu incentivo e apoio na minha ida para Curitiba no desenvolvimento da parte prática deste trabalho.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. José Viriato Coelho Vargas, que me apoiou em tudo que precisei em Curitiba.

Aos meus colegas do LaCelC, Bruna, Elise e Evandra e Lauber por todo auxílio e companheirismo, em especial a Bruna, que me auxiliou muito na realização de ensaios e preparações da célula.

Aos colegas do LAPEC, Beto, Israel, Gabriela, Maria Rita, Elen, Gustavo, Matias, Alexander, Rafael e Igor por todo o auxílio e companheirismo.

À CAPES possibilitado pelo programa CAPES/PROCAD a partir do projeto PROCAD 2007/2 em intercambio com a UFPR no laboratório LaCelc.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Por último, mas não menos importante, à Universidade Federal do Rio Grande do Sul, ao programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais e ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão, que possibilitaram a execução deste projeto de mestrado, oferecendo educação e infra-estrutura de qualidade.

SUMÁRIO

| | |
|---------------------------------------------------------------------|----|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2. OBJETIVOS..... | 3 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 4 |
| 3.1. Histórico..... | 4 |
| 3.2. Princípio de funcionamento de uma célula a combustível..... | 7 |
| 3.3. Tipos de Células a Combustível..... | 9 |
| 3.4. Célula a combustível Alcalina (AFC)..... | 14 |
| 3.4.1. Célula a combustível alcalina de eletrólito circulante..... | 14 |
| 3.4.2. Célula a combustível alcalina de eletrólito estático..... | 16 |
| 3.5. Componentes da célula a combustível de membrana alcalina..... | 17 |
| 3.5.1. Canais de Difusão de Gases..... | 18 |
| 3.5.2. Eletrodos..... | 18 |
| 3.5.3. Eletrólito..... | 18 |
| 3.6. Desempenho de uma célula a combustível..... | 18 |
| 3.6.1. Envenenamento por Dióxido de Carbono (CO ₂)..... | 19 |
| 3.7. Umidade..... | 20 |
| 3.7.1. Umidade absoluta..... | 20 |
| 3.7.2. Umidade relativa..... | 21 |
| 3.7.3. Umidade em células combustível..... | 22 |
| 3.8. Filtro de CO ₂ | 23 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 25 |
| 4.1. Componentes da AMFC..... | 25 |
| 4.2. Montagem da Célula..... | 29 |
| 4.3. Obtenção das curvas de polarização..... | 31 |
| 4.4. Testes de CO ₂ | 31 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.5. Testes de umidade..... | 35 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 37 |
| 5.1. Testes de umidade..... | 37 |
| 5.1.1. Avaliação da umidade sem o umidificador..... | 37 |
| 5.1.2. Avaliação da umidade com a utilização do umidificador..... | 38 |
| 5.2. Testes de CO ₂ | 39 |
| 5.3. Testes de polarização..... | 40 |
| 5.3.1. Oxigênio sem umidificação/sem filtro CO ₂ | 41 |
| 5.3.2. Oxigênio com umidificação H ₂ O (sem filtro)..... | 42 |
| 5.3.3. Oxigênio com umidificação (filtro de solução alcalina KOH)..... | 44 |
| 5.3.4. Ar sem umidificação e sem filtro de CO ₂ | 47 |
| 5.3.5. Ar com umidificação de H ₂ O..... | 49 |
| 5.3.6. Ar com umidificação (filtro de solução alcalina KOH)..... | 51 |
| 5.3.7. Comparação ar umidificado com KOH , umidificado com H ₂ O e Ar seco | 53 |
| 5.3.8. Comparação entre O ₂ umidificado com H ₂ O, KOH e O ₂ sem umidificação..... | 55 |
| 5.3.9. Comparação entre O ₂ umidificado com H ₂ O e Ar umidificado com H ₂ O sem filtro de CO ₂ | 56 |
| 5.3.10. Comparação entre O ₂ umidificado (com filtro de solução alcalina KOH) e Ar umidificado (com filtro de solução alcalina KOH)..... | 58 |
| 6. CONCLUSÕES..... | 60 |
| 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 61 |
| 8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 62 |
| 9. ANEXOS..... | 64 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1: Valores atuais e estimativas para: população mundial; energia; demanda de eletricidade (a. milhões de barris de petróleo por dia). Fonte: adaptado de [2]. | 4 |
| Figura 2: Diagrama de operação da célula a combustível. Fonte: adaptado de [2] | 9 |
| Figura 3: Estrutura de uma célula combustível alcalina de eletrólito circulante. Fonte: adaptado de [26]. | 15 |
| Figura 4: Estrutura de uma célula combustível alcalina de eletrólito estático; adaptado de [26]. | 16 |
| Figura 5: Vista explodida da AMFC unitária mostrando seus componentes. Fonte: adaptado de [28] | 17 |
| Figura 6: Fluxograma da metodologia usada no desenvolvimento do trabalho. | 25 |
| Figura 7: Protótipo da AMFC na bancada de teste do LacCelc. | 26 |
| Figura 8: Vista explodida da AMFC, adaptado da figura 5. | 26 |
| Figura 9: Placa de entrada de gases da AMFC. | 28 |
| Figura 10: Régua de baixas resistências. | 28 |
| Figura 11: Sistema de umidificação. | 29 |
| Figura 12: Montagem da AMFC. | 30 |
| Figura 13: Célula combustível montada. | 30 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 14: Fluxograma da técnica gravimétrica de quantificação de CO ₂ utilizada nesta dissertação..... | 32 |
| Figura 15: Sistema montado para determinação de quantidade de CO ₂ do ar .. | 33 |
| Figura 16: Sistema para determinação de CO ₂ , etapa de filtração. | 34 |
| Figura 17: Fluxograma para avaliação da umidade do sistema e eficiência do umidificador..... | 35 |
| Figura 18: Dispositivo vedado para medição de umidade..... | 36 |
| Figura 19: Teste de umidade realizado sem a utilização do umidificador para averiguar a umidade do gás ar que sai do compressor..... | 38 |
| Figura 20: Teste de umidade realizado com a utilização do umidificador para averiguar a umidade do ar que sai do umidificador..... | 39 |
| Figura 21: Gráfico de polarização e potência para a configuração O ₂ sem umidificador/sem filtro CO ₂ ; A: O ₂ seco 0 min; B: O ₂ seco 6h; C: O ₂ seco 0 min e 6h..... | 41 |
| Figura 22: Gráfico de potência máxima versus tempo para o sistema oxigênio sem umidificador | 42 |
| Figura 23: Gráfico de polarização e potência para a configuração O ₂ com umidificador H ₂ O. A: O ₂ seco 0 min; B: O ₂ seco 6h; C: O ₂ seco 0 min e 6h.... | 43 |
| Figura 24: Gráfico de potência máxima versus tempo para o sistema oxigênio com umidificador H ₂ O..... | 44 |
| Figura 25: Gráfico de polarização e potência para a configuração O ₂ com umidificador KOH. A: O ₂ seco 0 min; B: O ₂ seco 6h; C: O ₂ seco 0 min e 6h. . | 46 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 26: Potência máxima do sistema oxigênio umidificado com KOH em função do tempo. | 47 |
| Figura 27: Gráfico de polarização e potência para a configuração ar sem umidificador/filtro CO ₂ . . A: O ₂ seco 0 min; B: O ₂ seco 6h; C: O ₂ seco 0 min e 6h. | 48 |
| Figura 28: Gráfico de potência máxima versus tempo para o sistema ar sem umidificador e sem filtro CO ₂ | 49 |
| Figura 29: Gráfico de polarização e potência para a configuração ar com umidificador H ₂ O. A: O ₂ seco 0 min; B: O ₂ seco 6h; C: O ₂ seco 0 min e 6h.... | 50 |
| Figura 30: Gráfico de potência máxima versus tempo para o sistema ar com umidificador H ₂ O..... | 51 |
| Figura 31: Gráfico de polarização e potência para a configuração ar com umidificador/filtro CO ₂ . A: O ₂ seco 0 min; B: O ₂ seco 6h; C: O ₂ seco 0 min e 6h. | 52 |
| Figura 32: Gráfico de potência média versus tempo para o sistema ar com umidificador/filtro CO ₂ | 53 |
| Figura 33: Comparação entre o sistema Ar umidificado com H ₂ O e Ar umidificado com KOH | 55 |
| Figura 34: Comparação entre o sistema O ₂ umidificado com H ₂ O e O ₂ não umidificado | 56 |
| Figura 35: Comparação entre o sistema O ₂ umidificado com H ₂ O sem filtro de CO ₂ e Ar umidificado com H ₂ O sem filtro de CO ₂ | 58 |
| Figura 36: Comparação entre o sistema O ₂ umidificado com KOH e Ar umidificado com KOH. | 59 |

Figura 37: Teste 1 do sistema O₂ sem umidificação(seco): A1: Teste em 0 minutos; B1: Teste em 30 minutos; C1: Teste em 60 minutos; D1: Teste em 1h 30 minutos; E1: Teste em 2h 00 minutos; F1: Teste em 2h 30 minutos; G1: Teste em 3h 00 minutos; H1: Teste em 3h 30 minutos; I1: Teste em 4h 00 minutos; J1: Teste em 4h 30 minutos; L1: Teste em 5h 00 minutos; M1: Teste em 5h 30 minutos; N1: Teste em 6h 00 minutos..... 65

Figura 38: Teste 2 do sistema O₂ sem umidificação(seco): A2: Teste em 0 minutos; B2: Teste em 30 minutos; C2: Teste em 60 minutos; D2: Teste em 1h 30 minutos; E2: Teste em 2h 00 minutos; F2: Teste em 2h 30 minutos; G2: Teste em 3h 00 minutos; H2: Teste em 3h 30 minutos; I2: Teste em 4h 00 minutos; J2: Teste em 4h 30 minutos; L2: Teste em 5h 00 minutos; M2: Teste em 5h 30 minutos; N2: Teste em 6h 00 minutos..... 67

Figura 39: Teste 3 do sistema O₂ sem umidificação(seco): A3: Teste em 0 minutos; B3: Teste em 30 minutos; C3: Teste em 60 minutos; D3: Teste em 1h 30 minutos; E3: Teste em 2h 00 minutos; F3: Teste em 2h 30 minutos; G3: Teste em 3h 00 minutos; H3: Teste em 3h 30 minutos; I3: Teste em 4h 00 minutos; J3: Teste em 4h 30 minutos; L3: Teste em 5h 00 minutos; M3: Teste em 5h 30 minutos; N3: Teste em 6h 00 minutos..... 69

Figura 40: Teste 1 do sistema O₂ com umidificação KOH: A1: Teste em 0 minutos; B1: Teste em 30 minutos; C1: Teste em 60 minutos; D1: Teste em 1h 30 minutos; E1: Teste em 2h 00 minutos; F1: Teste em 2h 30 minutos; G1: Teste em 3h 00 minutos; H1: Teste em 3h 30 minutos; I1: Teste em 4h 00 minutos; J1: Teste em 4h 30 minutos; L1: Teste em 5h 00 minutos; M1: Teste em 5h 30 minutos; N1: Teste em 6h 00 minutos..... 71

Figura 41: Teste 2 do sistema O₂ com umidificação de KOH: A2: Teste em 0 minutos; B2: Teste em 30 minutos; C2: Teste em 60 minutos; D2: Teste em 1h 30 minutos; E2: Teste em 2h 00 minutos; F2: Teste em 2h 30 minutos; G2: Teste em 3h 00 minutos; H2: Teste em 3h 30 minutos; I2: Teste em 4h 00 minutos; J2: Teste em 4h 30 minutos; L2: Teste em 5h 00 minutos; M2: Teste em 5h 30 minutos; N2: Teste em 6h 00 minutos..... 73

Figura 42: Teste 3 do sistema O₂ com umidificação de KOH: A3: Teste em 0 minutos; B3: Teste em 30 minutos; C3: Teste em 60 minutos; D3: Teste em 1h 30 minutos; E3: Teste em 2h 00 minutos; F3: Teste em 2h 30 minutos; G3: Teste em 3h 00 minutos; H3: Teste em 3h 30 minutos; I3: Teste em 4h 00 minutos; J3: Teste em 4h 30 minutos; L3: Teste em 5h 00 minutos; M3: Teste em 5h 30 minutos; N3: Teste em 6h 00 minutos..... 75

Figura 43: Teste 1 do sistema O₂ com umidificação H₂O: A1: Teste em 0 minutos; B1: Teste em 30 minutos; C1: Teste em 60 minutos; D1: Teste em 1h 30 minutos; E1: Teste em 2h 00 minutos; F1: Teste em 2h 30 minutos; G1: Teste em 3h 00 minutos; H1: Teste em 3h 30 minutos; I1: Teste em 4h 00 minutos; J1: Teste em 4h 30 minutos; L1: Teste em 5h 00 minutos; M1: Teste em 5h 30 minutos; N1: Teste em 6h 00 minutos..... 77

Figura 44: Teste 2 do sistema O₂ com umidificação de H₂O: A2: Teste em 0 minutos; B2: Teste em 30 minutos; C2: Teste em 60 minutos; D2: Teste em 1h 30 minutos; E2: Teste em 2h 00 minutos; F2: Teste em 2h 30 minutos; G2: Teste em 3h 00 minutos; H2: Teste em 3h 30 minutos; I2: Teste em 4h 00 minutos; J2: Teste em 4h 30 minutos; L2: Teste em 5h 00 minutos; M2: Teste em 5h 30 minutos; N2: Teste em 6h 00 minutos..... 79

Figura 45: Teste 3 do sistema O₂ com umidificação de H₂O: A3: Teste em 0 minutos; B3: Teste em 30 minutos; C3: Teste em 60 minutos; D3: Teste em 1h 30 minutos; E3: Teste em 2h 00 minutos; F3: Teste em 2h 30 minutos; G3: Teste em 3h 00 minutos; H3: Teste em 3h 30 minutos; I3: Teste em 4h 00 minutos; J3: Teste em 4h 30 minutos; L3: Teste em 5h 00 minutos; M3: Teste em 5h 30 minutos; N3: Teste em 6h 00 minutos..... 81

Figura 46: Teste 1 do sistema Ar sem umidificação(seco): A1: Teste em 0 minutos; B1: Teste em 30 minutos; C1: Teste em 60 minutos; D1: Teste em 1h 30 minutos; E1: Teste em 2h 00 minutos; F1: Teste em 2h 30 minutos; G1: Teste em 3h 00 minutos; H1: Teste em 3h 30 minutos; I1: Teste em 4h 00 minutos; J1: Teste em 4h 30 minutos; L1: Teste em 5h 00 minutos; M1: Teste em 5h 30 minutos; N1: Teste em 6h 00 minutos..... 83

Figura 47: Teste 2 do sistema Ar sem umidificação(seco): A2: Teste em 0 minutos; B2: Teste em 30 minutos; C2: Teste em 60 minutos; D2: Teste em 1h 30 minutos; E2: Teste em 2h 00 minutos; F2: Teste em 2h 30 minutos; G2: Teste em 3h 00 minutos; H2: Teste em 3h 30 minutos; I2: Teste em 4h 00 minutos; J2: Teste em 4h 30 minutos; L2: Teste em 5h 00 minutos; M2: Teste em 5h 30 minutos; N2: Teste em 6h 00 minutos..... 85

Figura 48: Teste 3 do sistema Ar sem umidificação(seco): A3: Teste em 0 minutos; B3: Teste em 30 minutos; C3: Teste em 60 minutos; D3: Teste em 1h 30 minutos; E3: Teste em 2h 00 minutos; F3: Teste em 2h 30 minutos; G3: Teste em 3h 00 minutos; H3: Teste em 3h 30 minutos; I3: Teste em 4h 00 minutos; J3: Teste em 4h 30 minutos; L3: Teste em 5h 00 minutos; M3: Teste em 5h 30 minutos; N3: Teste em 6h 00 minutos..... 87

Figura 49: Teste 1 do sistema Ar com umidificação de KOH: A1: Teste em 0 minutos; B1: Teste em 30 minutos; C1: Teste em 60 minutos; D1: Teste em 1h 30 minutos; E1: Teste em 2h 00 minutos; F1: Teste em 2h 30 minutos; G1: Teste em 3h 00 minutos; H1: Teste em 3h 30 minutos; I1: Teste em 4h 00 minutos; J1: Teste em 4h 30 minutos; L1: Teste em 5h 00 minutos; M1: Teste em 5h 30 minutos; N1: Teste em 6h 00 minutos..... 89

Figura 50: Teste 2 do sistema Ar com umidificação de KOH: A2: Teste em 0 minutos; B2: Teste em 30 minutos; C2: Teste em 60 minutos; D2: Teste em 1h 30 minutos; E2: Teste em 2h 00 minutos; F2: Teste em 2h 30 minutos; G2: Teste em 3h 00 minutos; H2: Teste em 3h 30 minutos; I2: Teste em 4h 00 minutos; J2: Teste em 4h 30 minutos; L2: Teste em 5h 00 minutos; M2: Teste em 5h 30 minutos; N2: Teste em 6h 00 minutos..... 91

Figura 51: Teste 3 do sistema Ar com umidificação de KOH: A3: Teste em 0 minutos; B3: Teste em 30 minutos; C3: Teste em 60 minutos; D3: Teste em 1h 30 minutos; E3: Teste em 2h 00 minutos; F3: Teste em 2h 30 minutos; G3: Teste em 3h 00 minutos; H3: Teste em 3h 30 minutos; I3: Teste em 4h 00 minutos; J3: Teste em 4h 30 minutos; L3: Teste em 5h 00 minutos; M3: Teste em 5h 30 minutos; N3: Teste em 6h 00 minutos..... 93

Figura 52: Teste 1 do sistema Ar com umidificação de H₂O: A1: Teste em 0 minutos; B1: Teste em 30 minutos; C1: Teste em 60 minutos; D1: Teste em 1h 30 minutos; E1: Teste em 2h 00 minutos; F1: Teste em 2h 30 minutos; G1: Teste em 3h 00 minutos; H1: Teste em 3h 30 minutos; I1: Teste em 4h 00 minutos; J1: Teste em 4h 30 minutos; L1: Teste em 5h 00 minutos; M1: Teste em 5h 30 minutos; N1: Teste em 6h 00 minutos..... 95

Figura 53: Teste 2 do sistema Ar com umidificação de H₂O: A2: Teste em 0 minutos; B2: Teste em 30 minutos; C2: Teste em 60 minutos; D2: Teste em 1h 30 minutos; E2: Teste em 2h 00 minutos; F2: Teste em 2h 30 minutos; G2: Teste em 3h 00 minutos; H2: Teste em 3h 30 minutos; I2: Teste em 4h 00 minutos; J2: Teste em 4h 30 minutos; L2: Teste em 5h 00 minutos; M2: Teste em 5h 30 minutos; N2: Teste em 6h 00 minutos..... 97

Figura 54: Teste 3 do sistema Ar com umidificação de H₂O: A3: Teste em 0 minutos; B3: Teste em 30 minutos; C3: Teste em 60 minutos; D3: Teste em 1h 30 minutos; E3: Teste em 2h 00 minutos; F3: Teste em 2h 30 minutos; G3: Teste em 3h 00 minutos; H3: Teste em 3h 30 minutos; I3: Teste em 4h 00 minutos; J3: Teste em 4h 30 minutos; L3: Teste em 5h 00 minutos; M3: Teste em 5h 30 minutos; N3: Teste em 6h 00 minutos..... 99

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1: Características dos diferentes tipos de células a combustível [16,21,22]..... | 11 |
| Tabela 2: Vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de células a combustível [23] | 12 |
| Tabela 3: Aplicações dos diferentes tipos de células a combustível [21]..... | 13 |
| Tabela 4: Tabela referente aos termos das equações acima. | 21 |
| Tabela 5: Efeito dos absorventes em relação as propriedades de absorção. Fonte: adaptado de [34] | 23 |
| Tabela 6: Parâmetros operacionais da célula combustível. | 31 |
| Tabela 7: Dados médios da quantificação de CO ₂ e eficiência do umidificador em várias concentrações. | 40 |

INDICE DE SIMBOLOS E ABREVIACOES

AMFC = *Alkaline Membrane Fuel Cell*

EUA = Estados Unidos da América

NASA = *National Aeronautics and Space Administrations*

MEA = *Membrane Electrode Assembly*

PEMFC = *Proton exchange membrane fuel cell*

PEFC = *polymer electrolyte fuel cell*

DFAFC = *Direct formic acid fuel cell*

AFC = *Alkaline fuel cell*

PCFC = *Proton ceramic fuel cell*

DBFC = *Direct borohydride fuel cell*

PAFC = *Phosphoric acid fuel cell*

MCFC = *Molten carbonate fuel cell*

SOFC = *Solid Oxide Fuel Cell*

DMFC = *Direct Methanol Fuel Cell*

PEM = *Proton Exchange Membrane*

RH = Umidade Relativa

UA = Umidade Absoluta

m_v = Massa de Vapor de água

m_a = Massa do Ar Seco

M_{vpv} = Massa Molar de Vapor de gua

M_{apa} = Massa Molar de Ar Seco

LaCelc = Laboratório de Células a combustível

LAPEC = Laboratório de Pesquisa em Corrosão

RESUMO

Células a combustível são considerados dispositivos para geração de energia limpa, já que usam hidrogênio como combustível, sendo o produto da reação, energia elétrica, água e calor. Além disso, algumas células de combustível operam a baixas temperaturas; tratando-se deste caso, um dos maiores desafios relacionado à transferência da tecnologia é o desenvolvimento das membranas. Nesse sentido, desenvolveu-se um sistema umidificador e separador de CO₂ para aplicação em um protótipo de célula a combustível de membrana alcalina baseada em celulose. Os dois principais problemas desse tipo de célula quando operam com ar são: i) o envenenamento da célula pelo CO₂ presente no ar, e ii) a desidratação da membrana celulósica que suporta a solução aquosa de KOH (eletrólito). O objetivo desse trabalho foi desenvolver um sistema para resolver esses dois problemas. Dessa forma, testou-se uma possível configuração de umidificador capaz de absorver o CO₂ do ar. O desempenho da célula a combustível alcalina foi avaliado a partir de curvas de polarização e curvas de potência. A separação do CO₂ mostrou-se necessária desde a primeira fase de operação da célula, a qual apresentou efeitos do envenenamento por CO₂ desde o início da operação. O efeito do umidificador também pode ser observado ao longo do tempo de funcionamento da célula, quando a membrana começou a sofrer desidratação dificultando a mobilidade dos íons OH⁻. De um modo geral, o sistema proposto no presente estudo mostrou-se promissor tendo sido observado um aumento no desempenho na ordem de 100%, comparativamente ao protótipo sem o umidificador e separador de CO₂.

ABSTRACT

Fuel cells are held as devices for clean energy generation, since they use hydrogen as fuel, generating electricity, water and heat. Furthermore, some fuel cells operate at low temperatures, where one of the greatest challenges is the development of membranes. In this context, this study has developed a humidifier system and CO₂ separator for use in a cellulose based prototype of an alkaline membrane fuel cell. The two main problems with this type of cell when operating in air are: i) the cell poisoning by the CO₂ present in the air, and ii) dehydration of the cellulosic membrane that supports the aqueous KOH solution (electrolyte). The objective of this study was to develop a system that solves these two problems. Thus, it was tested a possible configuration of humidifier which could be capable of absorbing the CO₂ present in the air. The performance of the alkaline fuel cell was evaluated from polarization curves and power curves. The CO₂ separation proved to be necessary from the beginning of the cell operation, which showed effects of CO₂ poisoning still in the early operating stages. The effect of the humidifier can also be observed over time during the cell operation, whereupon the membrane began to undergo dehydration hindering the mobility of the OH⁻ ions. Generally the system proposed in the present study has shown itself as promising, since it showed a performance increase of approximately 100% when compared to the prototype without CO₂ separator and humidifier.

1. INTRODUÇÃO

Devido ao grande crescimento na demanda de energia mundial e as fontes de petróleo estarem esgotando-se, é preciso pensar em uma solução para a crise energética causada por estes fatores. Uma solução interessante é a conscientização do uso da energia e desenvolvimento de fontes renováveis adequando as mesmas as necessidades específicas de cada usuário final. Uma alternativa atraente são as células a combustível [1].

Células a combustíveis são dispositivos que transformam energia química em energia elétrica, através de reações de oxi-redução produzidas a partir de um combustível e um oxidante, normalmente hidrogênio e oxigênio respectivamente. Algumas células a combustível operam em baixa temperatura, por essa razão se tornam interessantes para aplicações móveis, como fonte de energia para carros, unidades auxiliares de veículos em geral.

Por tal razão, um protótipo de célula a combustível de membrana alcalina (AMFC) à base de celulose foi desenvolvido em laboratório. Essa célula emprega um eletrólito estático (ou imobilizado) e a principal inovação é a eliminação dos inconvenientes usos de asbestos ou amônia, que são utilizados nas células alcalinas de eletrólito estático já existentes. Outra inovação é a tentativa de utilizar o ar como oxidante, já que o oxigênio puro tem um valor agregado maior (comparado ao ar comprimido) e contribui para o aumento do custo desse tipo de tecnologia para conversão de energia.

No entanto, esta célula proposta apresenta dois principais problemas quando alimentada por ar: i) o envenenamento da célula pelo CO_2 presente no ar, e ii) a desidratação da membrana celulósica que sustenta a solução aquosa de KOH cuja função é atuar como eletrólito. Esses dois problemas comprometem significativamente a vida útil da célula a combustível.

Para resolver esses dois problemas, foi proposto um modelo de umidificador e filtro de CO_2 , cujos dispositivos, tiveram seu desempenho analisados ao funcionar sozinhos ou em conjunto. Para caracterização do umidificador usou-se um sensor de umidade avaliando qual era a capacidade real de umidificação no mesmo. Para

caracterizar o filtro de CO₂ foi usada uma técnica gravimétrica que avaliou a eficiência do umidificador em várias concentrações de KOH.

Após todas essas caracterizações, os melhores resultados obtidos foram testados experimentalmente no protótipo da célula unitária; suas curvas de polarização e potência foram utilizadas para definir a extensão de tempo de funcionamento útil da célula.

2. OBJETIVOS

Este trabalho de pesquisa teve como objetivo principal tornar o protótipo da AMFC operacional usando ar como oxidante, desenvolvendo-se para isso um umidificador e filtro de CO₂ que suprisse quantidade de água necessária à célula, evitando assim a desidratação da membrana e impedindo o envenenamento por CO₂, contribuindo para o aumento da vida útil da célula a combustível. Para isso foram propostos objetivos específicos, os quais guiaram o processo de desenvolvimento do trabalho de pesquisa. São eles:

- Usar uma substância que fosse capaz de absorver CO₂ em fase aquosa;
- Desenvolver um umidificador e caracterizá-lo para encontrar sua melhor faixa de operação;
- Avaliar a influência do uso de ar como oxidante comparativamente ao oxigênio puro;
- Avaliar a influência do filtro de CO₂ e/ou umidificador em relação ao desempenho da célula.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Histórico

É um fato que oito países detêm 81% de todas as reservas de petróleo bruto do mundo, seis países possuem 70% de todas as reservas de gás natural e oito países 89% de todas as reservas de carvão. A situação do aquecimento global é agravada pelo fato de que geração de energia é cada vez maior em todo o mundo, principalmente no que diz respeito ao uso de combustíveis fósseis. Além disso, a população mundial continua a aumentar na proporção de 1,2 - 2% ao ano, de modo que até meados do século 21 a população mundial terá duplicado, assim, no ano 2050, deve chegar a 12 bilhões. O desenvolvimento econômico certamente continuará a crescer como uma consequência, a demanda global por serviços de energia deverá aumentar em até uma ordem de magnitude, em 2050, enquanto para a demanda de energia primária é esperado um aumento de 1,5 - 3 vezes, como mostrado na Figura 1 [2].

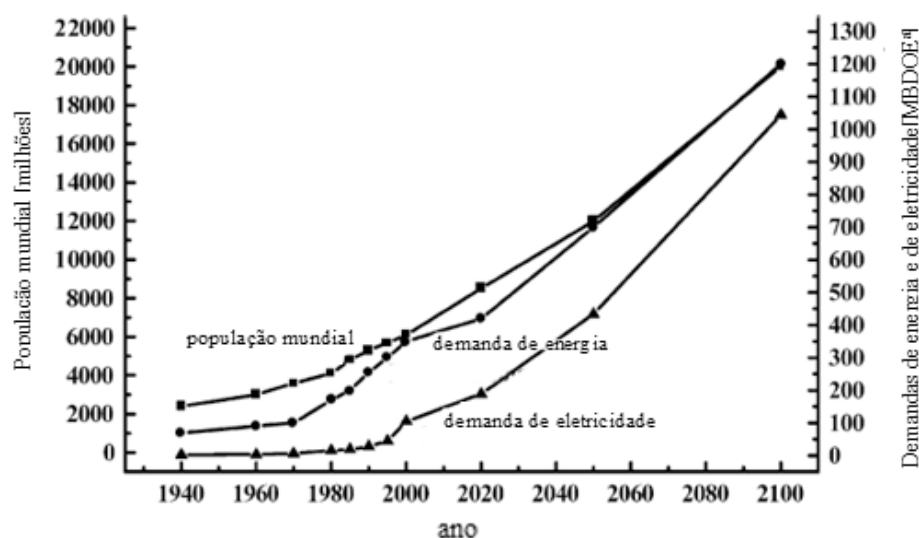


Figura 1: Valores atuais e estimativas para: população mundial; energia; demanda de eletricidade (a. milhões de barris de petróleo por dia). Fonte: adaptado de [2].

De acordo com a *US Environmental Protection Agency*, os veículos a motor nos EUA são responsáveis por 78% das emissões de CO₂. Em todo o mundo, mais de um bilhão de pessoas vivendo em áreas urbanas sofrem de grave poluição do ar e, segundo o *World Bank*, mais de 700000 mortes estão de alguma forma ligadas à poluição[3].

Além disso, cada litro de gasolina produzido e usado em um motor de combustão interna libera cerca de 12 kg de CO₂, um gás com efeito estufa que contribui

para o aquecimento global. Estimativas sugerem que os países em desenvolvimento são a fonte mais rápida de crescimento das emissões de CO₂, note-se que 17 países em desenvolvimento atingirão o nível de emissão de 3,6 bilhões de toneladas em 2025 comparado a 0,9 bilhões de toneladas em 1985. Estas observações demonstram que as preocupações ambientais relacionadas com a energia, já bastante difundidas hoje, aumentarão sensivelmente nos próximos anos. Desta forma, a energia é um dos principais fatores a serem considerados nas discussões ambientalistas, visto a íntima conexão entre a energia, o meio ambiente e o desenvolvimento sustentável [2]. Em resposta à necessidade crítica para uma tecnologia mais limpa de energia, as soluções têm evoluído, incluindo conservação de energia através da melhoria da eficiência da matriz energética mundial, uma redução no uso de combustíveis fósseis e aumento da oferta de fontes renováveis de energias (hidrelétrica [4], solar [5], eólica [4], biomassa [6], geotérmica [7], hidrogênio [8]). No âmbito das fontes renováveis de energia, uma alternativa bastante interessante pode ser encontrada no desenvolvimento e popularização das células a combustível [5].

A célula a combustível é um dispositivo de conversão de energia que gera eletricidade e calor combinando, eletroquimicamente um combustível gasoso (hidrogênio) e um gás oxidante (oxigênio ou ar). Durante este processo, água é obtida como produto da reação. A célula a combustível não funciona com sistema de recarga, ao contrário de uma bateria, ela produz energia enquanto o combustível é fornecido. A principal característica de uma célula a combustível é a sua capacidade de converter produtos químicos diretamente em energia elétrica com eficiência de conversão muito maior do que qualquer sistema convencional termo-mecânico, extraíndo assim, mais eletricidade a partir da mesma quantidade de combustível [2].

Os princípios fundamentais do desenvolvimento das células a combustível nos remetem ao trabalho do físico italiano Alessandro Volta (1745-1827), que em 1800 foi o primeiro a embasar cientificamente as observações sobre eletricidade, com a teoria e a construção da pilha de Volta, que foram muito importantes para o desenvolvimento da ciência da eletricidade [9]. Um fenômeno até então desconhecido, a corrente elétrica contínua, pode ser concretizada. Durante as décadas após o surgimento da pilha de Volta, as leis fundamentais da eletrodinâmica e do eletromagnetismo foram formuladas, com base em experimentos realizados com corrente elétrica fornecida por estas novas

baterias. O aparecimento de fontes de energia eletroquímica proporcionou um impulso para a investigação sobre a aplicação prática da corrente elétrica.

Sir William Grove (1811 – 1896) teria sido o inventor da célula a combustível. Em 1838, Grove publicou um trabalho na *Philosophical Magazine* descrevendo uma célula a combustível de hidrogênio-oxigênio em ácido sulfúrico diluído. A célula consistia em duas tiras de platina encapsuladas em tubos fechados contendo hidrogênio e oxigênio, respectivamente formados pela eletrólise do eletrólito. Posteriormente executava a eletrólise inversa da água, gerando energia a partir dos gases encapsulados [10].

Em seguida, desenvolvimentos em larga escala de energia térmica baseada em usinas de energia elétrica teve início em muitos países. Nestas plantas, a energia da queima de combustíveis naturais (principalmente carvão) foi utilizada para impulsionar motores de geração de potência. Assim, nessas usinas, a energia química do combustível natural é convertida em energia elétrica em três etapas: primeiro a energia térmica por combustão em um forno, então a energia mecânica e, finalmente, energia elétrica [9].

O conceito de células a combustível é atribuído ao físico-químico alemão Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932, Prêmio Nobel 1909) em 1894. A ideia principal era contornar a limitação dos motores térmicos, eliminando a fase intermediária de combustão e usar uma única etapa de conversão de energia química do combustível em energia elétrica. Ele propôs a construção de dispositivos para a oxidação direta de combustíveis naturais, o oxigênio do ar, utilizando o mecanismo eletroquímico que ocorre nas pilhas comuns. Ao dispositivo que executaria esta conversão direta nomeou-se célula a combustível [11].

Em virtude do programa espacial Apollo, em 1960, a NASA gastou dezenas de milhões de dólares em pesquisas que utilizaram células a combustível de hidrogênio na geração de energia na viagem da Apollo para a lua [12]. A célula escolhida pela NASA nessa missão foi a AFC de eletrólito estático, devido a atributos como ótimo desempenho e resposta rápida, quando comparada com outros tipos de célula a combustível [13]. A célula a combustível usada no programa espacial Apollo tinha 57 cm de diâmetro, 112 cm de altura e pesava cerca de 110 Kg, produzindo uma potência de pico de 1,42 kW a 27 V e operava numa potência média de 0,6 kW. Esta célula era

alimentada com H₂ e O₂ puro e um eletrólito concentrado (85% de KOH) numa pressão moderada (em torno de 4 atmosferas). Com esse eletrólito concentrado, o desempenho da célula não foi tão bom quanto à de um eletrólito com concentração otimizada, conseqüentemente a temperatura de operação foi acrescida para 260°C [14].

Em meados dos anos 1980, as agências governamentais no EUA, Canadá e Japão começavam a aumentar significativamente seus financiamentos para pesquisas em células a combustível. A partir de 1990, a Ballard, líder em células a combustível, testou uma série de protótipos em ônibus [15].

Nos dias de hoje o desenvolvimento de células a combustível vem sendo impulsionado, principalmente, pelos motivos ambientais supracitados. Ao longo das últimas décadas um crescente avanço nas pesquisas possibilitou uma melhora considerável no que diz respeito às características das células, em especial à sua estabilidade e eficiência. Atualmente podem-se classificar as células a combustível em dois grandes grupos, que diferem entre si por características operacionais básicas, são eles: as de baixa temperatura e as de alta temperatura.

3.2. Princípio de funcionamento de uma célula a combustível

A célula a combustível é um dispositivo eletroquímico que converte a energia química diretamente em eletricidade, tendo como sub-produtos água e calor.[16] As células a combustível combinam as melhores características dos motores convencionais e das baterias. Como os motores a combustão, elas utilizam algum tipo de combustível como sua fonte de energia, ou seja, sem limitações dos processos térmicos. Estas características garantem alta eficiência e baixo impacto ambiental [17,18]

A célula a combustível consiste principalmente de dois eletrodos, o anodo e o catodo, separados por um eletrólito e conectados eletricamente a um circuito externo [19]. Estes três componentes formam o conjunto membrana-eletrodo, *membrane-electrode assembly*, (MEA), ou simplesmente uma célula a combustível unitária [17].

Os eletrodos são alimentados pelo combustível e pelo oxidante (gases hidrogênio e oxigênio, respectivamente). Estes apresentam as seguintes propriedades: devem ser condutores eletrônicos, porosos para permitir a permeação dos gases até a interface com o eletrólito, apresentar propriedades catalíticas para acelerar as reações eletroquímicas e, ser impermeáveis ao eletrólito, quando este for líquido, para que o

eletrólito não invada o eletrodo e impeça o acesso dos gases à zona de reação [19]. O anodo é utilizado como polo negativo e é alimentado pelo combustível, enquanto que o catodo é utilizado como polo positivo e é alimentado pelo oxidante. A natureza do eletrólito, líquido ou sólido, determina a temperatura de operação da célula a combustível. Este componente é utilizado para evitar o contato dos eletrodos, pela sua elevada densidade, e para permitir o fluxo de íons de um eletrodo para o outro, podendo ser um condutor de íons negativos ou um condutor de íons positivos [2].

No caso de uma célula a combustível com eletrólito condutor de íons oxigênio (O^{2-}), o gás oxigênio é reduzido no catodo, como mostrado na Equação 1. Através do anodo, o H_2 entra na célula e é oxidado a H^+ , como mostrado na Equação 2. Os íons O^{2-} deslocam-se pelo eletrólito até a interface eletrólito/anodo onde reagem como H^+ , formando H_2O , um dos produtos da reação da célula, como mostrado na Equação 3. Os elétrons gerados pela oxidação do combustível são conduzidos do anodo para o catodo através do circuito externo, gerando corrente elétrica [19,20].



Em células a combustível com eletrólito condutor de prótons, a água se forma no catodo, uma vez que o gás hidrogênio é oxidado no anodo, os prótons entram no eletrólito e são transportados para o catodo onde se combinam com O^{2-} [19].

A estrutura básica de todas as células a combustível é similar, conforme mostrada na Figura 2.

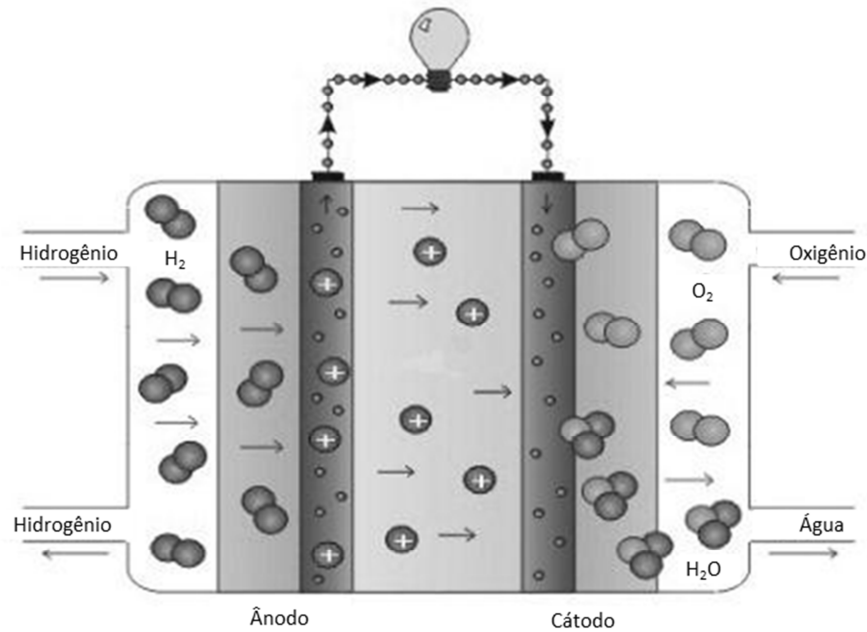


Figura 2: Diagrama de operação da célula a combustível. Fonte: adaptado de [2]

Na prática, as células a combustível podem ser combinadas para formar uma pilha de células a combustível. As células são conectadas em série para obter a tensão de saída desejada. Um interconector conecta o anodo de uma célula com o catodo de uma célula adjacente. Uma pilha de células a combustível pode ser configurada em série, paralelo ou unitária, dependendo do tipo de aplicação. O número de células conectadas determina a tensão total [2].

3.3. Tipos de Células a Combustível

As células a combustível são classificadas de acordo com a escolha do eletrólito e do combustível. Atualmente, dez principais tipos de células a combustível estão em desenvolvimento [17,18].

- (1) *Proton exchange membrane fuel cell* ou *polymer electrolyte fuel cell* (*PEMFC* ou *PEFC*) – Célula combustível de membrana de troca de prótons ou Célula combustível de eletrólito polimérico
- (2) *Direct formic acid fuel cell* (*DFAFC*) – Célula Combustível de ácido fórmico direto
- (3) *Direct ethanol fuel cell* (*DEFC*) – Célula combustível de etanol direto
- (4) *Alkaline fuel cell* (*AFC*) – Célula combustível alcalina

- (5) *Proton ceramic fuel cell (PCFC)* – Célula combustível de próton cerâmico
- (6) *Direct borohydride fuel cell (DBFC)* – Célula combustível de boro hidreto direto
- (7) *Phosphoric acid fuel cell (PAFC)* – Célula combustível de ácido fosfórico
- (8) *Molten carbonate fuel cell (MCFC)* – Célula combustível de carbonato fundido
- (9) *Solid oxide fuel cell (SOFC)* – Célula combustível de óxido sólido
- (10) *Direct methanol fuel cell (DMFC)* – Célula combustível de metanol direto

As células a combustível ainda podem ser classificadas conforme sua temperatura de operação. A baixa temperatura de operação está na faixa de 50-250 °C para PEMFC, AFC e PAFC, e alta temperatura de operação está na faixa de 600-1000 °C para MCFC e SOFC [18].

Na Tabela 1 são resumidas as principais características dos tipos de células a combustível comumente empregadas. Na Tabela 2 estão apresentadas as principais vantagens e desvantagens para alguns tipos de células a combustível.

Tabela 1: Características dos diferentes tipos de células a combustível [16,21,22].

| | PEMFC | AFC | PAFC | MCFC | SOFC |
|--------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------|-----------------|-------------------------------------|---------------------------------------------|
| Eletrólito | Membrana polimérica hidratada | Hidróxido de potássio | Ácido fosfórico | Carbonato fundido | Perovskitas Cerâmicas |
| Eletrodos | Carbono | Metais de transição | Carbono | Níquel e óxido de níquel | Perovskita e perovskita/metal <i>cermet</i> |
| Catalisador | Platina | Platina | Grafite | Material do eletrodo | Material do eletrodo |
| Interconector | Carbono ou metal | Metal | Grafite | Aço inoxidável ou níquel | Níquel, cerâmica ou aço |
| Íon transportado no eletrólito | H ⁺ | OH ⁻ | H ⁺ | CO ₃ ²⁻ | O ²⁻ |
| Temperatura de operação | 40-80°C | 65-220°C | 160-205°C | 650 -700°C | 600-1000°C |
| Combustível | H ₂ puro | H ₂ puro | H ₂ | CH ₄ ,H ₂ ,CO | CH ₄ ,H ₂ ,CO |
| Oxidante | Ar (sem CO) | Ar + H ₂ O (sem CO ₂) | Ar (sem CO) | Ar+CO ₂ | Ar |
| Eficiência | 35-45% | 55-60% | 35-45% | 45-55% | 50-60% |

Tabela 2: Vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de células a combustível [23]

| | Vantagens | Desvantagens |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| PEMFC | <ul style="list-style-type: none"> - Eletrólito Sólido e temperatura de operação baixa: montagem e manuseio menos complexos. - Eletrólito não corrosivo. - São tolerantes a CO₂. - Alta tensão, corrente e densidade de potência | <ul style="list-style-type: none"> - São sensíveis a impurezas do hidrogênio - Não são tolerantes a mais que 50 ppm de CO e tem baixa tolerância a partículas de enxofre - Precisam de unidades de umidificação dos gases reagentes, restringindo a temperatura de operação - O custo da utilização de catalisador nobre (platina) e membrana (polímero). |
| AFC | <ul style="list-style-type: none"> - Baixa temperatura de operação - Rápido acionamento. - Alta eficiência - Sem problemas de corrosão | <ul style="list-style-type: none"> - Intolerante a CO₂ e CO: oxigênio puro e combustível H₂ puro - Eletrólito líquido: problemas com manuseio |
| PAFC | <ul style="list-style-type: none"> - Tolerantes até 30% CO₂ - cogeração de calor | <ul style="list-style-type: none"> - Eletrólito líquido: problemas com corrosão e manuseio |
| MCFC | <ul style="list-style-type: none"> - Reforma interna do combustível - cogeração de energia a | <ul style="list-style-type: none"> - Eletrólito líquido - Intolerante a enxofre - Alta temperatura de |

| | | |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | partir do calor gerado - Alta eficiência - Não precisa de catalisador nobre | operação |
| SOFC | - Reforma interna do combustível - cogeração de energia a partir do calor gerado - Alta eficiência - Densidade de corrente mais alta que a célula a combustível MCFC - Eletrólito sólido: fácil manuseio - Não precisa de catalisador nobre | - Degradação dos materiais envolvidos devido a alta temperatura - Expansão térmica - Alta temperatura de operação |

Na Tabela 3 são apresentadas as aplicações dos diferentes tipos de células a combustível.

