

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**ELISE MEISTER SOMMER**

**MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL  
DE MEMBRANA ALCALINA**

**CURITIBA**

**2012**

**ELISE MEISTER SOMMER**

**MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL  
DE MEMBRANA ALCALINA**

Tese aprovada como requisito para obter o título de doutor em Engenharia Mecânica do curso de doutorado em Engenharia Mecânica da UFPR, na área de concentração Fenômenos de Transporte e Mecânica dos Sólidos.

Orientador: Prof. José Viriato Coelho Vargas  
Co-Orientador: Prof. Juan Carlos Ordonez

**CURITIBA**

**2012**

Sommer, Elise Meister

Modelagem, simulação e otimização de células de combustível de membrana alcalina / Elise Meister Sommer. – Curitiba, 2012.

110 f. : il.; tab.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Orientador: José Viriato Coelho Vargas

Coorientador: Juan Carlos Ordonez

1. Células à combustível - Modelos matemáticos. 2. Energia - Fontes alternativas. I. Vargas, José Viriato Coelho. II. Ordonez, Juan Carlos. III. Título.

CDD 621.312429

## TERMO DE APROVAÇÃO

ELISE MEISTER SOMMER

MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL DE  
MEMBRANA ALCALINA

Tese aprovada como requisito parcial à obtenção de grau de Doutor 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

Profa. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte  
UFRGS

Profa. Dra. Claudia Eliana Marino Zarbin  
UFPR

Prof. Dr. Haroldo de Araujo Ponte  
UFPR

Prof. Dr. Dante Homero Mosca  
UFPR

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

Curitiba, 30 de novembro de 2012.

*Aos meus pais por todo amor, por quem sou e por  
tudo que alcancei.*

## AGRADECIMENTOS

Ao professor José Viriato Coelho Vargas pela orientação desta Tese. Meus sinceros agradecimentos por todos os ensinamentos, desafios propostos, confiança e palavras de incentivo ao meu aprimoramento profissional.

À Universidade Federal do Paraná, que através do Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica – PG-Mec me proporcionou a oportunidade de elaboração desta Tese. Agradeço principalmente ao secretário do PG-Mec, Marcio Brandani Tenório por toda ajuda e cordialidade.

À *Florida State University* pela estrutura disponibilizada durante os sete meses de meu doutorado sanduíche e a CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento de Nível Superior pela bolsa de estudos durante esse período.

Ao meu co-orientador professor Juan Carlos Ordonez pelas contribuições científicas e acompanhamento do trabalho durante o doutorado sanduíche.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pela bolsa concedida durante o doutorado no país.

Ao técnico João Luiz Alves por sua colaboração ao LaCeIC.

Aos amigos e colegas de caminhada na Pós-Graduação, Roberta Paye Bara e Lauber de Souza Martins por todas as alegrias e conhecimento compartilhados.

Ao meu namorado Rafael de Oliveira Fernandes por toda compreensão, carinho e apoio que foram essenciais durante a realização deste trabalho.

Às minhas irmãs Silvana Meister Sommer e Simone Meister Sommer Biléssimo pelo exemplo e zelo. Ao meu cunhado Luciano Dagostin Biléssimo e minha sobrinha Letícia Sommer Biléssimo por completarem minha querida e amada família.

E especialmente aos meus pais, Willy Arno Sommer e Marisa Meister Sommer, por sempre acreditarem em mim e estarem ao meu lado, incentivando e comemorando minhas conquistas. Ao meu pai pela excelência com que traçou sua vida acadêmica e que tenho como exemplo. À minha mãe por me mostrar que é possível combinar competência e realização pessoal.

"Saber muito não lhe torna inteligente. A inteligência se traduz na forma que você recolhe, julga, maneja e, sobretudo, onde e como aplica esta informação."

(Carl Sagan)

## RESUMO

A tecnologia de célula de combustível se apresenta como uma opção promissora de produção de energia limpa, quando consideradas sua alta eficiência e mínimo impacto ambiental. Entretanto seu alto custo é um dos desafios que impedem sua extensiva utilização. Por isso neste trabalho busca-se a otimização do desempenho de um protótipo da célula de combustível de membrana alcalina (AMFC). Como ferramenta para prever o desempenho da AMFC, um modelo matemático para uma AMFC unitária é introduzido neste trabalho. É necessário que o modelo seja confiável e computacionalmente rápido para prever a resposta da AMFC unitária de acordo com as variações das propriedades físicas dos materiais, e parâmetros de operação e de projeto. Por isso, o modelo é baseado em princípios eletroquímicos, e conservação de massa, momento, energia e espécies. Além disso, considera a perda de carga dos canais de gases e os gradientes de temperatura e pressão em relação ao espaço na direção do fluxo. Como resultados da simulação, apresentam-se a distribuição de temperatura, curvas de polarização e de potência líquida que foram validadas experimentalmente por comparação direta com as medidas de potencial e corrente realizadas num protótipo da AMFC, para diferentes concentrações ( $y$ ) de solução de eletrólito (KOH), que mostraram boa concordância tanto quantitativa como qualitativa. Conclui-se a partir de resultados experimentais que o transiente de *start-up* é curto e que existem valores ótimos de  $y$  (~40%), que conduzem a potência máxima. Também foram formuladas correlações empíricas para a densidade de corrente de troca ( $i_0$ ) dos eletrodos em função da concentração de eletrólito. O modelo ajustado e validado foi utilizado como ferramenta para o projeto construtal (otimização termodinâmica) da AMFC, visando máxima potência líquida sob uma restrição de volume. O procedimento de otimização foi feito em dois níveis: a estrutura interna, em que é otimizada a configuração interna (espessuras das camadas difusivas e catalíticas dos dois eletrodos) e a estrutura externa, em que se busca a forma externa (razão de aspecto) ótima. O volume disponível é distribuído otimamente através do sistema tal que a potência líquida, i.e. elétrica menos a de bombeamento, é maximizada. Os resultados numéricos mostram que os ótimos encontrados são acentuados, observando-se uma variação de até 600% na potência líquida na faixa testada de razões de aspecto externas da AMFC, o que destaca a importância de encontrar os parâmetros ótimos da AMFC, seja qual for a complexidade do projeto real. Mostra-se também que a potência líquida maximizada três vezes aumenta monotonicamente com o volume total elevado à potência 0,7 (~3/4), similarmente à taxa metabólica e a massa de animais. Por último, mas não menos importante, pelo fato de combinar precisão com baixo tempo computacional, espera-se que o modelo possa ser usado como importante ferramenta para projeto, controle e otimização da AMFC para pilhas de células de combustível.

**Palavras-chave:** Célula de Combustível de Membrana Alcalina. Modelagem Matemática. Método de Elementos de Volume. Validação Experimental. Teoria Construtal. Otimização Termodinâmica.



## ABSTRACT

Fuel cell technology is a promising alternative for clean energy production, due its high efficiency and minimum environmental impact. However, cost is one of the reasons that prevent fuel cell extensive utilization. This work aims to optimize the performance of an alkaline membrane fuel cell (AMFC) prototype. As a tool to predict the AMFC performance, a mathematical model for a single AMFC is introduced in this study. The model needs to be reliable and computationally fast to predict the response of the single AMFC according to variations of physical properties of the materials, and operating and design parameters. For that, the model is based on electrochemical principles, and mass, momentum, energy and species conservation. It also takes into account pressure drop in the gas channels and the temperature and pressure gradients with respect to space in the flow direction. The simulation results comprise temperature distribution, net power and polarization curves, which were experimentally validated by direct comparison to voltage and current measurements performed in an AMFC prototype for different electrolyte (KOH) solution concentrations ( $\gamma$ ), showing good quantitative and qualitative agreement. It is concluded from experimental results that the startup transient is short and that there are optimal values of  $\gamma$  (~40 %) which lead to maximum power. Empirical correlations have also been formulated for the exchange current density ( $i_0$ ) in the electrodes with respect to the electrolyte concentration. The adjusted and validated model was then used as a tool for AMFC constructal design (thermodynamic optimization), seeking a maximum net power under a volume constraint. The optimization procedure was performed in two levels: internal structure, where the internal configuration is optimized (thicknesses of the diffusive and catalytic layer of both electrodes) and external structure, in which the optimal external shape (aspect ratio) is sought. The available volume is distributed optimally throughout the system so that net power, i.e., electrical minus pumping power, is maximized. The numerical results show that the optima found are sharp, observing a variation up to 600% in net power within the tested range of AMFC external aspect ratios, what emphasizes the importance of finding the optimal AMFC parameters, no matter how complex the actual design might be. It is also known that the three times maximized net power increases monotonically with total volume raised to the power 0.7 (~3/4), similarly to metabolic rate and mass in animal design. Last, but not least, due to the fact that precision and low computational time are combined, it is expected that the model could be used as an important tool for AMFC design, control and optimization at the fuel cell stack level.

**Keywords:** Alkaline Membrane Fuel Cell. Mathematical Modeling. Volume Element Method. Experimental Validation. Constructal Theory. Thermodynamic Optimization.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fotos da AMFC (Alkaline Membrane Fuel Cell) no LaCelC (Laboratório de Células de Combustível) da UFPR. (a) bancada experimental e (b) o protótipo.....	20
Figura 2 – Desenho esquemático do funcionamento de uma célula de combustível alcalina..	24
Figura 3 – Vista explodida da AMFC unitária mostrando seus componentes.....	27
Figura 4 – Curva de polarização teórica de uma célula de combustível.....	30
Figura 5 – Fluxograma de um processo típico de projeto de células de combustível.....	33
Figura 6 – Desenho esquemático dos volumes de controle da modelagem.....	48
Figura 7 – Desenho ilustrativo das placas de canais de gases (CVs 1 e 7) .....	50
Figura 8 – Curvas experimentais de potencial e potência para o protótipo da AMFC para cinco diferentes concentrações mássicas de eletrólito: (a) $y=10\%$ , (b) $y=20\%$ , (c) $y=30\%$ , (d) $y=40\%$ e (e) $y=50\%$ .....	70
Figura 9 – Curvas de polarização e de potência obtidas experimentalmente para diferentes frações mássicas de eletrólito ( $y$ ) a $t= 0$ min. ....	72
Figura 10 – Resultados experimentais de (a) Potencial e (b) Potência em função da concentração mássica de KOH em 3 níveis de corrente ( $\tilde{I} = 0,56; 1,05$ e $2,52$ )....	73
Figura 11 – Ajuste experimental do modelo usando $y=$ (a) $10\%$ , (b) $40\%$ e (c) $50\%$ .....	80
Figura 12 – Validação Experimental do modelo usando $y=$ (a) $20\%$ e (b) $30\%$ .....	82
Figura 13 – Curvas de Polarização e Potência para o protótipo da AMFC obtidas numericamente com o modelo validado experimentalmente para $y=40\%$ .....	84
Figura 14 – Perfis de temperatura para o protótipo da AMFC obtidos numericamente com o modelo validado experimentalmente para $y=40\%$ .....	85
Figura 15 – Perdas de carga adimensionais nos canais de gases em função da corrente para o protótipo da AMFC obtidos numericamente com o modelo validado experimentalmente para $y=40\%$ .....	85
Figura 16 – Resposta térmica dinâmica do protótipo da AMFC de acordo com mudanças na exigência da carga obtida numericamente com o modelo validado experimentalmente para $y=40\%$ .....	86
Figura 17 – Gráfico da potência máxima produzida para diferentes valores de porosidade do suporte sólido do eletrólito.....	87

Figura 18 – Curva demonstrativa da influência da porosidade das camadas catalíticas dos eletrodos na potência máxima produzida. ....	88
Figura 19 – Influência da variação da temperatura de alimentação dos gases combustível e oxidante na potência máxima produzida e no perfil de temperatura. ....	89
Figura 20 – Otimização da estrutura interna.....	93
Figura 21 – Resultados da otimização interna considerando a variação dos ótimos para a razão de aspecto externa.....	94
Figura 22 – Otimização externa para diferentes concentrações.....	96
Figura 23 – Potência maximizada duas vezes em relação às espessuras internas e razões de aspecto para diferentes concentrações de eletrólito.....	97
Figura 24 – Otimização externa para diferentes restrições de volume.....	98
Figura 25– Resultados da otimização externa para razão de aspecto e potência líquida maximizada três vezes em função do volume total da célula de combustível.....	99

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores experimentais para circuito aberto e curto circuito a $t = 0$ min.....	72
Tabela 2 – Parâmetros Estruturais.....	74
Tabela 3 – Parâmetros Operacionais.....	75
Tabela 4 – Parâmetros Mássicos.....	75
Tabela 5 – Parâmetros Eletroquímicos.....	75
Tabela 6 – Parâmetros Térmicos.....	76
Tabela 7 – Parâmetros dos Materiais.....	77
Tabela 8 – Parâmetros dependentes da concentração da solução.....	77
Tabela 9 – Geometria do protótipo da AMFC.....	78
Tabela 10 – Parâmetros e variáveis utilizados no processo de otimização.....	90
Tabela 11 – Prós e contras dos sobrepotenciais (adimensionais) na otimização interna.....	92
Tabela 12 – Prós e contras da potência produzida e da potência de bombeamento na otimização externa.....	95

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFC	Célula de combustível alcalina
AMFC	Célula de combustível com membrana alcalina
CFD	Fluidodinâmica computacional
CV	volume de controle
FC	Célula de combustível
IPPE	problema inverso de estimação de parâmetros
KOH	Hidróxido de potássio
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonato de potássio
LaCelC	Laboratório de Células de Combustível da Universidade Federal do Paraná
MEA	Conjunto membrana-eletrodo
OH <sup>-</sup>	Íons hidroxila
PEMFC	Célula de combustível de eletrólito polimérico
ROH	Reação de Oxidação do Hidrogênio
RRO	Reação de Redução do Oxigênio
SOFC	Célula de combustível de óxido sólido
UFPR	Universidade Federal do Paraná

## LISTA DE SÍMBOLOS

A	área (m <sup>2</sup> )
A <sub>L</sub>	área lateral total (m <sup>2</sup> )
A <sub>c</sub>	área total de secção reta dos canais de gases (m <sup>2</sup> )
A <sub>s</sub>	área de secção reta (m <sup>2</sup> )
A <sub>w</sub>	área de troca térmica pelas paredes (m <sup>2</sup> )
B	constante adimensional
C <sub>i</sub>	concentração dos estados oxidado e reduzido, i=O,R (mol m <sup>-3</sup> )
c	calor específico (J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )

$c_p$	calor específico a pressão constante ( $\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ )
$c_v$	calor específico a volume constante ( $\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ )
$D$	coeficiente de difusão de Knudsen ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )
$D_h$	diâmetro hidráulico do canal de gases (m)
$f$	fator de fricção
$F$	constante de Faraday ( $96.500 \text{ C eq}^{-1}$ )
$h$	coeficiente de transferência de calor por convecção ( $\text{W m}^{-2}\text{K}^{-1}$ )
$H_i(T_i)$	entalpia molar de formação de reagentes e produtos a temperatura $T_i$ do componente $i$ ( $\text{kJ kmol}^{-1}$ )
$\tilde{H}_i(\theta_i)$	entalpia molar adimensional de formação de reagentes e produtos a temperatura $\theta_i$ do componente $i$ ( $\text{kJ kmol}^{-1}$ )
$i_{0,a}; i_{0,c}$	densidades de corrente de troca ( $\text{A m}^{-2}$ )
$i_{\text{Lim},a}; i_{\text{Lim},c}$	densidades de corrente limite ( $\text{A m}^{-2}$ )
$I$	corrente (A)
$j$	fluxo mássico ( $\text{kg m}^2 \text{s}^{-1}$ )
$k$	condutividade térmica ( $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ )
$k^\circ$	constante de estado padrão ( $\text{m s}^{-1}$ )
$K$	permeabilidade ( $\text{m}^2$ )
$L$	comprimento do volume de controle (m)
$L_c; L_t$	dimensões internas dos canais de gases (m)
$L_x; L_y; L_z$	comprimento, espessura e altura da célula de combustível, respectivamente (m)
$L_T$	comprimento da célula de combustível (m)
$m$	massa (kg)
$\dot{m}$	vazão mássica ( $\text{kg s}^{-1}$ )
$M$	massa molar ( $\text{kg kmol}^{-1}$ )
$n$	elétron equivalente por mol de reagente ( $\text{eq mol}^{-1}$ )
$\dot{n}$	vazão molar ( $\text{mol s}^{-1}$ )
$N$	coeficiente global adimensional de troca de calor pela parede
$n_c$	número de dutos paralelos nos canais de gases
$p$	pressão ( $\text{N m}^{-2}$ )
$P$	pressão adimensional

$P_a$	limite de precisão de uma quantidade a
$p_s$	perímetro da secção reta (m)
$Pr$	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 ( $\text{kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ )
$\bar{R}$	constante universal dos gases ( $8,314 \text{ kJ kmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ )
$Re_{D_h}$	número de Reynolds baseado em $D_h$ , $uD_h\rho/\mu$
$t$	tempo (s)
$T$	temperatura (K)
$u$	velocidade média ( $\text{m s}^{-1}$ )
$U$	coeficiente global de transferência de calor pela parede ( $\text{W m}^{-2}\text{K}^{-1}$ )
$U_a$	incerteza de uma quantidade a
$V$	potencial elétrico (V)
$V_T$	volume total ( $\text{m}^3$ )
$y$	fração mássica da solução eletrolítica
$W$	trabalho elétrico (J)
$\dot{W}$	potência elétrica (W)
$\tilde{W}$	potência elétrica adimensional da célula de combustível
$\tilde{W}_{\text{net}}$	potência líquida adimensional da célula de combustível
$\tilde{W}_p$	potência líquida necessária para bombeamento
$[\cdot]$	concentração molar de uma substância ( $\text{mol l}^{-1}$ )
*	parâmetro dependente da concentração do eletrólito

## SÍMBOLOS GREGOS

$\alpha$	coeficiente de troca de carga do anodo e catodo
$\beta$	resistência elétrica ( $\Omega$ )
$\gamma$	razão entre os calores específicos
$\delta$	razão de aspecto entre os canais de gases
$\Delta G$	variação da energia livre de Gibbs molar ( $\text{kJ kmol}^{-1}\text{H}_2$ )
$\Delta H$	variação de entalpia molar ( $\text{kJ kmol}^{-1}\text{H}_2$ )
$\Delta P$	perda de carga adimensional nos canais de gases
$\Delta S$	variação de entropia molar ( $\text{kJ kmol}^{-1}$ )
$\Delta T$	variação de temperatura (K)
$\zeta$	razão estequiométrica
$\eta_a, \eta_c$	sobrepotencial por ativação do anodo e catodo (V)
$\eta_{d,a}, \eta_{d,c}$	sobrepotencial por difusão mássica do anodo e catodo (V)
$\eta_{ohm}$	perda ohmica total adimensional na célula de combustível (V)
$\theta$	temperatura adimensional
$\mu$	viscosidade ( $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
$\nu_i$	coeficiente de reação
$\xi$	comprimento adimensional
$\rho$	densidade ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$\tau$	tempo adimensional
$\sigma$	condutividade elétrica ( $\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ )
$\phi$	porosidade
$\psi$	fluxo mássico adimensional



## SUBSCRITOS

a	anodo
(aq)	solução aquosa
c	catodo ou canal
cel	parte sólida do eletrólito
dif	difusão
e	reversível
f	combustível
(g)	fase gasosa
H <sub>2</sub>	hidrogênio
H <sub>2</sub> 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)	fase líquida
m	máximo em relação à estrutura interna da célula de combustível
m,m	máximo em relação às estrutura interna e externa da célula de combustível
m,m,m	máximo em relação às estrutura interna e externa da célula de combustível e concentração de eletrólito
max	máximo
memb	membrana do eletrólito (partes líquida e sólida)
net	líquida
opt	ótima
out	saída do volume de controle
ox	oxidante
OH <sup>-</sup>	íon hidroxila
O <sub>2</sub>	oxigênio
ref	nível de referência
s,a	parte sólida do anodo
s,c	parte sólida do catodo

(s)	fase sólida
sol	solução eletrolítica
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
$\infty$	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

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>19</b>
1.1 DEFINIÇÃO DO PROBLEMA.....	19
1.2 RELEVÂNCIA DO PROBLEMA.....	20
1.3 ESTRUTURA DA TESE.....	21
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>23</b>
2.1 CONCEITO DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL.....	23
2.2 A CÉLULA DE COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA ALCALINA.....	24
2.3 COMPONENTES DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL.....	26
2.3.1 Canais de Difusão de Gases (Placas Interconectoras ou Bipolares).....	27
2.3.2 Eletrodos.....	27
2.3.2.1 Suporte do eletrodo.....	28
2.3.2.2 Camada Difusora de Gases (GDL) .....	28
2.3.2.3 Camada Catalítica ou Reativa (GDE).....	28
2.3.3 Eletrólito.....	29
2.4 DESEMPENHO DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL.....	29
2.4.1 Potencial Reversível.....	30
2.4.2 Polarização por Ativação.....	31
2.4.3 Polarização Ôhmica.....	32
2.4.4 Polarização por Concentração.....	32
2.5 PROJETO DE UM SISTEMA DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL.....	33
2.6 ESTADO DA ARTE.....	35
2.6.1 Células de Combustível Alcalinas com Eletrólito Sólido.....	35
2.6.2 Modelagem Matemática e Simulação de Células de Combustível.....	36
2.6.3 Otimização de Células de Combustível.....	38
2.6.3.1 Otimização de Células de Combustível Alcalinas.....	40
2.6.3.2 Projeto Construtal de Células de Combustível.....	41
2.7 DESAFIOS.....	42
2.8 OBJETIVOS.....	43
2.8.1 Objetivo Geral.....	43
2.8.2 Objetivos Específicos.....	43
<b>3 METODOLOGIA.....</b>	<b>45</b>

3.1	MODELAGEM MATEMÁTICA DA AMFC.....	46
3.1.1	Geometria da Célula de Combustível.....	49
3.1.2	Variáveis Adimensionais.....	51
3.1.3	Balanco de massa.....	51
3.1.4	Balanco de Energia.....	52
3.1.4.1	Canais de Entrada de Combustível e Oxidante (CV1 e CV7) .....	52
3.1.4.2	Camadas de Difusão Anódica e Catódica (CV2 e CV6) .....	54
3.1.4.3	Camadas Reacionais do Anodo e do Catodo (CV3 e CV5) .....	57
3.1.4.4	Eletrólito (CV4) .....	60
3.1.5	Modelo Eletroquímico.....	61
3.1.6	Potência disponível da Célula de Combustível.....	64
3.2	MÉTODO NUMÉRICO.....	64
3.3	OTIMIZAÇÃO TERMODINÂMICA DA AMFC.....	65
3.3.1	Otimização Termodinâmica e Teoria Construtal.....	65
<b>4</b>	<b>AJUSTE DE PARÂMETROS E VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL DO MODELO</b>	
	<b>MATEMÁTICO.....</b>	<b>67</b>
4.1	UNIDADE EXPERIMENTAL.....	67
4.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	68
4.3	O EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE KOH NO DESEMPENHO DA AMFC.....	69
4.4	AJUSTE DO MODELO.....	74
4.5	VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL DO MODELO MATEMÁTICO.....	81
<b>5</b>	<b>SIMULAÇÃO E ANÁLISE DE INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS.....</b>	<b>83</b>
5.1	RESULTADOS DA SIMULAÇÃO.....	83
5.2	ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS.....	87
<b>6</b>	<b>OTIMIZAÇÃO TERMODINÂMICA.....</b>	<b>90</b>
6.1	OTIMIZAÇÃO INTERNA.....	91
6.2	OTIMIZAÇÃO EXTERNA.....	94
6.3	RELAXAMENTO DA RESTRIÇÃO DE VOLUME.....	97
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>100</b>
7.1	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	100
7.2	CONCLUSÕES.....	102
7.3	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	103
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>105</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Este capítulo discorre sobre o tema a ser desenvolvido nesta tese. Primeiramente define-se o problema a ser abordado e sua relevância. A seguir é apresentada a estrutura da tese, com sua divisão em capítulos.

## 1.1 DEFINIÇÃO DO PROBLEMA

Em face à crise energética atual, causada pelo esgotamento das fontes de petróleo e aumento da demanda energética, as células de combustível surgem como uma alternativa eficiente e limpa de geração de energia.

As células de combustível (FC) produzem energia e água, através da reação eletroquímica entre um combustível e um oxidante. Hidrogênio e oxigênio são os gases frequentemente utilizados.

Essa tecnologia ainda não é extensivamente utilizada, apesar de bem desenvolvida e com diferentes tipos de aplicações, por exemplo, em veículos elétricos e naves espaciais. A necessidade de uma redução generalizada nos custos é o principal desafio à sua ampla utilização. Outro importante desafio é a questão da produção, armazenamento e distribuição de hidrogênio (VARGAS; BEJAN, 2004; MENCH; WANG; THYNELL, 2001).

Há duas alternativas que podem viabilizar essa redução de custos: projeto construtal (otimização termodinâmica) da geometria da célula de combustível para máximo desempenho e desenvolvimento de componentes alternativos de menor custo.

Na primeira alternativa, verifica-se que a otimização da arquitetura de sistemas de fluxos tem larga ocorrência em engenharia e na natureza. Esse fato inspirou a recente formulação da assim chamada teoria construtal, que é o pensamento que a geometria nos sistemas onde há escoamento é determinada por um princípio. E segundo a lei construtal, para um sistema finito onde existe escoamento sobreviver, ele deve evoluir no tempo a fim de facilitar as correntes que fluem nele (BEJAN; ZANE, 2012).

A possibilidade de serem utilizados componentes de menor custo e alternativos às membranas poliméricas é abordada na segunda alternativa. Com esse intuito, o tipo de célula de combustível escolhido para ser estudado neste trabalho é a célula de combustível alcalina.

Esse tipo de FC apresenta como vantagens alta durabilidade e a possibilidade de futuramente se utilizar catalisadores não-nobres, em substituição à platina, tendo em vista que a cinética da redução do oxigênio é superior em meios alcalinos.

## 1.2 RELEVÂNCIA DO PROBLEMA

O grupo de pesquisa do Laboratório de Célula de Combustível da Universidade Federal do Paraná (LaCelC) pretende desenvolver uma célula de combustível com tecnologia totalmente nacional e, pelos motivos anteriormente explicados, optou por trabalhar com células de combustível alcalinas, que permitirão a futura utilização de metais não nobres em seus eletrodos.

Encontra-se no LaCelC, um protótipo da AMFC (célula de combustível de membrana alcalina) em que o eletrólito é constituído da solução de hidróxido de potássio suportada em um meio sólido, poroso e inerte. Esse conjunto (suporte de papel e solução de KOH) é chamado de membrana e apresenta um baixo custo e fácil fabricação. O protótipo desenvolvido pode ser visto na Figura 1 e encontra-se em processo de patente (VARGAS *et al.*, 2010).

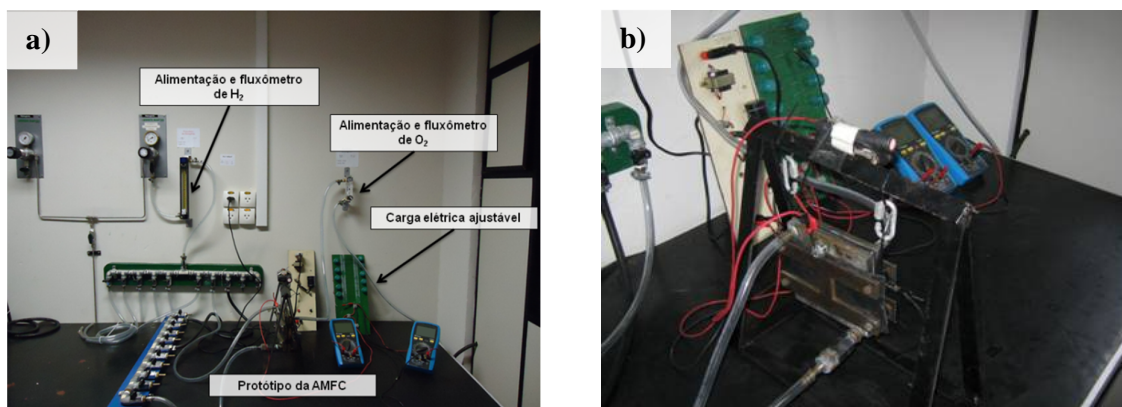


Figura 1 – Fotos da AMFC (*Alkaline Membrane Fuel Cell*) no LaCelC (Laboratório de Células de Combustível) da UFPR. (a) bancada experimental e (b) o protótipo.

O funcionamento do protótipo pode ser aperfeiçoado com o uso de ferramentas computacionais: (a) a modelagem matemática e simulação da AMFC para prever a influência de variáveis importantes, como concentração de eletrólito, temperatura de operação e vazão

dos gases, em seu desempenho e; (b) um estudo de otimização termodinâmica buscando otimizar a arquitetura do protótipo para uma potência líquida produzida máxima.

