

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ELISE MEISTER SOMMER

**DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL DE UM MODELO
MATEMÁTICO DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL ALCALINAS**

CURITIBA

2009

ELISE MEISTER SOMMER

**DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL DE UM MODELO
MATEMÁTICO DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL ALCALINAS**

Dissertação aprovada como requisito para obter o título de mestre em engenharia mecânica do curso de mestrado em engenharia mecânica da UFPR, na área de concentração Fenômenos de Transporte e Mecânica dos Sólidos.

Orientador: Prof. José Viriato Coelho Vargas, PhD

CURITIBA

2009

621.312429
S54d

Sommer, Elise Meister, 1984-
Desenvolvimento e validação experimental de um modelo matemático de células de combustível alcalinas [manuscrito] / Elise Meister Sommer. – 2009.
101f. : il. [algumas color.] ; 30 cm.

Impresso.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Curso de Mestrado em Engenharia Mecânica, na área de concentração Fenômenos de Transportes e Mecânica dos Sólidos, 2009.

“Orientador: Prof. José Viriato Coelho Vargas”.

Bibliografia: f. 99-101.

1. Células a combustível. 2. Modelagem de processos. 3. Energia - Fontes alternativas. I. Universidade Federal do Paraná. II. Vargas, José Viriato Coelho. III. Título.

Bibliotecário: **Arthur Leitis Junior – CRB9/1548**

TERMO DE APROVAÇÃO

ELISE MEISTER SOMMER

DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL DE UM MODELO MATEMÁTICO DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL ALCALINAS

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre em Engenharia Mecânica, área de concentração Fenômenos de Transporte e Mecânica dos Sólidos, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Luiz Alberto Oliveira Rocha
UFRGS

Prof. Dr. Rudmar Serafim Matos
UFPR

Prof. Dr. José Viriato Coelho Vargas
UFPR/PG-MEC
Presidente

Curitiba, 07 de abril de 2009.

Dedico este trabalho à memória de minha avó Haydée, que além de saudades, deixou também grandes lições e lembranças que me guiarão por toda vida e sempre servirão de incentivo para seguir em frente, acreditando em mim e no lado bom das pessoas.

AGRADECIMENTOS

Ao professor e orientador José Viriato Coelho Vargas pela confiança e ensinamentos. Por me proporcionar mais do que um título de Mestre e sim uma evolução como engenheira.

Ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica – PG-Mec da Universidade Federal do Paraná pela oportunidade e boa formação que me concedeu.

Ao PRH24/ANP pelo fomento a esta pesquisa e pela formação diferenciada que tive na área de engenharia de petróleo.

À Luciana Sanches. Por ter sempre procurado ser mais do que a líder do grupo de células de combustível, incentivando o meu trabalho.

Ao Laboratório de Química da Madeira, Polpa e Papel, do Departamento de Engenharia Industrial Madeireira da UFPR pelo ensaio de permeabilidade. E à Valcineide Tanobe por toda ajuda dada.

Aos meus amados pais, Willy e Marisa. Por serem meus amigos, mestres, alicerce e exemplos de conduta pessoal e profissional.

Às minhas irmãs Simone e Silvana por todo carinho e incentivo que sempre me deram. Ao meu cunhado Luciano e à minha sobrinha Letícia por completarem minha querida família.

Às minhas melhores amigas, Roberta e Juliana, pelo companheirismo, parceria e compreensão em todos os momentos.

Aos amigos que fiz no mestrado e que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho: Adriana, Aleksandra, Fabiana, Kleber, Hélio, Rafael e Rafaela.

Aos meus grandes companheiros de caminhada profissional, Jéferson e Vanessa. Torço pelo sucesso dos dois.

"Se você quiser construir um navio, não convoque homens para juntar madeira, dar ordens e dividir o trabalho. Antes, ensine-os a se apaixonar e desejar o eterno e distante mar."

(Antoine de Saint-Exupéry)

RESUMO

A economia do hidrogênio é uma alternativa possível à atual crise global da economia baseada nos combustíveis fósseis. A tecnologia para manufatura e operação de células de combustíveis está bem avançada. Entretanto, os custos representam uma razão pela qual as células de combustível ainda não são instaladas onde são requeridas altas potências. Por isso, novas concepções e otimizações são uma alternativa natural para reduzir custos e tornar as células de combustível cada vez mais atrativas para geração de energia. Esta dissertação retrata o desenvolvimento do processo de determinação das curvas de polarização e potência de uma célula de combustível de membrana alcalina com eletrodos livres de platina. Como objetivo geral, é desenvolvido um modelo matemático compreensível e simplificado para células de combustível, baseado na conservação de momento, massa, energia e espécies e em princípios eletroquímicos. A curva de polarização da célula de combustível, a curva de potência real e eficiências são obtidas como função da temperatura, pressão e parâmetros geométricos e operacionais. Mesmo que o modelo tenha sido desenvolvido para a célula de combustível de membrana alcalina (AMFC), pode ser aplicado aos demais tipos de célula de combustível, desde que sejam alteradas as equações das reações químicas e adaptadas as interações energéticas. Os parâmetros utilizados no modelo matemático foram obtidos para o protótipo da AMFC, por testes de porosidade e permeabilidade e microscopia eletrônica de varredura. Feito isso, o modelo foi validado experimentalmente por medidas de corrente e tensão feitas na AMFC, para diferentes concentrações de eletrólito. O modelo foi então ajustado para se obter o melhor valor de densidade de corrente de troca (i_0) dos eletrodos, importante propriedade física que pode ser estimada pela linearização da equação de Tafel. Como os resultados numéricos apresentaram boa concordância tanto qualitativa quanto quantitativa quando comparados com os experimentais os valores adotados para i_0 se mostraram adequados. Outros resultados importantes das simulações foram os perfis de temperatura ao longo da direção do fluxo na AMFC.

Palavras-chave: Célula de Combustível de Membrana Alcalina. Modelagem Matemática. Validação Experimental.

ABSTRACT

The hydrogen economy is a possible alternative to the current oil based global economy. The technology to build and operate fuel cells is well advanced. However, cost is the reason why fuel cells are not being installed wherever there is a need for more power. Therefore, new conceptions and optimization are a natural alternative to reduce cost and make fuel cells increasingly more attractive for power generation. This dissertation documents the process of determining the polarization and power curves of a novel platinum free alkaline membrane fuel cell. A general purpose, comprehensive and simplified mathematical model for fuel cells is developed, based on mass, momentum, energy and species conservation, and electrochemical principles. The fuel cell polarization curve, actual power and efficiencies are obtained as functions of temperature, pressure, geometric and operating parameters. Although the model is developed for an alkaline membrane fuel cell (AMFC), it may well be applied to other types of fuel cells, by changing the reaction equations and adapting energy interactions. The parameters used in the mathematical model were obtained for the AMFC prototype by measurements of porosity and permeability, and scanning electron microscopy. Then, the model was experimentally validated through voltage and current measurements performed in the AMFC for different electrolyte concentrations. The model was then adjusted in order to obtain the best value of exchange current density (i_0) in the electrodes, which is an important physical property that can be estimated by linearization of the Tafel equation. Since the numerical results showed good qualitative and quantitative agreement when compared to the experimental ones, the value adopted for i_0 proved to be appropriate. Another important result of the simulations was the temperature profiles as functions of the AMFC flow direction.

Keywords: Alkaline Membrane Fuel Cell. Mathematical Modeling. Experimental Validation.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – A AMFC (ALKALINE MEMBRANE FUEL CELL).....	23
FIGURA 2 – DELINEAMENTO DOS PASSOS DA PESQUISA	24
FIGURA 3 – ELETRÓLISE DA ÁGUA.....	26
FIGURA 4 – ESQUEMA SIMPLIFICADO DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL...27	
FIGURA 5 – ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL ALCALINA	29
FIGURA 6 – STACK OU PILHA DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL	30
FIGURA 7 – CURVA DE POLARIZAÇÃO.....	34
FIGURA 8 – COMPARAÇÃO ENTRE AS PRINCIPAIS TECNOLOGIAS DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL.....	39
FIGURA 9 – AFC UTILIZADA NO PROGRAMA APOLLO	40
FIGURA 10 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO SISTEMA USADO EM BURCHARDT <i>ET AL</i>	43
FIGURA 11 – VOLUMES DE CONTROLE DA MODELAGEM.....	49
FIGURA 12 – DIMENSÕES DA AMFC	50
FIGURA 13 – ESQUEMA DA CAMADA DIFUSIVA FORMADA NO ANODO DURANTE A OPERAÇÃO DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL.....	55
FIGURA 14 – PROTÓTIPO DA AMFC NA BANCADA DE TESTE NO LACELC.....	65
FIGURA 15 – VISTA EXPLODIDA DA AMFC MOSTRANDO SEUS COMPONENTES	66
FIGURA 16 – MONTAGEM DA AMFC	67
FIGURA 17 – PLACA DE ENTRADA DE GASES DA AMFC	67
FIGURA 18 – RÉGUA DE BAIXAS RESISTÊNCIAS	68
FIGURA 19 – CURVAS DE POLARIZAÇÃO OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE	75
FIGURA 20 – MEV'S DO ELETRODO UTILIZADO – LADO HIDROFÍLICO	77
FIGURA 21 – MEV'S DO ELETRODO UTILIZADO – LADO HIDROFÓBICO	78

FIGURA 22 – MEV'S DO PAPEL UTILIZADO COMO SUPORTE DA SOLUÇÃO NO ELETRÓLITO	79
FIGURA 23 – POTENCIAS ELÉTRICOS REVERSÍVEL, DO ANODO, DO CATODO E IRREVERSÍVEL TOTAL CALCULADOS PELA SIMULAÇÃO	84
FIGURA 24 – CURVA DE POLARIZAÇÃO E POTÊNCIA RESULTANTES DA SIMULAÇÃO.....	85
FIGURA 25 – LINEARIZAÇÃO DA EQUAÇÃO DE TAFEL PARA OBTENÇÃO DO VALOR DE I_0	86
FIGURA 26 – ESCOLHA DO MELHOR VALOR PARA I_0 . COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DA SIMULAÇÃO COM O EXPERIMENTAL PARA CONCENTRAÇÃO DO ELETRÓLITO 30%	88
FIGURA 27 – COMPARAÇÃO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO NUMÉRICA E EXPERIMENTAL	89
FIGURA 28 – COMPARAÇÃO ENTRE AS CURVAS DE POTÊNCIA OBTIDAS PELA SIMULAÇÃO E EXPERIMENTALMENTE	90
FIGURA 29 – PERFIS DE TEMPERATURA OBTIDOS PARA OS VOLUMES DE CONTROLE DA AMFC.....	91
FIGURA 30 – COMPARAÇÃO ENTRE RESULTADOS NUMÉRICOS E EXPERIMENTAIS PARA CURVA DE POLARIZAÇÃO E DE POTÊNCIA COM CONCENTRAÇÃO DE ELETRÓLITO DE 40%	92
FIGURA 31 – SIMULAÇÃO PARA PAPÉIS DE DIFERENTES POROSIDADES	93
FIGURA 32 – SIMULAÇÃO PARA AUMENTO DE DUAS VEZES PARA CADA DIMENSÃO DA AMFC	94

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – VALORES EXPERIMENTAIS PARA CIRCUITO ABERTO E CURTO CIRCUITO.....	76
TABELA 2 – VALORES DE DENSIDADE PARA VÁRIAS CONCENTRAÇÕES DE KOH	80
TABELA 3 – PARÂMETROS ESTRUTURAIS	81
TABELA 4 – PARÂMETROS OPERACIONAIS	81
TABELA 5 – PARÂMETROS TÉRMICOS	82
TABELA 6 – PARÂMETROS MÁSSICOS	82
TABELA 7 – PARÂMETROS DOS MATERIAIS	83
TABELA 8 – PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS	83
TABELA 9 – COEFICIENTES DE TAFEL	87
TABELA 10 – VALORES TESTADOS PARA I_0	87
TABELA 11 – TESTES DE INFLUÊNCIA DA DIMENSÃO NO DESEMPENHO DA AMFC	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMFC	Célula de combustível alcalina com membrana
CV	Volume de controle
FC	Célula de combustível
PEMFC	Célula de combustível de eletrólito polimérico

LISTA DE SÍMBOLOS

A	área (m^2)
A_L	área lateral total (m^2)
A_s	área de secção reta (m^2)
B	constante adimensional
c	calor específico ($kJ\ kg^{-1}K^{-1}$)
c_p	calor específico a pressão constante ($kJ\ kg^{-1}K^{-1}$)
c_v	calor específico a volume constante ($kJ\ kg^{-1}K^{-1}$)
D	coeficiente de difusão de Knudsen (m^2s^{-1})
F	constante de Faraday ($96.500\ Ceq^{-1}$)
h	coeficiente de transferência de calor por convecção ($W\ m^{-2}K^{-1}$)
H_{fc}	altura da célula de combustível (m)
$H_i(T_i)$	entalpia molar de formação do componente i a temperatura T_i de reagentes e produtos ($kJ\ kmol^{-1}$)
$i_{o,a}, i_{o,c}$	densidades de corrente de troca ($A\ m^{-2}$)
$i_{Lim,a}, i_{Lim,c}$	densidades de corrente limite ($A\ m^{-2}$)

I	corrente (A)
j	fluxo mássico ($\text{kg m}^2 \text{s}^{-1}$)
k	condutividade térmica ($\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$)
K	permeabilidade
L	comprimento do volume de controle (m)
L_T	comprimento da célula de combustível (m)
m	massa (kg)
\dot{m}	vazão mássica (kg s^{-1})
M	peso molar (kg kmol^{-1})
n	elétron equivalente por mol de reagente (eq mol^{-1})
\dot{n}	vazão molar (kmol s^{-1})
N	coeficiente global adimensional de troca de calor pela parede
p	pressão (N m^{-2})
\tilde{p}_s	perímetro da secção reta (m)
P	pressão adimensional
P_r	número de Prandtl, $\mu c_p / k$
q	tortuosidade
Q	quociente de reação
\dot{Q}	taxa de transferência de calor (W)
r	raio de poro (m)
R	constante dos gases ideais ($\text{kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$)
R_4	resistência elétrica do eletrólito (Ω)
\bar{R}	constante universal dos gases (oito mil trezentos e quatorze $\text{kJ kmol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

t	tempo (s)
T	temperatura (K)
U	coeficiente global de transferência de calor pela parede ($W m^{-2}K^{-1}$)
V	potencial elétrico (V)
V_T	volume total (m^3)
\dot{W}	potência elétrica (W)
x	direção axial
y	porcentagem mássica da solução eletrolítica
[.]	concentração molar de uma substância ($mol l^{-1}$)

SÍMBOLOS GREGOS

α_a, α_c	coeficiente de troca de carga do anodo e catodo
γ	razão dos calores específicos (c_p/c_v)
ΔG	variação da energia livre de Gibbs molar ($kJ kmol^{-1}H_2$)
ΔH	variação de entalpia molar ($kJ kmol^{-1}H_2$)
ΔS	variação de entropia molar ($kJ kmol^{-1}$)
ΔT	variação de temperatura (K)
ζ	razão estequiométrica
η_a, η_c	sobrepotencial de transferência de carga do anodo e catodo (V)
$\eta_{d,a}, \eta_{d,c}$	sobrepotencial de difusão mássica do anodo e catodo (V)
η_i	eficiência ideal
η_I	eficiência pela primeira lei da Termodinâmica
η_{II}	eficiência pela segunda lei da Termodinâmica

$\tilde{\eta}_{\text{sol}}$	perda ohmica total adimensional na célula de combustível
θ	temperatura adimensional
v_i	coeficiente de reação
ξ	comprimento adimensional do volume de controle
ρ	massa específica (kg m^{-3})
σ	condutividade da solução do eletrólito ($\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$)
ϕ	porosidade
ψ	fluxo mássico adimensional

SUBSCRITOS

a	anodo
(aq)	solução aquosa
c	catodo
e	reversível
f	combustível
H ₂	hidrogênio
H ₂ O	água
i	irreversível
i,a	irreversível no anodo
i,c	irreversível no catodo
in	entrada do volume de controle
KOH	hidróxido de potássio
l	eletrólito líquido
(l)	fase líquida

out	saída do volume de controle
ox	oxidante
OH ⁻	íon hidroxila
O ₂	oxigênio
ref	nível de referência
s,a	lado sólido do anodo
s,c	lado sólido do catodo
sol	solução eletrolítica
(s)	fase sólida
w	parede
wet	superfície molhada
0	condição inicial
1,...,7	volumes de controle
12	interação entre CV1 e CV2
23	interação entre CV2 e CV3
34	interação entre CV3 e CV4
45	interação entre CV4 e CV5
56	interação entre CV5 e CV6
67	interação entre CV6 e CV7
∞	ambiente

SOBRESCRITOS

- condições padrões (gases a 1 atm, 25°C, species em solução a 1 M, onde M é a molaridade = [(moles de soluto)/(litros de solução])
- ~ variável adimensional

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
1.1 DEFINIÇÃO DO PROBLEMA	21
1.2 RELEVÂNCIA DO PROBLEMA	22
1.3 METODOLOGIA DO TRABALHO	23
1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	25
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1 CONCEITO.....	26
2.2 ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO	28
2.3 COMPONENTES	30
2.3.1 Canais de Distribuição de Gases	30
2.3.2 Eletrodo	31
2.3.3 Membrana (Eletrólito).....	31
2.4 VANTAGENS E DESAFIOS DA TECNOLOGIA DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL	32
2.5 DESEMPENHO DAS CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL.....	33
2.5.1 Potencial Reversível.....	34
2.5.2 Potencial por ativação.....	36
2.5.3 Polarização Ôhmica	37
2.5.4 Polarização por Concentração	37
2.6 PRINCIPAIS TECNOLOGIAS	38
2.6.1 Células de combustível alcalinas	39
2.7 ESTADO DA ARTE	41
2.7.1 Células de Combustível Alcalinas	41
2.7.2 Células de combustível alcalinas com membrana no eletrólito	42
2.7.3 Ensaios experimentais em AFC	43
2.7.4 Modelagem Matemática de AFC	44
2.7.5 Validação experimental de modelos matemáticos para AFC	45
2.8 DESAFIOS	46
2.9 OBJETIVOS DO TRABALHO	47
2.9.1 Objetivo Geral ..	47

2.9.2 Objetivos Específicos .	47
3 MODELAGEM MATEMÁTICA .	48
3.1 PARÂMETROS GEOMÉTRICOS	50
3.2 VARIÁVEIS ADIMENSIONAIS	51
3.3 OS VOLUMES DE CONTROLE	53
3.3.1 Canais de entrada de Combustível e Oxidante (CV1 e CV7)	53
3.3.2 Camadas difusivas do Anodo e do Catodo (CV2 e CV6)	54
3.3.3 Camadas reacionais do Anodo e do Catodo (CV3 e CV5)	57
3.3.4 Eletrólito (CV4)	62
3.4 PARÂMETROS DO MODELO	63
4 TESTES EXPERIMENTAIS ..	65
4.1 VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL	65
4.2 CÁLCULO DAS INCERTEZAS	68
4.3 OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS DA AMFC	69
4.3.1 Parâmetros Estruturais	69
4.3.1.1 Dimensões da AMFC	69
4.3.2 Parâmetros Operacionais	69
4.3.3 Parâmetros Térmicos	70
4.3.3.1 Condutividade Térmica	70
4.3.3.2 Calor Específico	70
4.3.3.3 Poder Calorífico	71
4.3.4 Parâmetros Mássicos	71
4.3.4.1 Massa Específica	71
4.3.5 Parâmetros dos Materiais	71
4.3.5.1 Porosidade	71
4.3.5.2 Tortuosidade	72
4.3.5.3 Permeabilidade	72
4.3.6 Parâmetros Eletroquímicos	73
4.3.6.1 Resistividade elétrica do eletrodo	73
4.3.6.2 Condutividade iônica da solução do eletrólito	73
4.3.6.3 Densidade de Corrente de Troca	73
4.3.6.4 Coeficiente de Troca de Carga	73
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	74

5.1 APRESENTAÇÃO	74
5.2 RESULTADOS EXPERIMENTAIS	74
5.2.1 Curvas de Polarização	75
5.2.2 Testes Experimentais	76
5.2.2.1 Parâmetros Térmicos	80
5.2.2.2 Parâmetros Mássicos	80
5.2.2.3 Parâmetros dos Materiais	80
5.3 SIMULAÇÃO NUMÉRICA	81
5.3.1 Parâmetros de Entrada da Simulação	81
5.3.2 Resolução Numérica	83
5.4 AJUSTE DE PARÂMETROS	85
5.5 VALIDAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO	88
5.6 PERFIL DE TEMPERATURA RESULTANTE	90
5.7 ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS	91
5.7.1 Concentração do Eletrólito	92
5.7.2 Porosidade do Papel	92
5.7.3 Dimensões da AMFC	93
6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	95
6.1 CONCLUSÕES	95
6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	97
REFERÊNCIAS	99

1 INTRODUÇÃO

Este capítulo apresenta o tema que será discutido nesta dissertação. Discorre a definição do problema a ser resolvido nesta dissertação e sua relevância. São expostos também os objetivos do trabalho e a metodologia adotada, com os caminhos traçados para atingir os objetivos. E por fim, a estrutura da dissertação.

1.1 DEFINIÇÃO DO PROBLEMA

A melhor solução para a crise energética gerada pelo aumento da demanda de energia e esgotamento das fontes de petróleo é uma conscientização do uso de energia e seu melhor aproveitamento, aliados ao desenvolvimento de fontes renováveis e sua utilização de acordo com as necessidades e possibilidades de cada usuário final. Uma alternativa atraente são as células de combustível.

A célula de combustível é uma tecnologia que utiliza a combinação química entre os gases oxigênio (O₂) e hidrogênio (H₂) para gerar energia elétrica, liberando como resíduos calor e água. (NETO, 2005)

Segundo Linard e Gotz (2000, p. 539) esse conceito tecnológico de geração de energia já existe há mais de 150 anos e teve seu desenvolvimento acelerado nos últimos 30 anos. Recentemente as células combustíveis têm chamado à atenção da comunidade científica, pois tem como mercado principal o de veículos elétricos não poluentes. Entretanto, para alcançar tal fim, ainda existem muitos obstáculos a serem vencidos. Melhorias na capacidade de armazenamento de hidrogênio nos tanques, na durabilidade e potência dos módulos de células de combustível, são necessários para que os carros com células de combustível sejam comercialmente viáveis. Também é preciso construir um sistema de produção e distribuição de hidrogênio. Acima de tudo, é necessária uma redução generalizada nos custos.

As células de combustível fornecem energia limpa e com alta eficiência em uma grande variedade de aplicações. Além disso, elas possibilitam uma maior confiabilidade no fornecimento de energia com emissões mínimas ou nulas de poluentes no ar. Outra vantagem de seu uso é a habilidade para co-gerar calor, pois além da produção de eletricidade, produzem vapor d'água. (VILAS, 2003)

Dentre os diversos tipos de células de combustível, a célula de combustível alcalina (AFC) apresenta como vantagens a alta durabilidade e a possibilidade de se utilizar catalisadores não-nobres, uma vez que a cinética de redução do oxigênio é superior em meios alcalinos do que em meios ácidos. (BURCHADT, 2002, p. 2151)

Apesar de a célula combustível de membrana polimérica (PEMFC) ser o tipo de célula combustível mais utilizado, a confecção de uma membrana polimérica de eficiência similar às que são produzidas comercialmente ainda é um grande desafio para os pesquisadores.

1.2 RELEVÂNCIA DO PROBLEMA

Posto que o grupo de pesquisa do Laboratório de Células de Combustível da Universidade Federal do Paraná (LacelC) pretende desenvolver uma célula combustível totalmente brasileira, optou-se por trabalhar com a AFC. Conforme explicado acima, a AFC permite que se utilizem eletrodos de metais menos preciosos, como o que está sendo desenvolvido pelo grupo de pesquisa, um eletrodo de níquel-cobalto, impulsionado pela escassez da platina e seu alto custo, além de que, essa inexistente em solos brasileiros.

A célula de combustível alcalina a ser desenvolvida possui um diferencial das demais. O seu eletrólito alcalino não é líquido, como nas comumente utilizadas e sim constituído da solução de hidróxido de potássio (KOH) suportada em um meio sólido, poroso e inerte. O grupo optou por chamá-la então de *Alkaline Membrane Fuel Cell* (AMFC).

A AMFC foi patenteada pelo grupo (VARGAS *et al.*, 2008) e seu protótipo pode ser visto na Fig. 1.