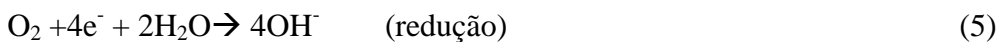
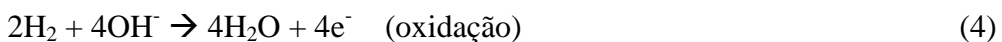
Tabela 3: Aplicações dos diferentes tipos de células a combustível [21].

| | PEMFC | AFC | PAFC | MCFC | SOFC |
|------------|----------------------|----------------------|------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Aplicações | Veículos automotores | Espaçonaves | Unidades estacionárias | Unidades estacionárias | Unidades estacionárias |
| | Espaçonaves | Aplicações militares | Cogeração de energia | Cogeração eletricidade/calor | Cogeração eletricidade/calor |
| | Mobilidade | | | | |

3.4. Célula a combustível Alcalina (AFC)

O uso da célula a combustível alcalina tradicional é um sistema anterior às células empregadas em missões espaciais da NASA. Tradicionalmente conhecida como célula de Bacon (em virtude de seu inventor). A célula opera em baixa temperatura, em torno de 100 °C e tem capacidade de alcançar 60-70% de eficiência. Utiliza uma solução aquosa de hidróxido de potássio (KOH) como eletrólito. Esse tipo de célula a combustível, como uma de suas principais vantagens, tem rápida velocidade de arranque, uma de suas maiores vantagens. A principal desvantagem é de ser muito sensível a CO₂ [24], precisando de um sistema externo para remover o CO₂ do ar. O uso de um eletrólito líquido é também uma desvantagem, pois reduz o tempo de vida da célula e dificulta o manuseio de montagem e transporte.

As reações de oxi-redução dessa célula são as seguintes:



As células a combustível alcalinas estão divididas em duas grandes categorias, no que diz respeito à mobilidade do eletrólito: as de eletrólito circulante e as de eletrólito estático [25].

3.4.1. Célula a combustível alcalina de eletrólito circulante

A estrutura básica da célula a combustível alcalina de eletrólito circulante é mostrada na Figura 3. A solução de KOH é bombeada através da célula a combustível. No anodo, acontece o suprimento de hidrogênio e no catodo ar ou gás oxigênio é suprido.

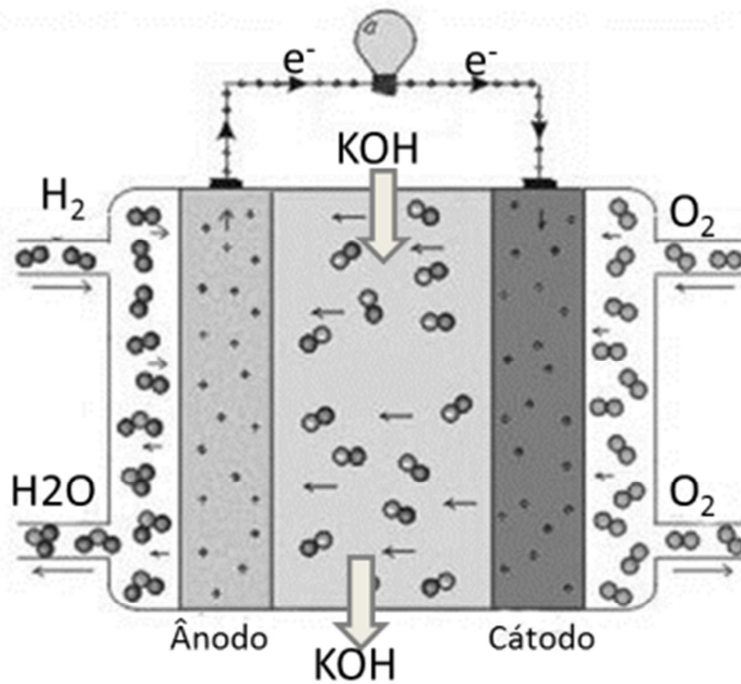


Figura 3: Estrutura de uma célula combustível alcalina de eletrólito circulante. Fonte: adaptado de [26].

A maior parte das células a combustível alcalina são desse tipo. A principal vantagem do uso de eletrólito livre é que permite sua remoção e colocação de tempos em tempos. Isso se torna necessário porque as reações que se desejam são as equações (4) e (5) dióxido de carbono do ar irá reagir com o hidróxido de potássio do eletrólito:



O hidróxido de potássio é gradualmente transformado em carbonato de potássio. Este é um dos grandes problemas desse tipo de célula, não só de eletrólito circulante, mas como de eletrólito estático[25].

Outras desvantagens do eletrólito circulante são relacionados a todos os equipamentos extras que são requeridos. Uma bomba é necessária, para bombear um fluido (corrosivo), além da tubulação extra significar uma maior possibilidade de vazamentos.

As vantagens da célula combustível alcalina de eletrólito livre são:

- A circulação do eletrólito pode atuar como sistema refrigerador para a célula combustível.
- O eletrólito é continuamente agitado e misturado.

- É possível substituir o eletrólito por uma solução nova, se esta tornar-se demasiada diluída por reação com o dióxido de carbono.

3.4.2. Célula a combustível alcalina de eletrólito estático

Uma alternativa para o uso de eletrólito livre é a célula ter o seu eletrólito suportado em uma matriz entre os eletrodos. Esta célula atualmente é chamada de **Célula a combustível de membrana alcalina**, que é o tipo de célula a combustível a ser estudada nessa dissertação de mestrado. A solução de KOH é suportada em uma matriz, normalmente asbestos (agente cancerígeno) [25], ou membranas baseadas em amônia (alta toxicidade), onde ambas trazem riscos a saúde e restrições operacionais. Por isso, recentemente uma membrana alcalina baseada em celulose foi proposta [27].

O sistema demonstrado na Figura 4 usa oxigênio puro no catodo, e isso é o mais comumente utilizado para um eletrólito suportado por uma matriz, uma vez que é muito difícil renovar a solução carbonada. No entanto, esse sistema tem a grande vantagem de a solução de KOH não precisar ser bombeada durante a operação da célula [25].

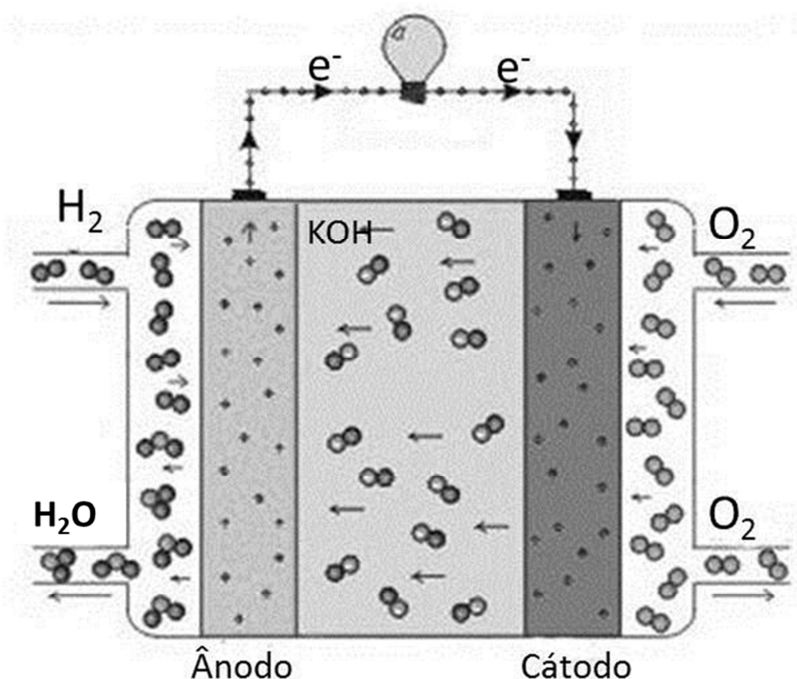


Figura 4: Estrutura de uma célula combustível alcalina de eletrólito estático; adaptado de [26].

A proposta dessa dissertação foi tornar viável a utilização de um eletrólito suportado em matriz, contornando e superando as restrições existentes ao uso de ar no catodo. Para isso foram combinadas, a utilização de um umidificador, para evitar que a

água que estava suportada na matriz evaporasse, e a utilização de um filtro de CO₂ que evitou que o mesmo, presente no ar, entrasse em contato com o eletrólito e o envenenasse.

3.5. Componentes da célula a combustível de membrana alcalina

Como dito acima, este tipo de célula é uma particularidade da célula combustível alcalina que usa KOH no seu eletrólito estático. Os componentes de uma célula combustível de membrana alcalina são principalmente: canais de distribuição de gases, eletrodos, eletrólito ou membrana. Outros acessórios também podem ser usados para controlar ou monitorar o desempenho da célula, como sensores de pressão, umidade [28].

Neste trabalho ainda existem mais dois componentes auxiliares para o sistema, que são a implantação de um umidificador, com a função de não deixar que a membrana desidrate e perca sua função de transporte de íons; e um filtro de CO₂, para retirar o CO₂ contido no ar, evitando assim o envenenamento da célula.

As partes da célula combustível são ilustradas esquematicamente conforme a Figura 5, através de sua vista em perspectiva, facilitando o entendimento de sua configuração.

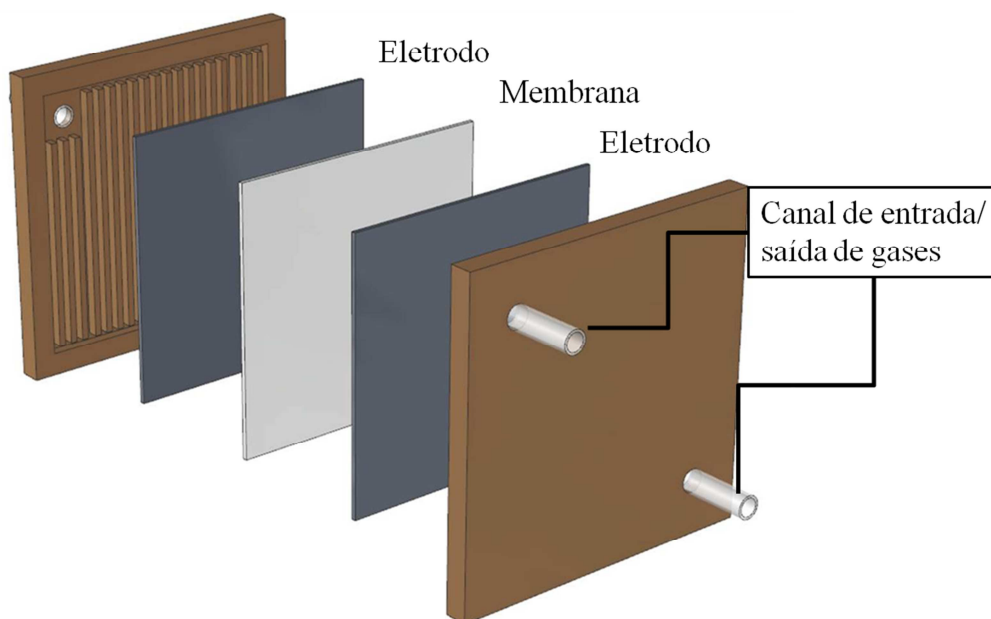


Figura 5: Vista explodida da AMFC unitária mostrando seus componentes. Fonte: adaptado de [28]

3.5.1. Canais de Difusão de Gases

Os canais de difusão de gases consistem em duas placas de liga latão com um revestimento de níquel, com dimensões para a reação de 12 por 12 cm. Nestas placas, estão dispostas as entradas e saídas dos gases e os canais de alimentação, que podem ter diferentes configurações (paralelas ou serpentina) previamente projetadas para garantir o melhor contato do gás (tanto o combustível quanto o oxidante) com o eletrodo.

3.5.2. Eletrodos

Os eletrodos são os principais responsáveis pelo desempenho de uma célula a combustível. Estes tem a função de facilitar a difusão dos gases até as partículas catalisadoras, permitir um equilíbrio entre os gases reagentes e o eletrólito, e através de sua região catalítica, que deve ter grande área superficial, promover a catálise das espécies assim favorecendo a ocorrência da reação eletroquímica em taxas aceitáveis [26,27].

Normalmente estes eletrodos são compostos de platina com alta área superficial para maximizar a catálise dos gases envolvidos na reação. São características de um bom eletrodo: boa condutividade elétrica, resistência à corrosão, resistência mecânica e baixo custo [25].

3.5.3. Eletrólito

O eletrólito é o responsável por transportar os íons a fim de completar a reação eletroquímica. Este componente tem função adicional de agir como barreira aos gases, evitando que haja combustão direta. No caso de células a combustível alcalina, o eletrólito mais comum é o hidróxido de potássio (KOH). A principal característica que este eletrólito deve ter é alta condutividade iônica, para que perdas ôhmicas sejam evitadas. A condutividade iônica pode sofrer alterações significativas com a temperatura e a concentração do eletrólito.

3.6. Desempenho de uma célula a combustível

O desempenho da célula depende das reações eletroquímicas que acontecem com os reagentes. Além disso, vários outros fatores influenciam o desempenho de uma célula a combustível como, pressão, temperatura, vazão de gás, impurezas, densidade de corrente. No entanto, este trabalho focará nas três principais perdas por sobrepotencial

que todas as células combustível têm; que são perdas por polarização por ativação, polarização por queda ôhmica e polarização por transporte de massa.

Polarização por ativação: As perdas por ativação estão presentes quando a taxa da reação eletroquímica na superfície do eletrodo é controlada pela inércia que o eletrodo apresenta. Em outras palavras, a polarização por ativação é diretamente relacionada com o sobrepotencial que precisa ser vencido para compensar a energia de ativação, da etapa de transferência de elétrons entre o eletrodo e a espécie reagente [29].

Polarização por queda ôhmica: Perdas ôhmicas acontecem em função da resistência que o fluxo de íons tem no eletrólito e a resistência que o fluxo de elétrons tem em todo seu percurso. As perdas são aditivas e influenciadas pela geometria da célula (área e espessura). A perda ôhmica dominante, através do eletrólito, é reduzida pela diminuição da separação entre o eletrodo e o eletrólito.

Polarização por concentração: Assim que os reagentes vão sendo consumidos no eletrodo pela reação eletroquímica, existe uma perda de potencial devido à incapacidade do reagente adjacente ao eletrodo manter a sua concentração, assim um gradiente de concentração é formado. Muitos processos podem contribuir para a polarização por concentração ou transporte de massa, são eles: baixa taxa de difusão do gás nos poros do eletrodo, solução/dissolução dos reagentes/produtos no eletrólito. Nas densidades de corrente práticas, o transporte lento dos reagentes/produtos para a reação eletroquímica é o maior contribuinte para a polarização por concentração.

3.6.1. Envenenamento por Dióxido de Carbono (CO₂)

Ao se trabalhar com célula a combustível alcalina de eletrólito estático, é necessário avaliar possíveis causas de envenenamentos da célula. Nesse sentido, quando esse esta célula é operada com ar, o CO₂ contido no ar provoca um efeito de envenenamento através da reação descrita abaixo:



Isso acarreta na redução do número de íons hidroxila disponíveis e, portanto, diminui a condutividade iônica do eletrólito. O sal K₂CO₃ precipitado também pode causar o entupimento dos poros dos eletrodos. Esse efeito é observado principalmente

na célula de eletrólito estático, pois neste tipo não é possível repor o mesmo por um novo eletrólito, sem contaminação[26].

Células a combustível alcalina tipicamente operam com oxigênio puro, ou então ar purificado, o que torna necessário desenvolver mecanismos para retirar o dióxido de carbono de maneira eficiente. Os custos de geração e armazenagem do oxigênio contribuem para o aumento do preço desse tipo de tecnologia, não atraindo grandes interesses industriais. No entanto, neste trabalho foi desenvolvido um filtro de CO₂ que tem como objetivo tornar a célula a combustível operacional com ar comprimido.

3.7. Umidade

A umidade de uma mistura de vapor d'água e ar são definidos como sendo a quantidade em quilogramas de vapor de água contida em um quilograma de ar seco na qual o mesmo será tratado como um componente puro, pois se trata de uma mistura total e cada componente da mistura comporta-se como gás ideal [30].

3.7.1. Umidade absoluta

O ar úmido pode ser descrito de várias maneiras. A mistura pode ser descrita em termos de moles de ar seco e vapor de água presente, ou em termos das frações molares dos respectivos. Alternativamente, a massa de ar seco e vapor de água, ou suas respectivas frações molares podem ser especificadas. A composição também pode ser entendida como a umidade absoluta UA, definida como a taxa de massa de vapor de água por massa de ar seco [30].

$$UA = \frac{m_v}{m_a} \quad (9)$$

A taxa de umidade também é definida como a umidade específica.

A umidade absoluta pode ser expressa em termos das pressões parciais e pesos moleculares conforme a equação (10) mostra:

$$UA = \frac{m_v}{m_a} = \frac{M_v p_v \nabla / RT}{M_a p_a \nabla / RT} = \frac{M_v p_v}{M_a p_a} \quad (10)$$

Introduzindo $p_a = p - p_v$ e notando que a relação entre o peso molecular da água e do ar seco é aproximadamente 0,622 essa expressão pode ser escrita como[31]:

$$UA = 0,622 \frac{p_v}{p-p_v} \quad (11)$$

Tabela 4: Tabela referente aos termos das equações acima.

| Símbolo | Significado |
|-----------|------------------------------|
| UA | Umidade absoluta |
| m_v | Massa de vapor de água |
| m_a | Massa do ar seco |
| M_{vpv} | Massa molar de vapor de água |
| M_{apa} | Massa molar de ar seco |
| p_v | Pressão de vapor da água |
| p_a | Pressão do ar |
| p | Pressão atmosférica |
| M_v | Massa molar da água |
| M_a | Massa molar do ar |
| ∇ | Volume molar |

3.7.2. Umidade relativa

Considera-se o ar atmosférico como uma mistura de ar seco e vapor d'água e a pressão atmosférica é a soma da pressão de ar seco e da pressão do vapor d'água, denominada pressão de vapor (p_v). O ar pode comportar apenas certa quantidade de umidade, e a razão entre a quantidade máxima que o ar pode suportar naquela temperatura é denominada de umidade relativa ϕ .

A umidade relativa varia de 0 %, para ar seco, a 100 % para ar saturado. A pressão parcial de vapor de água do ar saturado a uma determinada temperatura é igual à pressão de saturação de água naquela temperatura.

A quantidade de umidade no ar é especificada pela temperatura e pela umidade relativa do ar. A pressão de vapor relaciona-se com a umidade relativa, onde p_{sat} é a pressão de saturação da água numa determinada temperatura, como mostra a equação (12) [32].

$$p_v = RH p_{sat} \quad (12)$$

Onde RH é *relative humidity* (Umidade relativa).

3.7.3. Umidade em células combustível

Tradicionalmente a célula combustível que tem necessidade de operar com umidificador é do tipo *PEM* (*polymer electrolyte membrane*), seu desempenho em operação depende fortemente do controle da umidade. Há poucos anos começou a se dar foco na relação entre o desempenho desse tipo de célula e a influência da umidade nos eletrodos. No entanto, a preocupação com o controle da umidade nesse tipo de célula deve-se a peculiaridades de sua membrana de condução iônica, que trabalha bem em uma restrita faixa de umidade [33].

Para as células combustíveis alcalinas, tradicionalmente não se estuda o controle de umidade por vários motivos, como: a maior parte das células combustíveis alcalina são de eletrólito líquido e circulante, então não há a necessidade de estudo de umidade, as células combustíveis de eletrólito estático conseguem trabalhar numa grande faixa de umidade, por isso este aspecto se torna de pouca importância. No entanto, quando se quer aumentar a vida útil dessas células de eletrólito estático, a umidade se torna importante, pois a membrana perde água devido a fatores como a evaporação, ou o arraste da água pelos gases reacionais.

Quando a umidade da membrana chega em níveis muito baixos, todo o desempenho da célula é comprometido, porque os íons da membrana não tem mais mobilidade para fazer o transporte das espécies; quando não acontece esse transporte, a reação não é finalizada, podendo inclusive acontecer a combustão dos gases dentro da célula combustível.

Dentro dessa perspectiva, esta dissertação apresentou um modelo de umidificador para célula combustível de membrana alcalina, tentando atenuar esse problema e com isso aumentar consideravelmente a vida útil da célula a combustível.

3.8. Filtro de CO₂

As emissões de CO₂ a partir da combustão de combustíveis têm se tornado a principal preocupação global nos últimos anos. As quantidades de CO₂ contidas no ar têm aumentado significativamente ao longo dos anos, principalmente após a revolução industrial [34,35]. Em função disso, começou-se a dar mais atenção a esse fator, desenvolvendo-se tecnologias capazes de absorver/filtrar o CO₂ da atmosfera e/ou de processos de combustão em geral.

Existem várias maneiras de capturar o CO₂, as mais usuais são absorção química, métodos de absorção e adsorção, separação por membranas e fixação por micro algas. O método químico tem sido largamente usado devido as suas vantagens de operação e alta eficiência de absorção. A eficiência de torres de absorção é afetada principalmente por dois fatores, tempo de residência e taxa de absorção [34,35].

O método de absorção química refere-se normalmente ao uso de uma solução líquida (normalmente alcalina) para, seletivamente, retirar o CO₂ contido no ar que passa pela solução. Quando este método é usado para retirar o CO₂ de gases de combustão, tipicamente usa amônia, etanolamina ou soluções alcalinas como absorventes. Na Tabela 5 abaixo são apresentados valores de eficiência para cada tipo de absorvente.

Tabela 5: Efeito dos absorventes em relação as propriedades de absorção. Fonte: adaptado de [34]

| Tipo de absorvente | Reação | Eficiência de absorção | Referência |
|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|------------|
| Solução de amina | $\text{CO}_2 + 2\text{R}_1\text{R}_2\text{N} \rightarrow \text{R}_1\text{R}_2\text{NCOO}$ | 61%-90% | [36] |
| Solução e amônia | $\text{NH}_4\text{OH} + \text{CO}_2 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_4\text{HCO}_3$ | 78%-98% | [37-39] |
| Solução alcalina (NaOH, KOH, etc) | $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ $\text{OH}^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^-$ $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ | 92%-99% | [40,41] |

Vários fatores afetam a eficiência do filtro de CO₂, por esta razão, os parâmetros operacionais e estruturais devem ser adequados para cada aplicação; dentre esses fatores, os principais são: concentração do absorvente, concentração de CO₂, fluxo do gás e temperatura de operação.

A partir da Tabela 5 foi escolhido que o filtro a ser utilizado nesta dissertação seria um filtro de solução alcalina, por apresentar maior eficiência. Foi usada uma solução de KOH para realizar a filtragem do CO₂ do ar, apresentando a seguinte reação:



Esta é a mesma reação do envenenamento da célula, só que neste caso a reação acontece fora da célula combustível, evitando assim o envenenamento da mesma.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para alcançar todos os objetivos propostos, foi adotada uma metodologia científica específica que engloba a avaliação de vários sistemas variando o agente oxidante e o filtro de CO₂ e/ou umidificador, esses sistemas estão representados conforme o esquema abaixo:

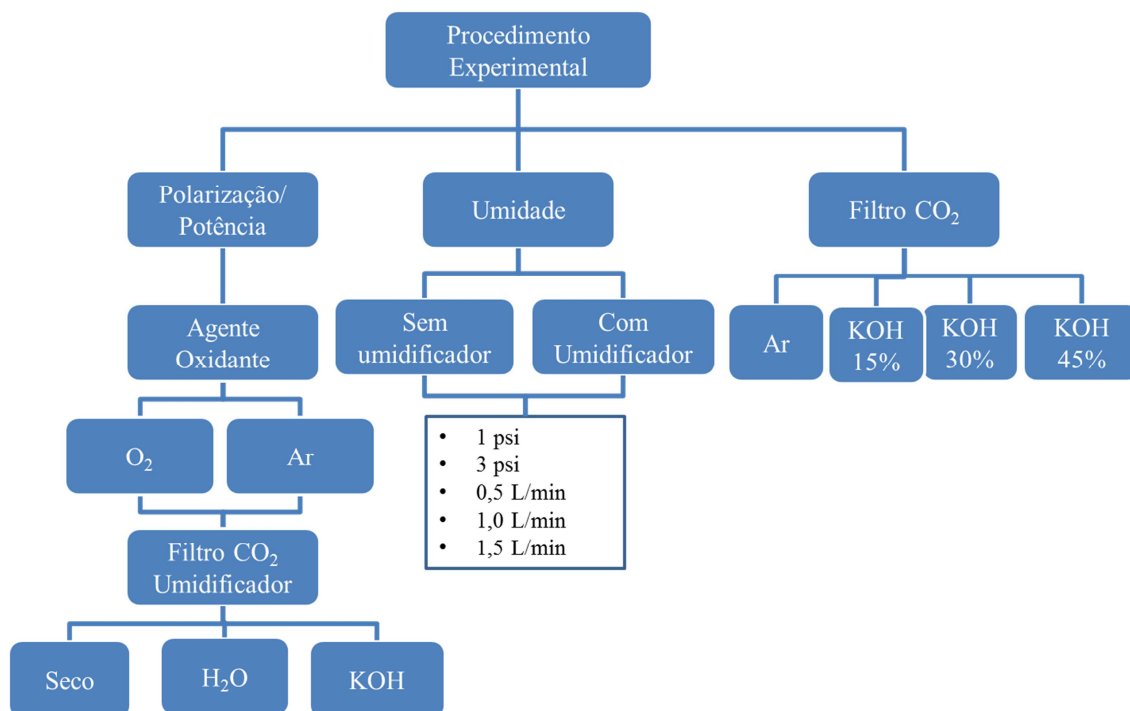


Figura 6: Fluxograma da metodologia usada no desenvolvimento do trabalho.

Foram realizados testes de polarização da célula usando seis configurações diferentes (O₂ sem umidificação, O₂ com umidificação de H₂O, O₂ com umidificação de KOH, Ar sem umidificação, Ar com umidificação de H₂O e Ar com umidificação de KOH) além de testes para a caracterização do funcionamento do umidificador/filtro de CO₂. Para melhor entendimento do sistema, primeiramente serão apresentados todos os componentes da célula combustível com suas funções e particularidades.

4.1. Componentes da AMFC

O Laboratório de Células Combustível (LaCelc) da UFPR possui um protótipo da AMFC, desenvolvido e patenteado pelo grupo de pesquisa (Vargas *et al.*2008). Este protótipo pode ser visualizado na Figura 7.

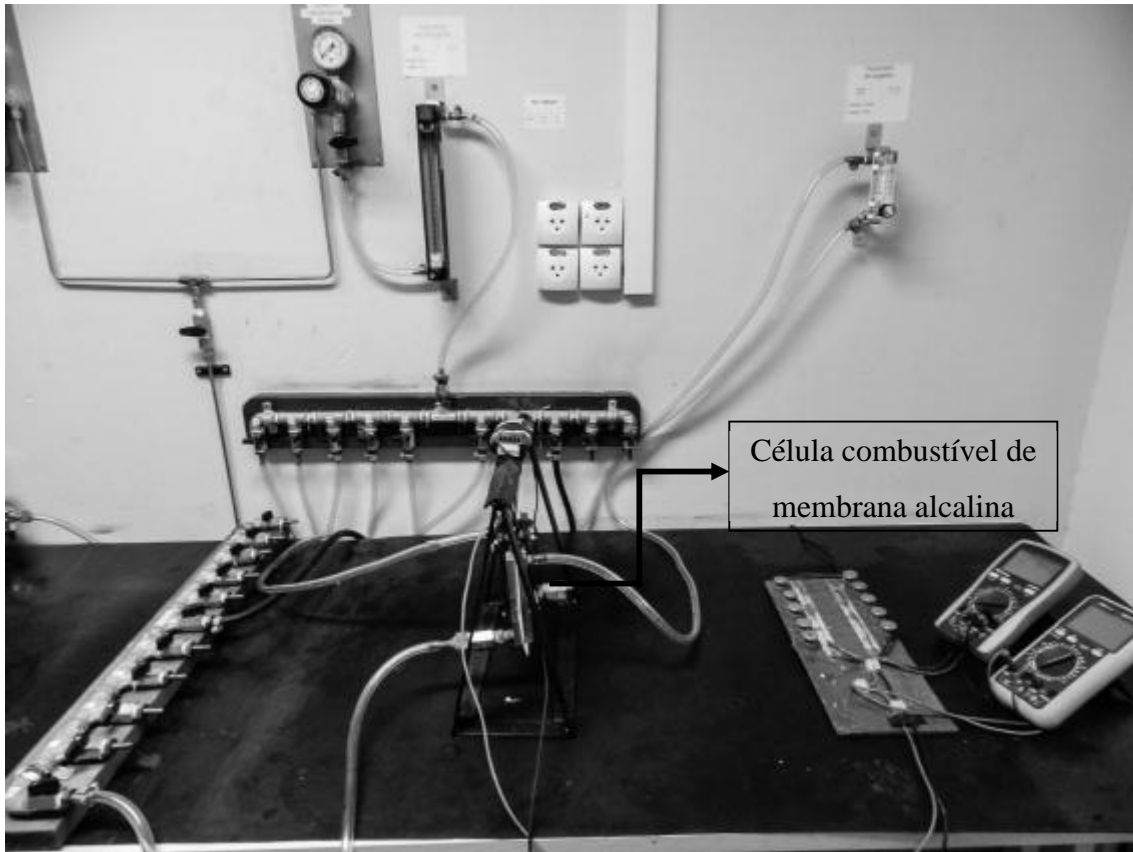


Figura 7: Protótipo da AMFC na bancada de teste do LacCelc.

Para melhor compreensão dos componentes, a Figura 8 ilustra as partes internas da AMFC.

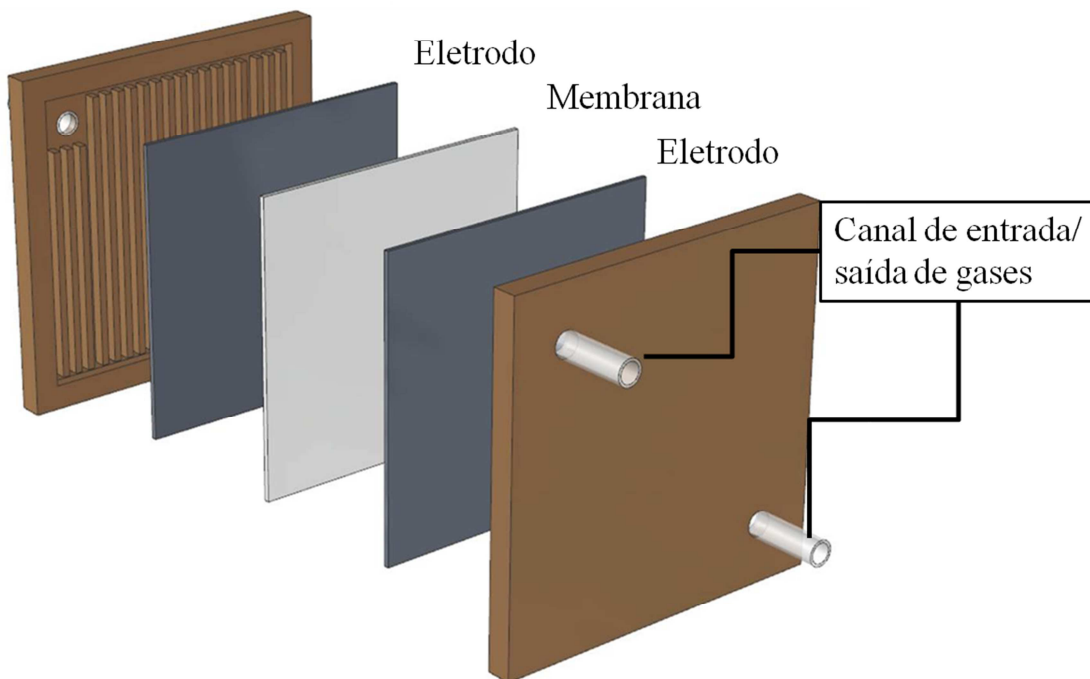


Figura 8: Vista explodida da AMFC, adaptado da figura 5.

A seguir são descritos todos os componentes da célula combustível empregados no presente trabalho:

Eletrodos: Os eletrodos utilizados foram fornecidos pela Eletrocell com carga de platina de $0,5 \text{ mg/cm}^2$, impregnada em um tecido a base de carbono com condução eletrônica. As folhas de eletrodo do anodo e do catodo foram recebidas do fornecedor com 144 cm^2 (12x12cm).

Membrana: Esta membrana é o diferencial da AMFC. A solução de hidróxido de potássio fica absorvida em um suporte sólido de papel. O papel utilizado nos testes foi um papel de cromatografia modelo grade 31 ET Chr fornecido pela WhatmanTM, com espessura de 0,5 mm, e cortado com 169 cm^2 (13x13 cm).

Solução: A solução de hidróxido de potássio utilizada nos testes foi feita com água destilada e hidróxido de potássio Merk. Trabalhou-se com a concentração de 30% em massa de KOH, que foi escolhida baseada nos resultados de outros trabalhos do grupo de pesquisa [1].

A solução de hidróxido de potássio foi posta sobre o papel filtro, aguardando-se até que o mesmo estivesse completamente umidificado, absorvendo o máximo de solução possível.

Gases: O combustível utilizado foi o gás hidrogênio (H_2), fornecido pela White Martins (grau de pureza 99,99%), alimentado na AMFC através de um sistema de tubulações e válvulas, passando por um manômetro e um medidor de fluxo antes de alimentar a célula.

Para o oxidante, foram utilizadas duas configurações, uma utilizando oxigênio (fornecido pela White Martins, grau de pureza 99,99%) que era alimentado pelo cilindro, após passar por um manômetro e medidor de fluxo, e outra usando ar comprimido, fornecido por um compressor odontológico comercial, também munido de manômetro e medidor de fluxo.

Placas para difusão de gases: A configuração dos canais das placas de difusão de gases foram projetadas para garantir a melhor distribuição possível dos gases e sua futura difusão pelos eletrodos. A Figura 9 mostra a configuração utilizada nesta AMFC.

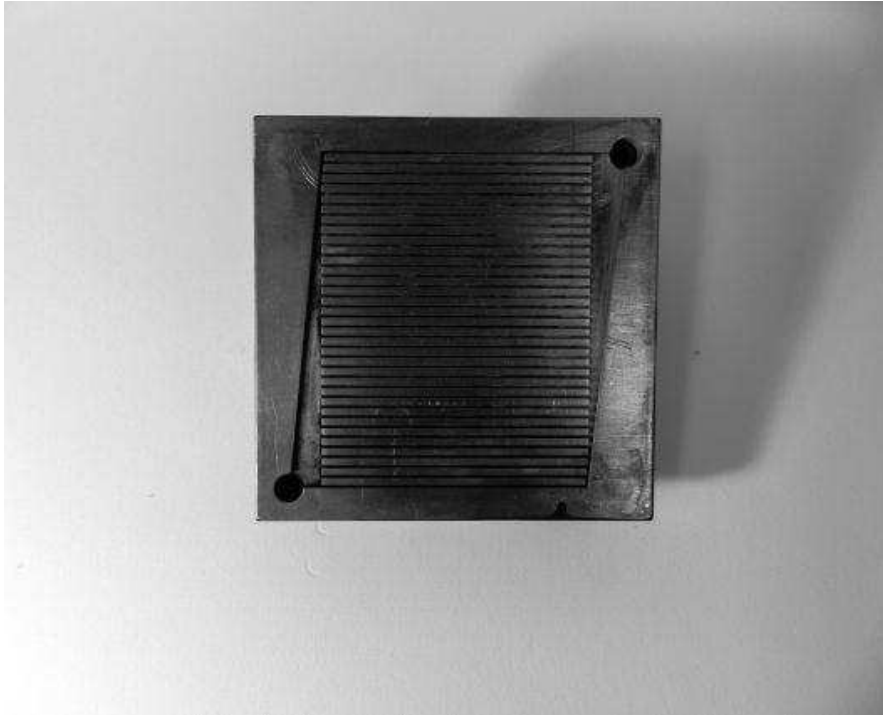


Figura 9: Placa de entrada de gases da AMFC.

Sistema de medição: A resistência elétrica imposta ao sistema foi gerada por uma “régua de resistências”, que permite a obtenção de diferentes valores de resistência, que resultam nas respostas da AMFC em corrente e tensão. As medidas foram realizadas com multímetros marca: Minipa e modelo: ET-2024C. A régua foi construída com um fio de níquel-cromo, conforme Figura 10.

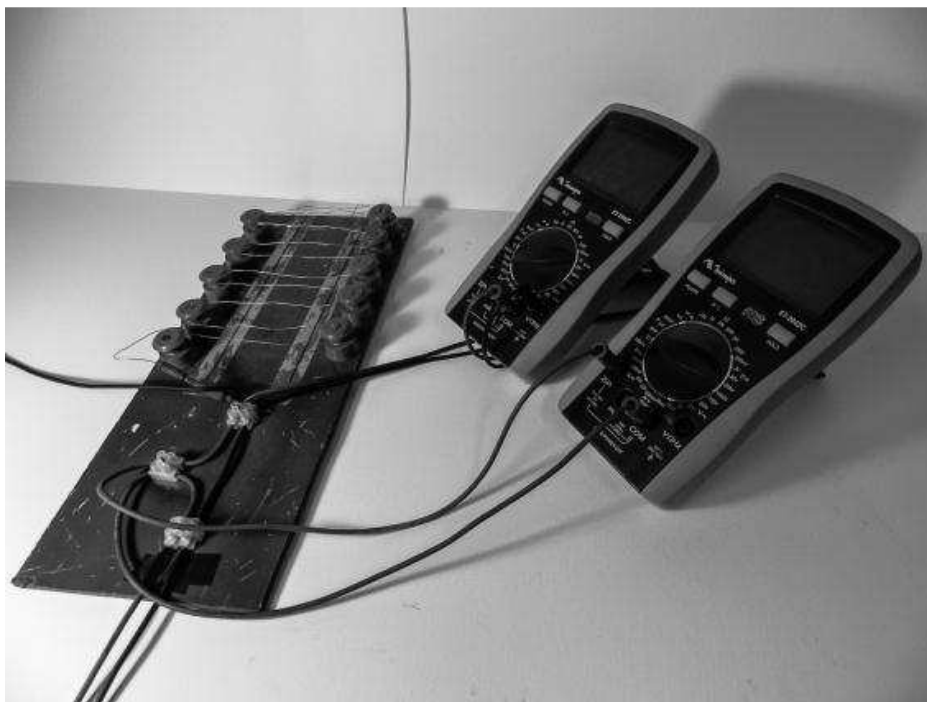


Figura 10: Régua de baixas resistências.

Umificador e/ou Filtro de CO₂: O sistema de umidificação e filtro de CO₂ desenvolvido e consistiu em um Erlenmeyer com capacidade para 250 mL de solução, onde foram realizados testes com água destilada (o sistema se comportava somente como umificador) e solução de 30% em massa de KOH (o sistema apresentava a capacidade de umificar o gás e filtrar o CO₂ presente). Os gases entravam por uma mangueira, onde eram injetados para o fundo do umificador, passando por toda a coluna de líquido e saindo por outra mangueira para então alimentar a célula. A Figura 11 demonstra o funcionamento do umificador.



Figura 11: Sistema de umidificação.

4.2. Montagem da Célula

Depois da solução de KOH ter sido completamente espalhada sobre o papel filtro (como descrito anteriormente), centralizou-se um eletrodo de cada lado da membrana e centralizou-se os eletrodos com as placas de difusão dos gases. Travou-se todo o sistema para garantir alinhamento. A Figura 12 mostra a célula montada parcialmente.

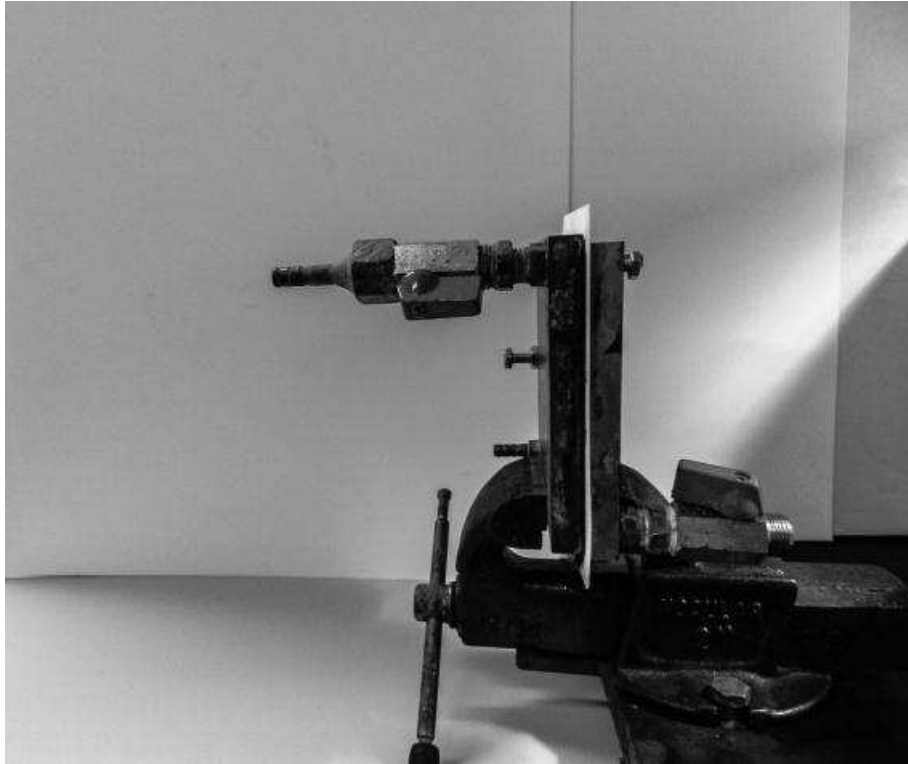


Figura 12: Montagem da AMFC.

Para finalizar a montagem, a célula foi presa com dois suportes metálicos em formato de H, que são parafusados entre si, prendendo todo o sistema, como mostra a Figura 13.

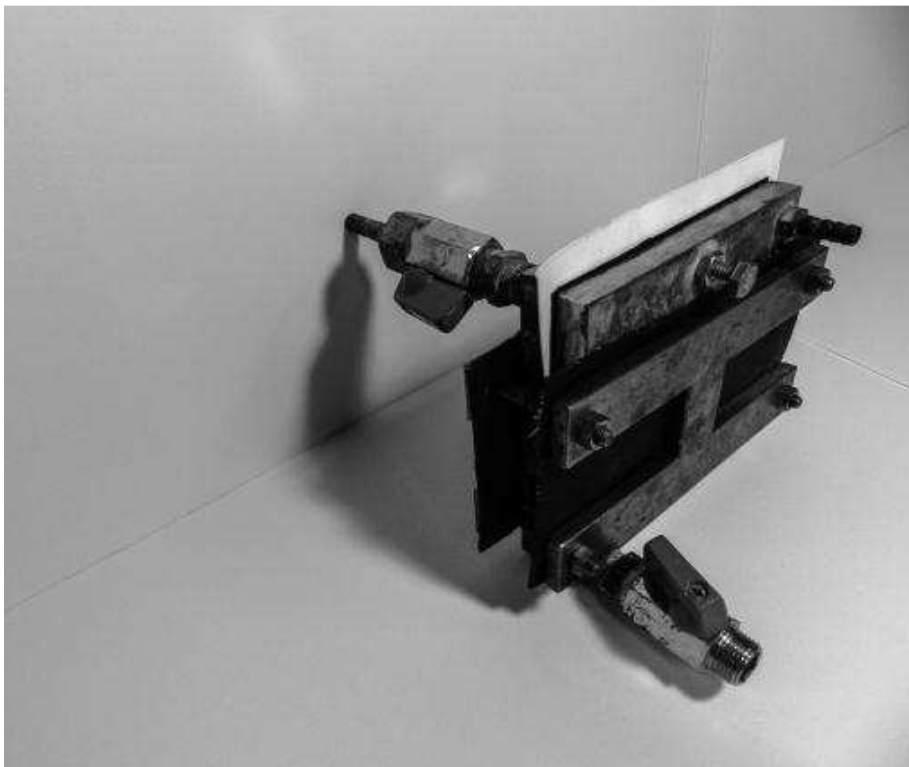


Figura 13: Célula combustível montada.

4.3. Obtenção das curvas de polarização

Todas as curvas de polarização foram realizadas utilizando os mesmos parâmetros operacionais da célula, conforme mostra a Tabela 6:

Tabela 6: Parâmetros operacionais da célula combustível.

| | Pressão [psi] | Vazão [L/min] |
|------------------------------|---------------|---------------|
| Hidrogênio (H ₂) | 1 | 0,01 |
| Oxigênio (O ₂) | 1 | 1 |
| Ar | 3 | 1 |

Cada teste consistiu em medir os valores de corrente e potencial a fim de descrever o desempenho do sistema em curvas de polarização. Isso foi realizado variando-se a resistência desde o circuito aberto ($R=\infty \Omega$) até curto circuito ($R=0 \Omega$). Este procedimento foi executado a cada 30 minutos, durante 6 horas, a fim de descrever o desempenho da célula em função do tempo.