### 1.3 ESTRUTURA DA TESE

Esta tese está estruturada da seguinte maneira:

O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre os temas abordados neste trabalho: a tecnologia de células de combustível, a célula de combustível de membrana alcalina e caracterização de células de combustível. Este capítulo também caracteriza o estado da arte, com trabalhos atuais realizados em áreas relacionadas a esta tese, mostrando a metodologia utilizada, resultados e conclusões obtidas em cada um deles. Em seguida são listados os desafios existentes e dentre esses, os escolhidos como objetivo desta tese.

O Capítulo 3 descreve a metodologia adotada neste trabalho, introduz o modelo matemático, as hipóteses e equações utilizadas além das melhorias feitas em modelos apresentados anteriormente, ao se considerar a perda de carga nos canais de gases e a geração de calor por irreversibilidades (sobrepotencial de ativação e concentração). Discorre-se sobre o método numérico utilizado e o procedimento de otimização termodinâmica também é apresentado.

O Capítulo 4 versa sobre os resultados experimentais, tanto sobre a influência da concentração do eletrólito no desempenho do protótipo da AMFC, quanto sobre os procedimentos e resultados do ajuste do modelo matemático. Também é apresentada uma correlação empírica relacionando a densidade de corrente de troca nos eletrodos com a concentração do eletrólito.

No Capítulo 5 são mostrados e discutidos os resultados numéricos obtidos nas simulações, que incluem as curvas de polarização e potência da AMFC, distribuição espacial de temperatura, perda de carga nos canais de gases e a resposta térmica dinâmica da AMFC às variações na corrente exigida. Adicionalmente, a análise da influência de parâmetros estruturais e de operação no desempenho da AMFC é apresentada.

No Capítulo 6 é feito o projeto construtal (otimização termodinâmica) da AMFC visando obter máxima potência líquida, sob restrição de volume. O primeiro passo é a otimização da configuração interna e em seguida, a busca do ótimo para as razões de aspecto.

São avaliados os ótimos para diferentes concentrações de eletrólito e após esses ótimos encontrados, a condição de restrição de volume é relaxada.

Por fim, no Capítulo 7, são sumarizadas as conclusões obtidas com o desenvolvimento deste trabalho, suas contribuições para o desenvolvimento da tecnologia de células de combustível e as sugestões para trabalhos futuros.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é realizada uma revisão bibliográfica com a finalidade de obter a fundamentação teórica necessária para compreensão do sistema a ser estudado. A seguir, a partir da apresentação do estado da arte, são listados os principais desafios existentes na área de estudo e dentre eles, os que serão abordados no desenvolvimento desta pesquisa.

### 2.1 CONCEITO DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL

A tecnologia de células de combustível surgiu em 1839, quando o físico inglês William Grove realizou um experimento inverso ao da eletrólise. O seu desenvolvimento foi impulsionado nos últimos 40 anos pelo crescimento da demanda energética e escassez de combustíveis fósseis. Além desses fatores, o avanço das pesquisas em ciência dos materiais e eletrocatalise também permitiu que esta tecnologia se tornasse uma das grandes promessas de fontes de energia em um futuro próximo.

As células de combustível (FC) transformam a energia química dos combustíveis em energia elétrica, liberando como resíduos calor e água. Essa tecnologia se apresenta como uma alternativa energética por possuir importantes vantagens, como: alta eficiência de conversão energética, geração distribuída de energia, emissão de particulados e poluentes aproximadamente nulas, ser silenciosa e sem partes móveis.

O funcionamento geral de uma célula de combustível pode ser explicado da seguinte forma: o combustível, normalmente hidrogênio (que apresenta maior densidade energética) é alimentado no anodo e passa por canais de distribuição de gases, até chegar a um eletrodo, que é constituído de duas camadas: uma de difusão e outra catalítica (onde ocorre a reação de oxidação do hidrogênio e liberação de elétrons). Separando o anodo e o catodo está o eletrólito, que permite a passagem de íons. No lado catódico, ocorre a alimentação do oxidante (oxigênio ou ar) que passa por um caminho semelhante e recebe os elétrons (que circularam por um circuito externo) sofrendo assim uma redução e completando a reação eletroquímica.

A Figura 2 apresenta o esquema de funcionamento de uma célula de combustível, do tipo alcalina, onde podem ser observados os componentes da mesma.

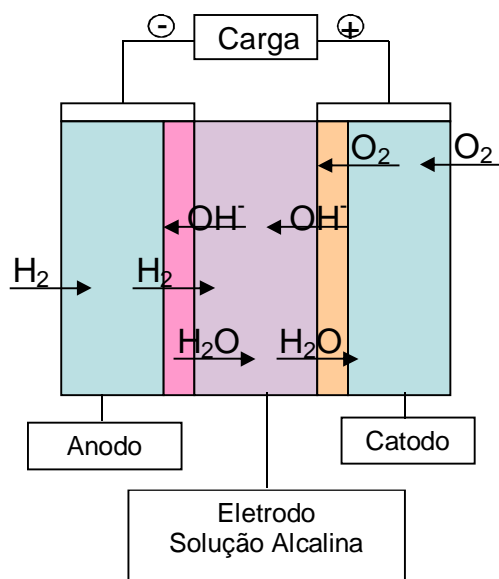


Figura 2 – Desenho esquemático do funcionamento de uma célula de combustível alcalina.  
Fonte: Sommer (2009, p.39).

Os diversos tipos de células de combustível se diferenciam pelo eletrólito e combustível utilizado. O que conseqüentemente resulta em temperaturas de operação também diferentes (ANG *et al.*, 2011). Como o assunto de estudo deste trabalho são as células de combustível de membrana alcalinas (AMFC), as explicações contidas neste trabalho descrevem o sistema e funcionamento deste tipo de célula de combustível.

## 2.2 A CÉLULA DE COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA ALCALINA

As células de combustíveis alcalinas (AFC) são células de combustível de baixa temperatura e foram umas das primeiras a serem utilizadas, principalmente em missões espaciais da NASA. Atualmente, perderam destaque para as células de combustível de membrana trocadora de prótons, que por terem eletrólito sólido tornam-se mais práticas para uso em veículos (MENCH; WANG; THYNELL, 2001; LIN; KIRK; THORPE, 2006).

Entretanto as AFCs possuem vantagens que tornam seu desenvolvimento promissor. Além de apresentarem densidades de corrente maiores, seu eletrólito é constituído de uma solução de hidróxido de potássio (de custo relativamente baixo), que é menos agressivo e corrosivo aos metais e materiais de carbono. E, principalmente, a reação de redução de oxigênio é favorecida em meio básico, o que permite que se utilizem catalisadores menos

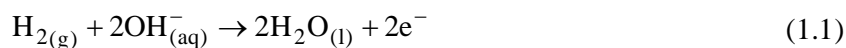
nobres do que a platina, necessária nas PEMFCs (BURCHARDT *et al.*, 2002; TEWARI *et al.*, 2006).

A necessidade da utilização de oxigênio puro, ou ar purificado como oxidante é um dos desafios ao desenvolvimento dessa tecnologia (KIRUBAKARAN; JAIN; NEMA, 2009). Os cátions do potássio reagem com o CO<sub>2</sub> do ar formando K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> que ao precipitar aumenta a viscosidade do eletrólito, diminuindo assim a concentração de KOH (e consequentemente a condutividade iônica), podendo inclusive bloquear os poros dos eletrodos.

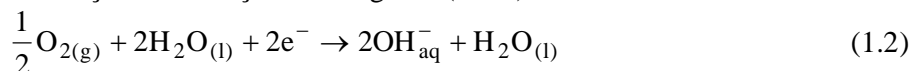
Devido ao efeito de envenenamento por CO<sub>2</sub>, as células de combustível alcalinas normalmente operam com oxigênio puro, ou então com ar purificado, o que implica na necessidade de mecanismos anexos para extrair o máximo possível de dióxido de carbono. Até o presente, o desenvolvimento desta tecnologia ainda não atraiu grande interesse industrial, pois os sistemas para geração e armazenamento de oxigênio puro aumentam os custos das AFCs. Embora os efeitos prejudiciais do envenenamento por dióxido de carbono possam ser parcialmente reduzidos por diversas estratégias (MENCH; WANG; THYNELL, 2001), uma solução permanente aumentaria a possibilidade de comercialização da AFC.

As semirreações, para a célula de combustível alcalina são:

Reação de Oxidação do Hidrogênio (ROH)



Reação de Redução do Oxigênio (RRO)



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

Equação Eletrólito



Existem dois tipos de AFCs, classificadas quanto ao tipo de eletrólito que possuem: de eletrólito estático ou eletrólito circulante. As de eletrólito estático ou imobilizado foram utilizadas nas naves espaciais do projeto Apollo e em ônibus espaciais e originalmente utilizavam um separador de amianto saturado de hidróxido de potássio. Mais recentemente, estão sendo usadas membranas aniônicas sólidas, formadas por polímeros que permitem a passagem dos íons hidroxila através de suas cadeias. Também chamadas de membranas alcalinas de troca iônica, a utilização dessas membranas visa eliminar o problema de dióxido

do carbono (AGEL; BOUET; FAUVARQUE, 2001), tais como as membranas alcalinas de troca iônica baseadas em amônia (VARCOE, 2007). Na AFC com eletrólito circulante, uma matriz suficientemente aberta é usada para permitir a circulação de eletrólito líquido, com o objetivo de reduzir os efeitos de envenenamento (CIFRAIN, KORDESCH, 2004) e conforme ocorre o envelhecimento do eletrólito, este é repostado por um novo.

Entretanto, há restrições quando ao uso de amianto ou de membranas a base de amônia nas AFCs de eletrólito estático. A amônia é potencialmente perigosa, apresentando toxicidade aguda (APPLELMAN; TEN BARGE; REUZEL, 1982) e sendo classificada como perigo imediato à vida ou à saúde (AMERICAN INDUSTRIAL HYGIENE ASSOCIATION, 1971). O amianto é um conhecido agente cancerígeno (TOYOKUN; NAGOYA, 2009).

Por isso, recentemente, uma célula de combustível de membrana alcalina com suporte derivado de celulose foi proposta (VARGAS *et al.*, 2010) e é utilizada neste trabalho. Uma visão geral da bancada experimental e do protótipo da AMFC é apresentada na Figura 1 (p. 20).

### 2.3 COMPONENTES DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL

Os componentes de uma célula de combustível são basicamente: canais de distribuição de gases (para o combustível e o oxidante), eletrodos (compostos por uma camada de difusão de gases e uma camada catalítica), eletrólito ou membrana. Podem ser utilizados alguns acessórios periféricos, como um circuito externo, sensores de controle e monitoramento, purificador e/ou umidificador de ar (quando é utilizado como oxidante) e reformador para extrair hidrogênio de um combustível (SOMMER, 2009, p.30; ANG *et al.*, 2011).

As partes internas da AMFC são ilustradas na Figura 3, através de sua vista explodida, facilitando assim a visualização de seus componentes.

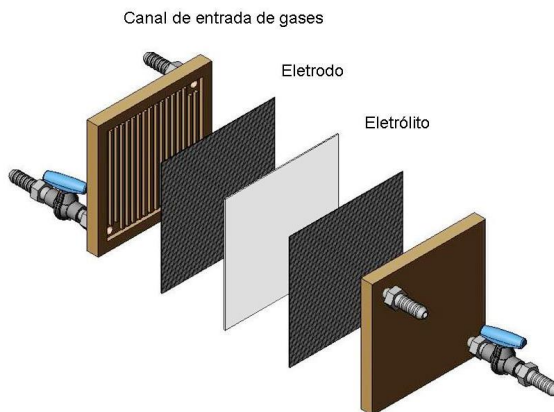


Figura 3 – Vista explodida da AMFC unitária mostrando seus componentes.  
Fonte: SOMMER (2009, p. 66).

### 2.3.1 Canais de Difusão de Gases (Placas Interconectoras ou Bipolares)

São placas localizadas nos dois lados da célula de combustível, com canais de gases que podem ter diferentes configurações (paralelas, serpentina e interdigitados, entre outros) a fim de maximizar o contato do gás com o eletrodo. Funcionam como coletores da corrente elétrica liberada durante as reações eletroquímicas. Por esses motivos devem ser construídas de materiais leves, bons condutores de eletricidade, impermeáveis aos gases e resistentes.

### 2.3.2 Eletrodos

O desempenho de uma célula de combustível depende principalmente do desempenho de seus eletrodos (SRINIVASAN; GILEADI, 1968). A importância dos eletrodos está em sua função, que consiste em facilitar a difusão dos gases reagentes às partículas catalisadoras, permitir um equilíbrio entre os gases reagentes e o eletrólito, e, com sua região catalítica de grande área superficial favorecer a ocorrência da reação eletroquímica em taxas aceitáveis.

Segundo Srinivasan e Gileadi (1968, p. 337-338) os seguintes parâmetros determinam o bom funcionamento de um eletrodo poroso e, por conseguinte de uma célula de combustível: densidade de corrente de troca ( $i_0$ ), coeficiente de difusão de reagente no eletrodo, solubilidade do reagente no eletrólito, condutividade iônica do eletrólito, raio e comprimento dos poros do eletrodo, espessura dos filmes e número de poros por centímetro. Além desses, são propriedades necessárias: boa condutividade elétrica, resistência à corrosão, resistência mecânica (permitindo assim a fabricação de eletrodos finos) e custo de materiais.

Em relação à densidade de corrente de troca ( $i_0$ ), quanto maior o efeito eletrocatalítico de um substrato eletródico, maior será seu valor (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005, p. 130).

A fim de melhor executar as funções descritas anteriormente, os eletrodos são usualmente construídos em três camadas: suporte, camada difusora de gases (GDL) e camada catalítica (GDE).

#### 2.3.2.1 Suporte do eletrodo

Essa camada fica próxima à entrada dos gases e serve de suporte para as outras duas. É necessário que o suporte tenha alta condutividade elétrica, permeabilidade aos gases, resistência mecânica e à corrosão. Por isso, os materiais mais utilizados são tecidos ou papéis de carbono e telas metálicas.

#### 2.3.2.2 Camada Difusora de Gases (GDL)

Os gases difundem até a camada reacional através de poros existentes na GDL. Os produtos também são removidos por essa camada. Com o intuito de evitar que o eletrólito penetre na GDL, a mesma possui uma alta hidrofobicidade, conferida pelo alto teor (25-50%) de politetrafluoretileno (PTFE) em sua constituição (SRINIVASAN, 2006). Além do PTFE, pó de carbono, particularmente o negro de fumo purificado e grafitizado também é utilizado na GDL.

Em alguns casos, a GDL serve também como suporte do eletrodo.

#### 2.3.2.3 Camada Catalítica ou Reativa (GDE)

Nesta camada se forma uma zona reacional trifásica, onde se encontram o gás reagente, o eletrólito e o catalisador suportado em carbono. É desejável que a GDE também apresente hidrofobicidade, porém menor que a da GDL, a fim de preservar um equilíbrio entre o gás reagente e o eletrólito, mantendo o eletrólito ao redor das partículas de carbono (estabilizando assim seu menisco) e permitindo que os gases acessem os sítios reativos.

### 2.3.3 Eletrólito

É no eletrólito que ocorre a passagem de íons para completar a reação eletroquímica. Esse componente serve também como barreira aos gases, evitando que haja combustão direta. No caso das células de combustível alcalinas, o eletrólito comumente é uma solução de hidróxido de potássio (KOH), sendo que a hidrazina foi muito usada no programa espacial americano (BOCKRIS; DRAZIC, 1972).

É importante que haja uma alta condutividade iônica no eletrólito, para que perdas ôhmicas sejam evitadas. A condutividade iônica é fortemente influenciada pela temperatura e sua magnitude varia de um material para outro. Sendo assim, é o tipo de eletrólito (solução iônica, membrana polimérica, cerâmica, entre outros.) que determina a temperatura de operação de uma FC.

## 2.4 DESEMPENHO DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL

As curvas de polarização são gráficos de corrente e potencial e servem como medidas de desempenho de uma FC. Normalmente esses gráficos têm como ordenada a densidade de corrente (corrente normalizada pela área da FC), a fim de facilitar a comparação dos resultados de diversas FCs.

Idealmente, o potencial fornecido por uma FC deveria ser o previsto pela termodinâmica (potencial reversível), mas em sistemas reais o potencial de circuito aberto é menor que o reversível e conforme a densidade de corrente aumenta, o potencial diminui, devido às perdas irreversíveis. As maiores fontes são as perdas por ativação, ôhmicas e por concentração. Esse comportamento é demonstrado na Figura 4.

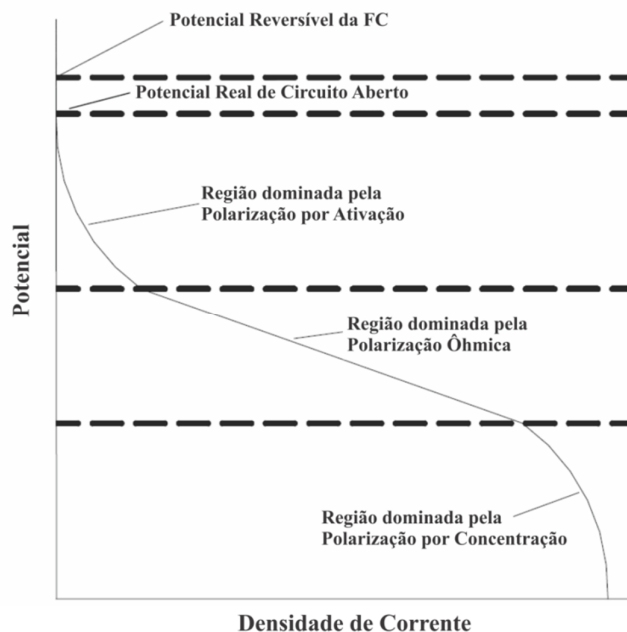


Figura 4 – Curva de polarização teórica de uma célula de combustível.  
 Fonte: Sommer (2009, p. 34) adaptada de MENCH; WANG; THYNELL (2001, p. 154).

Como pode ser observado na Figura 4, as três causas de perda de potencial influenciam a forma da curva de polarização. A baixas densidades de corrente, predomina a polarização por ativação e conforme a densidade de corrente aumenta, é atingida uma região quase linear, que representa as perdas ôhmicas internas. Já a altas densidades de corrente, são as perdas pela etapa limitante de transporte de massa dos gases reagente que causam mais significativamente queda do potencial real.

#### 2.4.1 Potencial Reversível

Uma carga móvel  $k$ , medida em coulombs, pode realizar o seguinte trabalho elétrico ( $W_{\text{elec}}$ ), através de uma diferença de potencial elétrico  $V$ , em volts:

$$W_{\text{elec}} = Vk \quad (1.4)$$

Assumindo-se a carga carregada por elétrons:

$$k = nF \quad (1.5)$$

onde  $n$  é o número de mols de elétrons transferidos e  $F$  a constante de Faraday.



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

$$W_{\text{elec}} = -\Delta G \quad (1.6)$$

Ou seja,

$$\Delta G = -nFV \quad (1.7)$$

onde  $\Delta G$  é a variação da energia livre de Gibbs molar.

Logo, a magnitude do potencial reversível para uma reação eletroquímica está relacionada à energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ). O potencial reversível para o estado padrão de uma célula de combustível  $H_2/O_2$  é 1,23 V (O'HAYRE *et al.*, 2006, p. 38):

A forma como o potencial reversível varia em função da concentração das espécies, pressão dos gases e outros fatores é dada pela equação de Nernst, conforme se segue (O'HAYRE *et al.*, 2006, p. 47):

$$V = V^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{\text{produtos}}^{\nu_i}}{\prod a_{\text{reagentes}}^{\nu_i}} \quad (1.8)$$

onde  $a$  é a atividade dos componentes e  $\nu$  o coeficiente estequiométrico do componente na reação.

A diferença entre o potencial de circuito aberto e o potencial reversível é 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.

As polarizações por ativação e concentração ocorrem nos dois eletrodos (anodo e catodo), sendo que a ôhmica representa perdas em toda a célula.

#### 2.4.2 Polarização por Ativação

Em um dos passos de uma reação eletroquímica, ocorre a transferência de elétrons entre o eletrodo e a espécie reagente, que se transforma em produto. O sobrepotencial necessário para compensar a energia de ativação da reação eletroquímica na superfície do catalisador é chamado de polarização de ativação. Essa energia de ativação corresponde ao processo que uma espécie sofre para atingir um estado compatível com o nível de Fermi do

metal, sendo possível assim a transferência de elétrons (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005, p. 86).

A relação entre corrente e potencial em sistemas eletroquímicos é dada pela equação de Butler-Volmer (BOCKRIS; DRAZIC, 1972), conforme se segue:

$$i = i_o (e^{\alpha n F \eta_a / (RT)} - e^{-(1-\alpha) n F \eta_a / (RT)}) \quad (1.9)$$

A equação anterior permite concluir que a corrente produzida em uma reação eletroquímica ( $i$ ) aumenta exponencialmente com o sobrepotencial de ativação ( $\eta_a$ ).

### 2.4.3 Polarização Ôhmica

O transporte de cargas (íons e elétrons) em uma FC é governado por um gradiente de potencial. Como os materiais não são condutores perfeitos, o potencial perdido para vencer a resistência ao transporte dessas cargas é conhecido como potencial ôhmico. Essa perda ocorre em toda a FC devido às resistências individuais de cada componente, incluindo a resistência ôhmica do eletrólito e a resistência elétrica encontrada pelos elétrons ao fluírem pela célula.

As resistências são aditivas e influenciadas pela geometria da célula (área e espessura). Como as maiores perdas ocorrem na passagem de cargas pelo eletrólito, o desejável seria um eletrólito mais fino possível. No entanto, há uma espessura mínima para o eletrólito, necessária para que ele funcione como um dielétrico e para que não ocorra a passagem direta dos gases e até uma possível explosão.

### 2.4.4 Polarização por Concentração

Os reagentes e produtos são alimentados e removidos de uma FC por transporte de massa, que ocorre por convecção nos canais de gases e por difusão nos eletrodos.

Dificuldades no transporte de massa resultam em esgotamento de reagente na superfície do eletrodo, o que causa conseqüentemente um prejuízo ao desempenho de uma FC. Nesse caso, a velocidade de chegada de reagente à superfície do eletrodo passa a ser a etapa limitante da velocidade da reação eletroquímica.

Por causa das limitações de transporte de massa, os sistemas apresentam uma densidade de corrente limite,  $i_{Lim}$ , que é a maior corrente sustentada por uma FC e ocorre quando a concentração de reagente no catalisador é zero.

Como a polarização por concentração está relacionada à limitação por transporte de massa, a diminuição desse tipo de perda pode ser feita ao se facilitar o transporte das espécies à camada reacional do eletrodo.

## 2.5 PROJETO DE UM SISTEMA DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL

Os passos do processo de projeto de uma célula de combustível são explicados por Ang *et al.* (2011) e retratados na Figura 5. Primeiramente a aplicação da célula de combustível deve ser definida, pois é ela que vai determinar a importância dos critérios de otimização e definir os objetivos e restrições da mesma.

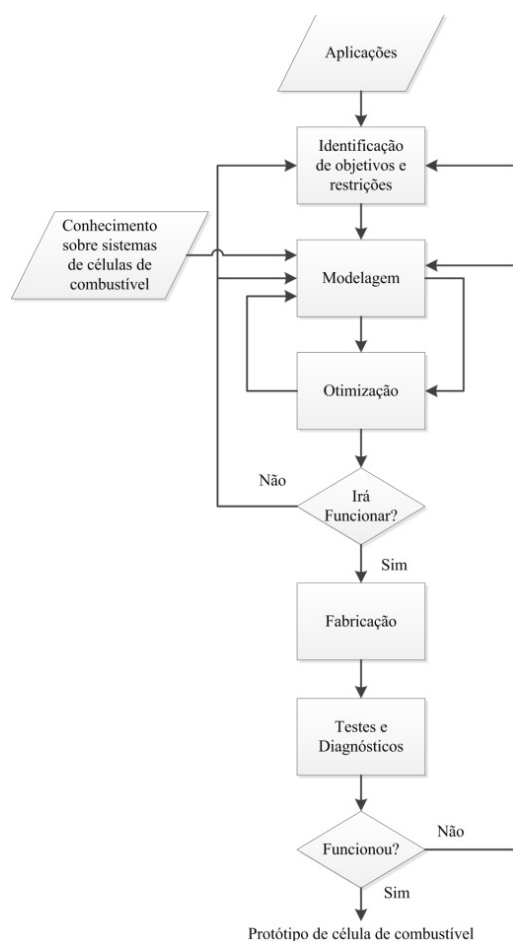


Figura 5 – Fluxograma de um processo típico de projeto de células de combustível. Fonte: Adaptado de ANG *et al.* (2011, p. 14679).

Os objetivos mais comuns de uma otimização de células de combustível a serem minimizados ou maximizados são os seguintes: potência líquida produzida, eficiência, tamanho e peso, emissões, rápido *start-up*, resposta rápida a mudanças de demanda na carga, vida útil, nível de barulho e capacidade de operação em condições extremas (ANG *et al.*, 2011).

Após o comportamento de uma célula combustível ser previsto para diferentes condições de operação e geométricas através de simulações numéricas, o próximo passo no projeto do sistema é acoplar o modelo matemático a um algoritmo de otimização para a escolha das alternativas de projeto mais adequadas e que obedeçam às restrições do sistema.

Os resultados de uma otimização estão intimamente ligados à complexidade do modelo matemático e são válidos para os limites em que este foi construído. Um estudo de otimização exige que sejam avaliados um grande número de alternativas de projeto e por isso é necessário que o modelo matemático a ser utilizado seja simples e rápido. O modelo deve então ser tão preciso que permita diferenciar diferentes alternativas de projeto e ao mesmo tempo simples de forma que possam ser repetidos vários cálculos durante a otimização (ANG; BRETT; FRAGA, 2010; ANG *et al.*, 2011).

Existem três abordagens para otimização: estudo paramétrico, otimização de objetivo único e otimização multiobjetivo. No estudo paramétrico é avaliado o impacto de um parâmetro ou conjunto de parâmetros nos objetivos. Em otimizações de objetivo único há a minimização ou maximização de um único objetivo, permitindo um conhecimento útil do problema. Já em otimizações multiobjetivo são consideradas as interações de dois ou mais objetivos que podem conflitar entre si, resultando em um conjunto de soluções ótimas.

A existência de um conflito de interesses, ou *trade-offs*, entre as variáveis significa que quando uma delas é otimizada, a outra é penalizada. Como por exemplo, em uma otimização que busque maximizar a eficiência de um sistema e minimizar seu tamanho: para uma alta eficiência é necessário operar a baixas densidades de corrente, o que significa um grande sistema para uma determinada potência. Por outro lado, para a mesma potência ser produzida em um sistema pequeno, será necessário trabalhar em altas densidades de corrente, o que resulta em uma baixa eficiência (ANG; BRETT; FRAGA, 2010).

Os resultados da otimização devem ser avaliados pelo projetista e se não for possível fabricar a solução ótima, deve-se voltar à etapa de modelagem matemática para aprimorar o modelo e repetir as otimizações.

## 2.6 ESTADO DA ARTE

Nesta seção serão apresentados os trabalhos mais relevantes encontrados na literatura e cujos resultados tem importância para o trabalho a ser desenvolvido na tese.

### 2.6.1 Células de Combustível Alcalinas com Eletrólito Sólido

McLean *et al.* (2002) fizeram uma avaliação da tecnologia de células de combustível alcalina e afirmaram que o uso de membranas aniônicas em AFCs é importante pois permite aliar as propriedades benéficas de um eletrólito sólido com a rápida cinética de uma AFC.

Em seu trabalho Park *et al.* (2008), desenvolveram uma membrana de troca de ânions, utilizada num conjunto membrana-eletrólito (MEA). Mediram a condutividade dos íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) através da técnica de impedância eletroquímica. Testaram o desempenho de MEAs com Pt/C nos dois eletrodos e do uso de Ag/C no catodo, que apresentou menor desempenho na RRO. Afirmaram que uma boa membrana tem que possuir boa estabilidade térmica e química e alta condutividade de  $\text{OH}^-$ , características apresentadas pela membrana que desenvolveram.

Uma membrana polimérica utilizando quitosana como matriz foi proposta por Wan *et al.* (2006), utilizando platina como catalisador e apresentando bons resultados de potencial de circuito aberto, mas pouca densidade de potência. O aumento de temperatura e a umidificação da membrana resultaram em um melhor desempenho de sua AFC. Os autores apresentaram como possibilidades para melhoria do desempenho diminuir a espessura da membrana ou utilizar um gel interfacial alcalino e condutor iônico para melhorar o contato entre membrana e eletrodos.