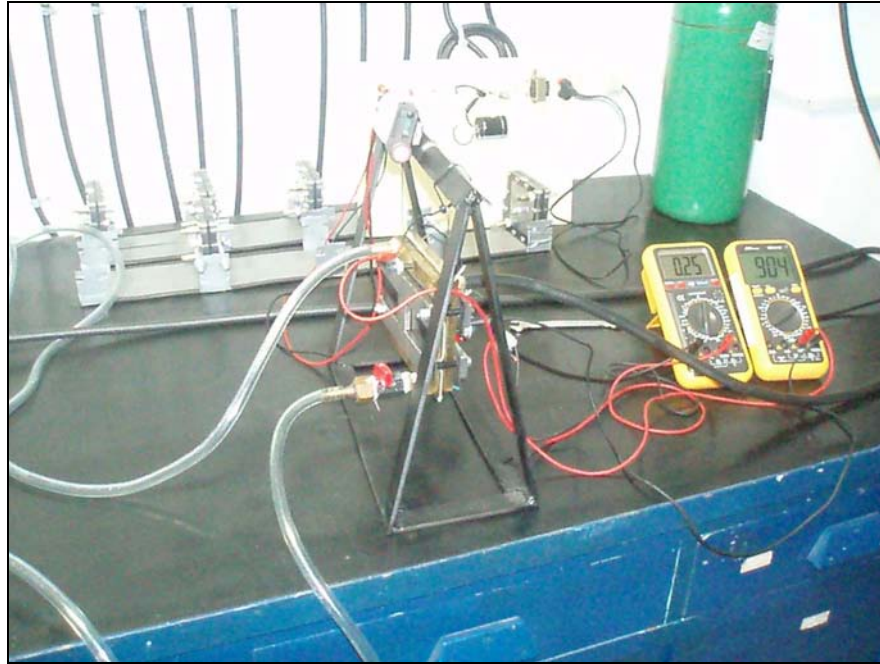


FIGURA 1 – A AMFC (ALKALINE MEMBRANE FUEL CELL)

Com a modelagem matemática e simulação da AMFC pode-se conhecer as influências de variáveis importantes (concentração do eletrólito, tipo de suporte utilizado, temperatura dos gases) em seu desempenho, permitindo uma futura otimização termodinâmica que resulta em redução dos custos e obtenção de maiores densidades de potência.

1.3 METODOLOGIA DO TRABALHO

A metodologia científica destina-se à apresentação dos caminhos, instrumentos e procedimentos utilizados para realizar uma pesquisa científica. (TEIXEIRA, 2005) A Fig. 2 apresenta os caminhos seguidos neste trabalho e os passos utilizados para alcançar os objetivos que são descritos no item 2.9. Já os instrumentos e procedimentos empregados são expostos no capítulo 4.

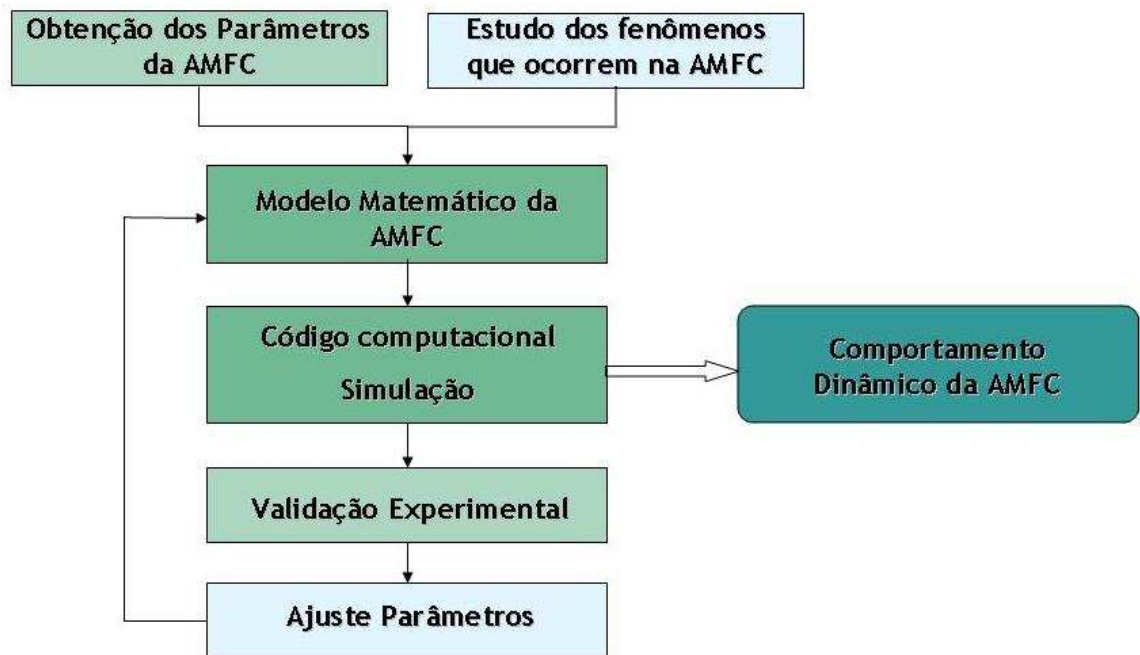


FIGURA 2 – DELINEAMENTO DOS PASSOS DA PESQUISA

Conforme Contandriopoulos *et al.* (1999, p. 38 e 42) esta pesquisa pode ser classificada quanto ao tipo, como uma pesquisa experimental e de simulação.

Os testes realizados por Dr. José Eduardo Ferreira da Costa Gardolinski em 2008 foram utilizados para validar o modelo e ajustá-lo. Em paralelo, foram realizados experimentos para obter os valores dos parâmetros da AMFC. Assim sendo, esta dissertação pode ser classificada como pesquisa experimental.

Já a definição como pesquisa de simulação é justificada pelo que segue:

A simulação consiste, assim, em manipular os diferentes grupos de variáveis de um modelo (variáveis de comando, variáveis internas ou parâmetros estruturais do modelo, variáveis do meio), seja para compreender o funcionamento do sistema estudado (função cognitiva), seja para prever como evoluiria o sistema segundo diferentes valores das variáveis de comando (função previsional), seja para determinar que valores deveriam ter as variáveis de comando para atingir objetivos (função de decisão), seja, finalmente, para representar as relações desejáveis entre as variáveis de entrada e as variáveis de saída (função normativa). (CONTANDRIOPOULOS *et al.*, 1999, p. 42).

Neste trabalho a simulação tem funções previsionais e de decisão. Previsionais visto que uma vez obtido o modelo ajustado para a AMFC pode-se simular o comportamento desta (sem a necessidade de testes experimentais) e prever as conseqüências da variação de uma variável de entrada. De decisão, pois

com futuras otimizações são obtidos os valores ótimos para um melhor desempenho da AMFC.

1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está estruturada da seguinte maneira:

O Capítulo 2 fornece uma breve descrição da tecnologia de células de combustível, dos tipos de células de combustível e das características das AFC: suas vantagens e desvantagens. Em seguida está o *estado da arte*, com trabalhos atuais realizados em áreas relacionadas com a desta dissertação, mostrando o que foi feito e concluído por eles. Com isso são apresentados os atuais desafios existentes e dentre esses, os que serão objetivo desta dissertação.

No Capítulo 3 apresenta-se a Modelagem Matemática da AMFC, levando-se em consideração as reações químicas, transporte de íons e os fenômenos que ocorrem na AMFC, em especial em seu eletrólito diferenciado.

No Capítulo 4 descreve-se o aparato experimental e os testes realizados na AMFC para a validação dos resultados numéricos obtidos pela resolução do modelo matemático. Nesse capítulo também é explicada a obtenção dos parâmetros da AMFC.

No Capítulo 5 são apresentadas as comparações dos resultados matemáticos e experimentais, bem como o modelo ajustado. Os parâmetros utilizados na modelagem foram ajustados através da solução do problema inverso de estimativa de parâmetros. Posteriormente, alguns parâmetros interessantes do modelo são variados para assim serem observadas sua influência no desempenho da AMFC e as tendências do comportamento das variáveis simuladas, fazendo-se assim uma análise transiente das características do sistema.

Por fim, no Capítulo 6, são apresentadas as conclusões obtidas com o desenvolvimento deste trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para melhor compreensão dos fenômenos químicos e físicos envolvidos bem como a concretização do objetivo deste trabalho foi realizada uma revisão bibliográfica a fim de obter a fundamentação teórica do problema a ser investigado.

2.1 CONCEITO

Uma célula de combustível tem como princípio de funcionamento o processo inverso ao da eletrólise da água (Fig. 3), no qual uma corrente elétrica é aplicada à água decompondo-a para obtenção de hidrogênio e oxigênio.

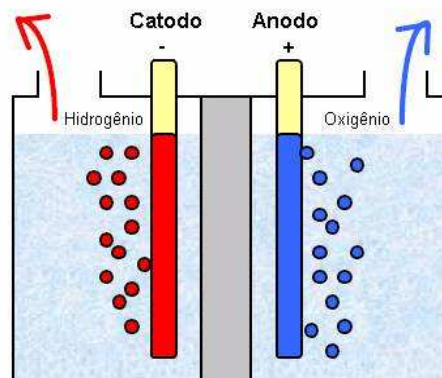


FIGURA 3 – ELETRÓLISE DA ÁGUA

FONTE: SOMMER *et al.* (2006)

Na Fig. 4 pode-se observar a estrutura de uma FC, neste caso a AFC, com seus componentes. Estão demonstrados a entrada do combustível, oxidante e o transporte de íons pelo eletrólito.

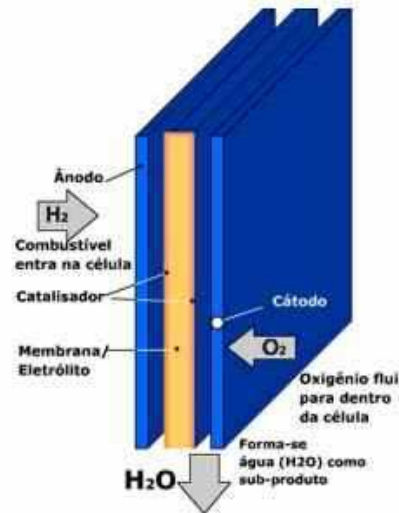


FIGURA 4 – ESQUEMA SIMPLIFICADO DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL

FONTE: PORTAL São Francisco (2007)

Apesar de células de combustível não serem uma tecnologia recente, seu desenvolvimento só foi impulsionado nos últimos anos. A primeira célula de combustível foi desenvolvida pelo Sir William Grove em 1839. (COOK, 2002, p. 205)

Ao realizar uma eletrólise, Grove descobriu que o processo inverso também era possível, gerando energia e consumindo os gases antes produzidos na eletrólise (oxigênio e hidrogênio). Esse equipamento foi chamado de bateria de gás, utilizava eletrodos de platina e estava imerso em um banho de ácido sulfúrico. Devido a problemas de corrosão dos eletrodos e instabilidade dos materiais, esta célula não despertou muitas pesquisas nos anos seguintes.

Na década de 1930, Francis Bacon começou a ter sucessos em pesquisa com células de combustível. Na década de 1950 ele produziu sua primeira célula de combustível, numa versão alcalina, usando uma solução aquosa de KOH ao invés ácido sulfúrico diluído. Bacon utilizou eletrodos porosos de níquel que permitiram obter melhores resultados com menores custos.

O conceito básico do funcionamento de uma FC consiste na transformação de energia química em energia elétrica e térmica pela reação:



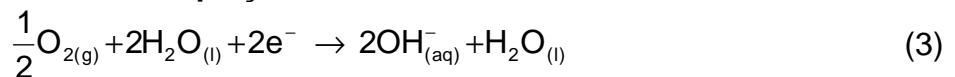
Os fenômenos de oxidação do hidrogênio e a redução do oxigênio são separados pelo eletrólito, na qual os íons são conduzidos. Na PEMFC são conduzidos prótons, na AFC, os íons hidróxidos.

As semi-reações, para a célula alcalina, em ambos os eletrodos são:

Equação Anodo



Equação Catodo



No eletrólito, para as células de combustível alcalinas (AFC), estão os íons K^+ e OH^- , que foram dissociados na solução alcalina de hidróxido de potássio:

Equação Eletrólito



2.2 ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO

As FC produzem eletricidade convertendo uma fonte primária de energia (combustível) em um fluxo de elétrons. A corrente (eletricidade) produzida por uma FC é proporcional à área reacional, onde os reagentes, o eletrodo e o eletrólito se encontram. (O'HAYRE *et al.*, 2006, p. 8)

Os processos que ocorrem durante o funcionamento de uma FC são ilustrados na Fig. 5 e são os seguintes:

- Entrada dos reagentes na FC;
- Reação eletroquímica;
- Condução dos íons pelo eletrólito e dos elétrons por um circuito externo;
- Remoção dos produtos da FC.

Em maiores detalhes pode-se explicar que no anodo há o fornecimento do hidrogênio a um catalisador e sua posterior quebra em íons positivos e elétrons. Já através do eletrólito, que no caso da AFC, é uma solução alcalina aquosa, os íons

hidróxido atravessam para no anodo encontrarem os íons H^+ e formarem água. E os elétrons gerados no anodo circulam externamente até o catodo, onde se juntam ao oxigênio e água formando íons hidróxido.

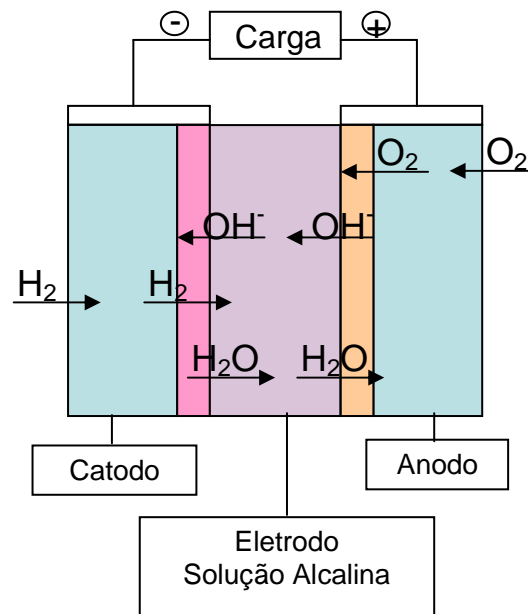


FIGURA 5 - ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL ALCALINA

Conforme Neto (2005) e O'Hayre *et al.* (2006), a tensão reversível prevista para uma unidade de célula de combustível próxima do ideal é de aproximadamente 1,23V. Entretanto a tensão real fornecida é menor, devido às perdas que ocorrem no sistema. Para se conseguir valores de tensão maiores que este, exigidos pela maior parte das aplicações (o motor elétrico de um carro funciona em tensões entre 200 e 300 volts) são utilizados os "stacks", que são pilhas de células de combustível conectadas em série. Um *stack* pode ser visto na Fig. 6.

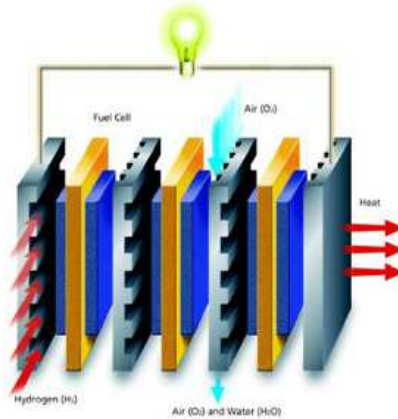


FIGURA 6 – STACK OU PILHA DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL
 FONTE: HYDROGEN ENERGY SYSTEMS (2005)

2.3 COMPONENTES

Uma célula de combustível é composta basicamente de canais de distribuição de gases, dois eletrodos (eletrodo do hidrogênio e eletrodo do oxigênio ou ar), catalisadores, membrana ou eletrólito. Em alguns casos especiais são utilizados acessórios periféricos tais como um circuito externo, sensores de controle e monitoramento ou um reformador para extrair o hidrogênio de um combustível.

O foco de estudo deste trabalho são as células de combustível de membrana alcalina, por isso, haverá um detalhamento sobre a função de seus principais componentes.

2.3.1 Canais de Distribuição de Gases

Os canais de distribuição de gases são placas localizadas nos dois lados do conjunto eletrodo-catalisador-eletrólito (MEA). Cada placa de canais de fluxo contém um canal de gás em uma configuração (paralela, serpentina e interdigitados, etc.) a fim de maximizar o contato do gás com eletrodo.

É desejável que estas placas sejam construídas com materiais leves, resistentes, impermeáveis aos gases e também bons condutores de eletricidade. As placas funcionam como coletoras da corrente elétrica gerada, pois permitem que a

corrente liberada durante as reações eletroquímicas flui de célula em célula até atingir a placa onde a energia de toda a pilha a combustível flui para a carga.

2.3.2 Eletrodo

O eletrodo é composto geralmente de um suporte de carbono e de uma fina camada de catalisador.

O catalisador faz o contato com o eletrólito de forma a aumentar a velocidade de reações químicas. Ele altera a cinética das reações químicas, mas não é consumido neste processo.

O eletrodo deve ser poroso, ionicamente e eletricamente condutivo, eletroquimicamente ativo e ter uma grande área superficial. (HAILE, 2003, p. 5985)

A platina geralmente é utilizada como catalisador devido a sua alta eficiência em reações eletroquímicas, sua alta estabilidade e condutividade elétrica. Entretanto, para AFC pode-se utilizar metais menos nobres e mais baratos que a platina, como por exemplo, o níquel, uma vez que a redução do oxigênio no cátodo é mais rápida em eletrólitos alcalinos.

O suporte de carbono também contribui com a arquitetura geral do eletrodo que está diretamente ligada ao seu desempenho.

O eletrodo é formado por duas camadas, a camada de difusão de gases, que serve para fornecer gases uniformemente para o MEA e transportar elétrons. Essa camada é hidrofóbica, com a finalidade de evitar que o eletrólito vá para o canal de entrada de gases.

Já a camada reacional, que é uma fina camada de catalisador, ou de compósitos permite a entrada de solução em seus poros e é onde acontecem as reações.

2.3.3 Membrana (Eletrólito)

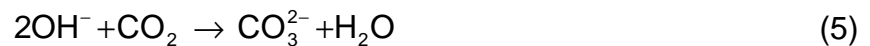
Nas AFC tradicionais, o eletrólito é uma solução aquosa de hidróxido de potássio. Entretanto, no AMFC, o eletrólito pode ser chamado de membrana também, pois a solução está em um suporte de papel.

O eletrólito permite a migração dos íons e serve como barreira aos gases evitando assim a combustão direta.

Como a condução iônica é fortemente influenciada pelo aumento de temperatura e sua magnitude varia de um material para outro, o tipo de eletrodo, que pode ser sólido ou líquido, determina a temperatura de operação da FC.

Dependendo da concentração de KOH utilizada no eletrólito as AFC podem trabalhar em temperaturas entre 60 e 250°C. (O'Hayr e *et al.*, 2006, p. 240).

Os gases que alimentam a AFC devem ser puros, pois a presença de CO₂ na AFC pode degradar a solução eletrolítica da seguinte maneira:



A reposição do eletrólito se faz necessária em duas situações:

- Com o tempo a concentração de OH⁻ diminui no eletrólito;
- Além disso, pode ocorrer a precipitação de K₂CO₃, que possui uma baixa solubilidade na solução.

2.4 VANTAGENS E DESAFIOS DA TECNOLOGIA DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL

O'Hayre *et al.* (2006, p. 8) afirma que as células de combustível reúnem as vantagens de baterias e motores à combustão. Essas vantagens são:

- Por transformarem energia química diretamente em energia elétrica, as células de combustível não obedecem ao Ciclo de Carnot e são mais eficientes que os motores à combustão.
- A emissão de produtos indesejáveis e particulados é aproximadamente nula.
- Com exceção das bombas e compressores, não possui partes móveis o que também favorecem que as células de combustível sejam silenciosas.
- Fáceis de recarregar, sendo necessária apenas a realimentação de combustível.

Entretanto para viabilizar o uso das células de combustível, algumas limitações precisam ser ultrapassadas, são elas:

- É uma tecnologia ainda cara, o alto custo só permite que seu uso seja viável em algumas aplicações;
- Possui uma densidade de potência volumétrica mais baixa que os motores e baterias, já a mássica é aproximadamente a mesma;
- Disponibilidade e armazenamento do combustível;
- Seu desempenho diminui com o tempo, devido à degradação do eletrodo e envenenamento do eletrólito.

2.5 DESEMPENHO DAS CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL

O desempenho de uma célula de combustível pode ser analisado pelas curvas de polarização, que são gráficos de corrente-potencial, mostrando a tensão de saída para uma dada corrente de entrada (pode-se utilizar também densidade de corrente, dividindo-se a corrente pela área “molhada” do eletrodo, onde ocorrem as reações). Esses gráficos são dependentes das condições de operação como temperatura, carga e fluxo de oxidante e combustível.

A Fig. 7 de autoria de Mench *et al.*, (2001, p. 154) mostra uma curva de polarização, onde se pode observar a tensão reversível, a tensão real em circuito aberto e as regiões onde ocorrem as perdas por ativação, ôhmica e por concentração.

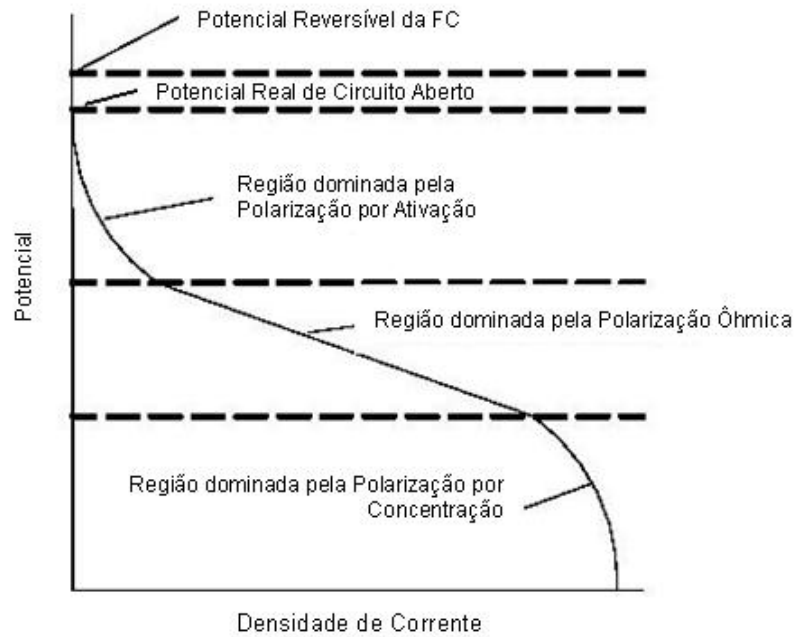


FIGURA 7 – CURVA DE POLARIZAÇÃO
 FONTE: Adaptada de MENCH *et al.* (2001, p. 154)

Como se pode observar na curva de polarização da Fig. 7, a baixas densidades de corrente, predomina a polarização por ativação, conforme a densidade de corrente aumenta, é atingida uma região quase linear, que representa as perdas ôhmicas internas e a altas densidades de corrente, as perdas pela etapa limitante de transporte de massa de gás e oxidante causam uma queda na voltagem real.

2.5.1 Potencial Reversível

O trabalho elétrico que pode ser realizado por uma carga móvel Q , medida em coulombs, através de uma diferença de potencial elétrico V , em volts é:

$$W_{\text{elec}} = VQ \quad (6)$$

Ao se assumir que a carga é carregada por elétrons:

$$Q = nF \quad (7)$$

Com n sendo o número de mols de elétrons transferidos e F a constante de Faraday.

O trabalho elétrico máximo que um sistema pode exercer em temperatura e pressão constantes é dado pelo negativo da variação de energia livre de Gibbs para o processo.

$$W_{\text{elec}} = -\Delta g_{\text{rxn}} \quad (8)$$

Ou seja,

$$\Delta \hat{g} = -nFV \quad (9)$$

Onde $-\Delta g_{\text{rxn}}$ é a variação da energia livre de Gibbs para a reação e $\Delta \hat{g}$ é a ΔG molar.

Então a energia livre de Gibbs (ΔG) determina a intensidade da tensão reversível para uma reação eletroquímica. Para uma FC o potencial reversível para o estado padrão é 1,23V.

A equação de Nernst (equação 10), conforme O'Hayre *et al.* (2006, p. 47), mostra como o potencial reversível varia em função da concentração das espécies, pressão dos gases e outros fatores.

$$V = V^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{\text{produtos}}^{\nu_i}}{\prod a_{\text{reagentes}}^{\nu_i}} \quad (10)$$

Com a sendo a atividade dos componentes e ν o coeficiente estequiométrico do componente na reação.