4.4. Testes de CO₂

Para a quantificação do CO₂ presente na corrente de ar e determinação da eficiência do filtro de CO₂ foi utilizada uma técnica gravimétrica que consistiu em passar o ar atmosférico em uma solução que tem a propriedade de reagir com o CO₂ presente no ar e formar um sal insolúvel (K₂CO₃). Este sal foi posteriormente recuperado, pesado e por relações estequiométricas permitiu determinar a quantidade de CO₂ retirado do ar. Um fluxograma esquemático é apresentado abaixo contando as etapas dessa técnica:

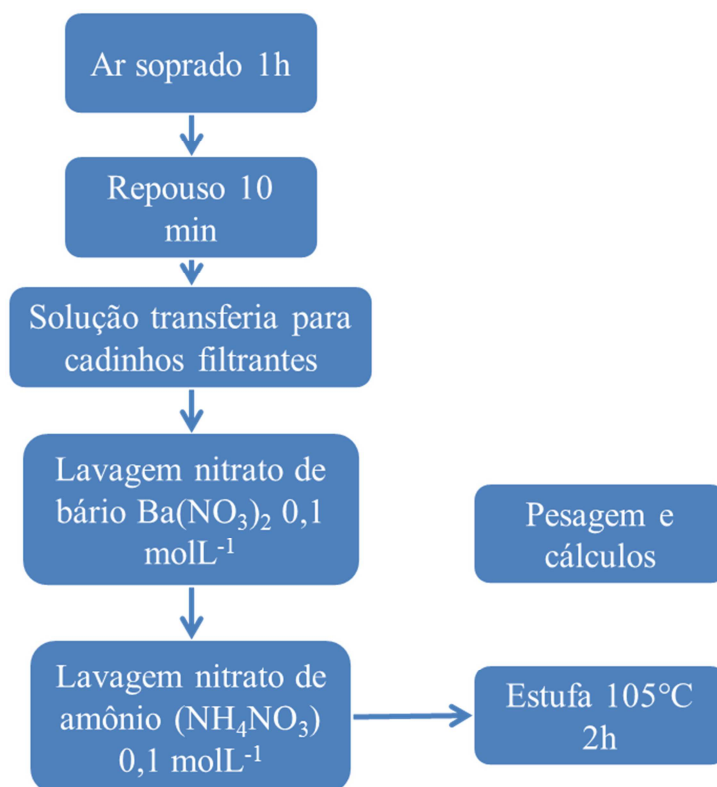


Figura 14: Fluxograma da técnica gravimétrica de quantificação de CO₂ utilizada nesta dissertação.

Na metodologia desta técnica são utilizados dois frascos de Erlenmeyers onde foram adicionados 150 mL de solução de Ba(OH)₂ 0,195 molL⁻¹. O sistema de coleta é acoplado ao compressor, onde se controla a pressão e a vazão de saída, conforme ilustrado na Figura 15. Os parâmetros utilizados foram os mesmos dos usados nos testes de polarização, que estão dentro da faixa de parâmetros utilizados nesta técnica de determinação de CO₂.

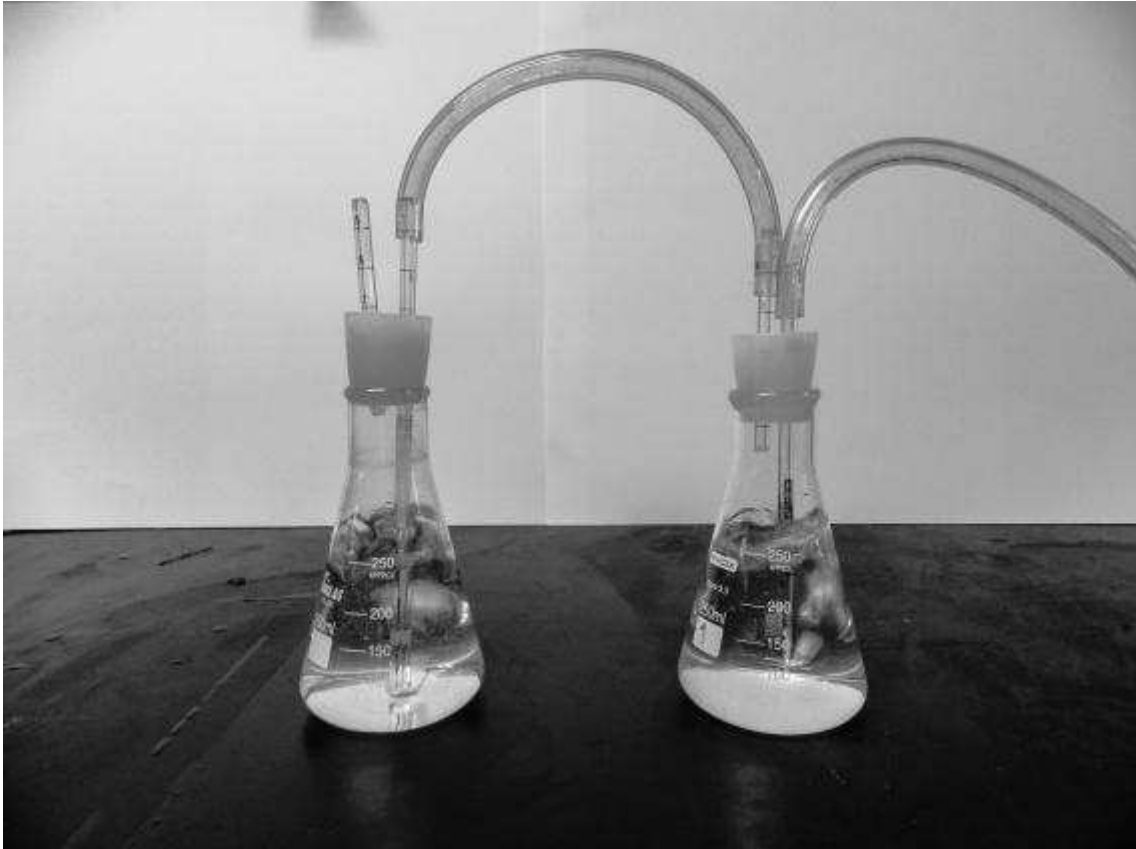


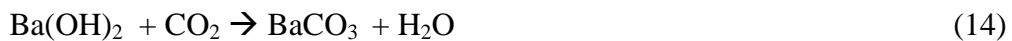
Figura 15: Sistema montado para determinação de quantidade de CO_2 do ar

O ar ambiente passou pelos dos frascos de Erlenmeyers durante 60 minutos, medindo-se a temperatura. Após essa etapa, desconectou-se o compressor e deixou-se o sistema em repouso por 10 minutos para a sedimentação do precipitado formado (BaCO_3 – Carbonato de Bário). As soluções dos dois frascos lavadores foram transferidas separadamente para cadinhos filtrantes de vidro sinterizado de porosidade média (cadinho N°2), previamente secos e pesados (Figura 16). Os frascos foram lavados com pequenos volumes de solução de nitrato de bário $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ $0,1 \text{ molL}^{-1}$ e o líquido foi transferido para os respectivos cadinhos para prevenir que o precipitado se revertesse em coloide ou que ocorresse a sua perda por solubilização. O precipitado (BaCO_3) foi, então, lavado com pequenos volumes da solução de nitrato de amônio (NH_4NO_3) $0,1 \text{ molL}^{-1}$, para trocar o excesso de bário na superfície do precipitado pelo íon amônio, que foi posteriormente perdido na secagem. Após os processos de filtragem, os cadinhos foram secos em estufa (105°C) até peso constante (2h) e as massas de BaCO_3 foram determinadas por diferença de massa [42].



Figura 16: Sistema para determinação de CO₂, etapa de filtração.

A determinação da quantidade de CO₂, pode ser feita ao se considerar a reação:



Utilizando a lei dos gases ideais:

$$n = \frac{PV}{RT} \quad (15)$$

A concentração de CO₂ do ar em ppmv (partes por milhão, molar ou volumétrico) pode ser calculada pela expressão:

$$[\text{CO}_2] = \frac{\text{Quantidade de matéria CO}_2}{\text{Quantidade de matéria ar}} \times 10^6 \quad (16)$$

Para fazer a determinação da eficiência do filtro de CO₂, a única diferença no sistema de terminação de CO₂ é que o filtro de CO₂ foi acoplado antes do sistema de detecção de CO₂ (os dois Erlenmeyers). Depois se dividiu a quantidade de CO₂ detectada no filtro pela quantidade de CO₂ detectada no ar. Foram realizados testes para três concentrações de KOH para verificar se a concentração influencia na eficiência da retirada de CO₂.

4.5. Testes de umidade

Para caracterizar o funcionamento do umidificador, realizaram-se medidas de umidade antes da entrada de gás para o umidificador (gás proveniente do compressor) e medidas de umidade no ponto de alimentação de gás para a célula combustível.

Todos os testes de umidade foram realizados em triplicatas, mas para melhor visualização será apresentado somente a média do resultado de cada teste. Os testes foram realizados em dias diferentes e horários distintos para que a umidade inicial do sistema fosse diferente, para averiguar se o umidificador era eficiente em qualquer uma dessas situações. A seguinte metodologia foi adotada:

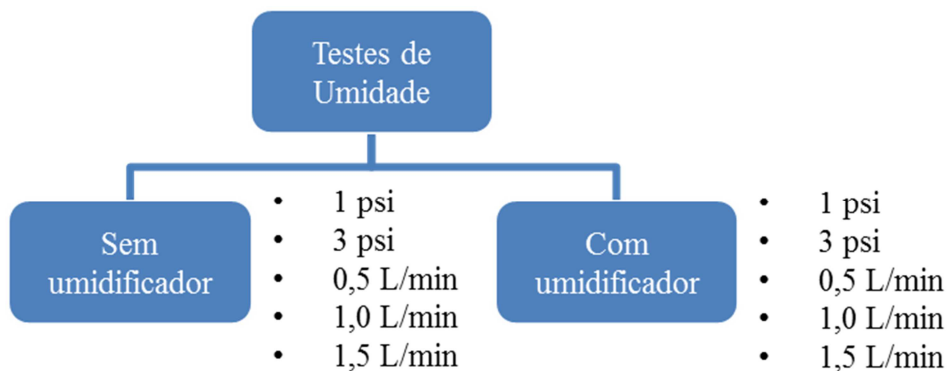


Figura 17: Fluxograma para avaliação da umidade do sistema e eficiência do umidificador.

Variou-se a pressão e vazão de gás, simulando uma variação do sistema e avaliando a resposta do umidificador, conforme mostra a Figura 17.

Foi confeccionado um dispositivo completamente vedado que permita a passagem do gás, sem perdas, onde o sensor estava inserido, para efetuar as medições. A Figura 18 ilustra o dispositivo.

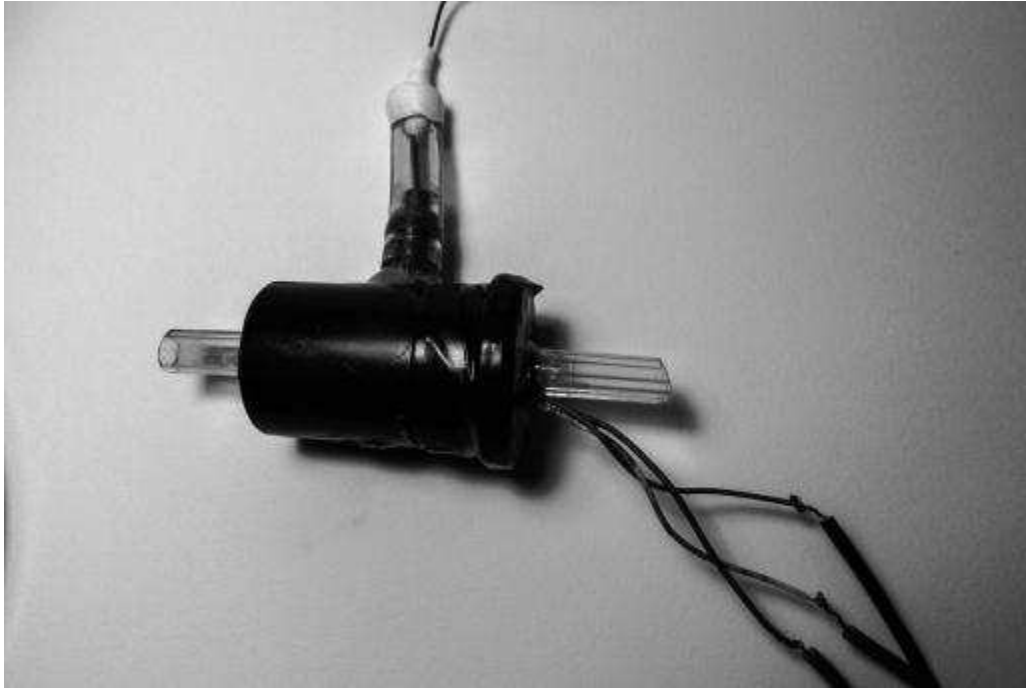


Figura 18: Dispositivo vedado para medição de umidade

O sensor de umidade utilizado foi do tipo HU10, com compensação de temperatura, faixa de operação de até 100% de umidade relativa. A calibração foi feita com o sensor ICEL Manaus HT- 75 Humidity & temp.Meter.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Testes de umidade

5.1.1. Avaliação da umidade sem o umidificador

Primeiramente avaliou-se o comportamento da célula sem o uso do umidificador. Foram utilizados como parâmetros para a determinação da faixa de pressão que seria testada, as pressões mais usuais de operação da célula estudada. Por esta razão, realizaram-se testes em 1,0 e 3,0 psi. Utilizou-se a faixa de vazões de 0,5 , 1,0 , 1,5 L/min.

A Figura 19 mostra o comportamento de todos estes sistemas, o que se percebe é que independente da vazão ou pressão utilizada, em todos os testes a umidade cai a uma taxa constante e igual. Isso significa que para os parâmetros utilizados, estes não alteraram o comportamento da umidade relativa na entrada da célula.

Também nota-se que em aproximadamente 10 minutos a umidade estabiliza em 25%, que é bem abaixo da umidade relativa do ambiente onde o teste foi realizado, isso se deve ao fato de que o gás ar estava dentro de um compressor armazenado a alta pressão, o que faz com que a pressão de vapor d água caia consideravelmente. Isso não é interessante para a célula, porque irá acelerar o processo de desidratação da membrana celulósica, o que confirma a necessidade de se utilizar um umidificador.

Analisando o começo do teste, percebe-se que foram realizados testes em umidades iniciais diferentes. No entanto, isso não afeta o comportamento da umidade na entrada da célula, já que a umidade final (no sensor de umidade) é a mesma em todos os testes e o tempo necessário para alcançar essa umidade também é aproximadamente o mesmo. Sabe-se que a resposta típica do sensor de umidade é de 1 minuto, então, pode-se afirmar com 1 minuto de precisão que o tempo para o sistema atingir uma umidade estável foi de 10 minutos.

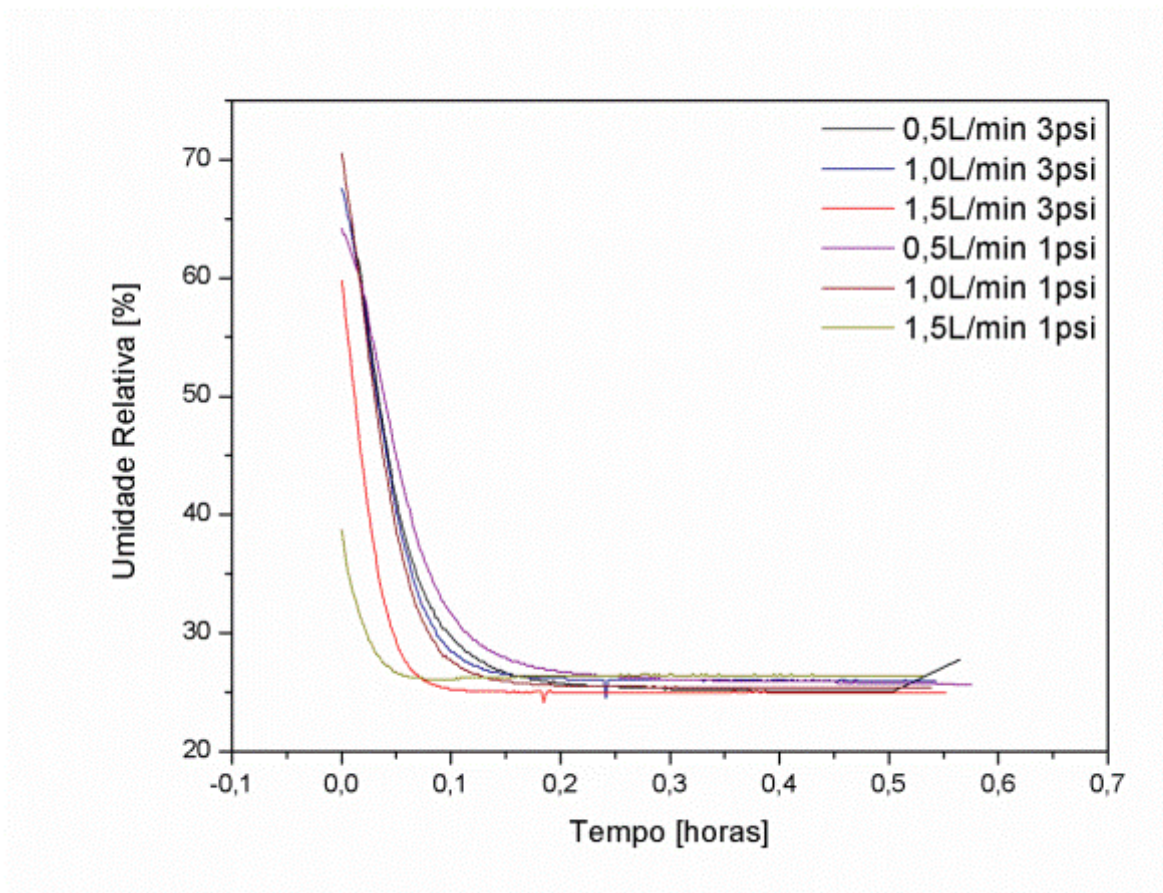


Figura 19: Teste de umidade realizado sem a utilização do umidificador para averiguar a umidade do gás ar que sai do compressor.

5.1.2. Avaliação da umidade com a utilização do umidificador

Este teste foi realizado na sequência do teste sem umidificação, para avaliar qual seria a umidade em que o sistema iria estabilizar e quanto tempo seria necessário para isso. Portanto os parâmetros utilizados foram os mesmos.

A umidificação foi realizada da mesma maneira dos testes de obtenção de curvas de polarização, tendo sido acoplado um umidificador entre o cilindro de gás e a célula, sendo o sensor posicionado logo após o Erlenmeyer de umidificação.

A Figura 20 mostra os resultados obtidos em todos os testes. Percebe-se que a taxa com que a umidade cresceu em todos os testes foi à mesma. Dessa maneira, pode-se dizer que os parâmetros (vazão e pressão) utilizados não são suficientes para alterar o comportamento da umidade entre os sistemas, isto é, a vazão e pressão não alteraram a taxa com que a umidade cresceu, até estabilizar. Isso é interessante, já que o umidificador é aplicável em toda a faixa de operação da célula combustível.

Em aproximadamente 1 hora a umidade estabilizou. Sendo assim, o umidificador conseguiu suprir a quantidade de água necessária para a membrana desde o começo do teste, já que, nos testes de polarização, notou-se que o desempenho da célula começou a cair a partir de 3 horas de utilização.

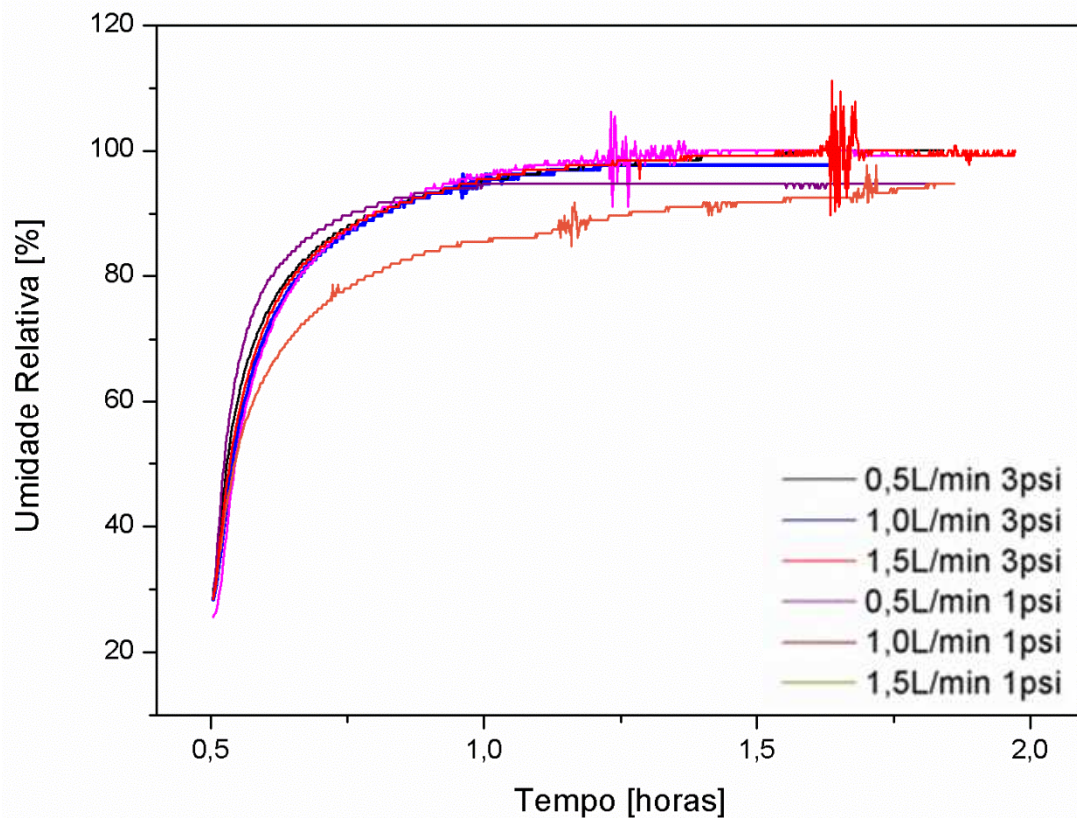


Figura 20: Teste de umidade realizado com a utilização do umidificador para averiguar a umidade do ar que sai do umidificador

Os resultados obtidos (Figura 20) indicam que o umidificador proposto mostrou-se eficiente para esta aplicação, umidificando a membrana com 100% de umidade relativa e mantendo essa umidade ao longo do tempo de teste.

5.2. Testes de CO₂

O motivo pelo qual a célula combustível é envenenada é a forte reação entre o hidróxido de potássio e o dióxido de carbono como segue [18,34]:



Assim, decidiu-se utilizar o KOH como filtro de CO₂ já que é sabido que este composto tem fortes tendências a se ligar com o CO₂.

A seguir, na Tabela 7, são apresentadas as médias dos dados dos testes de quantificação de CO₂ para o ar e o CO₂ remanescente após a passagem do ar pelo umidificador, variando a concentração de KOH.

Tabela 7: Dados médios da quantificação de CO₂ e eficiência do umidificador em várias concentrações.

| | Ar | KOH 15% | KOH 30% | KOH 45% |
|-----------------------------------------------------------------------------|-------|---------|---------|---------|
| Concentração CO ₂ remanescente após a passagem pelo filtro [ppm] | 480,7 | 48,1 | 44,5 | 61,0 |
| Eficiência [Conc. CO ₂ filtro/ Conc. CO ₂ Ar] | - | 89,9% | 90,7% | 87,3% |
| Desvio Padrão | 35,6 | 5,8 | 8,8 | 6,7 |

Estes testes foram realizados antes de efetuar os ensaios de polarização com a célula a combustível, para averiguar qual seria a melhor opção para o filtro de CO₂.

Como pode ser visto, a eficiência dos umidificadores não se alterou significativamente dentro da faixa de concentrações utilizadas para caracterizar o filtro, portanto qualquer uma dessas concentrações poderia ser utilizada para fazer os testes de polarização. A concentração utilizada neste trabalho foi KOH 30%, que representa uma concentração intermediária dentre as testadas.

5.3. Testes de polarização

Todos os testes de polarização foram realizados em triplicatas, mas para melhor visualização será apresentado somente um resultado de cada teste (no item 9. ANEXOS, estão plotados todos os testes). Como foram realizados testes com vários sistemas (O₂ sem umidificação, O₂ com umidificação de H₂O, O₂ com umidificação/filtro de KOH, ar sem umidificação, ar com umidificação H₂O, ar com umidificação/filtro KOH), primeiramente os resultados serão analisados individualmente e depois serão comparados entre si.

5.3.1. Oxigênio sem umidificação/sem filtro CO₂

Esse sistema foi usado para averiguar o desempenho da célula quando operada com oxigênio, mas sem a utilização de umidificadores. Na Figura 21 são mostradas as curvas de polarização e de potência para o instante inicial (0 min) e para o instante final (6 horas); nas Figura 37 aFigura 39 estão plotados todos os gráficos ao longo do tempo. Pode-se perceber que, no instante inicial a célula combustível se comporta de maneira estável, sem apresentar grandes perdas, já que ela estava com a totalidade do seu eletrólito dentro do sistema. Ao final das 6 horas, pode-se perceber que a célula já está com seu desempenho prejudicado devido ao fato de que o eletrólito tenha sofrido desidratação parcial dificultando a troca iônica e, portanto limitando a corrente.

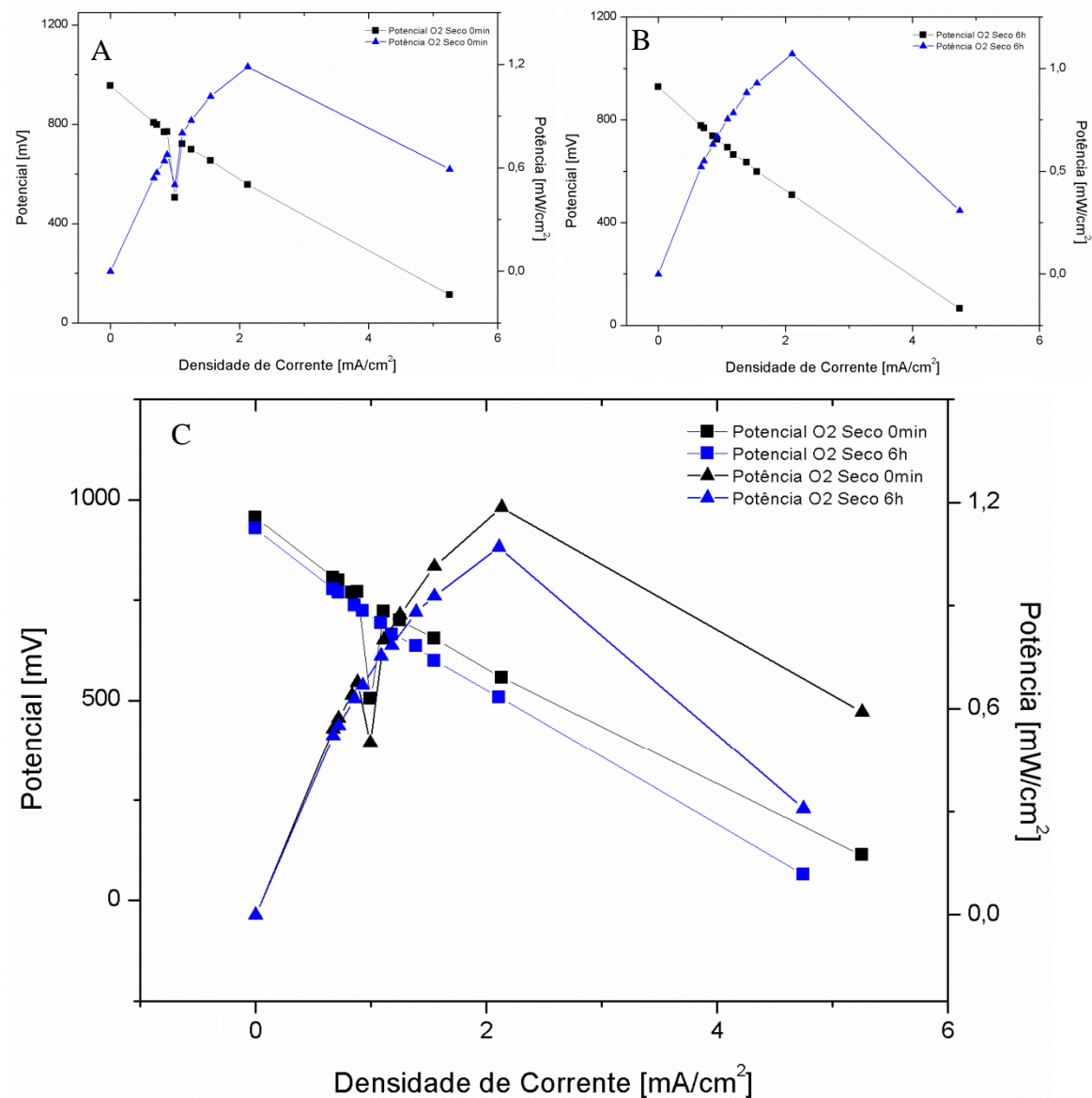


Figura 21: Gráfico de polarização e potência para a configuração O₂ sem umidificador/sem filtro CO₂; A: O₂ seco 0 min; B: O₂ seco 6h; C: O₂ seco 0 min e 6h.

Na Figura 22 é apresentado um gráfico de potência máxima desenvolvida pela célula combustível *versus* tempo. Analisando-se este gráfico percebe-se como a desidratação da membrana afeta o desempenho da célula a partir de 5 horas. Nesse tempo a potência máxima da célula combustível cai a uma taxa acentuada ao longo do tempo. Pode-se concluir que a célula combustível, quando operada com O₂ sem umidificação tem um tempo limitado de operação, já que a partir de 5 horas de operação sua potência máxima começa a cair e segue perdendo desempenho ao longo do tempo.

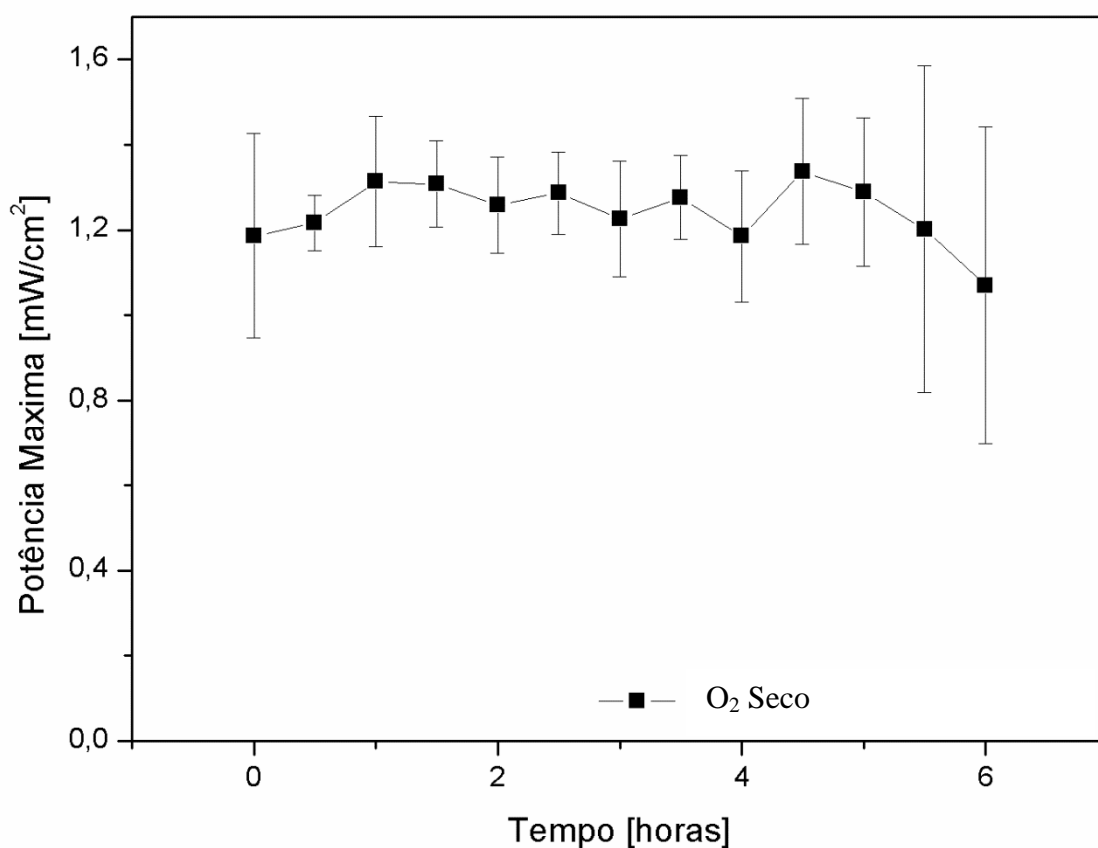


Figura 22: Gráfico de potência máxima versus tempo para o sistema oxigênio sem umidificador

5.3.2. Oxigênio com umidificação H₂O (sem filtro)

O sistema oxigênio com umidificação H₂O foi montado para avaliar como a célula iria se comportar quando estivesse recebendo a hidratação necessária do umidificador, utilizando o oxigênio como oxidante.

Na Figura 23 são apresentadas as curvas de polarização e potência para o instante inicial (0 min) e o final (6 horas), nas Figura 40 aFigura 42 estão plotados todos os gráficos de polarização e potência ao longo do tempo. Pode-se perceber que a curva

de 6h apresenta maior desempenho. Isso se deve ao fato de que a célula não apresenta sua maior potência no instante inicial, pois tem uma inércia associada a célula não estar com seus eletrodos completamente molhados, e os gases ainda não terem preenchido toda a câmara. Também, nota-se, dessa maneira, que a célula não apresentou perda de desempenho ao longo do tempo quando utilizado o umidificador. Este comportamento pode ser observado na Figura 24.

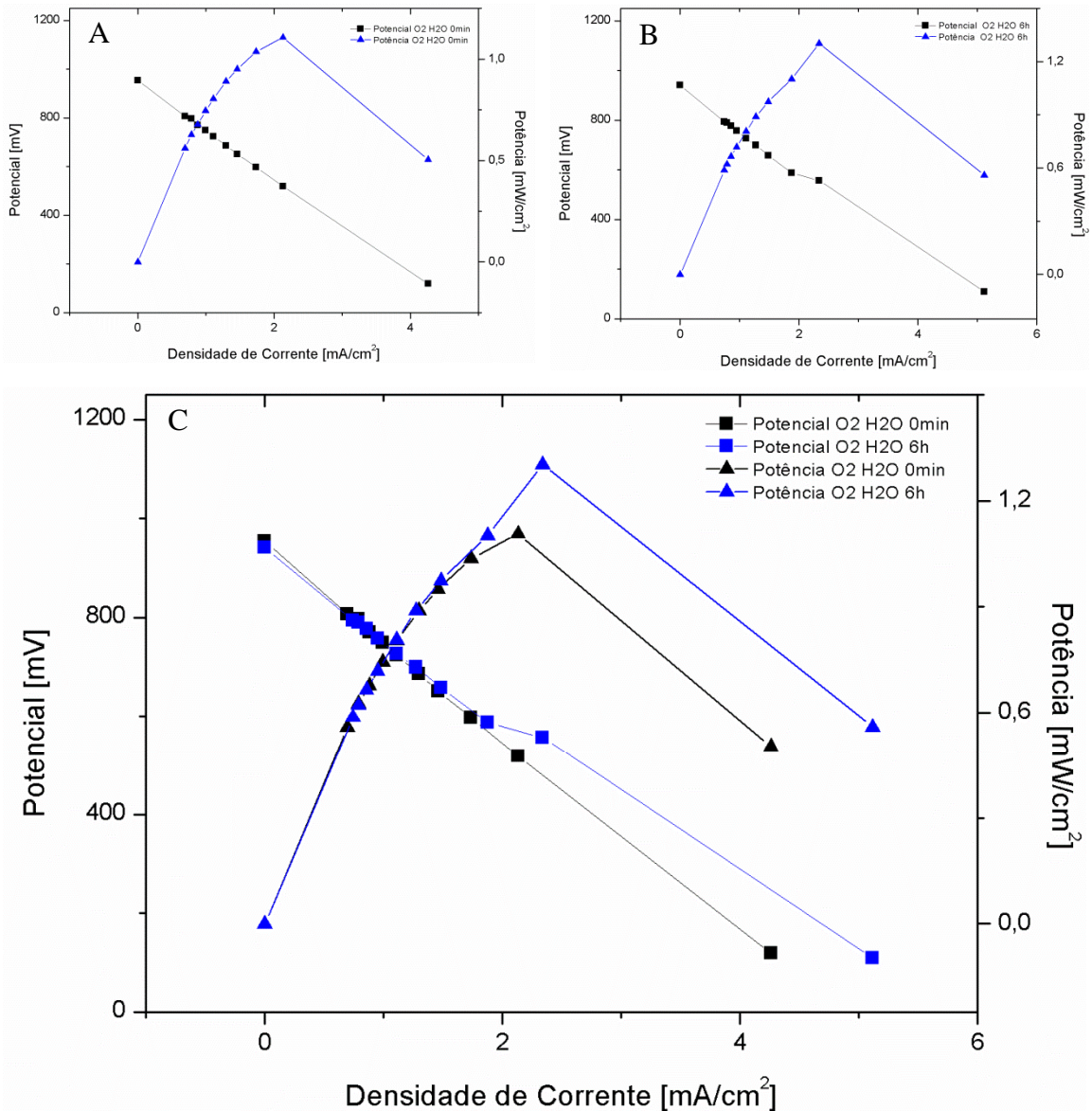


Figura 23: Gráfico de polarização e potência para a configuração O₂ com umidificador H₂O. A: O₂ seco 0 min; B: O₂ seco 6h; C: O₂ seco 0 min e 6h.

Na Figura 24 é apresentado o gráfico de potência máxima desenvolvida pela célula a combustível *versus* tempo. Analisando-se este gráfico, percebe-se que não há desidratação aparente da membrana celulósica. Existe uma variação na potência máxima desenvolvida pela célula, mas não se percebe uma tendência a queda de

desempenho. No fim do teste, a potência máxima foi maior do que no início do ensaio. Assim pode-se notar que o umidificador cumpriu seu papel, evitando a desidratação da membrana e conseguindo manter o desempenho da célula estável ao longo do tempo. A queda ocorrida entre os tempos 3h e 5h provavelmente foi causada por alguma instabilidade nos parâmetros do teste.

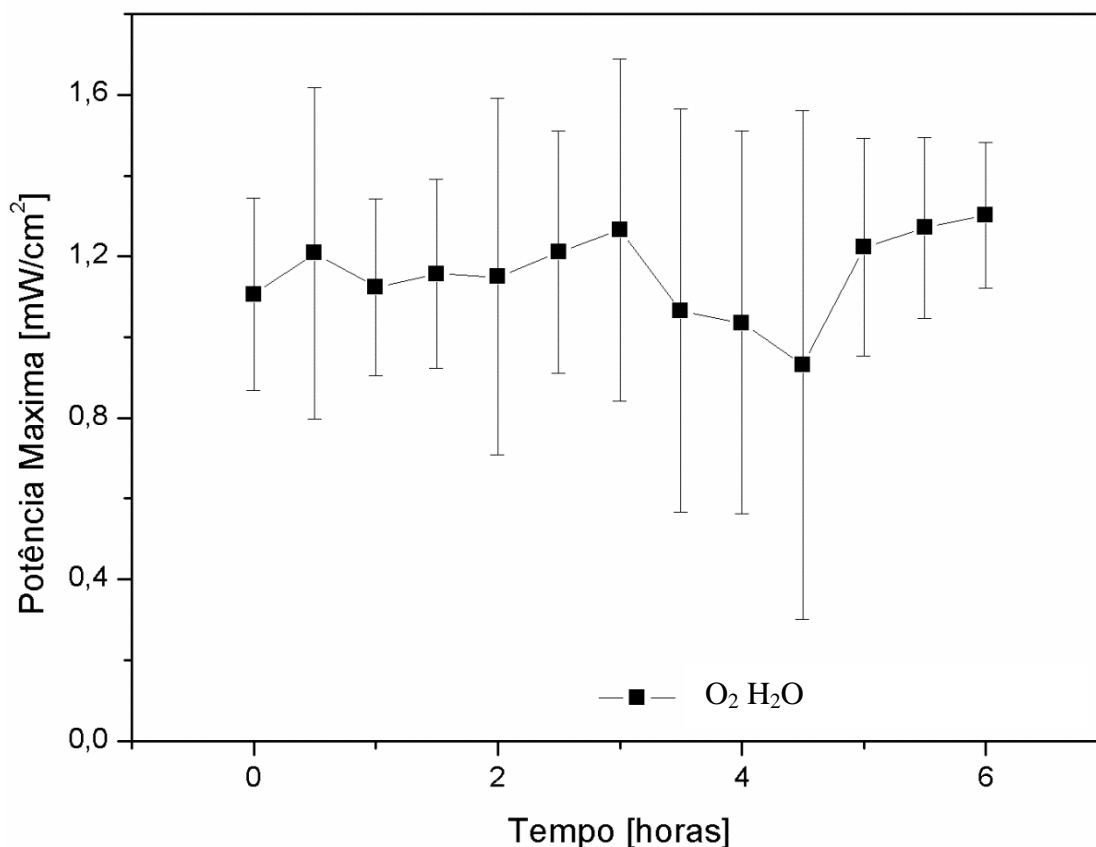


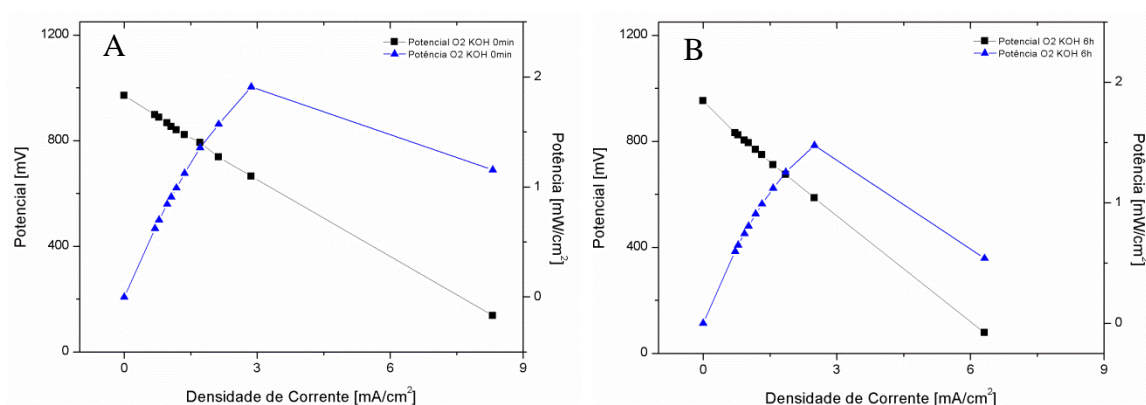
Figura 24: Gráfico de potência máxima versus tempo para o sistema oxigênio com umidificador H₂O

5.3.3. Oxigênio com umidificação (filtro de solução alcalina KOH)

O sistema oxigênio com umidificação mais filtro de KOH foi montado para avaliar como a célula iria se comportar quando estivesse recebendo a hidratação necessária do umidificador, e avaliar se o KOH presente no umidificador iria afetar de alguma maneira o desempenho da célula, utilizando o oxigênio como oxidante. Espera-se que este sistema se comportasse da mesma maneira que o sistema umidificado com água, devido ao oxigênio não ter CO₂ em sua composição e o KOH tem a única função de separar o CO₂ presente no gás oxidante.

Na Figura 25A e B são apresentadas as curvas de polarização e potência do sistema no tempo inicial (0 minuto) e no fim do teste (6 horas). Na Figura 25C os 4

gráficos foram agrupados para facilitar a visualização do comportamento da célula; nas Figura 40 aFigura 42 estão plotados todos os gráficos de polarização e potência em diferentes tempos. Pode-se perceber que no instante inicial a célula apresentou um comportamento estável, desenvolvendo potência. O seu desempenho ao fim do teste, no entanto, mostrou decréscimo de potência. O comportamento da curva mostrou-se semelhante ao sistema operado com oxigênio umidificado com água, contudo, nota-se que a potência desenvolvida no começo do teste no sistema umidificado e com filtro de KOH é sensivelmente maior (em torno de $1,8 \text{ mW/cm}^2$ enquanto que no teste com umidificador de água é $1,1 \text{ mW/cm}^2$) do que no teste operado somente com umidificador de água. Essa observação remete-se a alguma possível impureza contida no oxigênio, que, quando operado com o filtro de KOH, este foi capaz de remover tais impurezas e melhorar o desempenho da célula.



