

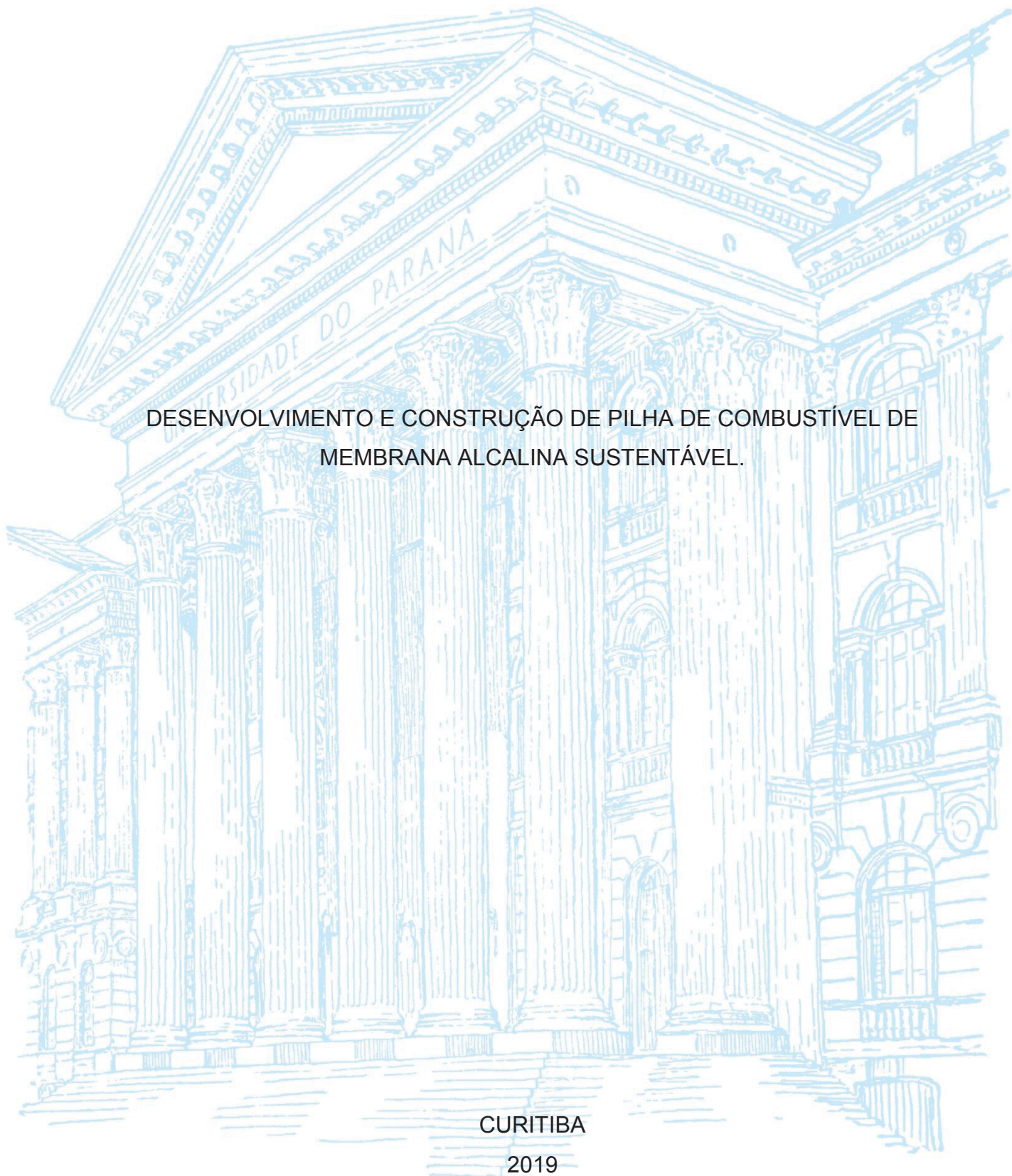
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RODRIGO CÉSAR RAIMUNDO

DESENVOLVIMENTO E CONSTRUÇÃO DE PILHA DE COMBUSTÍVEL DE  
MEMBRANA ALCALINA SUSTENTÁVEL.

CURITIBA

2019



RODRIGO CÉSAR RAIMUNDO

DESENVOLVIMENTO E CONSTRUÇÃO DE PILHA DE COMBUSTÍVEL DE  
MEMBRANA ALCALINA SUSTENTÁVEL.

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Doutor. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. José Viriato Coelho Vargas

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

R153d

Raimundo, Rodrigo César

Desenvolvimento e construção de pilha de combustível de membrana alcalina sustentável [recurso eletrônico] / Rodrigo César Raimundo. – Curitiba, 2019.

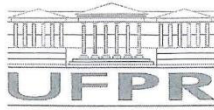
Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE, 2019.

Orientador: José Viriato Coelho Vargas.

1. Energia - Fontes alternativas. 2. Alumínio. 3. Membrana eletrolítica celulósica. I. Universidade Federal do Paraná. II. Vargas, José Viriato Coelho. III. Título.

CDD: 621.312424

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E  
CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 40001016033P9

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **RODRIGO CESAR RAIMUNDO** intitulada: **DESENVOLVIMENTO E CONSTRUÇÃO DE PILHA DE COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA ALCALINA SUSTENTÁVEL**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

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

CURITIBA, 14 de Maio de 2019.

JOSE VIRIATO COELHO VARGAS  
Presidente da Banca Examinadora

FERNANDO AUGUSTO PEDERSEN VOLL  
Avaliador Interno (UFPR)

CLAUDIA ELIANA BRUNO MARINO  
Avaliador Interno (UFPR)

JOSÉ ALBERTO REIS PARISE  
Avaliador Externo (PUC-RIO)

RIGOBERTO ELEAZAR MELGAREJO MORALES  
Avaliador Externo (UTFPR)

A Deus, que me amou primeiro, que deu seu filho Jesus por mim, que me deu forças quando estava caído, que me deu vida e alegria.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pela minha vida, pela minha família, pelos meus amigos, por todas as bênçãos recebidas e pelo seu amor incondicional.

Aos meus pais Reinaldo Raimundo (in memorian) e Zeneida Correia Raimundo, por todos os sacrifícios que vocês fizeram por mim, por todos os valores que vocês me ensinaram e acima de tudo por me amarem.

As minhas irmãs Rosângela e Roberta, por toda a amizade, cumplicidade, paciência e amor.

Aos meus sobrinhos Isabel, Samuel, Lucas e Rebeca, por terem mudado minha vida e por todo o amor que sempre me deram.

Ao meu mestre e orientador José Viariato Coelho Vargas, por ter me aceitado como seu aluno, por toda paciência que teve comigo, por todo o conhecimento transmitido, por ter acreditado em mim e por ter sido um exemplo de homem batalhador e com caráter. Guardarei seus ensinamentos por toda minha vida.

A incrível professora Cláudia Marino, por ser uma incentivadora, uma amiga, por ter me dado ideias incríveis e me acompanhado desde o início.

Aos meus alunos de iniciação científica João Pedro Halasi de Souza, Igor Bernardino de Oliveira e Guilherme Wagnitz, que caminharam comigo e muito me auxiliaram.

A toda equipe do Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Autossustentável (NPDEAS).

A todos os meus amigos, que estão sempre comigo e que considero presentes de Deus na minha vida.

"Para a árvore pelo menos há esperança: se é cortada, torna a brotar, e os seus renovos vingam. Suas raízes poderão envelhecer no solo e seu tronco morrer no chão; ainda assim, com o cheiro de água ela brotará e dará ramos como se fosse muda plantada."

Jó 14:7-9

## RESUMO

A pilha de combustível de membrana alcalina sustentável (SAMFC) é considerada como uma tecnologia promissora para obtenção de energia, de uma forma renovável e benéfica ao meio ambiente. Esta pesquisa de doutorado se propõe a realizar o desenvolvimento e construção de uma pilha SAMFC. A SAMFC acopla uma célula de combustível de membrana alcalina (AMFC) com um reator de hidrogênio que utiliza alumínio reciclado de latas de refrigerante, cuja finalidade é realizar a hidrólise da água por meio da oxidação do alumínio catalisada pelo hidróxido de sódio. Uma inovação nessa célula é o uso de uma membrana celulósica. Essa suporta o eletrólito evitando as características indesejáveis dos eletrólitos líquidos, também não há asbesto nem amônia que são tóxicos e carcinogênicos, respectivamente. O alumínio é um elemento abundante na crosta terrestre, relativamente barato que pode ser totalmente reciclado. O ar atmosférico fornece oxigênio para a célula, bombeado por um compressor em uma solução de hidróxido de potássio (KOH) para fixar o CO<sub>2</sub>. Desse modo, há formação de carbonato de potássio para evitar a contaminação do eletrólito e manter a célula funcional. Um sistema de célula de combustível de membrana alcalina sólida sustentável (SAMFC) com uma célula unitária, um reator e o purificador de CO<sub>2</sub> foi projetado e construído. Depois de testada a célula unitária, também foi construída uma pilha com quatro células individuais em série. Os resultados são apresentados em curvas de polarização e potência, medidas diretamente no laboratório. Embora o alumínio reciclado tenha sido utilizado nos experimentos, os resultados demonstram que a célula unitária foi capaz de fornecer 0,90 V em circuito aberto e aproximadamente 0,35 W de potência máxima e para a pilha 3,73 V em circuito aberto e cerca de 3,00 W de potência máxima. O desempenho tanto da célula unitária quanto da pilha foi similar, operando com hidrogênio comercial e o procedente do alumínio. Após o *design*, manufatura e teste do aparato experimental da célula unitária e da pilha AMFC/SAMFC, foram realizados uma validação matemática e um ajuste dos dados experimentais com os valores obtidos por meio de uma simulação, utilizando um modelo matemático em código computacional desenvolvido em Fortran. O simulador foi desenvolvido como uma ferramenta preditiva com base em princípios eletroquímicos, de conservação de massa, momento e energia do sistema. O modelo considera a perda de carga nos canais de gases e os gradientes de temperatura e pressão em relação ao espaço na direção do fluxo. Com os resultados provenientes da simulação, obtiveram-se as curvas de polarização e de potência líquida que foram validadas experimentalmente por comparação direta com as medidas de diferença de potencial e correntes realizadas nos protótipos experimentais, para concentração mássica de 40% de solução de eletrólito (KOH). Os resultados apresentaram concordância, tanto quantitativa como qualitativa. Após a validação e ajuste da simulação com os dados experimentais foi realizada uma análise paramétrica no simulador, variando a concentração mássica do eletrólito ( $y = 20\%$ ,  $y = 40\%$  e  $y = 50\%$ ). Os melhores resultados foram com  $y=40\%$ , valor adotado experimentalmente nesse trabalho. Após a obtenção dos resultados experimentais e numéricos, conclui-se que a SAMFC tem potencial para se tornar economicamente competitiva com os sistemas tradicionais de geração de energia de forma renovável e sustentável.

Palavras-chave: SAMFC. Membrana eletrolítica celulósica. Alumínio. Energia.



## ABSTRACT

The sustainable alkaline membrane fuel cell (SAMFC) stack is considered to be a promising technology for obtaining energy in a renewable and environmentally friendly way. This work addresses the development and construction of a sustainable alkaline membrane fuel cell (SAMFC) stack. The SAMFC couples an alkaline membrane fuel cell (AMFC) with a hydrogen generation reactor that uses recycled aluminum from soda cans to split the water molecule through the oxidation of aluminum catalyzed by sodium hydroxide. An innovative cellulosic membrane supports the electrolyte, which avoids the undesirable characteristics of liquid electrolytes, and asbestos or ammonia which are toxic and carcinogenic, respectively. Aluminum is an inexpensive, abundant element in the earth's crust and fully recyclable. Oxygen is supplied to the cell with atmospheric air that is pumped through a potassium hydroxide (KOH) aqueous solution in order to fix CO<sub>2</sub>, and in this way there is potassium carbonate formation in order to keep the cell fully functional. A sustainable alkaline membrane fuel cell (SAMFC) system with unitary cell, the reactor, and CO<sub>2</sub> purifier was designed and built. After testing the unit cell, a stack with four single series cells was built. The results are presented in polarization and power curves directly measured in the laboratory. Although recycled aluminum was used in the experiments, the results demonstrate that the cell was capable of delivering 0.9 V in open circuit and approximately 0.42 W of maximum power for one cell and 3.73 V in open circuit and around 3.00 W of maximum power for four cells, with a similar performance to the same stack operating with pure H<sub>2</sub> and for hydrogen from powder aluminum. After the design, manufacture and test of the experimental apparatus of both the unit cell and the stack for AMFC and SAMFC, a mathematical validation and an adjustment of the experimental data with the values obtained through a simulation, using a mathematical model in computational code, that was developed in Fortran. The simulator was developed as a predictive tool based on electrochemical principles, conservation of mass, momentum and energy of the system. The model considers the pressure loss in the gas channels and the temperature and pressure gradients in relation to the space in the flow direction. With the simulation results it was obtained the polarization and power curves which were validated experimentally by direct comparison with the measurements of potential difference and currents carried out in the experimental prototypes for a mass concentration of 40% of electrolyte solution (KOH). The results showed both quantitative and qualitative agreement. After the validation and adjustment of the simulation with the experimental data, a parametric analysis was performed varying the mass concentration of the electrolyte ( $y = 20\%$ ,  $y = 40\%$  and  $y = 50\%$ ), which presented the best results with  $y = 40\%$ , the same adopted in this work. The main conclusion is that by allowing for in situ sustainable hydrogen production, the SAMFC could eventually become economically competitive with traditional power generation systems in a sustainable and renewable way.

Keywords: SAMFC. Cellulosic electrolyte membrane. Aluminum. Energy.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Trator Allis-Chalmers com célula de combustível alcalina de 15 kW. ....	26
Figura 2 – Trem que funciona por meio de CaC .....	27
Figura 3 - Esquema genérico de célula a combustível. ....	28
Figura 4 - Componentes Básicos de uma Célula a Combustível. ....	29
Figura 5 - Placas bipolares.....	30
Figura 6 - Fluxograma de produção de hidrogênio por meio da reforma de vapor....	36
Figura 7 - Ciclo da utilização do alumínio.....	42
Figura 8 - Célula de Combustível de Membrana Protônica. ....	45
Figura 9 - Célula de Combustível de Membrana Alcalina. ....	50
Figura 10 - Número de Publicações de AMFC .....	50
Figura 11 - Célula a Combustível com Membrana Celulósica em KOH. ....	61
Figura 12: Primeiro aparato de AMFC unitária. ....	68
Figura 13 - Dispositivo experimental da SAMFC.....	72
Figura 14 - Alumínio puro em pó e residual.....	72
Figura 15 - Design da pilha SAMFC.....	75
Figura 16 - protótipo de pilha de célula de combustível de membrana alcalina com suporte e alimentações. ....	76
Figura 17 - Processo de obtenção da SAMFC .....	77
Figura 18 - Configuração de uma pilha AMFC .....	81
Figura 19 - Estrutura interna de uma AMFC unitária.....	82
Figura 20 – Configuração dos Canais gasosos.....	85
Figura 21 – Esboço da estrutura de fluxo dos coletores e dos canais de escoamento gasosos em uma pilha. ....	102
Figura 22 - Primeiro dia de experimento .....	113
Figura 23 - Segundo dia de experimento .....	114
Figura 24 - Terceiro dia de experimento .....	114
Figura 25 - Quarto dia de experimento.....	115
Figura 26 - Quinto dia de experimento .....	115
Figura 27: Placa Bipolar com alimentação lateral. ....	116
Figura 28 - Dimensões das placas bipolares.....	117
Figura 29 - Placa bipolar manufaturada .....	118
Figura 30 - Suportes de acrílico .....	118

Figura 31 - Aparato experimental da AMFC/SAMFC .....	119
Figura 32 - AMFC utilizando hidrogênio comercial.....	121
Figura 33 - Mecanismo de reação da hidrólise da água.....	123
Figura 34 - Curva de polarização para hidrogênio oriundo de alumínio comercial..	125
Figura 35 - Curva de polarização para hidrogênio oriundo de alumínio residual. ...	128
Figura 36 - Curva de polarização padrão .....	129
Figura 37 - Comparação entre as curvas de polarização para hidrogênio de fontes distintas.....	130
Figura 38 - Comparação entre as curvas de potência para hidrogênio de fontes distintas.....	131
Figura 39 - Montagem da pilha no suporte com trilho móvel.....	132
Figura 40 - Estrutura da pilha AMFC/SAMFC em operação .....	133
Figura 41 - Curva de polarização da pilha AMFC com hidrogênio comercial .....	134
Figura 42 - Curva de polarização da pilha SAMFC com alumínio em pó. ....	137
Figura 43 - Curva de polarização da pilha SAMFC com hidrogênio via alumínio residual.....	139
Figura 44 - Comparação entre as curvas de polarização da pilha SAMFC.....	140
Figura 45 - Comparação entre as curvas de polarização da pilha SAMFC.....	141
Figura 46 - Curva de polarização do ajuste do modelo matemático utilizando dados experimentais com a pilha operando com hidrogênio oriundo de alumínio residual	145
Figura 47 - Curva de potência do ajuste do modelo matemático utilizando dados experimentais com a pilha operando com hidrogênio oriundo de alumínio residual	145
Figura 48 - Curva de polarização do ajuste do modelo matemático utilizando dados experimentais com a pilha operando com hidrogênio comercial.....	147
Figura 49 - Curva de potência do ajuste do modelo matemático utilizando dados experimentais com a pilha operando com hidrogênio comercial.....	147
Figura 50 - Curvas de polarização para avaliação paramétrica da concentração mássica de KOH .....	148
Figura 51 - Curvas de potência para avaliação paramétrica da concentração mássica de KOH .....	149

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Relação de poder calorífico de combustíveis.....	33
Tabela 2.2 - Sumarização de processos usuais de produção de hidrogênio. ....	34
Tabela 2.3 - Métodos primários de reforma de hidrogênio.....	35
Tabela 2.4 - Reações de metal com água para produção de hidrogênio .....	40
Tabela 2.5 - Principais características das células combustíveis .....	47
Tabela 3.1 – Parâmetros otimizados da AMFC unitária .....	68
Tabela 3.2 - Análise paramétrica da concentração na AMFC unitária .....	70
Tabela 3.3 - Rendimento da hidrólise da água com alumínio para KOH.....	73
Tabela 3.4 - Rendimento da hidrólise da água com alumínio para NaOH .....	73
Tabela 3.5 - Parâmetros operacionais .....	108
Tabela 3.6 – Parâmetros mássicos .....	108
Tabela 3.7 – Parâmetros eletroquímicos.....	109
Tabela 3.8 - Parâmetros térmicos .....	109
Tabela 3.9 - Parâmetros dos Materiais .....	110
Tabela 3.10 - Parâmetros geométricos .....	111
Tabela 4.1 - Dados da AMFC utilizando hidrogênio comercial.....	119
Tabela 4.2 - Dados da SAMFC para hidrogênio oriundo de alumínio comercial. ....	125
Tabela 4.3 – Dados da SAMFC para hidrogênio oriundo de alumínio residual.....	127
Tabela 4.4 - Dados da AMFC utilizando hidrogênio comercial.....	134
Tabela 4.5 - Dados da SAMFC para hidrogênio oriundo de alumínio comercial.....	136
Tabela 4.6 – Dados da SAMFC para hidrogênio obtido com alumínio residual.....	138
Tabela 4.7 - Resultados numéricos obtidos na simulação para a pilha SAMFC.....	144
Tabela 4.8 - Resultados numéricos obtidos na simulação para a pilha AMFC.....	146

## LISTA DE ABREVIATURAS

AEM	Membranas de trocas aniônicas
AFC	Célula de combustível alcalina
AMFC	Célula de combustível de membrana alcalina
ATR	Reforma autotérmica
CaC	Células a combustível
CEM	Membranas de troca catiônicas
DMFC	Célula de combustível de metanol direto
ED	Eletrodiálise
ETFE	Etileno tetrafluoretileno
GEE	Gases do efeito estufa
IEM	Membrana de troca iônica
JHT	<i>Journal of Heat Transfer</i>
LaCeIC	Laboratório de Células a Combustíveis
MCFC	Células de combustível de carbonato fundido
PAFC	Célula de combustível de ácido fosfórico
PEMFC	Célula de combustível de membrana de troca protônica
POX	Oxidação parcial
PTFE	Politetrafluoretileno
ROH	Reação de oxidação do hidrogênio
RRO	Reação de redução do oxigênio
SAMFC	Célula de combustível de membrana alcalina sustentável
SOFC	Célula de combustível de óxido sólido
SEM	Reforma a vapor do metano
VC	Volume de controle
UFPR	Universidade Federal do Paraná
WE	Eletrólise da água

## LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área, 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 das paredes, m <sup>2</sup>
B	Constante adimensional
B <sub>n</sub>	Erro sistemático da variável n
C <sub>i</sub>	Concentração dos agentes oxidantes e redutor, i=O,R, mol m <sup>-3</sup>
CV <sub>i</sub>	Volume de controle i
c	Calor específico, kJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
c <sub>p</sub>	Calor específico a pressão constante, kJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
c <sub>v</sub>	Calor específico a volume constante, kJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
D	Coeficiente de difusão de Knudsen, m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
D <sub>h</sub>	Diâmetro hidráulico do canal de gases, m
f	Fator de fricção
F	Constante de Faraday, C eq <sup>-1</sup>
h	Coeficiente de transferência de calor por convecção, W m <sup>2</sup> K <sup>-1</sup>
H <sub>i</sub> (T <sub>i</sub> )	Entalpia molar de formação de reagentes e produtos a temperatura T <sub>i</sub> do componente i, KJ Kmol <sup>-1</sup>
$\tilde{H}_i(\theta_i)$	Entalpia molar adimensional de formação de reagentes e produtos a temperatura $\Theta_i$ do componente i, KJ Kmol <sup>-1</sup>
i <sub>o,a</sub> , i <sub>o,c</sub>	Densidade de corrente de troca, A m <sup>-2</sup>
i <sub>Lim,a</sub> , i <sub>Lim,c</sub>	Densidade de corrente limite, A m <sup>-2</sup>
I	Corrente, A
J	Fluxo mássico, kg m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
K	Condutividade térmica, W mK <sup>-1</sup>
k <sup>o</sup>	Constante de estado padrão, m s <sup>-1</sup>
K	Permeabilidade, m <sup>2</sup>
L	Comprimento do volume de controle, m
L <sub>c</sub> , L <sub>t</sub>	Dimensões internas dos canais de gases, m
L <sub>x</sub> , L <sub>y</sub> , L <sub>z</sub>	comprimento, espessura e altura da célula de combustível, respectivamente, m

$L_s$	Comprimento de uma célula a combustível unitária, m
$L_T$	Comprimento da pilha 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, $\text{eq mol}^{-1}$
$N$	Vazão molar, $\text{mol s}^{-1}$
$n$	Coefficiente global adimensional de troca de calor pela parede
$n_c$	Número de dutos paralelos nos canais de gases
$P$	Pressão, Pa
$P$	Pressão adimensional
$P$	Potência, W
$P_n$	Limite de precisão da variável $n$
$\tilde{p}_s$	perímetro da secção reta, m
$Pr$	Número de Prandtl
$Q$	Tortuosidade
$Q$	Quociente de reação
$\dot{Q}$	Taxa de transferência de calor, W
$R$	Raio de poro, m
$R$	Constante universal dos gases, $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$Re_{D_h}$	Número de Reynolds baseado em $D_h$
$t$	Tempo, s
$T$	Temperatura, K
$u$	Velocidade média, $\text{m s}^{-1}$
$U$	Coefficiente global de transferência de calor da parede
$U_m$	Incerteza da variável, $n$
$V$	Diferença de potencial, 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
$\tilde{W}_{net}$	Potência líquida adimensional da célula de combustível

$\tilde{W}_p$  Potência líquida necessária para bombeamento

## SÍMBOLOS GREGOS

$\alpha$	Coeficiente de troca de carga
$\beta$	Resistência elétrica, $\Omega$
$\gamma$	Razão entre os calores específicos
$\delta$	Razão de aspecto entre os canais gasosos
$\Delta G$	Variação da energia de Gibbs molar, kJ/kmol H <sub>2</sub>
$\Delta H$	Variação de entalpia molar, kJ/kmol H <sub>2</sub>
$\Delta P$	Perda de carga adimensional nos canais de gases
$\Delta S$	Variação de entropia molar, kJ/kmol
$\Delta T$	Variação de temperatura, K
$\zeta$	Razão estequiométrica
$\eta_a, \eta_c$	Sobrepotencial por ativação do anodo e catodo (V), V
$\eta_{da}, \eta_{dc}$	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, kg/ms
$\nu_i$	Coeficiente de reação
$\xi$	Comprimento adimensional
$\rho$	Densidade, kg m <sup>-3</sup>
$\sigma$	Condutividade elétrica, $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$
$\tau$	Tempo adimensional
$\phi$	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	Gasoso
H <sub>2</sub>	Hidrogênio
H <sub>2</sub> O	Água
i	Irreversível
i,a	Irreversível no anodo
i,c	Irreversível no catodo
l	Líquido
máx	Máximo
m	Máximo em relação à estrutura interna da célula de combustível
m, m	Máximo em relação às estruturas interna e externa da célula de combustível
m, m, m	Máximo em relação às estruturas interna e externa da célula de combustível e concentração de eletrólito
memb	Membrana do eletrólito (partes líquida e sólida)
ohm	Ôhmico
opt	Ótima
ox	Oxidante
O <sub>2</sub>	Oxigênio
ref	Nível de referência
s,a	Parte sólida do anodo
s,c	Parte sólida do catodo
s	Sólido
sol	Solução eletrolítica
w	Parede
wet	Superfície molhada
0	Condição inicial
1,...,7	Numeração dos volumes de controle
12	Interação entre VC1 e VC2
23	Interação entre VC2 e VC3

34	Interação entre VC3 e VC4
45	Interação entre VC4 e VC5
56	Interação entre VC5 e VC6
67	Interação entre VC6 e VC7
∞	Ambiente

### **SOBRESCRITOS**

°	Condições padrão (gases a 1 atm, 25°C, species em solução a 1 M)
~	Variável adimensional

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	22
1.1 CONTEXTO ATUAL E MOTIVAÇÃO .....	22
1.2 CONCEITOS BÁSICOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEIS .....	23
1.3 ORGANIZAÇÃO DO PROJETO DE TESE .....	24
2 REVISÃO DE LITERATURA .....	25
2.1 ENERGIA LIMPA .....	25
2.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEIS .....	25
2.2.1 Histórico das células a combustíveis .....	25
2.3 Princípio de funcionamento .....	28
2.4 Componentes de uma célula a combustível .....	29
2.4.1 Placas de distribuição e placas bipolares .....	30
2.4.2 Eletrodos .....	31
2.4.3 Eletrólito .....	31
2.4.4 Oxidante .....	32
2.4.5 Combustível .....	32
2.5 Tipos de células a combustível .....	43
2.5.1 Células de combustível de membrana de troca protônica (PEMFC) .....	44
2.5.2 Células de Combustível alcalina (AFC) .....	46
2.5.3 Células combustível de membrana alcalina (AMFC) .....	48
2.6 JUSTIFICATIVA E DESAFIOS .....	65
2.7 OBJETIVO GERAL .....	67
2.8 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	67
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	68
3.1 avaliação da performance da amfc .....	68
3.2 Desenvolvimento de uma AMFC unitária .....	69

3.3 Desenvolvimento de um projeto sustentável de geração DE hidrogênio oriundo de alumínio em pó e residual e acoplamento desse reator a uma célula a combustível para formar uma SAMFC unitária.....	71
3.4 DESENVOLVIMENTO Da Pilha AMFC.....	75
3.5 DESENVOLVIMENTO Da Pilha SAMFC .....	76
3.6 incertezas em medidas e resultados experimentais.....	78
3.7 Modelagem matemática e otimização numérica dos sistemas para o máximo desempenho, utilizando ferramenta de simulação existente e validação da simulação com os resultados experimentais .....	79
3.7.1 Geometria da pilha .....	83
3.7.2 Variáveis adimensionais .....	85
3.7.3 Balanço de massa .....	86
3.7.4 Balanço de energia .....	86
3.7.5 Método Numérico .....	105
3.7.6 Otimização termodinâmica da pilha AMFC/SAMFC .....	106
3.7.7 Parâmetros utilizados na simulação .....	107
3.7.8 Validação experimental do modelo matemático para as pilhas AMFC e SAMFC .....	111
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	113
4.1 avaliação da performance da amfc .....	113
4.2 Desenvolvimento de uma AMFC unitária.....	116
4.3 Desenvolvimento de um projeto sustentável de geração hidrogênio oriundo de alumínio em pó e residual e acoplamento desse reator a uma célula a combustível para formar uma SAMFC unitária;.....	122
4.4 Desenvolvimento de uma pilha AMFC .....	132
4.5 Desenvolvimento de uma pilha SAMFC.....	136
4.6 Modelagem matemática e otimização numérica dos sistemas para o máximo desempenho, utilizando ferramenta de simulação existente e validação da simulação com os resultados experimentais .....	142

5 CONCLUSÕES .....	150
6 REFERÊNCIAS.....	153

## 1 INTRODUÇÃO

---

### 1.1 CONTEXTO ATUAL E MOTIVAÇÃO

A energia pode ser explorada por diversas fontes para o trabalho humano, animal, geração de eletricidade e também para o funcionamento de máquinas para executar distintas operações (SEFEEDPARI et al., 2014). Diariamente, energia é utilizada e há constante aumento na demanda energética mundial. A população atual é de aproximadamente 7 bilhões de pessoas e estima-se que em 2050 será de aproximadamente 9 bilhões. Espera-se que em torno de 30 anos o consumo de energia aumente 56% (MASNADI et al., 2015).

O sistema energético mundial consome grande quantidade de recursos, alguns são finitos, como os combustíveis fósseis por exemplo, e outros são infinitos, também chamados de renováveis (SPEIRS et al., 2015). Combustíveis fósseis são vitais para as necessidades globais, e desde os dois últimos séculos a maior parte da energia consumida no mundo é obtida a partir de combustíveis fósseis, que representam cerca de 80% da energia primária (DERMIBAS, 2005; MOHR et al., 2015; SONG et al., 2015; OGUNGBEMI et al., 2019). A dependência dos combustíveis fósseis como principal fonte de energia e o aumento da demanda energética associada às limitações geológicas das fontes finitas podem gerar sérios problemas para o futuro da humanidade. As diversas maneiras em que a sociedade extrai e utiliza os combustíveis têm importante repercussão no meio ambiente (JARAMILLO e MULLER, 2016). Desde o início da era industrial, tem-se emitido grande quantidade de gases de efeito estufa (GEE), em especial o CO<sub>2</sub>, devido à queima dos combustíveis fósseis. Como resultado antropogênico dos GEE induziu-se o aquecimento global, em que a temperatura média da Terra aumentou 0,8°C nos últimos 150 anos e a temperatura da superfície global continuará aumentando nas próximas décadas e séculos se os gases continuarem sendo emitidos na atmosfera (CHIARI e ZECCA, 2011; HOOK e TANG, 2013). Recentemente, a poluição do ar atingiu limites considerados perigosos para a saúde humana, também para as espécies não-humanas e para os ecossistemas (HEEDE e ORESKESA, 2016; NICOLETTI et al., 2015). A mudança climática tornou-se uma importante questão política mundial (KOUSSER e TRANTER, 2018; SUEYOSHI e GOTO, 2012a; SUEYOSHI e GOTO, 2012b).

O abastecimento de energia e sua utilização de forma eficiente são fundamentais para garantir o funcionamento da economia global (LEE e HEO, 2016), então, a busca por energia limpa, especialmente as renováveis, tem se tornado uma tendência inevitável (PANG et al., 2015). As tecnologias de energia renováveis contribuem para atenuação das mudanças climáticas reduzindo os impactos negativos para o meio ambiente, conseqüentemente, para a saúde humana, sendo fontes inesgotáveis de energia que podem gerar empregos, evitar o êxodo rural e para diversos países pode diminuir a dependência de energia importada (BERGMANN et al., 2008; HEIDARI e PEARCE, 2016; PANWAR et al., 2011; PAO et al., 2014).

## 1.2 CONCEITOS BÁSICOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Diversos pesquisadores têm desenvolvido tecnologia de fontes de energia alternativas para atenuar a crise energética. A célula a combustível (CaC) é uma das mais promissoras fontes de energia alternativa que faz a conversão de energia química de um combustível diretamente para energia elétrica por meio de uma reação eletroquímica que é altamente eficiente, que ocorre de forma simples, com baixas emissões e de maneira silenciosa (WU, 2016). Diversos tipos de células a combustíveis têm sido desenvolvidos e as células são, usualmente, classificadas pelos materiais utilizados como eletrólitos. Os principais tipos são: célula de combustível alcalina (AFC), célula de combustível de membrana alcalina (AMFC), célula de combustível de membrana de troca protônica (PEMFC), célula de combustível de metanol direto (DMFC), célula de combustível de ácido fosfórico (PAFC), célula de combustível de óxido sólido (SOFC) e célula de combustível de carbonato fundido (MCFC) (RADENAHMAD et al., 2016). Nessa tese será apresentada a célula de combustível de membrana alcalina sustentável (SAMFC), que é basicamente uma AMFC acoplada a um reator que produz hidrogênio por uma rota sustentável e com elevado potencial energético.

### 1.3 ORGANIZAÇÃO DO PROJETO DE TESE

Essa tese está dividida em capítulos em que o capítulo 1 é referente a introdução do assunto abordado com contexto atual e motivação juntamente com a organização do projeto de tese. O capítulo 2 fornece uma abordagem com as informações obtidas em literatura científica. No capítulo 3, serão apresentados os materiais e os métodos que foram utilizados no trabalho. Na sequência, no capítulo 4, serão expostos os resultados e suas respectivas discussões. No capítulo 5 as conclusões serão apresentadas e para finalizar, no capítulo 6, tem-se as referências utilizadas nesse documento.



## 2 REVISÃO DE LITERATURA

---

### 2.1 ENERGIA LIMPA

A utilização de energia tem um papel fundamental no dia-a-dia da humanidade, desde ações cotidianas à industriais, todas demandam energia. Portanto, é necessária em todos os setores, no industrial, doméstico, comercial, também no de transporte (ALWI et al., 2016). O desenvolvimento de novas tecnologias de fontes energéticas tornou-se vital na atualidade. Nos últimos anos, houve aumento no preço da energia, devido ao rápido esgotamento dos combustíveis fósseis (DUTTA, 2014). Esses combustíveis, suprem grande parte do consumo energético mundial e de acordo com o Instituto de Recursos Mundiais (*World Resources Institute - WRI*) as fontes de energia convencionais representam um terço da emissão dos gases de efeito estufa, que podem ser associados com o aquecimento global e a poluição do ar e da água (BRETSCHEGER E SCHAEFER, 2017; PARAMATI et al., 2017). Nas próximas décadas, há uma enorme motivação global por buscas de fontes de energias alternativas, com destaque para as renováveis (GRANDELL et al., 2016; KHALID et al., 2016). Para ajudar a suprir a demanda energética, desenvolvem-se pesquisas com biocombustíveis, energia solar, eólica, geotérmica e energia oriunda de hidrogênio. O hidrogênio aplicado em uma célula de combustível de membrana alcalina sustentável é o tema dessa pesquisa. Ressalta-se que o H<sub>2</sub> tem a característica vantajosa de possuir uma ampla diversidade de produção de fontes primárias, sendo caracterizada como uma matriz energética que não emite, ou praticamente não emite, GEE (ALWI et al., 2016; WON et al., 2017).

### 2.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEIS

#### 2.2.1 Histórico das células a combustível

Células a combustível são dispositivos que convertem energia química de uma reação diretamente em energia elétrica fornecendo como subproduto água e calor (BIZON, 2017; OMRANI, 2017). Andújar (2009) assegura que as CaCs são

uma das mais antigas tecnologias de conversão de energia, sendo conhecidas desde a metade do século XIX. Entretanto, a origem exata dessa invenção não é precisa (MERLE et al., 2011). De acordo com Das (2017), o cientista suíço Christian Friedrich Schönbein foi quem introduziu o conceito em 1838. Em janeiro de 1839 ele escreveu um artigo em uma revista científica sobre sua descoberta em relação ao ozônio e sobre a reação do hidrogênio com o oxigênio. Contudo, apenas um mês mais tarde (em fevereiro de 1839), William Grove publicou um artigo na “*Philosophical Magazine*” sobre sua série de experimentos que denominou de “bateria voltaica de gás”. Ele explicou a possibilidade de criação de eletricidade por meio da reação química entre hidrogênio e oxigênio (WAND, 2006). De acordo com Kirubakaran (2009), Grove desenvolveu a primeira célula com base em um processo de reversão da eletrólise da água. Somente em 1889, o termo célula a combustível foi proposto por Carl Langer e Luidwig Mond, que tentaram utilizar ar e gás de carvão para produzir eletricidade (DEARY et al., 2009; RAZA et al., 2016). Wand (2006) afirma que a invenção de Grove ficou mais de um século sem aplicação prática ou comercial, não houve um intenso desenvolvimento dessa tecnologia nessa época. Garche e Jörissen (2015) comentam que existiram tentativas isoladas de desenvolvimento de células a combustíveis na primeira metade do século XX. As células alcalinas foram desenvolvidas em 1932, porém, apenas em 1950, Francis Thomas Bacon, engenheiro inglês, apresentou um dispositivo na universidade de Cambridge. Foi a primeira célula a combustível de 5 kW (YILMAZ et al., 2017). Em 1959, Harry K. Ihrig demonstrou o primeiro veículo (Allis-Chalmers) que utilizava uma CaC, apresentado na Figura 1, que contém um trator cuja potência era de 15 kW.

Figura 1 - Trator Allis-Chalmers com célula de combustível alcalina de 15 kW.



Fonte: Garche e Jörissen (2015)

No final da década de 50, a NASA desenvolveu células a combustível para missões espaciais. A agência do governo utilizou células de combustíveis alcalinas (AFC) para as missões espaciais Apollo, provendo para astronautas tanto a obtenção potência energética necessária para as missões quanto água líquida para ser consumida. Willard Thomas Grubb e Leonard Niedrach designaram a primeira célula de combustível polimérica, que foi utilizada pela NASA no programa espacial Gemini. A partir de 1970, aumentou-se o interesse por de células a combustíveis em veículos elétricos, desde 2007 eles são comercializados. No ano de 2008, a Honda começou a comercializar o veículo “*FCX Clarity*”, que é o primeiro veículo do mundo movido a célula a combustível. O Japão se encontra em um estágio avançado em pesquisas de CaCs, desde 2009 já comercializa células a combustível residenciais (CHP), também milhares de carregadores de celulares portáteis que utilizam esses dispositivos (GARCHE E JÖRISSEN, 2015; LUCIA, 2014, MATTHEY, 2011). De acordo com o “*The Engineer*” (2018), a Alemanha disponibilizou o primeiro trem do mundo que funciona com célula a combustível, apresentado na Figura 2. O meio de transporte é capaz de se locomover até 140 km/h.

Figura 2 – Trem que funciona por meio de CaC



Fonte: “*The Engineer*”, 2018.

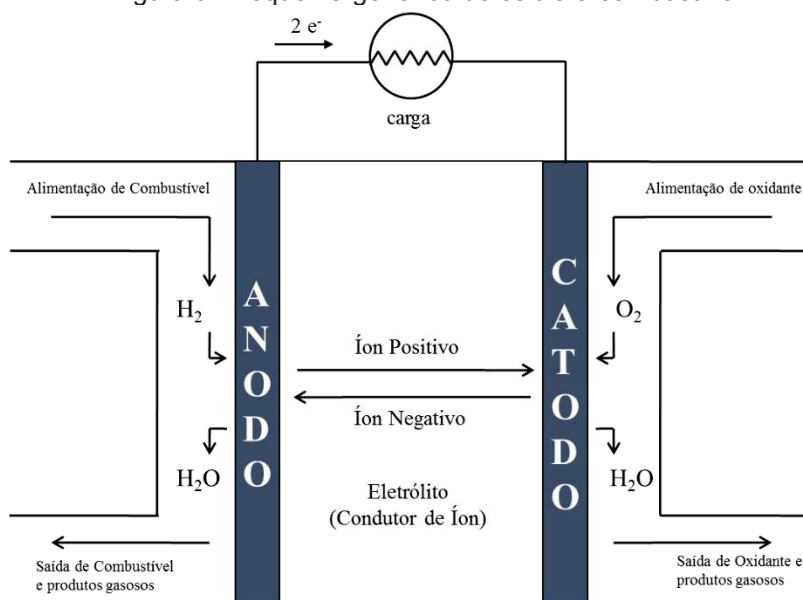
Atualmente, essa tecnologia se encontra em uma fase de desenvolvimento amplamente evoluída. No século XXI é, frequentemente, considerada como uma fonte de energia benéfica ao meio ambiente. O seu desenvolvimento se realizou devido a um ciclo histórico de interesses e desinteresses. A impulsão por avanços científicos e novas descobertas se torna imperativa por questões políticas e

econômicas. Nenhuma outra forma de tecnologia oferece os mesmos benefícios que as células a combustíveis, com zero emissão de gases poluentes, alta eficiência e confiabilidade, flexibilidade, durabilidade e facilidade de se realizar manutenção. Contudo, existem diversos desafios a serem vencidos nessa tecnologia, para, então, permitir-se sua extensa utilização. Dentre eles estão: o melhoramento na produção de hidrogênio, assim como seu armazenamento, sua distribuição, também a redução dos custos de catalisadores e do processo de produção (MARTINS et al., 2009; MERLE et al. 2011; SOMMER et al., 2012).