Existe uma diferença entre a tensão de circuito aberto e a tensão reversível causada pela corrente interna e por perdas devidas à passagem direta do combustível pelo eletrólito, do anodo para o catodo, sem liberar elétrons para o circuito externo, diminuindo assim a eficiência da FC. (COOK, 2002, p. 214)

As polarizações por ativação e concentração ocorrem tanto no anodo quanto no cátodo, já a ôhmica representa perdas em toda a célula.

2.5.2 Potencial por ativação

Numa reação eletroquímica ocorre a transferência de elétrons na interface entre o eletrodo e a espécie química. Existe uma barreira de ativação que deve ser vencida para os reagentes poderem se transformar em produtos. Quanto mais força para ultrapassar essa barreira, mais rápida a taxa de reação.

Em células de combustível, o interesse está na corrente produzida pela reação química. No equilíbrio termodinâmico, considera-se que as densidades de corrente das reações direta e inversa se anulam e são iguais a uma densidade de corrente de equilíbrio, i_o .

Ao se diminuir o potencial galvânico em η , diminui-se a barreira de ativação da reação direta (diminuída em $\alpha nF\eta$) e se aumenta da inversa (acrescenta-se $1 - (\alpha nF\eta)$). Com isso se produz mais corrente. Note que α é o coeficiente de troca de carga e η , neste caso, o sobrepotencial de ativação.

O coeficiente de troca de carga, α , mostra então, como a mudança no potencial elétrico ao longo da interface de reação muda o tamanho da barreira de ativação da reação direta em relação à reação inversa.

A polarização de ativação é então o sobrepotencial necessário para compensar a energia de ativação da reação eletroquímica na superfície do catalisador. Pode ser considerada um parâmetro que mede a efetividade do catalisador a uma dada temperatura.

A equação de Butler-Volmer (equação 11) mostra como a corrente e potencial estão relacionados em sistemas eletroquímicos. Afirma que a corrente produzida em uma reação eletroquímica (i) aumenta exponencialmente com o sobrepotencial de ativação (η_{act}).

$$i = i_o (e^{\alpha n F \eta_{act} / (RT)} - e^{-(1-\alpha) n F \eta_{act} / (RT)}) \quad (11)$$

Quando a densidade de corrente é alta e conseqüentemente, η_{act} também, a reação direta domina e pode-se usar a equação de Tafel.

$$\eta_{act} = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln i_o + \frac{RT}{\alpha n F} \ln i \quad (12)$$

$$\eta_{act} = a + b \log j$$

Sendo b a inclinação de Tafel.

2.5.3 Polarização Ôhmica

As perdas ôhmicas são devidas às resistências individuais de cada componente, incluindo a resistência ôhmica do eletrólito e a resistência elétrica encontrada pelos elétrons ao fluírem pela célula.

A força motriz do transporte de íons e elétrons é uma diferença de potencial. Essa diferença é considerada uma perda, que ocorre pois os condutores não são perfeitos, apresentam uma resistência, que segue comportamento ôhmico, à passagem de íons e elétrons.

As resistências são aditivas e influenciadas pela geometria da célula (área e espessura). No entanto, há uma espessura mínima para o eletrólito, específica para cada caso e necessária para que não ocorra a passagem direta dos gases e até uma possível explosão.

2.5.4 Polarização por Concentração

O transporte de massa rege o fornecimento e remoção de reagentes e produtos na FC.

Nos eletrodos o transporte de massa predominante é por difusão e nos canais de gases por convecção.

As limitações por transporte de massa no eletrodo levam a uma densidade de corrente limite, i_{lim} , quando a concentração de reagente no catalisador é zero. É a maior corrente sustentada pela FC.

A polarização por concentração está relacionada à limitação por transporte de massa e pode ser diminuída ao se facilitar o transporte das espécies na superfície do eletrodo.

2.6 PRINCIPAIS TECNOLOGIAS

Existem pelo menos seis tecnologias principais que variam em tamanho, temperatura, combustível, eletrólito e aplicações. O nome das tecnologias de células de combustível está geralmente de acordo com a natureza do eletrólito ou combustível utilizado.

O tipo de eletrólito normalmente determina a temperatura de operação, que varia bastante entre as tecnologias. Cada tipo de tecnologia requer materiais e combustíveis particulares, além de terem sua aplicação direcionada.

Na Fig. 8 são feitas descrições básicas sobre cada tecnologia de célula de combustível e suas principais aplicações.

- PEMFC – Membrana de troca de prótons
- AFC – Célula de Combustível Alcalina
- PAFC – Célula de Combustível e Ácido Fosfórico
- SOFC – Célula de Combustível de Óxido Sólido
- MCFC – Célula de Combustível de Carbonato Fundido
- DMFC – Célula de Combustível de Metanol Direto

Comparação entre as Principais Tecnologias de Células a Combustível				
FC	Combustível	Eletrólito	Temp. de Operação (°C)	Reações Eletroquímicas
PEMFC	Hidrogênio	Polímeros Orgânicos	50-100	1) $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
				2) $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
				3) $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$
AFC	Hidrogênio Puro	Solução Aquosa de KOH	90-100	1) $H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$
				2) $\frac{1}{2}O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$
				3) $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$
PAFC	Gás Natural, Biogás	H ₃ PO ₄ Líquido	160-210	1) $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
				2) $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
				3) $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$
SOFC	Gás Natural, Biogás, Etanol, etc	Óxido de Zircônia Sólido com um pouco de Ítrio	500-1000	1) $H_2 + O_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
				2) $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O_2$
				3) $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$
MCFC	Gás Natural, Biogás, Etanol, etc	Solução Líquida de Li, Na e/ou K ₂ CO ₃	600-800	1) $H_2 + CO_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 2e^-$
				2) $\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_2$
				3) $H_2 + CO_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 2e^-$
				CO_2 é consumido em 2 e produzido em 1
DMFC	Metanol Diluído em Água	Polímeros Orgânicos	50-200	1) $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$
				2) $\frac{3}{2}O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$
				3) $CH_3OH + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
1) Anodo 2) Catodo 3) Célula				

FIGURA 8 – COMPARAÇÃO ENTRE AS PRINCIPAIS TECNOLOGIAS DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL

FONTE: Sommer *et al.* (2006, p. 12)

NOTA: A temperatura de operação da AFC citada nesta tabela difere da fornecida por (O'Hayre *et al.*, 2006, p. 240). A autora concorda com o último, que afirma que as AFC podem operar de 60° – 250°C.

2.6.1 Células de combustível alcalinas

A tecnologia a ser pesquisada neste trabalho é a AFC. Seu funcionamento e características já foram detalhados, resta acrescentar suas vantagens, desvantagens e utilizações.

As suas principais vantagens são:

- Boa performance catódica;
- Altas voltagens de operação podem ser atingidas, cerca de 0,875V, o que permite uma alta eficiência ;
- Possibilidade de uso de catalisadores metálicos não preciosos e um custo baixo de material, especialmente do eletrodo.

Como desvantagens a AFC apresenta:

- Necessidade o uso de gases puros;
- Exige que a água do anodo seja removida e o eletrólito reabastecido.

Como sua principal aplicação pode ser citado o uso nas missões do programa espacial da NASA, Apollo (Fig. 9). As unidades forneciam 1,5kW, pesavam 250lb e eram alimentadas com H₂ e O₂ criogênicos. Funcionaram durante 18 missões sem nenhum incidente. (O'HAYRE *et al.*, 2006, p. 241)

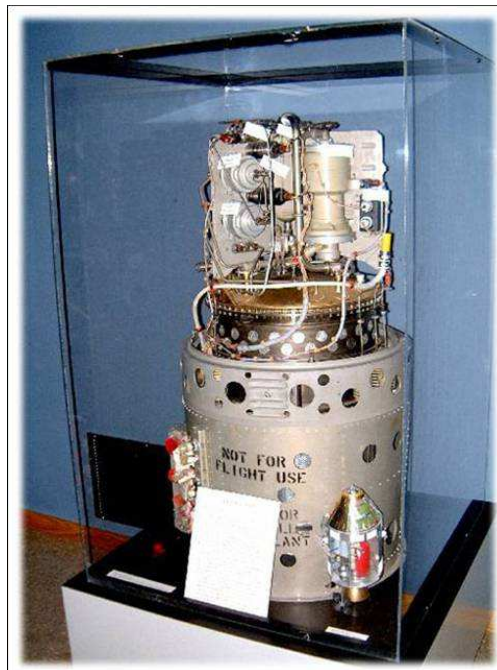


FIGURA 9 – AFC UTILIZADA NO PROGRAMA APOLLO.
FONTE: O'HAYRE *et al.* (2006, p. 241)

2.7 ESTADO DA ARTE

Com a contextualização das pesquisas que estão feitas atualmente nos temas desta pesquisa é possível identificar os desafios existentes e delimitar os que serão abordados nesta dissertação.

2.7.1 Células de Combustível Alcalinas

McLean *et al.* (2002, p. 507) conta que as AFC foram o primeiro tipo de FC usado para fins veiculares. Os experimentos foram com um trator de uma fazenda em 1950.

Burchardt (2002, p. 2151) defende as AFC como sendo uma boa alternativa a motores convencionais por seu alto tempo de operação e por permitirem que sejam utilizados catalisadores não-nobres. Como a cinética da redução do oxigênio é maior em solução alcalina do que meio ácido, podem ser usados catalisadores não nobres ou menor quantia do catalisador precioso para obter a mesma taxa de reação.

Conforme citado anteriormente, as AFC são bastante questionadas devido a seus problemas, principalmente pela discussão a respeito da exigência de usar gases puros para não haver a formação de carbonato de potássio. Por isso, Gülzow (1996, p. 99) realizou um estudo crítico sobre a tecnologia de AFC e concluiu que já foram encontradas alternativas para os principais problemas desta tecnologia.

Uma boa alternativa apresentada é o eletrólito circulante, que evita o vazamento de gases, serve como líquido de resfriamento e também para limpar a célula e retirar os produtos e contaminantes da solução, aumentando assim o tempo de operação da AFC. (CARRETE *et al.*, 2000; BURCHARDT *et al.*, 2002; McLEAN *et al.*, 2002)

Pesquisadores como Burchardt *et al.* (2002, p. 2152) e McLean *et al.* (2002, p. 514), explicam que uma alternativa pode ser o uso de um purificador de ar que remove CO₂ do ar, evitando que contamine o eletrólito, apesar dessa ainda não ser economicamente viável e exigir mais estudos.

Outra possibilidade, segundo McLean *et al.* (2002, p. 521) é se trabalhar a maiores temperaturas, aumentando assim a solubilidade do K₂CO₃ no eletrólito.

Verma e Basu (2007b, p. 181) estudaram a alimentação de células de combustível alcalinas com diversos combustíveis ricos em hidrogênio e ressaltaram que quando se alimenta com metano na AFC Direta ocorre a formação de CO_2 . Afirmaram também que não obtiveram nenhum indício de que o CO_2 afeta significativamente o processo de degradação.

Na defesa da tecnologia de AFC, McLean *et al.* (2002, p. 513) comparam dados da literatura para PEMFC e AFC e afirmaram que quando operadas com ar ambiente, as duas tecnologias atingem densidades de corrente muito parecidas.

Gülzow (1996, p. 99-104) comparou o anodo de uma FC alimentado com H_2 puro e outra com ar, com 5% de CO_2 , as duas em operação por um longo tempo. Concluiu que não houve bloqueio dos pequenos poros por precipitação de carbonato, que a contaminação do eletrólito pelo CO_2 não afetou o desempenho da FC e que a presença de CO_2 não influencia na degradação dos eletrodos de prata e níquel.

2.7.2 Células de combustível alcalinas com membrana no eletrólito

Segundo Carrete, Friedrich e Stimming (2000, p. 169) as AFC's usadas no espaço tem o KOH em uma matriz estabilizada, feita geralmente de materiais parecidos com gel.

Pesquisas recentes apresentam indicações do uso de membranas aniônicas. Jo e Yi (1999, p. 87) afirmam que o tipo de FC que apresentou melhores resultados foi a célula de combustível com membrana iônica (alcalina) de troca. E por isso ainda há possibilidade de sucesso em novos desenvolvimentos na tecnologia de AFC.

Já Agel, Bouet e Fauvarque (2001, p. 268) citam as qualidades necessárias à membrana em uma AFC: tem que ser barata, ter boas propriedades eletroquímicas e estabilidade térmica e química ao longo do tempo.

Na pesquisa de Park *et al.* (2008, p. 620-626) foi desenvolvida uma célula de combustível alcalina sólida (SAFC), utilizou membrana de troca aniônica. Explica que existem muitas pesquisas para desenvolver membrana de troca aniônica, pois as comerciais disponíveis são muito finas. A membrana desenvolvida apresentou boa condutividade de OH^- e boas propriedades térmicas.

Na mesma linha de pesquisa, Agel, Bouet e Fauvarque (2001, p. 267-274) verificaram a possibilidade de se usar membranas aniônicas para AFC. Testaram uma membrana aniônica e um eletrólito sólido polimérico desenvolvido por eles. Caracterizaram as membranas e obtiveram desempenho inferior às células comerciais equivalentes dos tipos AFC e PEMFC. Atribuíram esse menor desempenho a pouco contato do eletrólito com os sítios reacionais. Sugeriram então o uso de uma solução interfacial para a existência da condutividade iônica entre eletrodo e membrana.

2.7.3 Ensaios experimentais em AFC

Conforme se pode observar na Fig. 10 retirada do artigo de Burchardt *et al.* (2002, p. 2155), a AFC tradicional tem uma estrutura complexa de montar, exigindo bombeamento e mistura no eletrólito e várias estruturas periféricas. É interessante ressaltar que esse autor usou o purificador de CO_2 (CO_2 scrubber).

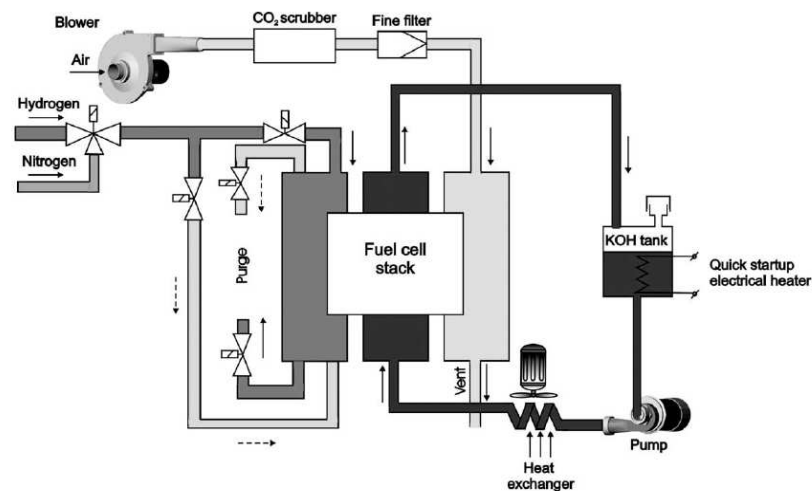


FIGURA 10 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO SISTEMA USADO EM BURCHARDT *ET AL*
 FONTE: BURCHARDT *et al.* (2002, p. 2155)

McLean *et al.* (2002, p. 509-512) explicam o processo de fabricação dos eletrodos, no qual são feitas ligas em duas camadas (de difusão e reacional) e depois são prensadas em um suporte de um metal condutor. Além disso, alertam que apesar de reduzir os custos, as ligas de níquel ao serem usadas no eletrodo podem sofrer oxidação, levando a um decaimento do desempenho, principalmente a altas densidades de corrente.

Burchardt *et al.* (2002, p. 2151-2155) analisaram experimentalmente as características de uma configuração de meia-célula. Realizaram esse estudo para poder distinguir as perdas que ocorrem em cada parte da FC e ao se juntar 24 FC's numa pilha. Ao conhecer as perdas que ocorrem no sistema, pode-se prever o desempenho do mesmo em maiores escalas. Compararam os resultados de sua análise de meia-célula com dados de uma FC. Concluíram que uma melhor distribuição do catalisador no suporte e uma maior difusão do oxigênio pela camada ativa resultam em melhorias para a performance da FC. Afirmaram que seu sistema coletor de corrente causava perdas primárias no sistema, e sugerem que esse problema seja resolvido com a diminuição dos pontos de coleta de corrente e utilização de fios de um material mais condutivo.

Gouérec *et al.* (2004, p. 193-204) testaram uma pilha de AFC com eletrólito aquoso circulante durante um período de trabalho para descobrir as origens das perdas de desempenho da pilha e constataram que, ao contrário do que é encontrado na literatura, o motivo principal não foi a corrosão dos materiais pela redução do O₂ e sim, devido a uma lenta e constante inundação do catodo, causada por imperfeições na cobertura hidrofóbica do eletrodo, dificultando assim a difusão do ar nas camadas ativas.

2.7.4 Modelagem Matemática de AFC

Diversos trabalhos realizam a modelagem matemática de células de combustível. A justificativa para isso é dada por Jo e Yi (1999, p. 87) quando dizem que a modelagem matemática de uma célula de combustível permite um bom entendimento dos complexos fenômenos que ocorrem no sistema, possibilitando assim, prever o desempenho como função de parâmetros de projeto e condições de operação.

É comum realizar-se uma modelagem isotérmica, como a feita por Jo e Yi (1999, p. 87-106) que realizaram uma simulação computacional de AFC, com um modelo isotérmico e unidimensional. Utilizaram como parâmetros *base-case* os dados do *Orbiter Fuel Cell* fabricado pelo *International Fuel Cell* e empregado como fonte de energia pela NASA. Sua discretização foi por diferenças finitas de segunda ordem para as equações e primeira ordem para as condições de contorno. Concluindo que a concentração ótima de operação é de 3,5M (Molar) e que o

aumento da temperatura de operação melhora o desempenho da AFC estudada por ele.

Jo, Moon e Yi (2000, p. 1023-1031) simularam computacionalmente um modelo unidimensional e isotérmico de uma AFC para avaliar a influência da espessura das camadas de separação, catalítica e de difusão de gases. O seu estudo mostrou que ao se diminuir a espessura da camada de separação diminui a densidade de corrente limite e aumenta a inclinação da polarização ôhmica. As variações na espessura da camada de difusão de gases não mostrou influência. Já a espessura da camada de catalisador no anodo foi descoberta como 0,04-0,15mm, dependendo da tensão da FC. A espessura da camada de catalisador do catodo se mostrou muito significativa no desempenho da AFC.

Entretanto, Gülzow (1996, p. 103) defende a simulação com intenção de avaliar o comportamento térmico de uma pilha de FC para se entender a geração e dissipação de calor. Outro fator que confirma a importância da modelagem do perfil de temperatura é que a taxa de conversão das reações eletroquímicas, assim como a transferência de calor e massa são dependentes da temperatura no eletrodo.

2.7.5 Validação experimental de modelos matemáticos para AFC

Muitos modelos matemáticos feitos para AFC's têm aspectos questionáveis nas suas equações ou utilizam correlações ou parâmetros inválidos. (JO; YI, 1999, p. 87) A melhor alternativa é realizar a validação experimental do modelo e o posterior ajuste dos parâmetros.

Duerr *et al.* (2007, p. 1023-1032) modelaram uma pilha de AFC de 1-3kW_e. Afirma que apresenta a primeira simulação dinâmica de AFC baseada em balanço de massa, teoria eletroquímica e termodinâmica. Compara resultados da simulação para curvas de potencial, potência e corrente por tempo, com dados fornecidos pelo fabricante da pilha, Zetek apresentando uma boa concordância entre eles para uma carga resistiva de 0,558 Ω. Criaram um modelo dinâmico, resolvido no Simulink/Matlab construindo um sistema de blocos que transforma a saída de um bloco na entrada do seguinte e considerando que todas as FC da pilha têm o mesmo comportamento.

Verma e Basu (2007a, p. 200-210) realizaram uma avaliação experimental e modelagem matemática do comportamento de uma célula de combustível alcalina

direta variando a concentração do eletrólito (KOH), o combustível (metanol, etanol ou NaBH_4) e temperatura. Um modelo matemático foi construído baseado nos mecanismos de reação, fornecendo a tensão referente a certa densidade de corrente. Seus resultados mostram que aumentos na concentração do eletrólito ou variações no tipo de combustível aumenta o desempenho da FC até um certo valor, depois não há variação significativa. Já a temperatura favoreceu em todas as condições estudadas, exceto quando se usa NaBH_4 como combustível.

Martins *et al.* (2009) validaram experimentalmente um modelo para a PEMFC, que leva em consideração as quedas de pressão nos canais de gases e mostra os gradientes de temperatura no espaço, na direção do fluxo. Realizaram a validação experimental com um conjunto de 10 células unitárias e afirmaram que seu modelo é confiável e requer pouco tempo computacional.

2.8 DESAFIOS

Os trabalhos apresentados no estado da arte levam à conclusão de que a tecnologia de AFC é uma ótima alternativa a ser utilizada, mas com fatores que devem ser avaliados:

- Precisa-se de um suporte no eletrólito, que torne esta tecnologia mais prática e simples de operar;
- Desenvolvimento de novos materiais de maneira a substituir a platina, ajudando a reduzir os custos;
- Estudar se realmente o K_2CO_3 diminui o tempo de operação da AFC;
- É evidente que uma modelagem matemática muito contribui para o aperfeiçoamento da tecnologia, permitindo que se avalie a influência de parâmetros da AFC sem a necessidade de gastos e complicações experimentais;
- É necessário que o modelo leve em considerações a variação de temperatura ao longo da FC;
- É de fundamental importância que o modelo matemático seja validado experimentalmente e seus parâmetros ajustados, para ser considerado confiável;

- A simulação também precisa ser leve e não exigir muito tempo computacional.

2.9 OBJETIVOS DO TRABALHO

Conhecidos os desafios existentes no atual estágio do desenvolvimento da tecnologia de células de combustível, delimita-se os objetivos deste trabalho.

2.9.1 Objetivo Geral

Realizar a Modelagem Matemática da Célula de Combustível de Membrana Alcalina (AMFC) e sua validação experimental.

2.9.2 Objetivos Específicos

- Adaptar o Modelo Matemático da AFC feito por Vargas e Bejan (2004, p. 321) a fim de representar as particularidades da AMFC;
- Identificar os parâmetros da AMFC;
- Prever o desempenho da AMFC como função de parâmetros de operação e geométricos, em regime transiente, para otimização e controle;
- Realizar a Validação Experimental de resultados numéricos;
- Ajustar os parâmetros do modelo matemático para casos selecionados.

3 MODELAGEM MATEMÁTICA

Vargas e Bejan, (2004) realizaram uma modelagem matemática para células alcalinas, que foi adaptada neste trabalho para representar o eletrólito diferenciado da AMFC. O método numérico utilizado foi o Método de Elementos de Volume (VARGAS *et al.*, 2001, p. 2).

A idéia básica do Método dos Elementos de Volume consiste em subdividir, inicialmente, o domínio do problema, em subdomínios de dimensões finitas tais que, a união de todos os subdomínios seja igual ao domínio original. Em seguida, sobre cada subdomínio, isoladamente, aplicam-se as equações eletroquímicas e de conservação (massa, energia e espécies), bem como correlações analíticas e empíricas disponíveis na literatura para quantificar os fluxos existentes. O modelo adota em cada elemento de volume a hipótese básica da Termodinâmica Clássica de propriedades uniformes no volume de controle.

Em geral, esse comportamento local é descrito com o emprego de funções simples. A característica principal desse procedimento, então, consiste em utilizar aproximações locais nos subdomínios, nos quais o domínio original foi dividido, em vez de utilizar aproximações de caráter global. Para a obtenção de respostas cada vez melhores, aumenta-se o número de subdomínios, mantendo-se o mesmo comportamento local já adotado em cada subdomínio, no lugar de se adotar funções de ordem maior na aproximação de caráter global. Os subdomínios são denominados elementos de volume.

O modelo matemático desenvolvido poderá ser utilizado também para outros tipos de células de combustível, desde que se considere o eletrólito e as reações de cada tipo e, por conseguinte, se utilize as equações químicas e interações energéticas pertinentes. (VARGAS E BEJAN, 2004, p. 320)

A célula de combustível é dividida em sete volumes de controle, que correspondem às partes mais importantes do sistema. Os volumes de controle (CV), que interagem energeticamente com os demais e o com o ambiente, são: canal de entrada da célula (CV1), camada de difusão anódica (CV2), camada de reação anódica (CV3), solução líquida eletrolítica (CV4), camada de reação catódica (CV5), camada de difusão catódica (CV6) e canal de entrada de oxidante (CV7).

Na modelagem são levados em consideração todos os fenômenos de fluxo presentes, resultando em um modelo com fluxo interno unidirecional dependente do tempo e que contém características tridimensionais, como a área molhada do eletrodo e a troca térmica entre a célula e as vizinhanças.

A solução das equações algébricas e diferenciais do modelo resultam em perfis de temperatura e pressão para cada volume de controle e na curva de polarização e de potência do sistema.