Com o intuito de desenvolver eletrocatalisadores para uma célula de combustível alcalina sólida (SAFC), Countanceau *et al.* (2006) realizaram testes com catalisadores de prata no catodo, catalisadores baseados em platina (Pt-Pd/C) no anodo e uma membrana aniônica. Utilizaram combustíveis líquidos, como metanol e etileno-glicol. Concluíram que o uso de célula de combustível alcalina sólida a temperaturas ambientes provou ser válido, resultando em desempenho significativo com os eletrodos preparados.

## 2.6.2 Modelagem Matemática e Simulação de Células de Combustível

Apesar de existirem muitos trabalhos que realizam a modelagem matemática de sistemas de células de combustível, a grande maioria estuda os tipos de células combustível com maior apelo para exploração comercial como as de eletrólito polimérico (PEMFC) e as de eletrólito de óxido sólido (SOFC). Alguns trabalhos apresentam estudos complexos e consideram o fluxo de fluidos para alimentar as células com combustível e oxidante, utilizando a fluidodinâmica computacional (CFD), como descrito por Young (2007) e Ma *et al.* (2005), que recentemente fizeram trabalhos de revisão do atual estado da arte para a modelagem tridimensional de células de combustível.

No artigo de revisão sobre modelagem matemática de células de combustível de membranas poliméricas, Souza Junior e Gonzalez (2005) defenderam a utilização da modelagem matemática no desenvolvimento da tecnologia de células de combustível, pois essa permite uma melhor compreensão de como os parâmetros afetam o desempenho de células unitárias e sistemas de células de combustível. Alertaram que a difusão de Knudsen, que representa a difusão em poros muito finos e é negligenciada na maioria dos modelos, deveria ser considerada no equacionamento dos fenômenos que ocorrem na camada de difusão do eletrodo. Revelaram também, que a maioria dos modelos encontrados na literatura são isotérmicos e que o uso de modelos não isotérmicos poderia aperfeiçoar as análises.

A validação experimental de um modelo para a PEMFC, que leva em consideração as perdas de cargas nos canais de gases e mostra os gradientes de temperatura no espaço, na direção do fluxo, foi feita por Martins *et al.* (2009). Foram realizadas medidas de densidade, calor específico e condutividade elétrica com a finalidade de obter os valores das propriedades físicas dos componentes das células de combustível, utilizados na simulação. Calcularam os valores de densidade de corrente de troca do anodo e do catodo por análise inversa de parâmetros. Concluíram, através de um teste de imagem infravermelha que a distribuição de temperatura numa PEMFC, mesmo a baixas densidades de corrente não é uniforme, o que autentica o uso de modelos não isotérmicos. Realizaram a validação experimental com um conjunto de 10 células unitárias e afirmaram que seu modelo é confiável e requer pouco tempo computacional.

Os poucos estudos existentes na literatura para modelagem e simulação numérica do comportamento de uma célula de combustível alcalina são apresentados a seguir.

Verhaert, De Paepe e Mulder (2009) fizeram um modelo 2-D para uma célula de combustível alcalina a fim de representar os fluxos térmicos, de ar e hidrogênio e água no

sistema. A simulação em estado estacionário foi feita utilizando o software *Aspen Plus* e validada em uma unidade de micro geração, da qual a AFC faz parte. Dividiram o sistema em três volumes: as duas câmaras de gases e o corpo da célula de combustível. O seu modelo representou bem a potência produzida e a temperatura do eletrólito.

Duerr *et al.* (2007) fizeram um modelo eletroquímico dinâmico para uma pilha de células alcalinas. A importância desse modelo é considerar a influência da corrente requerida em parâmetros como a concentração do eletrólito e a concentração dos gases (oxigênio e hidrogênio dissolvidos). Consideraram as perdas por sobrepotenciais e diminuiu as perdas ôhmicas nos interconectores do valor final de potência gerada. A simulação foi feita no pacote *Simulink*, em forma de diagrama de blocos. Concluíram que as perdas no catodo são as de maior influência no desempenho e que há uma baixa dissolução de oxigênio no eletrólito.

Outro trabalho que modela uma AFC é o de Mohan e Shrestha (2010), em que a partir de dados experimentais, são feitas duas regressões: uma polinomial e outra simplificada, em relação aos coeficientes das três equações que representam as perdas por sobrepotenciais. Para obter os valores de cada um desses sobrepotenciais, foram feitos testes variando a concentração do eletrólito e vazão dos gases, além de medidas de impedância eletroquímica. Essas medidas mostraram que para uma concentração baixa de eletrólito, as perdas ôhmicas e por concentração são altas. Já em alta concentração de eletrólito, é a perda por ativação que se torna mais significativa.

Entretanto, com exceção do trabalho de Sommer (2009) e o desenvolvido nesta tese, não foram encontrados na literatura modelos matemáticos não isotérmicos feitos para células de combustível de membrana alcalina unitária (AMFC) que considerem todos os seus componentes internos.

Em relação ao protótipo utilizado neste trabalho, a Célula de Combustível com Membrana Alcalina (AMFC), Sommer (2009) desenvolveu e validou um modelo matemático contemplando o diferencial que esse protótipo possui no eletrólito, a solução de KOH suportada em um suporte de papel. Foram feitas medidas de porosidade, permeabilidade e microscopia eletrônica de varredura, que permitiu conhecer a morfologia dos eletrodos comerciais Pt/C utilizados. O valor da densidade de corrente de troca obtido por linearização da equação de Tafel mostrou-se adequado, pois os resultados numéricos tiveram boa concordância quali e quantitativa com os experimentais. A simulação também apresentou como resultado os perfis de temperatura ao longo da direção do fluxo dos gases.

O modelo matemático usado por Sommer (2009) é aperfeiçoado nesta tese em que são incluídos no modelo matemático a perda de cargas nos canais de gases, a geração de calor

pelas irreversibilidades do sistema (sobrepotencial de ativação e de concentração) e a consideração de um volume total fixo e finito.

### 2.6.3 Otimização de Células de Combustível

Os estudos de otimização para células de combustível presentes na literatura são realizados para vários níveis: a célula unitária (desde os seus componentes até a célula como um todo), uma pilha e até um sistema com a pilha e os equipamentos auxiliares (compressor, umidificador e resfriador). (ANG *et al.*, 2011)

Primeiramente serão apresentados os trabalhos para células de combustível de baixa temperatura, sendo que a maior parte das publicações existentes nessa classificação é para a célula de combustível de membrana polimérica (PEMFC).

Para um catodo de PEMFC, no estudo de Grujicic e Chittajallu (2004) foram feitos o projeto e otimização em relação a parâmetros de operação e geométricos: pressão de entrada do ar, espessura e razões entre dimensões dos canais de gases. Utilizaram a técnica de programação sequencial quadrática (SQP) para otimização e método de matrizes ortogonais ou ANOVA para a análise estatística de sensibilidade. Sua otimização visa maximizar a corrente produzida ao potencial de 0,7 V. Como um dos ótimos encontrados estava a menor espessura de catodo avaliada (0,0002 m). Constataram que as incertezas dos parâmetros afetaram a curva de polarização e densidade de corrente atingidas, mas não o ótimo encontrado.

Em relação a células PEMFC, otimizações multiobjetivos termodinâmicas foram feitas para os *trade-offs* eficiência/tamanho (Ang, Brett e Fraga, 2010) e eficiência/potência (Wishart, Dong e Secanell, 2006).

Ang, Brett e Fraga (2010) utilizaram o método de ponderação dos objetivos para gerar um conjunto Pareto entre a eficiência e a área total ativa de um MEA (relacionada ao número de células de um *stack*) para assim obterem uma descrição quantitativa do compromisso entre eficiência e tamanho. Avaliaram diferentes casos de coeficientes de ponderação e de potência produzida. Concluíram que os melhores casos do *trade-off* entre eficiência e tamanho em que o sistema deve operar estavam em um intervalo de eficiência entre 40-47% e uma área útil do MEA de  $3 \text{ cm}^2 \text{ W}^{-1}$ .

Um modelo matemático semiempírico de células de combustíveis foi acoplado a um modelo de balanço de planta que contempla os sistemas auxiliares no estudo de Wishart, Dong e Secanell (2006). Foram considerados dois tipos de aplicações: veicular e estacionária.



Procuraram maximizar a potência líquida produzida pelo sistema e a eficiência exergetica do sistema e para isso utilizaram três técnicas de otimização: programação sequencial quadrática (SQP), anelamento simulado (AS) e algoritmo genético (GA). O primeiro método foi de otimização local e requer menos tempo computacional e avaliações, já os dois últimos são de otimização global. A comparação dos resultados foi feita para garantir que a solução encontrada fosse independente do método utilizado. Para o problema multiobjetivo (aplicação veicular) os dois métodos apresentaram resultados similares. Entretanto para o problema de objetivo único (aplicação estacionária) soluções diferentes foram obtidas, mostrando que a função objetivo era não-unimodal.

As otimizações tecnoeconômicas tiveram o custo do sistema como objetivo de projeto para otimização de objetivo único (Chen, Winnick e Manousiouthakis, 2006) e multiobjetivos potência/custo (Secanell *et al.*, 2008) e eficiência/custo (Frangopoulos e Nakos, 2006; Na e Gou, 2007).

Chen, Winnick e Manousiouthakis (2006) buscaram encontrar os parâmetros de projeto mais econômicos, baseado em uma função objetivo de custo total anual (custo capital e operacional). Como o problema tinha natureza altamente não linear e não convexa, usaram métodos de discretização e técnicas de análise de intervalo *Branch and Bound*. Segundo os seus resultados o ótimo obtido demonstrou alta utilização de combustível, densidades de corrente e áreas de membrana razoáveis e custo total anual por kW gerado competitivo ( $\$0,032 \text{ kW h}^{-1}$ ) com as taxas de eletricidades atuais.

A composição e estrutura de um conjunto membrana-eletródos (MEA) foram otimizadas por Secanell *et al.* (2008) a fim de maximizar a densidade de corrente a um dado potencial e minimizar o custo de produção. Os parâmetros de projeto foram a carga de platina e a porosidade. A otimização foi multiobjetivo seguindo o método de ponderação, em que diversos coeficientes de ponderação foram avaliados. Afirmaram que não é viável utilizar uma carga de platina maior que  $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$ , pois o aumento de desempenho não justifica o aumento no custo do sistema. Além disso, através de seus resultados provaram que é possível atingir um desempenho competitivo em qualquer condições de operação para cargas de  $0,2 \text{ mg cm}^{-2}$  (para o potencial de  $0,593 \text{ V}$  atinge a densidade de corrente de  $0,8 \text{ A cm}^{-2}$ ).

Considerando o uso de um *stack* Ballard de 5 kW em navios mercantes com propulsão a diesel, Frangopoulos e Nakos (2006) fizeram a análise termodinâmica e econômica de todo o sistema levando em conta a degradação de potencial que ocorre durante um ciclo de vida de um *stack*, devido ao envelhecimento da célula de combustível. Seu objetivo foi a obtenção um novo design rentável em termos econômicos e de alta eficiência.

As variáveis que mais influenciaram no desempenho foram temperatura de operação e densidade de corrente. Concluíram que mesmo o ótimo encontrado apresentou um custo de eletricidade ( $0,105 \text{ \$ kW}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) maior que o do gerador a diesel. Afirmaram esperar que os custos, principalmente o do hidrogênio, diminuam conforme as células de combustível sejam utilizadas em larga escala.

Na e Gou (2007) consideraram outras variáveis de projeto além das estudadas por Frangopoulos e Nakos (2006) para otimizar um sistema com o mesmo *stack* e afirmaram que assim obtiveram uma visão mais ampla do projeto ótimo para a célula de combustível. Os valores ótimos foram definidos para densidade de corrente, pressão do sistema e razão estequiométrica do hidrogênio e ar. Apresentaram um conjunto de Pareto com as soluções para o *trade-off* entre custo/eficiência. Concluíram que a densidade de corrente é a variável que mais influenciou a eficiência, mas que todas elas afetaram intensamente o custo do sistema.

#### 2.6.3.1 Otimização de Células de Combustível Alcalinas

Também são poucos os trabalhos disponíveis na literatura que desenvolvem otimização de células de combustível alcalinas. Um modelo matemático de AFC típica com eletrólito circulante foi utilizado por Zhang, Lin e Chen (2011) para prever a potência produzida e a eficiência do sistema. Neste trabalho os autores comprovaram que há um ótimo de concentração de KOH para diferentes temperaturas. A otimização realizada foi multiobjetivo (eficiência e potência produzida) com coeficientes de ponderação. Através de seus resultados determinaram a região ótima de operação para alguns parâmetros e obtiveram uma nova função objetivo que pode ser futuramente utilizada para otimizar as características da AFC.

Kimble e White (1992) realizaram uma análise de sensibilidade para investigar a importância relativa de parâmetros de transporte, cinética e estrutural na densidade de corrente limite de uma célula combustível alcalina com eletrólito suportado. As análises foram feitas para três intervalos de potencial, a fim de identificar o quanto esses parâmetros influenciam em regiões de sobrepotenciais distintas. Realizaram uma otimização visando potência máxima para os valores que demonstraram ter uma alta influência no desempenho da célula de combustível: espessuras da camada reativa anódica e catódica, porosidade da camada reativa catódica e potencial da célula. Concluíram que a porosidade do separador (suporte do eletrólito) não apresentou um valor ótimo. Sua otimização resultou em um

aumento de aproximadamente  $1,2 \text{ W cm}^{-2}$  na densidade de potência obtida em relação ao caso de referência.

Ainda no intuito de otimizar o desempenho de uma AFC, mas agora de maneira experimental, no trabalho de Ergül, Türker e Eroğlu (1997) foram confeccionados 25 tipos de eletrodos, testados em um módulo de célula de combustível alcalina com eletrólito circulante, variando as condições de operação (temperatura e concentração de KOH). A composição do eletrodo foi ajustada para obter o máximo desempenho e os parâmetros avaliados foram: tipo de carbono utilizado como suporte, quantidade de PTFE e de carbonato de amônia, método de fabricação dos eletrodos além da carga de platina, nitrato de prata e ftalocianina de cobre no catalisador. Os melhores resultados foram para um eletrodo com carga de platina de  $0,35 \text{ mg cm}^{-2}$ , testado a concentração de KOH de 30% e com desempenho independente da temperatura de operação. Outra contribuição do trabalho foi o ajuste de equações que preveem a corrente e potencial da célula em função da resistência externa para o melhor eletrodo.

#### 2.6.3.2 Projeto Construtal de Células de Combustível

A teoria construtal foi proposta por Bejan (1997 e 2000) e utilizada para otimizar células de combustível de baixa temperatura: alcalinas de eletrólito líquido (AFC) e de membranas poliméricas (PEMFC) e também de altas temperaturas: de óxido sólido (SOFC).

A otimização termodinâmica de uma célula unitária alcalina foi feita por Vargas e Bejan (2004). Neste trabalho a estrutura interna (tamanhos relativos e espaçamentos) foi otimizada com intuito de maximizar o desempenho em nível global. Curvas de polarização, potência e eficiência foram obtidas como função de temperatura, pressão e parâmetros de operação. O volume disponível (variável de restrição) foi distribuído de maneira a maximizar a potência.

A otimização termodinâmica de uma pilha de células de combustível PEM foi feita no trabalho de Vargas, Ordonez e Bejan (2005) a fim de maximizar a potência produzida. A modelagem matemática de uma célula unitária foi realizada considerando fluxo unidimensional e perdas de cargas nos canais de gases, que diminui a potência líquida gerada, uma vez considerada a energia necessária para fornecer os gases à pilha. A variável de restrição da otimização foi o volume fixo. O projeto construtal otimizou a estrutura interna (espessura da membrana, e das camadas de difusão e de reação) e a forma externa (nas razões espaciais da pilha de PEMFC). Uma análise paramétrica foi realizada para investigar os

efeitos da razão estequiométrica, conteúdo de água na membrana e o volume total da pilha nos valores de parâmetros ótimos encontrados.

Chen *et al.* (2006) efetuaram a otimização transiente e estrutural de uma PEMFC. O modelo matemático apresentado por Vargas, Ordonez e Bejan (2005) foi aperfeiçoado no intuito de considerar os comportamentos de estado estacionário e transiente. Ampliaram a otimização de estrutura de fluxo para uma otimização multiobjetivo. Foi considerada uma célula de combustível com aplicação veicular e que por isso exigia uma rápida resposta às variações na demanda de energia e o maior fornecimento de potência possível. Como resultado encontraram relações para a potência líquida máxima produzida proporcional a  $V_T^{0,63}$  (volume de restrição), que é próximo do expoente da taxa metabólica de espécies na natureza.

A teoria construtal também foi aplicada por Wen, Ordonez e Vargas (2011) para modelar e otimizar uma célula de combustível de óxido sólido (SOFC), considerando a distribuição espacial de pressão e temperatura. Em sua modelagem matemática consideraram a geração de calor pelos sobrepotenciais de ativação e concentração. Otimizaram a configuração interna (espessura dos eletrodos e do eletrólito) e condições de operação (razão estequiométrica do ar e fator de utilização do combustível) para uma potência líquida máxima em um ponto nominal de operação (0,7 V). Os ótimos encontrados demonstraram ser robustos e podem ser utilizados como regras preliminares na otimização de uma SOFC.

## 2.7 DESAFIOS

Os trabalhos encontrados na revisão bibliográfica realizada permitem concluir que a tecnologia de células de combustível é uma boa alternativa para contribuir para a solução da crise energética atual, mas que ainda apresenta desafios a serem superados:

- É necessária uma redução generalizada nos custos de produção e operação, para permitir que essa tecnologia seja economicamente competitiva;
- Um suporte sólido no eletrólito das células alcalinas facilitaria sua operação e permitiria seu uso em veículos;
- É essencial o desenvolvimento de novos materiais para os eletrodos, em substituição à platina, ajudando a reduzir custos e fornecer uma matéria-prima menos escassa;
- Avaliar a durabilidade dos materiais utilizados;

- Verificar a influência do uso de ar como oxidante e da formação de  $K_2CO_3$  em células de combustível alcalinas;
- Modelagem matemática e simulação permitem avaliar a influência de parâmetros geométricos e de operação no comportamento de uma FC, sem a necessidade de gastos e complicações experimentais;
- Modelos matemáticos que consideram a variação da temperatura ao longo da FC são importantes, pois é clara a influência da temperatura nas reações químicas e em diversos parâmetros;
- Há a necessidade de validar os modelos matemáticos e ajustar seus parâmetros, para que possam ser considerados confiáveis;
- Estudos de otimização visando maximizar potência e diminuir custos podem viabilizar o uso desta tecnologia em larga escala.

## 2.8 OBJETIVOS

Conhecidos os desafios existentes no atual estágio de desenvolvimento da tecnologia de células de combustível, os objetivos deste trabalho são delimitados a partir dos mesmos.

### 2.8.1 Objetivo Geral

Modelar, simular e otimizar um protótipo de célula de combustível de membrana alcalina com eletrólito de solução de hidróxido de potássio em suporte sólido, contribuindo assim para o avanço da tecnologia de produção de células de combustível.

### 2.8.2 Objetivos Específicos

1. Modelar matematicamente em regime transiente uma célula de combustível de membrana alcalina unitária (AMFC – “Alkaline Membrane Fuel Cell”), para prever o desempenho como função de parâmetros geométricos, transientes e de operação para otimização e controle;

2. Ajustar os parâmetros do modelo matemático para casos selecionados;

3. Validar experimentalmente os resultados numéricos;
4. Otimizar termodinamicamente as estruturas interna e externa de uma AMFC unitária sob restrição de volume buscando máxima potência líquida.

### 3 METODOLOGIA

Neste capítulo é apresentada a metodologia adotada para realizar os objetivos desta tese.

Primeiramente são analisados testes experimentais realizados no protótipo da AMFC com cinco diferentes concentrações de KOH no eletrólito. As curvas experimentais de polarização e potência resultantes descrevem o comportamento do protótipo da AMFC nessas diferentes condições e permitem avaliar se há uma concentração ótima que resulte em potência líquida produzida máxima.

Apesar de os resultados experimentais serem promissores, para que uma avaliação adequada possa ser feita visando a futura comercialização da AMFC é necessário que os parâmetros de projeto e de operação sejam otimizados para máximo desempenho. Por isso a importância da modelagem matemática e simulação computacional, que permitem prever o desempenho da célula de combustível em função da variação de parâmetros operacionais e geométricos.

Desta forma, é desenvolvido um modelo matemático que represente numericamente o desempenho em diferentes condições de projeto e operacionais. Três conjuntos de dados experimentais ( $y = 10, 40, 50\%$ ) são utilizados para o ajuste do modelo matemático, através do problema inverso de estimativa de parâmetros para as densidades de corrente de troca anódica e catódica. A fim de comprovar a confiabilidade das correlações empíricas obtidas em prever os valores dos parâmetros ajustados, é feita a validação experimental com os outros dois casos experimentais ( $y = 20$  e  $30\%$ ).

O modelo ajustado e validado é então utilizado como ferramenta para um estudo de otimização, no qual muitas simulações são feitas buscando otimizar a geometria interna e externa da AMFC, sob restrição de volume para uma potência líquida máxima. No primeiro nível de otimização a configuração interna (espessuras das camadas reativas dos eletrodos) é otimizada e em seguida esses resultados são utilizados na otimização da geometria externa (razão de aspecto). Esses ótimos são então avaliados com a condição de restrição, volume fixo, relaxada.

### 3.1 MODELAGEM MATEMÁTICA DA AMFC

Nesta seção são formuladas as hipóteses e equações para o modelo matemático que representa o comportamento da AMFC para diferentes condições de operação e geométricas.

O modelo matemático desenvolvido é uma adaptação dos modelos introduzidos previamente por Vargas e Bejan (2004) e Sommer (2009) para a AFC, com a inclusão das perdas de carga nos canais de gases, do calor gerado pelas perdas de potencial e a membrana alcalina composta pelo suporte sólido e a solução alcalina. Embora um modelo para AFCs unitárias já tenha sido apresentado anteriormente, neste trabalho foram feitas importantes modificações com a finalidade de capturar apropriadamente o comportamento da AMFC. Além disso, a adimensionalização da geometria foi aperfeiçoada para que considerasse a restrição de projeto real de volume fixo da célula de combustível, ou seja, a disponibilidade de espaço limitada. Desta forma nesta seção serão apresentadas as principais características dos modelos anteriores juntamente com os novos aspectos incluídos.

O método numérico utilizado foi o Método de Elementos de Volume (VARGAS *et al.*, 2001). Nesse método o domínio do problema é subdividido, inicialmente, em subdomínios de dimensões finitas, tais a que a união de todos os subdomínios seja igual ao domínio original. Sob cada subdomínio são aplicadas isoladamente as equações eletroquímicas e de conservação (massa, energia e espécies), além de correlações analíticas e empíricas disponíveis na literatura para quantificar os fluxos existentes. A hipótese básica da Termodinâmica Clássica de propriedades uniformes no volume de controle é adotada pelo modelo (SOMMER, 2009, p. 48).

Os subdomínios são denominados elementos de volume e é sobre eles que são feitas aproximações locais, em vez de se utilizar aproximações de caráter global. O comportamento local geralmente é feito com o emprego de funções simples. Quando respostas melhores são desejadas, somente é necessário aumentar a divisão em subdomínios, ao invés de se adotar funções de ordem maior na aproximação do caráter global.

As principais vantagens desse método são o emprego de funções simples em sua formulação e a inexistência de equações diferenciais parciais, que resultariam em um cálculo computacional mais complicado e lento. São consideradas apenas as variações temporais e os perfis espaciais resultam da união dos elementos de volume.

Apesar de o modelo matemático ter sido desenvolvido para a AMFC, poderá ser adaptado para os outros tipos de célula de combustível, desde que sejam consideradas as



diferenças no eletrólito e sejam empregadas as equações químicas e interações energéticas pertinentes.

São sete os volumes de controle nos quais a célula de combustível é dividida. Cada volume de controle (CV) interage energeticamente com os demais e com o ambiente. Os CVs podem ser visualizados no desenho esquemático da Figura 6 e são os seguintes:

- CV1 - canais de entrada de gás combustível;
- CV2 - camada de difusão anódica;
- CV3 - camada de reação anódica;
- CV4 – membrana alcalina (suporte sólido e solução alcalina);
- CV5 - camada de reação catódica;
- CV6 - camada de difusão catódica;
- CV7 - canais de entrada de gás oxidante.

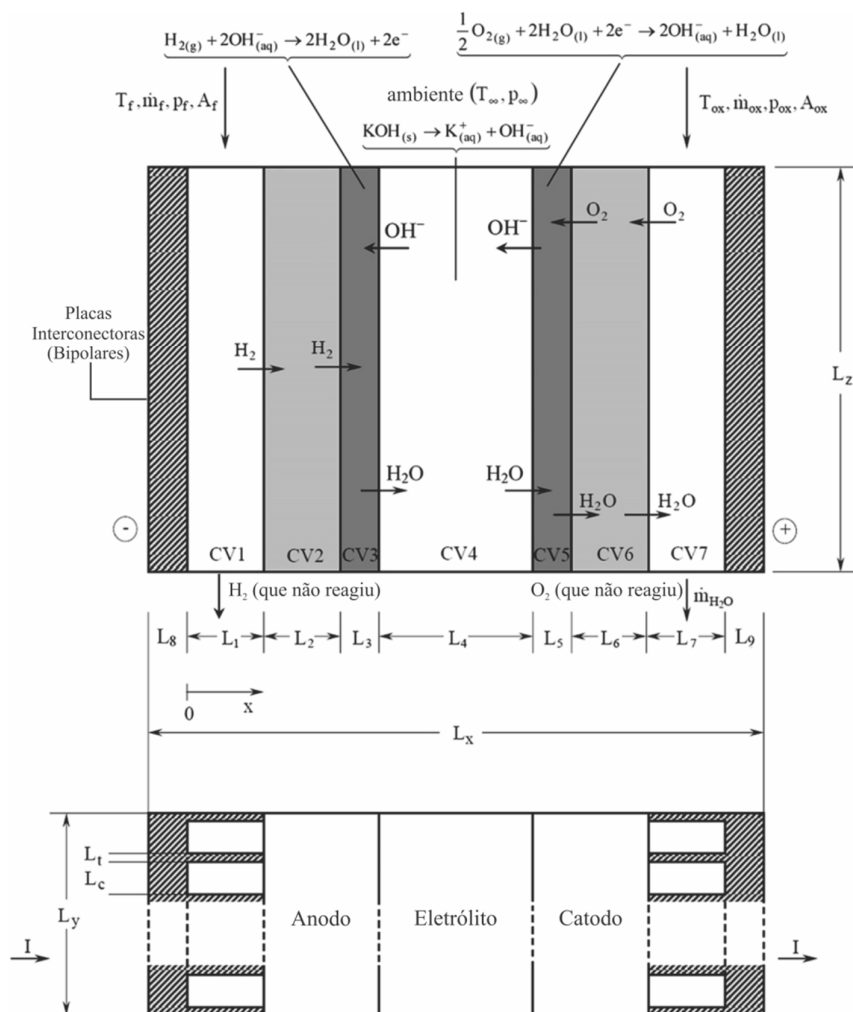


Figura 6 – Desenho esquemático dos volumes de controle da modelagem.  
Fonte: Sommer (2012).

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

O potencial eletroquímico reversível é calculado como função dos perfis de temperatura e pressão determinados no modelo. O potencial eletroquímico real é obtido ao se subtrair as perdas por sobrepotencial do potencial reversível. Essas perdas são por ativação (relativas à cinética da reação), ôhmicas (resistência eletrônica e iônica) e por concentração (transporte de massa). Esses valores são funções do potencial da célula combustível ou da corrente total ( $I$ ), os quais têm uma relação de um-para-um entre si. Como é a exigência de carga externa que determina a corrente de operação de célula de combustível, neste trabalho a corrente total da célula é considerada como variável independente. A presente análise é feita

em regime transiente, para que possa ser utilizada de maneira generalizada em aplicações de controle e tempo real.

No balanço de energia são consideradas a geração de calor pelas reações químicas e pelas perdas de potencial. Esse último mecanismo ocorre devido à resistência ôhmica (em toda a FC) e também pelas perdas por sobrepotencial de ativação e de difusão em CV3 e CV5.

O modelo matemático obtido e suas equações são explicados a seguir. Será feita também uma breve descrição do que ocorre em cada CV. As variáveis foram adimensionalizadas com o intuito de se obter uma solução normalizada para qualquer arquitetura possível de célula de combustível com membrana alcalina.

### 3.1.1 Geometria da Célula de Combustível

Conforme pode ser visto na Figura 6,  $L_x$  é o comprimento total da célula de combustível (direção do fluxo) e  $L_j$  o comprimento de cada volume de controle, tal que  $1 < j < 7$ . Além disso,  $L_y$  e  $L_z$  são a altura e a espessura da AMFC, respectivamente. A consideração de uma área quadrada generalizada permite que futuramente sejam escolhidas as melhores configurações de geometria interna e externa.