### 2.3 PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO

De acordo com Sharaf (2014), as células a combustível são compostas por três componentes ativos. Um eletrodo de combustível (anodo), um eletrodo de oxidante (catodo) e entre essas duas regiões há o eletrólito. A Figura 3 apresenta uma CaC com seus respectivos fluxos de alimentação e saída das células, também a direção de condução dos íons.

Figura 3 - Esquema genérico de célula a combustível.



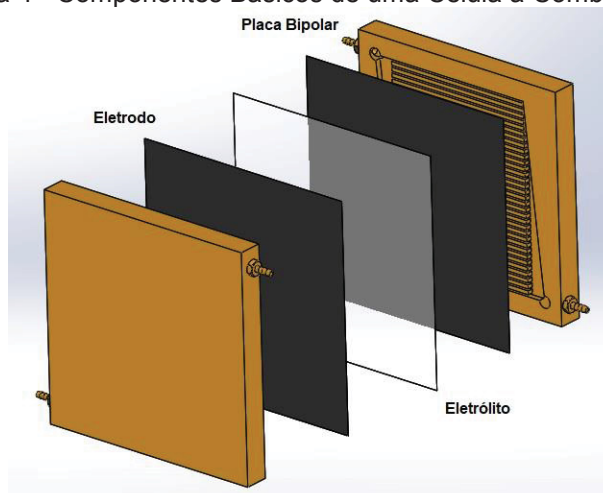
De acordo com a Figura 3, nota-se que nas células há alimentação contínua de combustíveis gasosos (normalmente utiliza-se o  $H_2$ ) no anodo, um oxidante (normalmente o ar) no catodo e nos eletrodos ocorrem reações eletroquímicas para

conduzir corrente elétrica. Ressalta-se que a eficiência da célula a combustível não é limitada pelo teorema de Carnot e depende, principalmente, da energia livre de Gibbs e do calor da reação química. Consequentemente, ao se comparar com sistemas tradicionais de geração de energia, o sistema da célula a combustível tem uma eficiência maior (DUAN et al., 2015). Villulas (2002) apresenta que a eficiência teórica máxima em turbinas é próxima de 50%, contudo na prática a eficiência é muito menor. Em situações mais aprimoradas de termoeletricas, por exemplo, o combustível queimado alcança até 35% de rendimento. Contudo, a eficiência teórica em CaCs é de 83%, com valores práticos que variam para cada tipo de célula a combustíveis. Díaz (2018) afirma que uma AFC pode ter até 60% de eficiência prática.

## 2.4 COMPONENTES DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL

A presente tese propõe o desenvolvimento da tecnologia de CaC utilizando uma membrana alcalina, sintetizando hidrogênio de modo sustentável. Torna-se imprescindível, compreender os principais componentes dos dispositivos e suas respectivas funções. Os componentes básicos principais de uma CaC são os gases de alimentação (combustível e oxidante), as placas bipolares, os eletrodos e o eletrólito, conforme a Figura 4. Os principais componentes dos dispositivos energéticos serão enfatizados nos tópicos seguintes.

Figura 4 - Componentes Básicos de uma Célula a Combustível.

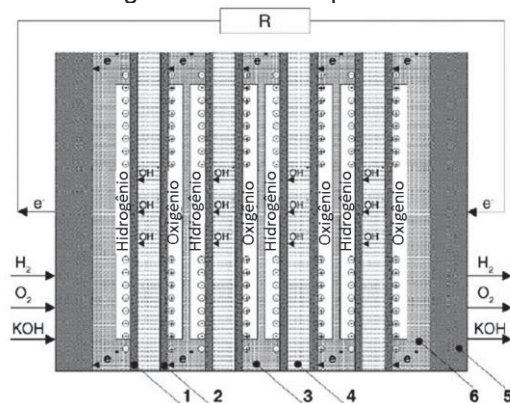


De acordo com Villullas (2002), o potencial teórico termodinâmico de equilíbrio, em seus estados-padrão, é de 1,23 V para uma célula unitária. Na prática o autor afirma que em condições de operação a diferença de potencial é em torno de 0,9 V. Resumindo, cada célula unitária é um dispositivo de baixa voltagem, usualmente menor do que 1 V, que produz eletricidade para pequenas aplicações. Para aumentar a quantidade de energia elétrica produzida, as células unitárias são combinadas em série. Ang (2011) afirma que pilhas de combustível são formadas, tipicamente, por centenas de células unitárias cuja função principal é converter energia potencial eletroquímica em energia elétrica.

#### 2.4.1 Placas de distribuição e placas bipolares

As placas de distribuição (placas de entrada e saída) promovem o encontro e a distribuição entre os gases e os eletrodos, também fazem a conexão elétrica entre as células adjacentes nas pilhas (placas bipolares), tornando-se um elemento chave para o funcionamento das células unitárias e pilhas (MINKE et al., 2016). Diversos materiais são encontrados na literatura para os diversos tipos de CaCs, como polietileno, polipropileno, grafeno com cobertura metálica (Cobre por exemplo) e aço inox 304 e 306 (CHEN e SU, 2018; MANDAL et al., 2018; WANG et al., 2018; LEE et al, 2017a, 2017b; GÜLZOW et al, 2006). A Figura 5 foi apresentada no trabalho de Gülzow (2006), exemplificando uma configuração bipolar em uma AFC, onde 1 é o catodo, 2 é o anodo, 3 é a placa bipolar, 4 é o eletrólito, 5 é a placa de saída e 6 representa uma placa monopolar.

Figura 5 - Placas bipolares.



Fonte: Adaptada de Gülzow et al. (2006).

### 2.4.2 Eletrodos

O eletrodo é a região que está em contato direto com o eletrólito em que o catodo é o eletrodo positivo e o anodo o eletrodo negativo, um de cada lado. É um componente importante em uma CaC, também de muitos outros equipamentos eletroquímicos. A performance de um eletrodo é influenciada pelo método de fabricação e pelo substrato do eletrodo (MA e SAHAI, 2013). Devem ser produzidos por substâncias porosas que conduzam eletricidade e que sejam quimicamente inertes (FUEL CELL HANDBOOK, 2004). A fabricação do eletrodo e da microestrutura resultante são os principais fatores determinantes do desempenho de uma célula aniônica de membrana alcalina (YANG et al., 2014). Torna-se imperativo o design de eletrodos para serem utilizados como catodos e anodos que sejam eficientes, duráveis, baratos, mais ativos e robustos para uma implementação mais ampla da tecnologia (PÉREZ-ALONSO et al., 2014). Em células a combustível que operam em baixas temperaturas, menores do que 200°C, usualmente, se utiliza carbono como material de fabricação do eletrodo suportado por partículas catalisadoras (SALMINEN et al., 2008).

### 2.4.3 Eletrólito

O eletrólito é uma parte fundamental da CaC, podendo ser tanto líquido quanto sólido, por meio dele ocorre a condução de íons. Uma das funções é impedir o contato direto entre o oxidante e o combustível para que não ocorra combustão direta. O tipo do eletrólito serve, geralmente, como base para classificação das células a combustível. Quando o eletrólito é sólido é denominado de membrana.

Afsar (2018) ressalta a definição de uma membrana de troca iônica (IEM), como uma película fina composta por partes imóveis carregadas com íons positivos ou negativos. A utilização de IEM se tem destacado em processos de separação, considerados como processos limpos, eficientes e com custos efetivos. Com base na natureza do grupo iônico da matriz da membrana são classificadas como membranas de troca catiônicas (CEM) ou como membranas de trocas aniônicas (AEM) e originam os nomes das células a combustível de membrana protônica

(PEMFC) e das células combustíveis de membranas aniônicas alcalinas (AMFC), respectivamente.

#### 2.4.4 Oxidante

Para o anodo qualquer componente que tenha potencial para reduzir pode ser utilizado como oxidante. O Oxigênio é o mais utilizado por ser economicamente favorável e presente no ar. Oxigênio puro somente é utilizado em ambientes onde o ar não é disponível como em submarinos e aplicações espaciais (ANG et al., 2011).

#### 2.4.5 Combustível

Teoricamente, segundo Choi (2008) qualquer substância capaz de realizar uma reação química de oxidação pode ser combustível no anodo da célula. Brey (2018) afirma que hidrogênio é uma escolha promissora para a maioria das células a combustível. Sendo classificado por Spada (2018) como uma fonte sustentável de potencial energético e ambientalmente benéfico. Devido a elevada reatividade na presença de um catalisador adequado, apresenta elevada densidade energética e apenas água, também, é formada como produto em sua reação química. O H<sub>2</sub> sintetizado é, de acordo com Zhuang (2017), a forma mais limpa de energia produzida, podendo ser utilizado diretamente em fornos, turbinas gasosas ou em células a combustível. Em alguns processos, a geração de hidrogênio pode ser considerada como parte dos sistemas de CaCs.

O hidrogênio é o elemento mais abundante no planeta, entretanto, não é encontrado na sua forma elementar e sim molecular, devendo ser extraído por algum processo. Pode ser produzido por fontes não-renováveis como óleo, gás natural e carvão assim como por fontes renováveis como vento, biomassa e energia solar. Portanto, é considerado como uma fonte promissora de energia. Existem diversas tecnologias de obtenção que podem ser química, biológica, eletrolítica, fotolítica e também por processos termoquímicos (BHATTACHARYYA et al., 2017; ORTIZ, 2016; WON et al., 2017). É considerado como a fonte de energia mais importante para o futuro, sendo o combustível menos prejudicial ao meio ambiente



(SELLAMI E LOUDIYI, 2017). A versatilidade para ser utilizado em diversas aplicações o coloca em destaque devido ao alto poder calorífico, conforme a Tabela 2.1. Esses fatores impulsionam diversas pesquisas de tecnologia nessa área. Por essas razões diversos países na Europa, também o Japão, têm utilizado o hidrogênio no transporte (ORTIZ et al., 2016). A vantagem de utilizar em transporte é a ausência de queima, que é poluidora. Também é amplamente utilizado em células a combustível (NOJAVAN et al., 2017; SELLAMI E LOUDIYI, 2017).

Tabela 2.1 - Relação de poder calorífico de combustíveis.

Combustível	Poder Calorífico Superior kJ/g (T=25°C e P=1 atm)	Poder Calorífico Inferior kJ/g (T=25°C e P=1 atm)
Hidrogênio	141,86	119,93
Metano	55,53	50,02
Propano	50,36	45,6
Gasolina	47,5	44,5
Gasóleo	44,8	42,5
Metanol	19,96	18,05

Fonte: Bejan, 1988.

O hidrogênio pode ser sintetizado por diversas fontes de matéria-prima, sendo por isso considerado um combustível universal (HOLLADAY et al., 2009). Contudo, energia é requerida para extrair o hidrogênio (SULEMAN et al, 2016) devido a forma não-elementar não ser encontrada diretamente na natureza. Uma forma, teoricamente, simples de se obter hidrogênio seria por meio da reação de separação da água para gerar hidrogênio e oxigênio, os diferentes métodos para esse processo podem ser sumarizados como: eletrólise, plasmólise, método térmico (direto, catalítico e decomposição cíclica da água), utilização de luz (fotólise sensibilizada e eletro-fotólise), decomposição biocatalítica da água e radiólise (MOMIRLAN e VEZIROGLU, 2002). Contudo, entre as diferentes tecnologias de síntese de hidrogênio, a mais usual é a produção por meio de combustíveis fósseis utilizando um processo chamado de reforma a vapor de gás natural que é responsável pela emissão de GEE. Outras formas de obtenção menos agressivas seriam por meio de combustíveis renováveis que incluem fontes sustentáveis como solar, geotérmica, biomassa e vento que são vantajosas por apresentarem um valor mínimo ou nenhuma emissão gasosa nociva ao meio ambiente (PORCIÚNCULA et al., 2012; PUDUKUDY et al., 2016). A Tabela 2.2 apresenta os principais processos de produção de hidrogênio.

Tabela 2.2 - Sumarização de processos usuais de produção de hidrogênio.

Processo de Produção
Reforma a vapor de gás natural
Decomposição catalítica do gás natural
Oxidação Parcial de óleos pesados
Gaseificação do carvão
Eletrólise da água
Ciclos termoquímicos
Processos fotoquímicos
Processos fotoeletroquímicos
Processos fotobiológicos

Fonte: Adaptado de Momirlan e Veziroglu, 2002.

Diversos desses processos já são bem desenvolvidos tecnologicamente, entretanto, ainda não são economicamente competitivos com os combustíveis fósseis atuais. Outros mais recentes, ainda estão em estágio de desenvolvimento e tem-se destacado no número de publicações existentes nas últimas décadas. De acordo com Ortiz (2016), 40,4% das publicações de artigos de produção de hidrogênio nos últimos anos referem-se a processos biológicos, na sequência se tem 22,4% são trabalhos relacionados aos métodos convencionais, 14,1% são por processos de fotocatalise ou fotoeletrocatalise, 12,2 % das publicações se referem a sistemas e controles, 7,7 % a processos teóricos ou artigos relacionados à termodinâmica e apenas 3,2 % se referem a eletrólise. Nessa pesquisa há proposta da produção de oxidante de uma forma sustentável. Ressaltando-se a importância dos processos energéticos de produção de H<sub>2</sub> utilizado nas CaCs, por isso, serão detalhados os principais métodos de produção de hidrogênio existentes e o método de síntese por meio de alumínio que foi introduzido, de maneira inédita, na célula de combustível de membrana alcalina, tornando-a um recurso sustentável.

#### 2.4.5.1 Reforma de combustíveis fósseis

Atualmente, a reforma de combustíveis fósseis é a principal fonte de hidrogênio. Holladay (2009) afirma que é classificada em três processos primários que são a reforma a vapor, oxidação parcial (POX) e reforma autotérmica (ATR). A Tabela 2.3 apresenta as vantagens e desvantagens desses métodos.

Tabela 2.3 - Métodos primários de reforma de hidrogênio.

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens
Reforma a vapor	Não requer O <sub>2</sub> ; Temperatura de processo mais baixa do que ATR e POX; Elevada razão H <sub>2</sub> /CO; Processo mais utilizado industrialmente.	Elevada emissão de CO; Sistema Complexo; Sistema Sensível a qualidade do gás natural.
ATR	Temperatura menos elevada do que o POX; Requer menos O <sub>2</sub> do que o POX.	Experiência comercial limitada; Requer ar ou oxigênio.
POX	Não requer catalisador; Sistema simples; Requer menos dessulfurização.	Baixa razão H <sub>2</sub> /CO; Temperatura elevada de processo; Formação de fuligem; Requer oxigênio puro.

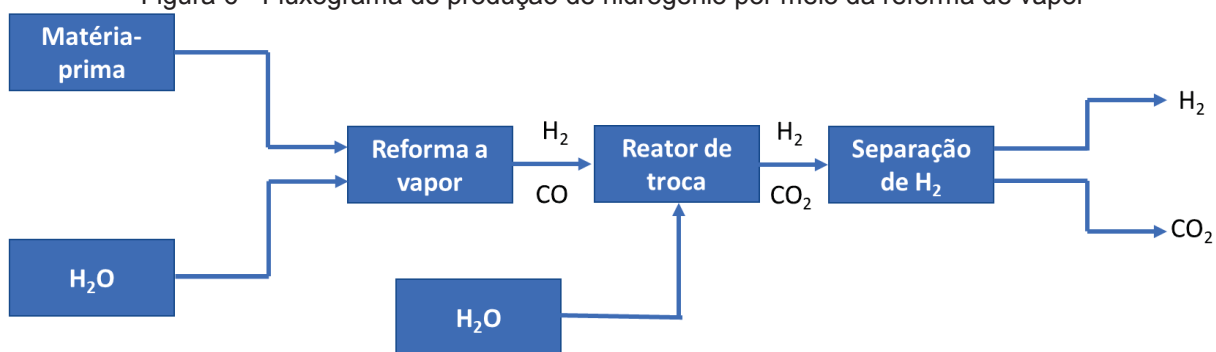
Fonte: ABDULLAH et al., (2017); CHAUBEY et al., (2013).

De acordo com Nath (2003), 90% do hidrogênio produzido é oriundo da reforma a vapor e esse número aumenta para 95%, segundo Levalley (2014), para hidrogênio produzido apenas nos Estados Unidos. Park (2014) argumenta que a reforma a vapor de metano é o método mais adequado para obtenção de hidrogênio. Kaddeche (2017) enfatiza que o metano, que é o hidrocarboneto mais simples, existe em uma vasta quantidade de fontes no planeta. Porque é o principal componente do gás natural com uma concentração entre 70% e 90% do volume. A reação da reforma utiliza, principalmente, metano e vapor para produzir monóxido de carbono. Então, CO, produzido na SRM, pode ser convertido em um reator de troca para produzir hidrogênio adicional transformando CO, juntamente, com vapor em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, de acordo com as reações:



A Figura 6 apresenta um fluxograma simplificado do processo de obtenção de hidrogênio por meio da reforma de vapor.

Figura 6 - Fluxograma de produção de hidrogênio por meio da reforma de vapor



Fonte: Adaptado de Levalley et al., 2014.

É ampla a possibilidade de matérias-primas que poderia ser utilizada para se realizar a reforma a vapor, entre elas: metano, etano, metanol, etanol, acetona e hidrocarbonetos pesados. Gangadharan (2012) destaca que por meio da SRM se consegue a maior taxa  $H_2/CO$ . Essas reações podem ser catalisadas e há diversas pesquisas relacionadas a caracterização dos catalisadores utilizados (LEVALLEY et al., 2014). Frequentemente, utiliza-se como catalisador níquel suportado com óxido metálico, usualmente, a alumina (CHAUBEY et al., 2013; CORDEIRO, 2015; FARSI e MANSOURI, 2016). De acordo com Giuliano (2017), a reforma a vapor do metano é a técnica mais empregada em escala industrial para a produção de hidrogênio.

Todavia, a reforma a vapor é um processo altamente endotérmico e requer uma maneira efetiva de suprir calor para o reator, que habitualmente é um reator de leito fixo com tempo de residência. Nesse *design* há algumas limitações relacionadas a transferência de calor e com a difusão interna (MUNDHWA e THURGOOD, 2017). Nieva (2014) classifica a SRM como um processo de custo bem elevado pelo fato da reação ser endotérmica, ou seja, há demanda de elevada temperatura, entre  $700^{\circ}C$  a  $900^{\circ}C$  para que de acordo com a perspectiva termodinâmica e cinética se obtenha uma elevada conversão reacional, elevando o custo do processo. Associado a esse fator, é colocada uma grande quantidade de vapor de água para promover a reação exotérmica no reator de troca (BAYSAL et al., 2017; FARSI e MANSOURI, 2016). Carvalho (2009) destaca que a elevada quantidade de vapor de água favorece a desativação do catalisador. Djinovic (2012) informa que há necessidade de uma unidade de dessulfurização para evitar dificuldades com a corrosão causada pelo enxofre. Uma outra grande desvantagem da reforma a vapor é a quantidade de  $CO_2$  produzido na reação, sendo liberado na atmosfera. Ressalta-se que o metano utilizado é oriundo de combustível fóssil e se

priorizam pesquisas que destaquem a sustentabilidade (KOTHARI et al., 2008). Essas barreiras tornam o processo de produção de hidrogênio não competitivo com os métodos atuais de energia por combustíveis fósseis. Como esse é o principal método de síntese de hidrogênio, dificulta a competitividade das CaCs em relação aos combustíveis fósseis tradicionalmente utilizados. As outras duas técnicas de reforma, citadas na Tabela 2.3, são menos utilizadas. Pantaleo (2016) afirma que na reforma POX, há entre 10 e 15% de redução no custo energético e entre 25 a 30% de redução no custo dos equipamentos. Entretanto, a taxa CO/H<sub>2</sub> é menor do que na reforma a vapor. Djinovic (2012) afirma que há necessidade de uma unidade de purificação de oxigênio, ressaltando que a utilização de oxigênio puro encarece o processo. De acordo com Armor (1999), a tecnologia de oxidação parcial sempre fornece uma superoxidação formando mais CO<sub>2</sub> do que a reforma de vapor do metano. Asencios (2013) destaca que a reação exotérmica causa a indução de pontos quentes no catalisador dificultando o controle do processo. Quando a reação é catalisada, usualmente, utiliza-se metais nobres como o rutênio, ródio, paládio e platina, sendo mais um fator limitante para a utilização desse processo. Níquel também pode ser utilizado, entretanto, há dificuldades devido a desativação desse catalisador menos nobre (KADDECHE et al., 2017; SILVEIRA et al., 2016; WANG et al., 2008). O terceiro método, a reforma ATR é menos vantajosa que a SRM. Sari (2017) afirma que uma das maiores dificuldades do processo da reforma ATR é a necessidade de transporte de energia da zona de combustão para o leito catalítico, o que causa, inevitavelmente, um grau de ineficiência térmica. Palo (2007) enfatiza que a reforma ATR produz uma elevada quantidade de monóxido de carbono, além de que há necessidade de uma unidade de purificação de hidrogênio que encarece o processo. Dentre os três métodos primários de reforma a SRM é a mais utilizada por possuir um rendimento maior em relação aos outros processos de reforma.