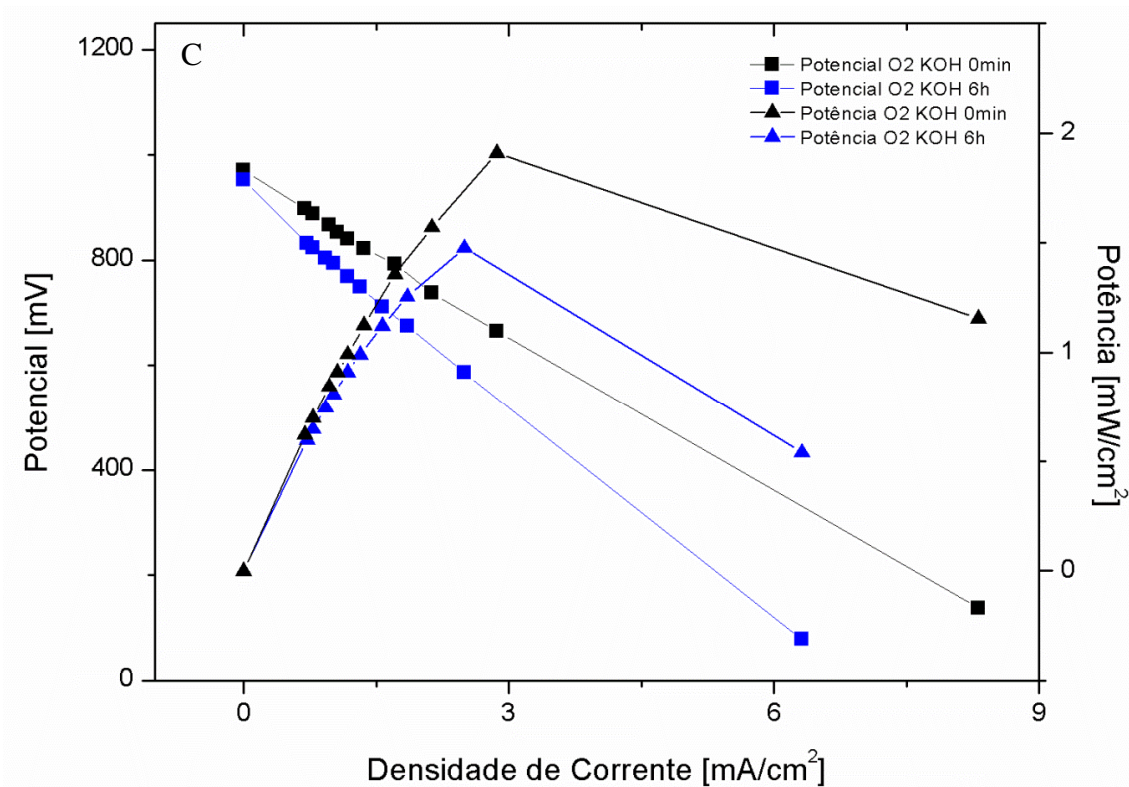


Figura 25: Gráfico de polarização e potência para a configuração O₂ com umidificador KOH. A: O₂ seco 0 min; B: O₂ seco 6h; C: O₂ seco 0 min e 6h.

Na Figura 26 está apresentado o gráfico de potência máxima em função do tempo para o sistema em questão. Percebe-se que a potência máxima se mantém constante, assumindo uma leve queda ao longo do tempo, provavelmente causado pelo envelhecimento dos eletrodos, onde envelhecimento refere-se ao fenômeno onde os eletrodos se deterioram ao longo de sua operação, perdendo carga de platina e sítios reacionais. Dessa maneira, pode-se dizer que o umidificador cumpriu seu papel, evitando a desidratação da membrana e o KOH filtrou impurezas provenientes do oxigênio, apresentando um desempenho melhor (comparativamente ao sistema operado somente com umidificador de água).

Notou-se também que o desvio padrão foi grande, mostrando que a célula combustível apresenta um comportamento heterogêneo. Vários fatores causam esse efeito, como: variação no aperto dos parafusos na montagem da célula, instabilidade dos parâmetros iniciais (pressão e vazão), acréscimo da temperatura, desgaste dos eletrodos.

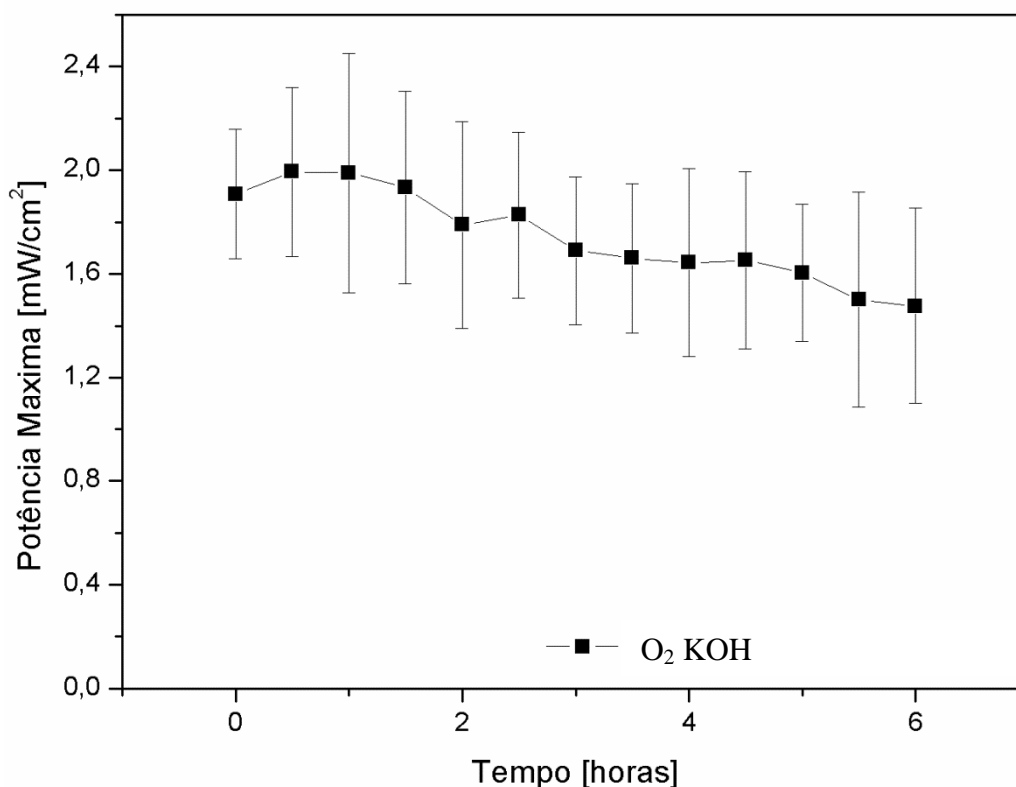


Figura 26: Potência máxima do sistema oxigênio umidificado com KOH em função do tempo.

5.3.4. Ar sem umidificação e sem filtro de CO₂

O sistema ar sem umidificação e sem filtro de CO₂ foi usado para averiguar qual era a influencia que a contaminação por CO₂ causava combinado com o fato de que a célula combustível não estava sendo umidificada, conseqüentemente secando o eletrólito ao longo do tempo.

Na Figura 27 são mostradas as curvas de polarização e de potência para o instante inicial (0 min) e para o instante final (6 horas); nas Figura 46 Figura 48 estão plotadas as curvas de polarização e potência para os vários tempos. Pode-se perceber que, no instante inicial a célula combustível se comporta de maneira estável, sem apresentar grandes perdas, já que ela estava com a totalidade do seu eletrólito e o envenenamento de CO₂ ainda não afetava o desempenho da célula combustível. Ao final das 6 horas, pode-se perceber que a célula já não apresentava corrente, já que todo o eletrólito estava contaminado por CO₂ e estava praticamente seco.

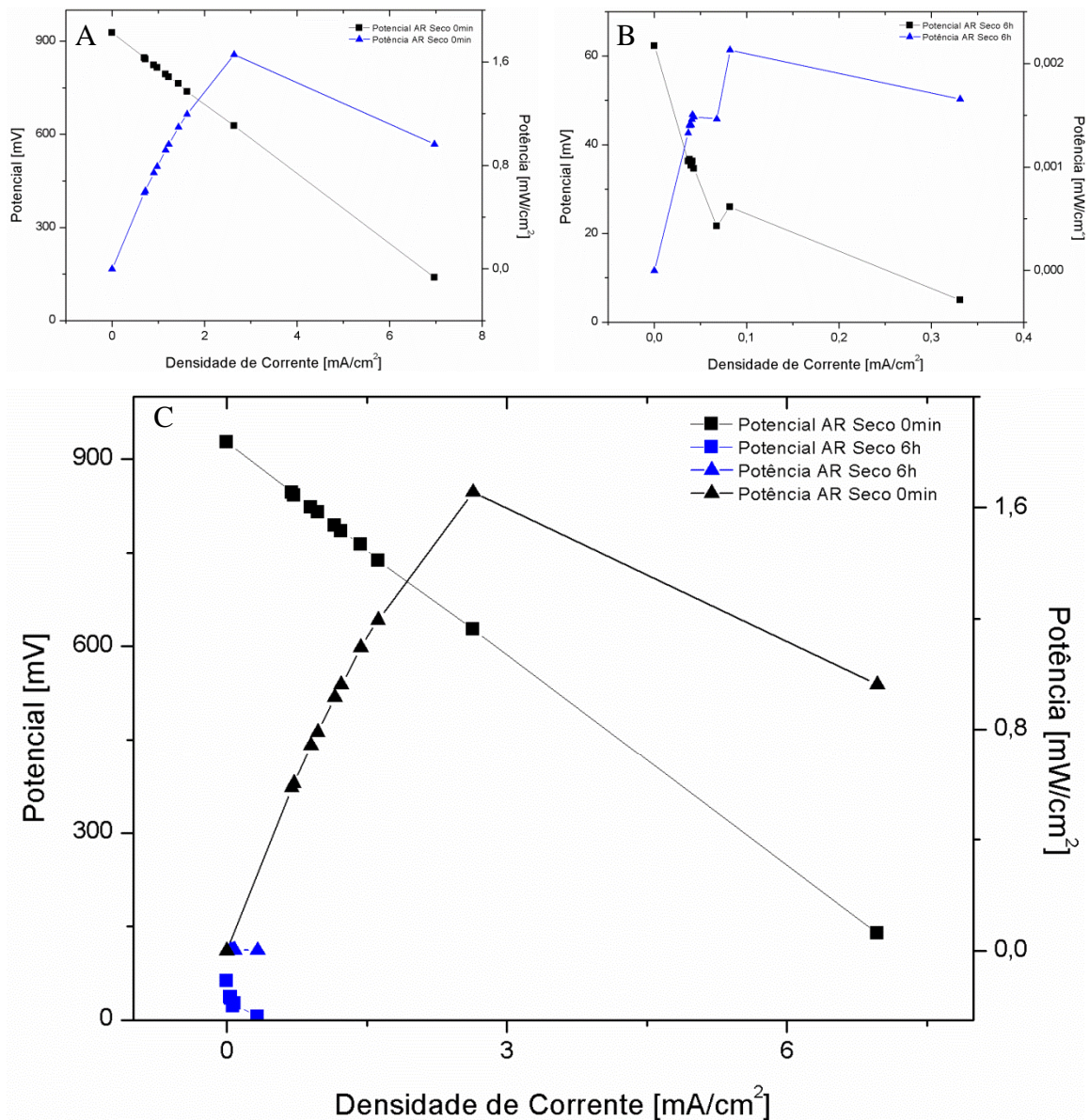


Figura 27: Gráfico de polarização e potência para a configuração ar sem umidificador/filtro CO₂. A: O₂ seco 0 min; B: O₂ seco 6h; C: O₂ seco 0 min e 6h.

Na Figura 28 é apresentado o gráfico de potência máxima desenvolvida pela célula combustível versus tempo. O envenenamento por CO₂ combinado com a desidratação da membrana afetaram significativamente o desempenho da célula a partir das 2,5 horas. A partir desse tempo, o desempenho da célula combustível caiu abruptamente até chegar ao ponto em que não há mais passagem de corrente pela célula. Pode-se concluir que a vida útil dessa célula combustível, quando operada com ar e sem filtragem de CO₂, é de aproximadamente 3 horas. Após esse tempo a potência tendeu a zero.

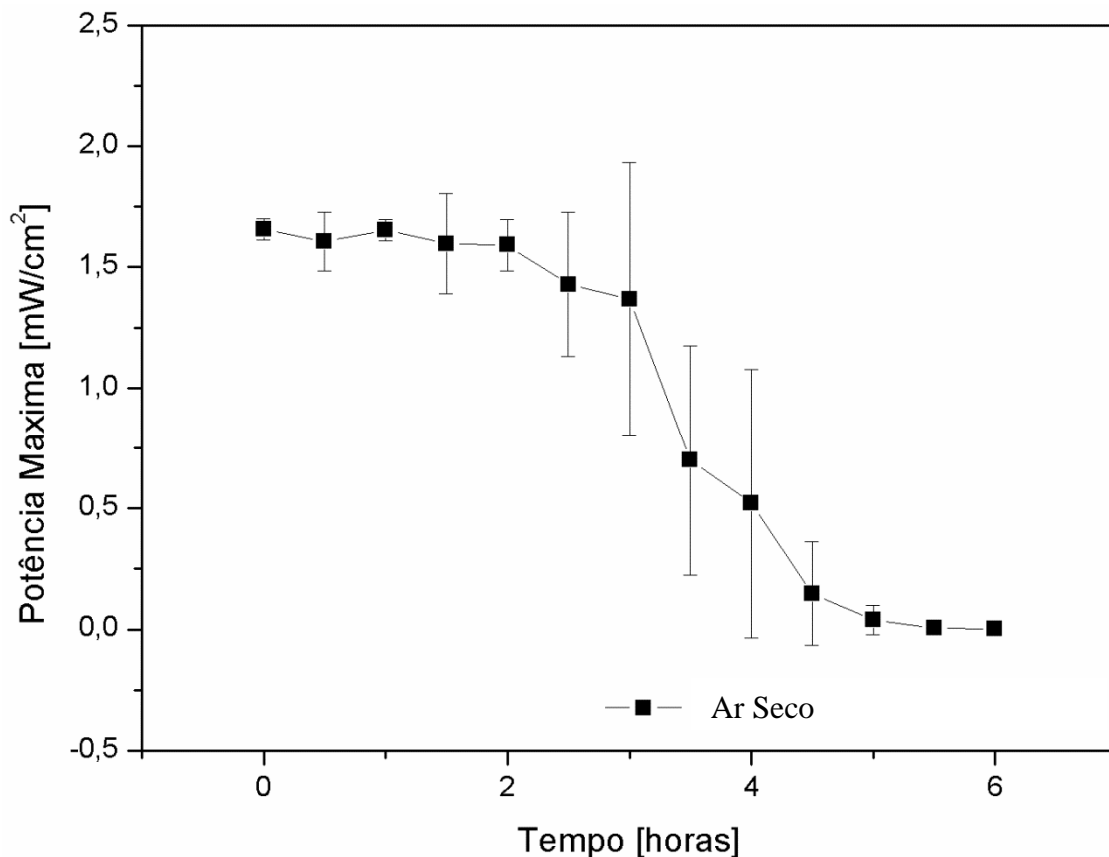


Figura 28: Gráfico de potência máxima versus tempo para o sistema ar sem umidificador e sem filtro CO₂

5.3.5. Ar com umidificação de H₂O

O sistema ar com umidificação de H₂O foi montado para avaliar como a célula iria se comportar quando estivesse recebendo a hidratação necessária do umidificador, mas sofrendo o envenenamento por CO₂.

Na Figura 29 são apresentadas as curvas de polarização e potência para o instante inicial (0 min) e o final (6 horas); nas Figura 52 aFigura 54 estão plotadas as curvas de polarização e potência em vários tempos. Houve uma sobreposição tanto das curvas de polarização quanto das de potencia. Isso ocorreu por dois principais motivos: i) a célula não desenvolveu seu melhor desempenho no início da operação, até aproximadamente 20 minutos, pois no início os eletrodos não foram completamente molhados pelo eletrólito e o gases ainda não encheram completamente a câmara e ii) a célula praticamente não sofreu queda de desempenho (melhor mostrado na Figura 30), mostrando que essa configuração manteve seu desempenho estável durante as 6 horas de teste.

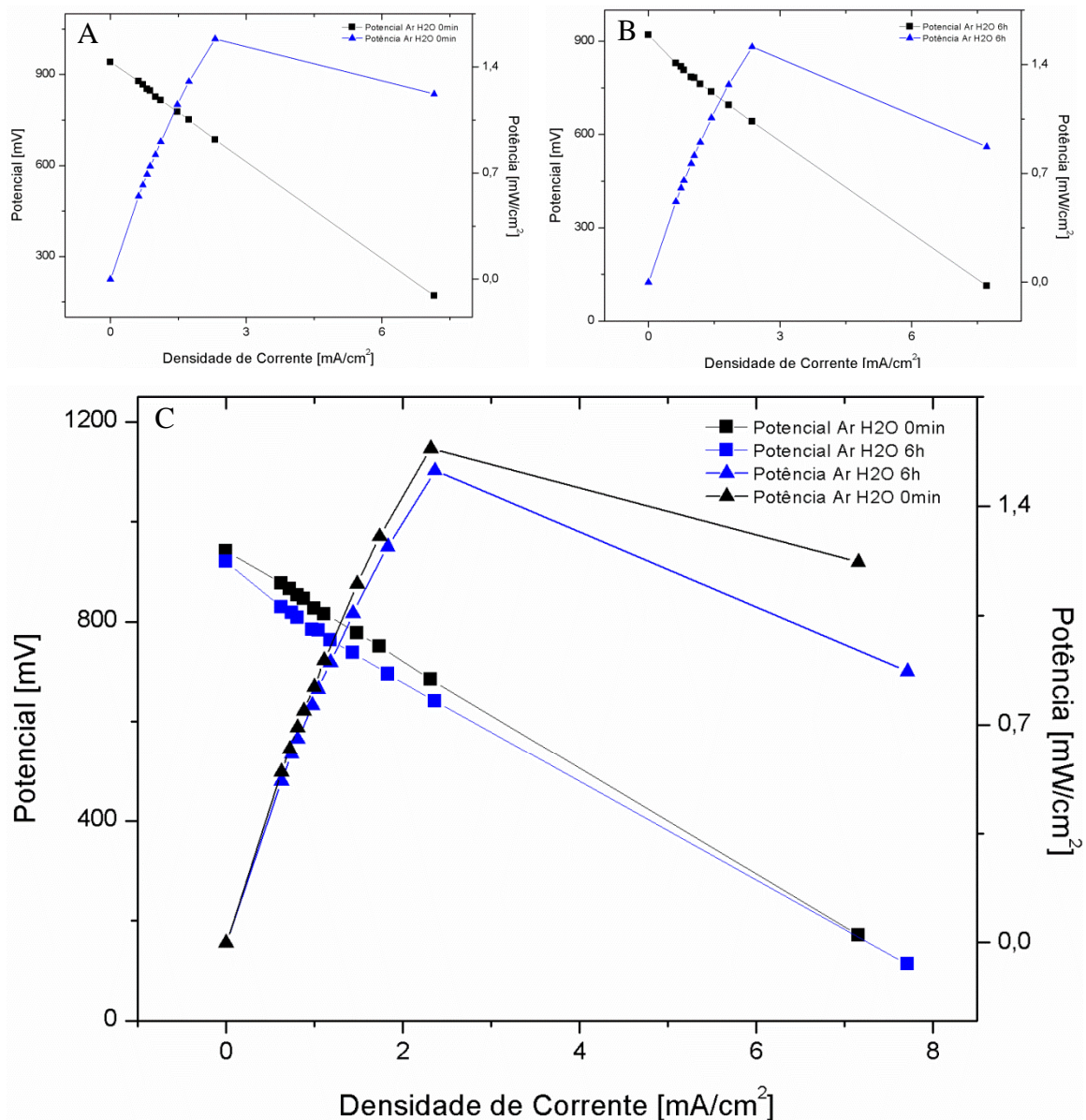


Figura 29: Gráfico de polarização e potência para a configuração ar com umidificador H₂O. A: O₂ seco 0 min; B: O₂ seco 6h; C: O₂ seco 0 min e 6h.

Na Figura 30 percebe-se que a célula a combustível mantém sua potência máxima estável ao longo de todo o ensaio. Isso indica que o envenenamento pelo CO₂ é muito pequeno, não sendo percebido em 6 horas de ensaio. Como a umidificação foi realizada somente com água destilada, a célula combustível não sofreu desidratação, apresentando potência máxima média constante durante 6 horas.

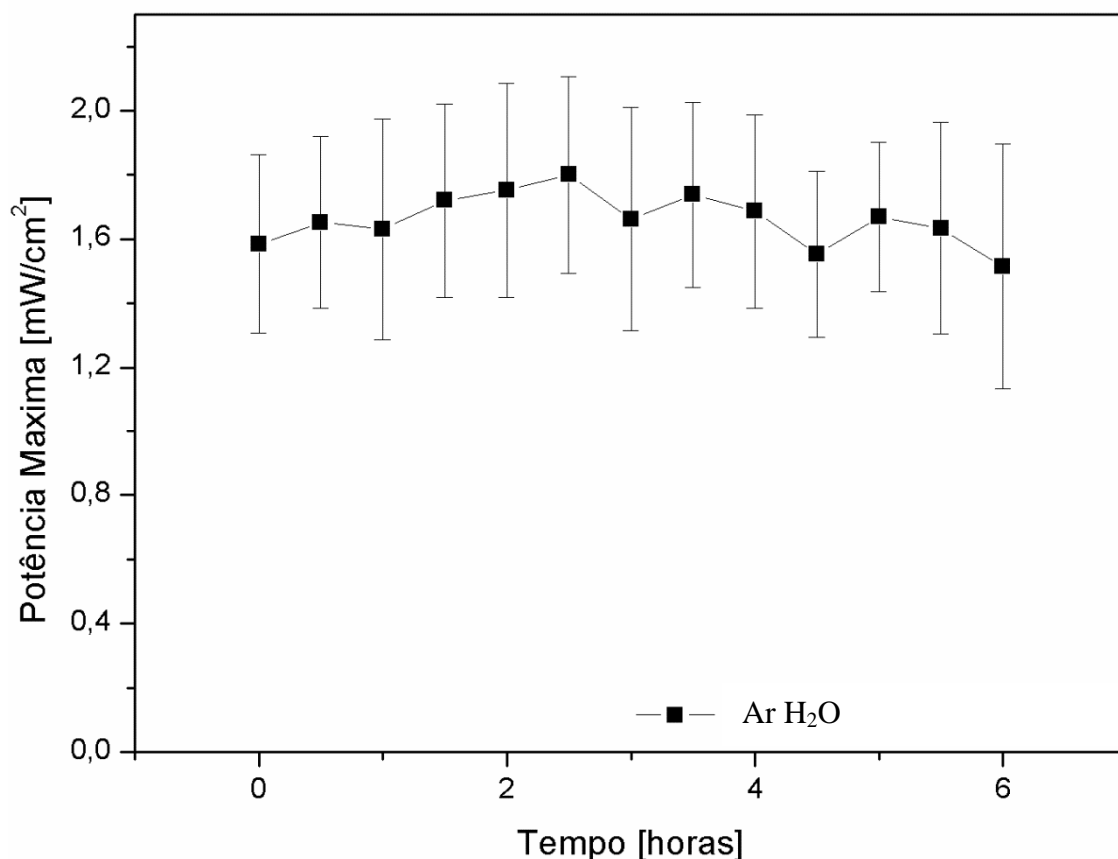


Figura 30: Gráfico de potência máxima versus tempo para o sistema ar com umidificador H₂O

5.3.6. Ar com umidificação (filtro de solução alcalina KOH)

Esse é o sistema objetivo desse trabalho de pesquisa, operar a célula combustível com ar, resolvendo seus dois principais problemas de operação (secagem da membrana e envenenamento por CO₂) com esse oxidante, isso através da implantação do sistema de umidificação e filtragem de CO₂.

Na Figura 31 são apresentadas as curvas de polarização e potência para o instante inicial (0 min) e o final (6 horas); nas Figura 49 Figura 51 estão plotadas as curvas de polarização e potência ao longo do tempo. Fica claro neste gráfico que o sistema de umidificação e filtração do CO₂ mostraram-se eficiente. Não existe uma diferença relevante no desempenho da célula combustível no intervalo de tempo testado, significando que o umidificador aliado ao filtro de CO₂ tornou possível a operação dessa célula combustível usando ar como oxidante.

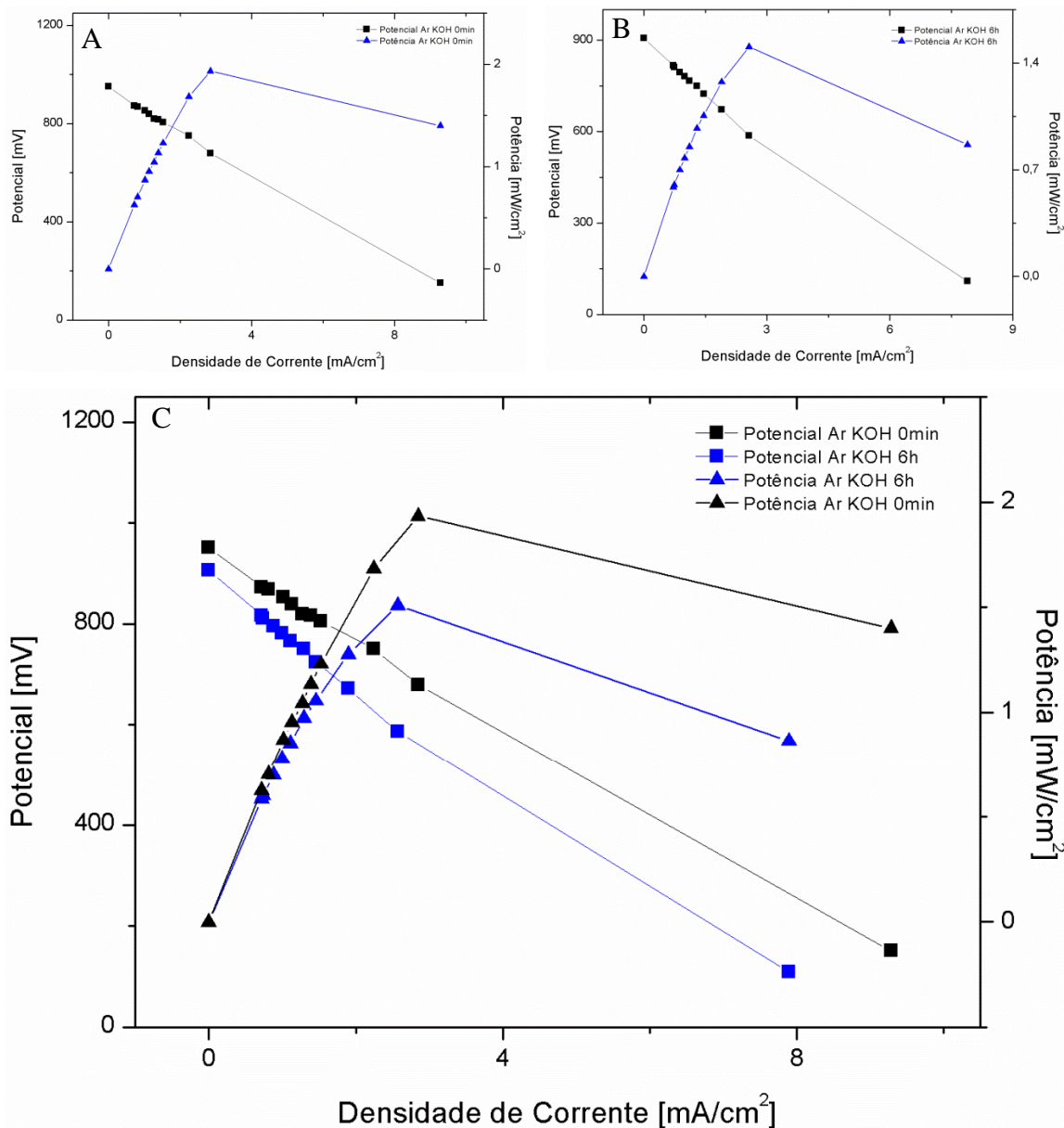


Figura 31: Gráfico de polarização e potência para a configuração ar com umidificador/filtro CO₂. A: O₂ seco 0 min; B: O₂ seco 6h; C: O₂ seco 0 min e 6h.

Na Figura 32 é apresentado um gráfico de potência máxima desenvolvida pela célula combustível versus tempo. A potencia media desenvolvida pela célula varia pouco ao longo das 6 horas, apresentando uma queda de apenas 16% ao longo do teste.

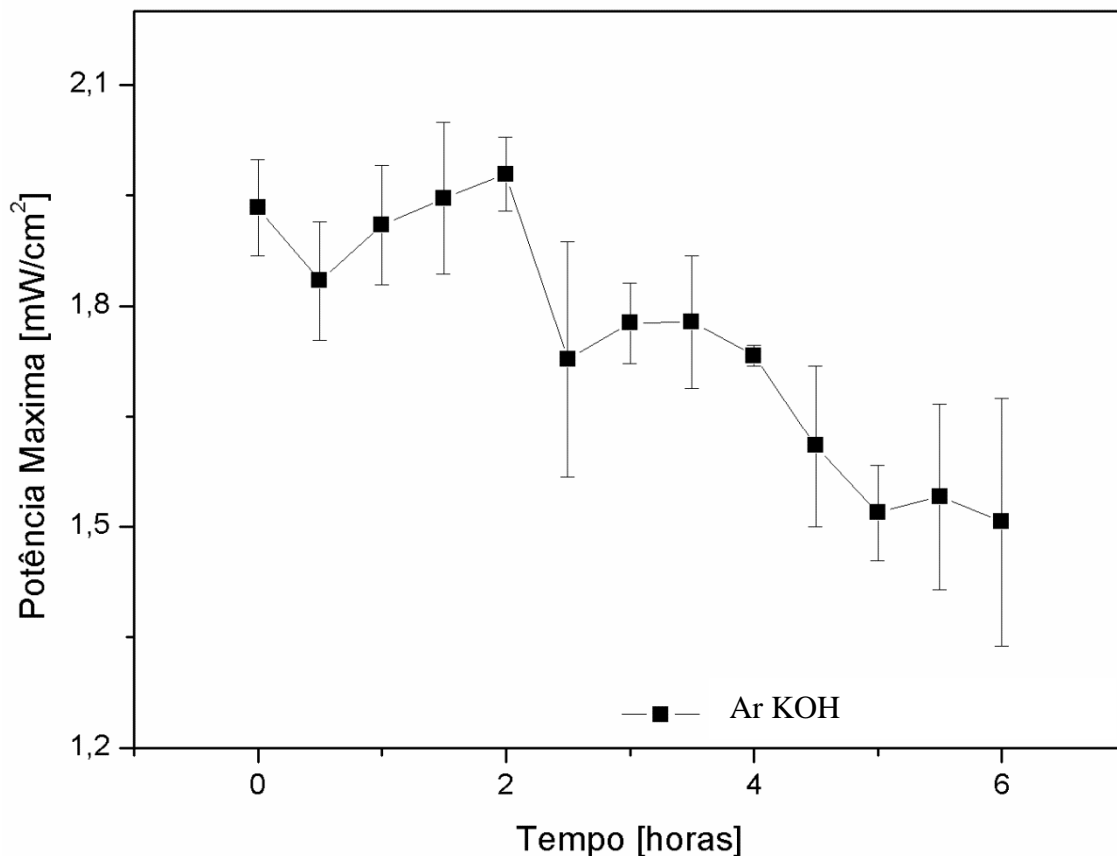


Figura 32: Gráfico de potência média versus tempo para o sistema ar com umidificador/filtro CO_2

5.3.7. Comparação ar umidificado com KOH , umidificado com H_2O e Ar seco

Esta comparação permitirá avaliar a influência do KOH como umidificador/filtro CO_2 , H_2O como umidificador e o sistema sendo operado sem umidificação. A Figura 33 mostra a potência máxima de cada um dos sistemas versus tempo com o desvio padrão associado a cada ponto.

No momento inicial, a potência máxima alcançada pelos sistemas umidificado com H_2O e o seco são aproximadamente 20% menor do que a do sistema umidificado com KOH, no entanto, o desvio padrão do sistema umidificado com H_2O é bem maior nessa parte do gráfico, o que significa que os sistemas tem praticamente a mesma potência máxima no começo do teste. O sistema seco tem um desvio padrão bem pequeno nesta parte do gráfico, mostrando que a umidificação influencia a estabilidade do desempenho no começo do teste, no entanto (a umidificação) se mostrando importante ao longo do teste. A pequena variação na potência máxima se deve a alguma

variação na confecção dos eletrodos, já que no momento inicial os dois sistemas não estão envenenados nem desidratados.

A potência máxima dos sistemas umidificados com KOH e H₂O sofrem um leve decréscimo ao longo do tempo, e como o desvio padrão do sistema umidificado com H₂O é bastante grande, não pode-se dizer quem apresentou melhor desempenho, os dois apresentam o mesmo comportamento ao longo de todo o teste, no entanto o sistema umidificado com H₂O tem um desvio padrão muito maior, mostrando a heterogeneidade deste teste, provavelmente causado pelo CO₂ que afetava os testes de maneira não uniforme, por isso o aumento no erro.

O teste realizado sem umidificação, no momento inicial apresentava aproximadamente a mesma potência que o sistema umidificado com H₂O. A variação em comparação ao sistema umidificado com KOH se deve a algum envenenamento inicial, já que tanto o sistema a seco quanto o sistema umidificado com H₂O não tem filtro de CO₂.

A partir de 2 horas, a potência do sistema sem umidificação começou a cair, enquanto que os outros sistemas se mantiveram estáveis. Em 3 horas, o sistema não umidificado sofreu uma queda abrupta no seu desempenho e partir deste tempo seu desempenho caiu de maneira intensa. Isso se deve ao fato de a célula estar sendo envenenada constantemente pelo CO₂ e a membrana estar sendo desidratada. Dessa maneira, a célula não conseguiu mais transportar íons para completar a reação, comprometendo por completo seu desempenho. Após as 6 horas de teste, a célula combustível já não conseguia mais desenvolver potência; sua membrana estava completamente desidratada e contaminada por CO₂. O desvio padrão deste teste se manteve pequeno até aproximadamente 3 horas. Depois disso, percebeu-se um acréscimo substancial do desvio padrão, no entanto, o desvio aumentou no momento em que a célula começou a entrar em colapso, então, pode haver uma diferença no momento em que a mesma teve seu desempenho comprometido, causando uma variação grande na potência máxima de cada ponto, por isso esse desvio aumentou.

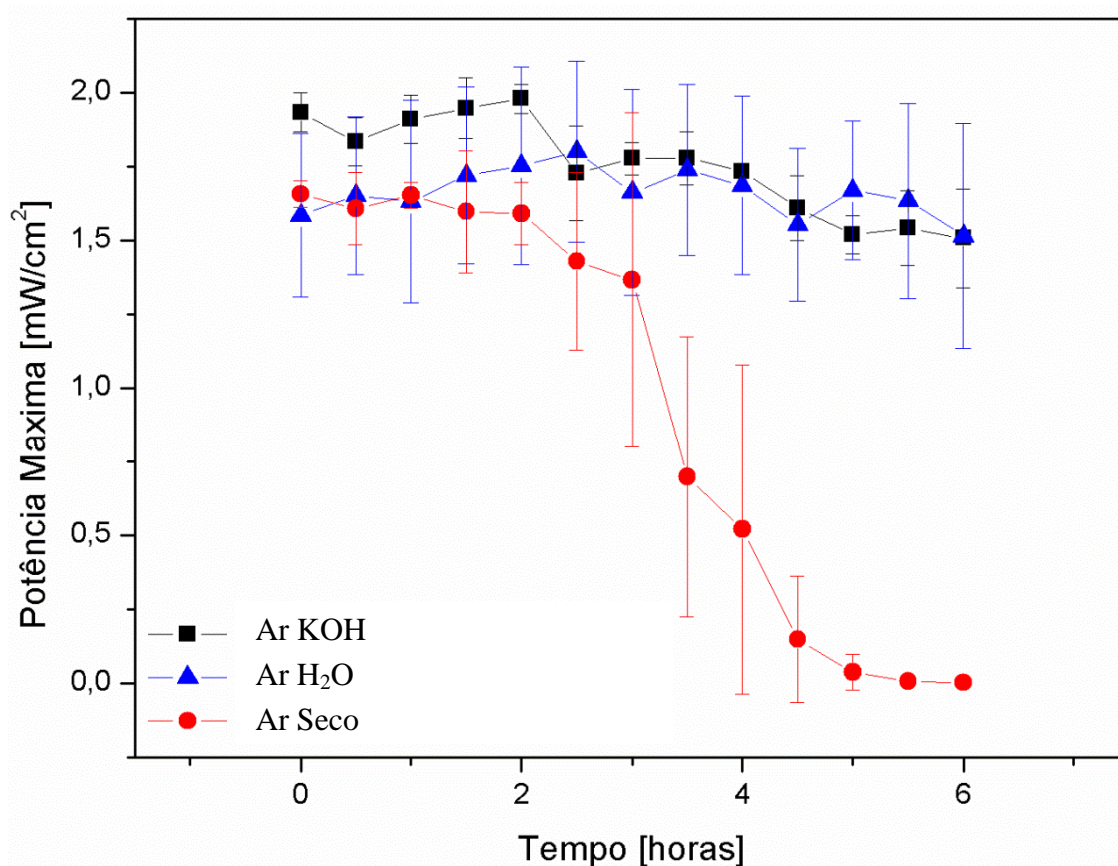


Figura 33: Comparação entre o sistema Ar umidificado com H₂O e Ar umidificado com KOH

Assim, pode-se dizer que neste sistema proposto a utilização do umidificador com filtro de CO₂ se mostrou tão interessante quanto o umidificado com H₂O, já que os dois conseguiram minimizar a perda de potência da célula combustível. Como visto anteriormente, o envenenamento da célula por CO₂ não se mostrou significativo com a configuração adotada; por isso a semelhança nos resultados apresentados. Quando a célula opera sem qualquer suporte de umidificação ou filtro de CO₂, sua vida útil é completamente comprometida pelos fatores comentados anteriormente.

5.3.8. Comparação entre O₂ umidificado com H₂O, KOH e O₂ sem umidificação

Esta comparação mostra a diferença entre todos os sistemas propostos quando operados com O₂.

Aparentemente os sistemas O₂ a seco e O₂ umidificado (H₂O) apresentaram o mesmo desempenho ao longo do teste, conforme mostra a Figura 34. Mas notou-se que o sistema que opera sem umidificação mostra uma tendência a perder potência ao se aproximar de 6 horas de ensaio, enquanto o teste umidificado sofreu uma queda em 4

horas e depois desenvolveu uma recuperação na potência. No entanto, nessa região é onde o desvio padrão do teste umidificado com H₂O apresentou seu maior valor.

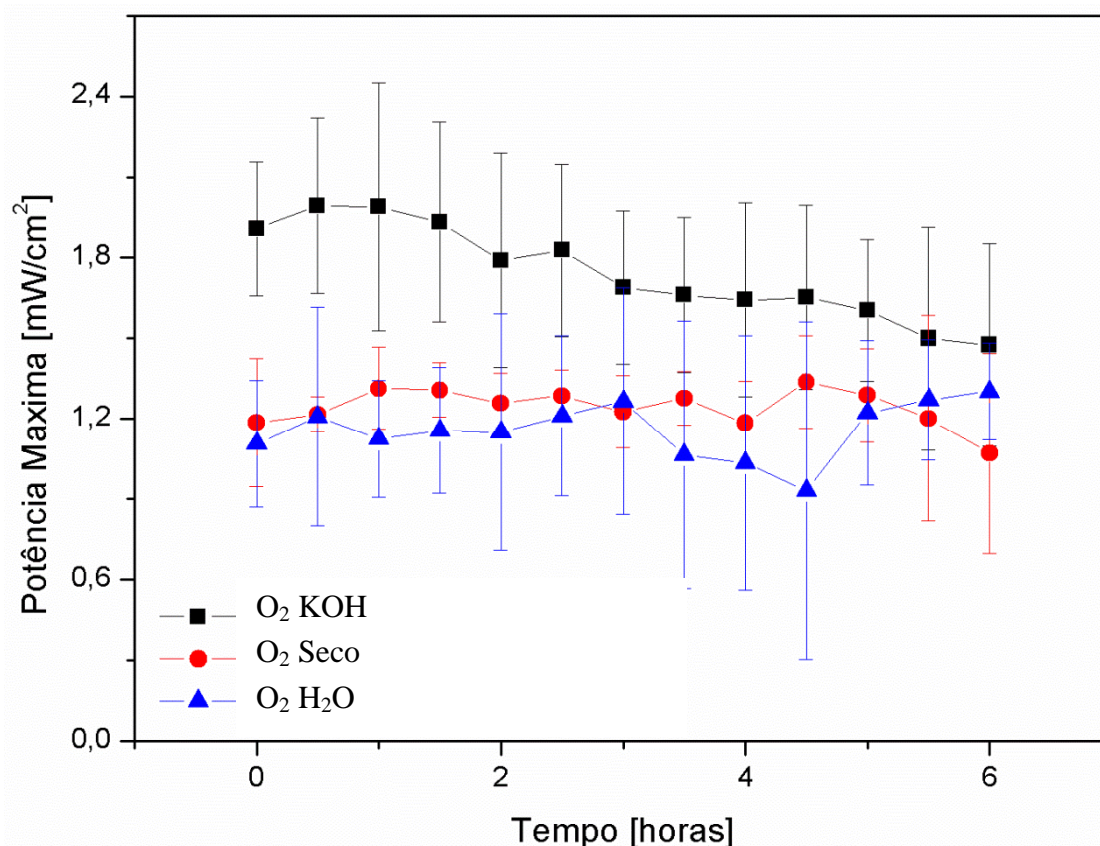


Figura 34: Comparação entre o sistema O₂ umidificado com H₂O e O₂ não umidificado

Dessa maneira, um teste mais longo poderia informar se a membrana do teste sem umidificação de fato estava desidratando e entrando em colapso, enquanto que o teste umidificado iria manter seu desempenho.

O sistema umidificado com KOH apresentou uma potência máxima maior desde o começo do teste, assim, o KOH pode ter contribuído de alguma maneira para melhorar o desempenho da célula, filtrando alguma impureza que o O₂ pudesse ter.

5.3.9. Comparação entre O₂ umidificado com H₂O e Ar umidificado com H₂O sem filtro de CO₂

Esta comparação mostra a diferença entre o sistema proposto (ar umidificado com H₂O) e o sistema utilizando O₂ como oxidante sendo umidificado por H₂O. Essa comparação é muito importante, pois permite observar a influência de cada um dos agentes oxidantes quando os mesmos estão umidificados, no entanto, sem nenhum tipo de filtro de CO₂.

A Figura 35 mostra a comparação de potência máxima obtida pelos sistemas. Pode-se perceber que a potência máxima do sistema operado com ar foi 30% maior que o sistema operado por oxigênio. Esse efeito pode ter vários motivos: confecção do eletrodo, instabilidade dos parâmetros (queda na pressão ou vazão), afogamento da célula combustível (que significa que o eletrólito líquido entrou nos canais de gases, impedindo a livre circulação do mesmo e dessa maneira comprometendo o fluxo de íons e elétrons) e o mais provável, algum contaminante no oxigênio, que provavelmente comprometeu o desempenho da célula. No entanto, fica claro que o desempenho do sistema operado com ar é satisfatório, já que ele se mostrou superior ao do sistema operado com O_2 durante todo o tempo e sofreu uma queda muito baixa ao longo das 6 horas.

O sistema que opera com O_2 apresentou um desempenho muito bom, pois não sofreu queda de potência ao longo das 6 horas de teste, mostrando que a umidificação é eficiente para os sistemas operados com oxigênio também. Em 3 horas de teste pode-se ver uma queda súbita no teste operado por O_2 , no entanto também se percebe que o desvio padrão aumentou substancialmente, o que indica que na verdade, que o sistema apresentou alguma heterogeneidade de comportamento naquela etapa dos testes.