O volume total da célula de combustível  $V_T = L_x L_y L_z$  é finito e fixo. Esta é uma restrição de projeto realista, que considera a limitação de espaço disponível e impulsiona a realizar o máximo desempenho em um volume finito. A escala de comprimento fixo,  $V_T^{1/3}$  é usada na adimensionalização de todos os comprimentos da geometria da célula (equação 3.1).

$$\xi_j = \frac{L_j}{V_T^{1/3}} \quad (3.1)$$

Em que  $\xi$  é o comprimento adimensionalizado e o subscrito  $j$  indica uma dimensão particular da geometria da AMFC.

Em relação às áreas,  $A_s$  é a área de secção reta da AMFC, que é a mesma para todos os CVs. O seu perímetro,  $\tilde{p}_s$ , é dado pela equação (3.2).

$$\tilde{p}_s = 2(L_y + L_z) \quad (3.2)$$

$\tilde{A}_i$  é a área adimensional, sendo que o subscrito  $i$  indica uma substância ou uma localização na AMFC.

$$\tilde{A}_i = \frac{A_i}{V_T^{2/3}} \quad (3.3)$$

A equação (3.4) representa a área de troca térmica para todos os CVs, com exceção dos CVs um e sete, que apresentam uma área de transferência de calor maior que os demais (equação 3.5).

$$A_{wi} = \tilde{p}_s L_i \quad (2 \leq i \leq 6) \quad (3.4)$$

$$A_{wi} = \tilde{p}_s L_i + L_y L_z \quad (i=1,7) \quad (3.5)$$

Os volumes dos Volumes de Controle são dados pelas equações (3.6) e (3.7). Novamente há uma diferença para os CVs um e sete, nos quais são considerados o número de dutos paralelos em cada placa de canais de gases (combustível e oxidante),  $n_c$ . Esse é obtido ao se calcular a parte inteira de  $L_y / (L_t + L_c)$ . A Figura 7 mostra a configuração dos canais de gases para facilitar o entendimento desse cálculo.

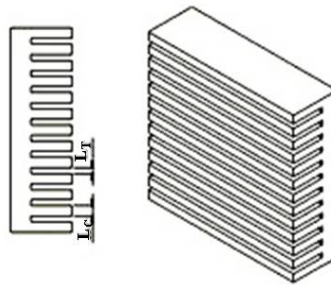


Figura 7 – Desenho ilustrativo das placas de canais de gases (CVs 1 e 7).

$$V_j = L_y L_z L_j \quad (2 \leq j \leq 6) \quad (3.6)$$

$$V_j = n_c L_c L_z L_j \quad (j=1,7) \quad (3.7)$$

### 3.1.2 Variáveis Adimensionais

As variáveis adimensionais são definidas baseadas na geometria e nos parâmetros operacionais do sistema.

Pressão e temperatura são adimensionalizadas em relação às condições ambientes ( $p_\infty$  e  $T_\infty$ ).

$$P_i = p_i / p_\infty \quad (3.8)$$

$$\theta_i = T_i / T_\infty \quad (3.9)$$

Outras variáveis adimensionais são: fluxo mássico ( $\psi$ ), coeficiente global de transferência de calor pela parede ( $N$ ), coeficiente de transferência de calor por convecção ( $\tilde{h}$ ) e a condutividade térmica ( $\tilde{k}$ ).

$$\psi = \frac{\dot{m}_i}{\dot{m}_{ref}} \quad (3.10)$$

$$N_i = \frac{U_{wi} V_T^{2/3}}{\dot{m}_{ref} c_{p,f}} \quad (3.11)$$

$$\tilde{h} = \frac{h V_T^{2/3}}{\dot{m}_{ref} c_{p,f}} \quad (3.12)$$

$$\tilde{k} = \frac{k V_T^{1/3}}{\dot{m}_{ref} c_{p,f}} \quad (3.13)$$

Em que  $\dot{m}$  é fluxo mássico,  $U$  é o coeficiente global de transferência de calor pela parede,  $c_{p,f}$  é o calor específico a pressão constante do combustível.

### 3.1.3 Balanço de massa

A vazão mássica de hidrogênio necessária para reagir a fim de transferir a quantidade de elétrons de uma corrente  $I$ , requerida pela carga externa é:

$$\dot{m}_{H_2} = \dot{n}_{H_2} M_{H_2} = \frac{I}{nF} M_{H_2} \quad (3.14)$$

Sendo  $\dot{n}$  o fluxo molar,  $M$  o peso molecular,  $n$  o número de elétrons na reação eletroquímica e  $F$  a constante de Faraday.

Já a vazão de alimentação de oxigênio necessária é,

$$\dot{m}_{O_2} = \frac{1}{2} \dot{m}_{H_2} M_{O_2} \quad (3.15)$$

### 3.1.4 Balanço de Energia

#### 3.1.4.1 Canais de Entrada de Combustível e Oxidante (CV1 e CV7)

No CV1 ocorre a entrada do gás combustível, neste caso hidrogênio, através dos canais de gases. Quanto às trocas térmicas, nesse CV há a troca calor com o ambiente, com o CV2, a variação de entalpia pelas correntes que entram e saem do CV e a geração de calor ôhmico pela passagem de corrente.

O balanço de energia resulta em:

$$\frac{d\theta_1}{d\tau} = \left[ \tilde{Q}_{w1} + \tilde{Q}_{1,ohm} + \tilde{Q}_{1,2} + \psi_f \cdot (\theta_f - \theta_1) \right] \frac{\gamma_f \theta_{1,0}}{P_f n_c \xi_c \xi_1 \xi_z} \quad (3.16)$$

Com

$$\tilde{Q}_i = \dot{Q}_i / \dot{m}_{ref} c_{p,f} T_\infty \quad (3.17)$$

$$\tilde{Q}_1 = \tilde{Q}_{w1} + \tilde{Q}_{1,ohm} + \tilde{Q}_{1,2} \quad (3.18)$$

$$\tilde{Q}_{wi} = N_i \tilde{A}_{wi} (1 - \theta_i) \quad (3.19)$$

$$\tilde{Q}_{iohm} = I^2 \beta_i / (\dot{m}_{ref} c_{p,f} T_\infty) \quad (3.20)$$

$$\tilde{Q}_{12} = \tilde{h}_1 \tilde{A}_s (1 - \phi_2) (\theta_2 - \theta_1) \quad (3.21)$$

$$\tilde{h}_1 = h_1 A_s / (\dot{m}_{ref} c_{p,f}) \quad (3.22)$$

$$\tilde{A}_s = LyLz / V_T^{2/3} \quad (3.23)$$

$$\gamma_f = \frac{c_{p,f}}{c_{v,f}} \quad (3.24)$$

Onde  $\theta$  é a temperatura adimensional,  $\tilde{Q}$  é a taxa de transferência de calor adimensional e  $\beta$  a resistência elétrica,  $\theta_{1,0}$  é uma condição inicial especificada, o índice f é referente ao combustível (hidrogênio),  $\psi$  o fluxo de massa adimensional ( $\psi_f = \zeta_1 \psi_{H_2}$ ),  $\phi$  a porosidade e  $\zeta$  a razão estequiométrica, assumida maior que um nos dois lados.

Em relação à mecânica dos fluidos, o cálculo da queda de pressão (equação 3.25) é feito utilizando o modelo dos gases ideais e assumindo que os canais são retos e suficientemente estreitos.

$$\Delta P_i = n_c f_i \left( \frac{\xi_z}{\xi_i} + \frac{\xi_z}{\xi_c} \right) \frac{P_j}{\theta_i} \frac{R_f}{R_i} \tilde{u}_i^2 \quad (3.25)$$

$$\tilde{u}_i = \frac{(\tilde{u}_{i,in} + \tilde{u}_{i,out})}{2} \quad (3.26)$$

$$\tilde{u} = \frac{u}{(R_f T_\infty)^{1/2}} \quad (3.27)$$

Em que  $\tilde{u}_i$  é a velocidade média adimensional nos canais,  $f$  é o fator de fricção,  $\xi_c$  é a espessura adimensional dos canais de gases e  $R$  a constante dos gases ideais.

Através da conservação de massa,  $\tilde{u}_i$  é obtido:

$$\tilde{u}_i = \frac{C \theta_1}{\tilde{A}_{ci} P_f} \left[ \psi_f - \frac{\psi_{H_2}}{2} \right] \quad (3.28)$$

$$C = \frac{(R_f T_\infty)^{1/2} \dot{m}_{ref}}{p_\infty V_T^{2/3}} \quad (3.29)$$

$$\tilde{A}_{ci} = \frac{n_c L_c L_i}{V_T^{2/3}} \quad (3.30)$$

$\tilde{A}_{ci}$  é a área total de secção reta dos dutos e  $L_c$  é a espessura dos canais de gases.

O cálculo do número de Reynolds permite definir o regime de escoamento. Se for laminar, são utilizadas as relações de Shan e London (1978). Caso seja turbulento, são empregadas as apresentadas por Bejan (1995).

$$Re_{D_{h,i}} = u_i D_{h,i} \rho_i / \mu_i \quad (3.31)$$

Regime Laminar -  $Re_{D_h} < 2300$

$$f_i Re_{D_{h,i}} = 24(1 - 1.3553\delta_i + 1.9467\delta_i^2 - 1.7012\delta_i^3 + 0.9564\delta_i^4 - 0.25371\delta_i^5) \quad (3.32)$$

$$\frac{h_i D_{h,i}}{k_i} = 7.541(1 - 2.610\delta_i + 4.970\delta_i^2 - 5.119\delta_i^3 + 2.702\delta_i^4 - 0.548\delta_i^5) \quad (3.33)$$

Regime Turbulento

$$f_i = 0.079 Re_{D_{h,i}}^{-1/4} \quad (2300 < Re_{D_{h,i}} < 2 \times 10^4) \quad (3.34)$$

$$\frac{h_i D_{h,i}}{k_i} = \frac{(f_i/2)(D_{h,i} - 10^3) Pr_i}{1 + 12.7(f_i/2)^{1/2} (Pr^{2/3} - 1)} \quad (2300 < Re_{D_{h,i}} < 5 \times 10^6) \quad (3.35)$$

Com  $\delta_i = L_c/L_i$  e  $D_{h,i} = 2L_c L_i / (L_t + L_c)$ .

Já no CV7, em relação às correntes de gás oxidante (oxigênio) há uma corrente de entrada e duas correntes de saída: uma que passa ao CV6 e outra que sai da célula de combustível. Também há a passagem de água, no sentido de CV6 para sair da AMFC.

O seu balanço de energia considera o calor ôhmico, as trocas térmicas entre CV6 e CV7 ( $-\tilde{Q}_{67}$ ), a troca com o ambiente (dada pela equação 3.19), a variação de entalpia devido à entrada e saída de água e as referentes à passagem de oxigênio nas três correntes (entrada e as duas saídas).

$$\frac{d\theta_7}{d\tau} = \left[ \tilde{Q}_7 + \tilde{H}_{H_2O}(\theta_6) - \tilde{H}_{H_2O}(\theta_7) + \psi_{ox} \frac{c_{p,ox}}{c_{p,f}} \cdot (\theta_{ox} - \theta_7) \right] \frac{R_{ox}}{R_f} \frac{\gamma_{ox} \theta_{7,0}}{P_{ox} n_c \xi_c \xi_7 \xi_z} \quad (3.36)$$

Com

$$\tilde{Q}_7 = -\tilde{Q}_{67} + \tilde{Q}_{w7} + \tilde{Q}_{7ohm} \quad (3.37)$$

$$\tilde{Q}_{67} = \tilde{h}_7 \tilde{A}_s (1 - \phi_6) (\theta_7 - \theta_6) \quad (3.38)$$

$$\tilde{H}_i = \dot{n}_i H_i / (m_{ref} c_{p,f} T_\infty) \quad (3.39)$$

Os cálculos de perda de carga e velocidade média nos canais de gases são feitos utilizando o equacionamento já apresentado para o CV1 (equações de 3.25 a 3.35), com as devidas adaptações e diferença para a equação da velocidade média em CV7.

$$\tilde{u}_7 = \frac{R_{ox} C \theta_7}{R_f \tilde{A}_{c7} P_{ox}} \left[ \psi_{ox} - \frac{\psi_{O_2}}{2} \right] \quad (3.40)$$

### 3.1.4.2 Camadas de Difusão Anódica e Catódica (CV2 e CV6)

Os eletrodos de uma célula de combustível devem ser porosos e assim permitir que uma grande área superficial seja obtida, resultando em um bom contato entre eletrodo e a



solução eletrolítica, e, conseqüentemente, em grande densidade de potência. (VARGAS; BEJAN, p. 323, 2004)

Esses componentes são formados por duas partes: a camada difusiva e a camada reacional. A finalidade da camada de difusão de gases é fornecer os gases ao processo de maneira uniforme e retirar os produtos do sistema. Essa camada é hidrofóbica para prevenir que a solução do eletrólito vá para corrente de gases. Portanto, considera-se que existe apenas gás hidrogênio na camada difusiva do anodo (CV2) e gás oxigênio e água (produto da reação de redução do oxigênio) na camada difusiva do catodo (CV6).

Assume-se que a difusão seja o mecanismo de transporte de massa dominante nas camadas de difusão e catalíticas. O atrito das substâncias com as paredes dos poros é considerado, e por isso se utiliza o fluxo de Knudsen para representar o fluxo mássico de combustível e oxidante (equação 3.41).

$$j_i = - [D (\rho_{out} - \rho_{in}) / L]_i, \quad i = 2, 6 \quad (3.41)$$

$$D = B \cdot \left[ r \cdot \left( \frac{8\bar{R}T}{\pi M} \right)^{1/2} \cdot \phi^q \right] \quad (3.42)$$

Em que  $D$  é o coeficiente de difusão de Knudsen,  $\rho$  a densidade,  $\bar{R}$  a constante universal dos gases,  $M$  a massa molecular,  $q$  a tortuosidade (Newman, 1991; Wesselingh *et al.*, 1995 *apud* VARGAS; BEJAN, 2004), e  $B$  um coeficiente de correção.

As pressões de hidrogênio e oxigênio que deixam a camada difusiva e entram na camada de catalisador são obtidas usando a equação (3.41) e o modelo dos gases ideais.

$$P_{i,out} = P_{i,in} - \frac{j_i R_i T_\infty L_i \theta_i}{D_i p_\infty}, \quad i = 2, 6 \quad (3.43)$$

Sendo  $P_{2,in} = P_f$  e  $P_{6,in} = P_{ox}$ . Logo, as pressões médias nos CV2 e CV6 podem ser estimadas por

$$P_i = \frac{1}{2} (P_{i,in} + P_{i,out}), \quad i = 2, 6 \quad (3.44)$$

As seguintes expressões representam os fluxos mássicos,

$$j_2 = \frac{\dot{m}_{H_2}}{A_{3,wet}} \quad (3.45)$$

$$j_6 = \frac{\dot{m}_{O_2}}{A_{5,wet}} \quad (3.46)$$

Onde  $A_{3,wet}$  e  $A_{5,wet}$  são as “áreas molhadas” das camadas de catalisador estimadas pela consideração de *dual-porosity sintered metal electrodes* (VARGAS; BEJAN, 2004, p. 323), em que o diâmetro médio dos poros é considerado como sendo da mesma ordem da raiz quadrada da permeabilidade do meio. Os poros são aproximados como tubos paralelos.

$$A_{j,wet} = [4\phi_j L_j K_j^{-1/2}] A_s \quad (3.47)$$

Apenas a massa de sólidos é considerada para o balanço de energia, pois conforme explicado anteriormente há uma alta hidrofobicidade nessas camadas e massa de fluidos é desprezível quando comparada com a massa de sólidos.

No CV2 há a difusão de hidrogênio, do CV1 para o CV3. Já no CV6 há a passagem de oxigênio (indo do CV7 para o CV5) e de água saindo da célula (do CV5 para o CV7).

Para o CV2 o balanço de energia resulta em:

$$\frac{d\theta_2}{d\tau} = \left[ (\theta_1 - \theta_2) + \frac{\tilde{Q}_2}{\Psi_f} \right] \frac{\gamma_{s,a} \Psi_{H_2}}{\tilde{\rho}_{s,a} (1 - \phi_2) \xi_2 \xi_y \xi_z} \quad (3.48)$$

Com

$$\tilde{Q}_2 = -\tilde{Q}_{12} + \tilde{Q}_{w2} + \tilde{Q}_{23} + \tilde{Q}_{2ohm} \quad (3.49)$$

$$\tilde{Q}_{23} = \tilde{k}_{s,a} (1 - \phi_2) \tilde{A}_s (\theta_2 - \theta_3) / [(\xi_2 + \xi_3)/2] \quad (3.50)$$

$$\tilde{\rho}_i = \frac{\rho_i R_f T_\infty}{P_\infty} \quad (3.51)$$

$$\gamma_{s,a} = \frac{c_{p,f}}{c_{v,s,a}} \quad (3.52)$$

Em que o índice  $s,a$  indica a parte sólida do anodo e  $s,c$  a do catodo.

Já para o CV6,

$$\frac{d\theta_6}{d\tau} = \left[ \tilde{Q}_6 + \psi_{O_2} \frac{c_{p,ox}}{c_{p,f}} (\theta_7 - \theta_6) + \tilde{H}(\theta_5)_{H_2O} - \tilde{H}(\theta_6)_{H_2O} \right] \frac{\gamma_{s,c}}{\tilde{\rho}_{s,c} (1 - \phi_6) \xi_6 \xi_y \xi_z} \quad (3.53)$$

Com

$$\tilde{Q}_6 = -\tilde{Q}_{56} + \tilde{Q}_{w6} + \tilde{Q}_{67} + \tilde{Q}_{6ohm} \quad (3.54)$$

$$\tilde{Q}_{56} = \tilde{k}_{s,c} (1 - \phi_6) \tilde{A}_s (\theta_5 - \theta_6) / [(\xi_5 + \xi_6) / 2] \quad (3.55)$$

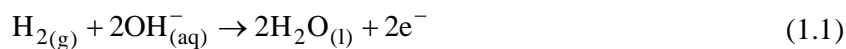
$$\gamma_{s,c} = \frac{c_{p,f}}{c_{v,s,c}} \quad (3.56)$$

### 3.1.4.3 Camadas Reacionais do Anodo e do Catodo (CV3 e CV5)

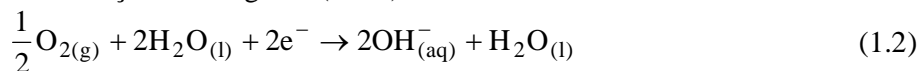
Nesses volumes de controle ocorrem as reações eletroquímicas. Essas duas camadas também são porosas e com hidrofobicidade menor que as anteriores (CV2 e CV6).

O CV3 é constituído do eletrodo poroso, gás hidrogênio e solução eletrolítica que penetra nos poros (KOH). Nesse CV ocorre a oxidação do hidrogênio (equação 1.1), em que são liberados elétrons, que após passarem por um circuito externo vão para o CV5 completar a reação eletroquímica e participar da redução do oxigênio. No CV5 são gerados íons hidroxila (OH) que vão para solução compensar os consumidos na ROH que ocorre no CV3. No CV5, também poroso e com baixa hidrofobicidade, estão presentes oxigênio, solução eletrolítica (KOH) e água.

Reação de Oxidação do Hidrogênio (ROH)



Reação de Redução do Oxigênio (RRO)



Na análise térmica de CV3 e CV5, a massa de líquidos também é considerada desprezível em comparação a massa sólida dos eletrodos. CV3 e CV5 interagem termicamente com as vizinhanças (condução), com o ambiente (convecção) e também geram calor através das reações químicas e dos mecanismos irreversíveis, pelas perdas por sobrepotencial de ativação e concentração e de resistência ôhmica.

Dentre as melhorias realizadas no modelo matemático neste estudo foram incluídas a consideração da geração de calor devido às perdas por sobrepotencial de ativação ( $\eta_a$ ) e

concentração ( $\eta_{d,a}$ ). Entretanto o calor ôhmico gerado nos CV3, CV4 e CV5 pela resistência ao transporte iônico na solução e pela resistência elétrica dos componentes sólidos já foi considerado no estudo de Vargas e Bejan, 2004. Os cálculos das perdas por sobrepotencial ( $\eta_a$ ,  $\eta_{ohm}$  e  $\eta_{d,a}$ ) serão futuramente apresentados na seção do modelo eletroquímico.

Os balanços de energia e de massa para o CV3 resultam nas relações  $\dot{n}_{H_2} = \dot{m}_f / M_{H_2}$ ,  $\dot{n}_{H_2O} = 2\dot{n}_{H_2}$ ,  $\dot{m}_{H_2O} = 2\dot{n}_{H_2} M_{H_2O}$ ,  $\dot{n}_{OH^-} = 2\dot{n}_{H_2}$ ,  $\dot{m}_{OH^-} = 2\dot{n}_{H_2} M_{OH^-}$  e:

$$\frac{d\theta_3}{d\tau} = \left[ \tilde{Q}_3 - \Delta\tilde{H}_3 + \Delta\tilde{G}_3 \right] \frac{\gamma_{s,a}}{\tilde{\rho}_{s,a} (1 - \phi_3) \xi_3 \xi_y \xi_z} \quad (3.57)$$

$$\tilde{Q}_3 = -\tilde{Q}_{23} + \tilde{Q}_{w3} + \tilde{Q}_{34} + \tilde{Q}_{3ohm} + \tilde{Q}_{3,act} + \tilde{Q}_{3,dif} \quad (3.58)$$

$$\tilde{Q}_{34c} = - (1 - \phi_3) (\theta_3 - \theta_4) 2\tilde{k}_{s,a} \tilde{k}_1 / (\xi_4 \tilde{k}_{s,a} + \xi_3 \tilde{k}_1) \quad (3.59)$$

$$\tilde{Q}_{3,act} = \frac{\eta_a I}{(\dot{m}_{ref} c_{p,f} T_\infty)} \quad (3.60)$$

$$\tilde{Q}_{3,dif} = \frac{\eta_{d,a} I}{(\dot{m}_{ref} c_{p,f} T_\infty)} \quad (3.61)$$

E para o CV5, os resultados dos balanços de massa, energia e considerando as reações químicas:  $\dot{n}_{H_2O,in} = 2\dot{n}_{H_2O,out} = \dot{n}_{O_2}$ ,  $\dot{n}_{OH^-,out} = 2\dot{n}_{O_2}$  e:

$$\frac{d\theta_5}{d\tau} = \left[ \tilde{Q}_5 - \Delta\tilde{H}_5 + \Delta\tilde{G}_5 \right] \frac{\gamma_{s,c}}{\tilde{\rho}_{s,c} (1 - \phi_5) \xi_5 \xi_y \xi_z} \quad (3.62)$$

$$\tilde{Q}_5 = -\tilde{Q}_{45} + \tilde{Q}_{w5} + \tilde{Q}_{56} + \tilde{Q}_{5ohm} + \tilde{Q}_{5,act} + \tilde{Q}_{5,dif} \quad (3.63)$$

$$\tilde{Q}_{45} = -(1 - \phi_5) (\theta_4 - \theta_5) \tilde{A}_s 2\tilde{k}_{s,c} \tilde{k}_{memb} / (\xi_4 \tilde{k}_{s,c} + \xi_5 \tilde{k}_{memb}) \quad (3.64)$$

$$\tilde{Q}_{5,act} = \frac{\eta_c I}{(\dot{m}_{ref} c_{p,f} T_\infty)} \quad (3.65)$$

$$\tilde{Q}_{5,dif} = \frac{\eta_{d,c} I}{(\dot{m}_{ref} c_{p,f} T_\infty)} \quad (3.66)$$

Onde,

$$\Delta\tilde{H}_3 = \dot{n}_{H_2} \Delta H_3 / (\dot{m}_{ref} c_{p,f} T_\infty) \text{ e } \Delta\tilde{G}_3 = \dot{n}_{H_2} \Delta G_3 / (\dot{m}_{ref} c_{p,f} T_\infty) \quad (3.67)$$

$$\Delta\tilde{H}_5 = \dot{n}_{O_2} \Delta H_5 / (\dot{m}_{ref} c_{p,f} T_\infty) \text{ e } \Delta\tilde{G}_5 = \dot{n}_{O_2} \Delta G_5 / (\dot{m}_{ref} c_{p,f} T_\infty) \quad (3.68)$$

Em que  $\dot{n}_{\text{H}_2}$ ,  $\dot{n}_{\text{OH}^-}$ , e  $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}$  são as taxas de fluxo molecular de reagentes e produtos (kmol/s);  $M_{\text{H}_2}$ ,  $M_{\text{OH}^-}$  e  $M_{\text{H}_2\text{O}}$  as massas moleculares de reagentes e produtos (kg/kmol);  $\dot{m}_{\text{OH}^-}$  e  $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}$  são as vazões mássicas de reagentes e produtos.

As entalpias molares de formação,  $H_i(T_i)$ , são obtidas de valores tabelados (MORAN; SHAPIRO, 1993; MASTERTON *et al.*, 1997 *apud* VARGAS; BEJAN, p. 324, 2004) a 1 atm, pois  $\Delta H$  independe da pressão e nas seguintes temperaturas: a  $T_2$  para  $\text{H}_2(\text{g})$ ,  $T_4$  para  $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$  e  $T_3$  for  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ . Para o CV5, são usados os valores a  $T_6$  para  $\text{O}_2(\text{g})$ ,  $T_4$  para o reagente  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ,  $T_5$  para  $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$  e  $T_5$  para o produto  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , também a 1 atm.

A variação de entalpia devido à reação anódica é dada por

$$\Delta H_3 = \sum_{\text{produtos}} [v_i H_i(T_i)] - \sum_{\text{reagentes}} [v_i H_i(T_i)] \quad (3.69)$$

$v_i$  é o coeficiente estequiométrico das reações.  $W_{e3}$  é o trabalho máximo (reversível) gerado devido à reação no CV3 e está relacionado à  $\Delta G_3$ , variação da energia livre de Gibbs da reação no CV3.

$$W_{e3} = -\Delta G_3 \quad (3.70)$$

A energia livre de Gibbs da reação,  $\Delta G$  é função de temperatura, pressão e concentrações.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + \bar{R}T \ln Q \quad (3.71)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3.72)$$

Sendo  $\Delta G^\circ$  a energia livre de Gibbs padrão,  $\Delta H^\circ$  a variação de entalpia padrão;  $\Delta S^\circ$  a variação de entropia padrão [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. Entretanto, utiliza os valores instantâneos de concentração e pressão ao invés de utilizar os valores no equilíbrio. Não aparecem na equação os líquidos puros, sólidos e nem solventes. (VARGAS; BEJAN, 2004, p. 326)

$$Q_3 = \left\{ [\text{OH}^-_{(\text{aq})}]^2 p_{\text{H}_2} \right\}^{-1} \quad (3.73)$$

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

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



A concentração molar de KOH,  $[\text{KOH}]$ , pode ser obtida a partir da porcentagem mássica de KOH em solução,  $y$ .

$$[\text{KOH}] = \frac{(y/100) \cdot \rho_{\text{sol}}}{M_{\text{KOH}}} \quad (3.74)$$

Sendo  $\rho_{\text{sol}}$  a densidade da solução que é tabelada em função de valores de  $y$  (PERRY; GREEN; MALONEY, 1984 *apud* VARGAS; BEJAN, 2004), e  $M_{\text{KOH}}$ , a massa molecular do KOH.

Para a camada reacional catódica (CV5) os cálculos  $\Delta G$  e  $\Delta H$  são feitos da mesma maneira, utilizando as equações (3.69) até (3.72), fazendo as substituições necessárias e utilizando:

$$Q_5 = [\text{OH}^-]^2 / p_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (3.75)$$

#### 3.1.4.4 Eletrólito (CV4)

O eletrólito da AMFC é diferente dos das células de combustível alcalinas tradicionais, pois é composto da solução alcalina de KOH suportada em um meio sólido inerte (papel) e por isso é chamado também de membrana.

Esse diferencial no eletrólito foi considerado neste trabalho e resultou em um modelo matemático adaptado aos propostos por Vargas e Bejan (2004), Sommer (2009) e Martins *et al.* (2009).