#### 2.4.5.2 Eletrólise da água (WE)

O hidrogênio inserido em hidrocarbonetos e água é um dos elementos mais disponíveis no planeta, conforme supracitado. Sendo a água considerada uma fonte de produção de hidrogênio a longo prazo devido a vasta disponibilidade (VINCENT e BESSARABOV, 2018). Segundo Olivier (2017), a eletrólise é um método bem

desenvolvido para converter a água em hidrogênio e oxigênio em baixas temperaturas que se consegue ao colocar uma corrente intermitente em um eletrolisador de acordo, respectivamente, com as reações no catodo, no anodo e a reação global:



Diaz (2017) afirma que a eletrólise é um processo com baixos custos operacionais que é amplamente utilizada. Marangio (2011) classifica em duas as tecnologias principais e melhores desenvolvidas cujos eletrolisadores mais comerciais são a eletrólise alcalina, com eletrólito líquido, e a eletrólise de membrana de troca protônica, com eletrólito sólido. A operação alcalina faz uso de catalisadores de metais não nobres como o níquel e um eletrólito, usualmente, uma solução aquosa de KOH com concentração de 30% em massa, operando entre 80-90°C, com uma densidade de corrente de 400 mA/cm<sup>2</sup>, com conversões entre 60-80% (DIAZ et al., 2017; HAUG et al., 2017; PLETCHER e LI, 2011; VINCENT e BESSARABOV, 2018). Na tecnologia de eletrólise de membrana de troca protônica o eletrólito é sólido e polimérico, substituindo o convencional eletrólito líquido em ambiente ácido. Usualmente, utiliza-se Nafion® (Dupont) que possui alta condutividade protônica e estabilidades química e mecânica (MILLET et al., 2010; RASTEN et al., 2003). Essa tecnologia apresenta algumas vantagens em relação a eletrólise alcalina como uma maior densidade de corrente (2000 mA à 90°C) e um design mais compacto, contudo, a desvantagem seria o uso de catalisadores de metais nobres (LAFMEJANI et al., 2017; MA et al., 2009).

Habitualmente, o hidrogênio produzido pela WE pode ser armazenado e utilizado diretamente, já o oriundo da SRM deve ser tratado antes da utilização (LEE et al., 2017c). Entretanto, apesar dos benefícios dessa tecnologia, energia elétrica é utilizada para separar o hidrogênio da água. O custo da energia elétrica associado a construção de células eletrolisadoras, tem limitado as unidades em larga escala, dificultando o uso na indústria química (GANLEY, 2009).

#### 2.4.5.3 Produção de Hidrogênio via alumínio

Villafán-Vidales (2017) afirma que são produzidos, na atualidade, 300 bilhões de litros de hidrogênio por ano, onde a indústria química é a maior consumidora desse produto. Em seu artigo destaca que o consumo aumentará nos próximos anos devido ao mercado emergente que tem como exemplo a aplicação em células a combustível. No contexto atual, aproximadamente, 96% desse hidrogênio produzido é oriundo de combustíveis fósseis (reforma do gás natural ou de outros hidrocarbonetos) que liberam GEE e são processos de elevado custo (LAI et al., 2012; YAO et al., 2017; WANG et al., 2009). Outro método de produção de hidrogênio, supracitado, é a eletrólise que devido o custo de energia elétrica tem seu uso limitado industrialmente. Os demais processos como os ciclos termoquímicos, fotoquímico, fotoelétrico e fotobiológico estão muito distantes de estar num patamar competitivo economicamente e de serem produzidos em larga escala. Tan (2016) ressalta que além do custo há problemas que devem ser resolvidos na utilização do hidrogênio como fonte de energia, entre eles há o armazenamento e o transporte do combustível. A temperatura deve ser extremamente baixa para mantê-lo no estado líquido e apenas uma pequena descarga elétrica poderia causar uma imensa explosão. Portanto o processo de produção de hidrogênio via alumínio, aqui apresentado, é classificado como promissor para superar as limitações existentes e tornar viável a utilização de células a combustível e produzir energia elétrica de uma forma sustentável.

Recentemente, tem-se, extensivamente, investigado a produção de hidrogênio por meio da reação de metais com água. Quando elementos metálicos pertencentes ao grupo IA, IIA ou IIIA da tabela periódica entram em contato com água há formação de hidróxido metálico e hidrogênio, conforme apresentado na Tabela 2.4 (PORCIÚNCULA et al., 2012; TAN et al., 2016).

Cada metal apresentado na Tabela 2.4, possui vantagens e desvantagens como: preço, disponibilidade e a segurança em relação ao ambiente de trabalho. Analisando a Tabela pode-se comparar tanto o calor liberado quanto a quantidade de hidrogênio produzida, ambos por quantidade de massa.

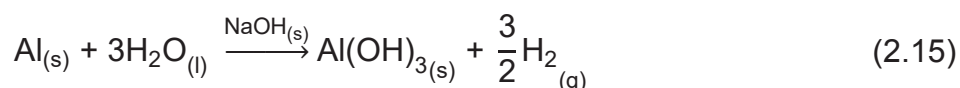
Tabela 2.4 - Reações de metal com água para produção de hidrogênio

Reação	Calor liberado por unidade de massa, (kJ/g)	Hidrogênio liberado por unidade de massa, (cm <sup>3</sup> /g)
$\text{Li}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{LiOH}_{(s)} + \frac{1}{2}\text{H}_{2(g)}$	28,77	1600
$\text{Na}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{NaOH}_{(s)} + \frac{1}{2}\text{H}_{2(g)}$	6,08	487
$\text{K}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{KOH}_{(s)} + \frac{1}{2}\text{H}_{2(g)}$	3,58	286
$\text{Mg}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{Mg(OH)}_{2(s)} + \text{H}_{2(g)}$	14,71	933
$\text{Ca}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{Ca(OH)}_{2(s)} + \text{H}_{2(g)}$	10,35	559
$\text{Al}_{(s)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{Al(OH)}_{3(s)} + \frac{3}{2}\text{H}_{2(g)}$	16,95	1244

Fonte: Rosenband e Gany, 2010.

Dentre as reações apresentadas, o alumínio e suas ligas se apresentam como o metal mais viável para produção de hidrogênio e, recentemente, tem sido utilizado como fonte energética. O alumínio e suas ligas possuem diversas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas que o tornam favorável para produzir hidrogênio. Ressalta-se que é o elemento metálico mais abundante na Terra, podendo ser inteiramente reciclado, sendo classificado como uma fonte de energia sustentável. Uma outra característica vantajosa e relevante é sua leveza, com uma densidade de 2700 kg/m<sup>3</sup>, essa característica produz uma significativa redução na massa do sistema (PARMUZINA e KRAVCHENKO, 2008; WANG et al., 2009). De acordo com Roseband (2010), a reação entre o alumínio e a água é ambientalmente benéfica porque o hidróxido de alumínio produzido é benigno ao meio ambiente, a água é abundantemente disponível e facilmente armazenável e o alumínio é relativamente barato e não reativo com o ar em condições ambientais. Outro fator relevante é o elevado calor produzido na reação que indica um elevado potencial reacional. Todavia, sabe-se que pode ocorrer no alumínio metálico um filme óxido passivo (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) que pode impedir a reação de ocorrer. Algumas técnicas podem ser realizadas para manter a reação ativa, dentre elas a utilização de hidróxido de sódio ou potássio são consideradas efetivas para manter e reação ocorrendo. Os catalisadores alcalinos dissolvem o óxido e expõe a superfície do alumínio para reagir com a água (HUANG et al., 2013; ILYUKHINA et al., 2012; MARTÍNEZ et al., 2005). Segundo Soler (2007), uma vantagem de utilizar hidróxido de sódio ou potássio como catalisadores é a possibilidade da reação ocorrer em condições brandas, conforme representada pela reação química:

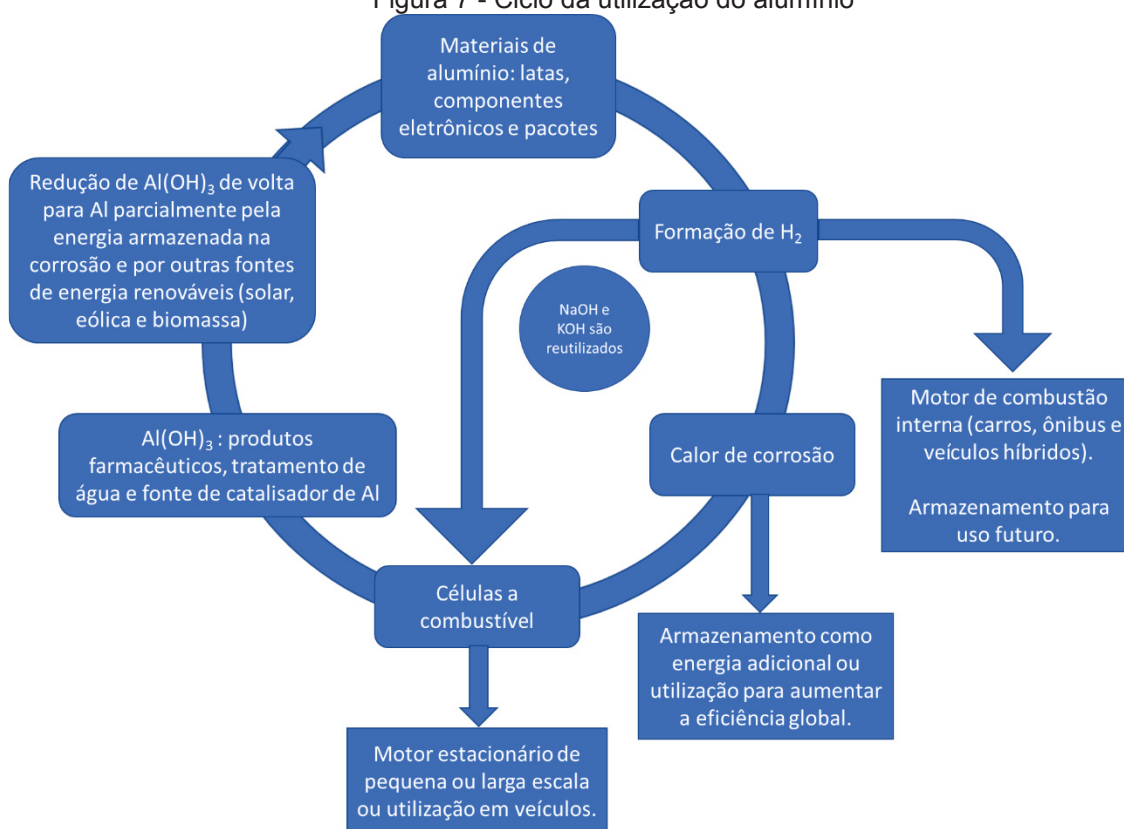




A inovação dessa área de pesquisa é a geração de energia limpa podendo utilizar materiais residuais. Conforme citado o alumínio não possui custo elevado, porém, esses materiais também podem ser oriundos de produtos que contêm alumínio que depois de utilizados são considerados como resíduos, por exemplo latas de refrigerantes. É muito mais fácil realizar o transporte do alumínio do que do hidrogênio. Essa reação é, extremamente, benéfica ao meio ambiente devido as seguintes razões: primeiramente porque o hidrogênio é uma forma limpa de energia, além de que não há necessidade de fornecimento de energia externa porque a reação ocorre espontaneamente, não há poluição, o combustível gerado ( $\text{H}_2$ ) é puro e pode ser utilizado em diversas aplicações como em células a combustível para produzir eletricidade e água e também o alumínio utilizado não precisa ser puro, pode ser oriundo de ligas com diferentes graus de pureza. Além de todas as vantagens, o hidróxido de alumínio pode ser reciclado para a reação continuar ocorrendo. Ressalta-se que o subproduto da reação,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , também poderia ser utilizado de outras maneiras, dentre elas para produzir outros sais de alumínio, também para o uso de hidróxidos em produtos farmacêuticos ou até mesmo pode ser recuperado para ser utilizado na eletrólise ou algum outro processo conveniente. É importante levar em consideração que essa reação é catalisada por hidróxidos de sódio ou de potássio, que também podem ser completamente recuperados (MARTÍNEZ et al., 2005; PORCIÚNCULA et al., 2012; SOLER et al., 2009).

Na sequência, tem-se a Figura 7 que apresenta o ciclo de produção de hidrogênio por meio de alumínio, água e catalisador. Ressalta-se que o ciclo de produção de hidrogênio é benéfico ambiental e economicamente e impulsiona o aproveitamento da energia liberada pela reação química, também a reciclagem do alumínio utilizado que poderia voltar a ser reagente.

Figura 7 - Ciclo da utilização do alumínio



Fonte: Adaptado de Porciúncula, 2012.

Recentemente, tem-se pesquisado e há publicações sobre a produção de hidrogênio utilizando o alumínio como matéria-prima e sobre a utilização dessa matriz energética como alimentação em células de combustíveis protônicas. Serão apresentados os principais trabalhos e resultados relacionados a esse inovador método de produção de hidrogênio.

Um dos trabalhos pioneiros, encontrados na literatura, é o de Aleksandrov (2003), do Instituto de Pesquisa de Química na Rússia. A formação de hidrogênio utilizando alumínio em pó e também em folha em soluções aquosas de KOH com normalidade variando de 0,003 à 0,1, foram avaliados em temperatura ambiente. Em seu trabalho, concluiu que se obteve um rendimento próximo de 100% de H<sub>2</sub> com 20% de alumínio em massa.

Outro interessante trabalho é o de Martínez (2005), que utilizou essa nova metodologia para produzir energia limpa por meio de materiais recicláveis. O alumínio foi obtido de latas de refrigerante tratadas com ácido sulfúrico para remover a tinta e a cobertura plástica. Após o tratamento (com ácido) o metal foi cortado em tiras pequenas que foram colocadas em contato com soda caustica. Diferentes

relações molares de NaOH/Al foram utilizadas em um reator. O hidrogênio produzido foi analisado em um espectrofotômetro e o volume foi medido como função do tempo. Os resultados mostram que foi obtido H<sub>2</sub> com elevado grau de pureza e utilizado para produzir eletricidade em uma célula de combustível PEMFC.

Com o passar dos anos, diversos trabalhos foram publicados, apresentando resultados favoráveis a produção de hidrogênio via hidrólise da água com alumínio. Jung (2008) desenvolveu um reator de fluxo pistonado (PFR) para células a combustíveis utilizando do alumínio em pó. Huang (2011) avaliou a hidrólise da água com alumínio utilizando como catalisador mercúrio e amálgama de zinco. Porciúncula (2012) investigou a produção de hidrogênio comparando o NaOH e o KOH como catalisadores, variando as concentrações e as temperaturas reacionais. Yavor (2013) avaliou a produção de alumínio para nano e micropartículas esféricas com temperaturas variando entre 20 e 200°C, não utilizou catalisador, realizou uma agitação ultrassônica para realizar a ativação em um reator de elevada pressão. Ambaryan (2016) propôs a produção de hidrogênio por meio de aparas ou de grânulos de alumínio em soluções com baixa concentração alcalina (no máximo 0,1 mol/L) sob intensa agitação no meio reacional. Dudoladov (2016) testou a geração de H<sub>2</sub> por meio de Al em temperaturas criogênicas. Shmelev (2016) produziu hidrogênio por meio de alumínio em pó (comerciais com diferentes malhas) e em folhas. Ho (2017) comparou o uso de folhas de alumínio residuais com alumínio em pó para produzir hidrogênio em soluções alcalinas de baixas concentrações. Ilyukhina (2017) estudou a microestrutura de alumínio ativado com uma liga de 70% de Gálio e 30% de Índio. Esses são os principais trabalhos apresentados na literatura.

A hidrólise do alumínio para produzir hidrogênio é um processo que tem sido amplamente estudado na última década. Conforme o estado da arte, considera-se factível uma pesquisa e futura aplicação do método de obtenção de hidrogênio via hidrólise da água catalisada por NaOH, em CaCs.

## 2.5 TIPOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.

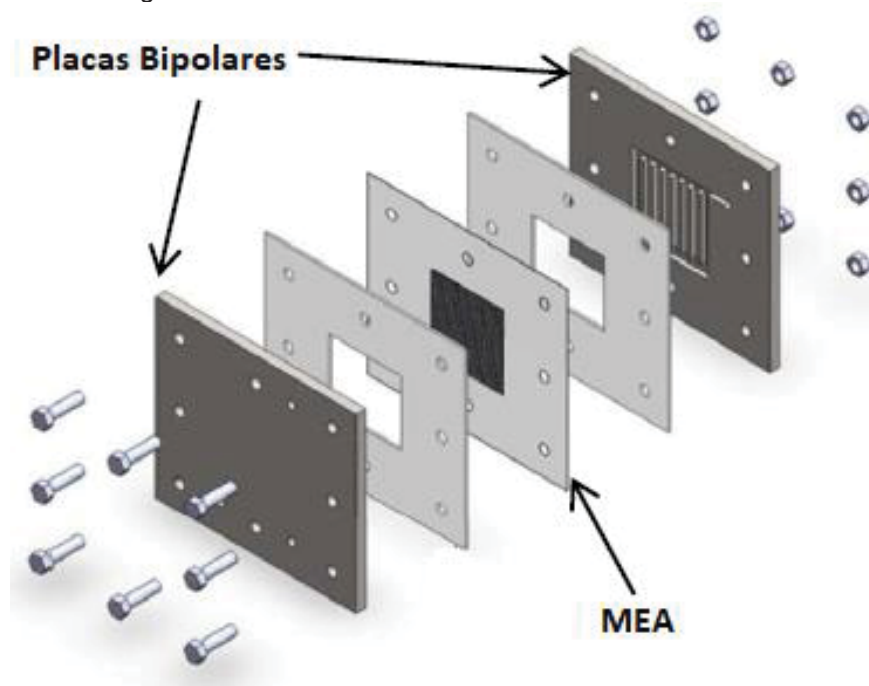
Conforme citado na introdução há diversos tipos de células a combustível, dentre elas estão: célula de combustível alcalina (AFC), célula de combustível de

membrana alcalina (AMFC), célula de combustível de membrana de troca protônica (PEMFC), célula de combustível de metanol direto (DMFC), célula de combustível de ácido fosfórico (PAFC), célula de combustível de óxido sólido (SOFC) e célula de combustível de carbonato fundido (MCFC). Devido a variedade existente, as células a combustível estão em diferentes níveis de desenvolvimento, podendo ser classificadas por diversas categorias, dentre elas: combinação do tipo de combustível e oxidante, processo de combustível que pode ser processado externamente (reforma externa) ou internamente (reforma interna), temperatura de operação ou pelo tipo de eletrólito. Sendo a última categoria citada a maneira mais usual para classificação (HIRSCHENHOFER et al., 1998). Serão enfatizadas, nessa pesquisa, apenas as relacionadas ao protótipo desenvolvido para essa tese.

### 2.5.1 Células de combustível de membrana de troca protônica (PEMFC)

A célula de membrana de troca protônica também conhecida como célula de membrana eletrolítica polimérica consiste, tipicamente, de placas bipolares com canais usinados de ambos os lados para a distribuição dos reagentes sobre a superfície do eletrodo. Juntamente com os eletrodos há uma membrana de troca aniônica (MEA) e camadas gasosas de difusão gasosas que pressionam a MEA. Os reagentes são hidrogênio e oxigênio, onde o hidrogênio é umidificado e flui por meio das ranhuras das placas e se difunde no anodo e até chegar na camada de catalisador. Simultaneamente, o oxigênio se difunde pelo catodo até o catalisador. Quando o hidrogênio é oxidado na camada catalítica, prótons e elétrons são liberados, os prótons fluem pela membrana e os elétrons para o circuito externo. Há formação de água e eletricidade nessa célula (LIM et al., 2015; WU, 2016). A Figura 8 apresenta uma ilustração esquemática da célula.