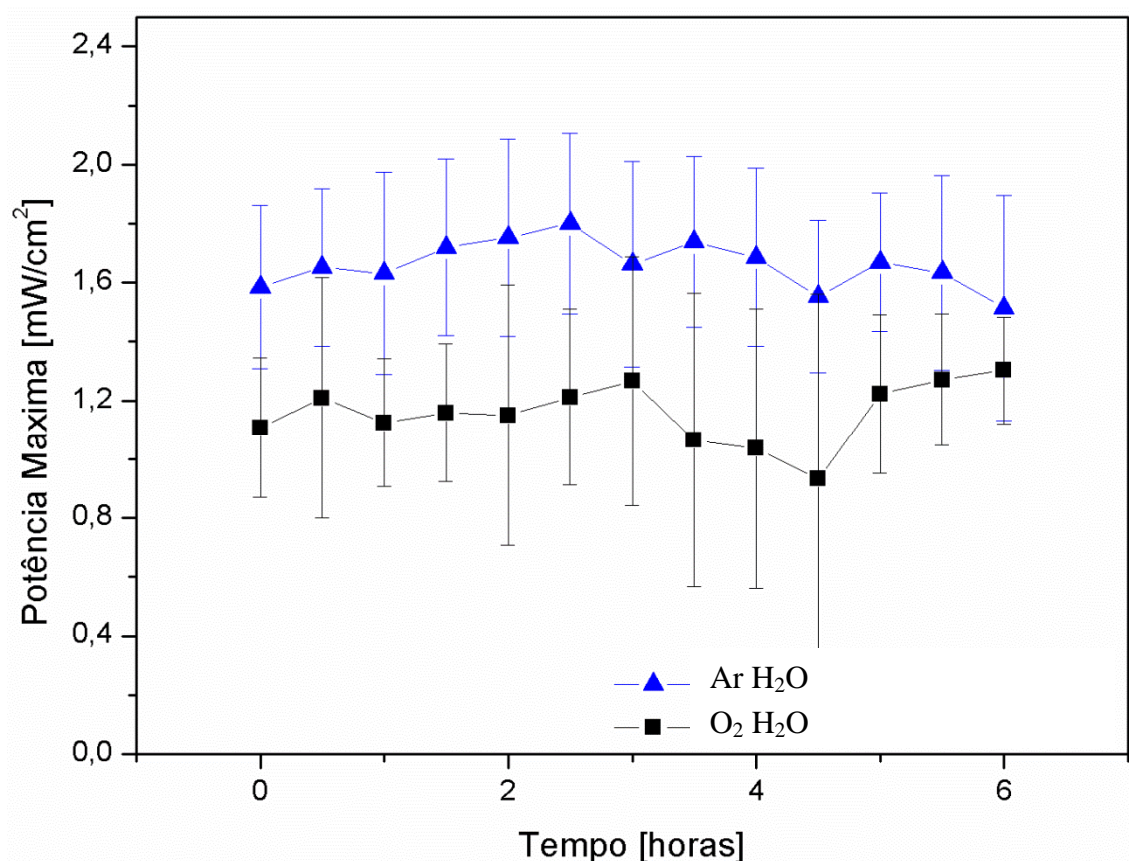


Figura 35: Comparação entre o sistema O₂ umidificado com H₂O sem filtro de CO₂ e Ar umidificado com H₂O sem filtro de CO₂.

Assim, pode-se concluir que tanto o sistema que operou com ar quanto o sistema que operou com oxigênio apresentaram bom desempenho, já que os dois mantiveram sua potência máxima estável ao longo do tempo.

5.3.10. Comparação entre O₂ umidificado (com filtro de solução alcalina KOH) e Ar umidificado (com filtro de solução alcalina KOH)

Esta comparação mostra a diferença entre o sistema proposto (ar umidificado com KOH) e o sistema utilizando O₂ sendo umidificado com solução alcalina de KOH. Essa comparação é muito importante, pois permite avaliar a influência de cada um dos agentes oxidantes quando estão umidificados e filtrados.

A Figura 36 mostra a comparação de potência máxima obtida pelos sistemas. Pode-se perceber que as potências máximas dos dois sistemas apresentavam o mesmo valor do começo do teste, permanecendo assim ao longo do tempo. No entanto, o desempenho do sistema operado com ar foi satisfatório, já que ele apresentou o mesmo desempenho do sistema operado com O₂, que é mais caro. Nota-se também, através dessa comparação que, de fato, o O₂ usado nos testes tinha algum contaminante, pois no momento em que se aplicou o filtro de CO₂ seu desempenho melhorou e se igualou ao do ar comum.

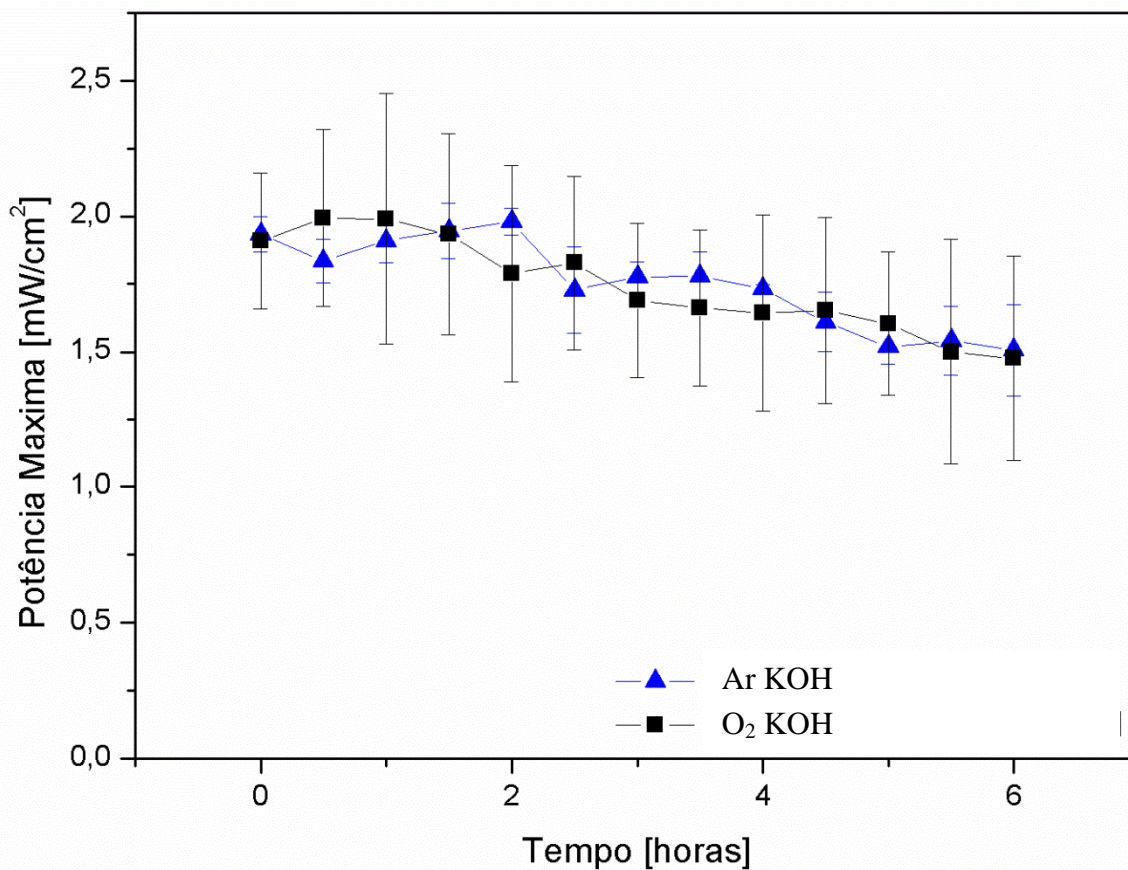


Figura 36: Comparação entre o sistema O₂ umidificado com KOH e Ar umidificado com KOH.

Os resultados indicaram que o sistema umidificador/filtro CO₂ apresentou resultados significativamente positivos para o sistema operado com ar e para o sistema operado com oxigênio. O sistema operado com ar conseguiu desenvolver potência durante as 6 horas com perdas pequenas (se comparado ao sistema sem umidificação/sem filtro CO₂), já o sistema operado com oxigênio também mostrou bons resultados quando aplicado o filtro de CO₂ e umidificação, o que, a princípio não esperava-se, já que o KOH não teria função neste teste, pois no oxigênio não teria CO₂ ou impurezas. No entanto verificou-se, através desses resultados que o oxigênio estava contaminado com alguma impureza e o KOH auxiliou na remoção desta, melhorando o desempenho da célula combustível (em comparação ao teste somente umidificado com água).

6. CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho permitem afirmar que é possível fazer com que uma célula a combustível de membrana alcalina opere com ar como oxidante, visto que os resultados apontam para um bom desempenho da mesma quando comparado com a célula operando com oxigênio puro.

O desenvolvimento do umidificador mostrou-se eficiente e funcional, atingindo umidade relativa de praticamente 100% dentro de um intervalo de tempo aceitável para a não desidratação da célula combustível, assim sendo, a vida útil da célula aumentou consideravelmente devido a este fato de o umidificador conseguir suprir a quantidade de água necessária para manutenção da hidratação da membrana celulósica.

O filtro de CO₂ a base de KOH mostrou-se eficiente, removendo 90% do CO₂ contido no ar, diminuindo o envenenamento da célula, contribuindo para o aumento da sua vida útil quando operada com ar.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando complementar o estudo da célula combustível de membrana alcalina, sugerem-se os seguintes temas a serem estudados:

- Aumentar o tempo de teste de 6 horas para 24 horas ou 48 horas.
- Estudar tempos mais longos de remoção do CO₂.
- Aperfeiçoar o umidificador, também umidificando o gás hidrogênio.
- Desenvolver eletrodos livres de platina para diminuir o custo da célula combustível.
- Realizar testes com *stack*, isto é, empilhamento de várias células a combustível para aumentar a potência total do sistema.
- Aperfeiçoar os canais de distribuição de gases.
- Otimizar a montagem do protótipo

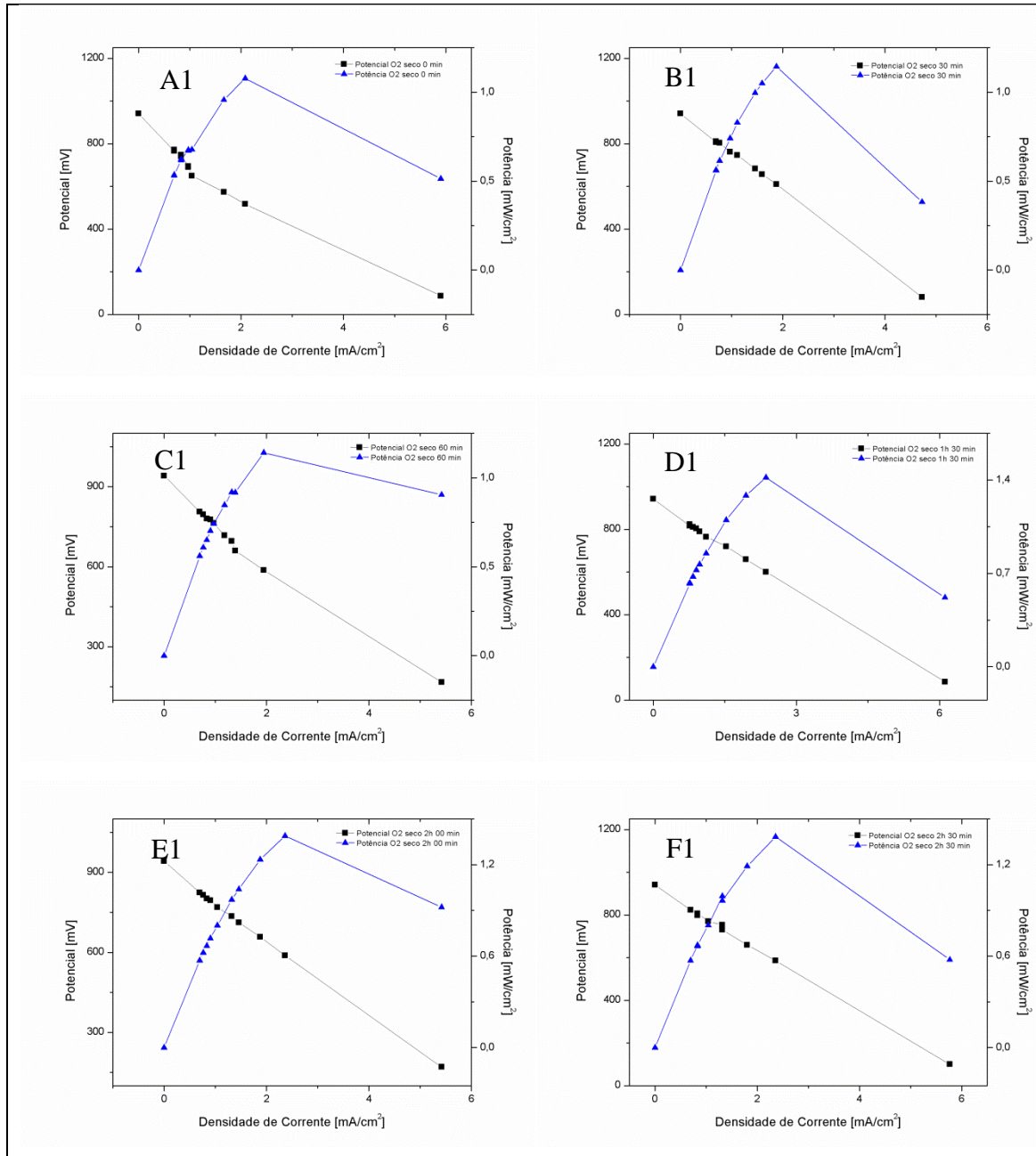
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Elise Meister Sommer. Desenvolvimento e validação experimental de um modelo matemático de Células de Combustível Alcalinas. Universidade Federal do Paraná, 2009.
- [2] Boudghene Stambouli A, Traversa E. Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 2002;6:295–304.
- [3] Stambouli AB, Traversa E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 2002;6:433–55.
- [4] Méndez VH, Rivier J, Fuente JI de la, Gómez T, Arceluz J, Marín J, et al. Impact of distributed generation on distribution investment deferral. *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*; 2006;28:244–52.
- [5] Akorede MF, Hizam H, Pouresmaeil E. Distributed energy resources and benefits to the environment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 2010;14:724–34.
- [6] Kirubakaran V, Sivaramakrishnan V, Nalini R, Sekar T, Premalatha M, Subramanian P. A review on gasification of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 2009;13:179–86.
- [7] Fridleifsson IB. Geothermal energy for the benefit of the people. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 2001;5:299–312.
- [8] Louie H, Strunz K. Superconducting magnetic energy storage (SMES) for energy cache control in modular distributed hydrogen-electric energy systems. *Applied Superconductivity, IEEE Transactions*; 2007;17:2361–4.
- [9] V. S. Bagotsky. *Electrochemistry Encyclopedia - Fuel Cell*; 2009.
- [10] Blomen LJ, Mugerwa MN. *Fuel cell systems*. Springer; 1994.
- [11] Wand G. *Fuel Cell History, Part 1*; 2006.
- [12] Bacon FT. Fuel cells, past, present and future. *Electrochimica Acta*; 1969;14:569–85.
- [13] Kordesch K, Simader G, Wiley J. *Fuel cells and their applications*. VCH Weinheim; 1996.
- [14] Services IET. *Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)* By EG&G Technical Services, Inc. EG&G Technical Services, Inc.; 2004.
- [15] Andújar JM, Segura F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 2009;13:2309–22.
- [16] Strategic Center for Natural Gas (U.S.), Energy and Environmental Solutions (Firm). *Fuel cell handbook*. 6th ed. Morgantown, WV: U.S. Dept. of Energy, National Energy Technology Laboratory, Strategic Center for Natural Gas; 2002.
- [17] Haile SM. Fuel cell materials and components. *Acta Materialia*; 2003;51:5981–6000.
- [18] Kirubakaran A, Jain S, Nema RK. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 2009;13:2430–40.
- [19] Amado RS, Malta LFB, Garrido FMS, Medeiros ME. Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. *Química Nova*; 2007;30:189–97.
- [20] Tarôco HA, Andrade ST de P, Brant MC, Domingues RZ, Matencio T. Montagem e caracterização elétrica de pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS). *Química Nova*; 2009;32:1297–305.
- [21] Little AD. *Opportunities for Micropower and Fuel Cell Gas Turbine Hybrid Systems in Industrial Applications*; 2000.

- [22] Wendt H, Götz M, Linardi M. Tecnologia de células a combustível. Química Nova; 2000;23:538–46.
- [23] Tu H, Stimming U. Advances, aging mechanisms and lifetime in solid-oxide fuel cells. Journal of Power Sources; 2004;127:284–93.
- [24] Farooque M, Maru HC. Fuel cells-the clean and efficient power generators. Proceedings of the IEEE; 2001;89:1819–29.
- [25] Laramine ADJ, Dicks A, Beigler LT, Grossmann IE, Westerberg A, Bejan A, et al. Fuel cell systems explained. Chichester, England: John Wiley & Sons; 2003.
- [26] McLean GF, Niet T, Prince-Richard S, Djilali N. An assessment of alkaline fuel cell technology. International Journal of Hydrogen Energy; 2002;27:507–26.
- [27] Sommer EM, Martins LS, Vargas JVC, Gardolinski JEF, Ordonez JC, Marino CEB. Alkaline membrane fuel cell (AMFC) modeling and experimental validation. Journal of Power Sources; 2012;213:16–30.
- [28] Elise Meister Sommer. Modelagem, Simulação e Otimização de Células de Combustível de Membrana Alcalina. Universidade Federal do Paraná; 2012.
- [29] Hirschenhofer JH, Stauffer DB, Engleman RR, Klett MG. Fuel cell handbook; 1998.
- [30] Moran MJ, Shapiro HN. Fundamentals of Engineering Thermodynamics. 6th ed. Wiley; 2007.
- [31] Potter MC, Scott EP. Thermal Sciences: An Introduction to Thermodynamics, Fluid Mechanics, and Heat Transfer. 1st ed. CL Engineering; 2003.
- [32] Boles MA, Çengel YA. Termodinâmica. 5th ed. McGraw-hill; 2007.
- [33] Kuhn R, Krüger P, Kleinau S, Dawson M, Geyer J, Roscher M, et al. Dynamic fuel cell gas humidification system. International Journal of Hydrogen Energy; 2012;37:7702–9.
- [34] Peng Y, Zhao B, Li L. Advance in Post-Combustion CO₂ Capture with Alkaline Solution: A Brief Review. Energy Procedia; 2012;14:1515–22.
- [35] Li L, Zhao N, Wei W, Sun Y. A review of research progress on CO₂ capture, storage, and utilization in Chinese Academy of Sciences. Fuel; 2011.
- [36] Kuntz J, Aroonwilas A. Mass-transfer efficiency of a spray column for CO₂ capture by MEA. Energy Procedia; 2009;1:205–9.
- [37] Bai H, Yeh AC. Removal of CO₂ Greenhouse Gas by Ammonia Scrubbing. Ind Eng Chem Res; 1997;36:2490–3.
- [38] Diao Y-F, Zheng X-Y, He B-S, Chen C-H, Xu X-C. Experimental study on capturing CO₂ greenhouse gas by ammonia scrubbing. Energy Conversion and Management; 2004;45:2283–96.
- [39] Yeh AC, Bai H. Comparison of ammonia and monoethanolamine solvents to reduce CO₂ greenhouse gas emissions. Science of The Total Environment; 1999;228:121–33.
- [40] Stolaroff JK, Keith DW, Lowry GV. Carbon Dioxide Capture from Atmospheric Air Using Sodium Hydroxide Spray. Environ Sci Technol; 2008;42:2728–35.
- [41] Javed KH, Mahmud T, Purba E. The CO₂ capture performance of a high-intensity vortex spray scrubber. Chemical Engineering Journal; 2010;162:448–56.
- [42] Da Silva R, dos Santos FS, Pires M. Uso de materiais recicláveis na determinação gravimétrica de CO₂ no ar ambiente e tratamento dos resíduos de laboratório gerados. Química Nova; 2012;35:2067–71.

9. ANEXOS

A seguir são apresentados os testes individuais de polarização de cada sistema (triplicatas):



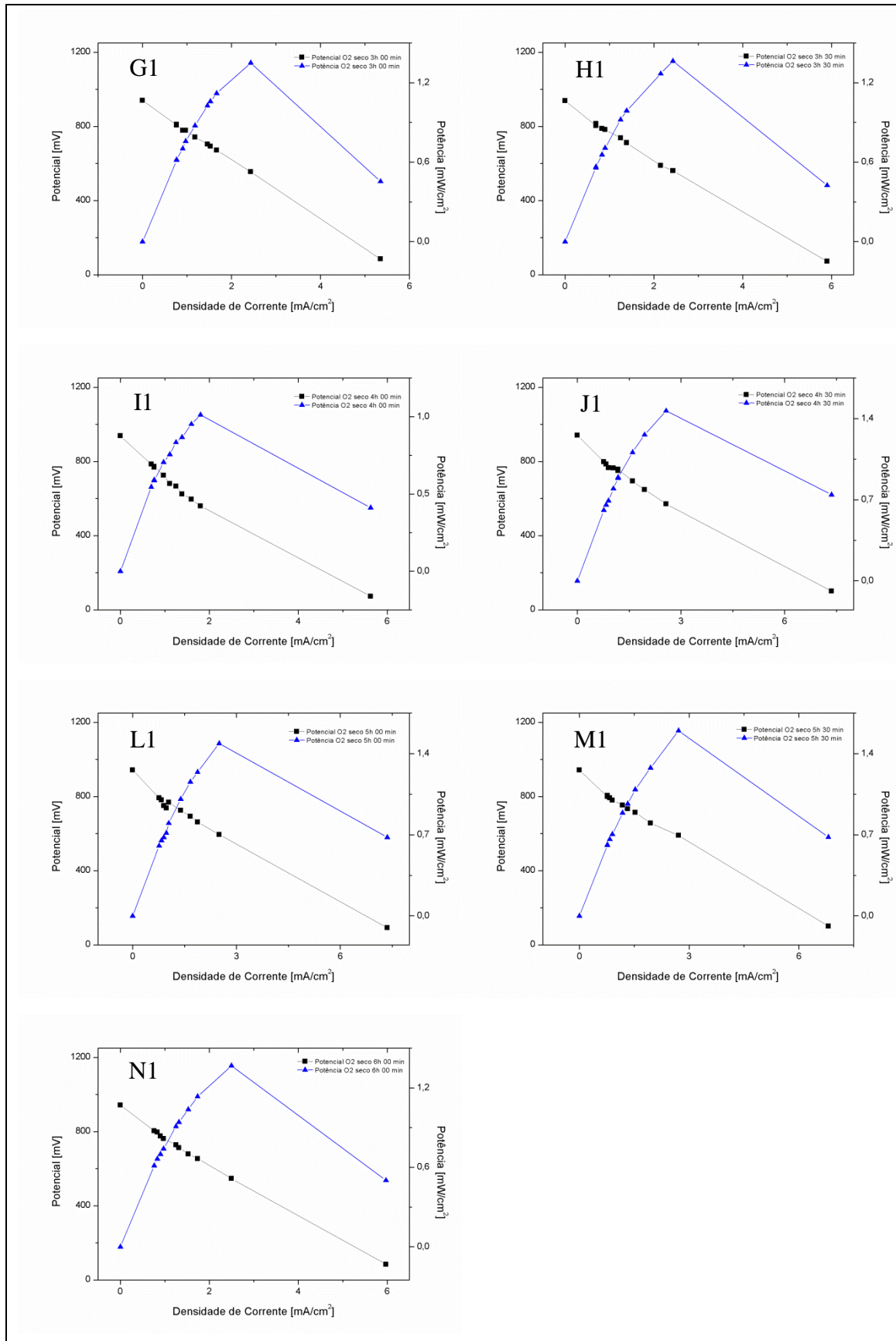
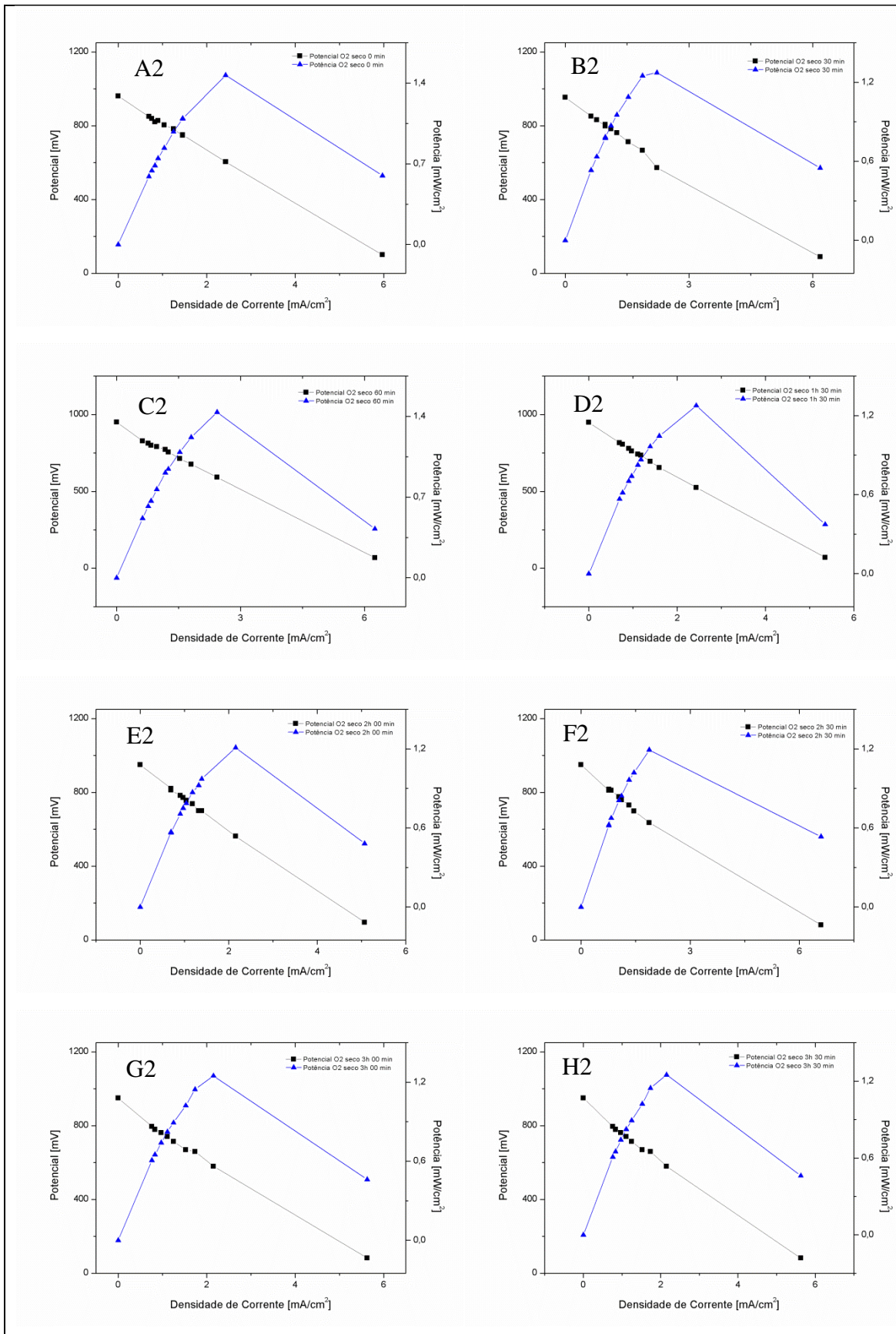


Figura 37: Teste 1 do sistema O₂ sem umidificação(seco): A1: Teste em 0 minutos; B1: Teste em 30 minutos; C1: Teste em 60 minutos; D1: Teste em 1h 30 minutos; E1: Teste em 2h 00 minutos; F1: Teste em 2h 30 minutos; G1: Teste em 3h 00 minutos; H1: Teste em 3h 30 minutos; I1: Teste em 4h 00

minutos; J1: Teste em 4h 30 minutos; L1: Teste em 5h 00 minutos; M1: Teste em 5h 30 minutos; N1: Teste em 6h 00 minutos.



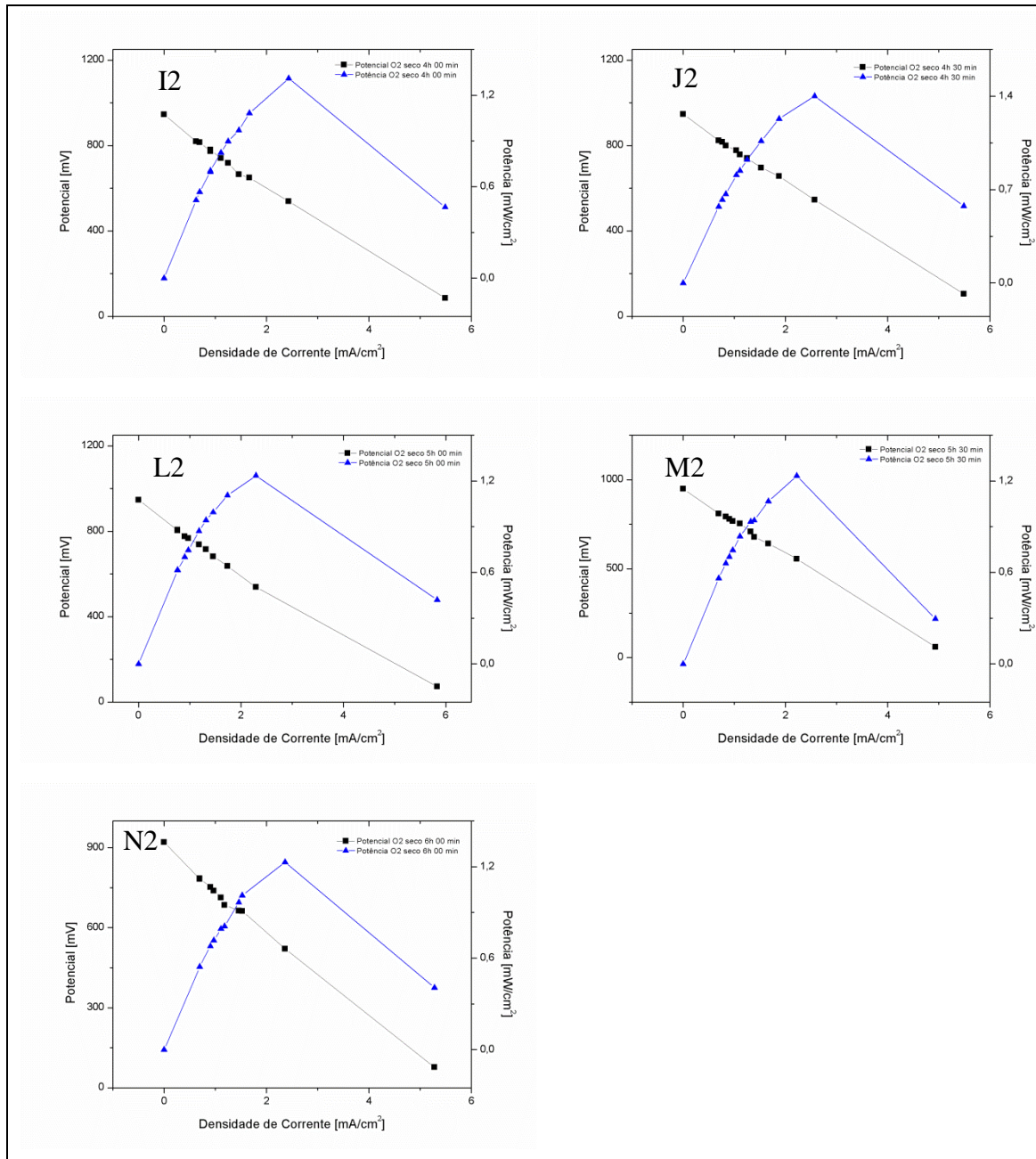
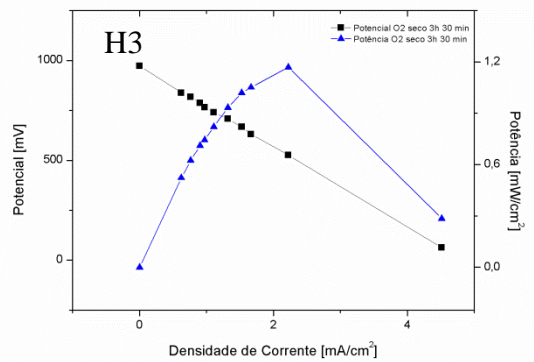
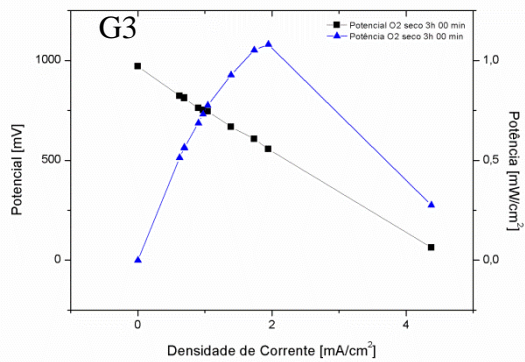
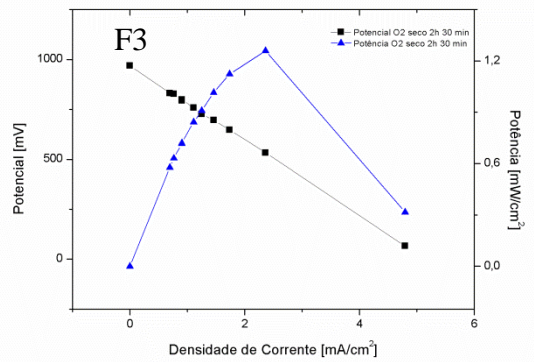
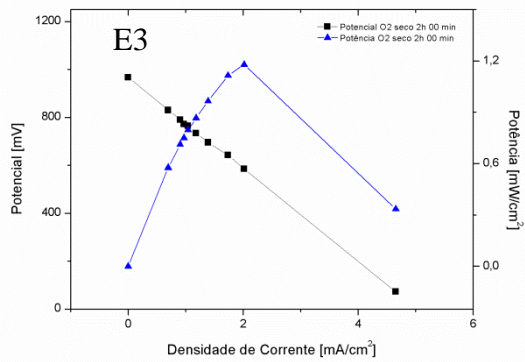
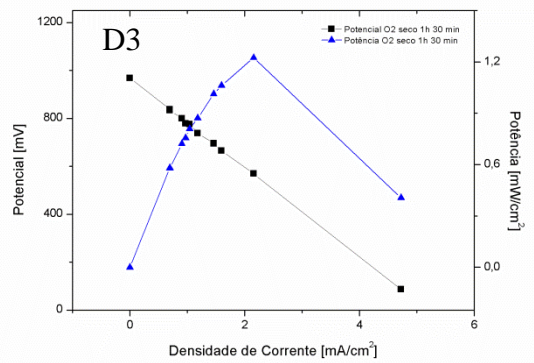
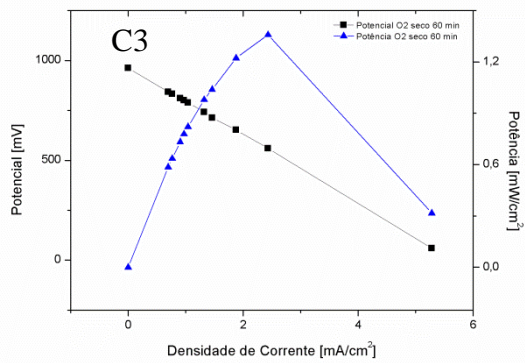
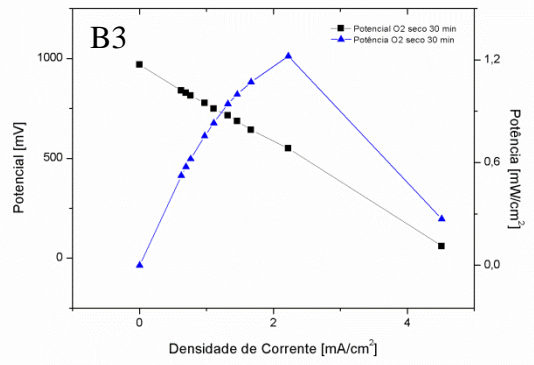
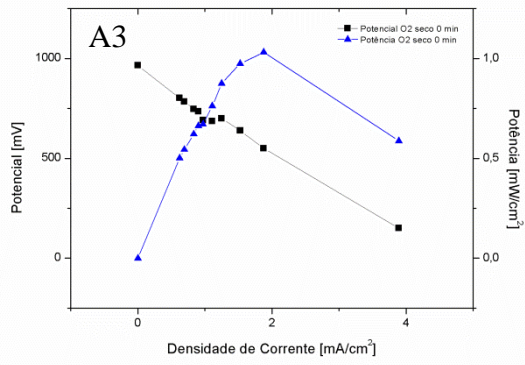


Figura 38: Teste 2 do sistema O₂ sem umidificação(seco): A2: Teste em 0 minutos; B2: Teste em 30 minutos; C2: Teste em 60 minutos; D2: Teste em 1h 30 minutos; E2: Teste em 2h 00 minutos; F2: Teste em 2h 30 minutos; G2: Teste em 3h 00 minutos; H2: Teste em 3h 30 minutos; I2: Teste em 4h 00 minutos; J2: Teste em 4h 30 minutos; L2: Teste em 5h 00 minutos; M2: Teste em 5h 30 minutos; N2: Teste em 6h 00 minutos.



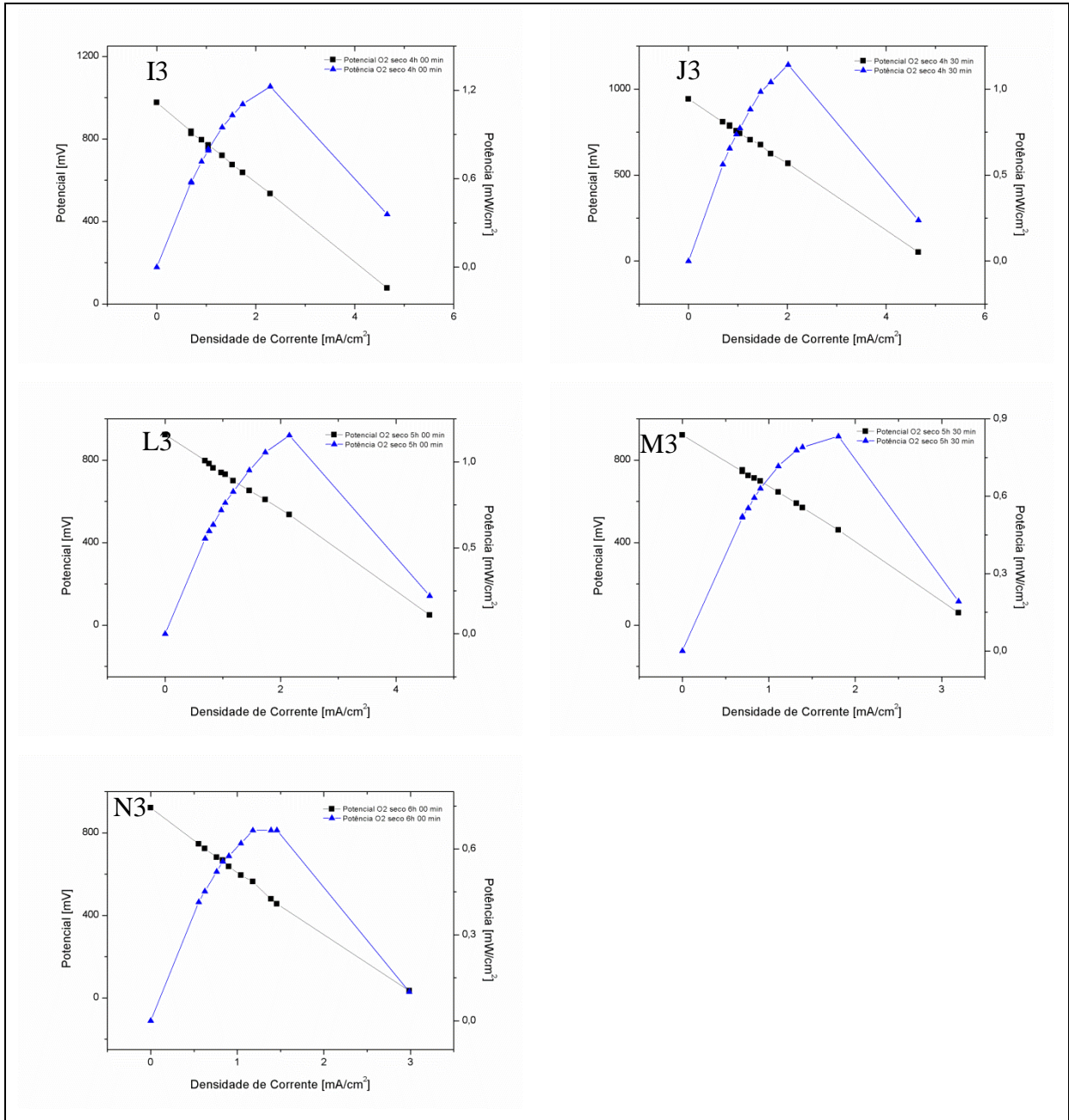
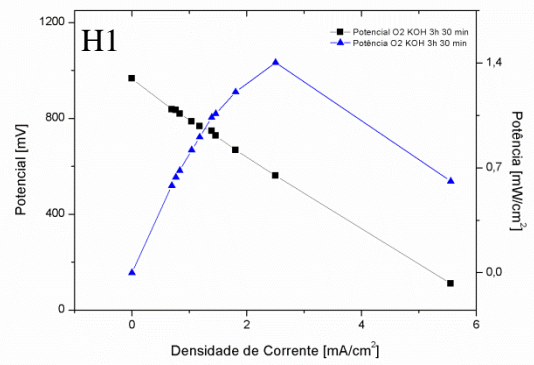
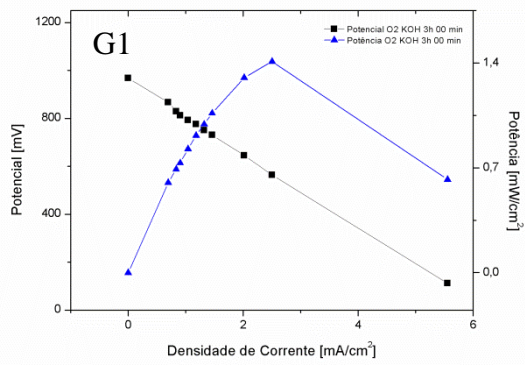
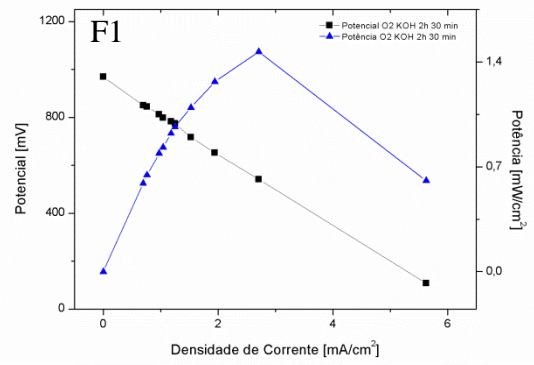
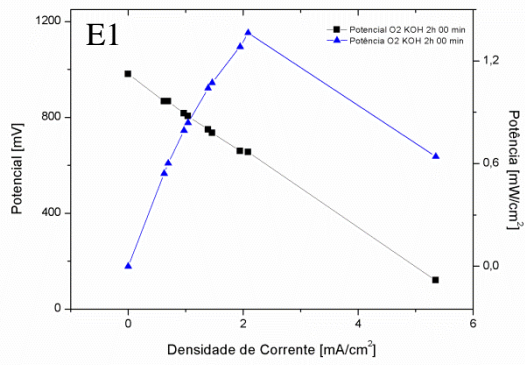
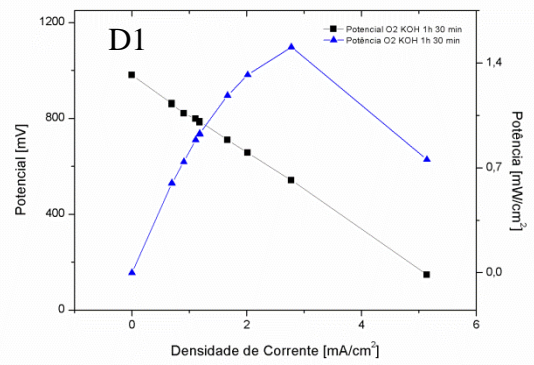
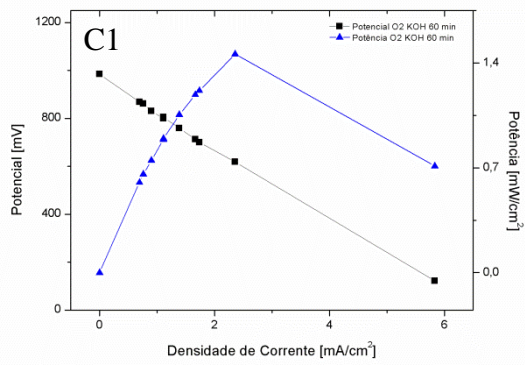
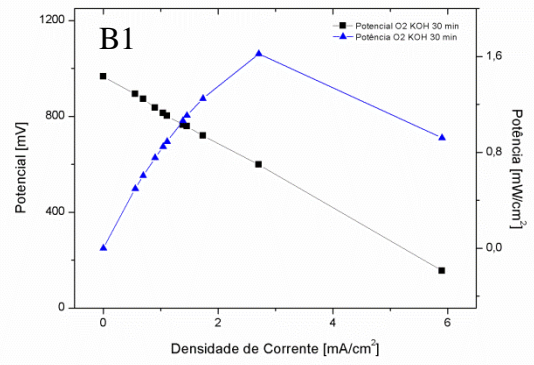
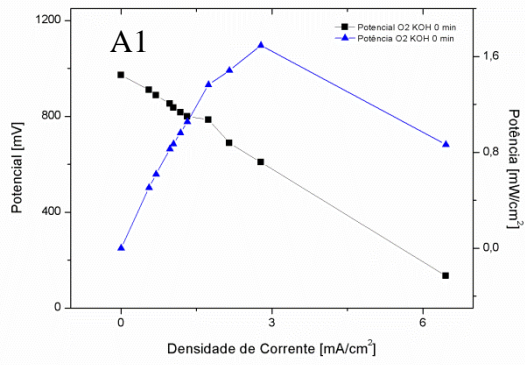


Figura 39: Teste 3 do sistema O₂ sem umidificação(seco): A3: Teste em 0 minutos; B3: Teste em 30 minutos; C3: Teste em 60 minutos; D3: Teste em 1h 30 minutos; E3: Teste em 2h 00 minutos; F3: Teste em 2h 30 minutos; G3: Teste em 3h 00 minutos; H3: Teste em 3h 30 minutos; I3: Teste em 4h 00 minutos; J3: Teste em 4h 30 minutos; L3: Teste em 5h 00 minutos; M3: Teste em 5h 30 minutos; N3: Teste em 6h 00 minutos.