Neste CV a massa de líquido não pode ser desprezada na análise térmica e por isso a porosidade desse CV foi considerada nos balanços para representar tanto a massa de sólido como a massa de solução.

$$\begin{aligned} \text{A conservação de massa exige que } 2\dot{n}_{\text{H}_2} &= \dot{n}_{\text{OH}^-, \text{out}} = \dot{n}_{\text{OH}^-, \text{in}} = 2\dot{n}_{\text{O}_2}, \\ 2\dot{n}_{\text{H}_2} &= \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}, \text{in}} = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}, \text{out}} = 2\dot{n}_{\text{O}_2}. \end{aligned}$$

As seguintes equações resultaram do balanço de massa e energia:

$$\frac{d\theta_4}{dt} = \left[ \tilde{Q}_4 + \tilde{H}_{\text{OH}^-}(\theta_5) - \tilde{H}_{\text{OH}^-}(\theta_4) + \tilde{H}_{\text{H}_2\text{O}}(\theta_3) - \tilde{H}_{\text{H}_2\text{O}}(\theta_4) \right] \frac{\gamma_{\text{memb}}}{\tilde{\rho}_{\text{memb}}(1-\phi_4)\xi_4\xi_y\xi_z} \quad (3.76)$$

Com

$$\tilde{Q}_4 = -\tilde{Q}_{34} + \tilde{Q}_{45} + \tilde{Q}_{45} + \tilde{Q}_{4\text{ohm}} \quad (3.77)$$

$$\rho_{\text{memb}} = \rho_{\text{sol}}\phi_4 + \rho_{\text{pap}}(1-\phi_4) \quad (3.78)$$

$$c_{p, \text{memb}} = c_{p, \text{sol}}\phi_4 + \rho_{p, \text{pap}}(1-\phi_4) \quad (3.79)$$

$$k_{\text{memb}} = k_{\text{sol}}\phi_4 + k_{\text{pap}}(1-\phi_4) \quad (3.80)$$

$$\tilde{A}_s = L_y L_z / V_T^{2/3} \quad (3.81)$$

$$\gamma_f = \frac{c_{p, f}}{c_{v, f}} \quad (3.82)$$

### 3.1.5 Modelo Eletroquímico

As resistências elétricas  $\beta$  de cada volume de controle são dependentes da condutividade elétrica e da geometria de cada compartimento e são dadas por:

$$\beta_i = \frac{\xi_i}{\tilde{A}_s V_T^{1/3} \sigma_i (1-\phi_i)}, \quad i = 1, 2, 6 \text{ e } 7 \quad (\phi_1 \text{ e } \phi_7 = 0) \quad (3.83)$$

$$\beta_i = \frac{\xi_i}{\tilde{A}_s V_T^{1/3} \sigma_i \phi_i}, \quad i = 3, 4 \text{ e } 5 \quad (3.84)$$

Para  $i=3, 4, 5$   $\sigma_i = \sigma_{\text{solução}}$ . As condutividades das camadas difusivas ( $\sigma_2$  e  $\sigma_6$ ) são as condutividades das fases de carbono do eletrodo e  $\sigma_1$  e  $\sigma_7$  são relativas às condutividades elétricas do material que constitui a placa de difusão de gases.

Os potenciais e os sobrepotenciais são adimensionalizados em relação a um potencial de referência  $V_{ref}$ ,

$$\tilde{V}_i = V_i / V_{ref} \quad (3.85)$$

$$\tilde{\eta}_i = \eta_i / V_{ref} \quad (3.86)$$

O subscrito  $i$  representa todos os potenciais presentes na FC.

O potencial real ( $\tilde{V}_i$ ) fornecido por uma célula de combustível resulta da combinação entre o potencial irreversível do anodo ( $\tilde{V}_{i,a}$ ), potencial irreversível do catodo ( $\tilde{V}_{i,c}$ ) e a perda ôhmica  $\tilde{\eta}_{ohm}$  que ocorre em toda a célula de combustível, entre o CV1 e o CV7.

$$\tilde{V}_i = \tilde{V}_{i,a} + \tilde{V}_{i,c} - \tilde{\eta}_{ohm} \quad (3.87)$$

$$\tilde{\eta}_{ohm} = \frac{I}{V_{ref}} \sum_{i=1}^7 \beta_i \quad (3.88)$$

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

$$V_{e,a} = V_{e,a}^\circ - \frac{\bar{R}T_3}{nF} \ln Q_3 \quad (3.89)$$

$$V_{e,a} = \Delta G_3 / (-nF) \quad (3.90)$$

$$V_{e,a}^\circ = \Delta G_3^\circ / (-nF) \quad (3.91)$$

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 ( $\eta_a$ ), é obtida implicitamente pela equação de *Butler-Volmer* para uma corrente  $I$  dada (BARD; FAULKNER, 2001; BOCKRIS; DRAZIC, 1972 *apud* VARGAS; BEJAN, 2004, p. 325),



$$\frac{I}{A_{3,wet}} = i_{o,a} \left[ e^{\frac{(1-\alpha_a)\eta_a F}{RT_3}} - e^{-\frac{\alpha_a \eta_a F}{RT_3}} \right] \quad (3.92)$$

Onde  $\eta_a$  é o sobrepotencial de ativação no anodo,  $\alpha_a$  é o coeficiente de transferência de carga e  $i_{o,a}$  é a densidade de corrente de troca.

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

$$\eta_{d,j} = \frac{\overline{RT}_i}{nF} \ln \left( 1 - \frac{I}{A_{i,wet} i_{Lim,j}} \right) \text{ com } i = 3,5 \text{ e } j = a, c \quad (3.93)$$

Na equação (3.93) 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 a camada de difusão de gases cai à zero ( $P_{2,out} = 0$ ). Essa é a corrente máxima que a célula de combustível pode fornecer. Em valores superiores a esse, o sistema colapsa. Então, a equação (3.43) é reescrita como:

$$i_{Lim,a} = \frac{P_f p_\infty D_2 nF}{M_{H_2} L_2 R_f T_\infty \theta_2} \quad (3.94)$$

Assim o potencial elétrico resultante no anodo é

$$\tilde{V}_{i,a} = \tilde{V}_{e,a} - \tilde{\eta}_a - |\tilde{\eta}_{d,a}| \quad (3.95)$$

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

A metodologia para os cálculos do potencial do catodo é a mesma. Utilizando-se  $V_{e,c}$ ,  $V_{e,c}^\circ$ ,  $\Delta G_5$ ,  $\Delta G_5^\circ$ ,  $T_5$  e  $Q_5$  no lugar de  $V_{e,a}$ ,  $V_{e,a}^\circ$ ,  $\Delta G_3$ ,  $\Delta G_3^\circ$ ,  $T_3$  e  $Q_3$ , as seguintes equações são obtidas:

$$\tilde{V}_{i,c} = \tilde{V}_{e,c} - \tilde{\eta}_c - |\tilde{\eta}_{d,c}| \quad (3.96)$$

$$V_{e,c} = V_{e,c}^\circ - (\bar{R}T_5/nF) \ln Q_5 \quad (3.97)$$

$$V_{e,c}^\circ = \Delta G_5^\circ / (-nF) \quad (3.98)$$

$$\frac{I}{A_{5,wet}} = i_{o,c} \left[ e^{\frac{(1-\alpha_c)\eta_c F}{\bar{R}T_5}} - e^{-\frac{\alpha_c \eta_c F}{\bar{R}T_5}} \right] \quad (3.99)$$

$$i_{Lim,c} = \frac{2p_{ox} D_6 n F}{M_{O_2} L_6 R_{ox} \theta_6 T_\infty} \quad (3.100)$$

### 3.1.6 Potência disponível da Célula de Combustível

Ao se estimar a potência disponível para uso de uma célula de combustível ( $\tilde{W}_{net}$ ) é necessário descontar a energia necessária para alimentar a célula de combustível com os gases combustível e oxidante ( $\tilde{W}_p$ ) da energia produzida pela FC ( $\tilde{W} = \tilde{V}_i \tilde{I}$ ). Logo a potência total disponível produzida por uma FC é:

$$\tilde{W}_{net} = \tilde{W} - \tilde{W}_p \quad (3.101)$$

Com  $\tilde{W}_p$  sendo calculado da seguinte forma:

$$\tilde{W}_p = \psi_f S_f \frac{\theta_i}{P_i} \Delta P_1 + \psi_{ox} S_{ox} \frac{\theta_7}{P_7} \Delta P_7 \quad (3.102)$$

$$S_f = \frac{m_{ref} T_\infty R_i}{V_{ref} I_{ref}}, \quad i = f, ox \quad (3.103)$$

## 3.2 MÉTODO NUMÉRICO

As equações (3.16), (3.36), (3.48), (3.56), (3.57), (3.62) e (3.76) para as temperaturas adimensionais e a equação (3.43) para as pressões adimensionais em conjunto com as condições iniciais especificadas formam um sistema de sete equações diferenciais ordinárias e

duas equações algébricas. As incógnitas são  $\theta_i$  e  $P_i$ , isto é, as temperaturas dos sete volumes de controle e as pressões dos gases nas saídas de CV2 e CV6. Uma vez que as temperaturas e pressões são conhecidas, os potenciais elétricos e a potência líquida da AMFC unitária podem ser calculados para qualquer nível de corrente.

Foram utilizados dois métodos numéricos. O primeiro método calcula o comportamento transiente do sistema, a partir de um conjunto de condições iniciais e então a solução marcha no tempo (sendo verificada a sua precisão) até que o estado estacionário seja atingido, em qualquer nível de corrente. As equações são integradas explicitamente em relação ao tempo usando um passo de tempo adaptativo, com o método Runge-Kutta de quarta-quinta ordem (KINCAID; CHENEY, 1991). O passo de tempo é ajustado automaticamente de acordo com o erro de truncamento local, que é mantido abaixo de uma tolerância especificada, de  $10^{-6}$ .

O segundo método é usado na solução de estado estacionário. As derivadas em relação ao tempo são iguais a zero nas equações (3.16), (3.36), (3.48), (3.56), (3.57), (3.62) e (3.76). Como as pressões estão relacionadas com as temperaturas via equação (3.43), o sistema é então reduzido a sete equações algébricas não-lineares, em que as incógnitas são as temperaturas dos sete volumes de controle. Esse sistema é resolvido usando um método quase-Newton. Considerou-se que a convergência foi alcançada quando a norma euclidiana residual do sistema foi inferior a  $10^{-6}$ .

### 3.3 OTIMIZAÇÃO TERMODINÂMICA DA AMFC

A otimização de um sistema de células de combustível consiste em buscar a melhor escolha dentre as possíveis alternativas de projeto, considerando as restrições do sistema e os conflitos de objetivos existentes.

#### 3.3.1 Otimização Termodinâmica e Projeto Construtal

O projeto construtal é o método que aplica a teoria construtal. Nele é realizada uma otimização termodinâmica visando reduzir as irreversibilidades dos componentes e processos de um sistema sujeito a restrições globais específicas a fim de melhorar o seu desempenho

global. Essas irreversibilidades (geração de entropia ou destruição de exergia) podem ser relacionadas como resistências ao fluxo interno, seja esse de calor, fluidos ou eletricidade. Essas resistências devem ser minimizadas simultaneamente, o que pode ser feito ao se distribuir a geração de entropia no sistema, resultando em uma arquitetura ótima para o sistema. (BEJAN; ROCHA; LORENTE, 2000)

O sistema é otimizado a fim de operar em seu nível de desempenho máximo possível (potência líquida) sob restrições pré-estabelecidas (volume total). A otimização de geometria de fluxo é feita a partir do nível mais elementar, a célula unitária. São dois níveis de otimização: (i) a estrutura interna, que representa as espessuras relativas das camadas reativas e de difusão dos eletrodos e o espaço da membrana e (ii) a forma externa, que representa a razão de aspecto externa dos componentes da célula unitária. O volume disponível é distribuído otimamente através do sistema de modo que a potência líquida seja maximizada. (VARGAS; ORDONEZ; BEJAN, 2004; VARGAS; BEJAN, 2004)

Embora esse estudo já tenha sido feito em trabalhos anteriores para a otimização de uma célula alcalina tradicional (VARGAS; BEJAN, 2004) e de uma pilha de células de membrana poliméricas (VARGAS; ORDONEZ; BEJAN, 2004), realizá-lo para novas células de combustível alcalinas de eletrólito sólido é um desafio, pois cada tipo de célula de combustível apresenta grandes diferenças de projeto, operação e dificuldades técnicas.

## 4 AJUSTE DE PARÂMETROS E VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL DO MODELO MATEMÁTICO

Nesta seção o comportamento do protótipo da AMFC é estudado experimentalmente. Primeiramente, é analisado o efeito da concentração da solução de KOH na membrana no desempenho da AMFC. Em seguida testes experimentais são realizados para validar experimentalmente os resultados numéricos obtido com a simulação do modelo matemático introduzido na seção 3.1, usando cinco diferentes conjuntos de resultados obtidos no protótipo para diferentes casos de concentração de eletrólito.

Os resultados aqui apresentados foram obtidos por Dr. José Eduardo Ferreira Gardolinski no LaCelC em 2007 e utilizados neste trabalho para a validação experimental e ajuste do modelo matemático.

### 4.1 UNIDADE EXPERIMENTAL

Uma unidade experimental foi implementada no laboratório para a condução dos experimentos na célula de combustível, conforme pode ser visto na Figura 1 (p. 20). A bancada de teste consiste em um sistema de alimentação dos gases  $H_2$  e  $O_2$  com seus respectivos manômetros e fluxômetros fixados na parede, uma carga elétrica ajustável com fio de níquel-cromo e uma estrutura de suporte para os testes na célula de combustível.

Um protótipo da AMFC unitária, que inclui uma membrana composta de um suporte sólido poroso e a solução aquosa de hidróxido de potássio (KOH), também foi construído no laboratório, conforme mostrado na Figura 1 (p. 20). Como suporte sólido é utilizado um papel filtro *drop reaction* Whatman nº 120, com uma composição especialmente escolhida para a adequada absorção de eletrólito e durabilidade (VARGAS *et al.*, 2010), proporcionando assim um método novo e de baixo custo para introdução do eletrólito de hidróxido de potássio para dentro da célula de combustível. Como mostrado na vista explodida da Figura 3 (p. 27), foi utilizada uma configuração de canais paralelos no desenho das placas bipolares, de modo que uma difusão uniforme e adequada dos gases oxidante e combustível seja atingida a partir da camada de suporte dos eletrodos. A membrana é interposta entre os dois eletrodos (anódico e

catódico). É essa membrana composta do suporte sólido e eletrólito que diferencia a AMFC dos outros tipos de AFC.

A AMFC possui a versatilidade de operar com eletrodos compostos de níquel e cobalto, mais baratos e disponíveis que a platina. No entanto, neste estudo para fins de validação experimental do modelo foram usados como um caso referência eletrodos de platina-carbono, do tipo LT-250-EW, da BASF, com a carga catalítica de  $5 \text{ g/m}^2$  de 30% de Pt suportada em carbono Vulcan XC-72.

#### 4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A configuração experimental descrita na seção anterior foi utilizada para a aquisição dos dados experimentais necessários para a validação experimental do modelo matemático introduzido neste trabalho. Cada teste constituiu na medida dos valores de corrente e potencial a fim de descrever quantitativamente o desempenho da AMFC por curvas de polarização e potência. Isso foi feito ao se variar a resistência da carga mostrada na Figura 1 (p. 20) a partir das condições de circuito aberto ( $I = 0$ ) até o curto circuito ( $I$  máximo). Um multímetro digital ICEL-MD-6110 foi utilizado para as medidas de corrente e potencial.

As medidas de corrente e potencial foram feitas em três tempos diferentes do experimento: 0, 15 e 30 minutos. Com o uso da carga ajustável, a carga foi variada progressivamente de modo que todo o intervalo de corrente fosse analisado ( $0 \leq \tilde{I} \leq \tilde{I}_{\max}$ ) e assim foi possível obter as curvas de potência e de polarização para o protótipo da AMFC em três diferentes momentos de operação. Desta maneira para cada concentração de KOH na membrana foram considerados três testes, correspondentes aos três tempos analisados. Para cada teste, as condições de estado estacionário foram atingidas logo após o início dos experimentos.

Calculou-se o limite de precisão para cada valor de potencial corrente para cada experimento como sendo duas vezes o desvio padrão do valor médio dos três testes (JOURNAL, 1993), sendo então assumido que a resposta do sistema siga uma distribuição normal unimodal e simétrica. Portanto, é admissível afirmar que 95% das respostas do sistema exibem potencial e corrente reais iguais à média calculada (a partir das medições da amostra),

mais ou menos duas vezes o desvio padrão de medidas experimentais (LIPSCHUTZ; LIPSON, 2000).

Os limites intrínsecos de precisão (*bias limit*) do potencial e da corrente são desprezíveis quando comparados aos respectivos limites de precisão. Devido ao baixo intervalo de corrente observado no protótipo da AMFC ( $0 \leq \tilde{I} \leq \tilde{I}_{\max}$ ), a potência bombeamento é negligenciável na presença da potência elétrica, logo,  $\tilde{W}_{\text{net}} \cong \tilde{W} = \tilde{V} \tilde{I}$ . Como resultado, as incertezas de medição usada para construir as barras de erros nos gráficos dos resultados são calculadas da seguinte forma:

$$\frac{U_{\tilde{V}}}{\tilde{V}} = \left[ \left( \frac{P_{\tilde{V}}}{\tilde{V}} \right)^2 + \left( \frac{B_{\tilde{V}}}{\tilde{V}} \right)^2 \right]^{1/2} \cong \frac{P_{\tilde{V}}}{\tilde{V}} \quad (4.1)$$

$$\frac{U_{\tilde{I}}}{\tilde{I}} = \left[ \left( \frac{P_{\tilde{I}}}{\tilde{I}} \right)^2 + \left( \frac{B_{\tilde{I}}}{\tilde{I}} \right)^2 \right]^{1/2} \cong \frac{P_{\tilde{I}}}{\tilde{I}} \quad (4.2)$$

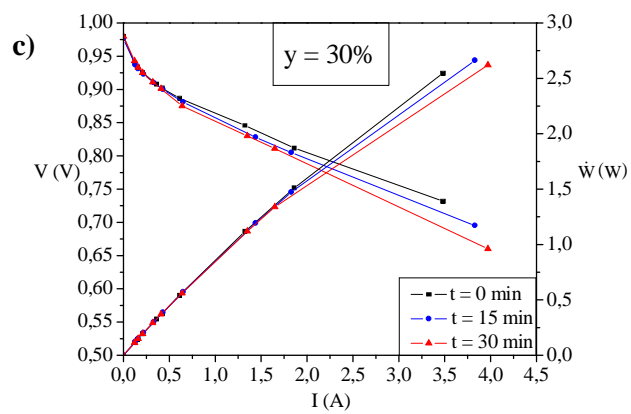
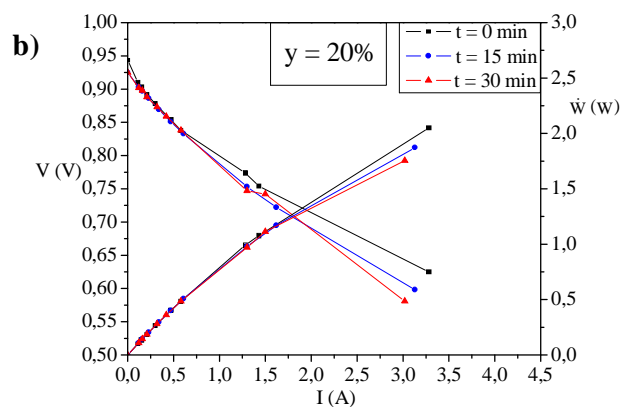
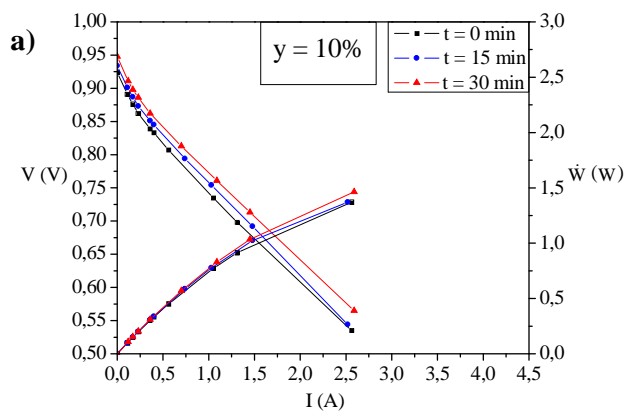
$$\frac{U_{\tilde{W}_{\text{net}}}}{\tilde{W}_{\text{net}}} \cong \frac{U_{\tilde{W}}}{\tilde{W}} = \left[ \left( \frac{U_{\tilde{V}}}{\tilde{V}} \right)^2 + \left( \frac{U_{\tilde{I}}}{\tilde{I}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (4.3)$$

#### 4.3 O EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE KOH NO DESEMPENHO DA AMFC

O protótipo da AMFC da Figura 1 (p. 20) possui uma seção transversal quadrada, com  $\xi_y/\xi_x = \xi_z/\xi_x = 3,95$ , de acordo com a Figura 6 (p. 48). A configuração interna é dada por  $\xi_1/\xi_x = \xi_7/\xi_x = 0,0789$ ,  $\xi_2/\xi_x = \xi_6/\xi_x = 0,0108$ ,  $\xi_3/\xi_x = \xi_5/\xi_x = 0,0058$ ,  $\xi_4/\xi_x = 0,0197$ ,  $\xi_8/\xi_x = \xi_9/\xi_x = 0,3946$ ,  $\xi_t/\xi_y = 0,02$  e  $\xi_c/\xi_y = 0,01$ . As placas bipolares (interconectores) são formadas por duas partes: os canais de gases (CV1 e CV7) e as placas de suporte, representadas por L<sub>8</sub> e L<sub>9</sub> na Figura 6 (p. 48).

A resposta da AMFC ao operar com cinco condições diferentes de fração mássica de solução de KOH no eletrólito (10%, 20%, 30%, 40% e 50%), é mostrada na Figura 8. As medidas de corrente e potencial foram feitas em três diferentes momentos do experimento: 0, 15 e 30 minutos. Como o desempenho do protótipo AMFC foi muito similar nas três medidas feitas em diferentes momentos para cada experimento, é razoável assumir que o tempo de

*start-up* do protótipo é muito curto, o que provavelmente ocorre devido ao tamanho relativamente pequeno da célula, que possui assim, uma inércia térmica baixa.





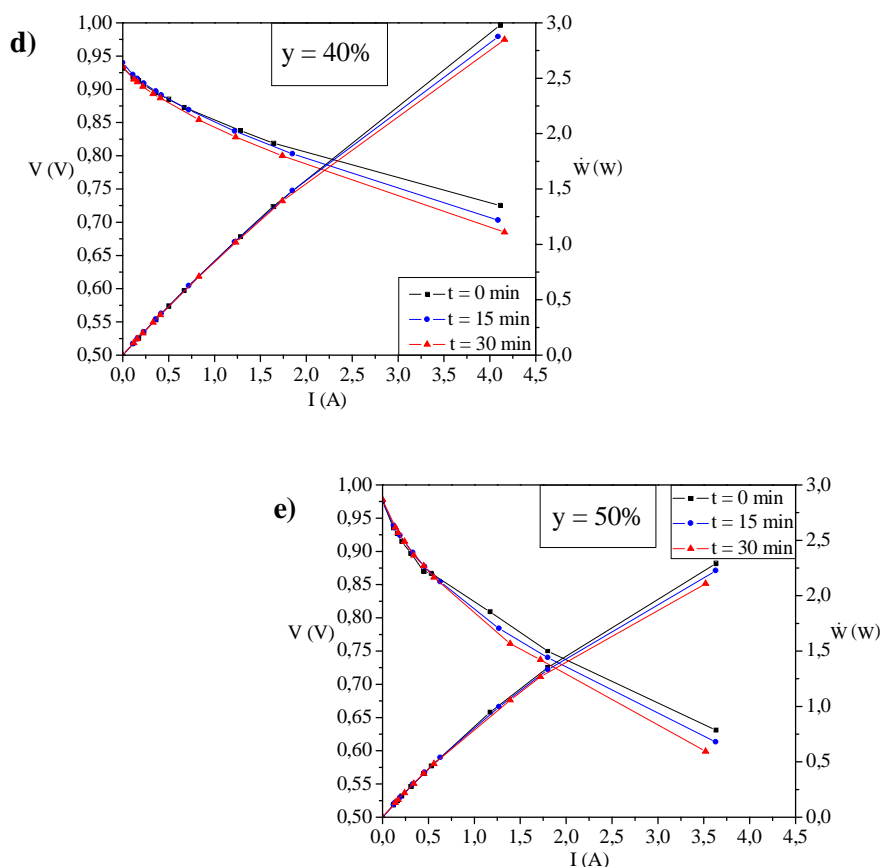


Figura 8 – Curvas experimentais de potencial e potência para o protótipo da AMFC para cinco diferentes concentrações mássicas de eletrólito: (a)  $y=10\%$ , (b)  $y=20\%$ , (c)  $y=30\%$ , (d)  $y=40\%$  e (e)  $y=50\%$ .

Os resultados experimentais para  $t = 0$  min foram agrupados na Figura 9 e resumidos na Tabela 1, de modo que as perdas de potencial, a corrente e a potência máxima obtidas em cada teste possam ser comparadas. A potência máxima foi obtida para  $y = 40\%$ , o que mostra que, mesmo sem ter apresentado o maior potencial inicial, a célula teve o maior valor de corrente de curto circuito e apresentou menores perdas de potencial do que com as outras concentrações, o que resultou então na maior potência entre as concentrações de KOH testadas. Do ponto de vista físico, pode-se afirmar que há um valor ótimo de concentração de KOH, com base na análise de dois extremos, isto é: quando  $y \rightarrow 0\%$  não há íons hidroxila disponíveis na membrana e assim,  $\dot{W} \rightarrow 0$ ; e quando  $y \rightarrow 100\%$  o fluxo de íons diminui devido à redução da quantidade de água líquida no volume de controle, e também  $\dot{W} \rightarrow 0$ . Assim sendo, deve existir um valor intermediário ótimo  $y_{opt}$ , tal que  $\dot{W}$  seja maximizado.

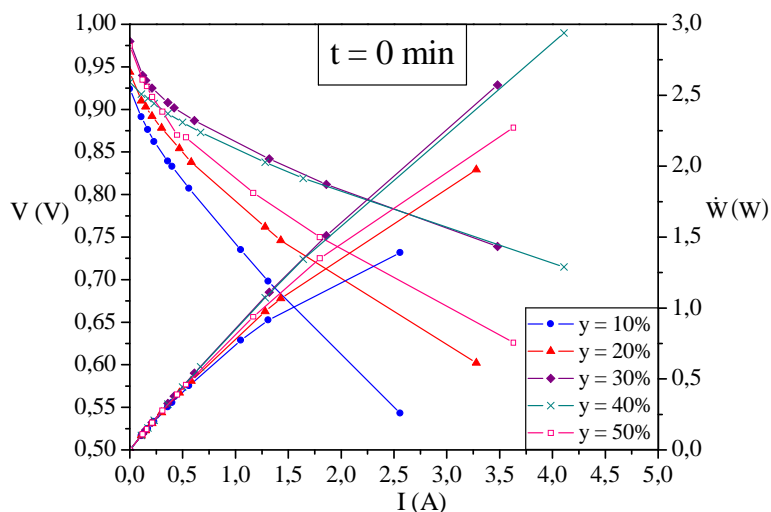


Figura 9 – Curvas de polarização e de potência obtidas experimentalmente para diferentes frações mássicas de eletrólito ( $y$ ) a  $t = 0$  min.

Tabela 1 – Valores experimentais para circuito aberto e curto circuito a  $t = 0$  min.

$y$ (% KOH)	$i$ (A)	$V$ (V)	$\dot{W}$ (W)
<b>10</b>	0,00	0,92	0,00
	2,56	0,54	1,39
<b>20</b>	0,00	0,94	0,00
	3,28	0,62	2,05
<b>30</b>	0,00	0,98	0,00
	3,48	0,73	2,55
<b>40</b>	0,00	0,93	0,00
	4,11	0,72	2,98
<b>50</b>	0,00	0,98	0,00
	3,63	0,63	2,29

A Figura 10 resume os resultados da otimização encontrados nos experimentos. As medidas experimentais de potencial e de potência correspondentes a diferentes níveis de corrente são plotados na forma adimensional com barras de erro calculadas de acordo com as equações (4.1) a (4.3). Os máximos de potencial e de potência foram encontrados para o protótipo da AMFC funcionando com  $y$  entre 30 e 40% de concentração mássica para três níveis de corrente ( $\tilde{I} = 0,56; 1,05; 2,52$ ). No entanto, conforme a corrente aumenta, a potência máxima é obtida para  $y \rightarrow 40\%$ . Na verdade, foi em  $y=40\%$  que a AMFC atingiu a potência

e corrente máximas em curto circuito entre todos os testes, indicando que a potência máxima é obtida em  $y_{opt} = 40\%$  de acordo com os resultados experimentais.