Figura 8 - Célula de Combustível de Membrana Protônica.

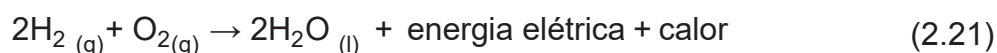
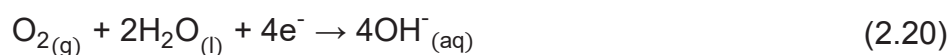


Fonte: Adaptado de Omrani e Shabani (2017).

Ebrahimi (2017) afirma que a PEMFC é uma das células mais amplamente utilizadas, sendo classificada como uma célula a combustível que opera, usualmente, em baixas temperaturas. As células poliméricas apresentam elevadas eficiência e densidade de potência, inicialização e tempos de resposta rápidos, zero emissão de GEE e moderados requisitos de manutenção (AMIRFAZLI et al., 2018; CHA et al., 2018; LU et al., 2018). Devido os aspectos favoráveis a PEMFC se tornou alvo de muitas pesquisas nos últimos 20 anos. Apesar dos atributos positivos há fatores que afetam a comercialização que são: o alto custo de fabricação das placas bipolares, inundação da célula com água, dificuldade com o manuseio da água e do calor, contaminantes de diversas fontes (ar, pratos bipolares e membranas) que envenenam o catalisador ou afetam o desempenho da célula e baixa cinética de reação em temperaturas não elevadas (EHTESHAMI et al., 2016; LIM et al., 2015; LING et al., 2016; MAHMOUDI et al., 2016; MORADI et al., 2016; MORENO et al., 2015). Apesar de muito promissora e utilizadas em diversas aplicações práticas, as restrições citadas dificultam a competitividade com as formas habituais de conversão energética.

### 2.5.2 Células de Combustível alcalina (AFC)

Wang (2017) destaca que as células de combustível alcalinas (AFC) são uma das tecnologias mais promissoras dentre as CaCs que já foram colocadas em serviços práticos, desde o início do século XX. Analogamente a PEMFC, a AFC tem como combustível o hidrogênio e o oxigênio como oxidante. O hidrogênio carregado reage no anodo com os ânions hidroxila gerando água e elétrons. Os elétrons são transferidos por meio de um circuito externo para o catodo, onde o oxigênio reage com a água para gerar íons hidroxila (MERLE, 2011). As reações ocorrem no anodo, catodo que somadas fornecem as semi-reações e a reação global, de acordo com:



Durante o processo ocorre condução dos íons no eletrólito. Ou seja, as hidroxilas ( $\text{OH}^{-}$ ) se movem do catodo para o anodo, sendo classificada como uma célula aniônica. Diferentemente da PEMFC em que os prótons se movem ( $\text{H}^{+}$ ) do anodo para o catodo, sendo denominadas de protônicas (WANG et al., 2018).

A célula alcalina apresenta eficiência prática entre 40% e 60% e sua temperatura de operação varia de 60°C até 90°C (DÍAZ et al., 2018). A AFC utiliza uma solução alcalina de hidróxido de potássio como eletrólito porque é o melhor condutor entre os hidróxidos alcalinos. O hidrogênio carrega o eletrólito e fica retido em uma matriz que pode utilizar diversos catalisadores como: níquel, prata, óxidos metálicos e metais nobres. A AFC é considerada a mais madura entre as células combustíveis, foi a primeira tecnologia colocada em prática para gerar eletricidade utilizando hidrogênio (KIM et al., 2011). Começando com aplicações espaciais provendo elevadas conversões energéticas com confiabilidade. Um exemplo clássico de sua aplicação foi no programa espacial Apollo da NASA em meados de 1950 e 1960 (BRUSHETT et al., 2012; LIN et al., 2006). Também foi utilizada, com sucesso, por muitas décadas em aplicação veicular, iniciada em 1950 com um trator de fazenda equipado com “Allis-Chalmers”, seguido do famoso veículo Austin A40

operado em 1970 e depois continuou em atividade pela companhia ZEVCO. Apesar do sucesso das células alcalinas, a tecnologia foi ofuscada pelas células poliméricas na área veicular e nas áreas de pesquisa (MCLEAN et al., 2002). Atualmente o interesse por essa célula foi retomado, especialmente, devido ao potencial para produção em massa de baixo custo quando comparada com as outras células. A AFC tem o potencial de superar alguns obstáculos presentes nas células de membrana protônica com ambientes ácidos, o eletrólito líquido pode ser utilizado para regular a temperatura na célula e não precisa de resfriamento extra como na PEM, possui maior cinética da RRO no catodo, além de possuir uma faixa mais extensa de materiais que são estáveis no meio alcalino ao se comparar com os meios ácidos, conseqüentemente, possui facilidade de implementação de catalisadores metálicos não-nobres que podem diminuir o custo das células combustíveis em aplicações com temperaturas menos elevadas (BRUSHETT et al., 2012; SCHULZE E GÜLZOW, 2004). Para aplicações em baixas temperaturas, poder-se-ia utilizar tanto a AFC quanto a PEMFC. Entretanto, para a célula polimérica, é usual se utilizar uma membrana de Nafion® em meio ácido que fornece bons resultados devido as propriedades químicas e eletroquímicas e boa condutividade mecânica dos prótons, entretanto, a baixa durabilidade da membrana em meio ácido e o alto custo de fabricação tornam a célula alcalina mais vantajosa do que a PEMFC (ZAKARIA et al., 2016). A Tabela 2.5, sintetiza as principais características das CaCs tradicionais.

Tabela 2.5 - Principais características das células combustíveis

Tipo	Eletrólito	Temperatura de operação	Eficiência (%)	
			Teórica	Prática
AFC	Solução de KOH	60-90	83	40-60
PEMFC	Membranas de NAFION.	80-90	83	45-60
PAFC	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> em matriz de silício	160-220	80	50-60
MCFC	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> fundido e matriz de LiAlO <sub>2</sub>	650-700	78	55-65
SOFC	YSZ	800-1000	73	60-65

Fonte: Adaptado de Díaz et. al, 2018.

Com base nas informações literárias supracitadas de células a combustíveis, conclui-se os dispositivos alcalinos são os mais vantajosos. Contudo, as AFCs apresentam algumas dificuldades, principalmente, pertinentes ao eletrólito líquido. A solução alcalina precisa ser reconcentrada durante longas operações, se houver

falta ou excesso de líquido pode ocorrer inundação ou secagem do eletrodo e existe intolerância em relação a presença de dióxido de carbono na alimentação com ar nessas células, podendo ocorrer a formação de  $K_2CO_3$  (GÜLZOW e SCHULZE, 2004), de acordo com:



Devido ao problema do envenenamento as células alcalinas operam, usualmente, com oxigênio puro, ou ao menos com ar purificado e devem possuir mecanismos de retirada de dióxido de carbono se possível. O processo de geração e armazenagem do oxigênio puro tornam as AFC caras (SOMMER et al., 2012). Por essas razões muitas pesquisas e atividades foram reduzidas ou finalizadas no ano de 1990 (GÜLZOW e SCHULZE, 2004), retardando o desenvolvimento da AFC.

### 2.5.3 Células combustível de membrana alcalina (AMFC)

A AFC é ambientalmente benéfica e com amplo potencial para ser utilizado em aplicações práticas, Pan (2018) afirma que apesar dos méritos destacados, a tecnologia não tem apresentado suficiente progresso, com expressiva presença no mercado global. Principalmente, devido a formação do carbonato, presente em uma reação paralela, também devido a inundação ou secagem do eletrólito (WEINZIERL e KREWER, 2016; PARK et al., 2008).

Retornando a PEMFC, é classificada por Zhang (2011) como uma das tecnologias de CaCs mais desenvolvidas e destacadas do século XXI. Apesar de evoluída e com estabilidade de performance existem diversas limitações que reduzem avanços nessa área. Yang (2018) lista que dentre as cruciais desvantagens estão: elevada permeabilidade de combustível, baixa performance em elevadas temperaturas, trabalha com pequena umidade relativa, dependência de metais preciosos como catalisador e opera em baixo pH.

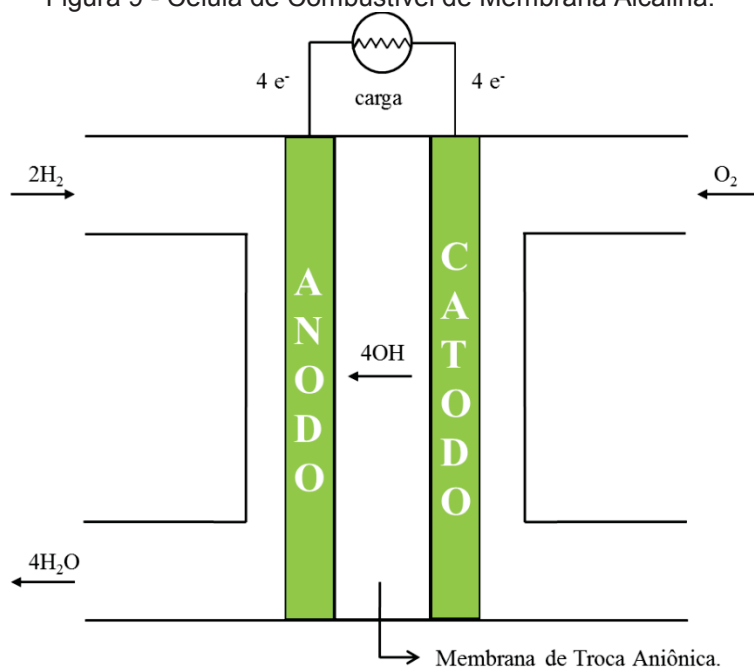


A AFC e a PEMFC são células classificadas como adequadas para operar em baixas temperaturas, contudo, apresentam barreiras que impedem maior desenvolvimento e competitividade com os métodos usuais de obtenção de energia. Com a finalidade de superar as dificuldades desses dispositivos, recentemente, foram desenvolvidas as células combustíveis alcalinas com eletrólito sólido que utilizam uma membrana de troca aniônica (AEM), denominadas de células de combustíveis de membrana alcalina (AMFC). Oshiba (2017) explica que essa tecnologia se tem destacado como a próxima geração de células combustíveis. Huo (2018) enfatiza que as células com AEM são superiores a convencional PEMFC, sendo um dos fatores principais a superação da dependência de catalisadores de materiais nobres. As células combustíveis de membrana alcalinas são consideradas como uma evolução da AFC, solucionando a dificuldade relacionada a contaminação com o dióxido de carbono. As AMFC são células que operam em temperaturas menores do que 100°C e com uma cinética de RRO superior a PEMFC (HOSSEN et al., 2018; RESHETENKO et al., 2018).

O uso da membrana aniônica tem sido realizado há um longo período, como exemplo a dessalinização da água do mar, a recuperação de íons metálicos em águas residuais, eletrodialise e em processos de bioseparação (ZENG e VARCOE, 2011). A primeira entrada da AEM na área de células alcalinas foi publicada em torno do ano 2000, a partir dessa data os interesses e atividades continuaram aumentando internacionalmente (SLADE et al., 2005). A utilização da AEM na AFC é extremamente promissora, entretanto, as pesquisas nessa área não estão, suficientemente, avançadas (MERLE et al., 2011). Um dos maiores benefícios da AMFC é o potencial para utilizar um catalisador de baixo custo e mais abundante do que a platina além disso, como o eletrólito é sólido, outra vantagem é que há pouca mobilidade do cátion na membrana minimizando o problema do envenenamento com CO<sub>2</sub>, possibilitando o uso de ar ao invés de oxigênio puro (LI et al., 2011).

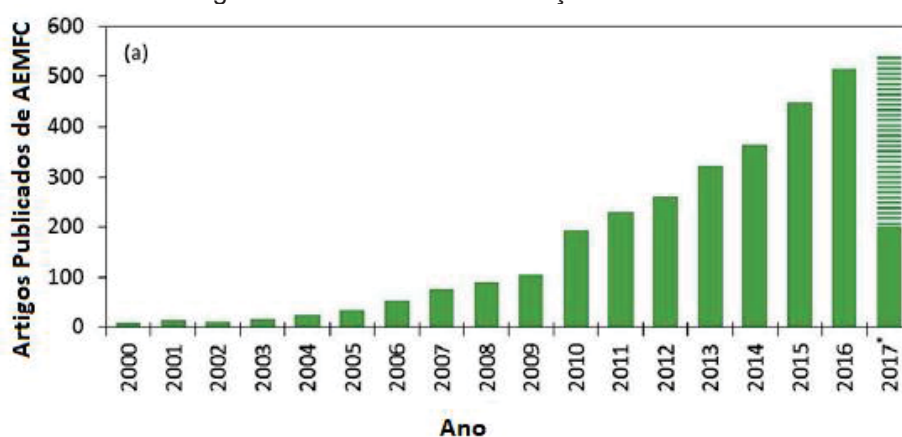
Em suma, a célula de combustível de membrana alcalina possui todas as características vantajosas da AFC associada as vantagens do eletrólito sólido das PEMFC. A Figura 9 representa os principais aspectos de funcionamento desses dispositivos.

Figura 9 - Célula de Combustível de Membrana Alcalina.



Dekel (2018) ressalta que células a combustível de membranas aniônicas têm recebido um significativo interesse na comunidade científica; a Figura 10 apresenta o número de publicações desde o ano 2000, considerando que esse número aumentou significativamente, particularmente, em 2010. Segundo o autor já existem mais de 2000 publicações ao longo dos anos.

Figura 10 - Número de Publicações de AMFC



Fonte: Dekel (2018)

Na sequência serão relatadas algumas das contribuições consideradas mais significativas, um estado da arte, situando o leitor no contexto de totalidade no desenvolvimento de tecnologia da AMFC.

O trabalho pioneiro da AMFC foi proposto por Agel (2001), o autor sugeriu a possibilidade de uso de uma membrana aniônica ou de algum eletrólito sólido polimérico em uma AFC. Na época, ressaltou como seria interessante a utilização de uma AEM de baixo custo com adequada propriedade eletroquímica e com estabilidades mecânica e química. Em sua pesquisa realizou medidas de condutividade em membranas iônicas e de transporte aniônico para limitar o problema da carbonatação. Seu trabalho avaliou se uma célula de combustível alcalina clássica atingiria valores próximos das células poliméricas, avaliando a capacidade de troca iônica. Utilizou uma membrana proposta na literatura com amônia quaternária e 1,4-diazabicyclo- [2.2.2] octano (DABCO), obteve um range de 0,5-0,6 meq g<sup>-1</sup>, utilizando o método de avaliação iônica proposto por Hwang (1998). Após avaliar a membrana polimérica, a utilizou em uma AFC obtendo 60 mA cm<sup>-2</sup> e uma máxima densidade de potência de 20 mW cm<sup>2</sup>. Em seu artigo, o pesquisador relatou a possibilidade de utilizar uma membrana sólida em uma AFC e a necessidade de se desenvolver um sistema contínuo iônico entre o eletrólito e a reação.

Outra importante publicação ocorreu em 2005, por Varcoe e Slade. Foi um dos primeiros artigos de grande impacto, amplamente referenciado na literatura da área de AMFC. Os autores utilizaram uma membrana de troca aniônica alcalina, dando origem a célula de combustível de membrana alcalina. Esse artigo cujo título é “Prospectos para Membrana Alcalina de Troca Aniônica em Células Combustíveis de Baixas Temperaturas”, introduziu a aplicação dessas membranas com a finalidade de resolver os problemas existentes em DMFCs. Nesse trabalho, também foi realizada uma revisão da literatura sobre membranas alcalinas e sobre os testes já realizados, utilizando hidrogênio ou metanol como combustível. Ressalta-se que apresentaram objetivos futuros, incentivando testes de CaCs com membranas alcalinas aniônicas, classificando a técnica como promissora. A dupla de pesquisadores, publicou diversos artigos nessa área. Em outro artigo, Varcoe e Slade (2006) afirmam que houve um aumento no interesse no uso das membranas de troca aniônicas alcalinas e classificam a AMFC como uma célula a combustível equivalente a protônica PEMFC. Apresentaram o desenvolvimento de uma membrana funcionalizada de quaternário amoniacal enxertada por radiação para ser aplicada em células combustíveis, sem os compostos metálicos indesejáveis de M<sup>+</sup>OH<sup>-</sup> presentes na corrente do anodo.

Após a divulgação dos trabalhos apresentados, aumentou-se, intensamente, o número de publicações na área da AMFC. Diversas novas aplicações, membranas aniônicas e catalisadores foram introduzidos, com materiais e técnicas bastante diversificadas.

Um dos exemplos publicados é a AMFC com membrana sintetizada por compósitos eletrolíticos à base de quitosana, apresentado por Wan (2006). Após dois anos, Wan (2008) publicou mais um trabalho utilizando uma MEA de quitosana com sal de amônio quaternária, classificando a condução iônica mais elevada do que a de Nafion® e com performance similar das células disponíveis. Wan (2010) reforçou seus trabalhos anteriores avaliando a proporção dos compósitos utilizados de sua MEA, enfatizando como essas membranas poderiam ser promissoras para serem utilizadas nas células de combustível alcalinas. Além dos trabalhos citados, Song (2015) também desenvolveu uma MEA com quitosana, obteve em sua célula uma densidade de potência máxima de  $21,67 \text{ mW cm}^{-2}$ , ao se testar esse material em uma AMFC, com eletrodos de platina em temperatura ambiente. Não apenas membranas de quitosana foram desenvolvidas, diversos artigos são apresentados na literatura científica com uma vasta diversidade de materiais utilizados na síntese de membranas aniônicas.

Stoica (2007) apresentou uma membrana aniônica utilizando amônios cíclicos. Suzuki (2009) desenvolveu uma nova membrana para AMFC com base de silicone e os componentes AEAPMDMS e DMDES. Wu (2009) desenvolveu uma membrana com uma série de poli(éter imida) e em 2010 realizou uma otimização de sua membrana híbrida. Sollogoub (2009) preparou um material poroso utilizando uma matriz de poli (epicloridrina), para assegurar as propriedades iônicas adicionou a matriz DABCO e quinuclidina. Matsuoka (2008) afirmou que o uso dessa tecnologia de membrana sólida em substituição do eletrólito líquido suprimiu a carbonatação e a inundação do eletrodo. Em seu trabalho propôs uma membrana de troca aniônica com base no polímero 4-vinilpiridina.

Luo (2010) sugeriu que ao invés de se modificar as membranas poliméricas existentes, poder-se-ia produzir as MEAs por uma rota alternativa com polieletrólitos OH-via copolimerização de monômeros funcionais. Vinodh (2011) desenvolveu uma nova membrana de troca aniônica com zircônia incorporada. Ong (2011) desenvolveu sua membrana condutiva por meio de bromação e aminação. Membranas com DABCO e PTFE foram sintetizadas por Wang (2011).

Cao (2012) e Zhao (2012) utilizaram filmes finos de PTFE nas suas membranas com o intuito de aprimorar as MEAs, aumentando a resistência a tração de seus produtos. Merle (2012) apresentou uma membrana manufaturada por matérias de baixo custo e de fácil preparação com poli (álcool vinílico) para células de combustíveis alcalinas.

Ran (2012), Qiu (2012) e Rao (2013), Lin (2013), Gao (2015), Feng (2016), Cheng (2016), Lin (2017) e Tuan (2018) desenvolveram membrana alcalinas de troca aniônica com imidazol.

Zhao (2014) desenvolveu uma série bem-sucedida de membranas aniônicas para células de membranas alcalinas, seus materiais foram sintetizados por polimerização térmica de monômeros clorometilados em polietileno poroso seguido de aminação com trimetilamina. Choi (2014) obteve sua membrana alcalina com poli(éter arileno polissulfona) e amônia quaternizada. Lu (2014), utilizou poli (cloreto vinilbenzila) (PVBC) como condutor polimérico de hidróxidos e um agente de retificação de poli (acetato de vinila - PVAc para sintetizar sua MEA.

Fang (2015) sintetizou uma MEA fluorada com sal de piridina como grupo funcional. Lai (2015) desenvolveu uma série de membranas de poli(arileno éter nitrilo) sintetizadas via polimerização por condensação, bromação e quaternização.

Kim (2016) desenvolveu uma membrana com poli(éter éter cetona) e di(quaternário de amônio) e a testou em aplicações com CaC. Tuan (2016) utilizou poli (éter cetona de arileno) com grupos pendentes de amônia quaternária e sintetizou MEAs por reação direta de crescimento de policondensação.