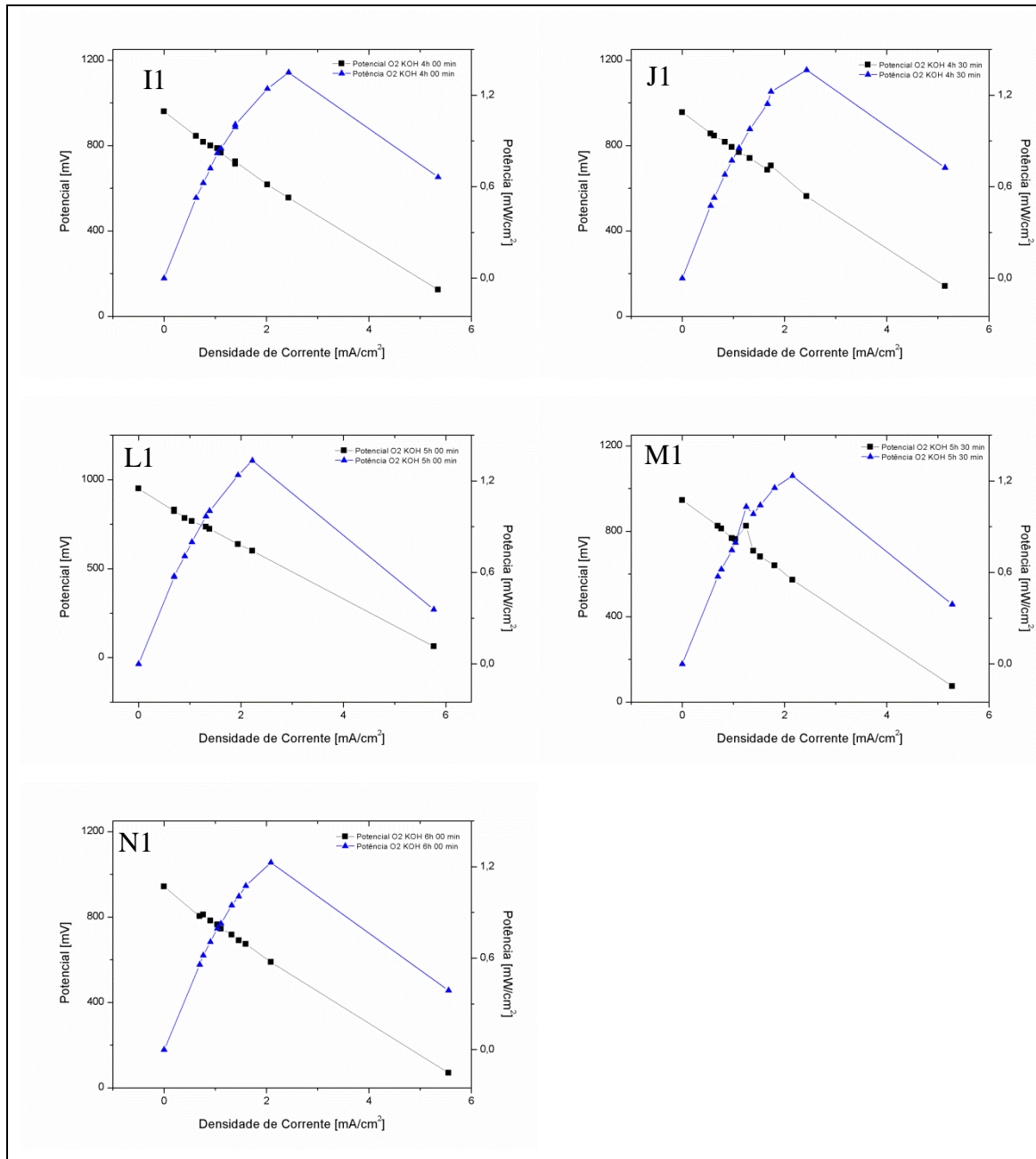
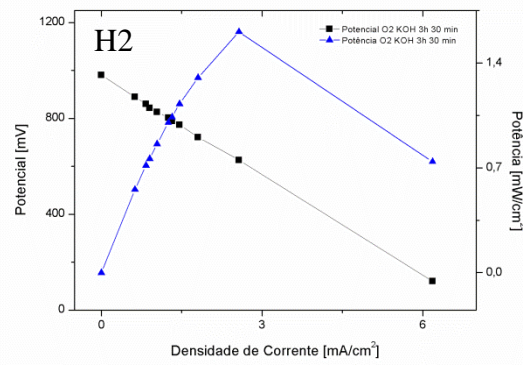
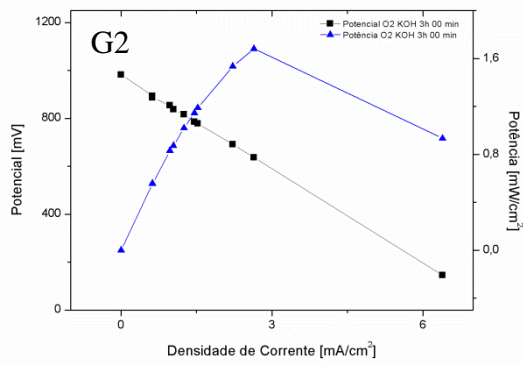
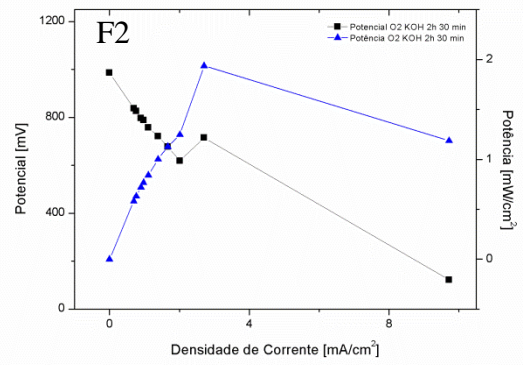
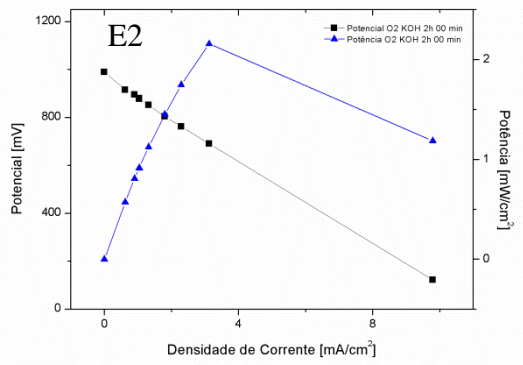
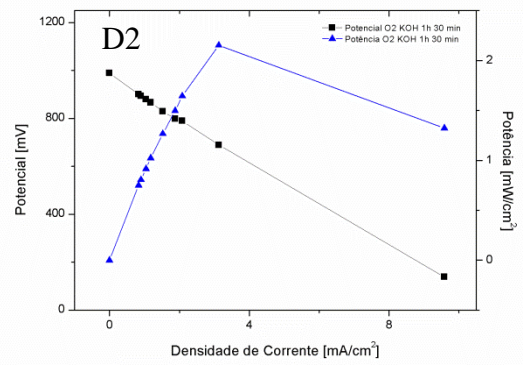
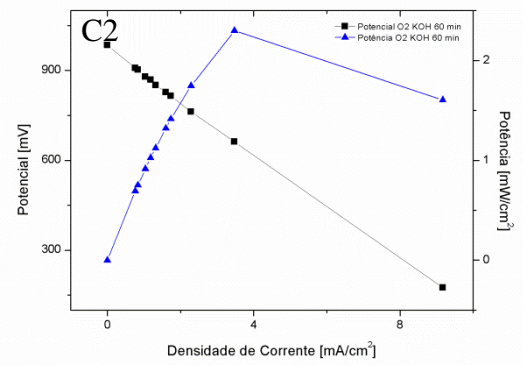
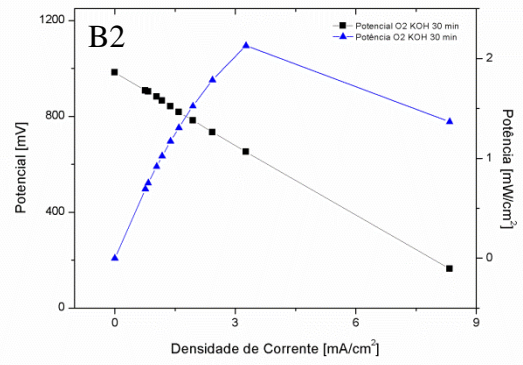
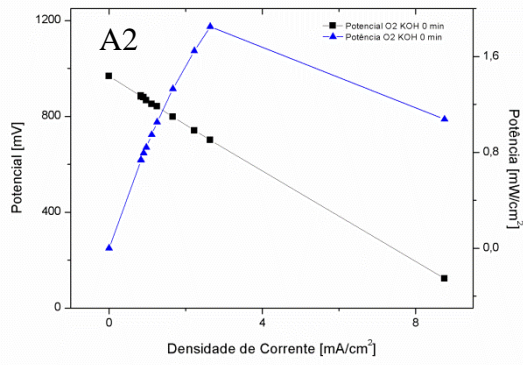


Figura 40: Teste 1 do sistema O₂ com umidificação KOH: A1: Teste em 0 minutos; B1: Teste em 30 minutos; C1: Teste em 60 minutos; D1: Teste em 1h 30 minutos; E1: Teste em 2h 00 minutos; F1: Teste em 2h 30 minutos; G1: Teste em 3h 00 minutos; H1: Teste em 3h 30 minutos; I1: Teste em 4h 00 minutos; J1: Teste em 4h 30 minutos; L1: Teste em 5h 00 minutos; M1: Teste em 5h 30 minutos; N1: Teste em 6h 00 minutos.



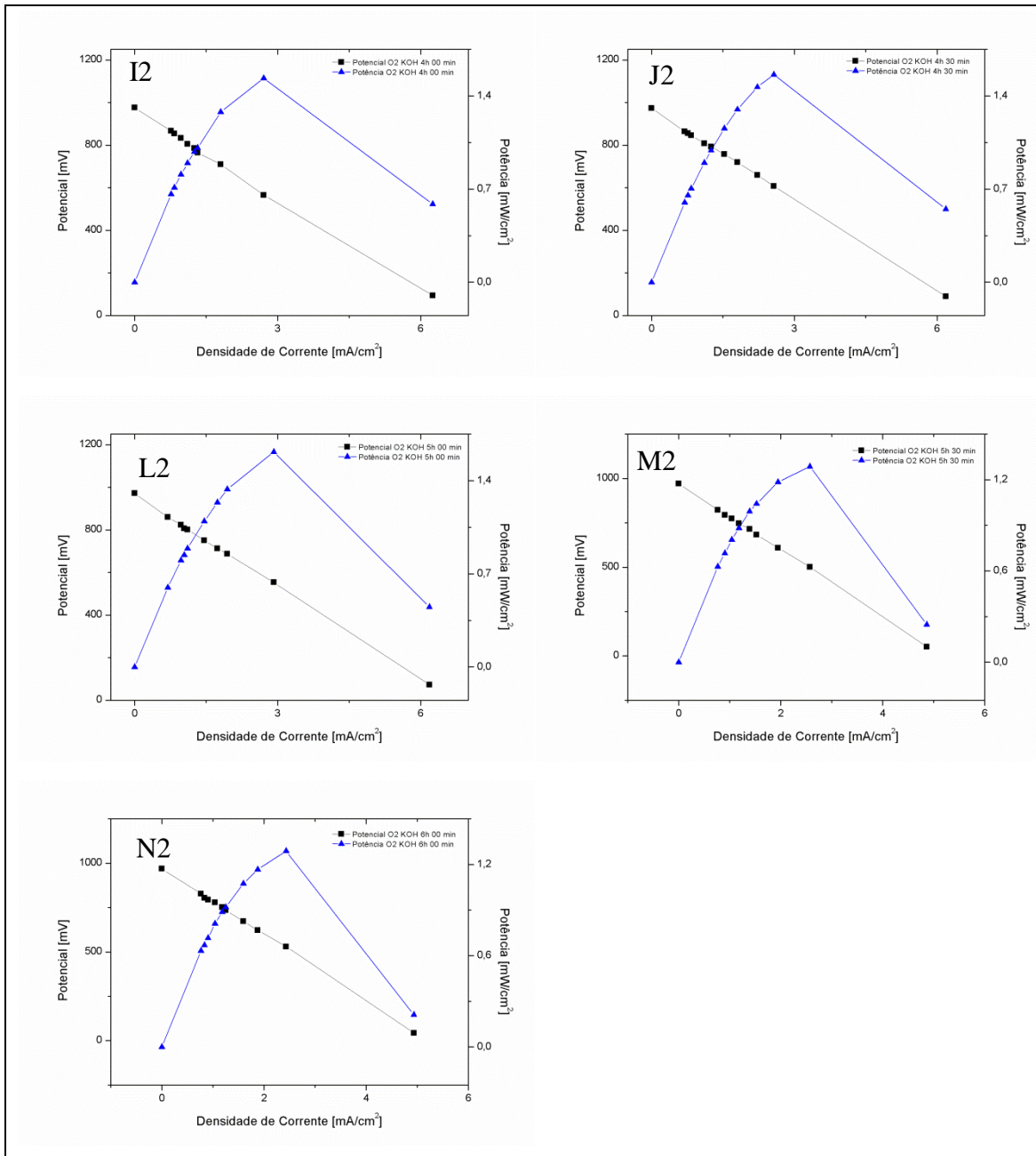
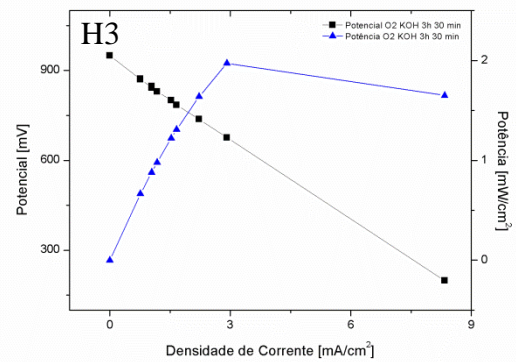
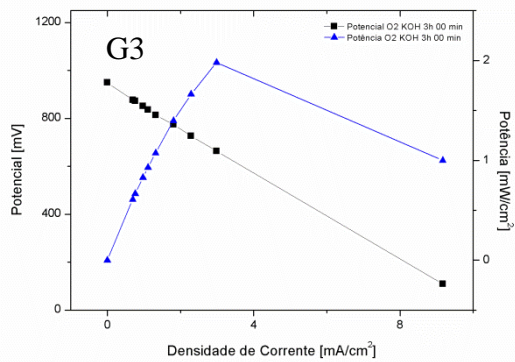
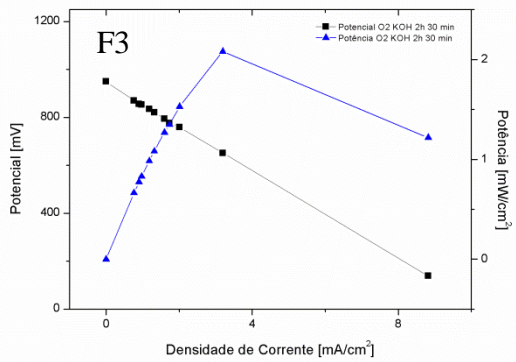
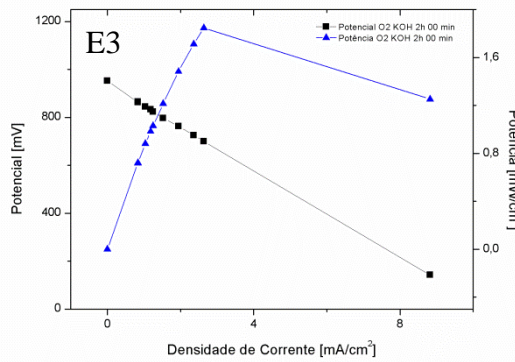
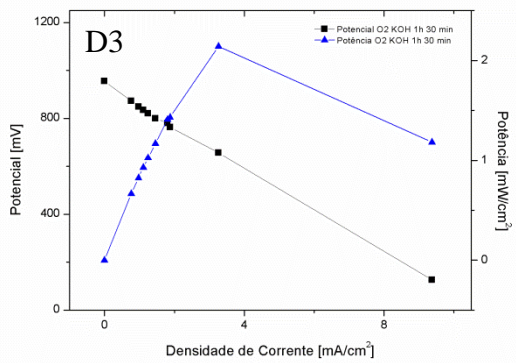
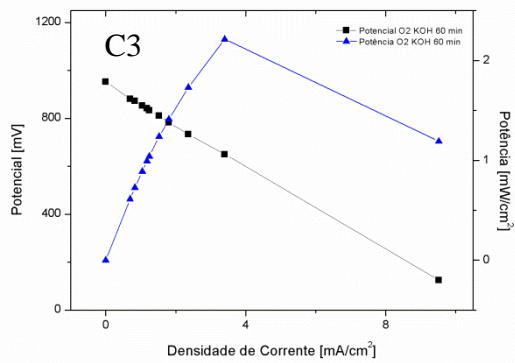
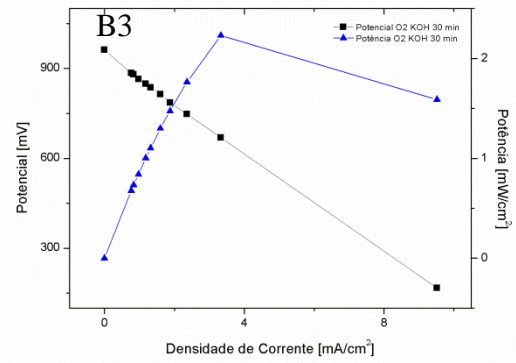
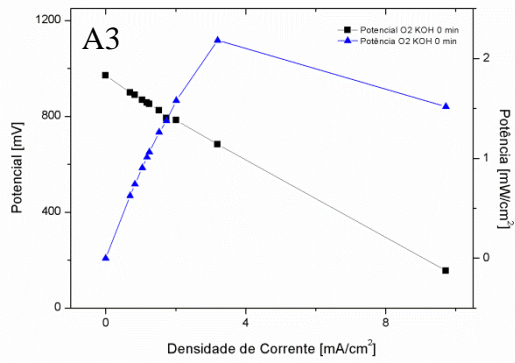


Figura 41: Teste 2 do sistema O₂ com umidificação de KOH: A2: Teste em 0 minutos; B2: Teste em 30 minutos; C2: Teste em 60 minutos; D2: Teste em 1h 30 minutos; E2: Teste em 2h 00 minutos; F2: Teste em 2h 30 minutos; G2: Teste em 3h 00 minutos; H2: Teste em 3h 30 minutos; I2: Teste em 4h 00 minutos; J2: Teste em 4h 30 minutos; L2: Teste em 5h 00 minutos; M2: Teste em 5h 30 minutos; N2: Teste em 6h 00 minutos.



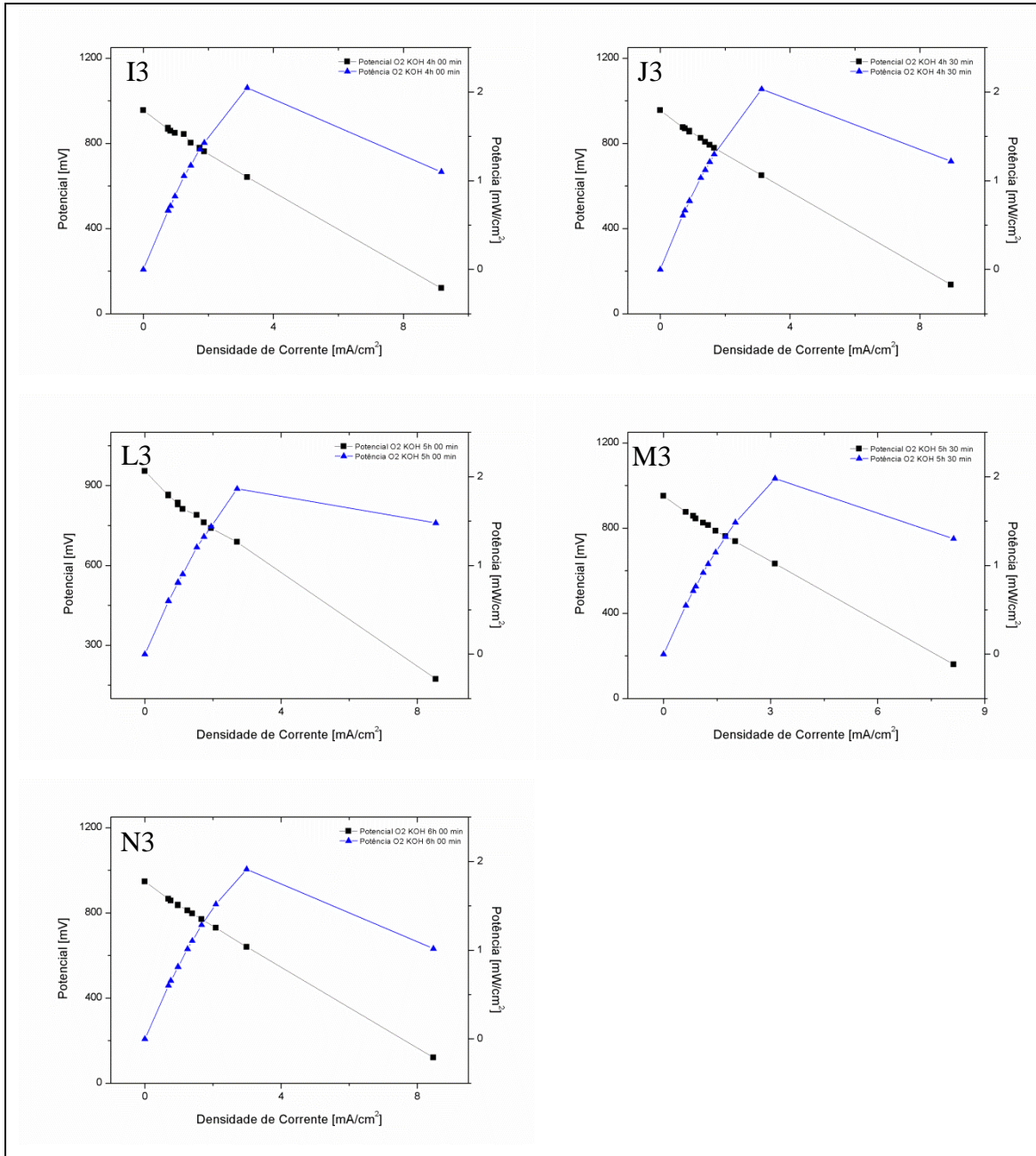
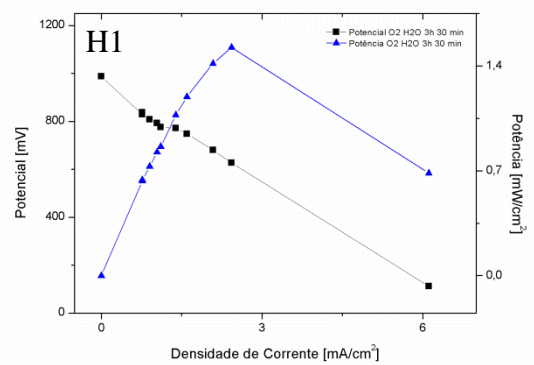
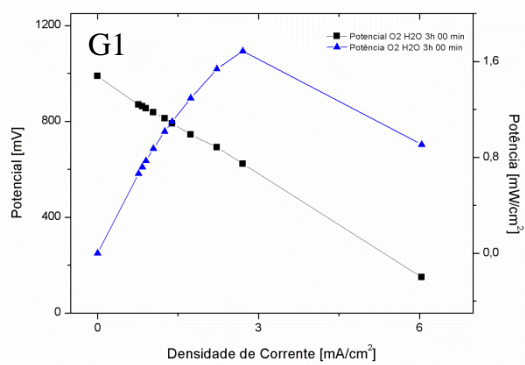
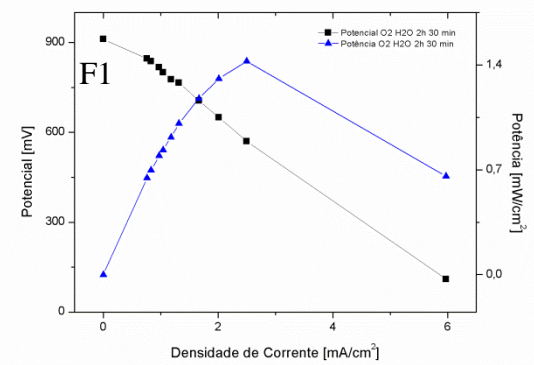
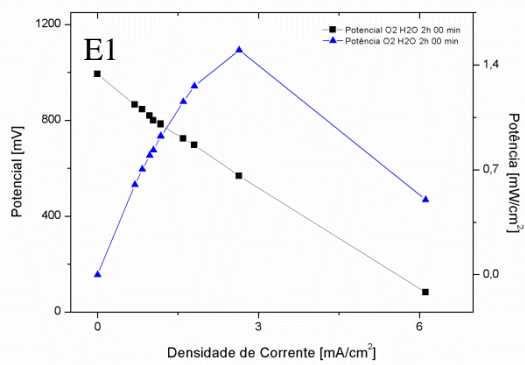
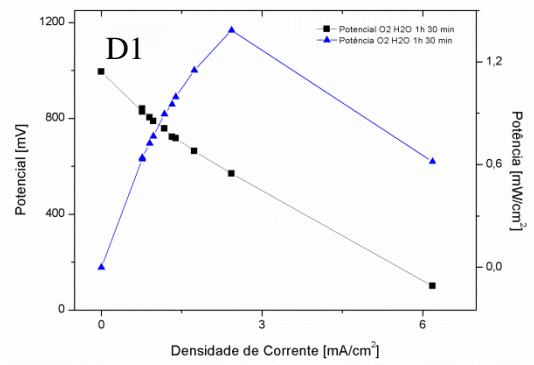
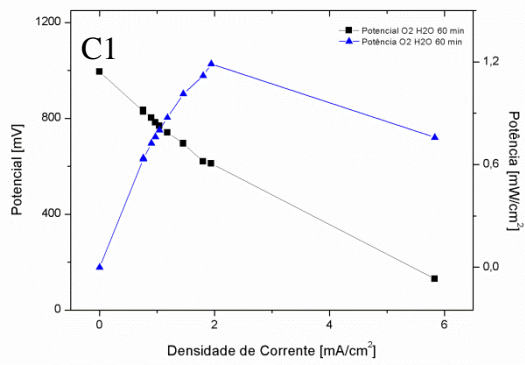
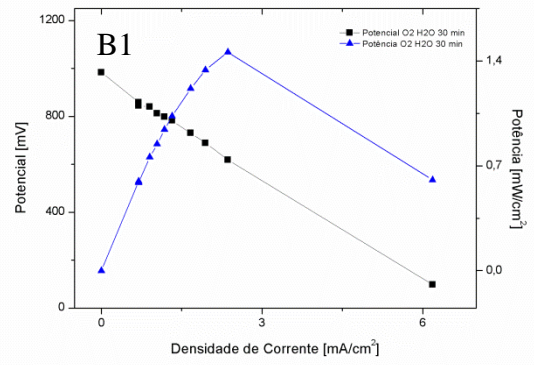
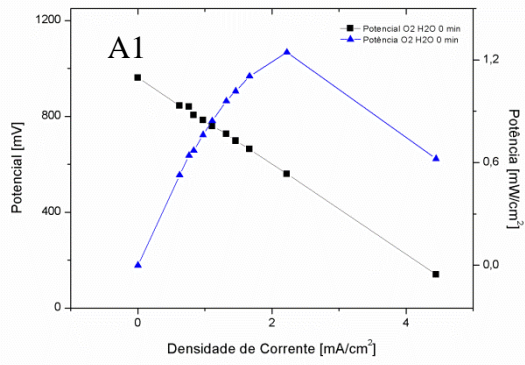


Figura 42: Teste 3 do sistema O₂ com umidificação de KOH: A3: Teste em 0 minutos; B3: Teste em 30 minutos; C3: Teste em 60 minutos; D3: Teste em 1h 30 minutos; E3: Teste em 2h 00 minutos; F3: Teste em 2h 30 minutos; G3: Teste em 3h 00 minutos; H3: Teste em 3h 30 minutos; I3: Teste em 4h 00 minutos; J3: Teste em 4h 30 minutos; L3: Teste em 5h 00 minutos; M3: Teste em 5h 30 minutos; N3: Teste em 6h 00 minutos.



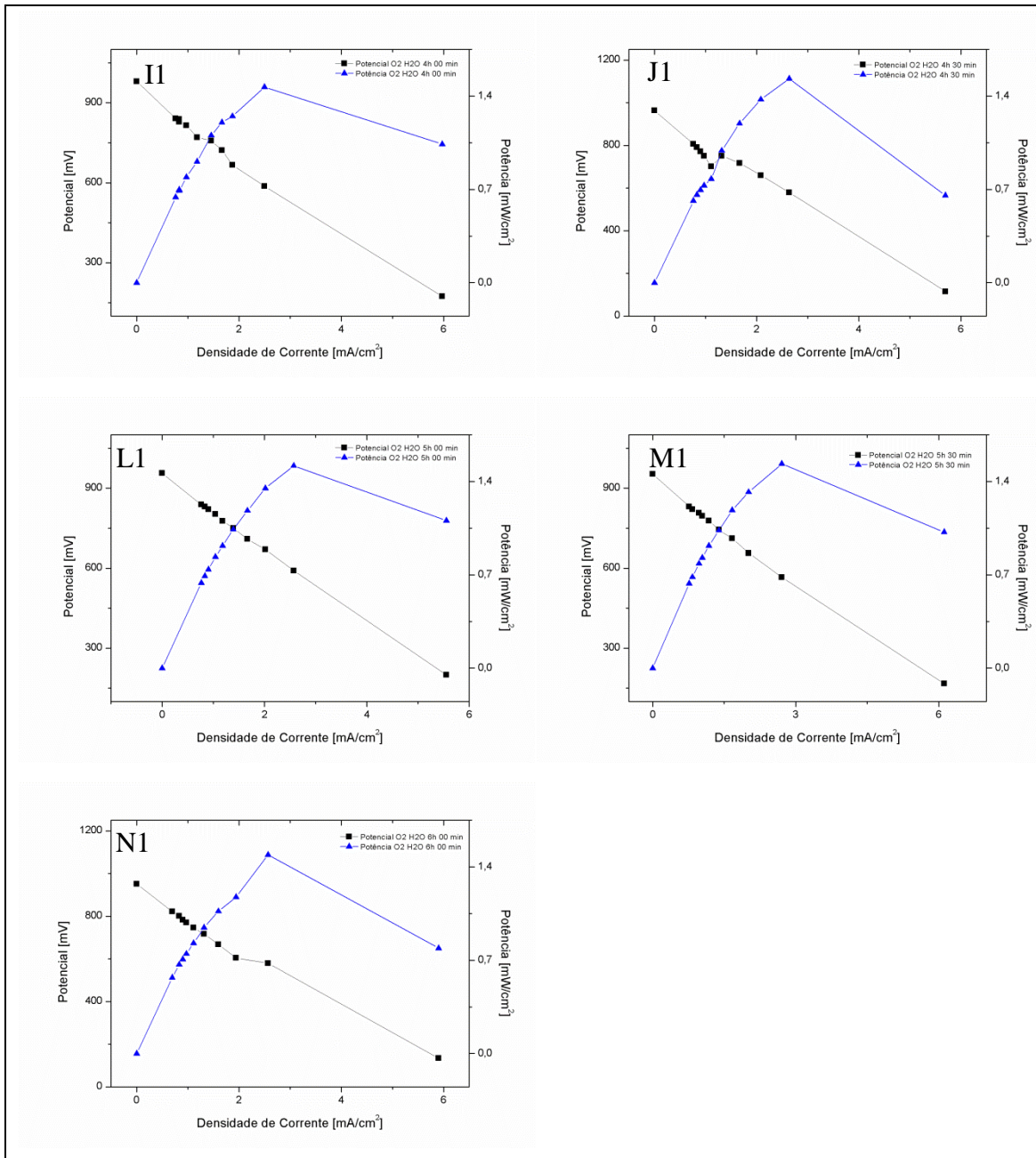
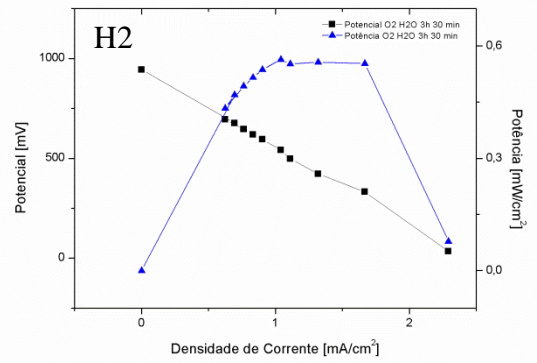
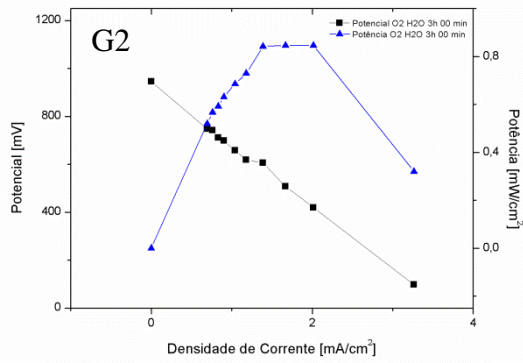
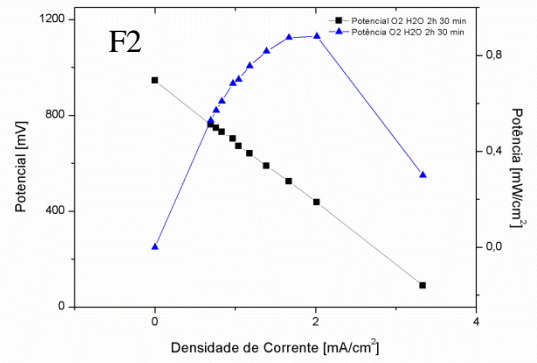
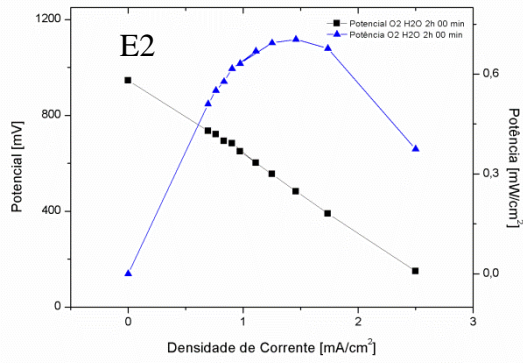
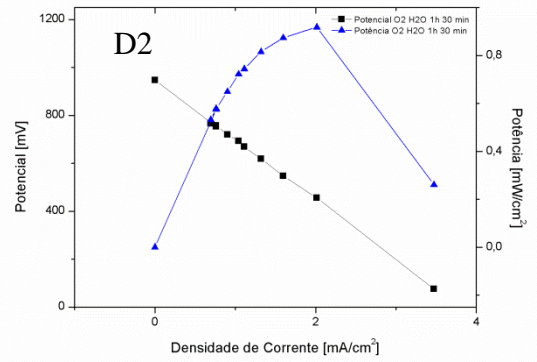
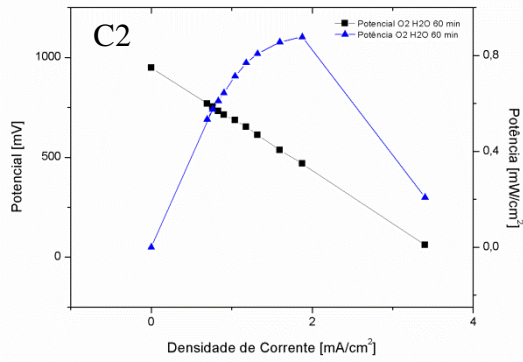
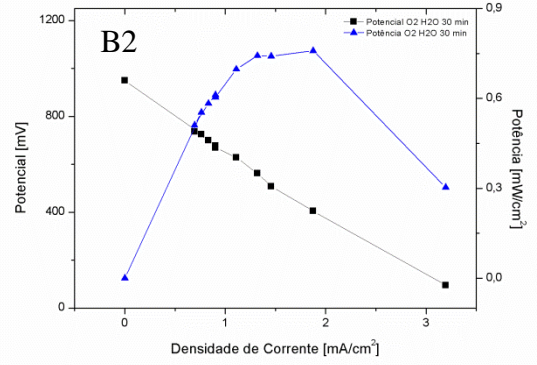
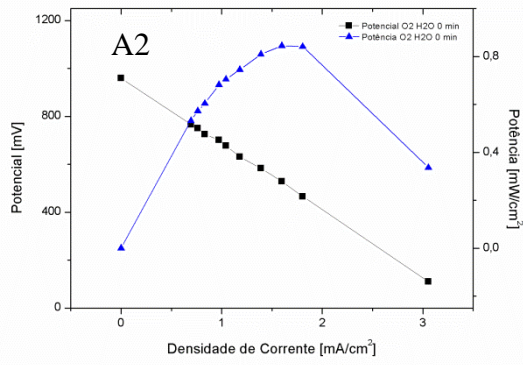


Figura 43: Teste 1 do sistema O₂ com umidificação H₂O: A1: Teste em 0 minutos; B1: Teste em 30 minutos; C1: Teste em 60 minutos; D1: Teste em 1h 30 minutos; E1: Teste em 2h 00 minutos; F1: Teste em 2h 30 minutos; G1: Teste em 3h 00 minutos; H1: Teste em 3h 30 minutos; I1: Teste em 4h 00 minutos; J1: Teste em 4h 30 minutos; L1: Teste em 5h 00 minutos; M1: Teste em 5h 30 minutos; N1: Teste em 6h 00 minutos.



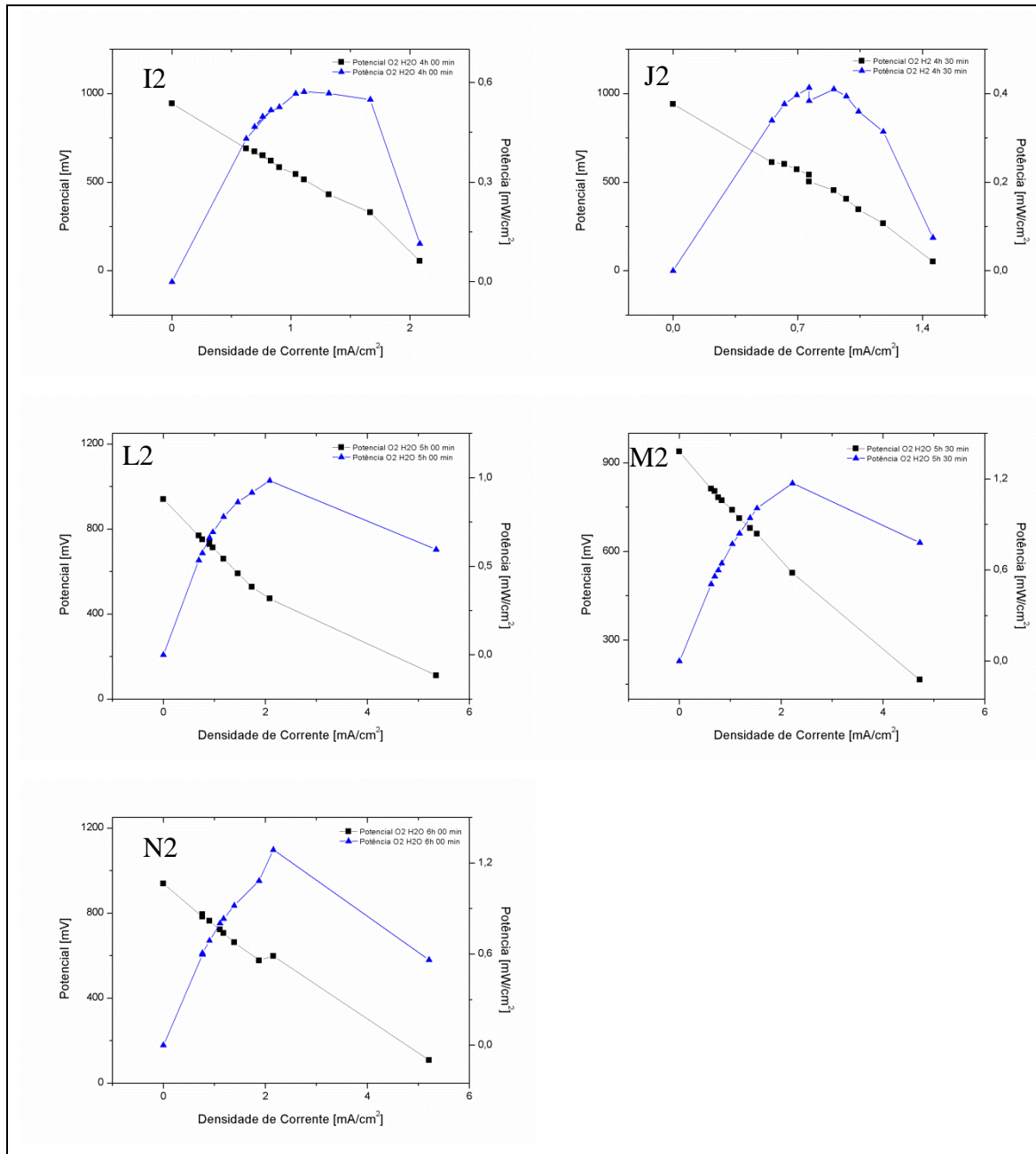
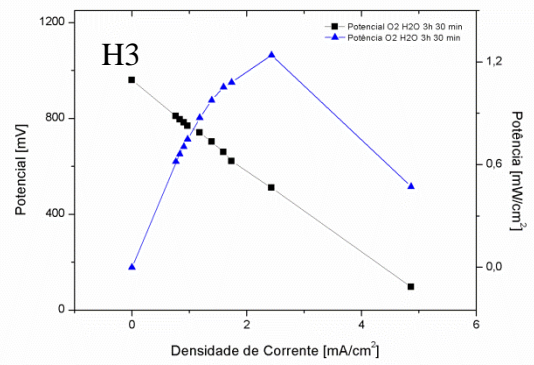
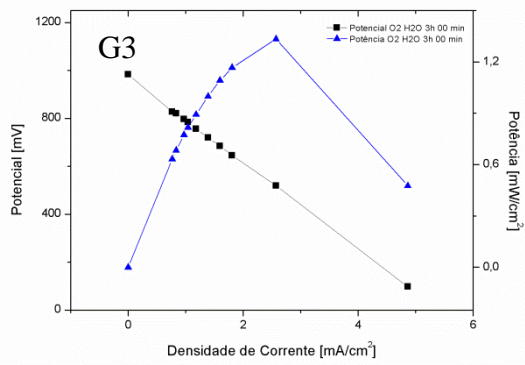
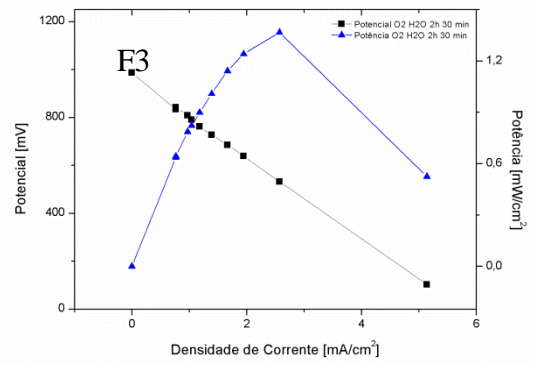
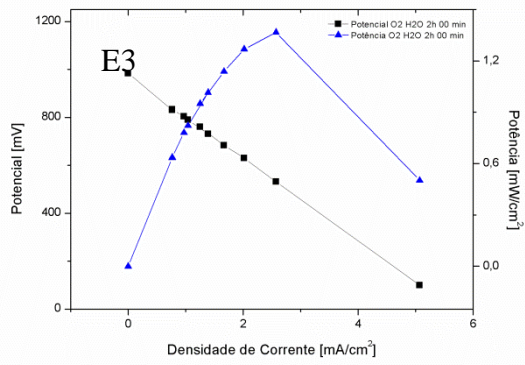
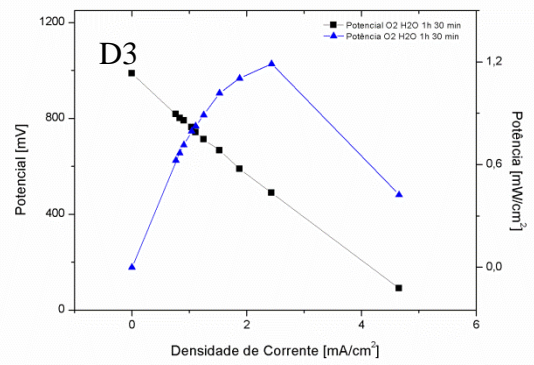
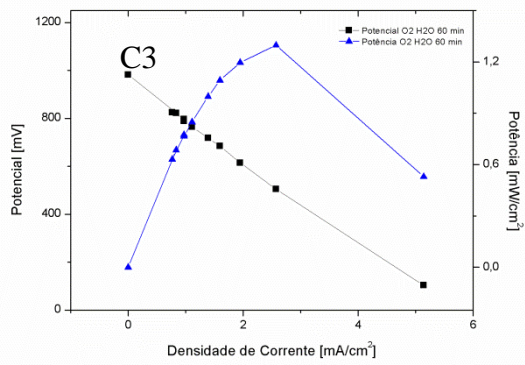
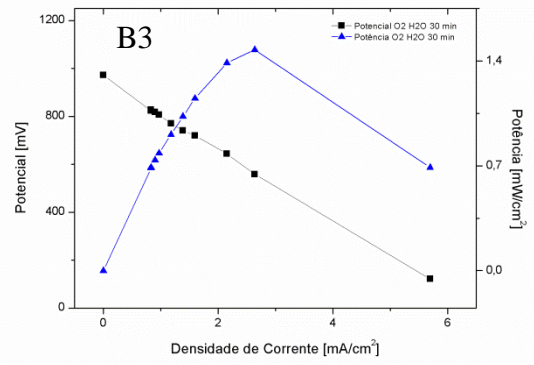
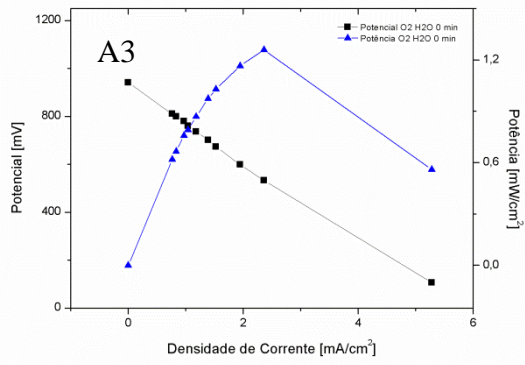


Figura 44: Teste 2 do sistema O₂ com umidificação de H₂O: A2: Teste em 0 minutos; B2: Teste em 30 minutos; C2: Teste em 60 minutos; D2: Teste em 1h 30 minutos; E2: Teste em 2h 00 minutos; F2: Teste em 2h 30 minutos; G2: Teste em 3h 00 minutos; H2: Teste em 3h 30 minutos; I2: Teste em 4h 00 minutos; J2: Teste em 4h 30 minutos; L2: Teste em 5h 00 minutos; M2: Teste em 5h 30 minutos; N2: Teste em 6h 00 minutos.