Os volumes de controle adotados nesta pesquisa foram adaptados dos escolhidos por Vargas e Bejan (2004, p. 321) e são mostrados na Fig. 11.

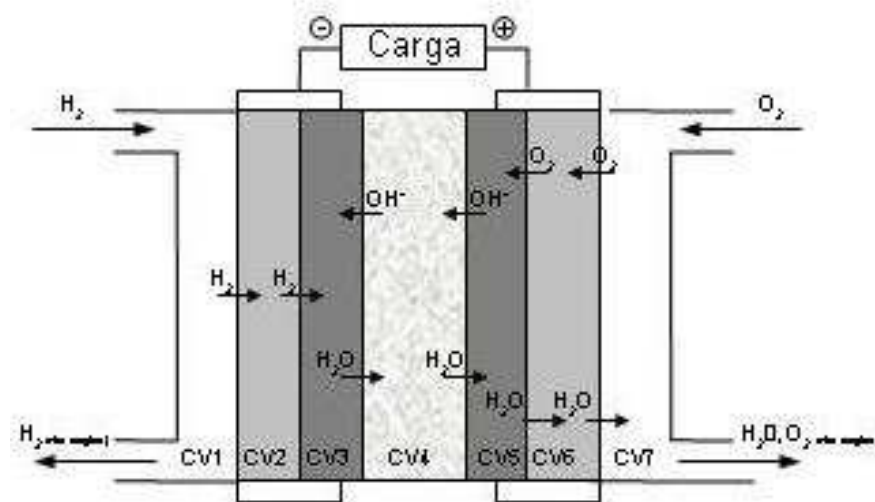


FIGURA11 - VOLUMES DE CONTROLE DA MODELAGEM

FONTE: Adaptado de VARGAS e BEJAN (2004, p. 321)

O potencial eletroquímico e a potência reversíveis da célula de combustível são calculados como funções dos perfis de temperatura e pressão determinados no modelo. Para se obter o potencial eletroquímico e a potência reais subtraí-se do potencial reversível as perdas por sobrepotencial - perdas de ativação devido à cinética de reação, perdas ôhmicas por resistência eletrônica e iônica e perdas de concentração devido ao transporte de massa (difusão).

Essas perdas são funções da corrente total da célula (i) que é relacionada à carga externa (ou a voltagem da célula). Adotar-se-á a técnica Galvanostática, na qual, controlar-se-á a corrente total da célula, tornando essa assim, uma variável independente. A análise será feita para o estado transiente, tendo em vista a proposta de controle em tempo real.

As equações resultantes do modelo adaptado ao desenvolvido por Vargas e Bejan (2004, p. 319-339) serão apresentadas a seguir, com uma breve explicação sobre o volume de controle a que se referem. As variáveis foram adimensionalizadas.

3.1 PARÂMETROS GEOMÉTRICOS

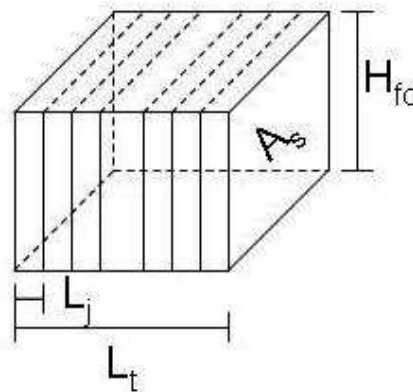


FIGURA 12 – DIMENSÕES DA AMFC

O comprimento total da célula combustível, L_T , é a soma dos comprimentos dos volumes de controle, L_j , (equação 13). Já a equação (14) apresenta a equação em termos adimensionais, com $\xi_j = L_j/L_T$.

$$L_T = \sum_{j=1}^7 L_j \quad (13)$$

$$\sum_{j=1}^7 \xi_j = 1 \quad (14)$$

Em relação às áreas, A_s é a área da seção reta da célula de combustível, sendo a mesma para todos os volumes de controle. O perímetro da área de seção reta (equação. 15) fica:

$$p_s = 2 \frac{A_s}{H_{fc}} + 2H_{fc} \therefore p_s = 2 \left(\frac{A_s}{H_{fc}} + H_{fc} \right) \quad (15)$$

A área lateral de toda célula de combustível é dada pela equação (16), que após adimensionalização resulta na equação (17).

$$A_L = 2L_T \cdot H_{fc} + 2 \cdot \left(\frac{A_s}{H_{fc}} \right) \cdot L_T \therefore A_L = L_T \cdot p_s \quad (16)$$

$$\tilde{A}_L = \frac{L_T \cdot p_s}{A_s} \quad (17)$$

E, \tilde{A}_i é a área adimensional:

$$\tilde{A}_i = \frac{A_i}{A_s} \quad (18)$$

Quanto à área de troca térmica pela parede se tem diferenças para os volumes de controle um e sete, já que esses trocam calor com o ambiente através de uma superfície maior. A área de troca térmica dos CV's 1 e 7 é dada pela equação (19) e a dos demais CV's pela equação (20).

$$A_W = 2L_i \cdot H_{fc} + 2 \cdot \left(\frac{A_s}{H_{fc}} \right) \cdot L_i + A_s \therefore A_W = L_i \cdot p_s + A_s \quad (19)$$

$$A_W = 2L_i \cdot H_{fc} + 2 \cdot \left(\frac{A_s}{H_{fc}} \right) \cdot L_i \therefore A_W = L_i \cdot p_s \quad (20)$$

Por fim, o volume de um Volume de Controle fica:

$$V_j = A_s \cdot L_j \text{ para } 1 \leq j \leq 7 \quad (21)$$

3.2 VARIÁVEIS ADIMENSIONAIS

Variáveis adimensionais são definidas baseadas na geometria e nos parâmetros operacionais do sistema, onde o subscrito i indica uma substância ou uma localização na célula combustível.

Pressão e Temperatura são referenciadas às condições ambientes (p_∞ e T_∞).

$$P_i = p_i / p_\infty \quad (22)$$

$$\theta_i = T_i / T_\infty \quad (23)$$

A equação 24 dá a massa de referência m_{ref} , que é utilizada para adimensionalizar o fluxo mássico (equação 25). Sendo R_f a constante de gás ideal do combustível.

$$m_{ref} = \frac{p_{\infty} A_s L_T}{R_f T_{\infty}} \quad (24)$$

$$\psi_i = \frac{\dot{m}_i}{\dot{m}_{ref}} \quad (25)$$

As equações a seguir apresentam os cálculos para as demais variáveis adimensionais: coeficiente global de transferência de calor na parede adimensional (N_i), a razão dos calores específicos (γ) e o tempo adimensional (τ).

$$N_i = \frac{U_{wi} A_s}{\dot{m}_{ref} c_{p,f}} \quad (26)$$

$$\gamma_i = \frac{c_{p,i}}{c_{v,i}} \quad (27)$$

$$\tau = t \frac{\dot{m}_{ref}}{m_{ref}} \quad (28)$$

Em que t é o tempo de simulação, $c_{p,i}$ é o calor específico a pressão constante e $c_{v,i}$ é o calor específico à volume constante.

A pressão de combustível (p_f em CV1) e pressão do oxidante (p_{ox} em CV7) são assumidas como conhecidas e constantes durante a operação da FC. A razão estequiométrica para a reação num eletrodo é definida como a quantidade alimentada de reagente (moles/s) dividida pela quantidade de reagente necessário para a reação eletroquímica de interesse. Neste modelo, razões estequiométricas maiores que um são prescritas no lado do combustível (ζ_1) e do oxidante (ζ_7).

De acordo com a reação eletroquímica global que ocorre na AFC, pode-se afirmar que a vazão necessária de hidrogênio para reagir a fim de transferir a quantidade de elétrons de uma corrente I , necessária para a carga externa é

$$\dot{m}_{H_2} = \dot{n}_{H_2} M_{H_2} = \frac{I}{nF} M_{H_2} \quad (29)$$

Conseqüentemente, a vazão de alimentação de oxigênio necessária é

$$\dot{m}_{O_2} = \frac{1}{2} \dot{n}_{H_2} M_{O_2} \quad (30)$$

Nas Equações (28) e (29), \dot{n} é o fluxo molar, M é o peso molecular, n é o número de elétrons na reação eletroquímica e F é a constante de Faraday.

Já para a vazão de saída de oxigênio e água,

$$\dot{m}_{ox} = \dot{m}_{O_2,out} = \dot{m}_{O_2,in} = \dot{m}_{O_2} \quad (31)$$

$$\dot{n}_{H_2O} = \dot{n}_{H_2O,out} = \dot{n}_{H_2O,in} = \dot{n}_{O_2} \quad (32)$$

3.3 OS VOLUMES DE CONTROLE

3.3.1 Canais de entrada de Combustível e Oxidante (CV1 e CV7)

No primeiro volume de controle ocorre a entrada do combustível, o hidrogênio, nas vazões mássicas determinadas acima. O hidrogênio é transportado por CV1 por convecção e assim segue para o CV2.

CV1 troca calor com o ambiente e com CV2, além disso, há a convecção devido à passagem de hidrogênio.

O mesmo ocorre com CV7, só que em sentido oposto. O oxigênio entra por convecção e assim chega no CV6.

CV7 troca calor com CV6 e com o ambiente e tem a convecção térmica pela passagem do oxigênio.

Os Balanços de Massa e de Energia para CV1, considerando fluxo incompressível, levam à temperatura no CV1. (equação 33)

$$\frac{d\theta_1}{dt} = \left\{ \frac{N_1}{\psi_f} (1 + \tilde{A}_L \xi_1) (1 - \theta_1) + (\theta_f - \theta_1) + \frac{\tilde{Q}_{12s}}{\psi_f} \right\} \frac{\theta_{1,0}}{P_f} \frac{\gamma_f}{\xi_1} \psi_f \quad (33)$$

Com

$$\tilde{Q}_i = \dot{Q}_i / (\dot{m}_{ref} c_{p,f} T_\infty) \quad (34)$$

$$\tilde{Q}_{12} = \tilde{h}_1 (1 - \phi_2) (\theta_2 - \theta_1) \text{ em que } \tilde{h}_1 = h_1 A_s / (\dot{m}_{ref} c_{p,f}) \quad (35)$$

Onde $\theta_{1,0}$ é uma condição inicial especificada, o índice f é referente ao combustível (hidrogênio) que é realmente alimentado, ψ o fluxo de massa adimensional ($\psi_f = \zeta_1 \psi_{H_2}$) e ϕ a porosidade.

Os balanços de massa e de energia no espaço de entrada de oxidante (CV7), considerando fluxo incompressível ($dm_7/dt = 0$), e que o espaço é predominantemente preenchido com oxigênio seco levam a:

$$\frac{d\theta_7}{d\tau} = \left[\tilde{Q}_7 + \psi_{ox} \frac{c_{p,ox}}{c_{p,f}} (\theta_{ox} - \theta_7) + \tilde{H}(\theta_6)_{H_2O} - \tilde{H}(\theta_7)_{H_2O} \right] \frac{R_{ox} \theta_{7,0} \gamma_{ox}}{R_f P_{ox} \xi_7} \quad (36)$$

Com o índice ox referente à quantidade de oxigênio realmente alimentada ($\psi_{ox} = \zeta_7 \psi_{O_2}$) e $\theta_{7,0}$ é uma condição inicial especificada,

3.3.2 Camadas difusivas do Anodo e do Catodo (CV2 e CV6)

Os dois eletrodos numa célula de combustível são porosos com a finalidade de que uma grande área superficial molhada seja obtida, promovendo assim, bom contato entre eletrodo e a solução eletrolítica, e, conseqüentemente, grande densidade de potência. (VARGAS e BEJAN, p. 323, 2004)

Os eletrodos de uma célula de combustível são divididos em duas partes na modelagem: a camada difusiva e a camada reacional.

A camada de difusão de gases é necessária para que os gases sejam fornecidos ao processo de maneira uniforme e que os produtos sejam retirados do sistema. Eles são projetados para prevenir que a solução do eletrólito vá para corrente de gases. Considera-se então que a hidrofobicidade do eletrodo prevenirá que qualquer líquido atinja essa região. Conseqüentemente, existirão somente gás hidrogênio e vapor d'água na camada difusiva do anodo (CV2) e gás oxigênio e vapor d'água na camada difusiva do catodo (CV6). (DUERR *et al.*, 2007, p. 1025)

Os gradientes de concentração que dominam o transporte difusivo pelo eletrodo surgem devido ao consumo de espécies, ou suas produções, que ocorrem na camada reacional. A Fig. 13 ilustra esse gradiente de concentração, mostrando $c_{H_2}^0$ como concentração de H_2 no meio gasoso e um valor bem menor, $c_{H_2}^*$, como a concentração de H_2 na camada reativa.

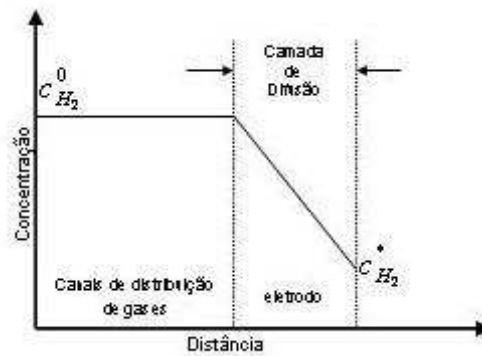


FIGURA 13 – ESQUEMA DA CAMADA DIFUSIVA FORMADA NO ANODO DURANTE A OPERAÇÃO DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL

FONTE: Adaptado de O'HAYRE *et al.* (2006, p. 139)

O mecanismo dominante de transporte de massa dos gases é a difusão. O atrito das substâncias com as paredes dos poros é levado em consideração e por isso se utiliza o fluxo de Knudsen. E desta forma, o fluxo mássico de combustível e de oxidante são dados pela equação 29.

$$j_i = - [D (\rho_{out} - \rho_{in}) / L]_i, \quad i = 2,6 \quad (37)$$

$$D = B \cdot \left[r \cdot \left(\frac{8\bar{R}T}{\pi M} \right)^{1/2} \cdot \phi^q \right] \quad (38)$$

Sendo D o coeficiente de difusão de Knudsen, ρ a densidade, \bar{R} a constante universal dos gases, ϕ a porosidade, q a tortuosidade (¹Newman, 1991; ²Wesselingh *et al.*, 1995 *apud* VARGAS e BEJAN, 2004), e B um coeficiente de correção. Usando a equação 37 e o modelo dos gases ideais para H_2 e O_2 , acha-se as pressões de hidrogênio e oxigênio que entram nas camadas de catalisador:

$$P_{i,out} = P_{i,in} - \frac{j_i R_i T_\infty L_i \theta_i}{D_i p_\infty}, \quad i = 2,6 \quad (39)$$

Tem-se que $P_{2,in} = P_f$ e $P_{6,in} = P_{ox}$. Logo, as pressões médias nos CV2 e CV6 podem ser estimadas

$$P_i = \frac{1}{2} (P_{i,in} + P_{i,out}), \quad i = 2,6 \quad (40)$$

O fluxo mássico fica,

$$j_2 = \frac{\dot{m}_{H_2}}{A_{3,wet}} \quad (41)$$

$$j_6 = \frac{\dot{m}_{O_2}}{A_{5,wet}} \quad (42)$$

Em que $A_{3,wet}$ e $A_{5,wet}$ são as “áreas molhadas” das camadas de catalisador.

$$A_{j,wet} = [4\phi_j L_j K_j^{-1/2} + (1-\phi_j)] A_s \quad (43)$$

As áreas molhadas nos anodos e catodos foram estimadas pela consideração de *dual-porosity sintered metal electrodes*. (VARGAS e BEJAN, 2004, p. 323) O diâmetro médio dos poros é considerado como sendo da mesma ordem da raiz quadrada da permeabilidade do meio (taxa com a qual um fluido pode escoar através dos poros de um sólido).

O meio poroso é constituído de uma parte sólida e uma parte fluida, mas a massa de fluido em CV2 e CV6 é desprezível em relação à massa de sólido, então, no balanço de energia só o sólido é considerado. Esses volumes de controle trocam calor com o ambiente e os volumes de controle vizinhos.

As trocas térmicas que ocorrem nesses CV's são troca com CV's vizinhos (por condução) e troca com o ambiente (convecção).

Para o CV2 então,

$$\tilde{Q}_2 = -\tilde{Q}_{12} - \tilde{Q}_{w2} + \tilde{Q}_{23} \quad (44)$$

$$\tilde{Q}_{w2} = N_2 \tilde{A}_L \xi_2 (1 - \theta_2) (1 - \phi_2) \quad (45)$$

$$\tilde{Q}_{23} = -\tilde{k}_{s,a} (1 - \phi_2) (\theta_2 - \theta_3) / [(\xi_2 + \xi_3) / 2] \quad (46)$$

$$\tilde{k}_i = k_i A_s / (\dot{m}_{ref} c_{p,f} L_T) \quad (47)$$

E para o CV6, lembrando-se que há difusão de água saindo da célula e de oxigênio (alimentado, entrando e não reagido, saindo).

$$\tilde{Q}_6 = -\tilde{Q}_{56} + \tilde{Q}_{w6} + \tilde{Q}_{67} \quad (48)$$

$$\tilde{Q}_{w6} = N_6 \tilde{A}_L \xi_6 (1 - \phi_6) (1 - \theta_6) \quad (49)$$

$$\tilde{Q}_{67} = \tilde{h}_7 (1 - \phi_6) (\theta_7 - \theta_6), \text{ onde } \tilde{h}_7 = h_7 A_s / (\dot{m}_{ref} c_{p,f}) \quad (50)$$

Os resultados para a variação de temperatura com o tempo ficam então:

$$\frac{d\theta_2}{d\tau} = \left[(\theta_1 - \theta_2) + \frac{\tilde{Q}_2}{\Psi_f} \right] \frac{\gamma_{s,a} \Psi_{H_2}}{\tilde{\rho}_{s,a} (1 - \phi_2) \xi_2} \quad (51)$$

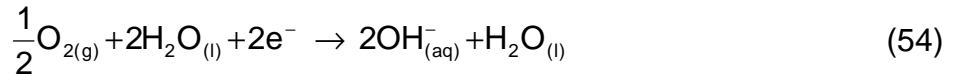
e,

$$\frac{d\theta_6}{d\tau} = \left[\tilde{Q}_6 + \Psi_{O_2} \frac{c_{p,ox}}{c_{p,f}} (\theta_7 - \theta_6) + \tilde{H}(\theta_5)_{H_2O} - \tilde{H}(\theta_6)_{H_2O} \right] \frac{\gamma_{s,c}}{\tilde{\rho}_{s,c} (1 - \phi_6) \xi_6} \quad (52)$$

onde $\gamma_{s,a} = c_{p,f}/c_{s,a}$, é o calor específico adimensional do material sólido do anodo e $\tilde{\rho}_i$ é a densidade adimensional definida por $\tilde{\rho}_i = \rho_i R_f T_\infty / p_\infty$. O mesmo ocorre para o CV6, só havendo a substituição dos índices *a* por *c* e *f* por *ox*.

3.3.3 Camadas reacionais do Anodo e do Catodo (CV3 e CV5)

São nesses CV's que ocorrem as reações. É na camada reacional do anodo (CV3) que ocorre a reação que gera a corrente elétrica (equação 39). Já no CV5 essa corrente é consumida e íons hidroxila são gerados (equação 40) para repor os que estão sendo consumidos na reação do CV3.



Assume-se uma solução alcalina no eletrólito. A equação (53) mostra que a taxa de consumo de hidrogênio e de hidróxido é de \dot{n}_{H_2} e \dot{n}_{OH^-} . Elétrons são produzidos e água é gerada na taxa \dot{n}_{H_2O} .

E pela Equação (54) pode-se afirmar que oxigênio e água são consumidos a taxas de \dot{n}_{O_2} e $2\dot{n}_{H_2O}$, enquanto água é produzida a taxa de \dot{n}_{H_2O} .

Na modelagem de CV3 e CV5 também se despreza a massa de líquido dos CV's na análise térmica. CV3 e CV5 trocam calor com as vizinhanças (condução) e também geram calor através de resistência ôhmica.

$$\tilde{Q}_3 = -\tilde{Q}_{23} + \tilde{Q}_{w3} + \tilde{Q}_{34c} + \tilde{Q}_{3ohm} \quad (55)$$

$$\tilde{Q}_{w3} = N_3 \tilde{A}_L \xi_3 (1 - \theta_3)(1 - \phi_3) \quad (56)$$

$$\tilde{Q}_{34c} = -(1 - \phi_3)(\theta_3 - \theta_4)2\tilde{k}_{s,a} \tilde{k}_l / (\xi_4 \tilde{k}_{s,a} + \xi_3 \tilde{k}_l) \quad (57)$$

$$\tilde{Q}_{iohm} = \frac{I^2 L_T \xi_i}{(\sigma A_s \phi_i)(\dot{m}_{ref} c_{p,f} T_\infty)} \quad (58)$$

Em \tilde{Q}_{iohm} o subscrito i refere-se a um CV (3, 4, ou 5), e $\sigma[\Omega^{-1} m^{-1}]$ é condutividade da solução.

$$\tilde{Q}_5 = -\tilde{Q}_{45c} + \tilde{Q}_{w5} + \tilde{Q}_{56} + \tilde{Q}_{5ohm} \quad (59)$$

$$\tilde{Q}_{w5} = N_5 \tilde{A}_L \xi_5 (1 - \phi_5)(1 - \theta_5) \quad (60)$$

$$\tilde{Q}_{56} = -\tilde{k}_{s,c} (1 - \phi_6)(\theta_5 - \theta_6) / [(\xi_5 + \xi_6) / 2] \quad (61)$$

Os Balanços de Massa e de Energia, junto com a equação da reação levam às seguintes relações:

Para o CV3,

$$\dot{n}_{H_2} = \dot{m}_f / M_{H_2}, \dot{n}_{H_2O} = 2\dot{n}_{H_2}, \dot{m}_{H_2O} = 2\dot{n}_{H_2} M_{H_2O}, \dot{n}_{OH^-} = 2\dot{n}_{H_2} \quad (62)$$

$$\dot{m}_{OH^-} = 2\dot{n}_{H_2} M_{OH^-} \quad (63)$$

e,

$$\frac{d\theta_3}{d\tau} = \left[\tilde{Q}_3 - \Delta\tilde{H}_3 + \Delta\tilde{G}_3 \right] \frac{\gamma_{s,a}}{\tilde{\rho}_{s,a} (1 - \phi_3) \xi_3} \quad (64)$$

Para o CV5,

$$\dot{n}_{H_2O,in} = 2\dot{n}_{H_2O,out} = \dot{n}_{O_2}, \dot{n}_{OH_{out}^-} = 2\dot{n}_{O_2} \quad (65)$$

$$\frac{d\theta_5}{d\tau} = \left[\tilde{Q}_5 - \Delta\tilde{H}_5 + \Delta\tilde{G}_5 \right] \frac{\gamma_{s,c}}{\tilde{\rho}_{s,c} (1 - \phi_5) \xi_5} \quad (66)$$

Onde,

$$\Delta\tilde{H}_3 = \dot{n}_{H_2} \Delta H_3 / (\dot{m}_{ref} c_{p,f} T_\infty) \text{ e } \Delta\tilde{G}_3 = \dot{n}_{H_2} \Delta G_3 / (\dot{m}_{ref} c_{p,f} T_\infty) \quad (67)$$

$$\Delta\tilde{H}_5 = \dot{n}_{O_2} \Delta H_5 / (\dot{m}_{ref} c_{p,f} T_\infty) \text{ e } \Delta\tilde{G}_5 = \dot{n}_{O_2} \Delta G_5 / (\dot{m}_{ref} c_{p,f} T_\infty) \quad (68)$$

A entalpia adimensional de formação é definida por $\tilde{H}_i = \dot{n}_i H_i / (\dot{m}_{ref} c_{p,f} T_\infty)$, onde o subscrito i refere-se a uma substância.

As entalpias molares de formação, $H_i(T_i)$, são obtidas de valores tabelados (Moran and Shapiro, 1993; Masterton *et al.*, 1997 *apud* Vargas e Bejan, p. 324, 2004) a T_2 para $H_2(g)$, T_4 para $OH_{(aq)}^-$ e T_3 for $H_2O(l)$, a 1 atm, pois ΔH independe da

pressão. Para o CV5, são usados os valores a T_6 para $O_2(g)$, T_4 para o reagente $H_2O_{(1)}$, T_5 para $OH^-_{(aq)}$ e T_5 para o produto $H_2O_{(1)}$ a 1 atm.