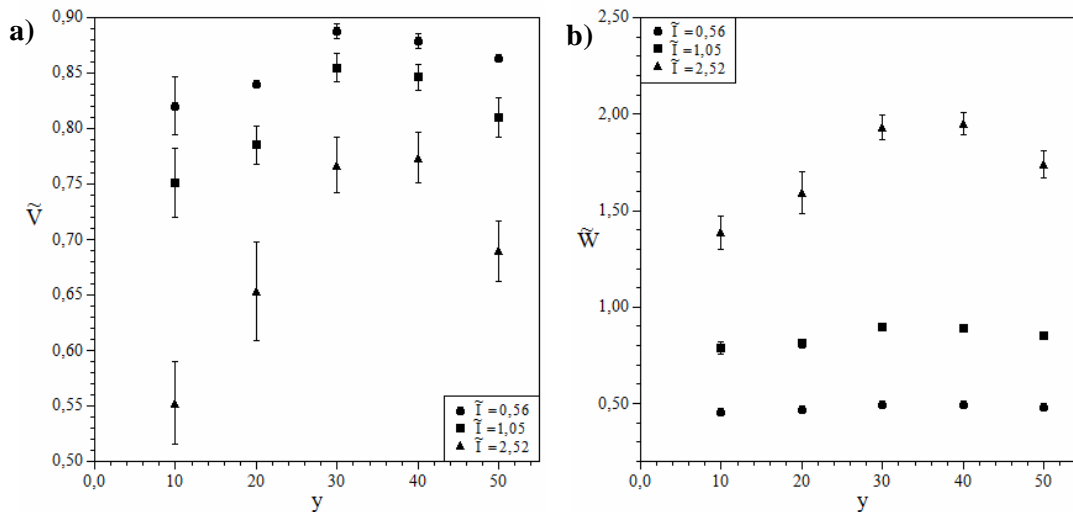


Figura 10 – Resultados experimentais de (a) Potencial e (b) Potência como função da concentração mássica de KOH em 3 níveis de corrente ( $\tilde{I} = 0,56; 1,05$  e  $2,52$ ).

O efeito da concentração de KOH em células de combustível alcalinas foi investigado teoricamente por Zhang, Lin e Chen (2011) que realizaram uma otimização multiobjetivo de uma célula de combustível alcalina típica com eletrólito circulante usando um modelo de célula de combustível alcalina em estado estacionário. Os autores apresentaram uma correlação algébrica para obtenção da concentração ótima molar de KOH para um desempenho máximo da célula de combustível alcalina como função da temperatura de operação. Os resultados apresentados por este estudo corroboram experimentalmente a tendência teoricamente esperada, embora que para um tipo diferente de célula de combustível alcalina, pois aqui é considerada uma célula de membrana alcalina composta pela solução aquosa de KOH e um suporte sólido derivado de celulose. Portanto, a concentração de KOH ótima para a potência máxima é uma característica fundamental que deve ser procurada em qualquer tipo de célula de combustível alcalina.

#### 4.4 AJUSTE DO MODELO

Um código computacional foi escrito em linguagem Fortran baseado no método numérico descrito na seção 3.2 para obter a solução do modelo matemático da AMFC, isto é, temperaturas e pressões, e, em seguida, calcular os potenciais e potência líquida da AMFC para a faixa de corrente de funcionamento ( $0 \leq \tilde{I} \leq \tilde{I}_{\max}$ ). Os parâmetros de entrada são as características geométricas e as propriedades físicas da AMFC unitária. A geometria e as várias propriedades físicas foram medidas no protótipo da AMFC e os demais dados necessários foram obtidos da literatura técnica [Perry e Green (1999), Moran e Shapiro (1993), Incropera e DeWitt (2003), Vargas e Bejan (2004), Callister (2006), Gilliam *et al.* (2007) e Martins *et al.* (2009)].

Os parâmetros precedidos por \* são dependentes da concentração do eletrólito e nas Tabelas 2 a 7 aparecem seus valores para a concentração de 40%. Os valores referentes a cada uma das concentrações consideradas ( $10 \leq y \leq 50$ ) serão apresentados no decorrer do texto.

O caso referência (geometria e propriedades) para as simulações nesta etapa do trabalho foi o protótipo da AMFC.

Tabela 2 – Parâmetros Estruturais.

Símbolo	Nome	Unidade	Valor
dinf	Diâmetro da entrada de Combustível	m	$7 \times 10^{-3}$
dox	Diâmetro da entrada de Oxidante	m	$7 \times 10^{-3}$
$\xi_y / \xi_x$	Razão entre a espessura e o comprimento da FC	-	3,9463
$\xi_z / \xi_x$	Razão entre a altura e o comprimento da FC	-	3,9463
$\xi(j)$	Espaços adimensionais da FC	-	0,07893
			0,01079
0,00578			
0,01974			
0,00578			
Razões espaciais - interconectores e canais de gases	-	0,01079	
		0,39463	
		0,39463	
$V_T$	Restrição de Volume	$m^3$	0,02
			0,01
			2,53E-04

Tabela 3 – Parâmetros Operacionais.

Símbolo	Nome	Unidade	Valor
$p_f$	Pressão de entrada do combustível	$N\ m^{-2}$	$1,27 \times 10^5$
$p_{ox}$	Pressão de entrada do oxidante	$N\ m^{-2}$	$1,34 \times 10^5$
$p_\infty$	Pressão externa	$N\ m^{-2}$	$1,00 \times 10^5$
$T_f$	Temperatura de entrada do combustível	K	298,15
$T_{ox}$	Temperatura de entrada do oxidante	K	298,15
$T_\infty$	Temperatura externa	K	298,15
$T_0$	Temperatura Inicial no interior da FC	K	298,15
$\zeta_1$	Taxa estequiométrica do anodo	-	2
$\zeta_7$	Taxa estequiométrica do catodo	-	2

Tabela 4 – Parâmetros Mássicos.

Símbolo	Nome	Unidade	Valor
$\rho_{sol}$	Densidade da solução correspondente ao percentual mássico	$kg\ m^{-3}$	*1406,39
$\rho_{s,a}$	Densidade do anodo	$kg\ m^{-3}$	580
$\rho_{s,c}$	Densidade do catodo	$kg\ m^{-3}$	580
$\rho_{papel}$	Densidade do papel da membrana	$kg\ m^{-3}$	462,7
$M_{KOH}$	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	%	*10 a 50
$\dot{m}_{ref}$	Vazão mássica de referência	kg/s	$5 \times 10^{-6}$

Tabela 5 – Parâmetros Eletroquímicos.

Símbolo	Nome	Unidade	Valor
$\sigma_{sol}$	Condutividade elétrica da solução	$\Omega^{-1}\ m^{-1}$	*53,22
$\sigma$	Condutividade elétrica da fase de carbono	$\Omega^{-1}\ m^{-1}$	$85,7 \times 10^2$
$i_{0,a}$	Densidade de corrente de troca do anodo	$A\ m^{-2}$	*0,0058
$i_{0,c}$	Densidade de corrente de troca do catodo	$A\ m^{-2}$	*0,0019
$\alpha_a$	Coefficiente de troca de carga para o anodo	-	0,5
$\alpha_c$	Coefficiente de troca de carga para o catodo	-	0,5
$R_{s,a}$	Resistividade das placas bipolares	$\Omega\ m$	$6,6 \times 10^{-8}$

Tabela 6 – Parâmetros Térmicos.

Símbolo	Nome	Unidade	Valor
$c_{s,a}$	Calor específico do anodo	$J kg^{-1} K^{-1}$	133
$c_{s,c}$	Calor específico do catodo	$J kg^{-1} K^{-1}$	133
$c_{p,f}$	Calor específico do combustível a pressão constante	$J kg^{-1} K^{-1}$	14307
$c_{v,f}$	Calor específico do combustível a volume constante	$J kg^{-1} K^{-1}$	10183
$c_{p,ox}$	Calor específico do oxidante a pressão constante	$J kg^{-1} K^{-1}$	918
$c_{v,ox}$	Calor específico do oxidante a volume constante	$J kg^{-1} K^{-1}$	658
$c_{p,papel}$	Calor específico do papel	$J kg^{-1} K^{-1}$	1200
$c_{H_2O}$	Calor específico molar da água	$kJ kmol^{-1} K^{-1}$	75,222
$c_{H_2}$	Calor específico molar do hidrogênio	$kJ kmol^{-1} K^{-1}$	28,614
$c_{O_2}$	Calor específico molar do oxigênio	$kJ kmol^{-1} K^{-1}$	29,376
$c_{KOH}$	Calor específico molar do KOH	$kJ kmol^{-1} K^{-1}$	65,038
$H_1$	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	$W m^{-2} K^{-1}$	50
$U_{w,s}$	Coefficiente de Troca Térmica Global ambiente/sólido	$W m^{-2} K^{-1}$	50
$U_{w,p}$	Coefficiente de Troca Térmica Global ambiente/papel	$W m^{-2} K^{-1}$	50
$U_{w,sol}$	Coefficiente de Troca Térmica Global ambiente/solução	$W m^{-2} K^{-1}$	50
$k_{sol}$	Condutividade térmica da solução	$W m^{-1} K^{-1}$	*0,57
$k_{s,a}$	Condutividade térmica do anodo	$W m^{-1} K^{-1}$	0,1
$k_{s,c}$	Condutividade térmica do catodo	$W m^{-1} K^{-1}$	0,1
$k_f$	Condutividade térmica do combustível	$W m^{-1} K^{-1}$	0,182
$k_{ox}$	Condutividade térmica do oxidante	$W m^{-1} K^{-1}$	0,0267
$k_p$	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 $H_2O$	$kJ kmol^{-1}$	-285,8x10 <sup>3</sup>
$\tilde{H}_{OH^-}$	Entalpia padrão de formação do $OH^-$	$kJ kmol^{-1}$	-230x10 <sup>3</sup>
$\Delta S_{H_2O}^\circ$	Entropia padrão da $H_2O$	$kJ kmol^{-1} K^{-1}$	69,95
$\Delta S_{H_2}^\circ$	Entropia padrão do $H_2$	$kJ kmol^{-1} K^{-1}$	130,57
$\Delta S_{OH^-}^\circ$	Entropia padrão do $OH^-$	$kJ kmol^{-1} K^{-1}$	-10,8
$\Delta S_{O_2}^\circ$	Entropia padrão do $O_2$	$kJ kmol^{-1} K^{-1}$	205,03

Tabela 7 – Parâmetros dos Materiais.

Símbolo	Nome	Unidade	Valor
$K_2$	Permeabilidade do CV2	$m^2$	$4,2 \times 10^{-14}$
$K_3$	Permeabilidade do CV3	$m^2$	$4,2 \times 10^{-16}$
$K_5$	Permeabilidade do CV5	$m^2$	$4,2 \times 10^{-16}$
$K_5$	Permeabilidade do CV6	$m^2$	$4,2 \times 10^{-14}$
$\phi_2$	Porosidade do CV <sub>2</sub>	-	0,0085
$\phi_3$	Porosidade do CV <sub>3</sub>	-	0,172
$\phi_4$	Porosidade do CV <sub>4</sub>	-	0,71
$\phi_5$	Porosidade do CV <sub>5</sub>	-	0,172
$\phi_6$	Porosidade do CV <sub>6</sub>	-	0,0085
$q_a$	Tortuosidade do anodo	-	2,5
$q_c$	Tortuosidade do catodo	-	2,5
$\mu_1$	Viscosidade do combustível	Pa s	$8,96 \times 10^{-6}$
$\mu_7$	Viscosidade do oxidante	Pa s	$20,7 \times 10^{-6}$

A corrente ( $\tilde{I}$ ) é considerada uma variável independente na simulação numérica. As potências total e líquida da célula de combustível foram calculadas a partir do circuito aberto ( $\tilde{I} = 0$ ), e prosseguiram com acréscimos de ( $\Delta\tilde{I} = 0,1$ ) até a corrente elétrica atingir os valores obtidos experimentalmente com o protótipo da AMFC.

Conforme discutido anteriormente, o ajuste e a validação experimental do modelo matemático foram realizados para cinco conjuntos de resultados medidos para diferentes concentrações mássicas de KOH na solução de eletrólito (10%, 20%, 30%, 40% e 50%). Como existem alguns parâmetros que dependem da concentração da solução ( $k_{sol}$ ,  $\rho_{sol}$  e  $\sigma_{sol}$ ) seus valores apropriados foram retirados da literatura (CALLISTER, 2006; GILLIAM *et al.*, 2007) e são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros dependentes da concentração da solução.

y	10 %	20%	30%	40 %	50 %
$k_{sol} (W m^{-1} K^{-1})$	0,61	0,60	0,59	0,57	0,60
$\rho_{sol} (kg m^{-3})$	1086,57	1184,15	1290,49	1406,39	1532,69
$\sigma_{sol} (\Omega^{-1} m^{-1})$	36,9	58,2	62,11	53,22	47,61

A geometria do protótipo da AMFC usado nos experimentos é resumida na Tabela 9. O primeiro passo para a validação experimental inicial foi realizar o ajuste do modelo.

Tabela 9 – Geometria do protótipo da AMFC.

$V_T = 2,5 \times 10^{-4} \text{ m}^3$	$\xi_4/\xi_x = 0,0197$
$\xi_y/\xi_x = \xi_z/\xi_x = 3,95$	$\xi_8/\xi_x = \xi_9/\xi_x = 0,3946$
$\xi_1/\xi_x = \xi_7/\xi_x = 0,0789$	$\xi_t/\xi_y = 0,02$
$\xi_2/\xi_x = \xi_6/\xi_x = 0,0108$	$\xi_c/\xi_y = 0,01$
$\xi_3/\xi_x = \xi_5/\xi_x = 0,0058$	

O procedimento de ajuste do modelo consiste em resolver o problema inverso de estimativa de parâmetros (IPPE) (MINKOWYCZ *et al.*, 2006) utilizando o modelo matemático, e assim transformar uma variável em um parâmetro, e vice-versa. Para isso, o que era originalmente uma variável é imposto ao modelo como um parâmetro de entrada. Neste estudo, as variáveis disponíveis a partir dos experimentos foram o potencial medido e a corrente atingida pelo protótipo da AMFC. Portanto, há dois parâmetros no modelo que podem se tornar variáveis.

No início do procedimento são selecionados os parâmetros que se tornarão as variáveis a serem determinadas. As densidades de correntes de troca anódicas e catódicas foram as escolhidas pois é esperado que dependam da concentração da solução no eletrólito, que foi o parâmetro variado nos experimentos. A densidade de corrente de troca determina a magnitude das reações de oxidação e de redução que ocorrem nos eletrodos no potencial de equilíbrio. Mesmo que a corrente líquida seja zero no equilíbrio, acontece atividade faradáica equilibrada, que pode ser expressa em termos da densidade de corrente de troca (BOCKRIS; DRAZIC, 1972; BARD; FAULKNER, 2001), como segue:

$$i_0 = nFk^0 C_R^\alpha C_O^{(1-\alpha)} \quad (4.4)$$

Onde  $k^0$  é a constante de taxa padrão e  $C_O$  e  $C_R$  são as concentrações dos estados oxidados e reduzidos, respectivamente. Já  $n$  é o número de elétrons equivalente por mol de reagente,  $F$  a constante de Faraday e  $\alpha$  o coeficiente de troca de carga.

A equação (4.4) mostra claramente que quando a concentração da solução de eletrólito varia, novas condições de equilíbrio são estabelecidas o que resulta em uma nova densidade de corrente de troca. Com base nisso, neste trabalho é proposta a elaboração de correlações empíricas para as densidades de corrente de troca em função da concentração da solução do eletrólito através de três conjuntos de dados, correspondentes a  $y = 10\%$ ,  $40\%$  e



50%. A solução numérica do IPPE foi obtida para o estado estacionário em cada valor de corrente simulado e resultou em valores de densidade de corrente de troca com uma forte dependência em relação à corrente no intervalo de  $0 \leq \tilde{I} \sim 1$ , já para o intervalo de  $1 \sim \tilde{I} \leq \tilde{I}_{\max}$  nas três concentrações da solução do eletrólito testadas, esses valores estabilizaram. Esse efeito indica que é possível afirmar que a densidade de corrente de troca para  $1 \sim \tilde{I} \leq \tilde{I}_{\max}$  pode ser correlacionada empiricamente como uma função da concentração da solução do eletrólito.

Como resultado, a resposta do protótipo da AMFC foi então numericamente simulada utilizando os valores estáveis das densidades de correntes de troca para  $y = 10\%$ ,  $40\%$  e  $50\%$ . A Figura 11 mostra em linhas contínuas as curvas de polarização e de potência calculadas numericamente para todas as concentrações da solução do eletrólito testadas no intervalo  $1 \sim \tilde{I} \leq \tilde{I}_{\max}$ , além dos resultados experimentais para potencial e potência com as barras de erro calculados com as equações (4.1) a (4.3).

É perceptível que as incertezas experimentais para os dados de potencial e os de potência foram pequenas para baixas correntes, e que se tornaram maiores conforme a corrente aumentou. Para  $1 \sim \tilde{I} \leq \tilde{I}_{\max}$  os resultados numéricos encontram-se dentro das barras de erro, apresentando uma boa concordância qualitativa e quantitativa acordo com os resultados experimentais. Em relação às curvas de potência, houve uma boa concordância tanto qualitativamente quanto quantitativamente entre os resultados simulados e os experimentais. Os resultados numéricos permaneceram dentro das barras de erros em todo o intervalo de corrente analisado ( $0 \leq \tilde{I} \leq 4.5$ ) e a potência máxima obtida experimentalmente para o protótipo da AMFC foi  $\tilde{W} \cong 3$ .

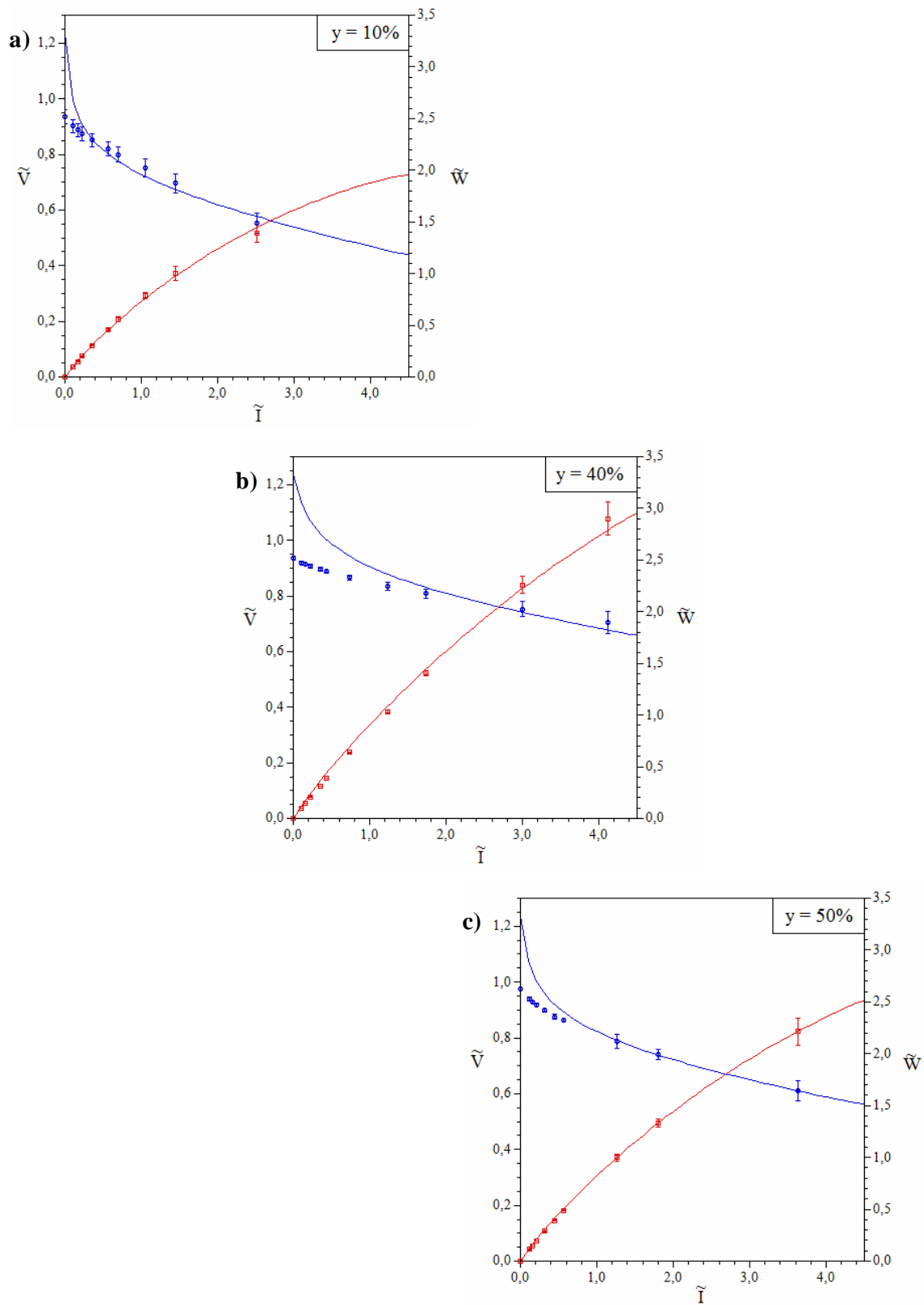


Figura 11 – Ajuste experimental do modelo usando  $y =$  (a) 10%, (b) 40% e (c) 50%.

A densidade de corrente de troca está relacionada com a atividade do eletrodo e influencia fortemente o desempenho da célula de combustível. Usando os valores ajustados para  $y = 10\%$ ,  $40\%$  e  $50\%$ , as seguintes correlações empíricas foram obtidas para os eletrodos usados no protótipo da AMFC:

$$i_{0,a} = -2,14 \times 10^{-7} y^3 + 1,53 \times 10^{-5} y^2 - 0,00019 y + 0,00272 \quad (4.5)$$

$$i_{0,c} = -4,35 \times 10^{-9} y^4 + 3,11 \times 10^{-7} y^3 - 5,16 \times 10^{-6} y^2 + 3,08 \times 10^{-5} y - 0,00014 \quad (4.6)$$

#### 4.5 VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL DO MODELO MATEMÁTICO

Depois de realizar o ajuste do modelo, o próximo passo foi a validação experimental do modelo. Esta tarefa foi realizada utilizando os dois conjuntos de dados experimentais restantes, ou seja, o potencial e corrente medidos para  $y = 20\%$  e  $30\%$ . As equações (4.5) e (4.6) foram então usadas para determinar  $(i_{0,a}, i_{0,c})$  para  $y = 20\%$  e  $30\%$ . Os valores de  $(i_{0,a}, i_{0,c})$  calculados foram então usados como entrada na simulação do modelo matemático para a obtenção numérica das curvas de polarização e de potência do protótipo da AMFC.

Os resultados simulados numericamente para a AMFC são mostrados em linhas contínuas na Figura 12 para  $y = 20\%$  e  $30\%$ . As curvas de potencial encontram-se dentro das barras de erro para  $1 \sim \tilde{I} \leq \tilde{I}_{\max}$  e as curvas de potência para todo o intervalo testado. Portanto, houve uma boa concordância entre os resultados numéricos e experimentais, com o uso de correlações empíricas para a densidade de corrente de troca, de modo que o modelo pode ser confiavelmente utilizado para simular e analisar o comportamento da AMFC sob diferentes condições geométricas e operacionais para o intervalo  $10\% \leq y \leq 50\%$ .

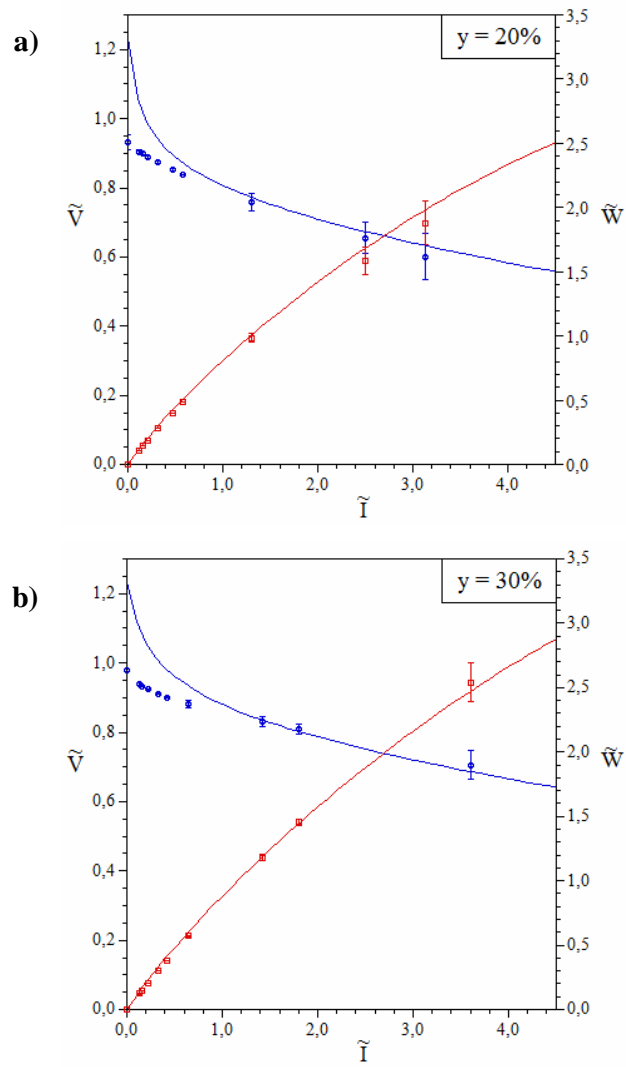


Figura 12 – Validação Experimental do modelo usando  $y =$  (a) 20% e (b) 30%.

## 5 SIMULAÇÃO E ANÁLISE DE INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS

O modelo matemático ajustado e validado experimentalmente pode ser utilizado em simulações numéricas para prever o desempenho da AMFC e suas características, como perda de carga nos canais de gases, distribuição espacial de temperatura e a resposta transiente a uma mudança na carga exigida. Além disso, com os resultados das simulações também é possível analisar as influências de parâmetros na potência líquida produzida pelo sistema.

### 5.1 RESULTADOS DA SIMULAÇÃO

A fim de demonstrar a aplicação do modelo validado experimentalmente, simulações numéricas foram conduzidas para  $y = 40\%$ , concentração para qual foi obtida a máxima potência experimentalmente. As curvas de polarização e de potência líquida obtidas com a simulação podem ser vistas na Figura 13. O potencial de circuito aberto real foi igual ao potencial reversível, pois no modelo matemático assume-se que não existam perdas por *crossover* de espécies entre os dois eletrodos e por correntes internas. Portanto, com o modelo, é possível verificar separadamente a contribuição dos potenciais anódico e catódico no potencial total resultante na AMFC. Como esperado, o potencial catódico foi menor que o potencial anódico, pois este é o lado em que ocorre a reação de redução de oxigênio, que apresenta uma cinética mais lenta e maiores perdas por sobrepotencial.

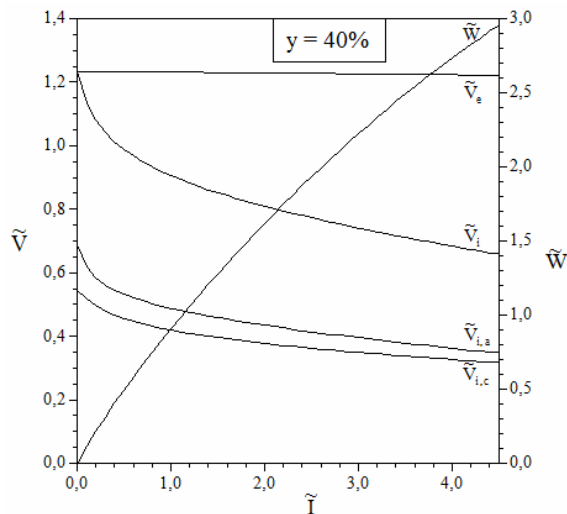


Figura 13 – Curvas de Polarização e Potência para o protótipo da AMFC obtidas numericamente com o modelo validado experimentalmente para  $y=40\%$ .

É mostrada na Figura 14 a distribuição interna de temperatura na AMFC. A temperatura ao longo da AMFC sobe conforme a corrente aumenta, pois mais calor é gerado pelas reações eletroquímicas e pelas perdas de potencial (resistência ôhmica e sobrepotenciais - ativação e difusão). O CV5 mostrou uma temperatura um pouco mais elevada do que o CV3, porque é o volume de controle no qual ocorre a reação de redução de oxigênio, que libera mais calor do que a oxidação de hidrogênio no CV3. Esses resultados das simulações mostram que a temperatura varia consideravelmente conforme os gases combustível e oxidante fluem através da célula combustível durante seu funcionamento e, portanto, a hipótese de temperatura uniforme para a operação de célula de combustível comumente usada só vale para baixos valores de corrente. É importante considerar tal dependência espacial de temperatura para obter valores significativos para a potência produzida pela AMFC, uma vez que as densidades de corrente de troca e outros parâmetros dependem da temperatura. Espera-se que essa dependência espacial de temperatura seja mais expressiva ao ser considerado um maior intervalo de corrente ou para projeto de pilhas de AMFC.