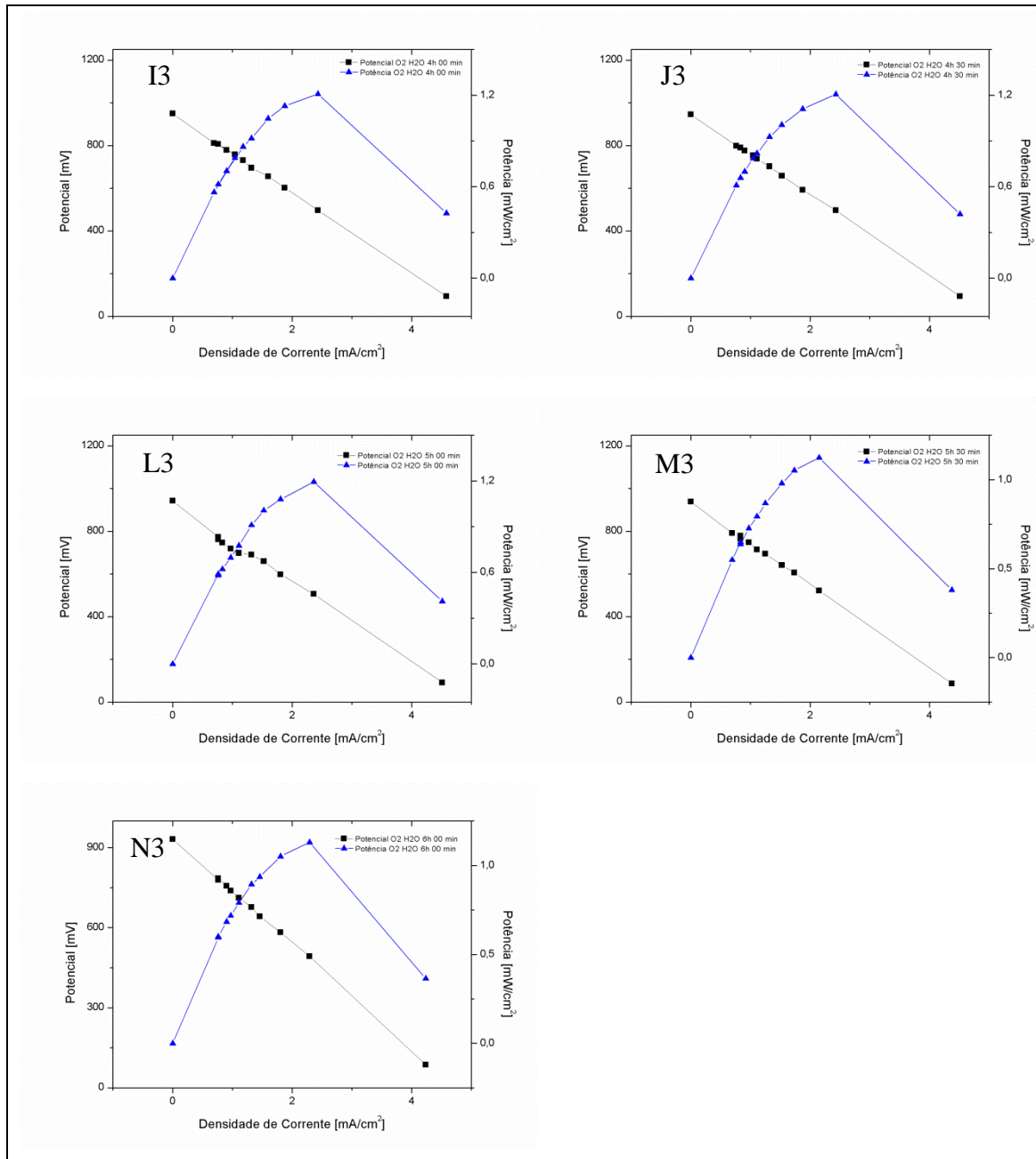
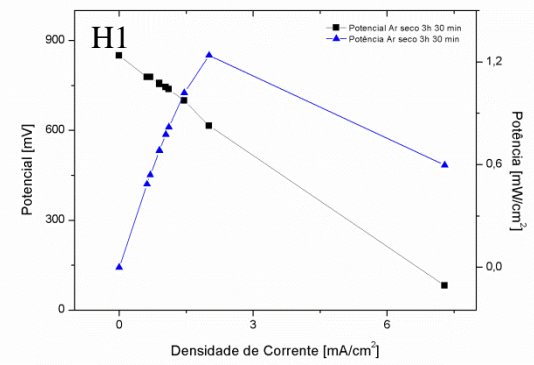
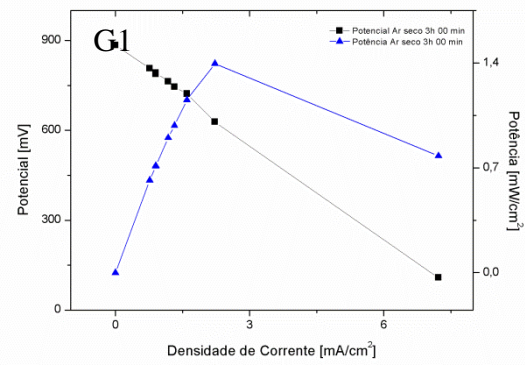
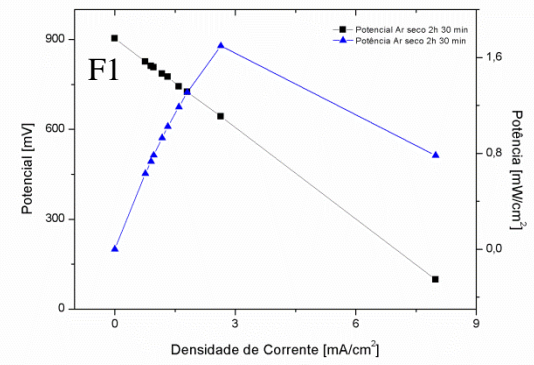
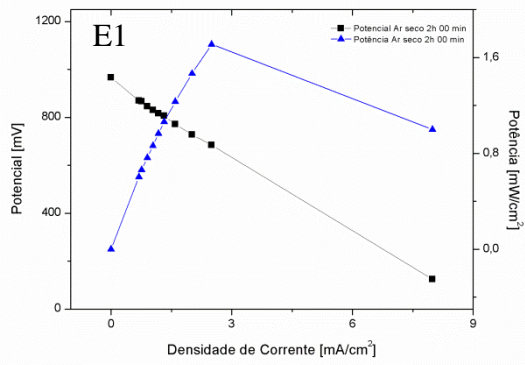
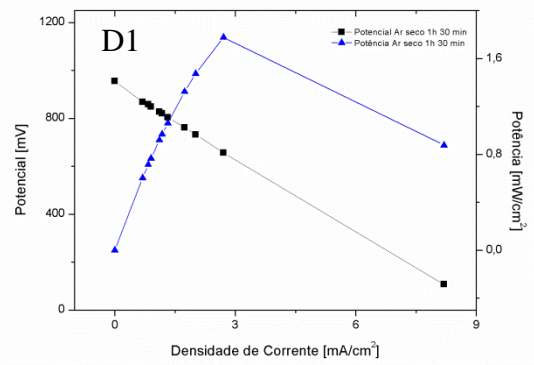
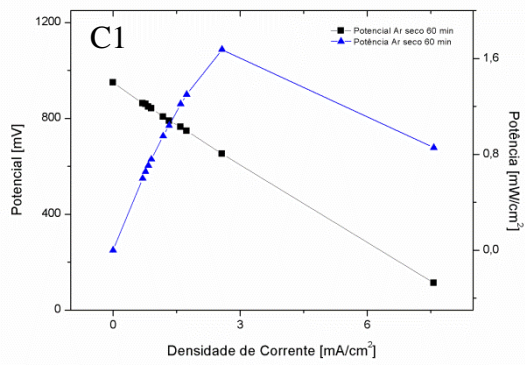
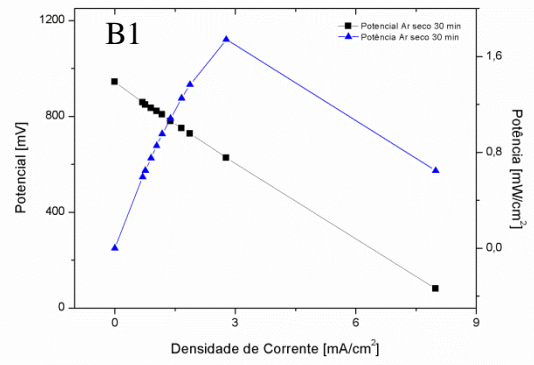
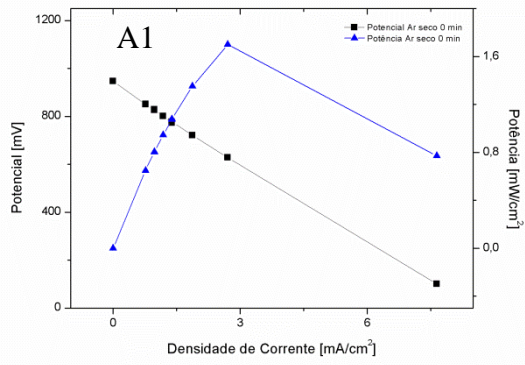


Figura 45: Teste 3 do sistema O₂ com umidificação de H₂O: A3: Teste em 0 minutos; B3: Teste em 30 minutos; C3: Teste em 60 minutos; D3: Teste em 1h 30 minutos; E3: Teste em 2h 00 minutos; F3: Teste em 2h 30 minutos; G3: Teste em 3h 00 minutos; H3: Teste em 3h 30 minutos; I3: Teste em 4h 00 minutos; J3: Teste em 4h 30 minutos; L3: Teste em 5h 00 minutos; M3: Teste em 5h 30 minutos; N3: Teste em 6h 00 minutos.



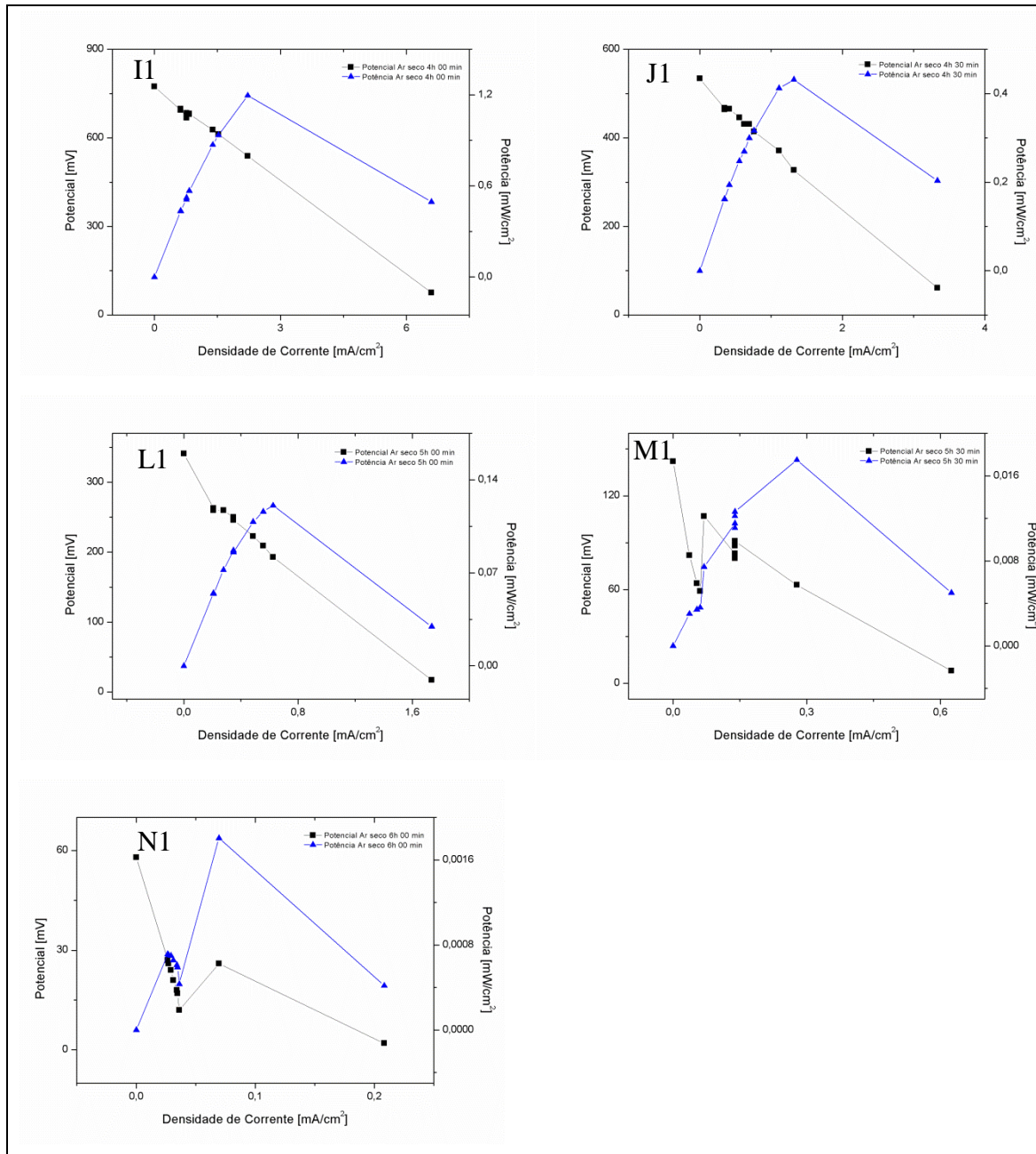
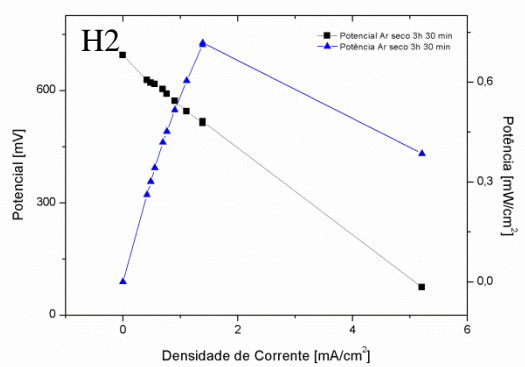
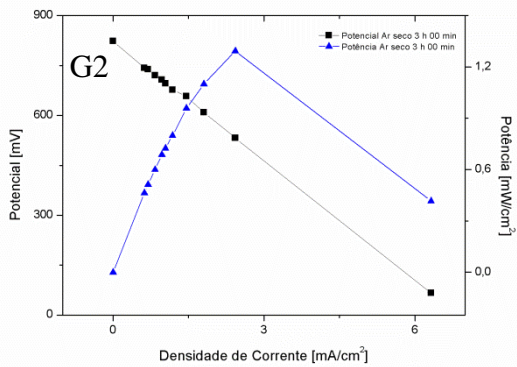
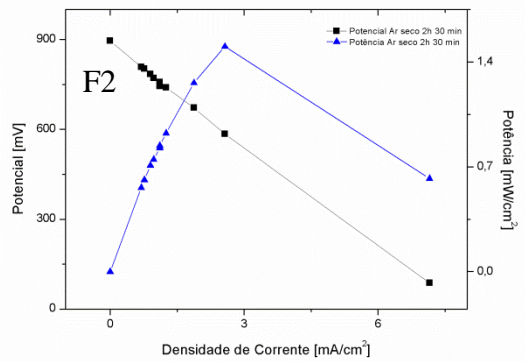
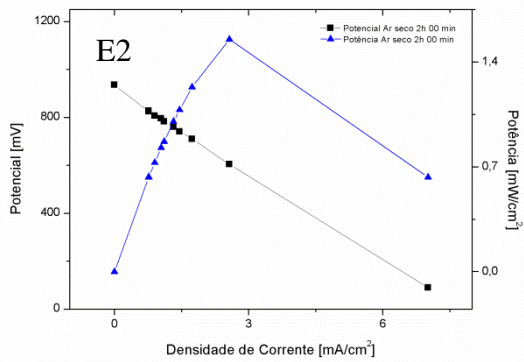
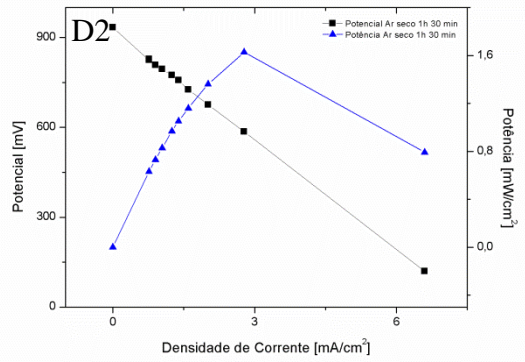
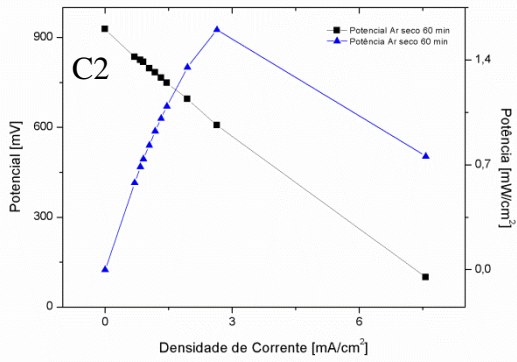
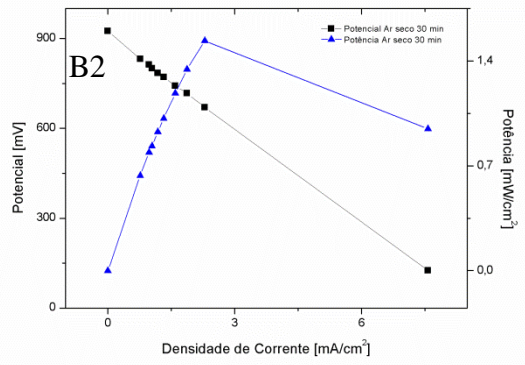
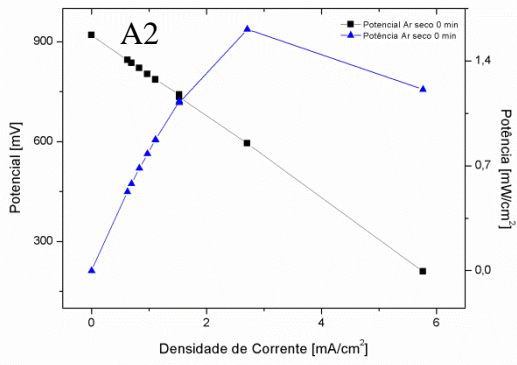


Figura 46: Teste 1 do sistema Ar sem umidificação(seco): A1: Teste em 0 minutos; B1: Teste em 30 minutos; C1: Teste em 60 minutos; D1: Teste em 1h 30 minutos; E1: Teste em 2h 00 minutos; F1: Teste em 2h 30 minutos; G1: Teste em 3h 00 minutos; H1: Teste em 3h 30 minutos; I1: Teste em 4h 00 minutos; J1: Teste em 4h 30 minutos; L1: Teste em 5h 00 minutos; M1: Teste em 5h 30 minutos; N1: Teste em 6h 00 minutos.



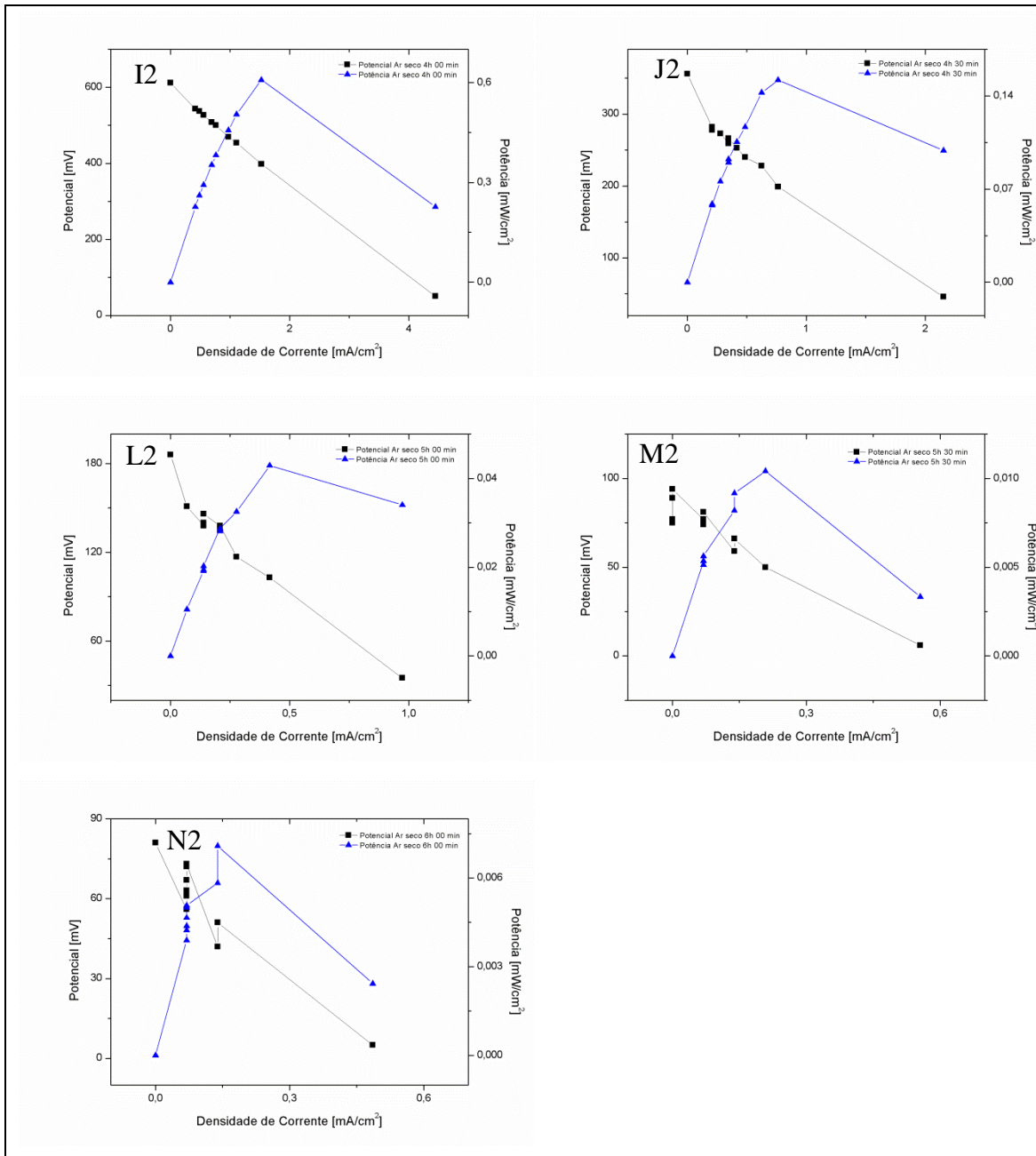
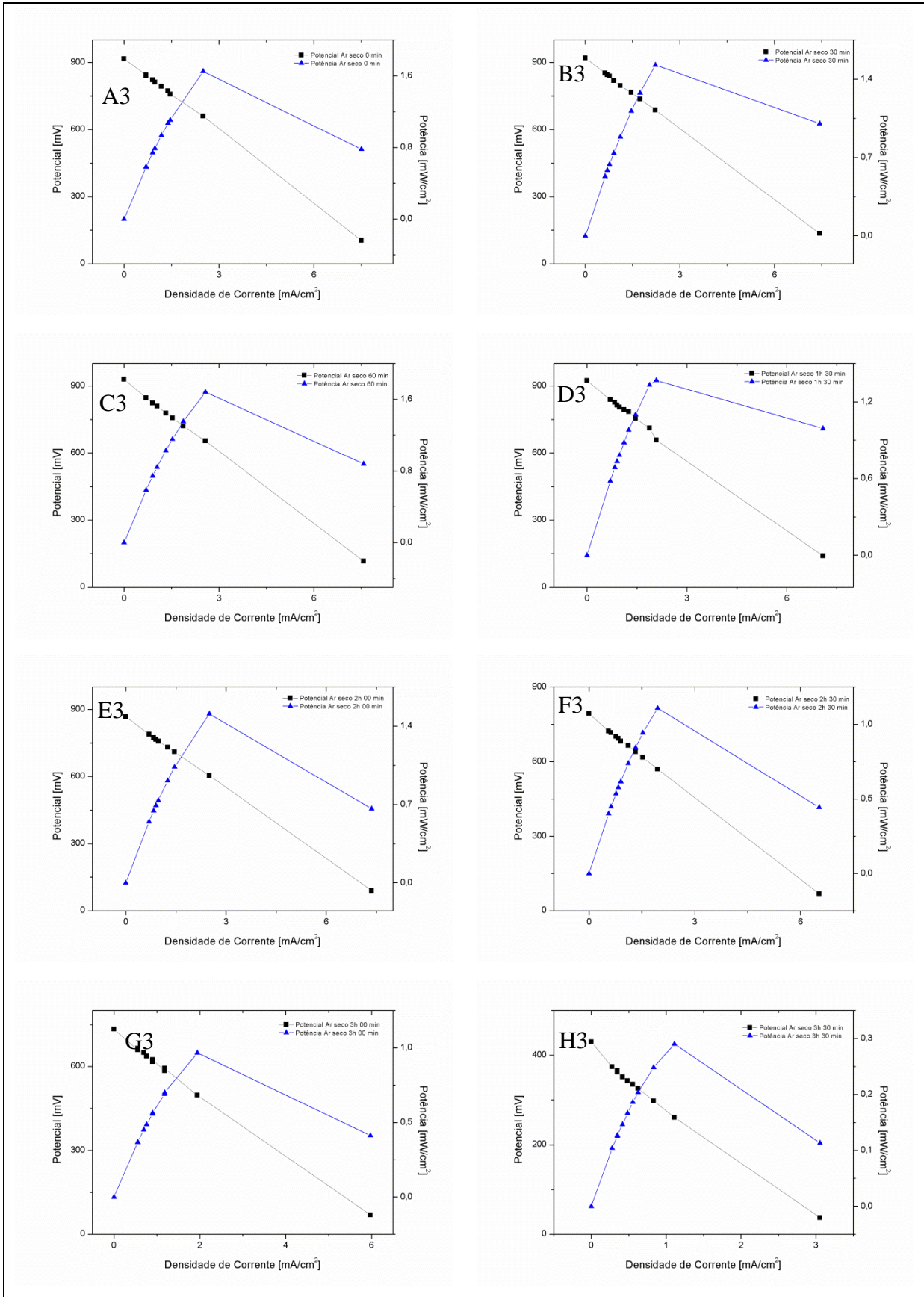


Figura 47: Teste 2 do sistema Ar sem umidificação(seco): A2: Teste em 0 minutos; B2: Teste em 30 minutos; C2: Teste em 60 minutos; D2: Teste em 1h 30 minutos; E2: Teste em 2h 00 minutos; F2: Teste em 2h 30 minutos; G2: Teste em 3h 00 minutos; H2: Teste em 3h 30 minutos; I2: Teste em 4h 00 minutos; J2: Teste em 4h 30 minutos; L2: Teste em 5h 00 minutos; M2: Teste em 5h 30 minutos; N2: Teste em 6h 00 minutos.



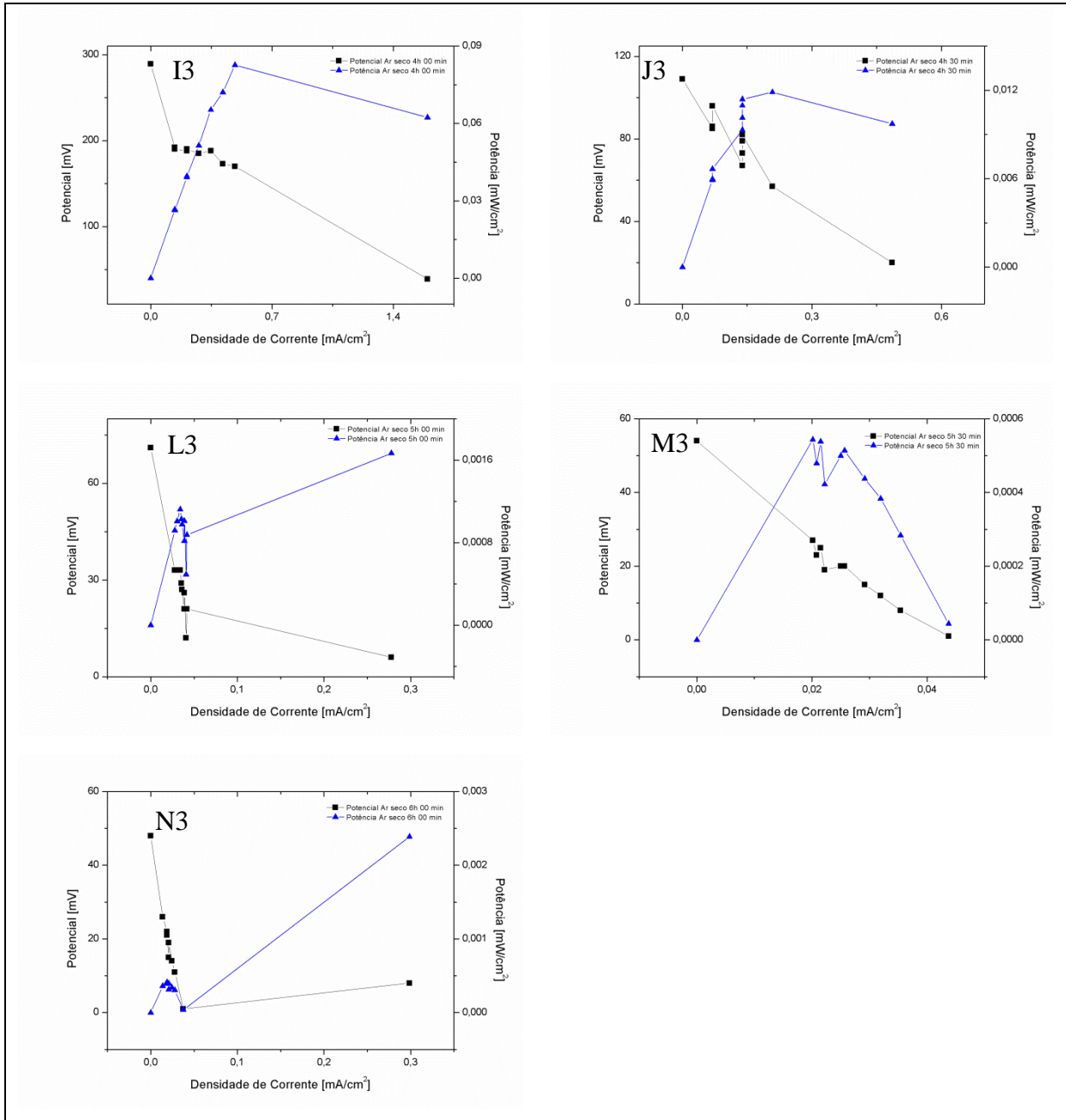
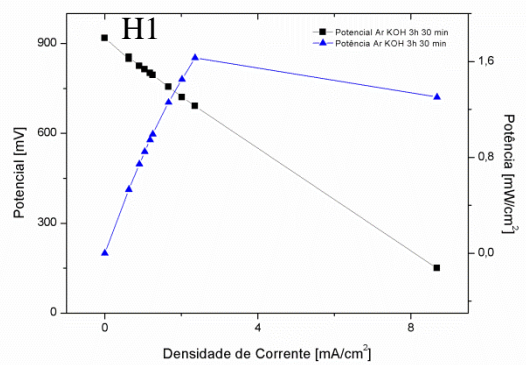
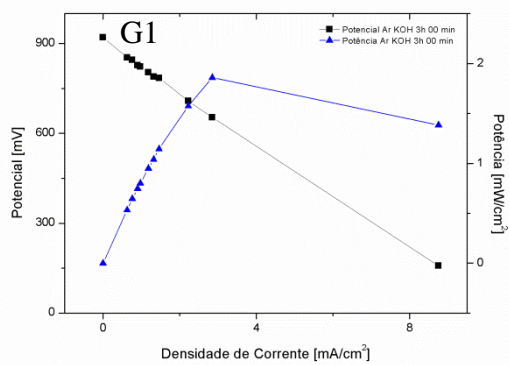
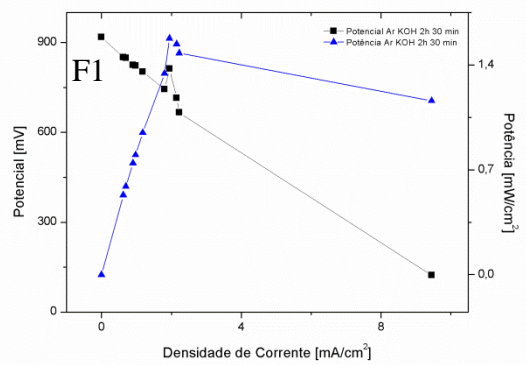
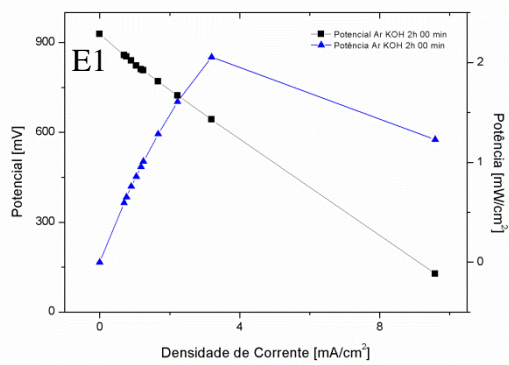
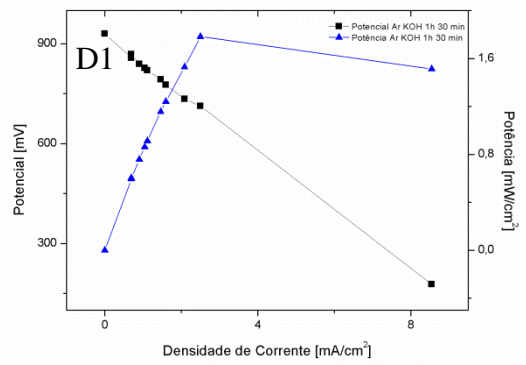
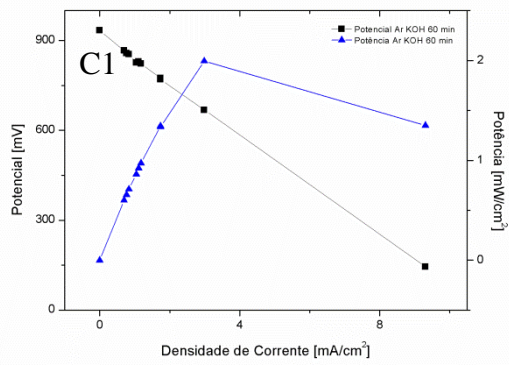
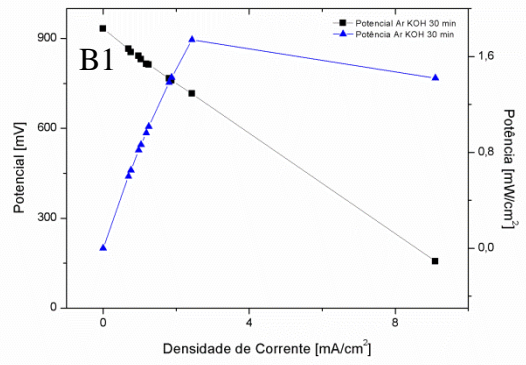
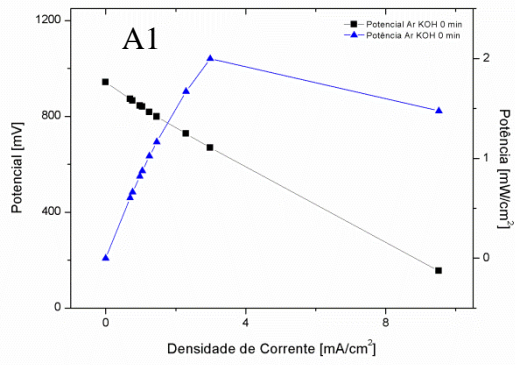


Figura 48: Teste 3 do sistema Ar sem umidificação(seco): A3: Teste em 0 minutos; B3: Teste em 30 minutos; C3: Teste em 60 minutos; D3: Teste em 1h 30 minutos; E3: Teste em 2h 00 minutos; F3: Teste em 2h 30 minutos; G3: Teste em 3h 00 minutos; H3: Teste em 3h 30 minutos; I3: Teste em 4h 00 minutos; J3: Teste em 4h 30 minutos; L3: Teste em 5h 00 minutos; M3: Teste em 5h 30 minutos; N3: Teste em 6h 00 minutos.



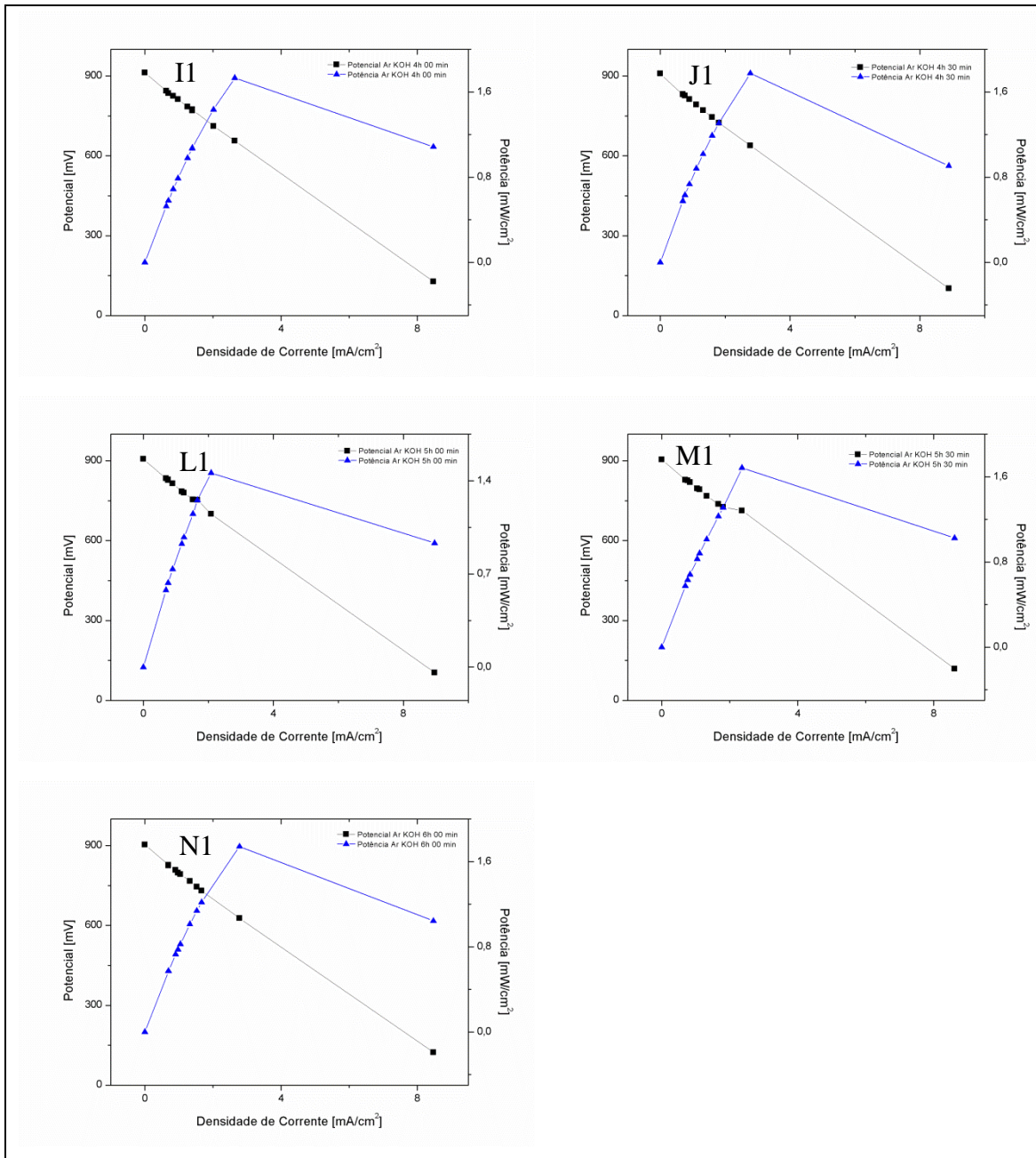
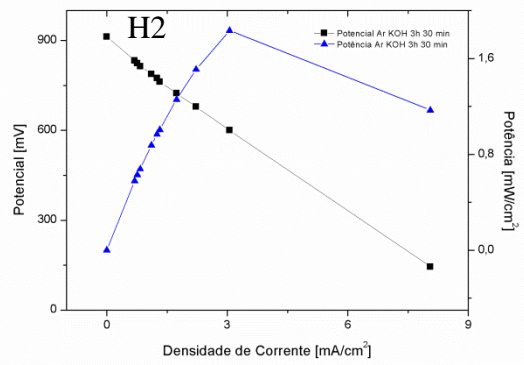
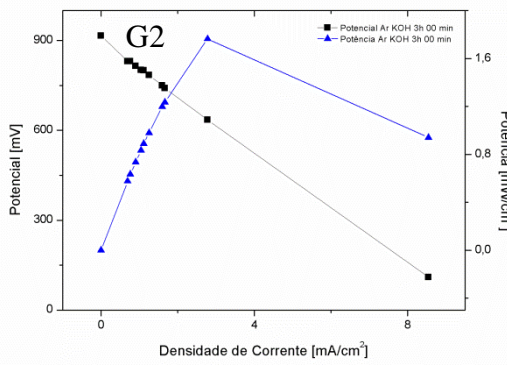
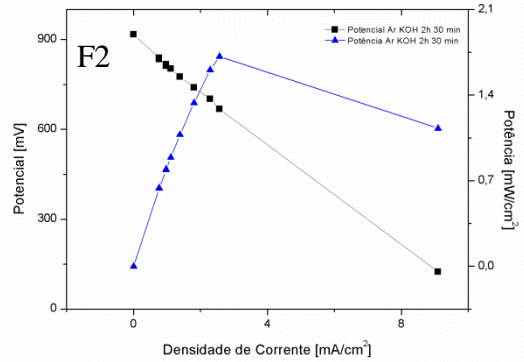
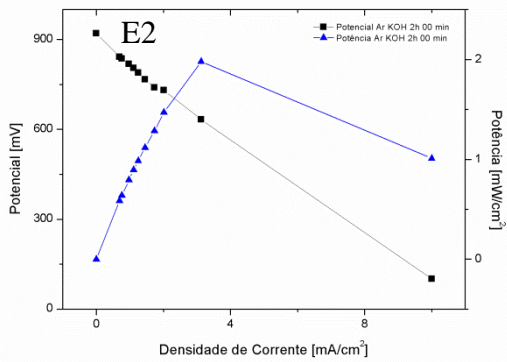
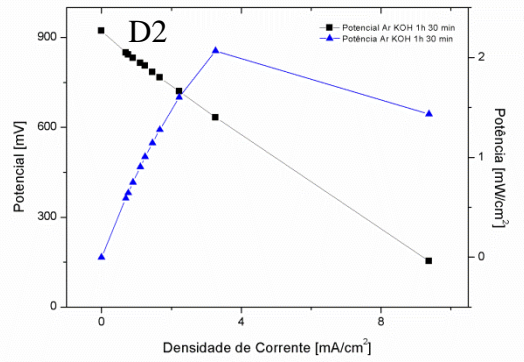
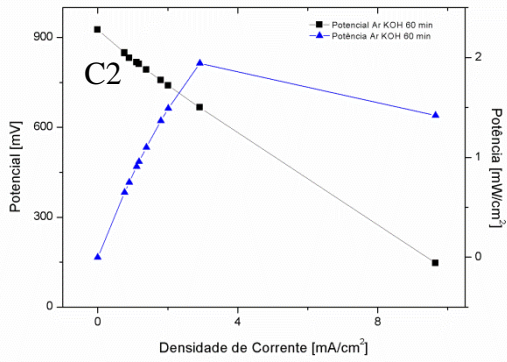
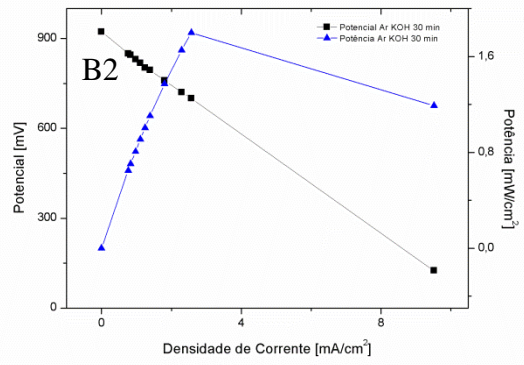
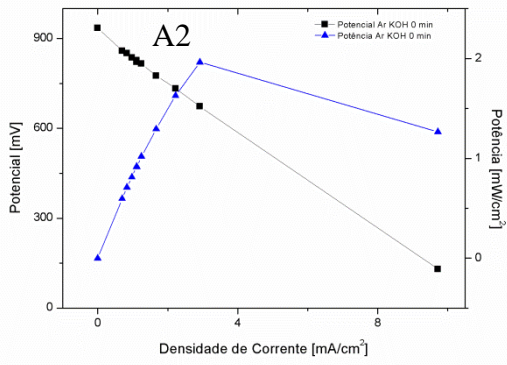


Figura 49: Teste 1 do sistema Ar com umidificação de KOH: A1: Teste em 0 minutos; B1: Teste em 30 minutos; C1: Teste em 60 minutos; D1: Teste em 1h 30 minutos; E1: Teste em 2h 00 minutos; F1: Teste em 2h 30 minutos; G1: Teste em 3h 00 minutos; H1: Teste em 3h 30 minutos; I1: Teste em 4h 00 minutos; J1: Teste em 4h 30 minutos; L1: Teste em 5h 00 minutos; M1: Teste em 5h 30 minutos; N1: Teste em 6h 00 minutos.