A mudança de entalpia devido a reação anódica é dada por

$$\Delta H_3 = \sum_{\text{produtos}} [v_i H_i(T_i)] - \sum_{\text{reagentes}} [v_i H_i(T_i)] \quad (69)$$

$$W_{e3} = -\Delta G_3 \quad (70)$$

onde \dot{n}_{H_2} , \dot{n}_{OH^-} , e \dot{n}_{H_2O} são as taxas de fluxo molecular de reagentes e produtos (kmol/s); M_{H_2} , M_{OH^-} , and M_{H_2O} as massas moleculares de reagentes e produtos (kg/kmol); \dot{m}_{OH^-} e \dot{m}_{H_2O} são as taxas de fluxo mássico de reagentes e produtos; ΔH_3 é a mudança de entalpia pela reação em CV3 (kJ/kmol H_2); v_i o coeficiente estequiométrico das reações; $H_i(T_i)$ (kJ/kmol) é a entalpia molar de formação à temperatura T_i dos reagentes e produtos; ΔG_3 é a mudança da energia livre de Gibbs da reação CV3 (kJ/kmol H_2) e W_{e3} é o trabalho máximo (reversível) gerado devido a reação em CV3.

A energia livre de Gibbs da reação, ΔG , é função de temperatura, pressão e concentrações.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + \bar{R}T \ln Q \quad (71)$$

onde $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ é a energia livre de Gibbs padrão (kJ/kmol H_2); ΔH° é a variação de entalpia padrão (kJ/kmol); ΔS° é a variação de entropia padrão (kJ/kmol K) [gases a 1 atm, 25°C, espécies em solução a 1 M, onde M é a molaridade = (moles soluto)/(litros de solução)]; e Q é o quociente da reação.

O quociente de reação tem a mesma forma que a constante de equilíbrio, mas ao invés de utilizar os valores no equilíbrio para concentração e pressão, utiliza os valores instantâneos. Não aparecem na equação os líquidos puros, sólidos e nem solventes. (VARGAS e BEJAN, 2004, p. 326)

$$Q_3 = \left\{ [OH^-_{(aq)}]^2 p_{H_2} \right\}^{-1} \quad (72)$$

$$Q_5 = [OH^-]^2 / p_{O_2}^{1/2} \quad (73)$$

Onde $[\text{OH}^-_{(\text{aq})}]$ é a concentração molar da solução alcalina (moles/l), $p_{\text{H}_2} = p_{2,\text{out}}$ e $p_{\text{O}_2} = p_{6,\text{out}}$.

A dissolução do hidróxido de potássio em solução aquosa é representada pela seguinte equação química:



Tomando-se (y) como a porcentagem mássica de KOH, a concentração molar fica

$$[\text{KOH}] = (y/100)(\rho_{\text{sol}} / M_{\text{KOH}}) \quad (75)$$

onde $[\text{KOH}]$ é a concentração molar de KOH (mol/l), ρ_{sol} é a densidade da solução, tabelada como função de valores de y (kg/m^3) (Perry *et al.*, 1984 *apud* VARGAS e BEJAN, 2004), e M_{KOH} é a massa molecular de KOH (kg/kmol). Da equação (46), tem-se: $[\text{OH}^-_{(\text{aq})}] = [\text{KOH}]$.

O potencial elétrico reversível no anodo é dado pela equação de Nernst:

$$V_{e,a} = V_{e,a}^\circ - \frac{\bar{R}T_3}{nF} \ln Q_3 \quad (76)$$

onde $V_{e,a} = \Delta G_3 / (-nF)$ e $V_{e,a}^\circ = \Delta G_3^\circ / (-nF)$.

Existem dois mecanismos causadores de perda de potencial no anodo: (i) transferência de carga, e (ii) difusão mássica.

A perda de potencial devido à transferência de carga, ou sobrepotencial de ativação, é obtida implicitamente pela equação de Butler-Volmer para uma corrente I dada (Bockris and Drazic, 1972 *apud* VARGAS e BEJAN, 2004, p. 325),

$$\frac{I}{A_{3,\text{wet}}} = i_{o,a} \left[e^{\frac{(1-\alpha_a)\eta_a F}{RT_3}} - e^{-\frac{\alpha_a \eta_a F}{RT_3}} \right] \quad (77)$$

onde η_a é o sobrepotencial de ativação no anodo, α_a é o coeficiente de transferência de carga e $i_{o,a}$ é a densidade de troca de corrente (função do tipo de catalisador, morfologia da camada catalisador, temperatura e pressão).

A perda de potencial devido à difusão mássica, ou sobrepotencial de concentração, é calculada como segue: (Bockris and Drazic, 1972 *apud* VARGAS e BEJAN, 2004, p. 325)

$$\eta_{d,a} = \frac{\bar{R}T_3}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{A_{3,wet} i_{Lim,a}} \right) \quad (78)$$

Na equação (78) a densidade de corrente limite no anodo ($i_{Lim,a}$) representa um caso limite para a transferência de massa, quando a concentração de reagente na camada de catalisador situada na interface com o difusor de gás cai a zero, $P_{2,out} = 0$. A célula de combustível nunca sustentará uma corrente superior a esta que faz a concentração de reagente cair a zero. Então, a equação (78) é re-escrita como:

$$i_{Lim,a} = \frac{P_f p_\infty D_2 n F}{M_{H_2} L_2 R_f T_\infty \theta_2} \quad (79)$$

Os potenciais adimensionais são definidos baseados na tensão de referência, V_{ref} ,

$$\tilde{V}_i = V_i / V_{ref} \quad \text{e} \quad \tilde{\eta}_i = \eta_i / V_{ref} \quad (80)$$

onde o sub-escrito i representa todos os potenciais presentes na FC. O potencial elétrico resultante no anodo é

$$\tilde{V}_{i,a} = \tilde{V}_{e,a} - \tilde{\eta}_a - |\tilde{\eta}_{d,a}| \quad (81)$$

É utilizado o valor absoluto de $\tilde{\eta}_{d,a}$, pois existe $\tilde{\eta}_{d,a} < 0$, i.e., um sobrepotencial catódico.

Já para os cálculos do potencial reversível e sobrepotencias do catodo, procede-se da seguinte forma:

O ΔG_5 de reação do catodo também é calculado usando-se a equação (71), p. 58. O potencial elétrico reversível no catodo resulta da equação (81) depois de usar $V_{e,c}$, $V_{e,c}^\circ$, ΔG_5 , ΔG_5° , T_5 e Q_5 no lugar de $V_{e,a}$, $V_{e,a}^\circ$, ΔG_3 , ΔG_3° , T_3 e Q_3 .

A perda de potencial devido à transferência de carga e à difusão mássica são calculadas da mesma maneira que em CV3. A perda de potencial devido à transferência de carga é obtida pela equação (77), usando $A_{5,wet}$, $i_{o,c}$, α_c , η_c and T_5 ,

ao invés de $A_{3,wet}$, $i_{o,a}$, α_a , η_a e T_3 , respectivamente. A perda de potencial devido à difusão mássica é calculada baseada na equação (78), usando $\eta_{d,c}$, T_5 , $A_{5,wet}$ e $i_{Lim,c}$, no lugar de $\eta_{d,a}$, T_3 , $A_{3,wet}$ e $i_{Lim,a}$, respectivamente.

A densidade de corrente limite no catodo ($i_{Lim,c}$), é calculada da mesma maneira que em CV3, baseada na equação (79), como

$$i_{Lim,c} = P_7 p_\infty D_6 2nF / (M_{O_2} L_6 R_{ox} T_\infty \theta_6) \quad (82)$$

Finalmente, o potencial elétrico adimensional no catodo é

$$\tilde{V}_{i,c} = \tilde{V}_{e,c} - \tilde{\eta}_c - |\tilde{\eta}_{d,c}| \quad (83)$$

3.3.4 Eletrólito (CV4)

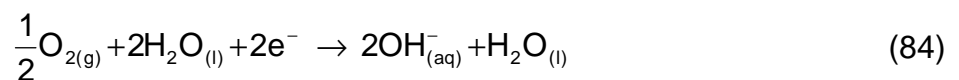
O eletrólito padrão das células de combustível alcalinas é constituído de uma solução aquosa de hidróxido de potássio como exposto na Fundamentação Teórica. O diferencial da AMFC é seu eletrólito ser suportado em um papel, deixando-o assim mais prático. Esse suporte é considerado inerte.

Esse diferencial leva à necessidade de adaptações do modelo por Vargas e Bejan, (2004, p. 319-339), que serão explicadas a seguir.

O eletrólito de um AFC deve evitar que os gases se direcionem ao eletrodo contrário, permitindo a passagem somente dos íons. As espécies presentes nessa camada são hidrogênio dissolvido, oxigênio dissolvido e os íons K^+ e OH^- . (JO e YI, 1999, p. 92)

Em relação ao Balanço de massa, não foram necessárias alterações.

Lembrando que o CV4 interage com o CV3 e CV5, e que no CV5 ocorre a reação:



Que mostra que oxigênio e água são consumidos a taxas de \dot{n}_{O_2} e $2\dot{n}_{H_2O}$, e água é produzida então à taxa de \dot{n}_{H_2O} .

Utilizando-se as equações das reações que ocorrem nesses CV's e a equação da conservação de massa para se obter:

$$2\dot{n}_{\text{H}_2} = \dot{n}_{\text{OH}^-\text{out}} = \dot{n}_{\text{OH}^-\text{in}} = 2\dot{n}_{\text{O}_2}, \quad 2\dot{n}_{\text{H}_2} = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{in}} = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{out}} = 2\dot{n}_{\text{O}_2} \quad (85)$$

Concluindo,

$$\dot{n}_{\text{O}_2} = 2\dot{m}_{\text{O}_2}/M_{\text{O}_2}, \quad \text{onde } \dot{n}_{\text{O}_2} = \dot{n}_{\text{H}_2} \quad (86)$$

Na análise térmica, foram feitas adaptações para a modelagem da AMFC trocas térmicas Q34 e Q45, pois para o CV4 as partes sólidas e de solução são igualmente importantes na análise térmica, não sendo possível desprezar a massa líquida, como feito nos CV's anteriores. Para isso a porosidade do CV4 e a condutividade térmica deste CV foram levadas em consideração.

$$\tilde{Q}_4 = -\tilde{Q}_{34c} + \tilde{Q}_{w4} + \tilde{Q}_{45c} + \tilde{Q}_{4\text{ohm}} \quad (87)$$

$$\tilde{Q}_{w4} = N_4 \tilde{A}_L \xi_4 (1 - \theta_4) \quad (88)$$

$$\tilde{Q}_{45c} = -(1 - \phi_5)(\theta_4 - \theta_5) 2\tilde{k}_{s,c} \tilde{k}_l / (\xi_4 \tilde{k}_{s,c} + \xi_5 \tilde{k}_l) \quad (89)$$

$$\frac{d\theta_4}{d\tau} = \left[\tilde{Q}_4 + \tilde{H}(\theta_3)_{\text{H}_2\text{O}} - \tilde{H}(\theta_4)_{\text{H}_2\text{O}} + \tilde{H}(\theta_5)_{\text{OH}^-\text{aq}} - \tilde{H}(\theta_4)_{\text{OH}^-\text{aq}} \right] \frac{\gamma_{\text{sol}}}{\tilde{\rho}_{\text{sol}} \xi_4} \quad (90)$$

onde $\gamma_{\text{sol}} = c_{p,f}/c_{\text{sol}}$, e c_{sol} é o calor específico da solução.

No CV4 ocorre uma perda ôhmica, devido à resistência da solução, dada por $R4 = L4/(\sigma A_s)$. Além disso, a solução penetra nas camadas reacionais do CV3 e do CV5, que também são porosas. Logo, a perda ôhmica total que ocorre entre o CV3 e o CV5 é

$$\tilde{\eta}_{\text{sol}} = \frac{IL_T}{\sigma A_s V_{\text{ref}}} \sum_{i=3}^5 \frac{\xi_i}{\phi_i} \quad (91)$$

3.4 PARÂMETROS DO MODELO

Conforme exposto por Duerr *et al.* (2007, p. 1024) um grande número de parâmetros influencia o complexo comportamento de uma célula de combustível.

Os parâmetros do modelo serão agrupados em quatro categorias, seguindo a divisão feita por esse autor.

- Parâmetros Operacionais: como pressão e temperatura de entrada dos gases e concentração do eletrólito;
- Parâmetros Eletroquímicos: Densidade de troca de corrente, coeficiente de troca de carga para o anodo e catodo, corrente limite, condutividade iônica do eletrólito;
- Parâmetros dos Materiais: Composição dos eletrodos, porosidade e tortuosidade dos materiais, condutividade dos eletrodos;
- Parâmetros Estruturais: espessura dos CV's e tamanho de área ativa.

4 TESTES EXPERIMENTAIS

4.1 VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL

O Laboratório de Células de 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 Fig. 14.

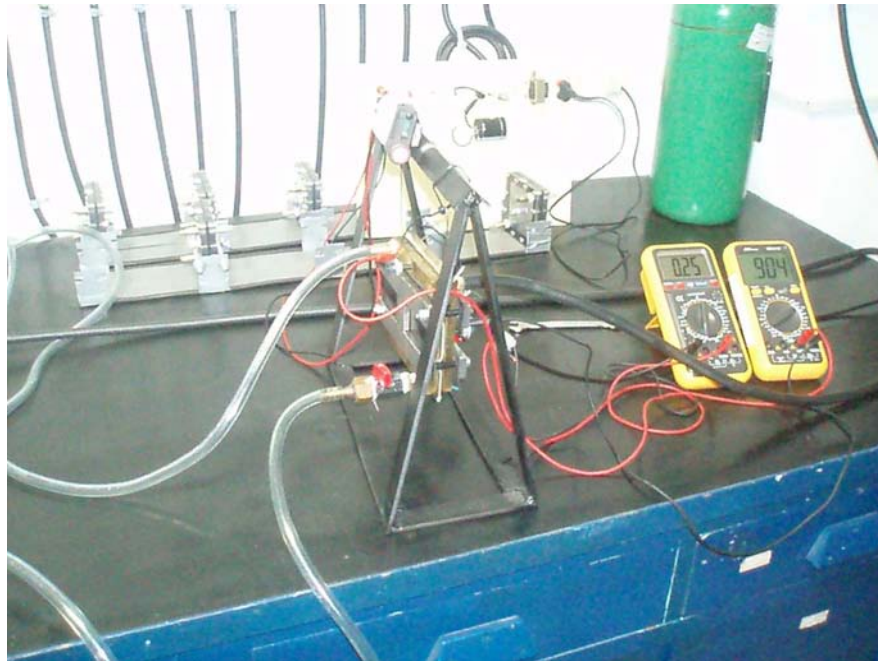


FIGURA 14 – PROTÓTIPO DA AMFC NA BANCADA DE TESTE NO LACELC

Os testes na AMFC para a validação do modelo, foram realizados no LaCelC pelo pesquisador Dr. José Eduardo Ferreira Gardolinski em 2007 e seguiram procedimento descrito a seguir. Para melhor compreensão dos componentes, a Fig. 15 ilustra as partes internas da AMFC.

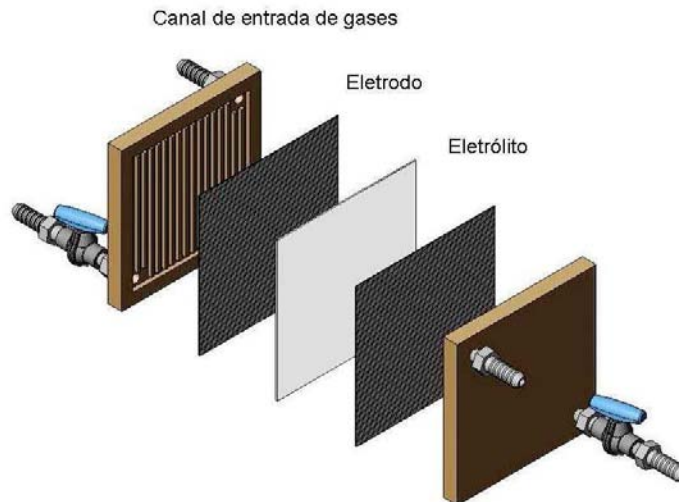


FIGURA 15 – VISTA EXPLODIDA DA AMFC MOSTRANDO SEUS COMPONENTES

Os eletrodos utilizados foram os do modelo LT-250-EW, da BASF que possuem a carga de 5g/m^2 de 30% de platina depositada em Vulcan XC-72, que é uma estrutura de carbono com superfície modificada para suportar catalisadores metálicos preciosos. As folhas de eletrodo foram cortadas em dois quadrados de $156,25\text{ cm}^2$, os eletrodos do anodo e do catodo da AMFC.

O eletrólito sólido, ou 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 filtro, modelo nº120 da Whatman, cortado em quadrado de 196cm^2 .

Já a solução de hidróxido de potássio foi feita com água destilada e hidróxido de potássio da Merck. Trabalhou-se com concentrações de eletrólito de 5 a 50% em massa de KOH por massa de solução.

A solução de KOH é então derramada sobre o papel filtro, aguardando-se até que este absorva o máximo que pode dessa solução. Em seguida, centraliza-se um eletrodo de cada lado da membrana e está pronta a montagem do conjunto eletrodos-membrana.

Como pode ser conferido na Fig. 16, o conjunto eletrodos-membrana é então centralizado na estrutura da célula, que apresenta também os canais de difusão de gases e as entradas dos mesmos.



FIGURA 16 – MONTAGEM DA AMFC

Na Fig. 16 também aparecem as entradas dos gases oxidante e combustível. O H_2 é fornecido à AMFC através de um sistema de tubulações e válvulas e passa por um manômetro antes de alimentar à célula. O Oxigênio é fornecido da mesma maneira, só que diretamente do cilindro, que possui um medidor de fluxo e um manômetro.

A configuração dos canais das placas de difusão de gases foi devidamente projetada para que ocorra a melhor distribuição dos gases e sua futura difusão pelos eletrodos. A Fig. 17 mostra essa configuração, numa das placas de entrada de gases da AMFC.



FIGURA 17 – PLACA DE ENTRADA DE GASES DA AMFC

São colocados então suportes em cada lado da célula para dar a pressão necessária a fim de evitar vazamentos e também isolá-la eletronicamente.

A carga elétrica baixa e ajustável que se exige da célula é gerada por uma “régua de resistências”, que permite a obtenção de diferentes valores de resistência e obter assim as respostas da AMFC em corrente e tensão. Essa régua foi construída com um fio de liga níquel-cromo e é mostrada na Fig. 18.



FIGURA 18 – RÉGUA DE BAIXAS RESISTÊNCIAS

FONTE: Adaptado de Martins *et al.*, 2009

Cada teste consistiu em medir os valores de corrente e potencial a fim de descrever quantitativamente o desempenho do sistema em curvas de polarização. Isso foi feito variando a resistência de circuito aberto ($i=0$) até curto circuito (i máxima). As medidas de corrente e potencial foram feitas por um multímetro digital ICEL-MD-6110.

4.2 CÁLCULO DAS INCERTEZAS

Para cada teste realizado na AMFC foram medidos valores de corrente, potencial elétrico e potência para três tempos: tempo zero (ao atingir estado estacionário) e após 15 e 30 minutos.

Para o cálculo das incertezas foi adotada a mesma metodologia que Martins *et al.*, 2008. O limite de precisão para cada valor de potencial elétrico e potência foi calculado como duas vezes o desvio padrão do valor médio dos três testes com um grau de confiança de 95% (JOURNAL, 1993). Como as três medidas foram feitas no mesmo teste, em tempos diferentes e resultando em curvas de polarização parecidas pode-se esperar que as curvas de polarização resultantes representem o comportamento espontâneo da AMFC.

Como resultado, a incerteza da medição (U) para uma quantidade a (i, V ou P) pode ser calculado por:

$$\frac{U_a}{a} = \left[\left(\frac{Lp_a}{a} \right)^2 + \left(\frac{B_a}{a} \right)^2 \right]^{1/2} \cong \frac{Lp_a}{a} \quad (92)$$

Onde se pode perceber que o limite do viés (*bias*) de uma quantidade a é desprezível quando comparado ao limite de precisão.

4.3 OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS DA AMFC

Os parâmetros utilizados para resolução do modelo matemático da AMFC foram a dimensões da mesma, parâmetro de operação e propriedades físicas dos constituintes da AMFC. A seguir discorre-se sobre o método de determinação desses parâmetros, que podem ter sido retirados da literatura e dados dos fabricantes, ou medidos experimentalmente.

4.3.1 Parâmetros Estruturais

4.3.1.1 Dimensões da AMFC

A caracterização da estrutura interna na AMFC se deu através de medidas de comprimento, altura e espessura da célula e de seus componentes internos, mostrados na Fig. 16.

4.3.2 Parâmetros Operacionais

As pressões e temperaturas externas, de entrada do combustível e oxidante foram consideradas as ambientes.

4.3.3 Parâmetros Térmicos

4.3.3.1 Condutividade Térmica

A condutividade térmica é uma propriedade física dos materiais, descrita como a habilidade dos mesmos de conduzir calor. Equivale à quantidade de calor transmitida através de uma espessura, numa direção normal à superfície de área, devido a uma variação de temperatura, sob condições de estado fixo e quando a transferência de calor é dependente apenas da variação de temperatura. (INCROPERA E DEWITT, 1998)

A condutividade térmica do eletrodo foi calculada considerando-se que esse apresente 30% em massa de platina e 70% em massa de carbono. Os valores das condutividades térmicas do C e da PT foram retirados de Perry, Green e Malone (1984). Já o valor da condutividade térmica da solução foi o mesmo que o usado por Vargas e Bejan (2004).

Para o eletrólito, realizou-se a seguinte média ponderada:

$$k_{\text{eletrólito}} = k_{\text{sol}} \cdot \phi_4 + k_p \cdot (1 - \phi_4) \quad (93)$$

Sendo k_p a condutividade térmica do papel, k_{sol} a da solução e ϕ_4 a porosidade do papel. O valor de k_p também foi retirado de Perry, Green e Malone, 1984.

4.3.3.2 Calor Específico

O calor específico é uma grandeza física que caracteriza uma substância em determinado estado físico. Representa a variação de temperatura que ocorre em uma substância após receber uma determinada quantidade de calor. (INCROPERA E DEWITT, 1998)

Para esta grandeza também foram usados os valores fornecidos por Vargas e Bejan (2004).

4.3.3.3 Poder Calorífico

O poder calorífico é a quantidade de energia liberada na oxidação de uma substância. Há o Poder Calorífico Superior (PCS), que se refere à soma da energia liberada na oxidação e da energia gasta para vaporização de água, durante a reação de oxidação. Já o Poder Calorífico Inferior (PCI) é somente a energia liberada durante a reação de oxidação.

Os testes de poder calorífico foram realizados em calorímetro da Marca IKA Modelo 2000, conforme norma DIN 51900, pela pesquisadora Dra. Martha Andreia Brand, da Universidade do Planalto Catarinense – UNIPLAC.

4.3.4 Parâmetros Mássicos

4.3.4.1 Massa Específica

Os valores utilizados foram de densidade absoluta, ou massa específica, que são a relação entre a massa da substância e seu volume.

A densidade da solução de KOH em diferentes concentrações foi medida usando um picnômetro de 50ml, de acordo com a norma ASTM D-792-00. (MARTINS *et al.*, 2009)

Já a densidade dos eletrodos foi fornecida pelo fabricante BASF.

4.3.5 Parâmetros dos Materiais

4.3.5.1 Porosidade

O conceito de porosidade se refere à relação entre o volume de vazios e o volume total de um componente.

A porosidade do papel foi medida no laboratório utilizando-se a imersão do papel em etanol PA. Se a impregnação da amostra for completa, a diferença entre a massa seca e a massa com etanol, corresponderá ao volume de poros

interconectados. Sabendo-se o volume da amostra, tem-se sua porosidade. (MATSUI, 2001)

A porosidade dos eletrodos foi calculada de maneira aproximada após a realização de MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.

4.3.5.2 Tortuosidade

A tortuosidade expressa a relação entre o comprimento da trajetória real percorrida por uma partícula e o caminho “reto” que esta percorreria se o meio não fosse poroso.

Apesar de os eletrodos utilizados serem diferentes, mas também de platina, aproximou-se os valores das tortuosidades do anodo e catodo aos mesmos utilizados por Vargas e Bejan (2004).

4.3.5.3 Permeabilidade

O conceito de permeabilidade é a capacidade de um material de transmitir fluidos.

O fabricante dos eletrodos forneceu também o valor da permeabilidade dos mesmos.