Irfan (2017) preparou uma membrana de troca aniônica variando a quantidade de n-metil-dipicolilamina e poli (óxido de 2,6-dimetil-1,4-fenileno) bromado. Xue (2017) designou uma membrana aniônica de poli(2,6-dimetil-fenileno). Iravaninia (2017) desenvolveu uma MEA com base em polissulfona funcionalizada por trimetilamina por clorometilação, com etapas de aminação e alcalinização.

Ye (2018) sintetizou MEAs pela polimerização de cloreto de 4-vinilbenzila com três tipos de monômeros aromáticos diferentes, após o procedimento foi realizada a quaternização com trietilamina. Elumalai (2018), sintetizou membranas utilizando oligômero poliédrico de silsesquioxano (POSS) com polissulfona quaternária. Li (2018) produziu MEAs de alto desempenho, utilizando cadeias de poli(éter cetona).

Os trabalhos supracitados representam alguns dos existentes na literatura. Percebe-se que nas últimas décadas, realizaram-se, extensas pesquisas com resultados experimentais sobre a células a combustíveis de membranas alcalinas. Devido ao crescente número de produções, Merle (2011) publicou uma revisão, abordando, apenas sobre membranas de trocas aniônicas. Destacou também que há necessidade de um rigor científico para se classificar essas membranas de acordo com a natureza e as propriedades aniônicas desses materiais sólidos sintetizados. O trabalho enfatiza que há necessidade de se desenvolver novas MEAs com elevadas estabilidade e valores de pHs em temperaturas não amenas.

Destaca-se que os trabalhos apresentados não são limitados à sintetização de membranas aniônicas. Existem diversos trabalhos que apresentam o desenvolvimento de novos catalisadores.

De acordo com Piana (2010), o desenvolvimento das AMFCs permitiu a utilização de catalisadores livres de platina nos eletrodos das células. Esses eletrodos são intrinsecamente estáveis e possuem atividade similar aos de platina em meios alcalinos para a reação de redução do oxigênio. Em seu trabalho comparou a performance da AMFC utilizando platina com o catalisador HYPERMEC™ 4020 preparado pela Acta (livre de platina no catodo da AMFC). Ambos testes proveram excelentes resultados de performance.

Eletrodos para catodos também foram desenvolvidos e avaliados por Bidault (2010). Utilizou como catalizador prata, devido à alta condutividade elétrica, sendo a Ag cem vezes mais barata do que a platina.

Mamlouk (2011a) investigou eletrodos, sem platina, de Cobalto para a RRO, em solução de KOH. Kucernak (2012) investigou o potencial para uma membrana de prata porosa como substrato para eletrodos. Destacou que esses eletrodos forneceram função catalítica, também como suporte mecânico e como um meio de coletar a corrente das semi-reações químicas.

Kruusenbergh (2012) avaliou catalisadores livres de platina para utilização em AMFC. Em seu trabalho comparou a membrana Tokuyama (# A201) e comparou com catalisadores comerciais de metais nobres. Sintetizou eletrodos utilizando Cobalto e Ftalocianina de ferro como catalisadores e nanotubos de carbono como material de suporte. Wu (2012) desenvolveu e testou eletrodos livres de Pt com amostras de  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{0,9-x}\text{Co}_{2,1}\text{O}_4$ .

Qiao (2013) desenvolveu um eletrodo para catodo com catalisador de Cobalto com Piridina e nanopartículas de carbono. Hu (2013) relata que trabalhos utilizando eletrodos livres de platina no catodo e, também, no anodo são muito raros na literatura. A maior parte das células de combustível utiliza eletrodo sem platina apenas no catodo. Realizou um trabalho, bem-sucedido, ao utilizar Co com Polipirrol no catodo e um catalisador de Níquel (Ni) no anodo em uma membrana de polissulfona de amônia quaternária. Ohyama (2013) desenvolveu eletrodos para anodo de nanopartículas de Rutênio (Ru) com carbono.

Eletrodos com catalisadores com cobalto ftalocianina, também com cobalto ftalocianina e piridina, ambos em suporte de carbono, foram desenvolvidos para a AMFC por Xu (2014).

Eletrodos de paládio com níquel em nanofibras de carbono para catodos, foram desenvolvidos por Calderón (2016). Ainda na linha de desenvolvimento de eletrodos livres de platina, Alesker (2016) investigou a produção de eletrodos livre do escasso metal para ROH. O catalisador anódico foi preparado com nanopartículas de paládio em nanopartículas de metal oxofílico (níquel), resultando em uma fase cristalina interconectadas de Ni e Pd. Esse eletrodo forneceu elevada atividade de reação de oxidação do hidrogênio (ROH) na AMFC.

Existem diversas pesquisas sobre outros fatores essenciais para a operação adequada das células alcalinas com membrana sólida, esses serão destacados na sequência.

Varcoe (2007) desenvolveu o primeiro estudo sistemático do efeito da umidade relativa da presença de água e da condutividade dos hidróxidos em células AFCs com membranas de amônia quaternária.

Zhou (2010) destacou que as membranas que contêm grupos amônios quaternários possuem excelentes características térmicas e de resistência a oxidação, contudo ocorre “inchaço” nessas membranas, devido a retenção de água. Para reduzir essa dificuldade utilizou um epóxi (éter glicídico de tetrafeniloletano) e seus resultados confirmaram a redução na retenção de água na membrana, elevando a eficiência da célula.

Mamlouk (2011b) realizou uma interessante comparação entre os parâmetros de uma membrana de troca aniônica e a performance em CaCs. Os parâmetros avaliados foram a composição dos ionômeros, a espessura dos eletrodos e das membranas, também a presença de aminas na MEAs. Concluiu que

os ionômeros otimizados contêm forte dependência entre a quantidade de íons OH<sup>-</sup> com a mobilidade da água, também com a relação entre a solubilidade do oxigênio e a difusividade. Em relação a espessura, o anodo deve ser tão fino quanto as camadas de catalisadores. Devido à prominência das AMFCs muitos outros estudos começaram a ser publicados no meio acadêmico e em aplicações industriais.

Huo (2012) avaliou o controle da água nas células combustíveis de membranas alcalinas por meio de um modelo numérico que avalia o transporte gasoso e aquoso nas camadas de difusão gasosas. Fujimoto (2012) comparou a estabilidade dos componentes e estruturas dos poliaromáticos quaternizados das membranas existentes.

Suzuki (2013) demonstrou resultados sobre a influência da dissolução do CO<sub>2</sub> na MEA e sua influência no desempenho da célula de combustível de membrana alcalina. Deng (2013) fez uma análise de um modelo transiente da AMFC, ponderando as características dinâmicas das células em diferentes condições de operação.

Oshiba (2017) analisou o desempenho da AMFC de acordo com o controle de retenção de água durante o funcionamento da CaC.

Huo (2018) investigou o comportamento de operação das AMFCs alimentadas com H<sub>2</sub>/ar e analisou os efeitos de várias pressões de operações no mecanismo de transferência da água por meio de testes experimentais e analíticos.

De acordo com Omasta (2018) a AMFC oferece vantagens potenciais sobre a PEMFC. Explicando, parcialmente, o interesse na área estudada. O número de publicações, relacionadas as células de combustíveis alcalinas, aumentou significativamente nas últimas décadas, de acordo com Dekel (2018). A CaC em evidência tem se destacado devido a possibilidade de uso de catalisadores de metais não-preciosos, que reduziu drasticamente o custo do quilowatt de potência dos dispositivos. O autor citado desenvolveu um trabalho de revisão de artigos publicados no meio científico, ressaltando que as melhorias apresentadas nas células aniônicas aumentaram a performance, elevando satisfatoriamente a condutividade. Em seu trabalho comparou o desempenho de diversas AMFCs. O estado da arte apresentou o desenvolvimento e uso de membranas em células a combustível, a preparação de catalisadores sem platina e demais análises pertinentes ao assunto em vigência. Porém, muito antes de serem utilizadas em



CaCs, membranas de trocas iônicas já foram, amplamente, utilizadas em situações práticas e industriais.

Segundo Hao (2018) há uma intensa busca por processos ambientalmente benéficos. O autor, em seu trabalho, ressaltou os processos de membranas que podem ser utilizados para tratamento de águas residuais, como exemplo. Outro processo em que se utiliza membrana, com elevado potencial técnico é a eletrodialise (ED). A ED apresenta excelente custo benefício, podendo ser utilizada para a dessalinização de águas salobras, para produzir sal de cozinha, para a recuperação de metais valiosos em efluentes industriais e para diversos outros fins (HWANG E OHYA, 1998). As membranas de trocas iônicas, que conforme citado, também podem ser especificamente chamadas de trocas protônicas ou aniônicas. Ambas, têm destaque em processos de separação de eletrólitos, síntese eletroquímica e na conversão e no armazenamento de energia (MIAO, 2018).

Nessa tese foi relatada a utilização de membranas tanto catiônicas como aniônicas em células a combustível. Conforme supracitado, a AFC emergiu como uma tecnologia promissora e ambientalmente benéfica, contudo devido o elevado custo em se utilizar oxigênio puro a tecnologia não teve ampla utilização comercial. Então, destacou-se a PEMFC, desde que foi desenvolvida em 1960 para aplicações da NASA. A utilização de uma membrana de troca catiônica solucionou as dificuldades geradas pelo uso do eletrólito líquido da AFC. Contudo, a tecnologia da membrana de prótons melhor estabelecida é de Nafion® (patenteada pela Dupont), essa é construída por polímeros (polietileno). Para ser utilizada como um eletrólito a membrana, que contém PTFE, sendo sulfonada, e também adicionada ácido sulfônico ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) (LARMINIE e DICKS, 2003), sendo essas MEAs classificadas na literatura como promissoras. Todavia, o custo de produção da membrana é elevado, além de ser considerada como insuficiente, em relação a estabilidade termodinâmica. Enfatiza-se que o ambiente ácido não favorece a RRO tornando essa CaC dependente de eletrodos de platina (KIM et al., 2018; XU et al. 2017).

Todos esses fatores listados, dificultam a competitividade da célula protônica. Então em 2001, Agel propôs a utilização de membrana aniônica nas células de combustíveis alcalinas. Ou seja, aplicou tecnologias que já eram utilizadas em PEMFC, modificando o ambiente ácido pelo ambiente alcalino utilizando AEM que já eram conhecidas e utilizadas. Concluiu seu trabalho, apresentando a primeira possibilidade de utilização de célula de combustível alcalina

com uma membrana sólida e aniônica. A AMFC funcionou em temperatura ambiente com uma densidade de potência satisfatória. Desde a publicação desse trabalho o número de pesquisas aumentou significativamente, conforme apresentado nessa pesquisa. Existem diversos trabalhos de desenvolvimento bem estabelecidos sobre a fabricação e análise de desempenho termodinâmico, estabilidade mecânica, retenção de água e condutividade iônica de membranas de trocas aniônicas. Também há publicações referentes a utilização de catalisadores livres de platina, principalmente no anodo. Existem artigos sobre a influência do CO<sub>2</sub> nos eletrólitos além de trabalhos de modelagens desenvolvidas sobre o assunto. Conforme as informações literárias, considera-se que a AMFC é viável e opera satisfatoriamente, sendo competitiva com a PEMFC. Basicamente a AMFC é uma PEMFC em um ambiente alcalino, tornando-se mais vantajosa por apresentar maior cinética de RRO. Ainda, o ambiente alcalino possibilita a utilização de metais não-nobres como Ag, Fe, Co e Ni, destacando a AMFC como uma célula de custo menos elevado comparando com a polimérica. Destaca-se que o meio alcalino (NaOH ou KOH) é menos agressivo do que o meio ácido formado pela presença derivados de HSO<sub>3</sub> (ZHOU et al., 2013; NIKOLIC et al., 2011). De acordo com Jung (2011), a atenção para a AMFC é uma tendência em nível global, classificada como uma tecnologia ambientalmente benéfica e altamente eficiente. Em suma, a AMFC superou as dificuldades apresentadas pela AFC (dificuldade com a carbonatação e a utilização do oxigênio puro) e, também, apresenta-se em diversos aspectos como superior a PEMFC. Chen (2018b) ressalta que uma MEA ideal deve possuir elevada condutividade iônica e estabilidades química e mecânica. Nem todas as membranas desenvolvidas nos últimos anos como polietersulfona, poliestireno, polímeros fluorados e imidazólio apresentam todas características desejáveis, mesmo apresentando resultados atrativos. No entanto, Sommer (2016) destacou que as membranas desenvolvidas com a finalidade de eliminar o envenenamento por CO<sub>2</sub> utilizam amônia que é tóxica e inflamável ou amianto que é carcinogênico. O grupo de pesquisas do Laboratório de Células de Combustível (LaCelC) da UFPR tem desenvolvido e publicado no meio acadêmico sobre uma AMFC que utiliza uma membrana celulósica, que será explicitada na sequência.

### 2.5.3.1 AMFC com membrana celulósica

O Laboratório de Células de Combustível (LaCelC) da Universidade Federal do Paraná (UFPR) desenvolve trabalhos na área de CaC desde meados de 2004. Vargas (2004), no artigo “Otimização termodinâmica da estrutura interna em uma célula a combustível”, demonstrou que a estrutura interna de uma CaC poderia ser otimizada para se maximizar o desempenho desses dispositivos. Ressaltou que as curvas de polarização, a potência e a eficiência são obtidas como funções da temperatura, pressão, geometria e os parâmetros de operação. Seu trabalho apresentou a performance para uma PEMFC, apesar disso, afirmou que sua modelagem poderia ser aplicada em qualquer outra CaC, alterando apenas as equações das reações químicas. Entretanto, enfatizou que seus resultados precisariam ser validados experimentalmente. Trabalhos de otimização similares foram realizados no LaCelC, analisando-se células protônicas e aniônicas, tornando-se o início de um conjunto de trabalhos produzidos pelo grupo de pesquisa.

A partir de 2005, com a apresentação da AMFC por Varcoe e Slade, aumentou-se o interesse, assim como se intensificaram aplicações práticas das células a combustíveis alcalinas com membranas sólidas aniônicas. Por meio de simulações provou-se a superioridade das AMFCs, em relação as densidades de potência, comparando-se com as PEMFCs. Todavia, o laboratório de pesquisas utiliza, diferentemente das demais publicações, uma membrana celulósica ao invés das poliméricas, comumente utilizadas. As informações na literatura sobre a utilização da membrana celulósica em células a combustível são escassas (RAIMUNDO et al, 2016).

De acordo com Sukma (2018), processos que utilizam membranas são bem desenvolvidos. Existem muitas tecnologias de separação de fases que, usualmente, utilizam solventes orgânicos, com unidades de separação, acompanhados de estágios de purificação do solvente. Dentre as técnicas de separação, comumente, utilizadas estão a destilação, cristalização e a extração, que representam de 40-70% do capital do custo de processos. Por isso a separação por membranas é vantajosa, o custo energético é ínfimo comparando-se com os métodos citados. Por isso, há interesse em desenvolvimento de membranas (MARCHETTI et al., 2014). As membranas mais usuais são cerâmicas e poliméricas. Sabe-se que as cerâmicas são estáveis em solventes e podem ser utilizadas em amplas faixas de pH e

temperaturas, contudo são frágeis e mais caras do que as poliméricas. No entanto, as poliméricas são menos estáveis em solventes orgânicos (SUKMA e ÇULFAZ-EMECEN, 2018). Adverte-se que existem as membranas celulósicas que são opções promissoras para serem utilizadas ao invés das cerâmicas e poliméricas. De acordo com Swatloski (2002), a celulose é o material biorenovável mais abundante e com tecnologia de base bem estabelecida. Seus produtos derivados são diversos e com vastas aplicações como fibras, papéis e membranas. Puspasari (2016) destaca que a membrana celulósica é abundantemente disponível, tem baixo custo, caráter hidrofílico e biocompatibilidade. Alguns trabalhos que avaliam o uso de membrana celulósica, maioria antigos, serão apresentados.

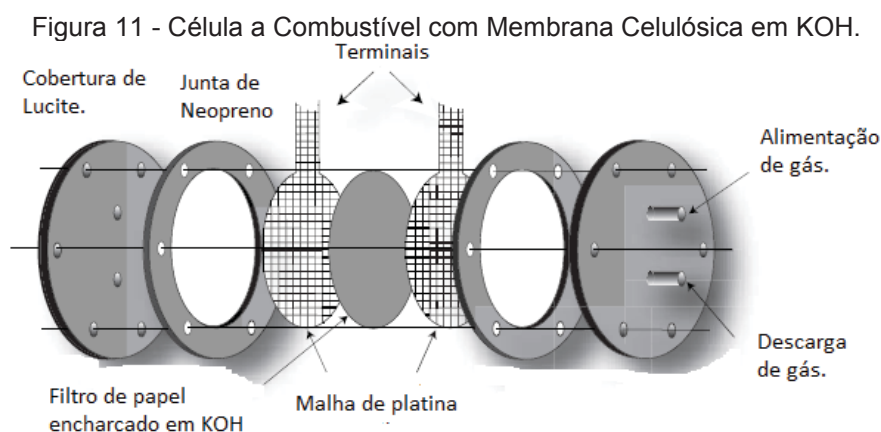
Kimura (1984) determinou potenciais de carboximetilcelulose e carboxietilcelulose em diferentes graus de soluções aquosas de LiCl, NaCl, KCl e CsCl à 25 °C. Os resultados apresentaram que a taxa de mobilidade catiônica diminuiu com a densidade de carga. E que o número de carbonos na celulose, influencia a efetividade do transporte. O trabalho de Kimura mostrou que existe mobilidade catiônica em material celulósico.

Morita (1989) publicou um trabalho avaliando a permeabilidade iônica de membranas celulósicas. Avaliou o grau de intumescimento, permeabilidade hidráulica e a permeação de 2,4-dinitroanilina, p-aminoazobenzeno e 1,4-bis (4-hidroxifenilazo) benzeno. Os parâmetros citados foram medidos em membranas celulósicas. Sua principal conclusão foi que os componentes químicos citados não apresentaram efeitos significativos na difusão nas membranas celulósicas avaliadas.

Reboiras (1994) avaliou a força eletromotriz (fem) de células de Ag, AgCl e KCl com membranas banhadas em soluções aquosas de KCl. Reportou em seu artigo a análise de membranas catiônica e aniônica. Calculou a fem das membranas com o auxílio de um potenciômetro. Calculou os valores máximos de fem relacionando a equação de Nernst com os coeficientes de atividade. Por meio da razão dos parâmetros obtidos com os calculados, classificou a membrana celulósica com elevado potencial para ser utilizada como catiônica ou aniônica. Dois anos após seu trabalho, Reboiras (1996) publicou um novo artigo avaliando algumas propriedades eletroquímicas da membrana celulósica. Obteve o número de transporte por meio de dados de fem. Em seu artigo descreveu os coeficientes para condutância e fluxo de volume, validou seu resultado por meio de comparação calculada com medidas diretas experimentais.

Em um trabalho apresentado por Lewis (1997), há certa semelhança com o realizado na UFPR. Utilizou uma membrana celulósica em solução de hidróxido de sódio. O autor apresentou aplicações de separadores celulósicos para células alcalinas recarregáveis. Nesse artigo há análise do material por meio de dados obtidos do separador celulósico, dentre elas estão a resistência a tração, o intumescimento, os graus de polimerização e cristalinidade, as taxas de difusão catiônica e aniônica, a penetração em meio alcalino e a difração de raio-X para cristalinidade. Utilizou-se um modelo recarregável de células de prata-zinco com capacidade de 28 Ah, com eletrólito celulósico com uma solução aquosa de KOH (45% m/m). Analisando vários tipos de separadores celulósicos encontrou o ponto de ajuste das membranas com potenciais para serem utilizadas em células Ag/Zn.

No entanto, não há na literatura científica relatos de trabalhos similares ao desenvolvido no Laboratório de Células Combustíveis na UFPR. A única menção de um protótipo similar está no livro “Fundamentos de Processos de Energia Renovável”. Nesse material, Rosa (2005) aborda o tópico de células combustíveis com KOH e apresenta um protótipo utilizando uma membrana de papel, conforme a Figura 11.



Fonte: Adaptado de Rosa (2005).

Conquanto, o livro não informa se esse modelo foi aplicado ou testado. Poderia ser, apenas, com base em baterias que já utilizam membrana celulósica banhada em solução de KOH.