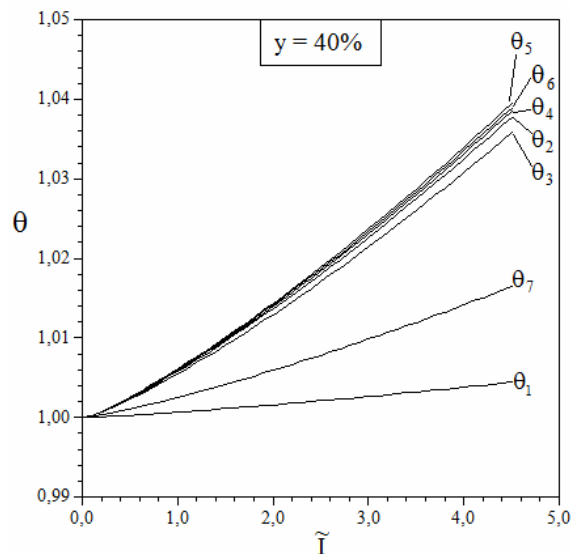


Figura 14 – Perfis de temperatura para o protótipo da AMFC obtidos numericamente com o modelo validado experimentalmente para  $y=40\%$ .

A avaliação das perdas de carga nos canais de gases (CV1 e CV7) permite obter o valor real da potência produzida pelo AMFC ao se subtrair a potência necessária para bombear o combustível e o oxidante a partir de energia elétrica, como indicado pela equação (3.69). Os resultados da simulação na Figura 15 mostram que a perda de carga em CV7 é maior do que no CV1, uma vez que o oxigênio é cerca de dez vezes mais viscoso do que hidrogênio. Para baixas correntes, as perdas de carga são pequenas, pois são necessárias vazões mássicas baixas de combustível e oxidante. Entretanto, com o aumento da corrente, a potência de bombeamento não deve ser desprezada.

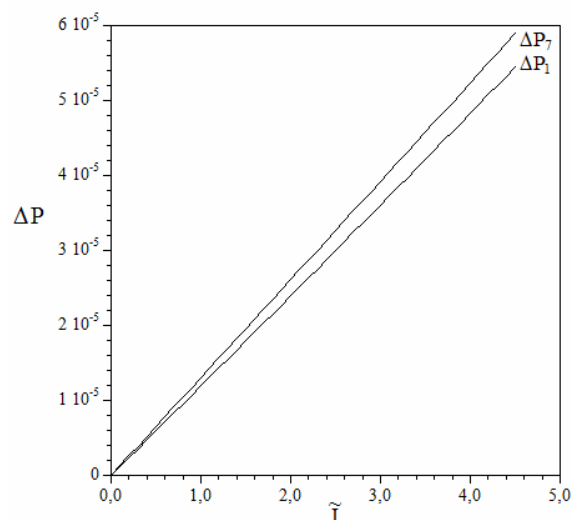


Figura 15 – Perdas de carga adimensionais nos canais de gases em função da corrente para o protótipo da AMFC obtidos numericamente com o modelo validado experimentalmente para  $y=40\%$ .

Finalmente, como um exemplo de aplicação do modelo em uma simulação transiente, foi conduzida numericamente uma análise transiente com o modelo. A Figura 16 mostra a resposta térmica transiente da AMFC quando a corrente exigida pela carga externa muda de  $\tilde{I} = 4$  para  $\tilde{I} = 2$  e em seguida volta para  $\tilde{I} = 4$ . Além da informação sobre o tempo necessário para atingir os novos níveis de corrente, os resultados demonstram que a temperatura varia de forma significativa a partir de um nível de corrente para o outro, um efeito que se torna mais importante conforme a corrente aumenta, devido ao aumento do calor gerado pela célula de combustível nas reações químicas.

Também podem ser observados na Figura 16 os gradientes de temperatura ao longo da célula de combustível, por exemplo, entre os canais de entrada de gases e o conjunto membrana-eletrodos. Essa variação espacial de temperatura de operação é comumente ignorada na maioria dos estudos de células de combustível existentes na literatura, normalmente sob a hipótese de que um sistema de arrefecimento seja capaz de equilibrar a temperatura da célula de combustível para qualquer *setpoint* desejado, independentemente da corrente, o que só é verdadeiro para os canais de arrefecimento, mas não para os componentes internos da célula de combustível, conforme demonstrado pelo presente modelo.

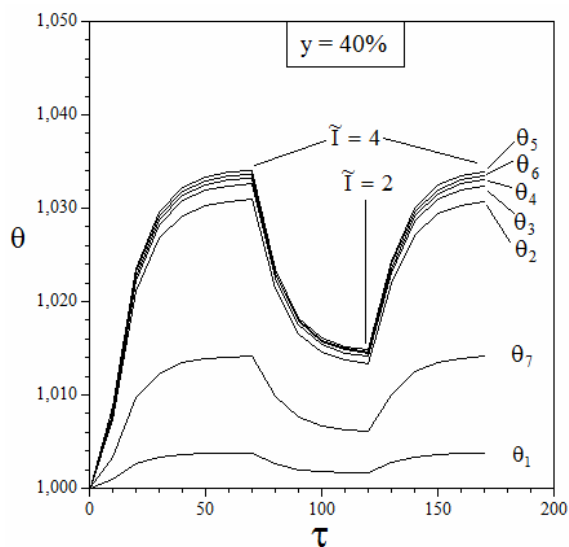


Figura 16 – Resposta térmica dinâmica do protótipo da AMFC de acordo com mudanças na exigência da carga obtida numericamente com o modelo validado experimentalmente para  $y=40\%$ .



## 5.2 ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS

Simulações numéricas também foram utilizadas para identificar a influência de parâmetros no desempenho da AMFC. Nesta primeira parte foram variadas as porosidades das camadas catalíticas dos eletrodos ( $\phi_3$  e  $\phi_5$ ) e também do suporte sólido do eletrólito na membrana ( $\phi_4$ ), além de um parâmetro operacional: a temperatura de alimentação dos gases. A análise de influência dos parâmetros geométricos (configuração interna e forma externa) será feita no próximo capítulo, juntamente com a otimização termodinâmica.

Primeiramente foi verificado como a variação da porosidade da membrana influencia a potência líquida produzida. Esse suporte é o grande diferencial da AMFC em relação às AFCs tradicionais. O intervalo de porosidade analisado foi  $0,01 \leq \phi_4 \leq 0,9$  e o maior valor de potência líquida para cada  $\phi_4$  foi considerado (Figura 17). As simulações foram feitas até a corrente limite máxima em cada caso.

O aumento de porosidade teve maior efeito sobre a potência líquida máxima para baixos valores de  $\phi_4$ . Kimble e White (1992) em seu estudo também não encontraram um ótimo de porosidade do separador ao tentar maximizar a densidade de corrente obtida. Esses autores afirmam que um ótimo poderia ter sido encontrado se outros critérios como resistência mecânica ou vida útil do separador tivessem sido considerados. Assim sendo, a escolha do valor de  $\phi_4$  a ser utilizado pode ser balanceada por essas considerações.

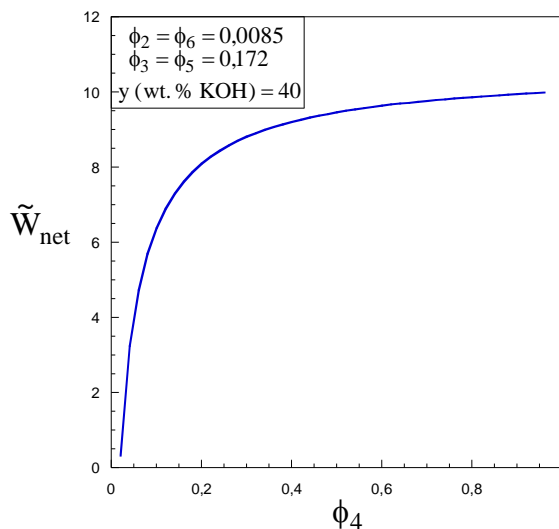


Figura 17 – Gráfico da potência máxima produzida para diferentes valores de porosidade do suporte sólido do eletrólito.

Como os eletrodos foram considerados simétricos, analisou-se a variação da porosidade das camadas catalíticas para os dois eletrodos no intervalo  $0,01 \leq \phi_3 = \phi_5 \leq 0,9$ . Como pode ser visto na Figura 18, o aumento de  $\phi_3 = \phi_5$  resultou em uma área molhada maior, com mais solução penetrando nos poros dos eletrodos. Isso trouxe um efeito benéfico para  $\tilde{W}_{net}$  até um valor ótimo ( $\phi_3 = \phi_5 \cong 0,8$ ) acima do qual a perda de potencial por ativação aumentou e prejudicou o desempenho, diminuindo assim  $\tilde{W}_{net}$ .

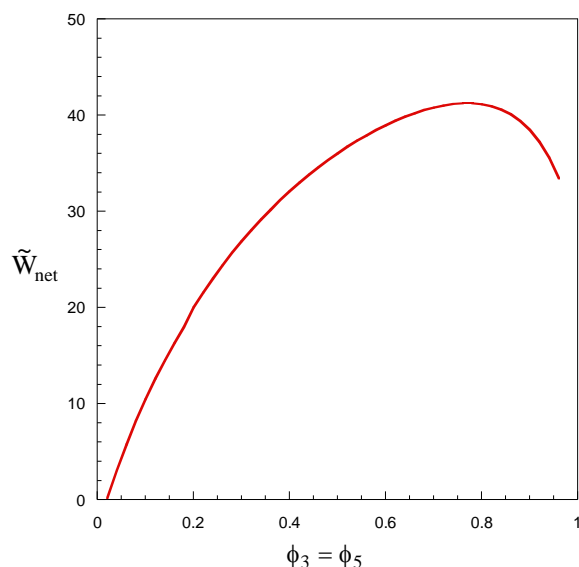


Figura 18 – Curva demonstrativa da influência da porosidade das camadas catalíticas dos eletrodos na potência máxima produzida.

A influência da temperatura de alimentação dos gases foi o parâmetro de operação cuja influência no desempenho foi estudada para o intervalo  $283,15 \leq T_f = T_{ox} \leq 333,15$  K. Foi considerada a variação na condutividade iônica da solução com a temperatura do CV4, conforme proposto por Gilliam *et al.* (2007). A Figura 19 mostra os resultados das simulações de potência máxima líquida produzida para o intervalo. Também são mostrados os perfis de temperatura no ótimo de cada caso, ao longo da AMFC. Os perfis de temperatura dos CV1 e CV7 foram os mais sensíveis à alteração da temperatura de entrada dos gases, pois é por esses CVs que os gases são alimentados.

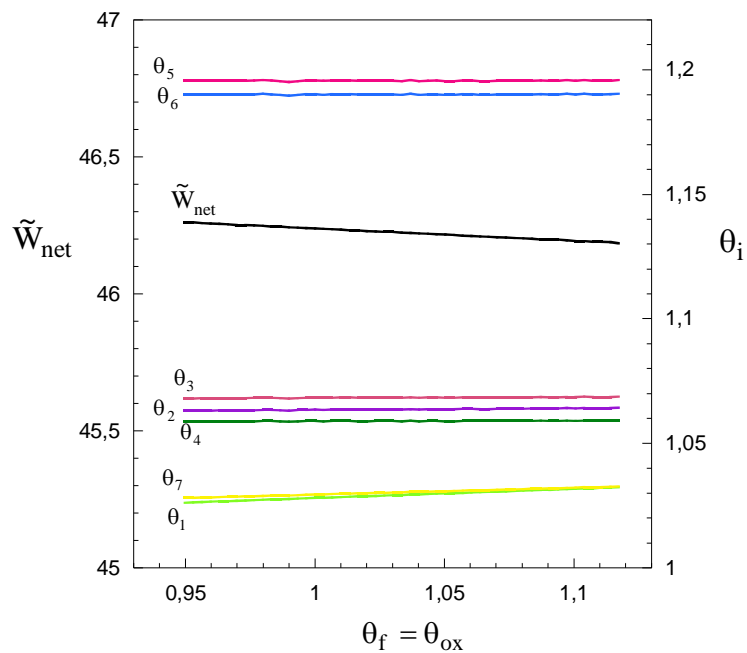


Figura 19 – Influência da variação da temperatura de alimentação dos gases combustível e oxidante na potência máxima produzida e no perfil de temperatura.

Conforme a temperatura de alimentação dos gases aumentou, houve um pequeno decréscimo na potência líquida máxima, pois as temperaturas de CV3 e CV5 também aumentaram um pouco e conseqüentemente ocorreu o decréscimo do potencial reversível.

## 6 OTIMIZAÇÃO TERMODINÂMICA

Na otimização termodinâmica buscou-se o máximo valor de potência líquida sob uma restrição de volume. Isso foi realizado em dois níveis: a estrutura interna e a forma externa (área transversal). O grande número de alternativas de projeto avaliado no estudo de otimização foi obtido através de simulações computacionais que seguiram os procedimentos apresentados na seção 4.4, com a alteração dos parâmetros apresentados na Tabela 10. Nesta etapa do trabalho a geometria da célula não precisava mais representar o protótipo da AMFC. Na realidade, a ideia foi variar as configurações interna e externa da AMFC buscando reduzir as irreversibilidades (perdas de potencial por sobrepotencial de ativação, ôhmico e de difusão, além da potência gasta para bombeamento dos gases) a um valor mínimo. A variável vazão mássica de referência também foi alterada para diminuir o tempo computacional de cada simulação, conforme apropriado no procedimento de otimização.

Tabela 10 – Parâmetros e variáveis utilizados no processo de otimização.

<i>Parâmetro/Variável</i>	<i>Valor usado na seção 4.4</i>	<i>Valores usados na Otimização</i>
$\dot{m}_{ref}$	$5 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-2}$
$\xi_1/\xi_x = \xi_7/\xi_x$	0,0789	0,05
$\xi_2/\xi_x = \xi_6/\xi_x$	0,0108	0,001 - 0,24
$\xi_3/\xi_x = \xi_5/\xi_x$	0,0058	0,01 - 0,24
$\xi_4/\xi_x$	0,0197	0,3
$\xi_8/\xi_x = \xi_9/\xi_x$	0,3946	0,05
$\xi_y/\xi_x = \xi_z/\xi_x$	3,9463	(20 - 200)
$V_T$	$2,53 \times 10^{-4} \text{ m}^3$	$(0,5 - 10) \times 10^{-4} \text{ m}^3$

O estudo de otimização seguiu a mesma metodologia que Vargas, Ordonez e Bejan (2005) utilizaram para otimizar uma pilha de PEMFC, com algumas adaptações e melhorias que consideraram as diferenças de projeto da AMFC. Como o volume foi mantido fixo, os resultados são dados em termos de potência líquida, ao invés de densidade de potência.

## 6.1 OTIMIZAÇÃO INTERNA

No primeiro nível de otimização buscou-se a estrutura interna ótima para os casos de razão externa  $20 \leq \xi_y/\xi_x = \xi_z/\xi_x \leq 200$ . A configuração interna compreende as espessuras dos dois eletrodos e da membrana.

A espessura de um eletrodo corresponde à soma das espessuras das camadas difusiva e catalítica. Na otimização procurou-se a melhor distribuição entre as espessuras das camadas do eletrodo difusiva e reacional, sujeitas a uma espessura de eletrodo anódica e catódica fixas.

$$\xi_2/\xi_x + \xi_3/\xi_x = y_2 ; \xi_5/\xi_x + \xi_6/\xi_x = y_6 ; \xi_4/\xi_x = y_4 \quad (5.1)$$

$$y_2 + y_4 + y_6 = 0,8 \quad (5.2)$$

Além disso, assumiu-se a utilização de eletrodos similares nos lados anódico e catódico e que, conseqüentemente esses possuem a mesma espessura. Desta forma, o problema de otimização de estrutura interna resumiu-se a um grau de liberdade,  $\xi_3/\xi_x = \xi_5/\xi_x$ . O resultado da otimização foi a configuração interna  $(\xi_2, \xi_3, \xi_4, \xi_5, \xi_6)_{opt}$  otimizada para uma potência líquida máxima.

A configuração interna ótima é um resultado de um *trade-off* entre os efeitos dos sobrepotenciais. Na Tabela 11 pode ser visto como cada perda de potencial foi afetada pela mudança da configuração interna. O aumento de  $\xi_3/\xi_x = \xi_5/\xi_x$  resultou em uma maior área molhada, com mais solução penetrando nos poros da camada catalítica e com isso diminuiu a perda de potencial por ativação. Já a perda de potencial por difusão sofreu uma grande redução (duas ordens de magnitude), o que pode ser explicado também pelo aumento da área molhada, mas principalmente pelo aumento da corrente limite, pois a espessura da camada difusiva diminuiu. Por outro lado, conforme  $\xi_3/\xi_x = \xi_5/\xi_x$  aumentou o sistema atingiu correntes mais altas e por isso a perda ôhmica também aumentou, prejudicando o desempenho da célula.

Tabela 11 – Prós e contras dos sobrepotenciais (adimensionais) na otimização interna para  $\xi_y/\xi_x = \xi_z/\xi_x = 150$ .

<b>Sobrepotencial</b>	$\xi_3/\xi_x = \xi_5/\xi_x$	<b>Total</b>	<b>Anódico</b>	<b>Catódico</b>	<b>Solução</b>
<b>Ativação</b>	0,01	0,66	0,3	0,36	
	0,086	0,623	0,277	0,345	
	0,2	0,5	0,216	0,284	
<b>Difusão</b>	0,01	0,1	0,0097	0,096	
	0,086	0,0081	0,00256	0,00553	
	0,2	0,00075	0,00025	0,000498	
<b>Ôhmico</b>	0,01	0,029	0,003	0,003	0,0235
	0,086	0,31	0,109	0,109	0,0921
	0,2	0,429	0,21	0,21	0,076

Conforme esperado, as perdas de potencial por ativação e concentração foram maiores no lado catódico, devido à cinética da reação de oxidação do oxigênio ser mais lenta.

Na Figura 20 estão as curvas de otimização interna para diferentes razões de aspecto. Para cada caso de  $\xi_3/\xi_x = \xi_5/\xi_x$  simulou-se o comportamento da AMFC e considerou-se o valor máximo de potência líquida produzida. Pode-se observar que para cada valor de razão de aspecto há um único máximo correspondente. Entretanto, diferentemente do afirmado por Vargas, Ordonez e Bejan (2004), para a otimização realizada neste trabalho, em que um intervalo maior de valores de razão de aspecto foi analisado, a configuração ótima interna variou com a razão de aspecto.

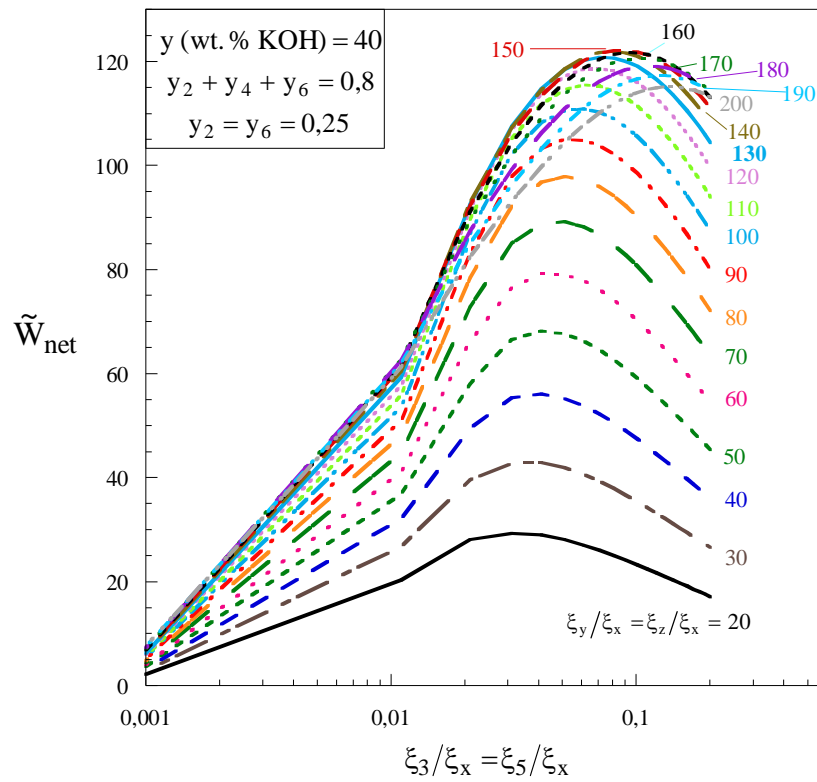


Figura 20 – Otimização da estrutura interna.

A dependência dos ótimos internos em relação à razão de aspecto na qual foram avaliados é mostrada na Figura 21. Essa dependência foi ajustada pela curva pontilhada e é representada pela equação (5.3).

$$\left(\xi_3/\xi_x = \xi_5/\xi_x\right)_{\text{opt}} = 0,027358e^{(0,0078557 \times (\xi_y/\xi_x = \xi_z/\xi_x))} \quad (5.3)$$

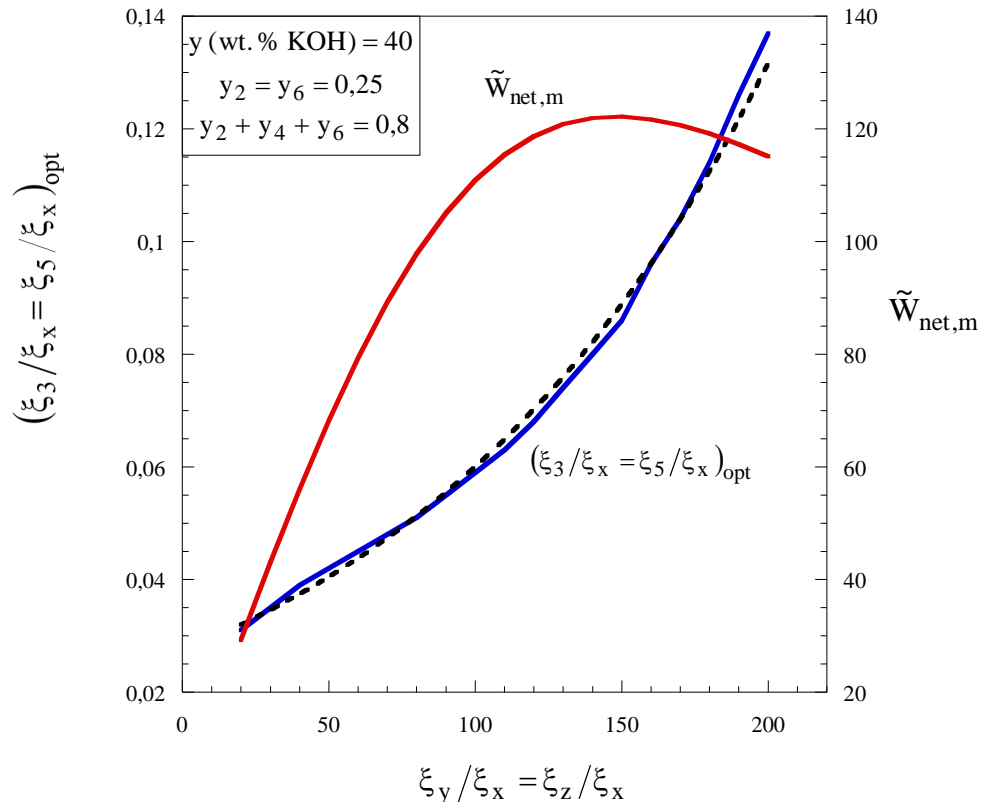


Figura 21 – Resultados da otimização interna considerando a variação dos ótimos para a razão de aspecto externa.

## 6.2 OTIMIZAÇÃO EXTERNA

O próximo passo foi a otimização da forma externa para uma restrição de volume. A seção transversal adotada foi quadrada  $\xi_y/\xi_x = \xi_z/\xi_x$ . Conforme pode ser visto na Figura 21 a potência líquida da célula de combustível maximizada para a configuração interna pode ser otimizada em relação à forma externa, pois é não-monotônica em relação à razão de aspecto.

Para cada valor de  $\xi_y/\xi_x = \xi_z/\xi_x$  foi utilizado seu valor de configuração interna ótimo, calculado na seção anterior.

A otimização da forma externa foi possível já que há um *trade-off* entre potência total produzida e potência de bombeamento conforme os dados apresentados na Tabela 12, resultando assim em um máximo na potência líquida. Conforme concluído por Vargas,



Ordenez e Bejan (2004) e corroborado com os dados da Tabela 12 esse máximo está entre dois extremos para um volume fixo: (i)  $\xi_y/\xi_x = \xi_z/\xi_x$  pequeno – a célula é longa, com pequena área transversal,  $\tilde{W}$  é baixo devido às altas resistências ao fluxo na direção x; porém  $\tilde{W}_p$  também baixo uma vez que  $\xi_z$  é pequeno, então  $\tilde{W}_{net,m} \rightarrow 0$ , e (ii) grande  $\xi_y/\xi_x = \xi_z/\xi_x$  significa um  $\xi_x$  pequeno e baixa resistência ao fluxo na direção x, além de uma grande área molhada e conseqüentemente, uma grande  $\tilde{W}$ ; no entanto como  $\xi_z$  é grande  $\tilde{W}_p$  também é alto e assim  $\tilde{W}_{net,m} \rightarrow 0$ .

Tabela 12 – Prós e contras da potência produzida e da potência de bombeamento na otimização externa.

$\xi_y/\xi_x = \xi_z/\xi_x$	$(\xi_3/\xi_x = \xi_5/\xi_x)_{opt}$	$\tilde{W}_{net,m}$	$\tilde{W}$	$\tilde{W}_p$
<b>20</b>	0,031	29,28	29,32	0,04
<b>80</b>	0,051	97,84	104,68	6,84
<b>150</b>	0,086	122,18	156,15	33,97
<b>200</b>	0,137	115,13	161,99	46,86

O  $\tilde{W}_{net,m,m}$  deve então possuir a configuração externa que equilibre o *trade-off* entre a potência produzida e a gasta para bombear os gases para célula de combustível.

Os resultados da otimização da estrutura externa para três casos de concentração de eletrólito estão na Figura 22. Em todos os casos há um valor máximo para a potência já maximizada uma vez (para a configuração interna).

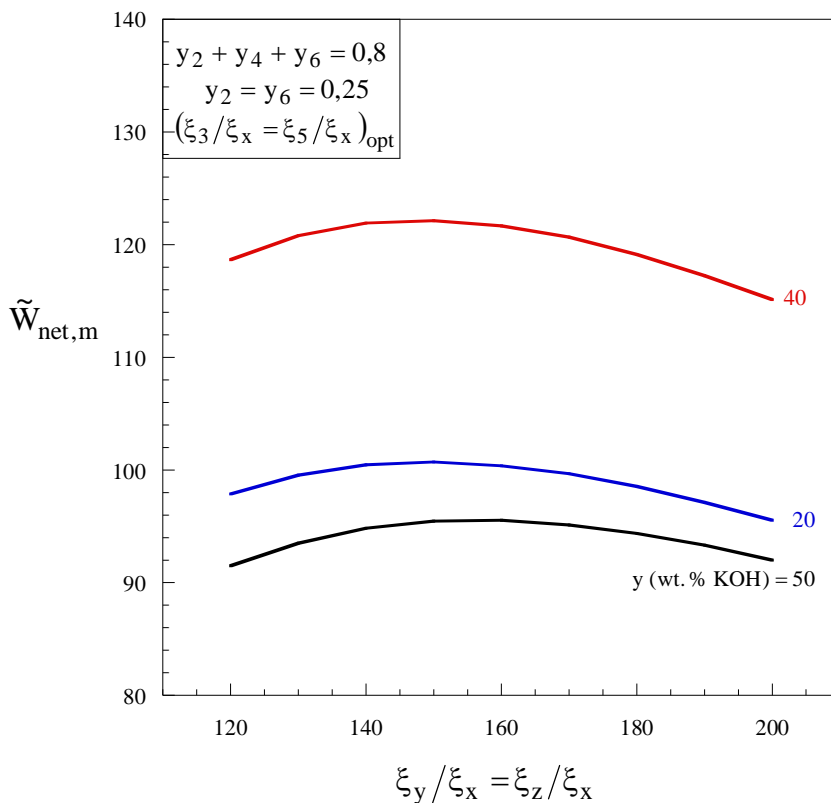


Figura 22 – Otimização externa para diferentes concentrações.

A existência de um ótimo de concentração de eletrólito:  $y$  (wt. % KOH) = 40 pode ser vista na Figura 23. O ótimo encontrado coincidiu com o valor obtido na validação experimental (seção 4.5). Esse ótimo existe pois o desempenho da célula é influenciado pela variação que ocorre em alguns parâmetros em função da concentração de eletrólito: densidade da solução, condutividade iônica e térmica e principalmente densidade de corrente de troca dos eletrodos.

O volume de restrição foi adimensionalizado por um  $V_{T,ref} = 10^{-4} \text{ m}^3$ . Desta forma os casos de otimização apresentados até este ponto foram feitos para o volume fixo  $\tilde{V}_T = 2,25$ .