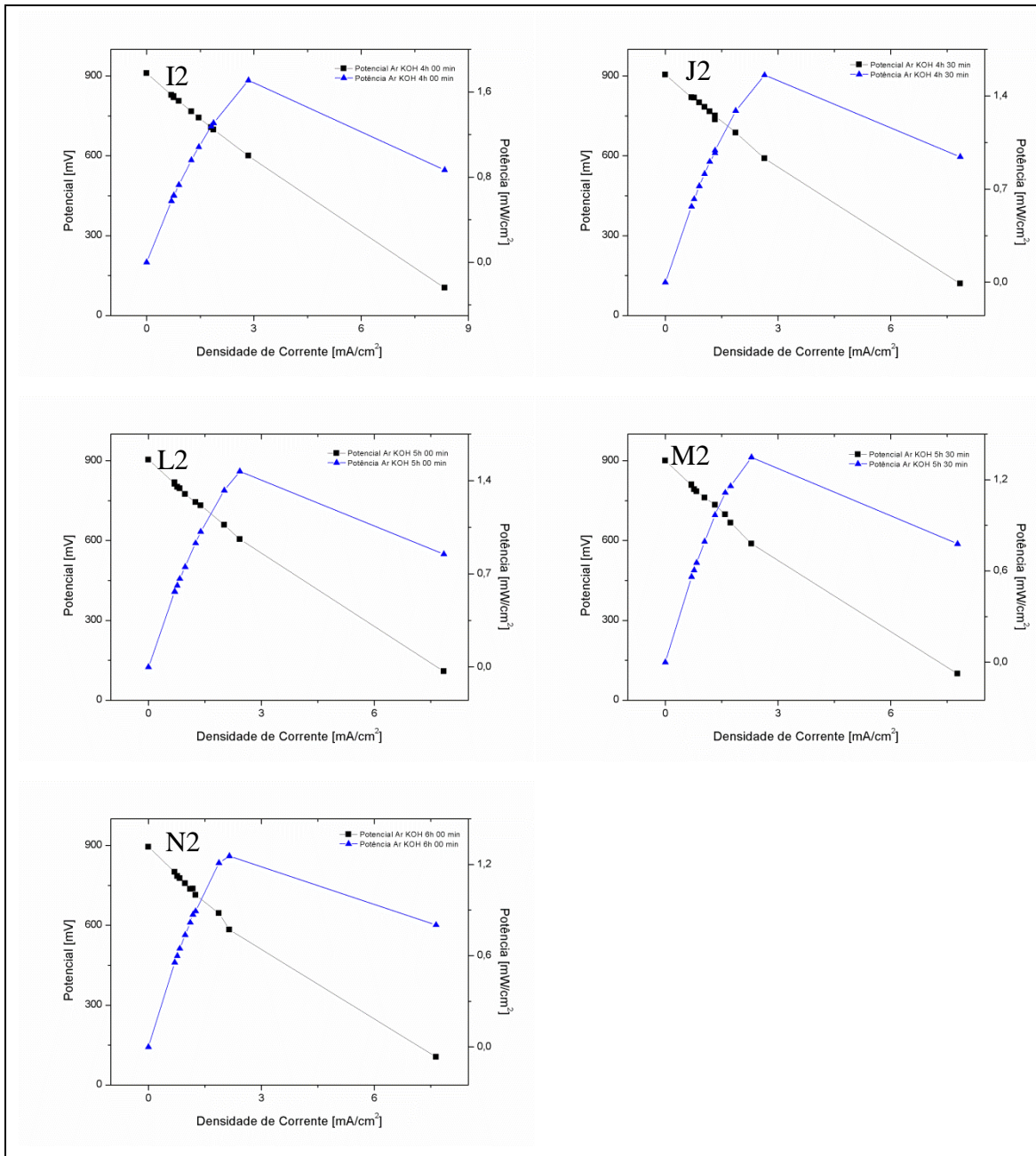
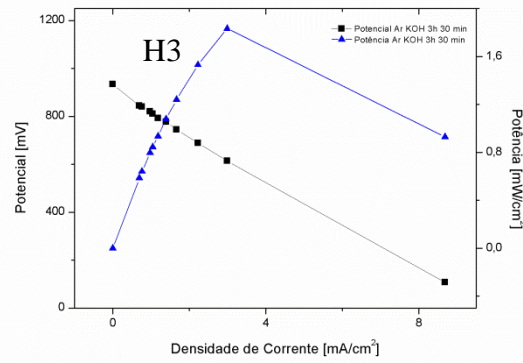
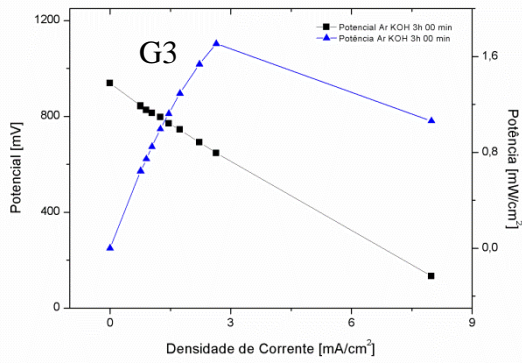
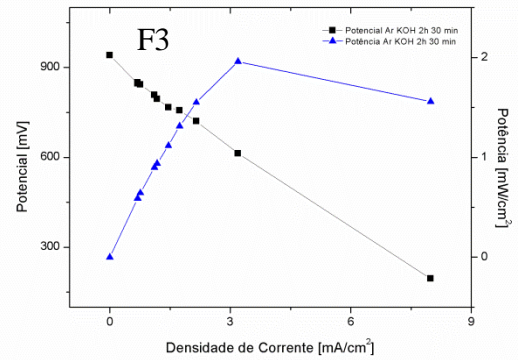
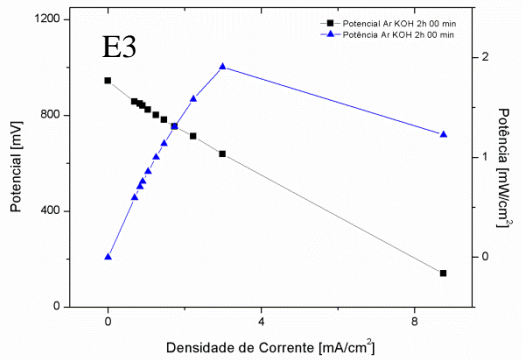
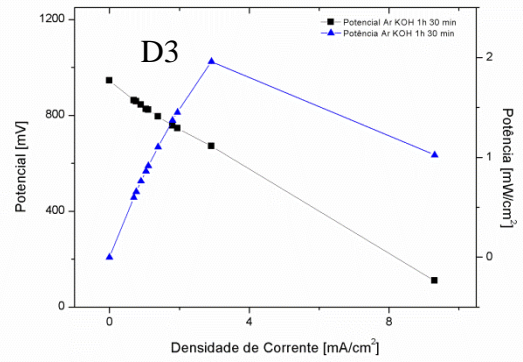
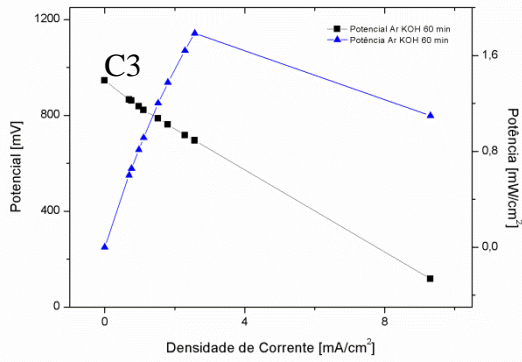
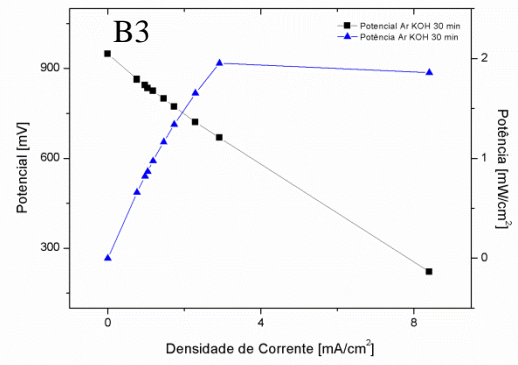
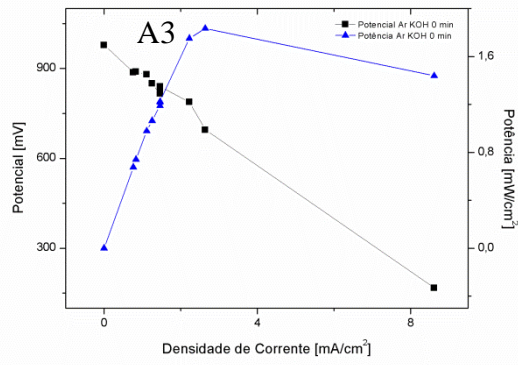


Figura 50: Teste 2 do sistema Ar com umidificação de KOH: A2: Teste em 0 minutos; B2: Teste em 30 minutos; C2: Teste em 60 minutos; D2: Teste em 1h 30 minutos; E2: Teste em 2h 00 minutos; F2: Teste em 2h 30 minutos; G2: Teste em 3h 00 minutos; H2: Teste em 3h 30 minutos; I2: Teste em 4h 00 minutos; J2: Teste em 4h 30 minutos; L2: Teste em 5h 00 minutos; M2: Teste em 5h 30 minutos; N2: Teste em 6h 00 minutos.



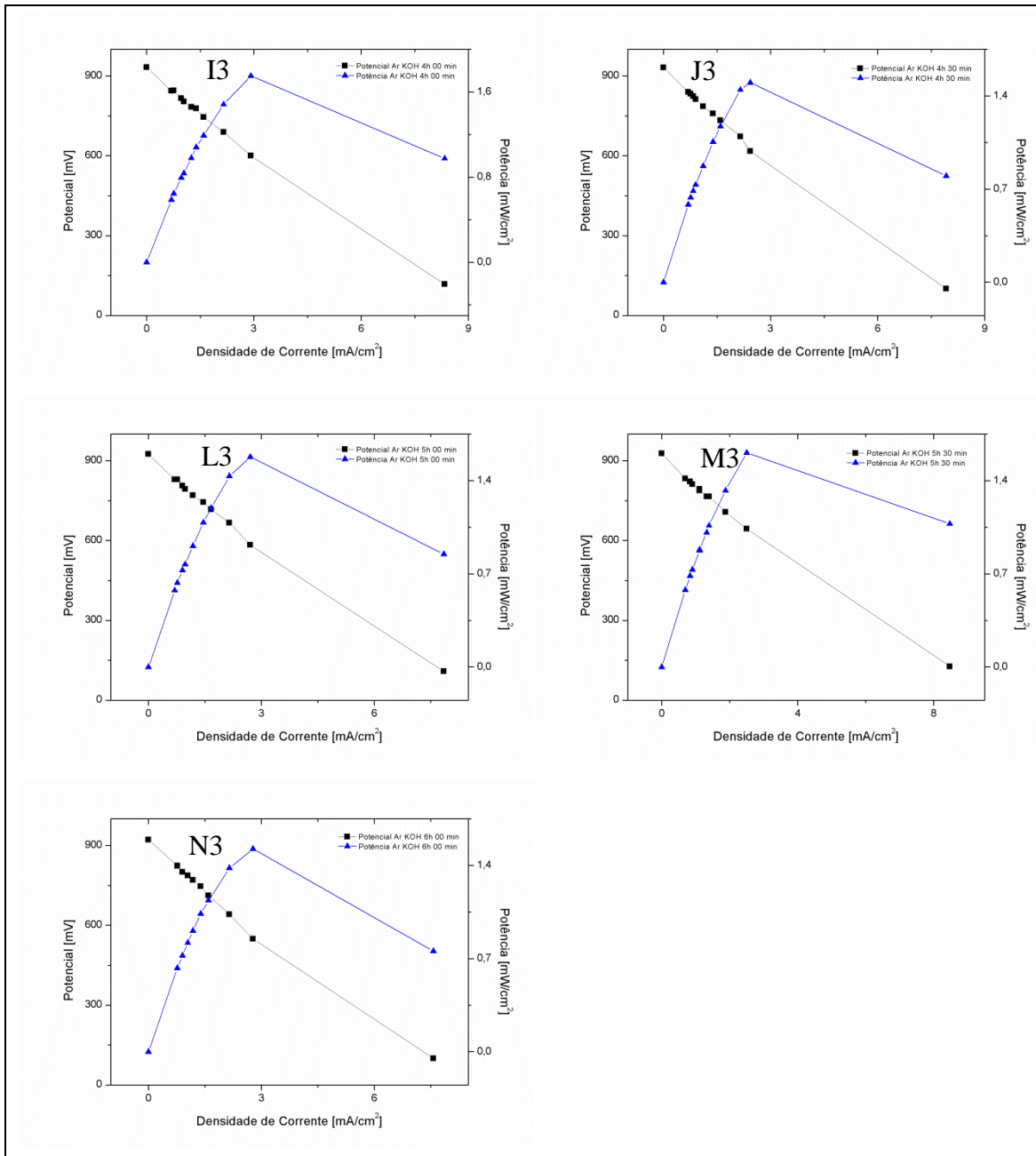
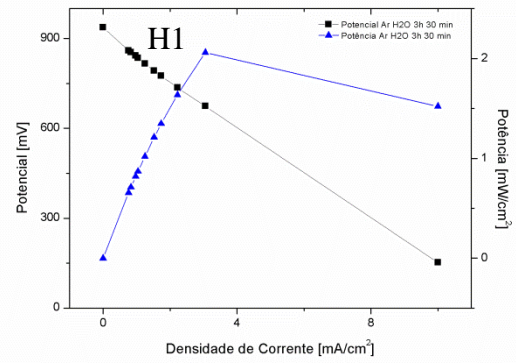
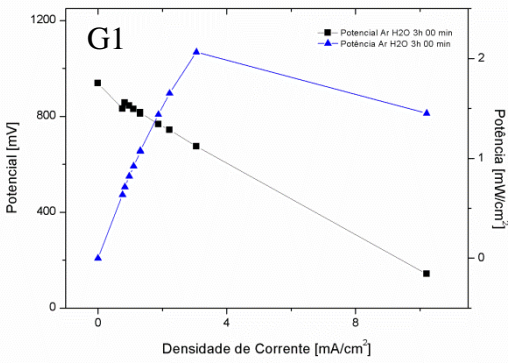
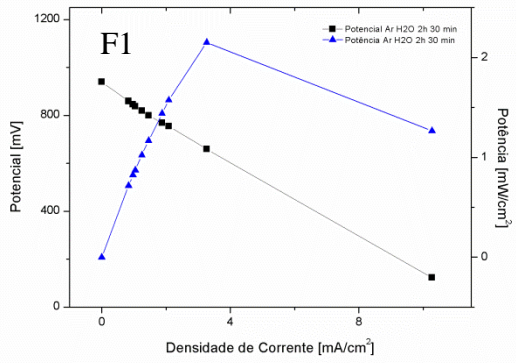
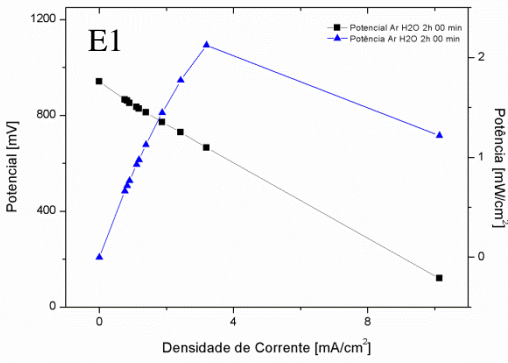
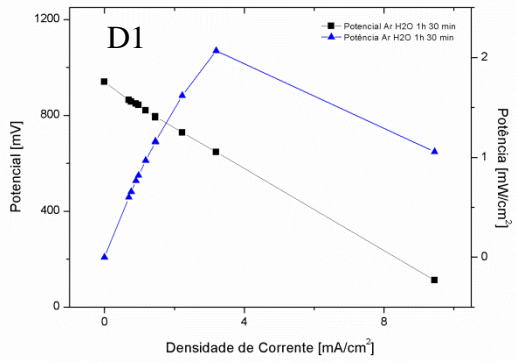
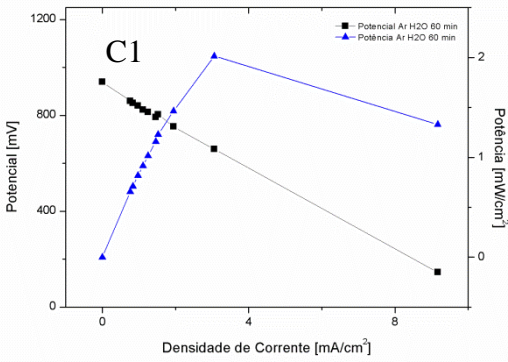
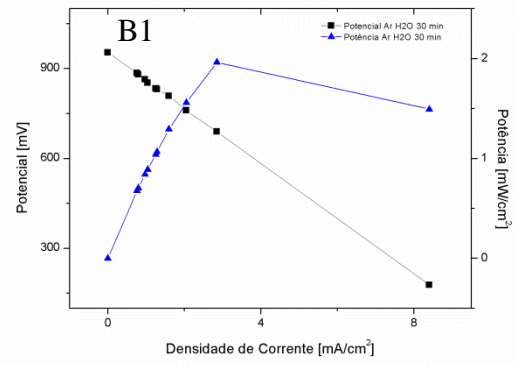
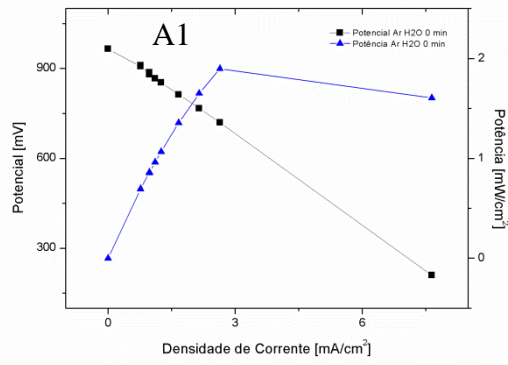


Figura 51: Teste 3 do sistema Ar com umidificação de KOH: A3: Teste em 0 minutos; B3: Teste em 30 minutos; C3: Teste em 60 minutos; D3: Teste em 1h 30 minutos; E3: Teste em 2h 00 minutos; F3: Teste em 2h 30 minutos; G3: Teste em 3h 00 minutos; H3: Teste em 3h 30 minutos; I3: Teste em 4h 00 minutos; J3: Teste em 4h 30 minutos; L3: Teste em 5h 00 minutos; M3: Teste em 5h 30 minutos; N3: Teste em 6h 00 minutos.



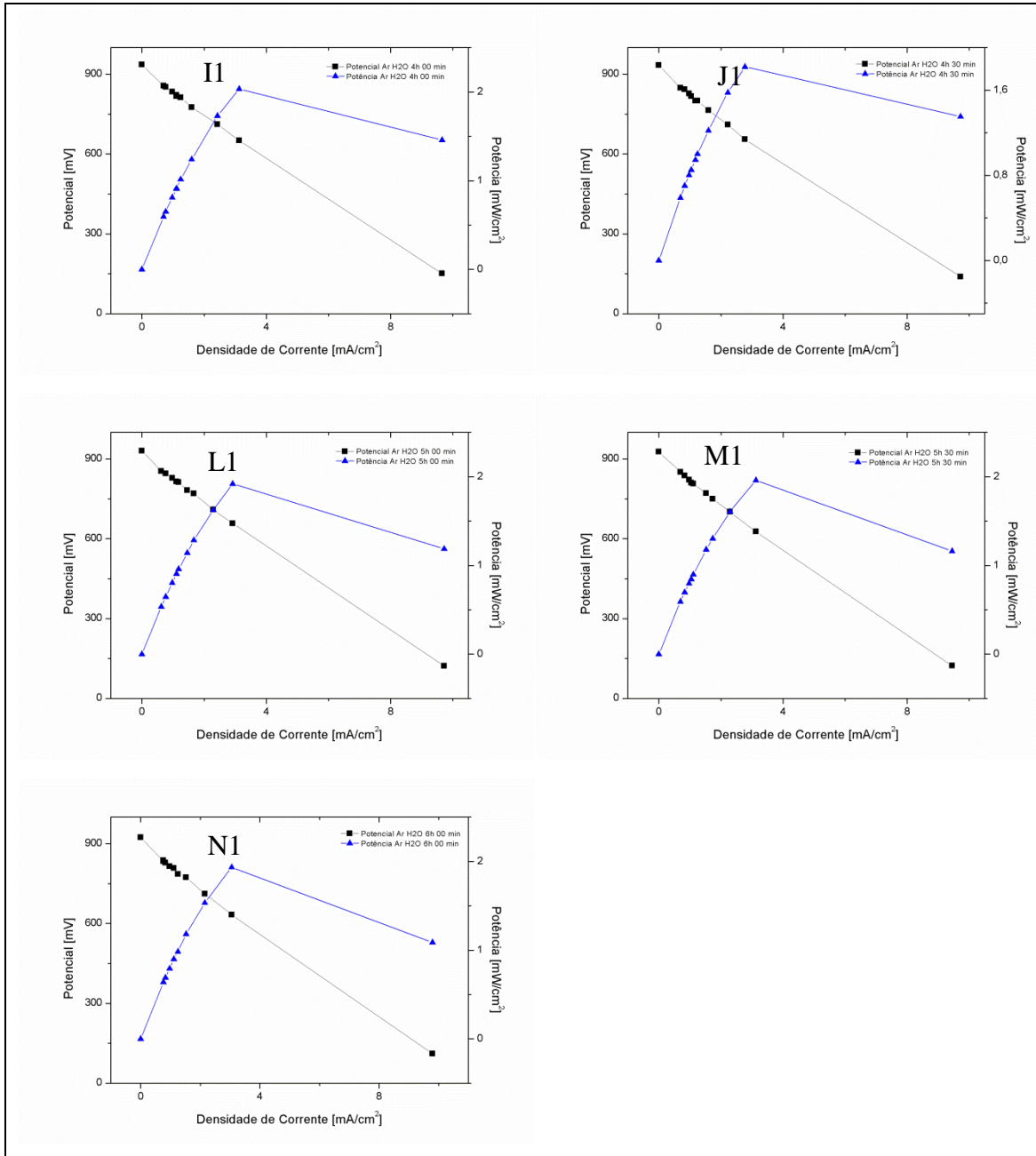
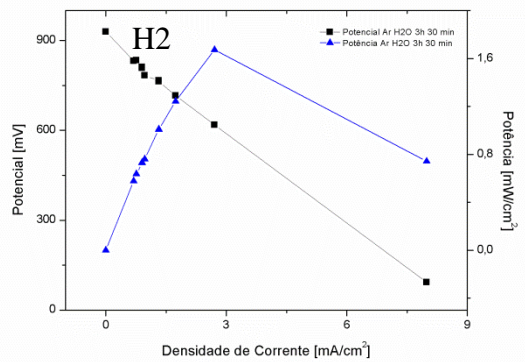
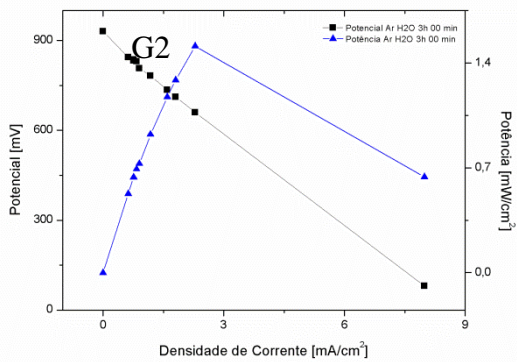
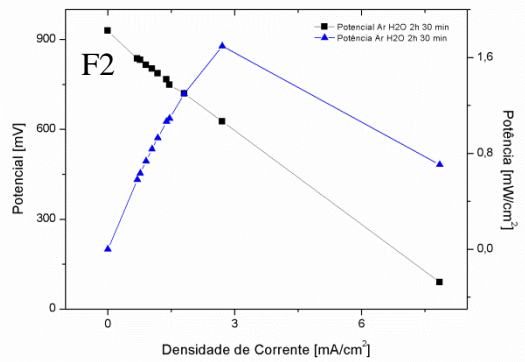
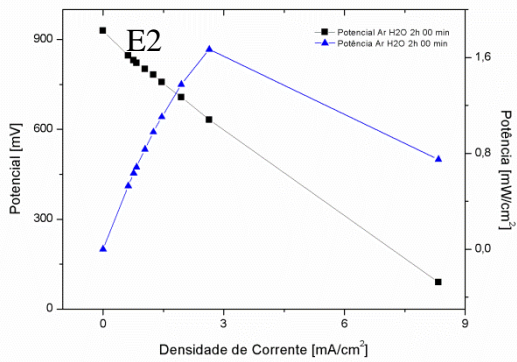
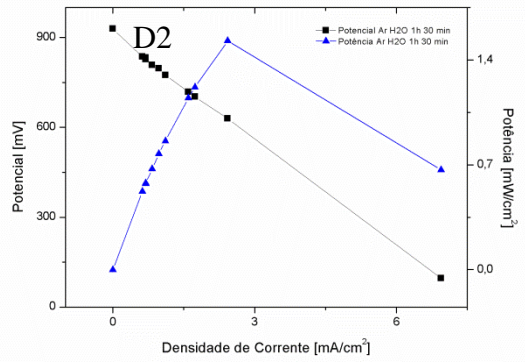
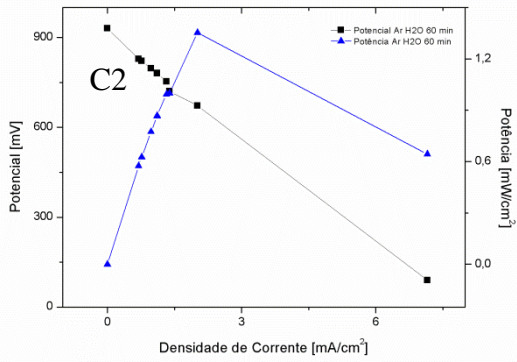
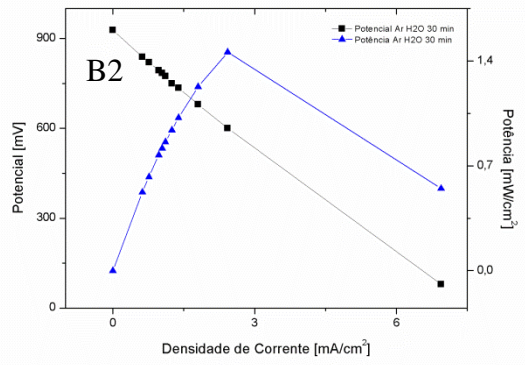
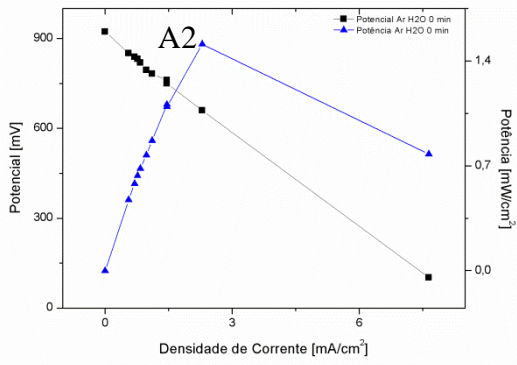


Figura 52: Teste 1 do sistema Ar com umidificação de H₂O: A1: Teste em 0 minutos; B1: Teste em 30 minutos; C1: Teste em 60 minutos; D1: Teste em 1h 30 minutos; E1: Teste em 2h 00 minutos; F1: Teste em 2h 30 minutos; G1: Teste em 3h 00 minutos; H1: Teste em 3h 30 minutos; I1: Teste em 4h 00 minutos; J1: Teste em 4h 30 minutos; L1: Teste em 5h 00 minutos; M1: Teste em 5h 30 minutos; N1: Teste em 6h 00 minutos.



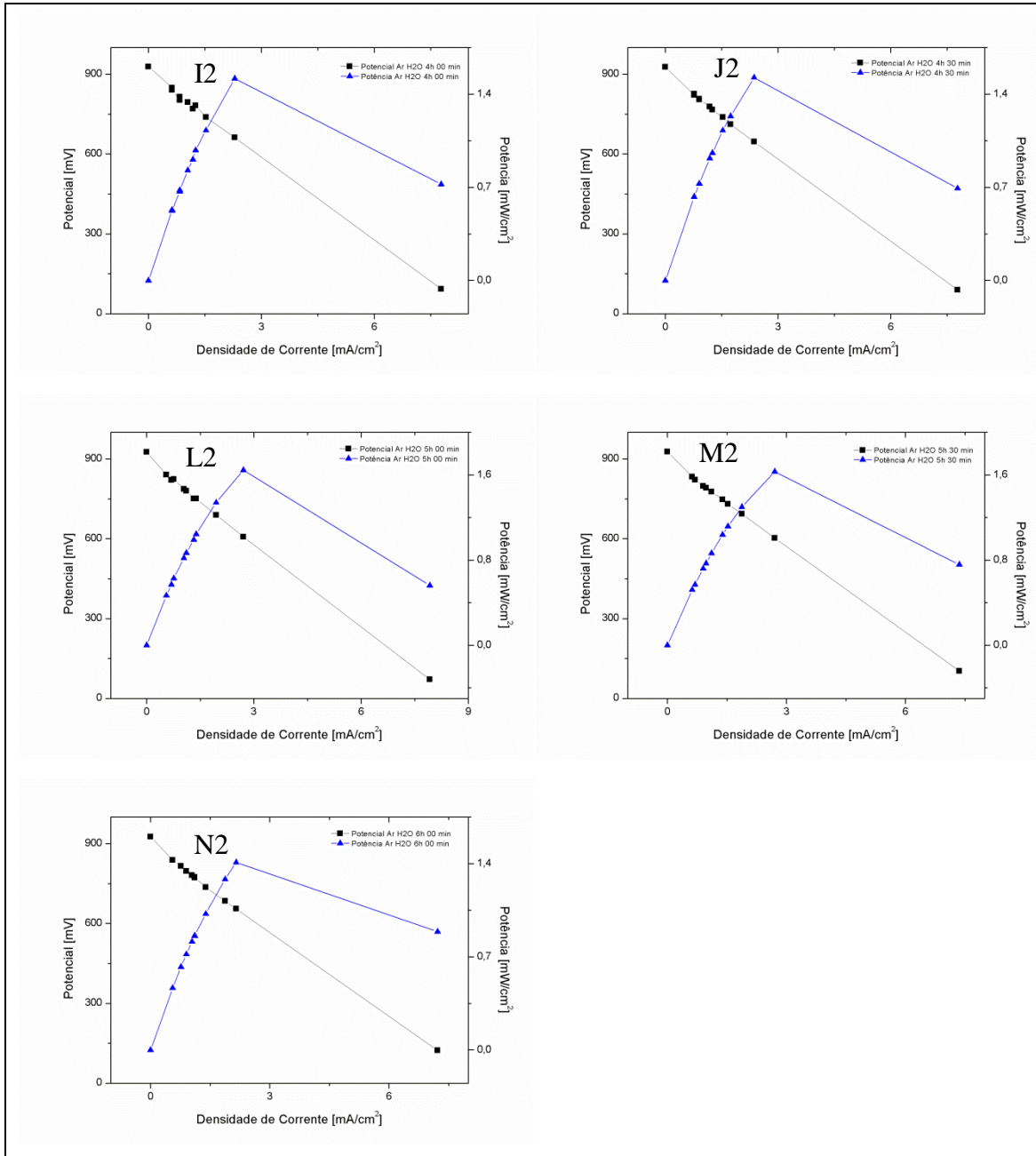
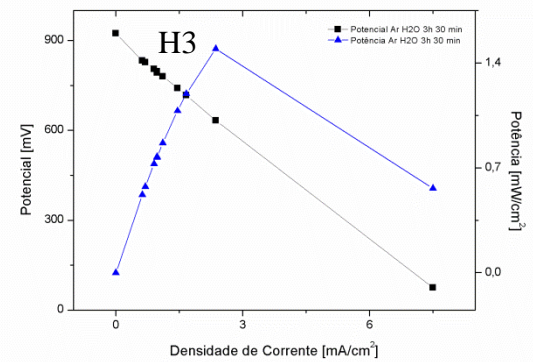
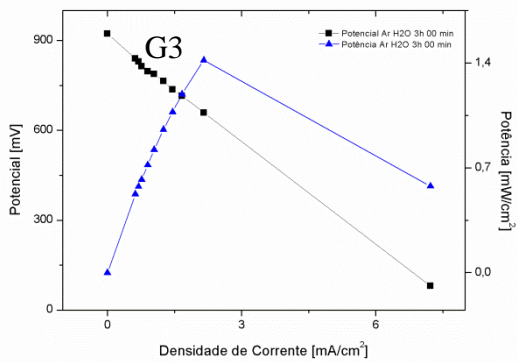
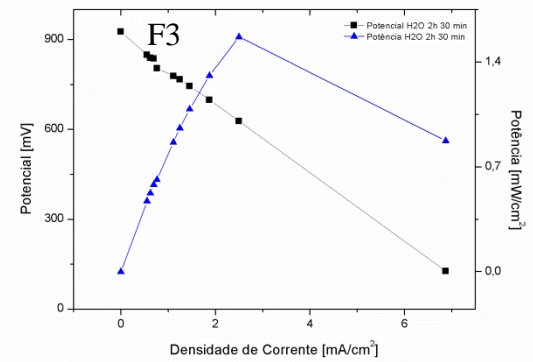
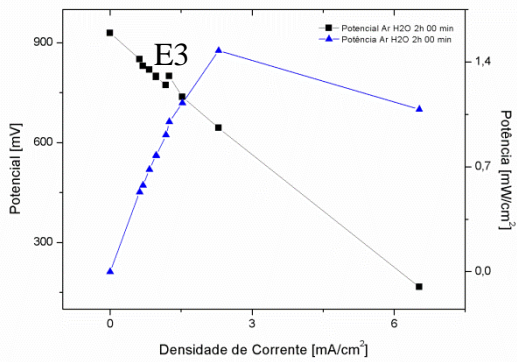
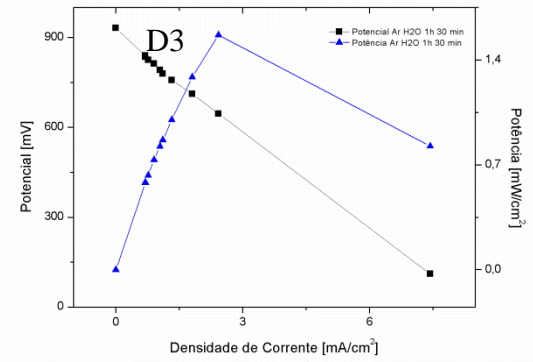
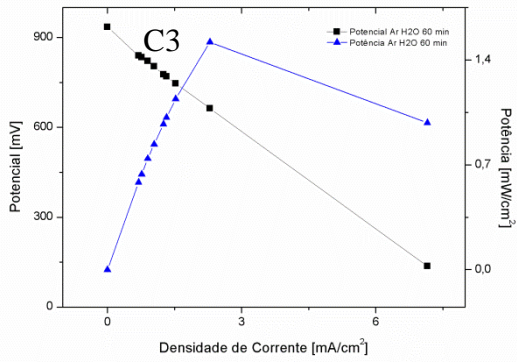
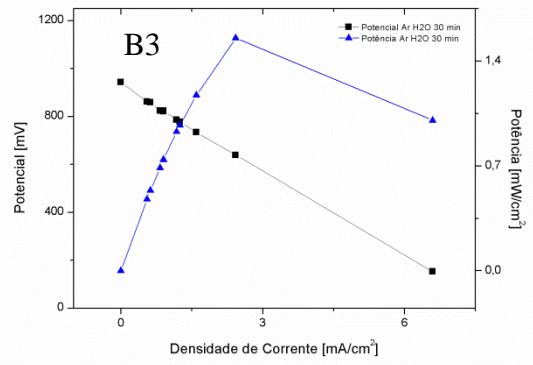
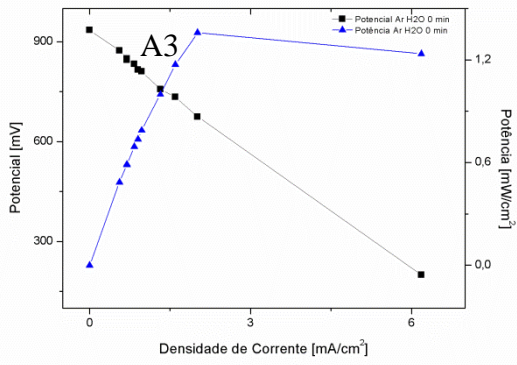


Figura 53: Teste 2 do sistema Ar com umidificação de H₂O: A2: Teste em 0 minutos; B2: Teste em 30 minutos; C2: Teste em 60 minutos; D2: Teste em 1h 30 minutos; E2: Teste em 2h 00 minutos; F2: Teste em 2h 30 minutos; G2: Teste em 3h 00 minutos; H2: Teste em 3h 30 minutos; I2: Teste em 4h 00 minutos; J2: Teste em 4h 30 minutos; L2: Teste em 5h 00 minutos; M2: Teste em 5h 30 minutos; N2: Teste em 6h 00 minutos.



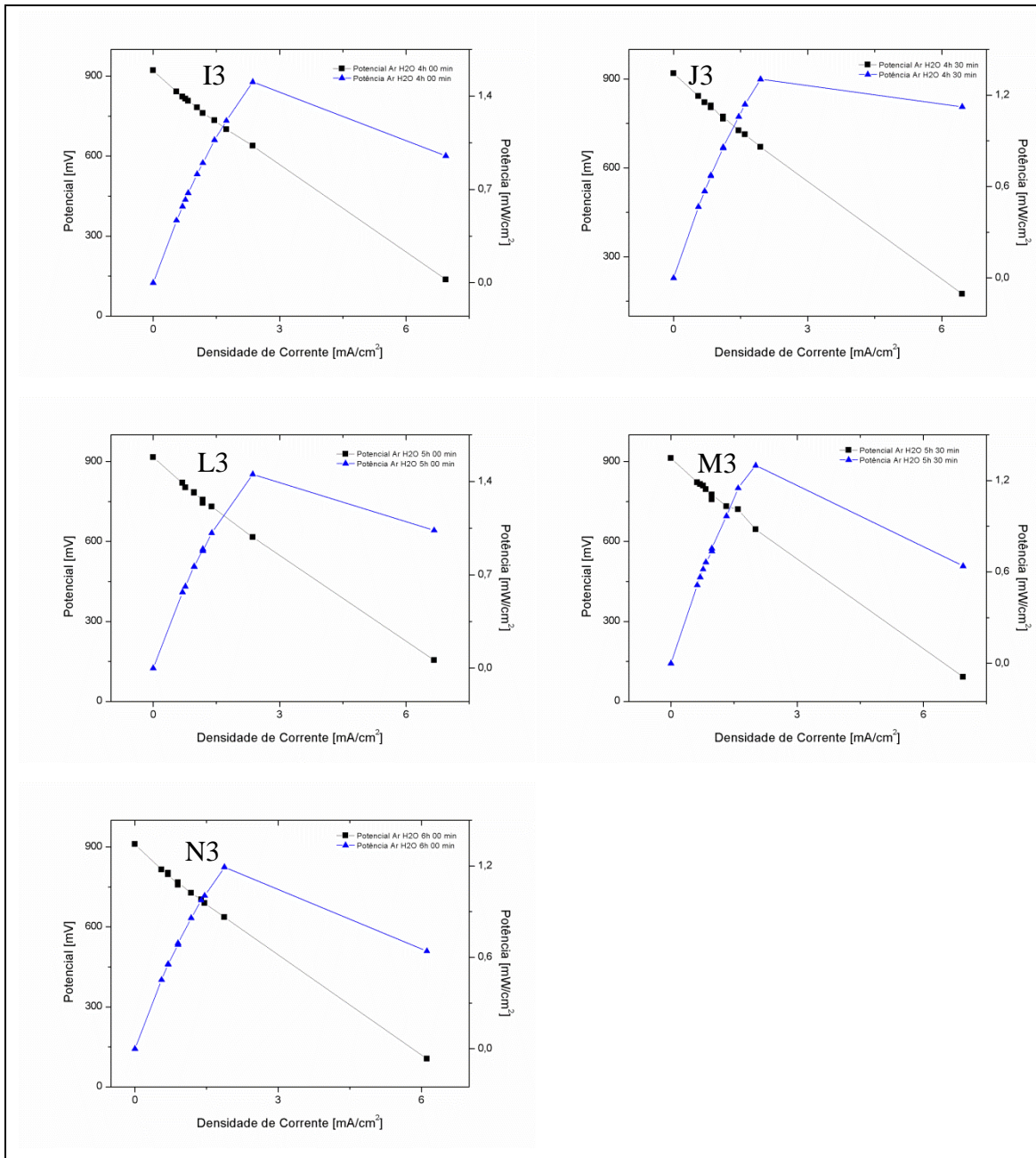


Figura 54: Teste 3 do sistema Ar com umidificação de H₂O: A3: Teste em 0 minutos; B3: Teste em 30 minutos; C3: Teste em 60 minutos; D3: Teste em 1h 30 minutos; E3: Teste em 2h 00 minutos; F3: Teste em 2h 30 minutos; G3: Teste em 3h 00 minutos; H3: Teste em 3h 30 minutos; I3: Teste em 4h 00 minutos; J3: Teste em 4h 30 minutos; L3: Teste em 5h 00 minutos; M3: Teste em 5h 30 minutos; N3: Teste em 6h 00 minutos.