Sommer (2009) retratou o desenvolvimento do processo da AMFC utilizando uma membrana celulósica, apresentando curvas de polarização e potência. Em seu trabalho, desenvolveu um modelo matemático com base em conceitos fundamentais

de engenharia como conservação de momento, massa e energia juntamente com princípios eletroquímicos. As curvas apresentadas em sua dissertação foram desenvolvidas como função da temperatura, pressão, parâmetros geométricos e operacionais. O modelo matemático foi validado utilizando um protótipo de AMFC. Os resultados significativos serão discutidos nesse trabalho, ressaltando que serviram de referência para o projeto dessa tese. Os resultados da dissertação de Sommer foram utilizados para a publicação do artigo: "*Alkaline membrane fuel cell (AMFC) modeling and experimental validation*", no "*Journal of Power Sources*" em 2012. Após a finalização de sua dissertação, Sommer (2012), apresentou em sua tese a otimização do desempenho de um protótipo de uma célula unitária de combustível de membrana alcalina. Acrescentou em seu modelo, anteriormente desenvolvido, a perda de carga nos canais de escoamento gasosos, também os gradientes de temperatura e pressão relacionados aos espaços na direção do fluxo. Sua segunda simulação apresentou a distribuição de temperatura, as curvas de polarização e a potência líquida que foram validadas experimentalmente. Durante esse procedimento, otimizou a configuração interna e a estrutura externa. Alterando-se os parâmetros da célula, foram obtidas variações elevadas, um aumento de até 600% na potência foi observado. Com base nesse segundo trabalho foi publicado o artigo: "*The maximization of an alkaline membrane fuel cell (AMFC) net power output*", publicado no "*International Journal of Energy Research*" em 2016. Material que segue como uma das referências e modelo para o desenvolvimento da pilha de combustível de membrana alcalina sustentável desenvolvida nesse trabalho.

Polla (2015) desenvolveu sua dissertação de mestrado no LaCelC. Seu trabalho é um complemento da tese de Sommer (2012). Foi realizada uma modelagem dinâmica de uma pilha AMFC. Do mesmo modo, conceitos de engenharia, como princípios eletroquímicos e de conservação de massa, quantidade de movimento, energia e espécies, além das variações das propriedades físicas dos materiais e dos parâmetros de projeto e operação. O modelo considerou a queda de pressão nos coletores, nos canais de gases das células unitárias e do gradiente de temperatura em relação ao espaço na direção do fluxo. Os resultados da simulação apresentaram curvas de distribuição de temperatura, potência líquida e de polarização, tornando possível avaliar a contribuição dos potenciais anódico e catódico separadamente no potencial total da Pilha AMFC, também as perdas de potência que ocorrem. Após a modelagem, realizou-se a otimização termodinâmica,

para obtenção da potência máxima líquida, também se otimizou a geometria interna da célula, os parâmetros externos da pilha, a razão estequiométrica, o volume total.

Percebe-se que para a célula unitária ou para a pilha AMFC com membrana celulósica existem trabalhos desenvolvidos no LaCelC relacionados a modelagem, otimização e simulação, porém escassos resultados experimentais não há uma pilha com membrana aniônica desenvolvida e em funcionamento. Esse trabalho, desenvolverá a parte experimental e utilizará os resultados supracitados para validar e ajustar o modelo anteriormente obtido.

O grupo de pesquisas do LaCelC disponibilizou uma tecnologia com amplo potencial laboratorial e, futuramente, comercial. Contudo, para a viabilização da AMFC com membrana de celulose, ainda, há necessidade de superar um fator limitante no protótipo que é dificuldade de utilização de hidrogênio como combustível por rotas, de síntese, convencionais. De acordo com Urbonavicius (2018) o hidrogênio pode ser produzido por diversos processos (reforma, eletrólise e biológico que são alguns exemplos), todavia, a complexidade desses processos o torna inaplicável, principalmente, em dispositivos portáteis. Vlaskin (2018) ressalta que mesmo sendo ambientalmente benéfico para o meio ambiente, o hidrogênio não se destaca de um modo significativo no setor de energia, principalmente, devido às dificuldades de transporte e armazenamento. Essa pesquisa propõe uma tecnologia, inédita, para amenizar as dificuldades existentes na utilização do hidrogênio como forma de energia viável e utilizá-lo nas promissoras células a combustível de membrana alcalina. Ao invés de utilizar hidrogênio produzido por uma rota convencional, será utilizado combustível produzido com alumínio residual, acrescentado sustentabilidade no processo de obtenção energética pela AMFC, dando origem a célula de combustível de membrana alcalina sustentável (SAMFC).

#### 2.5.3.2 Célula de combustível de membrana alcalina sustentável (SAMFC)

A célula de combustível de membrana alcalina sustentável (SAMFC) é a combinação da AMFC com um reator gerador de hidrogênio que utiliza alumínio reciclado de latas de refrigerante que reage com água catalisada por hidróxido de sódio, de acordo com a equação 2.15. O oxigênio é oriundo do ar, obtido por meio de um compressor. Associando os benefícios citados nas células de combustíveis

de membrana alcalinas, amenizando as dificuldades existentes na utilização do hidrogênio por ser sintetizado de uma forma sustentável.

Muradov (2017) afirma que praticamente toda produção de hidrogênio, direta ou indiretamente, é oriunda de combustíveis fósseis (natural gás e carvão). Diversos pesquisadores como Hwangbo (2018), Demir (2018) e Liu (2018) assumem que o hidrogênio tem um papel fundamental porque os combustíveis fósseis, atualmente utilizados, são prejudiciais ao planeta, causando efeitos nocivos como o aquecimento global. Os combustíveis fósseis são fontes não-renováveis que podem acabar, de acordo Toft (2011) não se sabe se exatamente quando, se será a curto ou longo prazo e ninguém sabe se efetivamente irá ocorrer a extinção dos combustíveis fósseis. Mesmo questões como aquecimento global geram discussões no meio científico, há pesquisadores que acreditam ser fictício. Contudo, independente do posicionamento assumido, é fato que a demanda de energia aumenta e pesquisas por fontes energéticas, economicamente competitivas, são cruciais. Yan (2018) ressalta que na atualidade o desenvolvimento de obtenção de energia de forma renovável se tornou um foco estratégico no ramo energético para um desenvolvimento sustentável. Staniskiene (2018) cita o conceito de sustentabilidade como “o encontro da necessidade do presente sem comprometer as futuras gerações”, destaca que diversos países, no ano de 2015, assumiram um compromisso na agenda 2030 para um desenvolvimento sustentável. Jiang (2018) destaca que grandes corporações sofrem pressões internas em relação ao desenvolvimento econômico e externas relacionadas a responsabilidade social e ambiental. A pesquisa propõe a utilização inédita do acoplamento a AMFC de um reator que produz  $H_2$  por meio de material residual. Embora, refrigerantes são fontes energéticas com pouco valor nutricional, são amplamente consumidos no mundo com diversos sabores e opções (FROES et al, 2009). Todas as latas de refrigerante, energético ou suco utilizadas fornecem alumínio residual que podem ser utilizadas para produzir energia. Ressalta-se que existem muitos outros produtos utilizados pelo homem que fornecem alumínio descartado. O alumínio é o elemento metálico mais utilizado industrialmente (JALBANI et al, 2006). Todavia, o elemento alumínio não é encontrado na natureza, durante a sua mineração existem impactos negativos na natureza. Portanto, a reciclagem de alumínio é extremamente benéfica ao meio ambiente (SONI et al, 2001; WAN et al, 2017). A sustentabilidade utilizada nesse projeto gera uma forma de energia útil, mais econômica de que as rotas de produção



de hidrogênio atual, sustentável e com rendimento similar às CaCs mais comumente utilizadas.

## 2.6 JUSTIFICATIVA E DESAFIOS

O crescimento da economia global ocorre de maneira acelerada e há previsões de um futuro aumento do consumo energético. Para os próximos anos, surge a necessidade de expansão de matrizes energéticas para suprir essa demanda. Então, sistemas de conversão de energia por meio de hidrogênio se tem destacado nos últimos anos por serem caracterizados como sustentável e renovável. Essa forma de energia pode ser obtida não comprometendo as futuras gerações, sem os impactos negativos causados pelos combustíveis fósseis, impedindo o aumento do aquecimento global e, conseqüentemente, os efeitos da mudança climática. Nesse contexto, as células de combustível se apresentam como uma solução potencial para fornecer energia, em especial, as de combustível alcalina são bastante promissoras.

Do ponto de vista econômico existe um grande interesse no desenvolvimento de células a combustíveis. Entretanto, apesar de serem muito promissoras, existem alguns desafios que devem ser superados. Um deles seria referente a durabilidade limitada dos componentes da célula a combustível que é um dos empecilhos que dificultam a comercialização dessa tecnologia e sua ampla utilização (KRUUSENBERG et al., 2012). O custo dos eletrodos tem sido um dos fatores principais porque a platina é utilizada como o catalisador, ressaltando que as células a combustível que operam em temperaturas brandas utilizam anodos e catodos com platina em material de carbono (VILLULLAS et al., 2002). De acordo com o Centro de Estudos e Debates Estratégicos (2014), a platina é escassa na crosta terrestre e por essa razão apresenta um elevado valor comercial. A maior parte da platina encontrada no planeta é oriunda de jazidas de minério na África do Sul, Rússia, Estados Unidos e Canadá. Por isso há necessidade de se desenvolver eletrodos com materiais não-pertencentes ao grupo da platina. Com essa barreira vencida a produção das pilhas de membranas alcalinas poderá ter maior aplicação comercial.

A auspiciosa tecnologia da AMFC tem gerado grande interesse em diversas pesquisas pelo potencial de superação de barreiras em relação as outras células combustíveis. Destacando-se que o ambiente alcalino é menos corrosivo o que proporciona alta durabilidade e maior facilidade da cinética para reação de redução do oxigênio (RRO) (LI et al., 2011). Entretanto, desde que o eletrólito sólido (estático) começou a ser utilizado passou-se a produzir membranas com base de amônio ou asbesto. Sendo o primeiro tóxico e inflamável e o segundo carcinogênico. A célula a combustível desenvolvida no LaCelC, utiliza membrana celulósica que é não-tóxica e livre de asbesto.

Outro inconveniente existente é relacionado a utilização do gás hidrogênio. Conforme supracitado, esse combustível apresenta tendência de solucionar as contrariedades pertinentes à escassez dos combustíveis fósseis, associadas a liberação de GEE originadas na combustão. O hidrogênio tem um elevado potencial energético e pode ser produzido por diversas matérias-primas como o gás natural, carvão, petróleo, eletrólise da água ou até mesmo por biomassa. Apesar de todos os aspectos positivos destacados, seu uso ainda apresenta algumas complexidades. As formas de obtenção do hidrogênio, usualmente, demandam custos energéticos para serem produzidas. As rotas convencionais utilizam combustíveis fósseis. O hidrogênio tem baixa densidade sendo altamente inflamável, esses fatores dificultam seu armazenamento e transporte. Uma possível solução para essas questões seria a síntese de hidrogênio utilizando alumínio e água. A utilização do alumínio não apresenta as limitações citadas, sendo o metal mais abundante e o terceiro elemento em maior quantidade na crosta terrestre (DUDOLADOV et al., 2016; HUANG et al., 2013).

Portanto, a célula de combustível de membrana alcalina sustentável desenvolvida nesse trabalho, associa as características benéficas das células alcalinas, utiliza uma membrana não-toxica e utiliza hidrogênio de material residual. Seu funcionamento minimiza os inconvenientes apresentados por outras tecnologias similares, associando as melhores características de cada uma delas, podendo ser classificada como um futuro meio de obtenção de energia “limpa” e sustentável.

## 2.7 OBJETIVO GERAL

Dentre os desafios listados para essa tecnologia, seleciona-se como objetivo geral desta Tese, o desenvolvimento e a construção de uma pilha de membrana alcalina sustentável (SAMFC), utilizando como oxidante o ar e como combustível o hidrogênio produzido a partir da hidrólise do alumínio com hidróxido de sódio como catalisador.

## 2.8 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

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

1. Desenvolvimento de uma AMFC unitária;
2. Desenvolvimento de um projeto sustentável de geração hidrogênio oriundo de alumínio em pó e residual e acoplamento desse reator a uma célula a combustível para formar uma SAMFC unitária;
3. Desenvolvimento de uma pilha AMFC;
4. Desenvolvimento de uma pilha SAMFC;
5. Modelagem matemática e otimização numérica dos sistemas para o máximo desempenho, utilizando ferramenta de simulação existente e validação da simulação com os resultados experimentais.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 AVALIAÇÃO DA PERFORMANCE DA AMFC

De acordo com o estado da arte, Sommer (2012) desenvolveu uma modelagem e otimização dos parâmetros de dimensionamento de uma célula AMFC unitária, e os resultados são apresentados na Tabela 3.1.

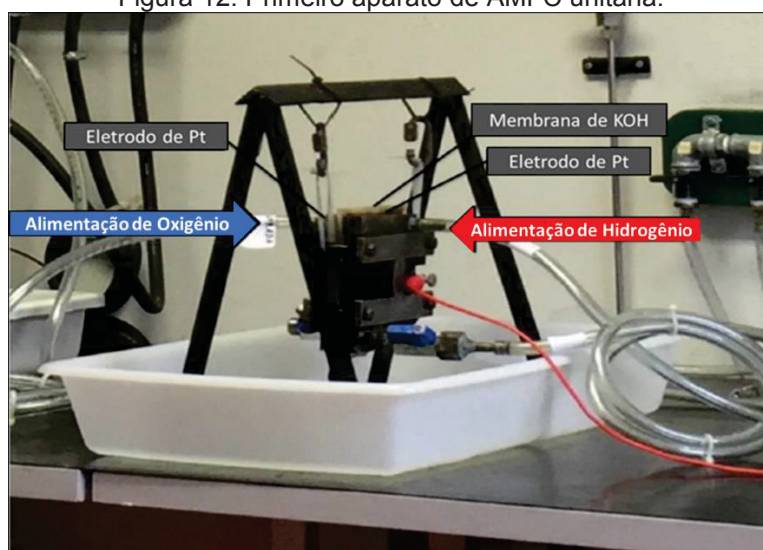
Tabela 3.1 – Parâmetros otimizados da AMFC unitária

Parâmetro	Unidade	Resultado
Diâmetro de alimentação de combustível	m	0,007000
Diâmetro de alimentação de oxidante	m	0,007000
Razão entre a espessura e o comprimento da CaC	-	3,946300
Razão entre a altura e o comprimento da CaC	-	3,946300
restrição de Volume	m <sup>3</sup>	0,000253

Fonte: Sommer, 2012

Os resultados oriundos da Tabela 3.1, fornecem parâmetros adimensionais utilizados para o desenvolvimento otimizado de uma célula unitária. Em posse desses resultados foi possível a construção do primeiro dispositivo unitário de CaC, utilizando um eletrólito sólido celulósico. A Figura 12 contém o aparato experimental, anteriormente, construído que será utilizado para a realização de uma avaliação de desempenho do sistema existente.

Figura 12: Primeiro aparato de AMFC unitária.



Essa imagem apresenta o dispositivo utilizado no LaCelC, onde há a alimentação do oxidante e do combustível por meio de duas placas bipolares, também há uma membrana celulósica com uma solução aquosa de KOH pressionada entre os eletrodos e existem placas metálicas com a finalidade de comprimir o sistema e mantê-lo conectado. Para evitar curto-circuito do protótipo as placas são vedadas com borracha. Também por meio da Figura 12, observa-se que existe um suporte metálico que mantém a estrutura suspensa fornecendo estabilidade no experimento. A AMFC com membrana celulósica, desenvolvida pelo grupo de pesquisas da UFPR, apresentou-se como uma nova possibilidade de emissão de energia limpa sem as características indesejadas da AFC e das AMFC com eletrólitos tradicionais.

A primeira etapa dessa pesquisa foi uma análise da performance do modelo da AMFC unitária existente, apresentada na Figura 12. Utilizando hidrogênio comercial (99,9% m/m), ar, eletrólito sólido celulósico banhado em solução de 40% (m/m) de KOH e eletrodos Pt/C (60% m/m). Realizou-se um estudo preliminar do sistema, por meio de um teste de durabilidade do protótipo. Foi realizado um experimento, por cinco dias consecutivos, que durou 4 horas nos quatro primeiros dias e no quinto dia, teve apenas duas horas de duração. Durante todos os testes não houve nenhuma alteração no sistema da célula, nem a membrana foi umidificada. A finalidade desse procedimento era de avaliar a performance da AMFC, utilizando a membrana celulósica. Após a montagem do sistema, foram realizadas as medições experimentais das correntes e diferenças de potencial utilizando multímetros da Minipa ET-2042C. A potência foi calculada ( $P=i.V$ ), por meio dos dados obtidos. Os valores foram medidos em corrente aberta, em curto circuito e durante o procedimento foram adicionadas resistências, por meio de fios de níquel-cromo, no protótipo para alterar os valores de corrente e potencial. Com os dados experimentais, foram obtidas as curvas polarização e potência para a célula unitária AMFC.

### 3.2 DESENVOLVIMENTO DE UMA AMFC UNITÁRIA

A Figura 4 apresentou os elementos básicos de uma CaC, que são as placas bipolares, os eletrodos e o eletrólito, sendo esses fundamentais para o

dispositivo funcionar adequadamente. Após a avaliação de performance bem-sucedida do dispositivo existente, uma nova célula AMFC unitária foi proposta e projetada para substituir o modelo da Figura 12 que apresenta algumas características consideradas obsoletas. Para o desenvolvimento da nova célula foram projetadas novas placas bipolares para o catodo e o anodo, alterando as características consideradas difíceis para a construção da pilha com um sistema de alimentação lateral e um suporte de acrílico, facilitando a montagem e vedação do sistema. Após a manufatura e o teste, foi construída a pilha por meio da junção de várias células unitárias em série.

Para o novo aparato experimental, os eletrodos utilizados no catodo e anodo foram materiais padrões comerciais que utilizam platina como catalisador e carbono Vulcan® como substrato, PtC 60 % (m/m). Sendo esses classificados, pelo fabricante (*Fuel Cell Store*), como ideal para células de H<sub>2</sub>/ar. A densidade de platina no eletrodo é de 0,5 g/cm<sup>2</sup>.

O eletrólito é pressionado pelos eletrodos do catodo e anodo. Sendo utilizada uma membrana celulósica, denominada filtro químico qualitativo 120 “*Whatman*”, que apresenta elevada absorção e alta durabilidade, impregnada por uma solução aquosa de hidróxido de potássio (40% m/m). O valor adotado e utilizado para a concentração mássica do eletrólito foi escolhido com referência no trabalho de Sommer (2008), que fez uma análise paramétrica na simulação da célula unitária variando as concentrações de KOH, de acordo com a Tabela 3.2, e validou seus resultados experimentalmente.

Tabela 3.2 - Análise paramétrica da concentração na AMFC unitária

Concentração (% m/m)	i (A)	V (V)	P (W)
5	0,000	0,924	0,000
	2,837	0,550	1,558
10	0,000	0,935	0,000
	2,557	0,546	1,395
20	0,000	0,931	0,000
	3,143	0,584	1,838
30	0,000	0,989	0,000
	3,870	0,681	2,636
40	0,000	0,935	0,000
	4,120	0,703	2,896
50	0,000	0,976	0,000
	3,593	0,613	2,202

Fonte: Sommer, 2012

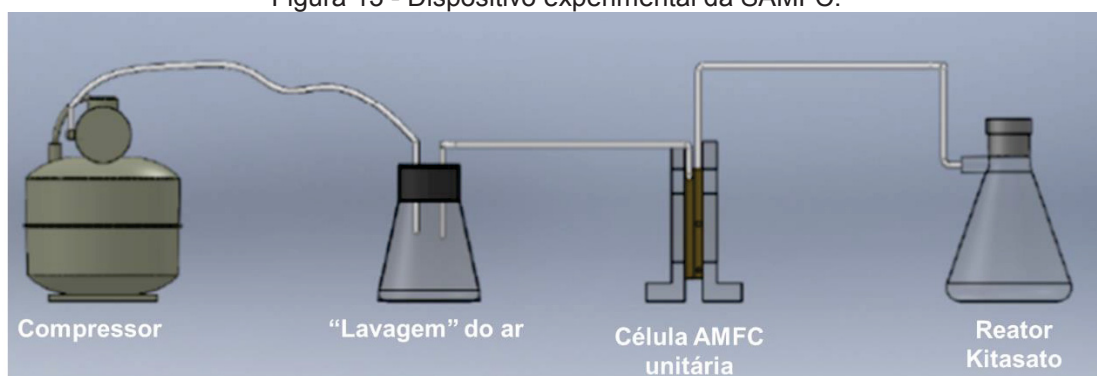
O catodo foi alimentado com ar atmosférico proveniente de um compressor MS 3/30 Schuz. Contudo, para eliminar o dióxido de carbono presente no ar, a alimentação foi umidificada em uma solução de hidróxido de potássio (20% m/m), formando  $K_2CO_3$ , conforme as equações 2.22 e 2.23 apresentadas.