Para o papel, realizou-se um ensaio de permeância no Laboratório de Química da Madeira, Polpa e Papel, do Departamento de Engenharia Industrial Madeireira, no Densímetro de Gurley, seguindo a ISO 3687. O ensaio consiste em medir o tempo necessário para se passar um volume conhecido de ar através do papel analisado. A permeabilidade depende do número, tamanho, forma e distribuição dos poros no material e permite que se estimem indiretamente as características de formação da folha, resistência do papel, filtros de papel e a penetração de tintas de impressão no papel. (BITTENCOURT, 2004)

4.3.6 Parâmetros Eletroquímicos

4.3.6.1 Resistividade elétrica do eletrodo

A resistividade elétrica quantifica a resistência à passagem de corrente elétrica por um corpo submetido a uma diferença de potencial.

A resistividade elétrica do eletrodo foi fornecida pelo fabricante.

4.3.6.2 Condutividade iônica da solução do eletrólito

Já a condutividade iônica quantifica a permissão à passagem de corrente elétrica num meio ionizado, no caso, a solução aquosa de KOH.

O valor da condutividade iônica da solução foi o mesmo que o usado por Vargas e Bejan (2004).

4.3.6.3 Densidade de Corrente de Troca

Este importante parâmetro eletroquímico é característico de cada eletrodo e que define a quantidade igual de reações diretas e inversas que ocorre no sistema em equilíbrio. Pode ser aproximado pela linearização da equação de Tafel para baixas densidades de corrente. Neste trabalho, calculou-se o i_0 por Tafel e ajustou-se esse parâmetro através de uma análise inversa da simulação.

4.3.6.4 Coeficiente de Troca de Carga

O coeficiente de troca de carga expressa como a mudança de potencial ao longo da interface de reação muda a barreira de ativação à reação direta, com relação à inversa. Para “reações simétricas” este valor é igual a 0,5. (O’HAYRE, R. *et al.*, 2006)

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 APRESENTAÇÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos por José Eduardo Ferreira Gardolinski em 2007 com a AMFC para diferentes concentrações. Para esses resultados avalia-se a influência da concentração no desempenho da AMFC.

Em seguida, discorre-se sobre as alterações realizadas no código numérico de Vargas e Bejan, 2004 para a representação do comportamento da AMFC.

Para que a modelagem matemática seja a mais fiel possível, os valores dos parâmetros foram medidos e estipulados para AMFC, conforme explicado na seção 4.3 (p. 67). Os valores desses parâmetros são apresentados neste capítulo.

Com a simulação realizada, é possível determinar o valor de i_0 , densidade de corrente de troca. O valor escolhido foi comparado com o aproximado pela linearização da equação de Tafel.

Desta forma, com o modelo ajustado, simula-se o desempenho da AMFC para diferentes concentrações e os valores obtidos numericamente são confrontados com os experimentais, para se validar o modelo.

Finalmente, é avaliada a influência de parâmetros na performance da AMFC. Além da influência da concentração do eletrólito, discutida anteriormente, foram analisados também parâmetros como mudança de suporte do eletrólito, utilização de outro eletrodo comercial e variação das dimensões da AMFC.

5.2 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os resultados experimentais são constituídos das curvas de polarização e de potência obtidas pelo Dr. José Eduardo Ferreira Gardolinski em 2007 para o protótipo da AMFC, localizado no LaCelC da UFPR e os demais testes experimentais realizados para a obtenção dos parâmetros utilizados na modelagem matemática da AMFC.

5.2.1 Curvas de Polarização

Os dados obtidos para a AMFC por Dr. José Eduardo Ferreira Gardolinski em 2007 são agrupados nas curvas de polarização mostradas na Fig. 19. A concentração do eletrólito foi variada de 5% a 50% em massa de KOH por massa de solução. Os valores de corrente, potencial e potência foram medidos assim que o sistema atingiu o Estado Estacionário e depois de 15 e 30 minutos de operação. Realizou-se uma média desses três valores, que foi plotada na figura abaixo.

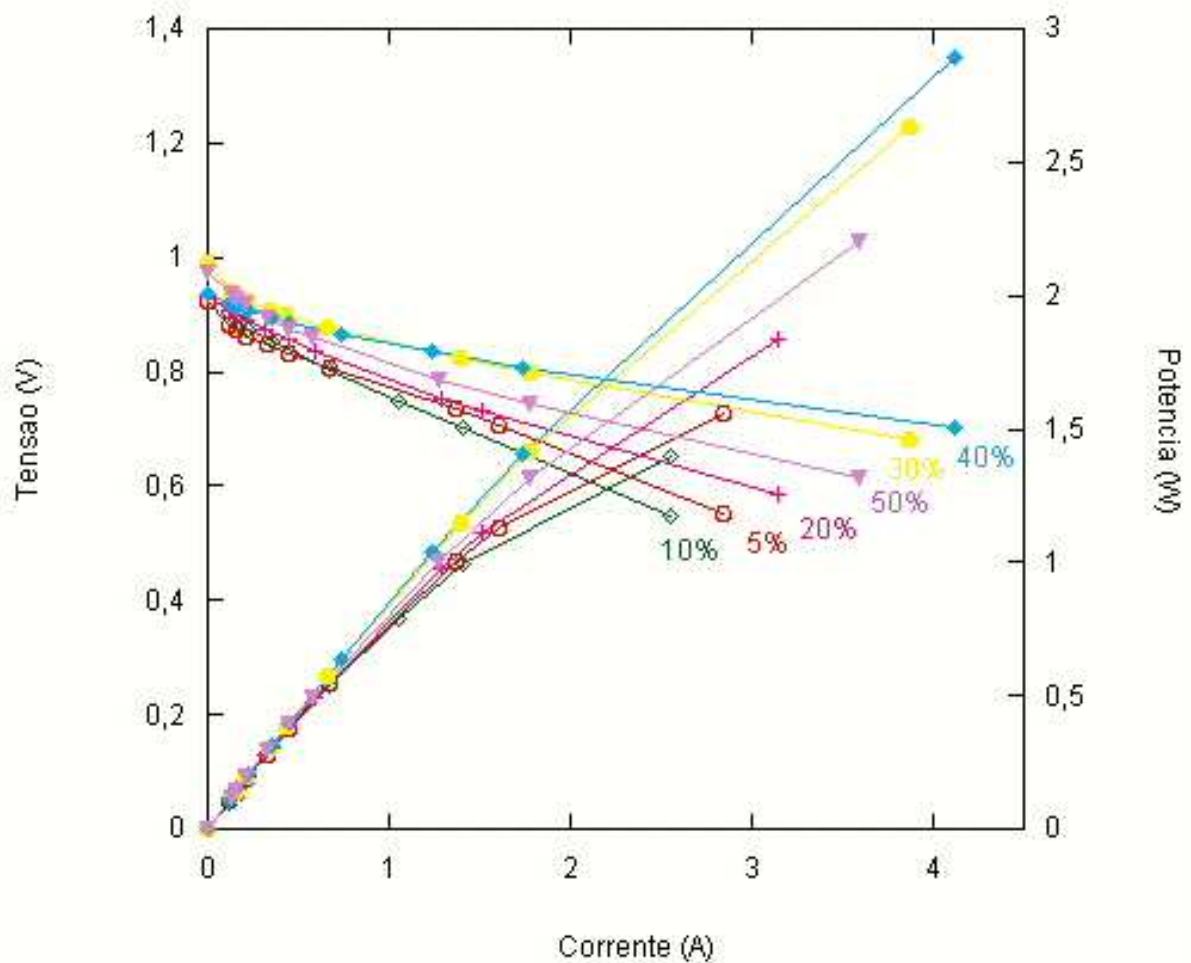


FIGURA 19 – CURVAS DE POLARIZAÇÃO OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE

Para facilitar o entendimento dos dados da curva de polarização, os resultados médios de cada teste para circuito aberto e curto circuito foram agrupados, para assim tornar mais claro a queda de tensão que ocorreu durante o teste e os valores máximos de corrente e potência obtidos, que estão destacados em vermelho na Tab. 1.

TABELA 1 – VALORES EXPERIMENTAIS PARA CIRCUITO ABERTO E CURTO CIRCUITO

Concentração	i (A)	V (V)	P (W)
5%	0	0,924	0
	2,837	0,550	1,558
10%	0	0,935	0
	2,557	0,546	1,395
20%	0	0,931	0
	3,143	0,584	1,838
30%	0	0,989	0
	3,870	0,681	2,636
40%	0	0,935	0
	4,120	0,703	2,896
50%	0	0,976	0
	3,593	0,613	2,202

Os resultados ótimos de potência foram obtidos nas concentrações de 30% e 40%, mostrando que o aumento da concentração de eletrólito a partir de 30% não representa aumento na potência da AMFC. Assim sendo, adota-se como concentração de referência a de 30%, com o objetivo de garantir a maior durabilidade do suporte do eletrólito, que estará submetido a um meio menos agressivo.

Cabe ressaltar que o que ocorreu de positivo na concentração de 40% é que mesmo seu potencial inicial não tendo sido o mais alto, sua corrente de curto circuito foi muito alta e o sistema apresentou uma queda de potencial pequena quando comparada às demais concentrações, resultando assim no maior valor de potência.

5.2.2 Testes Experimentais

Um importante teste experimental realizado foi a Microscopia Eletrônica de Varredura, realizado no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná, que permite a caracterização dos componentes da AMFC.

As imagens obtidas, estão nas Fig. 20, 21 e 22 e foram utilizadas para se aproximar alguns valores das propriedades físicas da AMFC.

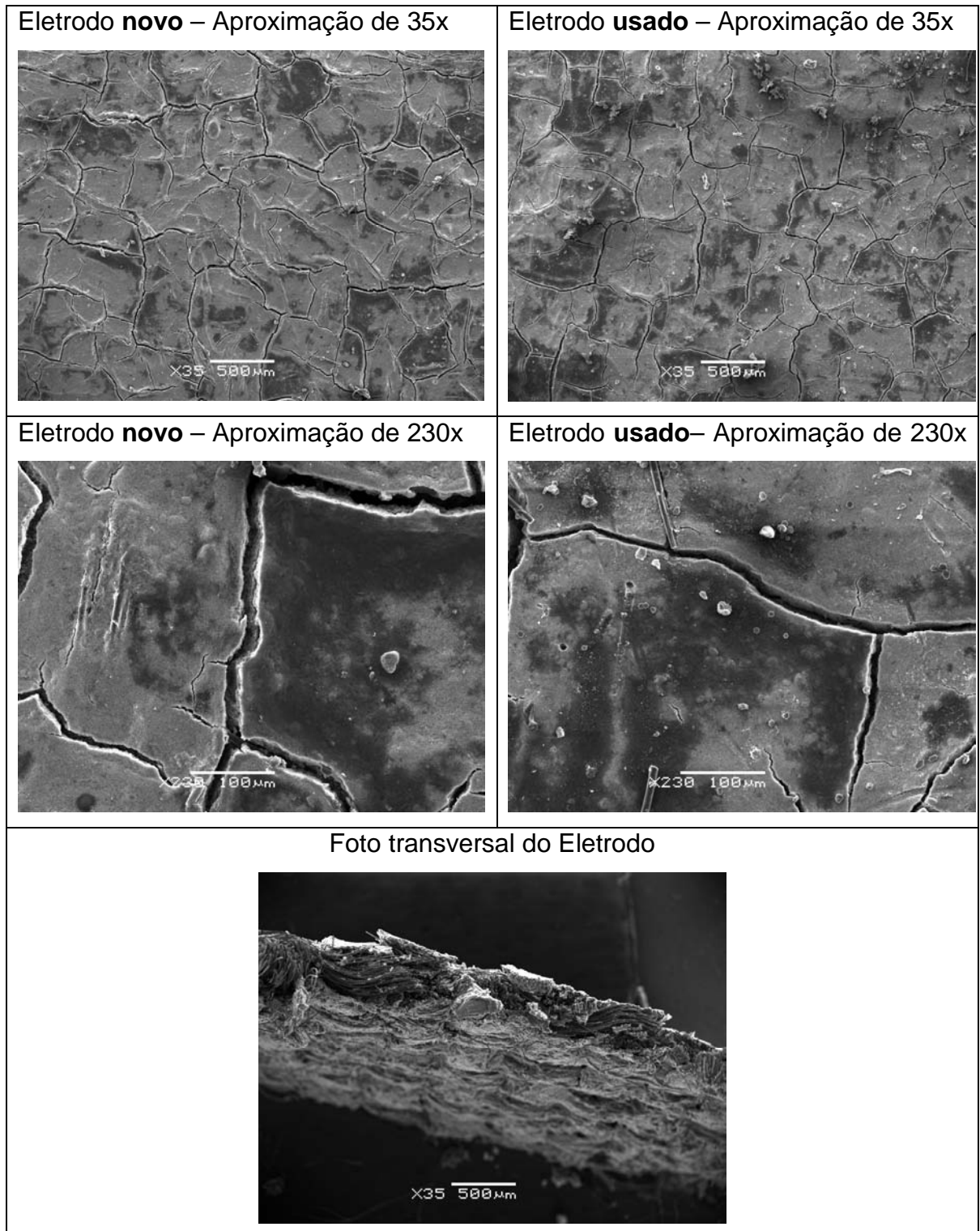


FIGURA 20 - MEV'S DO ELETRODO UTILIZADO – LADO **HIDROFÍLICO**

O lado hidrofílico do eletrodo é o que fica em contato com a solução de KOH e é onde está depositado o catalisador, pois as reações ocorrem ali. Nas fotos do MEV (Fig. 20) pode-se observar a estrutura “barro rachado” da deposição do compósito no suporte de carbono. Além disso, visualmente pode-se afirmar que o

uso durante um teste com a AMFC não danificou o eletrodo, apenas apresentou algumas manchas, que podem ser cristais de KOH. Na vista transversal do eletrodo é notável a diferença da estrutura dos dois lados, onde se tem apenas o suporte de carbono e onde está o catalisador.

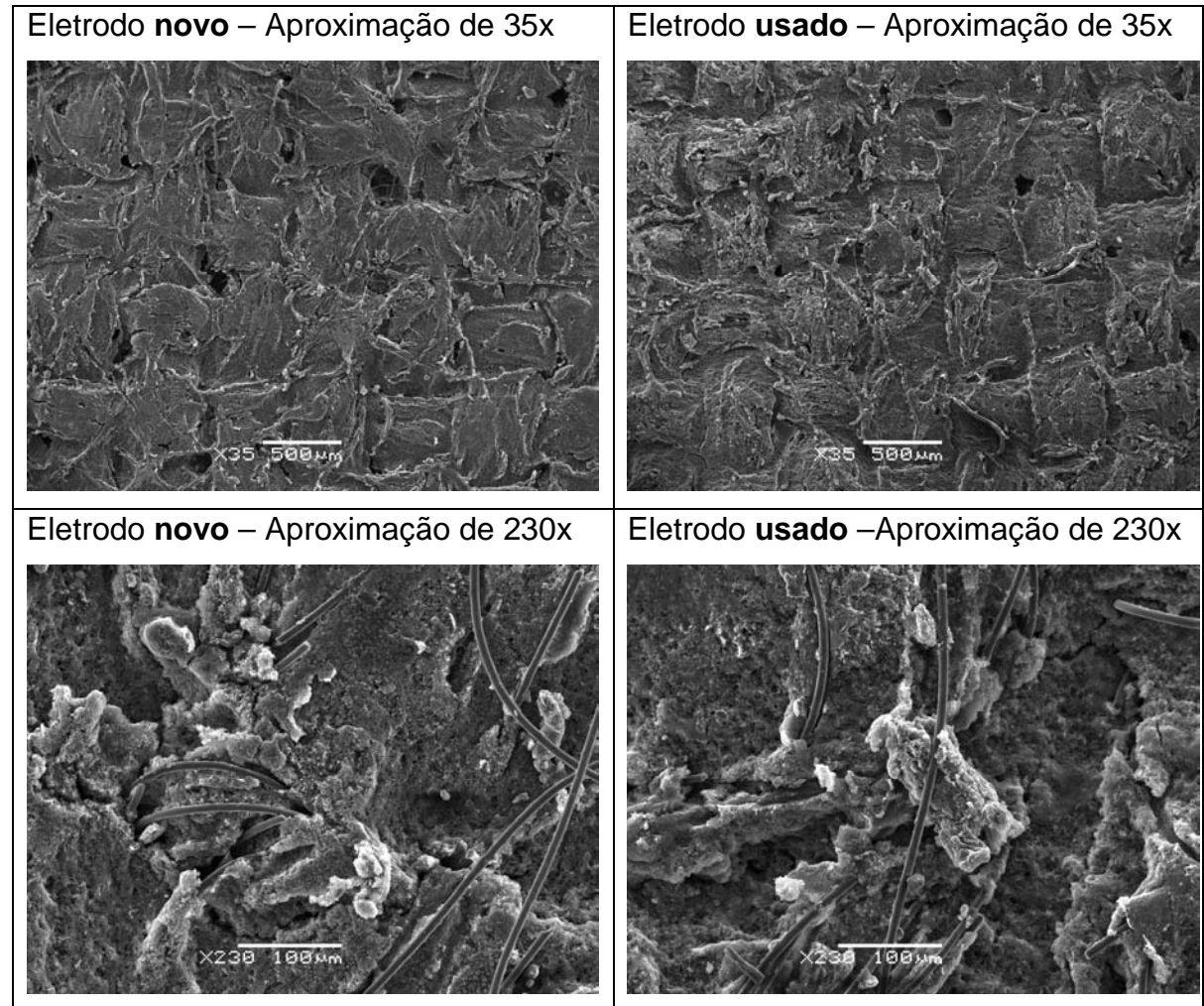


FIGURA 21 - MEV'S DO ELETRODO UTILIZADO – LADO HIDROFÓBICO

A estrutura do lado hidrofóbico é bem diferente do hidrofílico, ficando bem claro que é um tecido de nanofibras de carbono com ionômero que lhe conferem a hidrofobicidade. Nesse lado também não se percebe alteração de estrutura após o teste na AMFC.

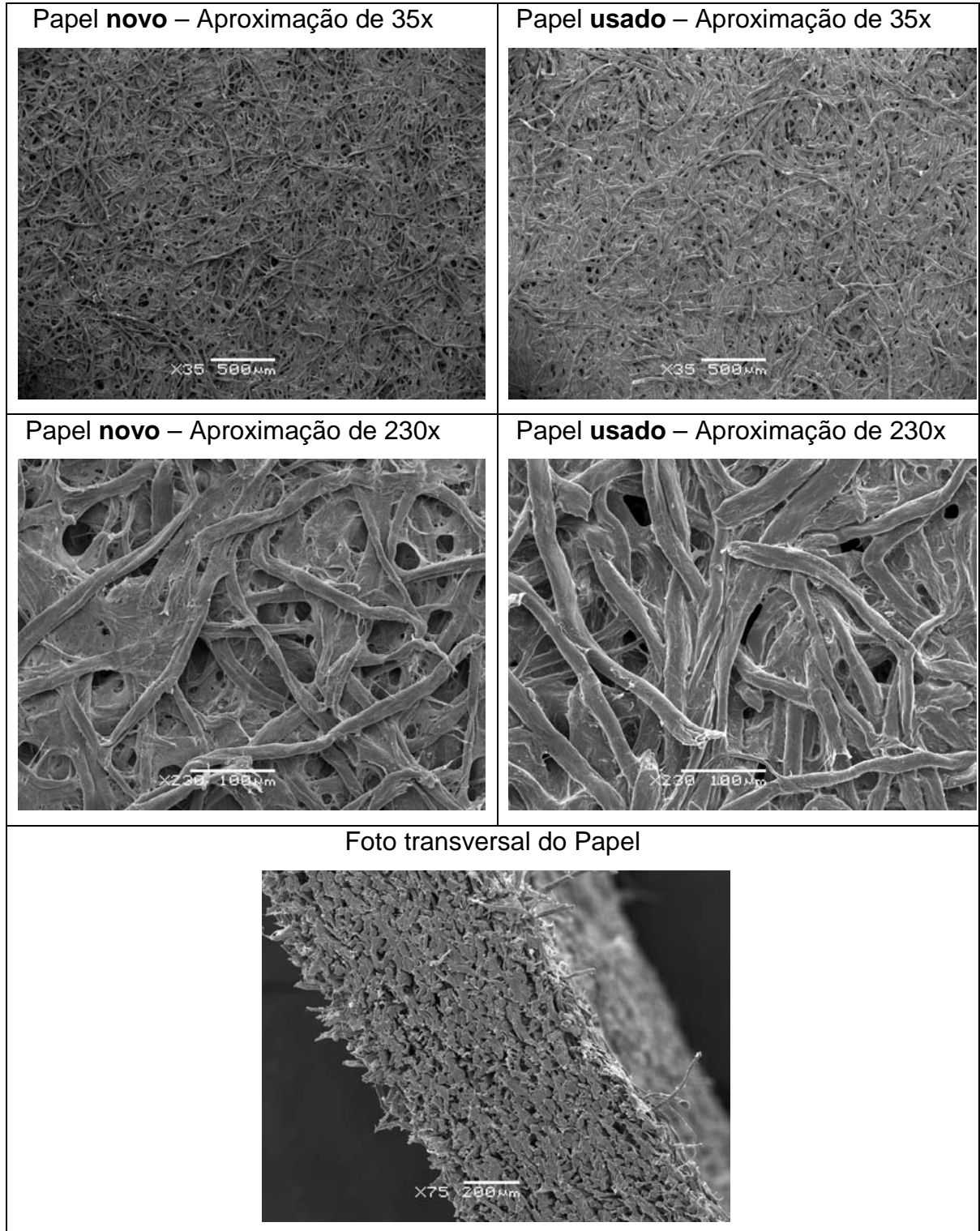


FIGURA 22 - MEV'S DO PAPEL UTILIZADO COMO SUPORTE DA SOLUÇÃO NO ELETRÓLITO

No MEV do papel percebe-se a irregularidade do trancamento das fibras, o que confere uma estrutura bem porosa para o mesmo, na sua superfície e também na espessura. Pode-se afirmar que a solução de KOH não prejudicou muito às

fibras durante o tempo em que o papel suportou a solução e além disso, é usado um papel por teste na AMFC.

Além do MEV, os demais testes experimentais, cujas metodologias foram explicadas no capítulo 4, apresentaram os seguintes resultados:

5.2.2.1 Parâmetros Térmicos

Poder Calorífico

O Poder Calorífico do eletrodo foi de 7255 J e o Poder Calorífico Superior (PCS) do Papel foi 4320 J.

5.2.2.2 Parâmetros Mássicos

Densidade

TABELA 2 – VALORES DE DENSIDADE PARA VÁRIAS CONCENTRAÇÕES DE KOH

Concentração (kg de KOH/kg de solução)	Densidade (kg/m³)
5%	1073,2
10%	1108,4
20%	1181,2
30%	1247,0
40%	1307,7
50%	1367,3

5.2.2.3 Parâmetros dos Materiais

Permeabilidade do Papel

Foi determinada em um porosímetro Gurley e seus resultados são referentes ao tempo (em segundos) em que uma coluna de ar de 200 cm³ leva para atravessar a folha de papel.

Esse tempo é medido em segundos. Para o papel utilizado como suporte da solução de KOH no eletrólito a permeabilidade foi de 4,49s.

Embora os valores de permeabilidade do papel e poder calorífico do eletrodo e do papel não tenham sido utilizados como parâmetros de entrada da

simulação, sua obtenção auxilia na caracterização dos materiais utilizados e esses parâmetros serão usados no futuro para a escolha dos melhores materiais.

5.3 SIMULAÇÃO NUMÉRICA

5.3.1 Parâmetros de Entrada da Simulação

As equações modificadas no modelo matemático foram inseridas no código computacional. Seus parâmetros de entrada passaram a ser propriedades físicas obtidas para a AMFC e são mostrados nas tabelas seguintes.