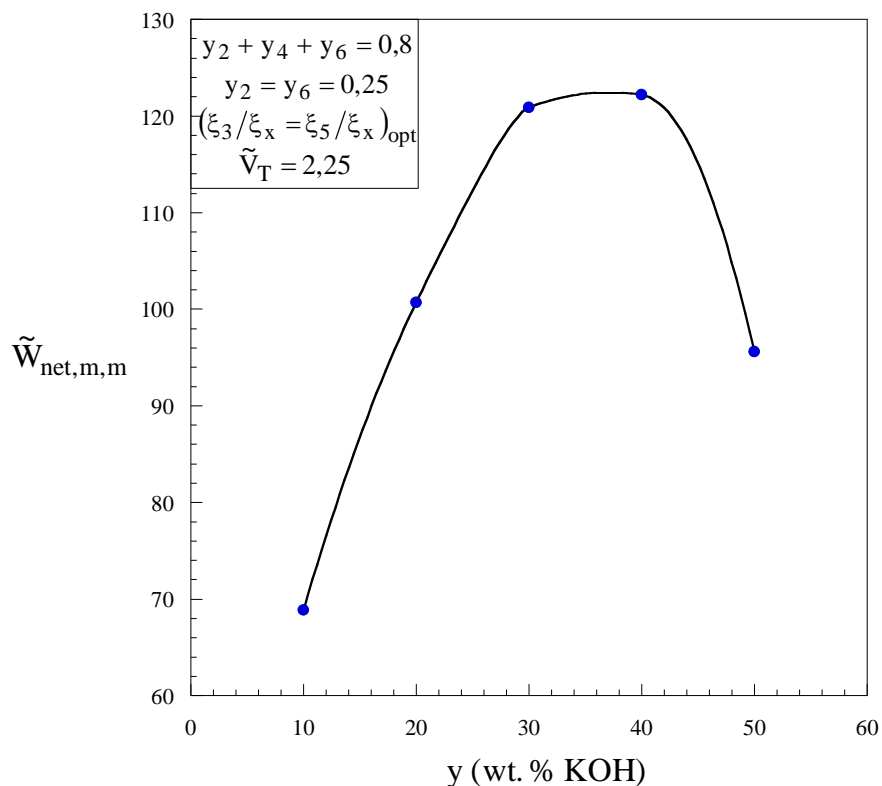


Figura 23 – Potência maximizada duas vezes em relação às espessuras internas e razões de aspecto para diferentes concentrações de eletrólito.

### 6.3 RELAXAMENTO DA RESTRIÇÃO DE VOLUME

A condição de volume fixo foi relaxada e realizadas as otimizações de estrutura interna e de forma externa para casos com  $\tilde{V}_T$  entre (0,5 – 10), apresentadas na Figura 24. Conforme era esperado, a potência máxima líquida aumentou com o aumento do volume disponível e apresentou um máximo em cada caso para uma forma externa ótima.

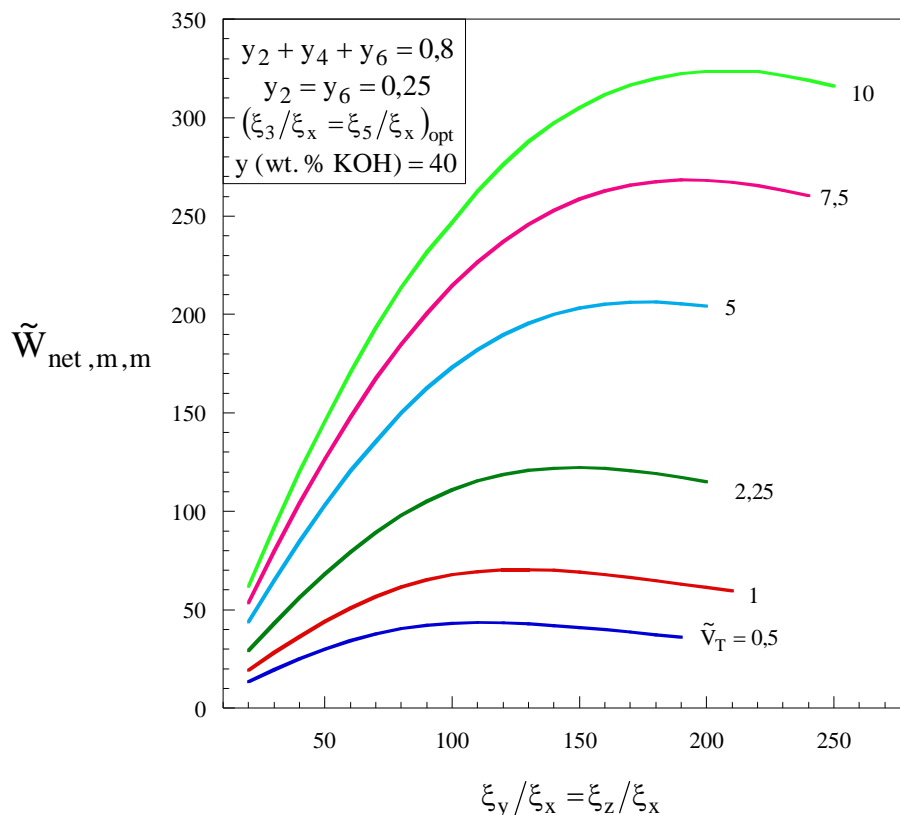


Figura 24 – Otimização externa para diferentes restrições de volume.

Os ótimos encontrados para a otimização interna e externa no intervalo de restrição de volume estudado são apresentados na Figura 24. Os valores de configuração interna ótima permaneceram constantes no intervalo estudado  $(\xi_3/\xi_x = \xi_5/\xi_x)_{opt} \cong 0,091$ . Já a forma externa otimizada variou bastante com o aumento do volume de restrição,  $110 \leq (\xi_y/\xi_x = \xi_z/\xi_x)_{opt} \leq 210$ .

Com o relaxamento do volume foi possível obter o melhor arranjo das formas e configurações na arquitetura da célula de combustível. Com essa nova condição o ótimo interno mostrou-se robusto em todos os casos e a forma externa variou para permitir a redução das resistências ao fluxo.

A potência líquida maximizada três vezes, em relação às geometrias interna e externa e para a concentração de eletrólito, aumentou monotonicamente com o aumento de  $\tilde{V}_T$ . A razão de aspecto ótima também aumentou, mas com menor intensidade. Esses comportamentos podem ser representados pelas seguintes equações de ajuste (linhas tracejadas na Figura 25):

$$\left(\xi_y/\xi_x = \xi_z/\xi_x\right)_{\text{opt}} = 127,93 \tilde{V}_T^{0,20279} \quad (5.4)$$

$$\tilde{W}_{\text{net,m,m,m}} = 69,983 \tilde{V}_T^{0,6688} \quad (5.5)$$

Os coeficientes exponenciais das equações de ajustes encontrados foram próximos aos obtidos para a otimização de uma PEMFC realizado por Chen *et al.* (2006). Os resultados desses autores foram uma  $\tilde{W}_{\text{net,m,m}}$  proporcional a  $\tilde{V}_T^{0,63}$  e  $\left(\xi_y/\xi_x = \xi_z/\xi_x\right)_{\text{opt}}$  proporcional a  $\tilde{V}_T^{1/4}$ . Os autores afirmaram que essa relação também é encontrada na taxa metabólica de espécies unitárias na natureza e é dada pela lei alométrica. Essa lei foi proposta em 1932 (WILLMER; STONE; JOHNSTON, 2005) e mostra a existência de uma proporcionalidade de  $3/4$  quando a potência produzida e volume total (ou peso) de animais são plotados em um gráfico log-log.

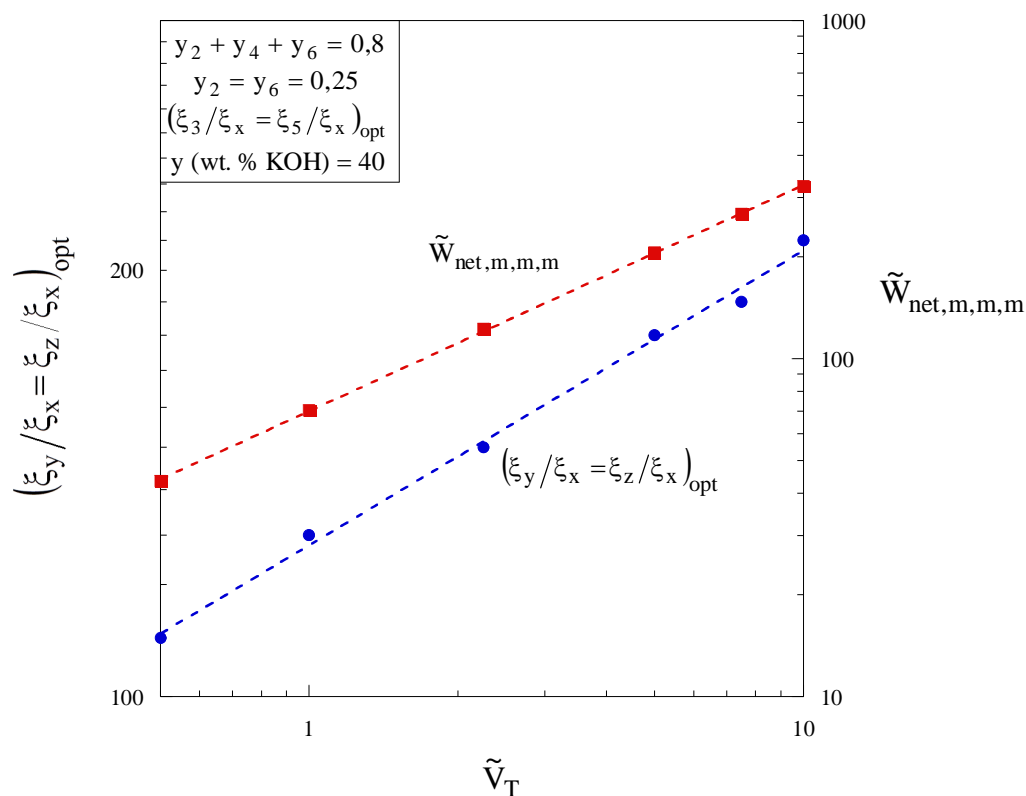


Figura 25– Resultados da otimização externa para razão de aspecto e potência líquida maximizada três vezes em função do volume total da célula de combustível.

## 7 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os resultados obtidos ao longo desta tese subsidiam as conclusões que serão apresentadas a seguir e representam a síntese do que foi desenvolvido. Neste capítulo também se discorre sobre as contribuições deste trabalho para o desenvolvimento da tecnologia de células de combustível e as sugestões para trabalhos futuros.

### 7.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Um modelo matemático dinâmico para a AMFC com dependência da temperatura em relação ao espaço e à corrente de operação foi introduzido e validado experimentalmente por comparação direta com valores experimentais de potencial e potência produzida de um protótipo da AMFC. Com o modelo matemático foram obtidos numericamente o potencial e a potência de uma AMFC unitária que mostraram boa concordância qualitativa e quantitativa com os valores medidos experimentalmente.

Os resultados experimentais demonstraram que o transiente de *start-up* é curto e que há valores ótimos de concentração mássica de KOH  $y$  (~ 40%), que conduzem à potência máxima.

O modelo permitiu formular correlações empíricas para a densidade de corrente de troca ( $i_0$ ) nos eletrodos em função da concentração de eletrólito e que podem ser usadas para o desenvolvimento futuro da AMFC.

Foi confirmada numericamente a existência de gradientes de temperatura ao longo da direção de fluxo dos gases combustível e oxidante e que esses se tornam mais importantes com o aumento da corrente de operação, tanto para operações em estado estacionário ou dinâmicas. Para pilhas de AMFC, espera-se que esses gradientes de temperatura sejam mais significativos uma vez que altas vazões de arrefecimento são limitadas devido às quedas de pressão elevadas nos canais de refrigeração, o que deve ser considerado no projeto ótimo de uma pilha de AMFC.

Os resultados obtidos demonstram a importância de se considerar a dependência espacial da temperatura e em relação à corrente em modelos matemáticos para a AMFC, como o modelo apresentado nesta tese. O modelo também considera as quedas de pressão nos

canais de gases, de modo que é calculada a potência líquida produzida pela AMFC para resultados mais realistas. Pode-se afirmar que a combinação de precisão e baixo tempo computacional permitem a utilização do modelo como uma ferramenta confiável para fins de simulação e otimização da AMFC.

Foram avaliadas as influências de parâmetros estruturais e operacionais na potência líquida produzida pela AMFC. A porosidade da membrana ( $\phi_4$ ) não apresentou um ótimo e assim como Kimble e White (1992) conclui-se que outros critérios como resistência da membrana ou sua vida útil devem ser considerados na escolha da porosidade a ser utilizada. Em relação às porosidades das camadas catalíticas dos eletrodos observou-se a existência de um ótimo ( $\phi_3 = \phi_5 \cong 0,8$ ), que é consequência dos prós e contras que acontecem com o aumento de  $\phi_3$  e  $\phi_5$ , uma maior área molhada e perdas por sobrepotencial de ativação mais altas. Já o aumento das temperaturas de alimentação causou uma pequena queda na potência líquida produzida, causado pelo decréscimo no potencial reversível.

O projeto construtal (otimização termodinâmica) da AMFC foi feito buscando a potência líquida máxima sob restrição de volume em dois níveis: interno e externo. Primeiramente buscou-se uma configuração interna  $(\xi_2, \xi_3, \xi_4, \xi_5, \xi_6)_{opt}$  ótima para uma potência líquida máxima. Os resultados da otimização da configuração interna mostraram ser sensíveis à variação da razão de aspecto externa e por isso foram identificados para todo o limite avaliado  $20 < \xi_y/\xi_x = \xi_z/\xi_x < 200$ .

A otimização da forma externa é possível pois há prós e contras (balanço) entre potência total produzida e potência de bombeamento. Foram avaliados os cinco casos de concentração de eletrólito que anteriormente foram considerados nos resultados experimentais. A concentração de eletrólito ótima encontrada nesta análise foi a mesma que resultou em um máximo experimentalmente,  $y$  (wt. % KOH) = 40. Outro resultado é a existência de uma razão de aspecto ótima, cujo valor variou entre  $145 < (\xi_y/\xi_z = \xi_z/\xi_x)_{opt} < 170$ , para todas as concentrações.

A condição de volume fixo foi relaxada e novamente foram realizadas as otimizações de estrutura interna e de forma externa para casos com  $0,5 < \tilde{V}_T < 10$ . Nessa análise o ótimo interno mostrou-se robusto (aproximadamente invariante) em todos os casos  $(\xi_3/\xi_x = \xi_5/\xi_x)_{opt} \cong 0,091$  e a forma externa variou para permitir a redução das resistências aos fluxos.

Foram ajustadas equações relacionando razão de aspecto ótima e a potência líquida maximizada três vezes, em relação às geometrias interna e externa e para a concentração de eletrólito, com o volume fixo e finito. Os coeficientes exponenciais obtidos ( $\tilde{W}_{\text{net,m,m,m}}$  proporcional a  $\tilde{V}_T^{0,68}$ ) foram próximos aos da lei alométrica, na qual a taxa metabólica é proporcional ao volume (ou peso) de espécies vivas na natureza elevado a  $3/4$ .

## 7.2 CONCLUSÕES

Um modelo matemático foi desenvolvido para prever o desempenho da AMFC, como função de parâmetros geométricos, transientes e de operação, considerando os gradientes de temperatura na direção dos fluxos dos gases, as perdas de carga nos canais de gases, o calor gerado pelas perdas de potencial e a membrana alcalina composta pelo suporte sólido derivado de celulose e o eletrólito de solução alcalina de KOH.

Simulações numéricas foram feitas em linguagem FORTRAN tendo como parâmetros de entrada as características geométricas e as propriedades físicas da AMFC unitária. Em seguida realizou-se o problema inverso de estimativa de parâmetros com a finalidade de ajustar dois parâmetros do modelo: as densidades de corrente de troca anódica e catódica. Os resultados numéricos foram ajustados para três casos de resultados experimentais de potencial e corrente medidos no protótipo da AMFC, nos quais a concentração de KOH no eletrólito foi de 10, 40 e 50%. Com isso foram formuladas correlações empíricas para a densidade de corrente de troca ( $i_0$ ) nos eletrodos em função da concentração de eletrólito.

A validação experimental do modelo foi realizada utilizando os dois conjuntos de dados experimentais restantes. As correlações empíricas foram então usadas para determinar ( $i_{0,a}, i_{0,c}$ ) para  $y = 20\%$  e  $30\%$  e os valores calculados serviram como parâmetros de entrada na simulação do modelo matemático para a obtenção numérica das curvas de polarização e de potência do protótipo da AMFC. Os resultados simulados numericamente foram confrontados com os experimentais e mostraram boa concordância tanto quantitativa como qualitativa. Desta forma, a combinação de precisão e baixo tempo computacional permitem a utilização do modelo como uma ferramenta confiável para fins de simulação e otimização da AMFC.



Na otimização termodinâmica buscou-se o máximo valor de potência líquida sob uma restrição de volume. Isso foi realizado em dois níveis: a estrutura interna e a forma externa (área transversal). As configurações interna e externa da AMFC foram variadas buscando reduzir as irreversibilidades a um valor mínimo. Em seguida foram ajustadas equações relacionando razão de aspecto ótima e a potência líquida maximizada três vezes, em relação às geometrias interna e externa e para a concentração de eletrólito, com o volume fixo e finito. Os coeficientes exponenciais obtidos foram próximos aos da lei alométrica, na qual a taxa metabólica é proporcional ao volume (ou peso) de espécies vivas na natureza elevado a  $3/4$ .

Os resultados e conclusões deste trabalho permitem um melhor conhecimento do funcionamento da AMFC para diferentes condições e também mostram as características do sistema e os *trade-offs* que existem entre elas quando uma otimização da potência líquida é realizada. Esses resultados poderão ser futuramente acoplados a outros critérios técnicos e considerações sobre custo e vida útil e assim servir como uma importante ferramenta para projeto, controle e otimização de um sistema de AMFC.

Portanto pode-se afirmar que os objetivos específicos estabelecidos para esta tese foram atendidos e concretizaram que fosse alcançado o objetivo geral de “Modelar, simular e otimizar um protótipo de célula de combustível de membrana alcalina com eletrólito de solução de hidróxido de potássio em suporte sólido, contribuindo assim para o avanço da tecnologia de produção de células de combustível”.

### 7.3 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Espera-se que os resultados deste trabalho sirvam de inspiração para que mais estudos sejam feitos visando melhorar o desempenho da AMFC e tornar sua utilização em larga escala economicamente viável. A seguir são propostas algumas sugestões para serem abordadas em próximos trabalhos:

- Desenvolvimento de uma pilha de AMFC;
- Avaliar o desempenho da AMFC em operação por longos períodos de tempo, para determinar a degradação de potencial que ocorre devido ao envelhecimento

da AMFC, verificando por quanto tempo mantém a produção de potência e se é necessária a reposição do eletrólito ou sua umidificação;

- Verificar o quanto a utilização de ar como oxidante prejudica o desempenho pela formação de  $K_2CO_3$ ;
- Adaptar o modelo matemático para representar o comportamento da AMFC a baixas densidades de corrente;
- Considerar o uso de diferentes eletrodos nos lados anódico e catódico da AMFC, contemplando o uso de outros metais diferentes da platina;
- Acoplar uma modelagem econômica, considerando os custos totais (capital e operacional), o que permitirá uma futura otimização termoeconômica que permitirá a desejada redução dos custos, e
- Analisar a viabilidade de fabricação de um protótipo com as dimensões ótimas encontradas neste trabalho.

## 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.

AMERICAN INDUSTRIAL HYGIENE ASSOCIATION (AIHA) em: Hygienic guide series. Anhydrous ammonia, **Am. Ind. Hyg. Assoc. J.**, v. 32, p. 139-142, 1971.

ANG *et al.* Review - Fuel cell systems optimisation e Methods and strategies. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 1467-4703, 2011.

ANG S. M. C.; BRETT, D. J. L.; FRAGA, E. S. A multi-objective optimisation model for a general polymer electrolyte membrane fuel cell system. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 2754–2763, 2010.

APPLELMAN, L.M.; TEN BARGE, W. F.; REUZEL, P. G. J. Acute inhalation toxicity study of ammonia in rats with variable exposure periods. **Am. Ind. Hy. Assoc. J.**, v. 43, p. 662-665, 1982.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications**. 2<sup>nd</sup> ed. New York: Wiley, 2001.

BEJAN, A. **Convection Heat Transfer**. 2. Ed. , John Wiley & Sons , 1995.

BEJAN, A. **Advanced Engineering Thermodynamics**. 2<sup>nd</sup> ed. New York: Wiley, 1997.

BEJAN, A. **Shape and Structure, from Engineering to Nature**. U.K.: Cambridge University Press, 2000.

BEJAN, A.; ROCHA, L. A. O.; LORENTE, S. Thermodynamic optimization of geometry: T- and Y-shaped constructs of fluid streams. **Int. J. Therm. Sci.**, v. 39, p. 949–960, 2000.

BEJAN, A.; ZANE, J. P. **Design to nature: How the Constructal Law Governs Evolution in Biology, Physics, Technology, and Social Organization**. USA: Doubleday, 2012.

BOCKRIS, J. O. M.; DRAZIC, D. M. **Electro-chemical Science**. London: Taylor and Francis, 1972.

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

CALLISTER, Jr., W. D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais**. 2. ed. LTC, 2006.

CHEN, K. I.; WINNICK, J.; MANOUSIOUTHAKIS, V. I. Global optimization of a simple mathematical model for a proton exchange membrane fuel cell. **Computers and Chemical Engineering**, v. 30, p. 1226–1234, 2006.

CHEN, S. *et al.* Transient operation and shape optimization of a single PEM fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 162, p. 356–368, 2006.

CIFRAIN, M.; KORDESCH, K.V. Advances, aging mechanism and lifetime in AFCs with circulating electrolytes. **Journal of Power Sources**, v. 127, p. 234-242, 2004.

COUNTANCEAU, C. *et al.* Development of electrocatalysts for solid alkaline fuel cell (SAFC). **Journal of Power Sources**, v. 156, p. 14-19, 2006.

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

ERGÜL, M.T.; TÜRKER, L.; EROĞLU, I. An investigation on the performance optimization of an alkaline fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 22, n. 10/11, p. 1039-1045, 1997.

FRANGOPOULOS, C. A.; NAKOS, L. G. Development of a model for thermoeconomic design and operation optimization of a PEM fuel cell system. **Energy**, v. 31, p. 1501–1519, 2006.

GILLIAM, R. J. *et al.* A review of specific conductivities of potassium hydroxide solutions for various concentrations and temperatures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 359-364, 2007.

GRUJICIC, M.; CHITTAJALLU, K. M. Design and optimization of polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells. **Applied Surface Science**, v. 227 p. 56–72, 2004.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. **Fundamentos de transferência de calor e massa**. 5. ed. Rio de Janeiro : LTC, 2003.

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

KIMBLE, M. C.; WHITE, R. E. Parameter Sensitivity and Optimization Predictions of a Hydrogen/Oxygen Alkaline Fuel Cell Model. **J. Electrochem. Soc.**, v. 139, n. 2, p. 478-484, 1992.

KINCAID, D. ; CHENEY, W. **Numerical Analysis**. Belmont, CA: Wadsworth, 1991.

KIRUBAKARAN, A.; JAIN, S.; NEMA, R.K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 2430-2440, 2009.

LIN, B. Y. S.; KIRK, D. W.; THORPE, S. J. Performance of alkaline fuel cells: A possible future energy system? *Journal of Power Sources*, v. 161, p. 474-483, 2006.

LIPSCHUTZ, S. ; LIPSON, M. L. **Theory and Problems of Probability**. 2<sup>nd</sup> ed. New York: McGraw-Hill, 2000.

MA, L. *et al.* Review of the computational fluid dynamics modeling of fuel cells, **J. Fuel Cell Sci. Technol.**, v. 2, p. 246-257, 2005.

MARTINS, L. S. *et al.* The experimental validation of a simplified PEMFC simulation model for design and optimization purposes. **Applied Thermal Engineering**, v. 29, p. 3036-3048, 2009.

MASTERTON, W. L.; HURLEY, C. N. **Chemistry Principles & Reactions**. 3<sup>rd</sup> ed. Orlando, FL: Saunders College Publishing, 1997.

MCLEAN, G. F. *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.

MINKOWYCZ *et al.* **Handbook of numerical heat transfer**. 2<sup>nd</sup> ed. New York: Wiley, 2006. Cap. 17.

MOHAN, S.; SHRESTHA, S. O. B. Evaluation of the Performance characteristics and modeling of an Alkaline Fuel Cell. **Journal of Fuel Cell Science and Technology**, v. 7, p. 122-127, 2010.

MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N. **Fundamentals of engineering thermodynamics**, 2<sup>nd</sup> ed. New York: Wiley, 1993.

NA, W.; GOU, B. The efficient and economic design of PEM fuel cell systems by multi-objective optimization. **Journal of Power Sources**, v. 166, p. 411–418, 2007.

NEWMAN, J. S. **Electrochemical Systems**, 2<sup>nd</sup> ed. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1991.

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

PARK, J.-S. *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.; MALONEY, J. O. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 6<sup>th</sup> ed., New York: McGraw-Hill, 1984.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook [CD-ROM]**. McGraw-Hill, 1999.

SECANELL, M. *et al.* Multi-objective optimization of a polymer electrolyte fuel cell membrane electrode assembly. **Energy & Environmental Science**, v. 1, p. 378-388, 2008.

SHAN, R. K.; LONDON, A. L. **Laminar Flow Forced Convection in Ducts, Supplement 1 to Advances in Heat Transfer**", notas acadêmicas, Nova Iorque, EUA, 1978.

SOMMER, E. M. **Desenvolvimento e validação experimental de um modelo matemático de células de combustível alcalinas**. 102 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

SOMMER, E. M. *et al.* Alkaline membrane fuel cell (AMFC) modeling and experimental validation. **Journal of Power Sources**, v. 213, p. 16-30, 2012.

SOUZA JUNIOR, R.; GONZALEZ E. R. Mathematical modeling of polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 147, p. 32-45, 2005.

SRINIVASAN, S. **Fuel Cells**. Springer, 2006. cap. 5.

SRINIVASAN, S.; GILEADI, E. Electrochemical Techniques in Fuel Cell Research. In: BERGER, C. **Handbook of Fuel Cell Technology**, p. 221-361. USA: Prentice-Hall, 1968.

TOYOKUN, S.; NAGOYA, S. Mechanisms of asbestos-induced carcinogenesis . **J. Med. Sci.**, v. 71, p. 1-10, 2009.

TEWARI, A. *et al.* Quantification of carbon dioxide poisoning in air breathing alkaline fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 153, p. 1-10, 2006.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica**. 2. ed. São Paulo: Edusp, 2005.

VARCOE, J. R. Investigations of the *ex situ* ionic conductivities at 30 °C of metal-cation-free quaternary ammonium alkaline anion-exchange membranes in static atmospheres of different relative humidities. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, p. 1479-1486, 2007.

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.; ORDONEZ, J. C.; BEJAN, A. Constructal PEM Fuel Cell Stack Design. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, 48, p. 4410-4427, 2005.

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. *et al.* **ALKALINE MEMBRANE FUEL CELL**. Provisional Patent Application – US 61/363.689, 2010.

VERHAERT, I.; PAEPE, M.; MULDER, G. Thermodynamic model for an alkaline fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 1993, p. 233-240, 2009.

WAN, Y. *et al.* Preliminary evaluation of an alkaline chitosan-based membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 162, p. 105-113, 2006.

WEN, H.; ORDONEZ, J. C.; VARGAS, J. V. C. Single solid oxide fuel cell modeling and optimization. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 7519-7532, 2011.

WESSELINGH, J.A. ; VONK, P.; KRAAIJEVELD, G. Exploring the Maxwell-Stefan description of ion exchange. **The Chemical Engineering Journal**, v. 57, p. 75-89, 1995

WILLMER, P.; STONE, G.; JOHNSTON, I. **Environmental physiology of animals**. 2<sup>nd</sup> ed. USA: Blackwell Publishing, 2005.

WISHART, J.; DONG, Z.; SECANELL, M. Optimization of a PEM fuel cell system based on empirical data and a generalized electrochemical semi-empirical model. **Journal of Power Sources**, v. 161, p. 1041–1055, 2006.

YOUNG, J. B. Thermofluid Modeling of Fuel Cells. **Annual Review of Fluid Mechanics**, v. 39, p. 193-215, 2007.

ZHANG, H.; LIN, G.; CHEN, J. The performance analysis and multi-objective optimization of a typical alkaline fuel cell. **Energy**, v. 36, p. 4327-4332, 2011.