TABELA 3 – PARÂMETROS ESTRUTURAIS

	Nome	Unidade	Valor
d _{inf}	Diâmetro da entrada de Combustível	m	7×10^{-3}
d _{ox}	Diâmetro da entrada de Oxidante	m	7×10^{-3}
L _T	Comprimento da Célula de Combustível	m	$6,9 \times 10^{-3}$
H _{fc}	Altura da Célula de Combustível	m	1
S _{fc}	Espessura da Célula de Combustível	m	$8,8 \times 10^{-3}$
ξ(j)	Espaços adimensionais da FC	-	0,1 0,333 0,002 0,130 0,002 0,333 0,1

TABELA 4 – PARÂMETROS OPERACIONAIS

	Nome	Unidade	Valor
p _f	Pressão de entrada do combustível	N m ⁻²	$0,1 \times 10^6$
p _{ox}	Pressão de entrada do oxidante	N m ⁻²	$0,1 \times 10^6$
p _∞	Pressão externa	N m ⁻²	$0,1 \times 10^6$
ζ ₁	Taxa estequiométrica do anodo	-	2,0
ζ ₇	Taxa estequiométrica do catodo	-	2,0
T _f	Temperatura de entrada do combustível	K	298,15
T _{ox}	Temperatura de entrada do oxidante	K	298,15
T _∞	Temperatura externa	K	298,15

TABELA 5 – PARÂMETROS TÉRMICOS

	Nome	Unidade	Valor
$c_{s,a}$	Calor específico do anodo	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$	536,9
$c_{s,c}$	Calor específico do catodo	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$	536,9
$c_{p,f}$	Calor específico do combustível a pressão constante	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$	14950
$c_{v,f}$	Calor específico do combustível a volume constante	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$	10800
$c_{p,ox}$	Calor específico do oxidante a pressão constante	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$	918,75
$c_{v,ox}$	Calor específico do oxidante a volume constante	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$	659,375
c_{H_2O}	Calor específico molar da água	$kJ\ kmol^{-1}\ K^{-1}$	75,281
c_{H_2}	Calor específico molar do hidrogênio	$kJ\ kmol^{-1}\ K^{-1}$	29,9
c_{KOH}	Calor específico molar do KOH	$kJ\ kmol^{-1}\ K^{-1}$	65,038
c_{O_2}	Calor específico molar do oxigênio	$kJ\ kmol^{-1}\ K^{-1}$	29,4
H_1	Coefficiente de troca térmica entre CV1 e a parte sólida de CV2	$W\ m^{-2}\ K^{-1}$	25
$U_{w,f}$	Coefficiente de Troca Térmica Global ambiente/fluido	$W\ m^{-2}\ K^{-1}$	200
$U_{w,s}$	Coefficiente de Troca Térmica Global ambiente/sólido	$W\ m^{-2}\ K^{-1}$	200
k_{sol}	Condutividade térmica da solução	$W\ m^{-1}\ K^{-1}$	0,6071
$k_{s,a}$	Condutividade térmica do anodo	$W\ m^{-1}\ K^{-1}$	111,78
$k_{s,c}$	Condutividade Térmica do catodo	$W\ m^{-1}\ K^{-1}$	111,78
k_f	Condutividade térmica do combustível	$W\ m^{-1}\ K^{-1}$	0,0341
k_p	Condutividade térmica do papel	$W\ m^{-1}\ K^{-1}$	0,1298
R_f	Constante dos Gases Ideais para o combustível	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$	4157
R_{ox}	Constante dos Gases Ideais para o oxidante	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$	259,8
\tilde{H}_{H_2O}	Entalpia padrão de formação da H_2O	$kJ\ kmol^{-1}$	$285,8 \times 10^3$
\tilde{H}_{OH^-}	Entalpia padrão de formação do OH^-	$kJ\ kmol^{-1}$	230×10^3

TABELA 6 – PARÂMETROS MÁSSICOS

	Nome	Unidade	Valor
ρ_{sol}	Densidade da solução correspondente ao percentual mássico	$kg\ m^{-3}$	--
$\rho_{s,a}$	Densidade do anodo	$kg\ m^{-3}$	7400
$\rho_{s,c}$	Densidade do catodo	$kg\ m^{-3}$	7400
M_{KOH}	Massa molecular do hidróxido de potássio	$kg\ kmol^{-1}$	56,1
M_{H_2}	Massa molecular do combustível	$kg\ kmol^{-1}$	2
M_{O_2}	Massa molecular do oxidante	$kg\ kmol^{-1}$	32
M_{H_2O}	Massa molecular do solvente da solução eletrolítica	$kg\ kmol^{-1}$	18
y	Percentual mássico da solução	%	--
\dot{m}_{ref}	Fluxo mássico de referência	kg/s	1×10^{-6}

TABELA 7 – PARÂMETROS DOS MATERIAIS

	Nome	Unidade	Valor
K_2	Permeabilidade do CV2	m^2	$2,5 \times 10^{-13}$
K_3	Permeabilidade do CV3	m^2	$2,5 \times 10^{-13}$
K_4	Permeabilidade do CV5	m^2	$2,5 \times 10^{-13}$
K_5	Permeabilidade do CV6	m^2	$2,5 \times 10^{-13}$
Φ_2	Porosidade do CV ₂	-	0,038
Φ_3	Porosidade do CV ₃	-	0,038
Φ_4	Porosidade do CV ₄	-	0,71
Φ_5	Porosidade do CV ₅	-	0,038
Φ_6	Porosidade do CV ₆	-	0,038
q_a	Tortuosidade do anodo	-	2,2
q_c	Tortuosidade do catodo	-	2,2
μ_1	Viscosidade do combustível	Pa.s	$11,2 \times 10^{-6}$
μ_7	Viscosidade do oxidante	Pa.s	$20,6 \times 10^{-6}$

TABELA 8 – PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS

	Nome	Unidade	Valor
σ	Condutividade elétrica da solução	$ohm^{-1} m^{-1}$	40×10^2
i_{0a}	Densidade de corrente de troca do anodo	$A m^{-2}$	--
i_{0c}	Densidade de corrente de troca do catodo	$A m^{-2}$	--
a_a	Coeficiente de troca de carga para o anodo	-	0,5
a_c	Coeficiente de troca de carga para o catodo	-	0,5
$R_{s,a}$	Resistividade do material do eletrodo	ohm.m	$5,5 \times 10^{-3}$

5.3.2 Resolução Numérica

Para a simulação numérica da AMFC, são resolvidas as equações 33, 36, 39 (para os CVs 2 e 6), 51, 52, 64, 66 e 90 que formam um sistema de nove equações algébricas. As variáveis desconhecidas são θ_i e P_i , temperatura e pressão para cada volume de controle e a pressão dos gases em CV2 e CV6. Com as temperaturas e pressões conhecidas, calculam-se os valores de potencial e potência para qualquer valor de corrente.

A equação (39) relaciona pressão com temperatura para CV2 e CV6 e assim o sistema se reduz a sete equações e as variáveis desconhecidas são θ_i para os sete volumes de controle.

O sistema foi resolvido em um código computacional adaptado ao desenvolvido por Vargas e Bejan, 2004 para a AFC e rodado em linguagem FORTRAN. O código utiliza o método numérico de Runge-Kutta adaptativo de quarta-quinta ordem para o caso transiente e utiliza uma tolerância igual ou menor a 10^{-3} para o valor da norma do vetor residual para considerar a convergência da solução.

A simulação numérica teve como variável independente a corrente. Os cálculos iniciaram em circuito aberto ($i = 0$) com acréscimos de $\Delta\tilde{I} = 0,5$ até atingir um valor de corrente próximo ao obtido experimentalmente (4,12 A). A Fig. 23 mostra os potenciais elétricos resultantes da simulação.

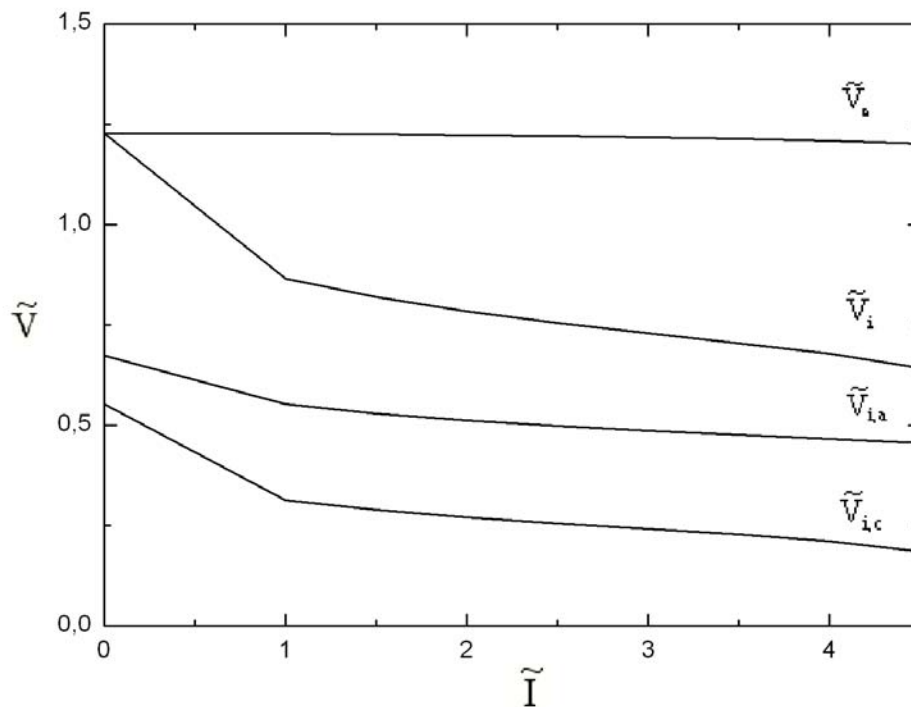


FIGURA 23 – POTENCIAS ELÉTRICOS REVERSÍVEL, DO ANODO, DO CATODO E IRREVERSÍVEL TOTAL CALCULADOS PELA SIMULAÇÃO

Para o modelo, o potencial de circuito aberto é igual ao potencial reversível \tilde{V}_e , pois não são consideradas a passagem de espécies no eletrólito, no sentido contrário do esperado; as correntes internas e a resistência do sistema (sua não-idealidade). Tendo em vista que as células de combustível costumam operar a altos valores de corrente, em que se obtêm valores máximos de potência, esse

aspecto não é significativo. O potencial irreversível total é a soma dos potenciais do anodo e do catodo menos a queda ôhmica resultante das resistências internas da célula. A equação (10) diz que ΔG diminuiu com o aumento da temperatura (o que ocorre com o aumento da corrente), resultando em menores valores de $\tilde{V}_{i,a}$ e $\tilde{V}_{i,c}$.

A Fig. 24 mostra os resultados da simulação para o potencial total irreversível e a potência produzida até que se atinja a máxima corrente alcançada experimentalmente (4,12 A).

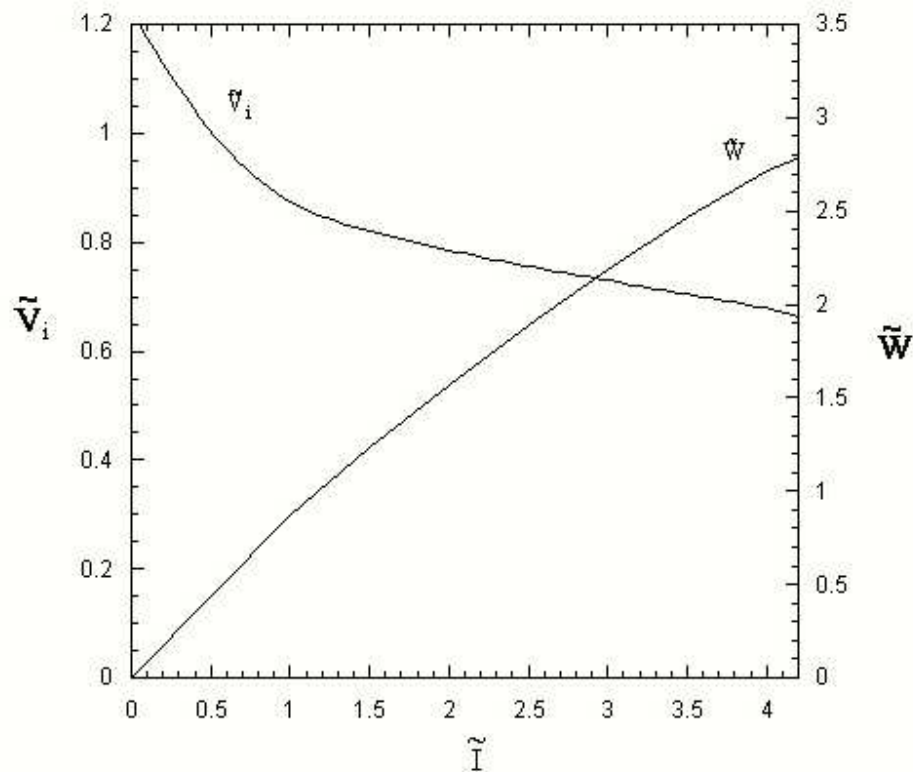


FIGURA 24 – CURVA DE POLARIZAÇÃO E POTÊNCIA RESULTANTES DA SIMULAÇÃO

5.4 AJUSTE DE PARÂMETROS

A densidade de corrente de troca, i_0 é um parâmetro eletroquímico muito importante e representa a taxa em que as reações eletroquímicas direta e inversa ocorrem no equilíbrio termodinâmico. (O'HAYRE, 2006)

A linearização da Equação de Tafel (equação 12), que fornece uma aproximação para i_0 ao se plotar a η_{act} versus $\ln i$. A equação tem a seguinte forma:

$$\eta_{act} = -\frac{RT}{\alpha nF} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha nF} \ln i \quad (94)$$

Linearizando fica,

$$\eta_{act} = a * \ln i_0 + b * \ln i \quad (95)$$

É possível determinar os parâmetros a e b experimentalmente e esses valores sofrem variações de acordo com o modelo de reação escolhido para a oxidação de hidrogênio. Normalmente dois modelos são adotados, o de Volmer e de Heyrovsky. (SANCHES, 2004) Desta forma, é mais indicado realizar duas linearizações na curva de Tafel, conforme pode ser visto na Fig. 25.

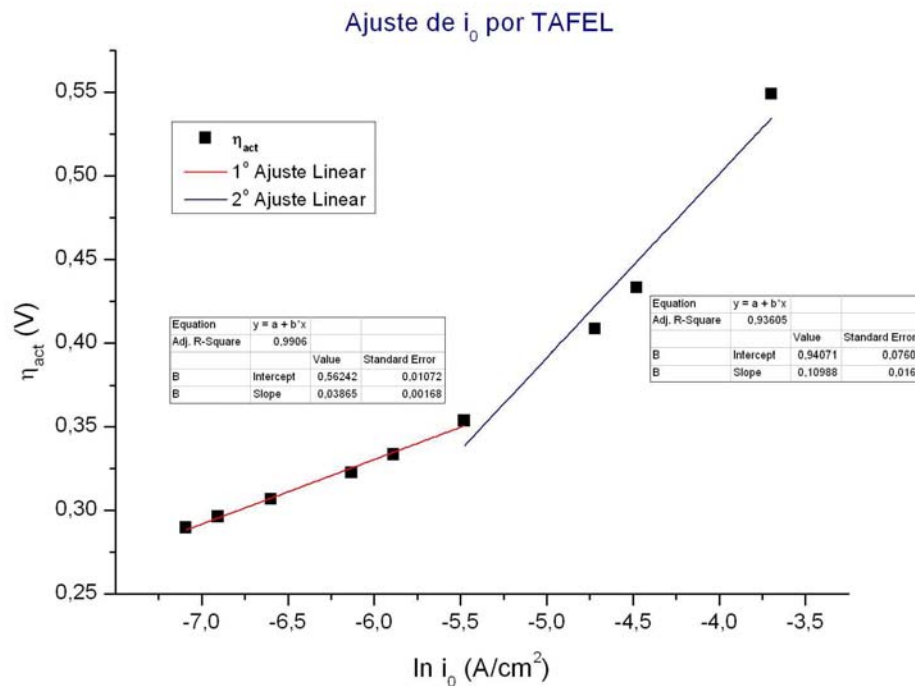


FIGURA 25 – LINEARIZAÇÃO DA EQUAÇÃO DE TAFEL PARA OBTENÇÃO DO VALOR DE i_0

Como se deseja representar valores altos de potência, os valores adotados foram os da 2ª linearização, que representam as altas densidades de corrente.

Os cálculos resultaram nos seguintes valores:

TABELA 9 – COEFICIENTES DE TAFEL.

Coefficientes da Linearização de Tafel		
Coefficiente	Valores	Unidades
a	0,927	
b	0,11	
i_0	$2,17 \cdot 10^{-4}$	A/cm ²
i_0	2,169	A/m ²

Para verificar se a aproximação pela linearização de Tafel resultou em bons valores para i_0 para o anodo e catodo, diversas simulações foram realizados com diferentes valores de i_0 , inclusive o par ($i_{0a} = 1,0$ e $i_{0c} = 0,5$) que para testes anteriores se mostraram adequados para representar o comportamento da AMFC.

Os valores simulados estão na Tab. 10.

TABELA 10 – VALORES TESTADOS PARA i_0

Simulação	i_{0a}	i_{0c}
1	2,169	2,169
2	2,169	0,217
3	1,0	0,5
4	2,0	0,2
5	1,0	1,0
6	10,0	1,0
7	1,0	0,1

Os resultados dos valores numéricos obtidos foram então comparados com o experimental para a escolha do melhor valor (Fig. 26).

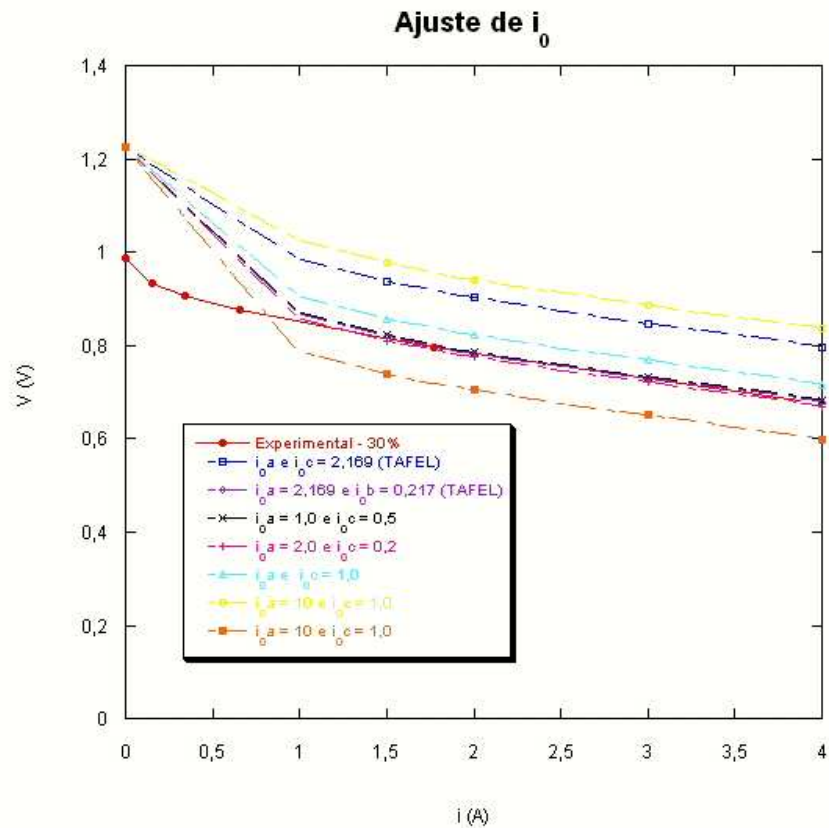


FIGURA 26 – ESCOLHA DO MELHOR VALOR PARA i_0 . COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DA SIMULAÇÃO COM O EXPERIMENTAL PARA CONCENTRAÇÃO DO ELETRÓLITO 30%

As simulações 1 ($i_{0a} = 2,169$ e $i_{0c} = 0,217$) e 2 ($i_{0a} = 2,0$ e $i_{0c} = 0,2$) demonstraram ser as com maior semelhança com os dados experimentais de referência, com a concentração de eletrólito a 30%.

Tendo em vista que a reação anódica é a mais importante do ponto de vista eletroquímico, o uso de valores diferentes de i_0 nos dois eletrodos é mais adequado.

A escolha dos valores aproximados pela linearização de Tafel foi ratificada então pela comparação com os resultados experimentais.

A discrepância entre os valores experimentais e numéricos no começo da curva de polarização já foram justificados na interpretação da Fig. 24.

5.5 VALIDAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO

Os resultados numéricos para o comportamento da AMFC foram comparados com os experimentais para verificar sua confiabilidade (Fig. 27). Barras

de erros foram calculadas com a equação (92) e colocadas nos valores experimentais, tanto nos valores de y (potencial elétrico e potência) como nos de x (corrente).

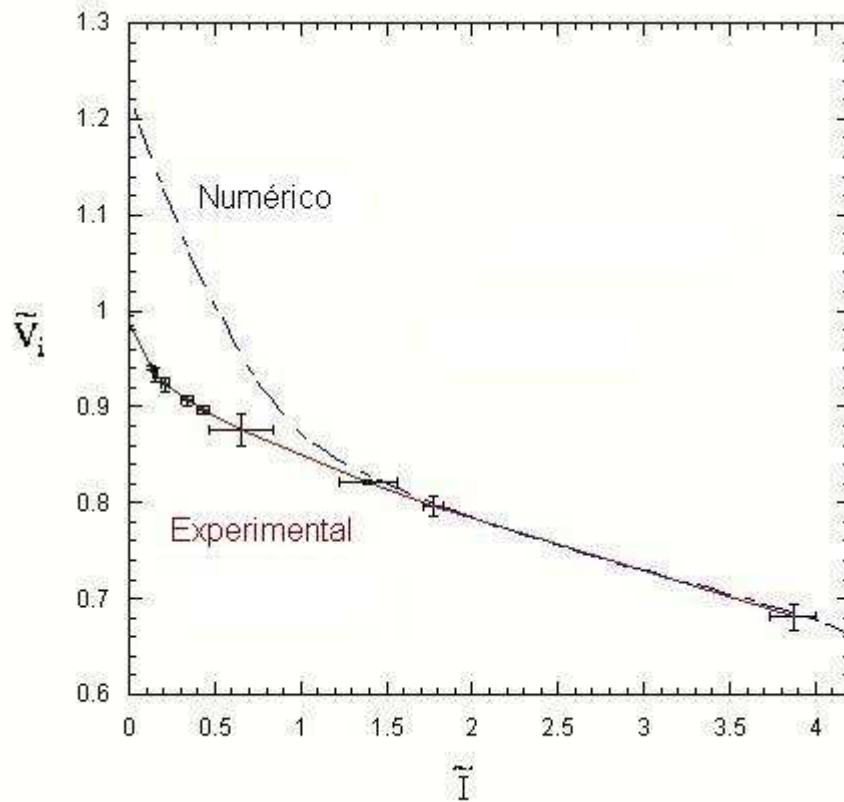


FIGURA 27 – COMPARAÇÃO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO NUMÉRICA E EXPERIMENTAL

A Fig. 27 mostra que a partir de um valor de ($\tilde{i} \geq 1$) os resultados numéricos ficaram dentro das barras de erros. Como foi anteriormente explicado, espera-se operar as células de combustível a altas densidades de corrente e para esses valores há uma boa concordância qualitativa e quantitativa do modelo com os resultados experimentais.

As curvas de potência experimentais e numéricas são mostradas na Fig. 28.

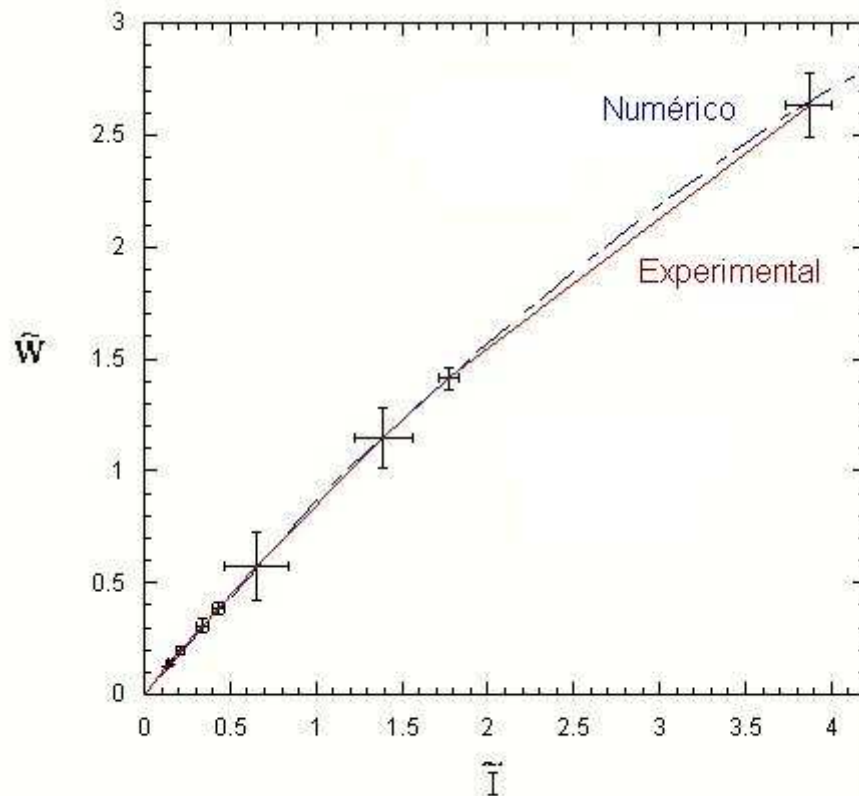


FIGURA 28 – COMPARAÇÃO ENTRE AS CURVAS DE POTÊNCIA OBTIDAS PELA SIMULAÇÃO E EXPERIMENTALMENTE

Em relação às curvas de potência, ilustradas na Fig. 28, houve uma boa concordância tanto quantitativa e qualitativa entre os resultados da simulação e os experimentais. Os resultados numéricos permaneceram dentro da barra de erros durante todo o intervalo de corrente avaliado ($0 \leq \tilde{I} \leq 4,12$) e atingiram o valor máximo de potência 2,90 W.

5.6 PERFIL DE TEMPERATURA RESULTANTE

As simulações realizadas atualmente não costumam considerar a variação de temperatura ao longo das células de combustível e como foi mostrado na modelagem matemática, essa variação influencia vários parâmetros do modelo e os resultados finais da simulação que são o potencial elétrico e potência que podem ser obtidos.

A Fig. 29 retrata os perfis de temperatura encontrados para a simulação da AMFC.

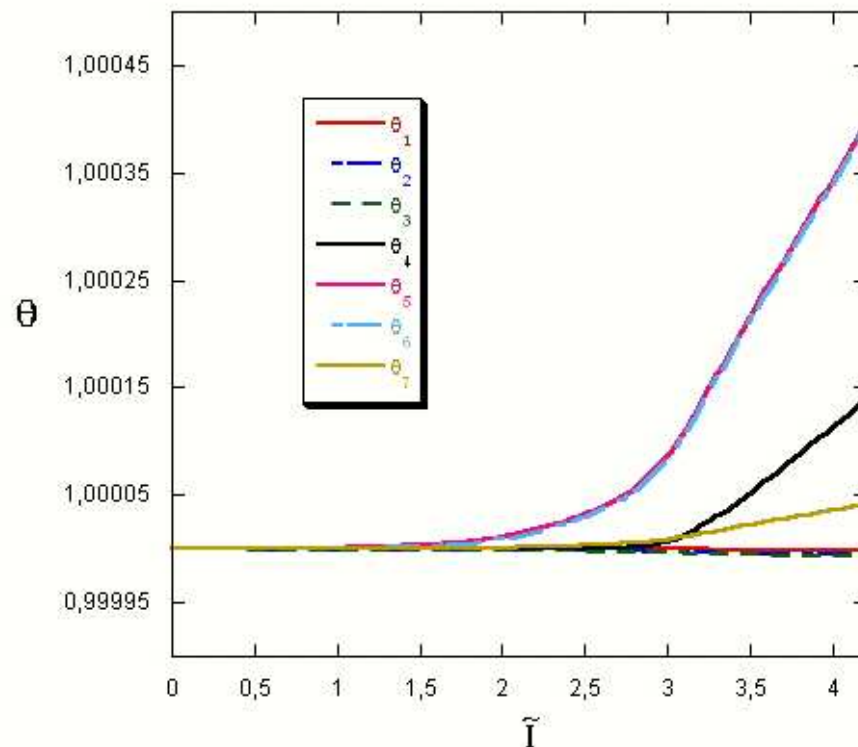


FIGURA 29 – PERFIS DE TEMPERATURA OBTIDOS PARA OS VOLUMES DE CONTROLE DA AMFC

A variação de temperatura resultante da simulação foi pequena para o intervalo de corrente avaliado. No entanto, precisa ser considerada, principalmente no *scale-up* do protótipo da AMFC e no projeto de seu *stack*. Além disso, Martins *et al.* (2009) registraram experimentalmente com uma câmera infravermelha a variação da temperatura ao longo de uma PEMFC. Futuramente isso será feito para a AMFC e os resultados numéricos poderão ser confirmados.

5.7 ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS

A fim de conhecer melhor o comportamento da AMFC, foram realizadas simulações do modelo desenvolvido para avaliar a influência de alguns parâmetros em seu desempenho.

5.7.1 Concentração do Eletrólito

Neste teste pretendeu-se analisar se o modelo representaria bem outra concentração de eletrólito na AMFC. Dentre os testes experimentais apresentados na seção 5.2.1, escolheu-se simular o obteve o melhor resultado, concentração de 40% em massa de KOH por massa de solução. (Fig. 30)

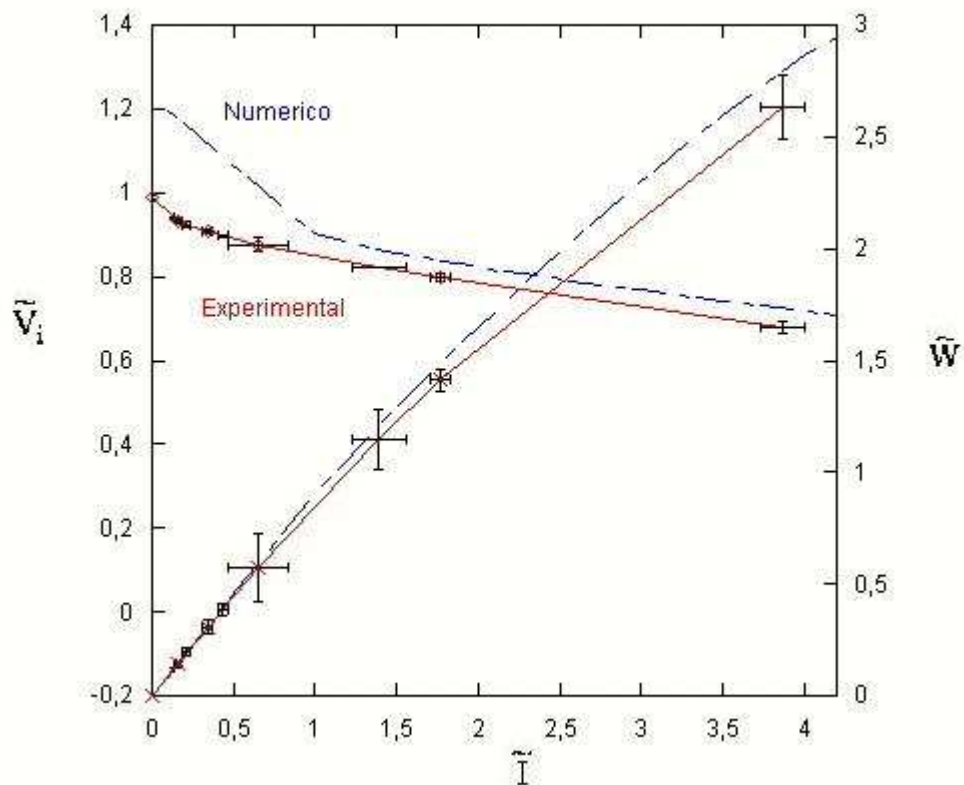


FIGURA 30 – COMPARAÇÃO ENTRE RESULTADOS NUMÉRICOS E EXPERIMENTAIS PARA CURVA DE POLARIZAÇÃO E DE POTÊNCIA COM CONCENTRAÇÃO DE ELETRÓLITO DE 40%

A curva de polarização simulada obteve representou bem o comportamento da AMFC com solução de 40%, apresentando a mesma discrepância que as simulações anteriores nos baixos valores de densidade de corrente. Já a curva de potência apresentou um pequeno desvio quantitativo a partir de $\tilde{I} \approx 1,8$, mas manteve a concordância qualitativa em relação à curva experimental.

5.7.2 Porosidade do Papel

Como o diferencial da AMFC é seu suporte sólido no eletrólito, decidiu-se avaliar a influência de uma propriedade do papel no desempenho da célula, para

que futuramente possa-se escolher o melhor suporte da solução do eletrólito. A Fig. 31 mostra três simulações: para o papel filtro utilizado no testes experimentais ($\phi = 0,71$) e para dois papéis filtro testes ($\phi = 0,4$ e $0,2$).

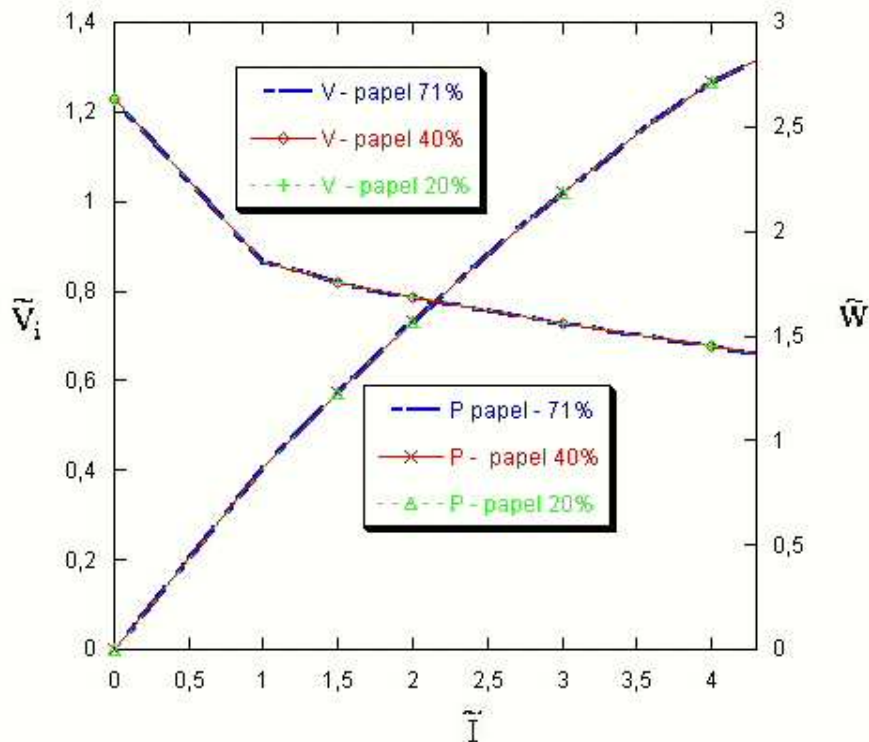


FIGURA 31 – SIMULAÇÃO PARA PAPÉIS DE DIFERENTES POROSIDADES

Por esta análise poder-se-ia afirmar que a mudança do papel no eletrólito não influencia no desempenho da AMFC. No entanto, muitas outras propriedades mudam com a alteração do papel. Pode-se confirmar experimentalmente ou inserir essas mudanças na simulação. Dificilmente se encontrará dois papéis com diferentes porosidades, mas a mesma capacidade de retenção de solução, por exemplo.

Pode-se então afirmar que a porosidade não influencia no desempenho da AMFC, mas que a alteração do suporte ainda precisa ser estudada.

5.7.3 Dimensões da AMFC

Simulou-se uma alteração nas dimensões da AMFC, dobrando o valor de cada uma das três. Os valores utilizados e os resultados desta comparação estão na Tab. 11 e na Fig. 32.

TABELA 11 – TESTES DE INFLUÊNCIA DA DIMENSÃO NO DESEMPENHO DA AMFC

	Unidade	Teste 1	Teste 2
Comprimento	(m)	6,90E-03	1,38E-02
Espessura	(m)	8,80E-02	1,76E-01
Altura (m)	(m)	1,00E-01	2,00E-01
Volume	(m ³)	6,07E-05	4,86E-04
Corrente máxima	-----	4,500	15,790
Potência máxima	-----	2,900	10,620
Queda de Potencial	-----	0,586	0,545

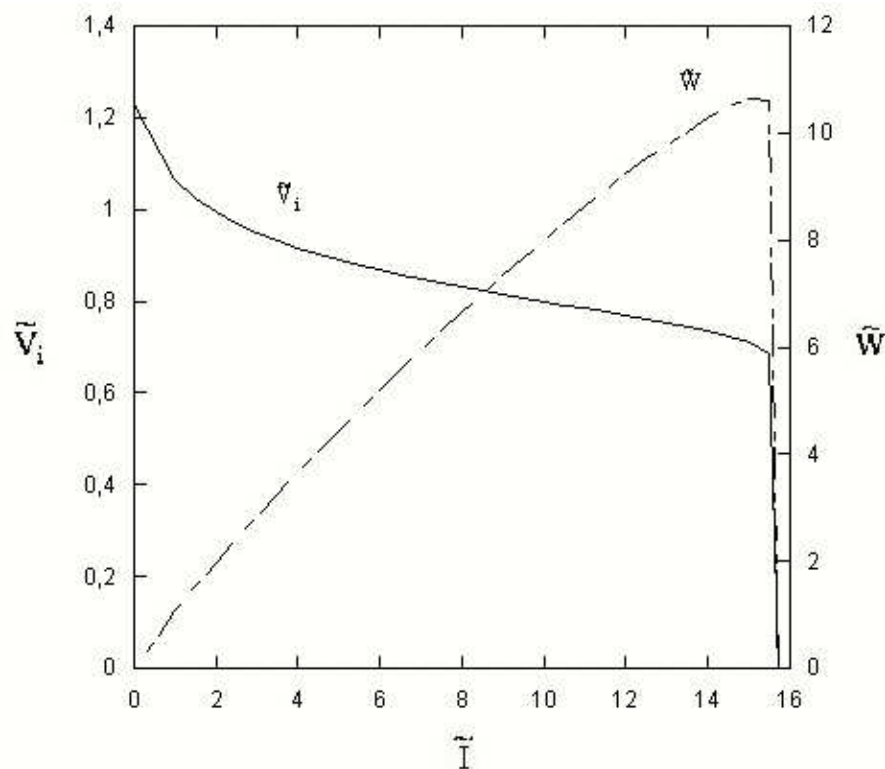


FIGURA 32 – SIMULAÇÃO PARA AUMENTO DE DUAS VEZES PARA CADA DIMENSÃO DA AMFC

Para um aumento de oito vezes no volume da AMFC, obteve-se um aumento de 3,6 vezes na potência produzida. Um *stack* com oito AMFCs em série produziria oito vezes a potência de cada célula individual. Assim pode-se concluir que é mais vantajoso utilizar células em série do que aumentar o tamanho de uma unitária, o que tornaria mais complicada sua fabricação também.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

As atividades realizadas nos capítulos anteriores desta dissertação, especialmente o capítulo 5, que apresenta e discute os resultados do trabalho, subsidiam as conclusões apresentadas na seqüência, que representam a síntese do que foi desenvolvido. São apresentadas também sugestões para trabalhos futuros.

6.1 CONCLUSÕES

Neste trabalho desenvolveu-se e validou um Modelo Matemático para Célula de Combustível com Membrana Alcalina (AMFC), com a adaptação de um modelo para a Célula de Combustível Alcalina (AFC), de Vargas e Bejan (2004), considerando-se as especificidades da AMFC, como seu eletrólito com suporte sólido, que precisa ser levado em consideração na Modelagem Matemática, assim como suas propriedades físicas.

O Modelo Matemático desenvolvido permite prever o desempenho de uma célula de combustível com membrana alcalina unitária em função de parâmetros de operação e geométricos.

Para que o modelo fosse o mais condizente com o comportamento da AMFC, buscou-se obter e utilizar os parâmetros para os componentes da AMFC. Foram realizados testes experimentais de porosidade, densidade, permeabilidade, dimensão e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Além disso, outras propriedades físicas foram retiradas da literatura.

O MEV permitiu a aproximação de certos parâmetros e que se visualizasse a estrutura do eletrólito, com seus dois lados, hidrofóbico e hidrofílico e do papel usado como suporte da solução do eletrólito. As imagens obtidas mostram que para os testes realizados, não houve degradação do eletrólito.

Um parâmetro eletroquímico importante para os eletrodos é a densidade de corrente de troca, de difícil obtenção e que pode ser aproximada pela linearização da Equação de Tafel.

O modelo foi então ajustado, através da análise inversa de parâmetros, em que foram simulados diferentes valores para a densidade de corrente de troca dos

dois eletrodos e adotou-se o valor que melhor aproximou a curva numérica da experimental. O melhor valor foi justamente o obtido pela linearização de Tafel, o que confere mais uma propriedade com fundamentação teórica para os parâmetros da simulação.

Com a análise das incertezas dos valores experimentais, foram construídas barras de erros de duas vezes o Desvio Padrão nos valores experimentais obtidos para curvas de polarização e de potência.

As curvas numéricas foram então comparadas com os valores experimentais, para a concentração de eletrólito de 30% (massa de KOH por massa de solução), valor escolhido por ter resultado em altos valores de potência experimentalmente. A curva de polarização esteve dentro das barras de erro, só apresentando um desvio nos baixos valores de densidade de corrente, o que não é muito significativo se for considerado que se espera que as células de combustível operem a altas densidades de corrente. A curva de potência numérica ficou dentro da barra de erros durante o intervalo de corrente analisado. Pode-se concluir então que os resultados numéricos apresentaram boa concordância tanto qualitativamente quanto quantitativamente com os experimentais.

Um aspecto muito positivo do modelo desenvolvido é considerar a variação de temperatura ao longo da AMFC, uma vez que vários parâmetros sofrem influência da Temperatura e isso acarreta diferentes resultados de potencial elétrico e potência.

Para a AMFC unitária estudada, não houve uma variação grande entre as temperaturas dos volumes de controle. Mas em testes com maiores densidades de corrente, ou então em *stacks*, essa variação tornar-se-á significativa.

Com o modelo matemático ajustado e validado, foram estudadas as influências de dois parâmetros no desempenho da AMFC: porosidade do papel-suporte do eletrólito e dimensão da AMFC. Também foi avaliado se o modelo apresentaria bons resultados para outra concentração de eletrólito, no caso de 40%.

Concluiu-se que a alteração de somente a porosidade do papel não influenciou o desempenho da AMFC. No entanto, acredita-se que a mudança do papel implicará em variação em outras propriedades que resultarão em alterações no desempenho da AMFC.

No estudo da influência do tamanho da AMFC, dobrou-se o valor de cada uma das dimensões, simulando para uma célula de combustível oito vezes maior que o protótipo objeto de estudo nessa dissertação. Esse aumento de oito vezes no tamanho da célula resultou em uma potência 3,65 vezes maior que a anterior. Analisando por este aspecto, pode-se afirmar é mais compensatório utilizar um *stack* de oito células do que uma célula oito vezes maior

Para o novo teste de validação experimental, a simulação se mostrou de acordo com os valores experimentais de potencial elétrico e com um pequeno desvio quantitativo para a potência, mas que mesmo assim permite que se afirme que o modelo representou bem o comportamento da AMFC.

Enfim, o objetivo geral do trabalho, que consistia em “Realizar a Modelagem Matemática da Célula de Combustível de Membrana Alcalina (AMFC) e sua validação experimental” foi integralmente alcançado, através do cumprimento de seus objetivos específicos.

6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

No desenvolvimento do presente trabalho observou-se que seria interessante se alguns aspectos fossem abordados com profundidade, tais como:

- Alterações no protótipo da AMFC para simplificar sua montagem;
- Aproveitar que a AMFC apresentou bons resultados experimentais e desenvolver um *stack* da mesma;
- Realizar testes mais longos e mais severos com a AMFC para verificar por quanto tempo mantém a produção de potência, se seu eletrólito se esgota, se a utilização de ar como oxidante realmente prejudica o seu desempenho pela formação de K_2CO_3 ;
- Desenvolver um modelo que represente o comportamento da AMFC a baixas densidades de corrente;
- Verificar com a câmera infravermelha a variação de temperatura ao longo da AMFC;
- Comparar o desempenho da AMFC com uma PEMFC;

- Realizar a Otimização Termodinâmica do Modelo Matemático obtido, o que assegurará que a AMFC seja projetada e operada para seus valores ótimos (dimensões, materiais dos componentes e parâmetros de operação) permitindo assim a desejada redução dos custos.

REFERÊNCIAS

AGEL, E.; BOUET, J.; FAUVARQUE, J. F. Characterization and use of anionic membranes for alkaline fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 101, p. 267-274, 2001.

BITTENCOURT, E. **Parâmetros de Otimização no Processo de Fabricação de Celulose e Papel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

BURCHARDT, T. *et al.* Alkaline fuel cells: contemporary advancement and limitations. **Fuel**, v. 81, p. 2151-2155, 2002.

CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Fuel cells: Principles, Types, Fuels, and Application. **Chemphyschem**, v. 1, p. 162-193, 2000.

CONTANDRIOPOULOS, A.-P *et al.* **Saber preparar uma pesquisa**. 3.ed. São Paulo: Hucitec, 215p., 1999.

COOK, B. Introduction to fuel cells and hydrogen technology. **Engineering Science and Education Journal**, p. 205-216, Dec. 2002.

DUERR, M. *et al.* Dynamic electrochemical model of an alkaline fuel cell stack. **Journal of Power Sources**, v. 171, p. 1023-1032, 2007.

GOUÉREC, P. *et al.* The evolution of the performance of Alkaline fuel cells with circulating electrolyte. **Journal of Power Sources**, v. 129, p. 193-204, 2004.

GÜLZOW, E. Alkaline fuel cells: a critical view. **Journal of Power Sources**, v. 61, p. 99-104, 1996.

HAILE, S. M. Fuel cell materials and components. **Acta Materialia**, v. 51, p. 5981-6000, 2003.

Hydrogen Energy Systems. Disponível em:<<http://www.h-tec.com/>>. Acesso em: 17/03/2007.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. **Fundamentos de transferência de calor e massa**. 4. ed. São Paulo : LTC, 1998.

JO, J.-H.; YI, S.-C. A computational simulation of an alkaline fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 84, p. 87-106, 1999.

JO, J.-H.; MOON, S.-K.; YI, S.-C. Simulation of influences of layer thicknesses in an alkaline fuel cell. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, p. 1023-1031, 2000.

JOURNAL OF HEAT TRANSFER. **Editorial**, Journal of Heat Transfer policy on reporting uncertainties in experimental measurements and results, ASME, 115, p. 5-6, 1993.

LINARD, M. H. W.; GOTZ, M. **Tecnologia de Células a Combustível**. Química Nova, v.23, n.4, 2000. p.538-46.

MARTINS, L. S. *et al.* The Experimental Validation of a Simplified PEMFC Simulation Model for Design and Optimization Purposes. **Applied Thermal Engineering**, 2009, submetido a publicação.

MATSUI, M. **Membranas poliméricas macroporosas com afinidade por compostos aromáticos policlorados (PCP e PCbs)**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia. 105 p, 2001. Universidade Federal do Paraná, 2001.

MCLEAN *et al.* An assessment of alkaline fuel cell technology. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, p. 507-526, 2002.

MENCH, M. M.; WANG, C.; THYNELL, S. T. An introduction to Fuel Cells and Related Transport Phenomena. **International Journal of Transport Phenomena**, v. 3, p. 151-176, 2001.

NETO, E. H. G. **Hidrogênio Evoluir sem Poluir**. Brasil H2 Fuel Cell Energy, 2005.

O'HAYRE, R. *et al.* **Fuel Cell Fundamentals**. 2. ed, Estados Unidos da América, Editora John Wiley & Sons, 2006.

PARK, J. *et al.* Performance of solid alkaline fuel cells employing anion-exchange membranes. **Journal of Power Sources**, v. 178, p.620-626, 2008.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W., MALONE, J. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 6. ed. McGraw-Hill, 1984.

PORTAL São Francisco. Disponível em <www.portalsaofrancisco.com.br>. Acesso em 29/11/2007.

TEIXEIRA, G. **O que significa metodologia?** In: Ser Professor Universitário, 2005. Disponível em <www.serprofessoruniversitario.pro.br>. Acesso em 03/02/2009.

SANCHES, L. S. **Estudo da eletrodeposição de ligas Fe-Mo e Ni-Mo e sua aplicação na reação de desprendimento de hidrogênio**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

SOMMER, E. M. *et al.* **Análise do Perfil de Umidade na Membrana de uma PEMFC**. Projeto desenvolvido na disciplina Simulação e Métodos Numéricos do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

VARGAS, J. V. C. *et al.* A numerical model to predict the thermal and psychometric response of electronic packages. **Journal Of Electronic Packaging**, Asme, v. 123, p. 200-210, 2001.

VARGAS, J.V.C.; BEJAN, A. Thermodynamic optimization of internal structure in a fuel cell. **International Journal of Energy Research**, John Wiley & Sons Ltd, v. 28, p. 319-339, 2004.

VARGAS, J. V. C. ; GARDOLINSKI, J. E. F. C.; ORDONEZ, J. C. HOVSAPIAN, R. **ALKALINE MEMBRANE FUEL CELL**. Patent, USPTO application number 61/067,404 – 2008.

VERMA, A.; BASU, S. Experimental evaluation and mathematical modeling of a direct alkaline fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 168, p. 200-210, 2007a.

VERMA, A.; BASU, S. Direct alkaline fuel cell for multiple liquid fuels: Anode electrode studies. **Journal of Power Sources**, v. 174, p. 180-185, 2007b.

VILAS, L. H. L. **Células de combustível. Sua importância em geração de energia e redução dos impactos ambientais**. Monografia (Especialização em Fontes Alternativas de Energia) - Departamento de Engenharia, Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2003.