O anodo foi alimentado com hidrogênio comercial (99,5 % de pureza da *Air Liquide*). A montagem da célula unitária AMFC é similar a apresentada na Figura 12. O sistema completo é composto por um compressor, um sistema de “lavagem” gasosa, o protótipo da AMFC e a alimentação de hidrogênio comercial. Optou-se por trabalhar em temperatura e pressão ambientes, com a finalidade de se ter um sistema de baixíssimo custo. Elevar a temperatura dos gases encareceria o processo. Após a montagem do sistema, foram realizadas as medições experimentais das correntes e diferenças de potencial utilizando multímetros da Minipa ET-2042C. A potência foi calculada ( $P=i.V$ ), por meio dos dados obtidos. Os valores foram medidos em corrente aberta, em curto circuito e durante o procedimento foram adicionadas resistências, por meio de fios de níquel-cromo, no protótipo para alterar os valores de corrente e potencial. As medições foram realizadas em triplicatas e foram calculados os erros relativos da corrente, diferença de potencial e potência. Após a obtenção e cálculo das variáveis citadas, representou-se as curvas de polarização e potência para a célula unitária AMFC.

### 3.3 DESENVOLVIMENTO DE UM PROJETO SUSTENTÁVEL DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO ORIUNDO DE ALUMÍNIO EM PÓ E RESIDUAL E ACOPLAMENTO DESSE REATOR A UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL PARA FORMAR UMA SAMFC UNITÁRIA

Posteriormente ao projeto e a construção de uma célula unitária SAMFC, foi realizada a validação do dispositivo (AMFC) na UFPR. Na sequência, acoplou-se a célula de combustível de membrana alcalina a um reator Kitasato para produzir hidrogênio, de maneira sustentável. O sistema foi denominado de célula combustível de membrana alcalina sustentável (SAMFC), conforme supracitado. Basicamente, a montagem da SAMFC é análoga à AMFC, o sistema é apresentado na Figura 13.

Figura 13 - Dispositivo experimental da SAMFC.



Semelhantemente o cátodo é alimentado com ar atmosférico do compressor e a eliminação do dióxido de carbono presente no ar ocorre por meio da solução de hidróxido de potássio (20% m/m). Os eletrodos e o eletrólito são os mesmos da AMFC.

A principal diferença apresentada na Figura 13 é o reator que sintetiza hidrogênio por meio de duas maneiras distintas:

1. Hidrogênio obtido pela reação da hidrólise da água catalisada por NaOH com alumínio puro (em pó);
2. Hidrogênio obtido pela reação da hidrólise da água catalisada por NaOH com alumínio de descarte (latas de refrigerantes trituradas).

Os reagentes utilizados para hidrólise são apresentados na Figura 14.

Figura 14 - Alumínio puro em pó e residual.



As latas de alumínio de descarte foram inseridas em um triturador forrageiro TRF 300G. Com a finalidade de obtenção de uma maior área de contato do Al com a solução aquosa de hidróxido de sódio, para aumentar a cinética da reação.



Para se realizar a hidrólise da água para gerar hidrogênio misturou-se o alumínio em pó e o residual em uma solução aquosa de NaOH com as composições em cada batelada:

1. Solução aquosa de NaOH com 0,8 M para o alumínio puro ou 1,5 M para o alumínio residual.
2. O volume de água utilizado foi de 300 mL.
3. O alumínio puro com massa de 12 g e o residual com 18 g.

Existem diversas concentrações que poderiam ser utilizadas nessa pesquisa porque o hidrogênio pode ser produzido por meio de uma reação química espontânea (equação 2.15). Porciúncula (2012) realizou testes em diversas temperaturas, também testou como catalisador o KOH e o NaOH em diversas concentrações molares. Seus resultados são apresentados nas Tabelas 3.3 e 3.4 com a finalidade de justificar as escolhas nesse trabalho. Na Tabela 3.3, foram utilizadas placas de alumínio com 0,5 mm de espessura em 295K (22°C) e para 1,0 mm de espessura em 315K (42°C) e KOH como catalisador.

Tabela 3.3 - Rendimento da hidrólise da água com alumínio para KOH

Espessura das placas	1 mol/L	1,5 mol/L	2 mol/L
0,5 mm	64,81%	72,17%	71,67%
1,0 mm	94,65%	92,58%	70,81%

Fonte: Porciúncula et al, 2012.

Analogamente, na Tabela 3.4 foram utilizadas placas de alumínio com 0,5 mm de espessura em 295K (22°C) e para 1,0 mm de espessura em 315K (42°C), porém foi o NaOH como catalisador.

Tabela 3.4 - Rendimento da hidrólise da água com alumínio para NaOH

Espessura das placas	1 mol/L	1,5 mol/L	2 mol/L
0,5 mm	83,27 %	96,87%	92,09%
1,0 mm	89,42 %	94,94%	90,01%

Fonte: Porciúncula et al, 2012.

Analisando as Tabelas 3.3 e 3.4 percebe-se que o NaOH fornece um rendimento (%) maior do que com o KOH como catalisador. Wang (2009) afirma que o NaOH é o elemento alcalino mais comumente utilizado como catalisador na produção de hidrogênio via alumínio. Huang (2013) ressalta que além do NaOH é

utilizado KOH ou  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  como catalisadores para produzir hidrogênio, contudo, a geração com KOH sofre uma redução na cinética de reação devido a carbonatação em contato com o ar e o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  não apresenta um rendimento igual ou maior do que o NaOH. Soler (2007) obteve por meio de seus resultados que os aditivos colocados na solução de KOH ou NaOH geram um efeito sinérgico na taxa de reação, todavia, a corrosão do alumínio é maior utilizando apenas NaOH ao invés de apenas KOH ou com soluções aditivadas por CaO. Por meio da literatura científica, fica evidente que a escolha do NaOH, sem aditivos, como catalisador é uma escolha adequada.

A Tabela 3.4 evidencia que a melhor concentração, encontrada por Porciúncula (2012), foi 1,5 mol/L. Foram realizados testes laboratoriais com diversas concentrações nesse trabalho. Ao se utilizar alumínio puro percebeu-se que a reação ocorreu muito rapidamente e devido a espontaneidade da reação houve um aumento muito significativo da temperatura. O reator Kitasato não é adequado para trabalhar em uma pressão e temperatura tão elevadas, portanto, optou-se por utilizar uma concentração menor, principalmente por questão de segurança. Destaca-se que há trabalhos que utilizam baixas concentrações, como exemplo: Sheikhbahaei (2018) que desenvolveu um processo de produção de hidrogênio com alumínio utilizando 0,5 mol/L de NaOH. Na utilização de alumínio residual, pode-se utilizar uma concentração molar maior. A presença de outros elementos na lata, diminuem a cinética da reação, permitindo se utilizar uma concentração de 1,5 mol/L, com segurança. As massas de 12 g de alumínio em pó e 18 g de alumínio residual foram escolhidas por durarem, suficientemente, para se retirar os dados para obtenção das curvas de polarização e potência. Uma quantidade, em massa, maior de alumínio residual porque foram utilizadas as latas diretamente sem nenhum tratamento químico. A utilização bruta do alumínio de descarte oferece um custo mínimo de matéria-prima na obtenção de hidrogênio. Por meio da estequiometria da reação seriam necessários utilizar, apenas, 54 mL de água. No entanto, a elevação da temperatura faz com que a água evapore, para evitar o superaquecimento foi utilizada uma proporção de água quase 6 vezes maior do que o necessário para ajudar a manter a temperatura da reação mais branda.

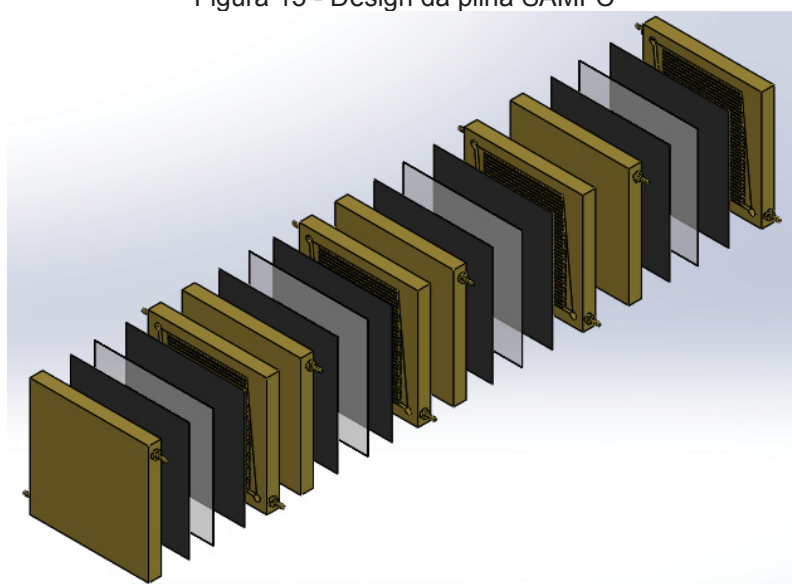
Similarmente a AMFC, os experimentos ocorreram em temperatura e pressão ambientes. O sistema foi associado a um circuito de baixa carga elétrica com fios de uma liga de níquel-cromo para ajuste das resistências, manualmente, e

para a obtenção dos dados de corrente elétrica ( $i$ ) e de diferença de potencial ( $V$ ). Com esses valores foram calculadas as potências ( $P$ ) em cada ponto. Triplicatas serão obtidas e os dados experimentais com a potência e os erros relativos calculados forneceram as curvas de polarização e potência.

### 3.4 DESENVOLVIMENTO DA PILHA AMFC

Após a realização do teste e avaliação eficaz de funcionalidade do protótipo unitário, projetou-se a pilha de combustível (*stack*) tanto para a AMFC quanto para a SAMFC, de acordo com o objetivo geral da tese. Uma pilha de célula a combustível pode ser definida de uma forma simples como diversas CaCs unitárias em série. A pilha de célula de combustível de membrana alcalina foi projetada e construída com quatro células unitárias em sequência, conforme detalhado na Figura 15.

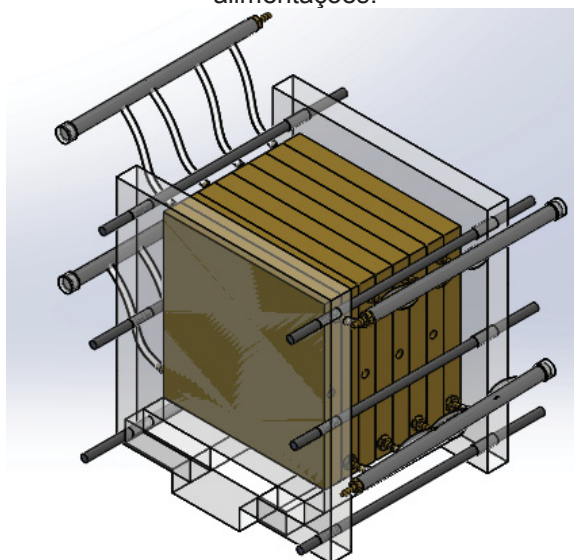
Figura 15 - Design da pilha SAMFC



A pilha AMFC (ou SAMFC), dessa pesquisa, é basicamente composta por quatro células unitárias que serão alimentadas individualmente pelos canais de distribuição. Há as alimentações de  $H_2$  e  $O_2$  laterais e saídas individuais para o combustível e oxidante, totalizando oito placas bipolares, oito eletrodos e quatro eletrólitos.

A pilha de combustível de membrana alcalina funciona com o mesmo princípio dos protótipos desenvolvidos. Para a pilha foi construído um suporte acrílico, com um trilho móvel, para sustentar a estrutura e isolar a parte elétrica. A Figura 16 apresenta o modelo do projeto da pilha.

Figura 16 - protótipo de pilha de célula de combustível de membrana alcalina com suporte e alimentações.



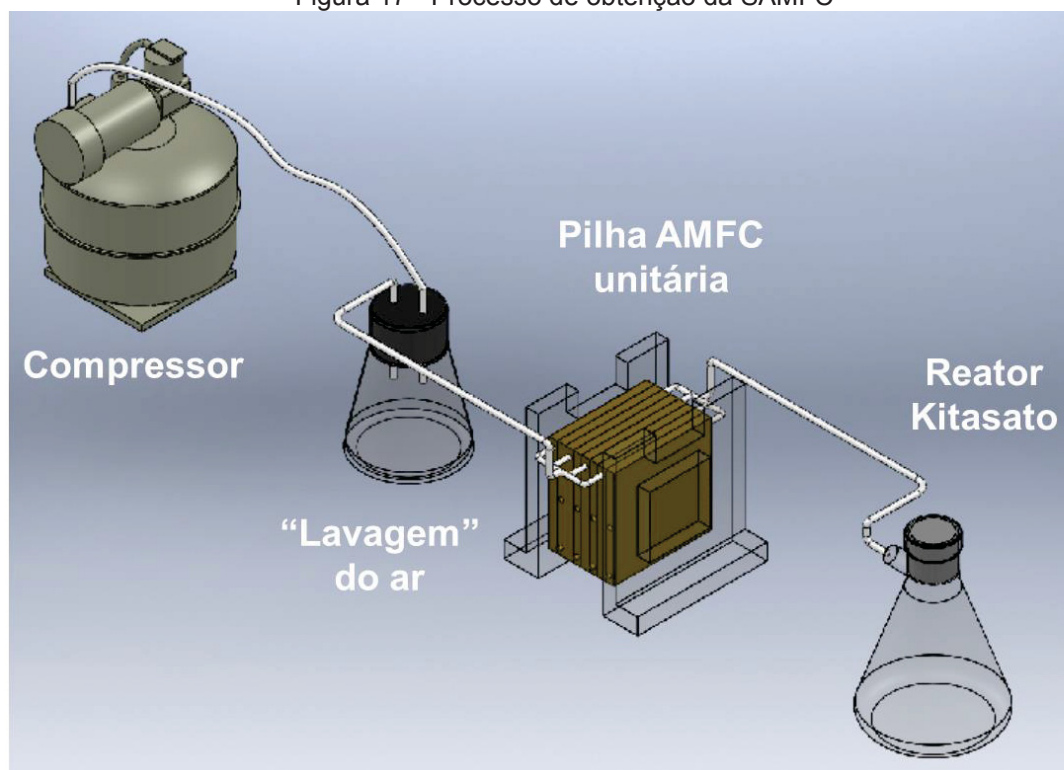
Após o desenvolvimento do projeto e construção da pilha AMFC e todos os seus respectivos componentes, foram realizados os testes da pilha. O procedimento experimental da pilha foi similar ao da célula unitária. Inicialmente, foi alimentada com hidrogênio comercial (99,5% de pureza) e ar (oriundo do compressor) juntamente com seus respectivos manômetros e fluxômetros. Realizou-se uma “lavagem” do ar para eliminação do  $\text{CO}_2$ . Eletrodos comerciais com catalisadores de Carbono Vulcan® e platina foram utilizados juntamente com uma membrana celulósica embebida em uma solução aquosa de KOH (40% m/m). Então, foi operada a pilha de combustível AMFC e os dados da curva de polarização e potência foram obtidos.

### 3.5 DESENVOLVIMENTO DA PILHA SAMFC

Analogamente foi testada a pilha SAMFC. A única diferença em relação à pilha AMFC foi a fonte de hidrogênio utilizada. Do mesmo modo que a célula unitária

SAMFC, foi acoplado um reator Kitasato para sintetizar combustível ( $H_2$ ) via hidrólise utilizando alumínio em pó e residual, catalisado por NaOH. A Figura 20 apresenta o sistema completo da SAMFC, onde há um compressor para alimentação de ar, um sistema de lavagem para eliminação de  $CO_2$  (Erlenmeyer) e um reator Kitasato que fornece hidrogênio de modo sustentável.

Figura 17 - Processo de obtenção da SAMFC



A pilha SAMFC, que é o principal objetivo dessa tese, foi finalizada, montada e disponibilizada para ser utilizada e avaliada experimentalmente, em concordância com o modelo apresentado na Figura 17. Analogamente a célula unitária, o hidrogênio foi obtido pela reação da hidrólise da água catalisada por NaOH com alumínio puro (em pó) e com alumínio de descarte (latas de refrigerantes trituradas). Similarmente, as molaridades serão 0,8 mol/L para o alumínio puro e 1,5 mol/L para o alumínio residual. O volume de água utilizado foi de 300 mL e as massas serão de 12 g de alumínio puro e 18 g de alumínio residual, pelas razões supracitadas.

Os resultados experimentais da pilha de membrana alcalina sustentável foram obtidos, colocou-se no circuito fios de níquel-cromo e aumentou-se manualmente as resistências. Então os valores, em triplicatas, das diferenças de potencial e as correntes foram obtidos pelo multímetro (Minipa, ET-2042C), a

potência e os erros experimentais relativos foram calculados e os dados representados por meio de curvas de polarização e potência.

### 3.6 INCERTEZAS EM MEDIDAS E RESULTADOS EXPERIMENTAIS

O jornal de transferência de calor (*“Journal of Heat Transfer” - JHT*) reconheceu a necessidade de preparar um guia para ajuste de incertezas experimentais. A metodologia fornecida por Kim (1993), foi utilizada para apresentar os resultados obtidos nessa tese para um intervalo de confiança de 95%, de acordo com:

$$U=[B^2+P^2]^{1/2} \quad (3.1)$$

Ao se considerar a distribuição normal, unimodal e simétrica a diferença de potencial também a corrente medida serão calculadas por P como sendo o dobro do valor do desvio padrão de cada triplicata. Portanto, é aceitável que 95% dos valores medidos de corrente e potencial são os valores médios das triplicatas adicionados ou subtraídos ao dobro do desvio padrão (van Belle, 2008). Ressaltando-se que o termo B na equação (3.1) é referente ao erro sistemático (*“bias limits”*) que pode ser considerado desprezível em comparação aos valores obtidos, portanto, será negligenciado durante o cálculo das incertezas. Em todas as tabelas e gráficos experimentais foram apresentados os erros relativos para a diferença de potencial e a corrente calculados por esse método de acordo com:

$$\frac{U_V}{V} = \left[ \left( \frac{B_V}{V} \right)^2 + \left( \frac{P_V}{V} \right)^2 \right]^{1/2} \cong \frac{P_V}{V} \quad (3.2)$$

$$\frac{U_i}{i} = \left[ \left( \frac{B_i}{i} \right)^2 + \left( \frac{P_i}{i} \right)^2 \right]^{1/2} \cong \frac{P_i}{i} \quad (3.3)$$

Devido ao baixo valor no range observado na corrente da SAMFC ( $0 \leq i \leq i_{m\acute{a}x}$ ), a potência de bombeamento é insignificante perto da corrente elétrica, sendo

calculada pelo produto da tensão com a corrente e o erro da potência é calculado de maneira similar aos erros da diferença de potencial e corrente.

$$P=V.i \quad (3.4)$$

$$\frac{U_P}{P} = \left[ \left( \frac{B_P}{P} \right)^2 + \left( \frac{P_P}{P} \right)^2 \right]^{1/2} \cong \frac{P_P}{P} \quad (3.5)$$

### 3.7 MODELAGEM MATEMÁTICA E OTIMIZAÇÃO NUMÉRICA DOS SISTEMAS PARA O MÁXIMO DESEMPENHO, UTILIZANDO FERRAMENTA DE SIMULAÇÃO EXISTENTE E VALIDAÇÃO DA SIMULAÇÃO COM OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A simulação da pilha AMFC e SAMFC e a validação experimental foram realizadas, utilizando-se uma ferramenta existente em linguagem Fortran, desenvolvida por professores e alunos do Laboratório de Células Combustíveis da Universidade Federal do Paraná (UFPR) e da Universidade do Estado da Flórida (FSU).

O protótipo da pilha SAMFC foi modelado matematicamente, então, foi realizada uma modelagem matemática com base no modelo de Sommer (2012, 2016), utilizando as variáveis com generalizações adimensionais. As únicas mudanças necessárias foram para alteração de uma célula unitária para uma pilha. Portanto, os resultados para cada célula unitária foram multiplicados pelo número de unidades individuais da pilha. Também foram acionados os distribuidores (*headers*) de oxigênio e hidrogênio. Contudo a potência de bombeamento dos distribuidores foi deduzida por meio da potência elétrica da pilha. Todavia, para quatro células unitárias utilizadas nesse trabalho, o valor dessa potência pode ser desprezado em relação ao valor da potência elétrica.

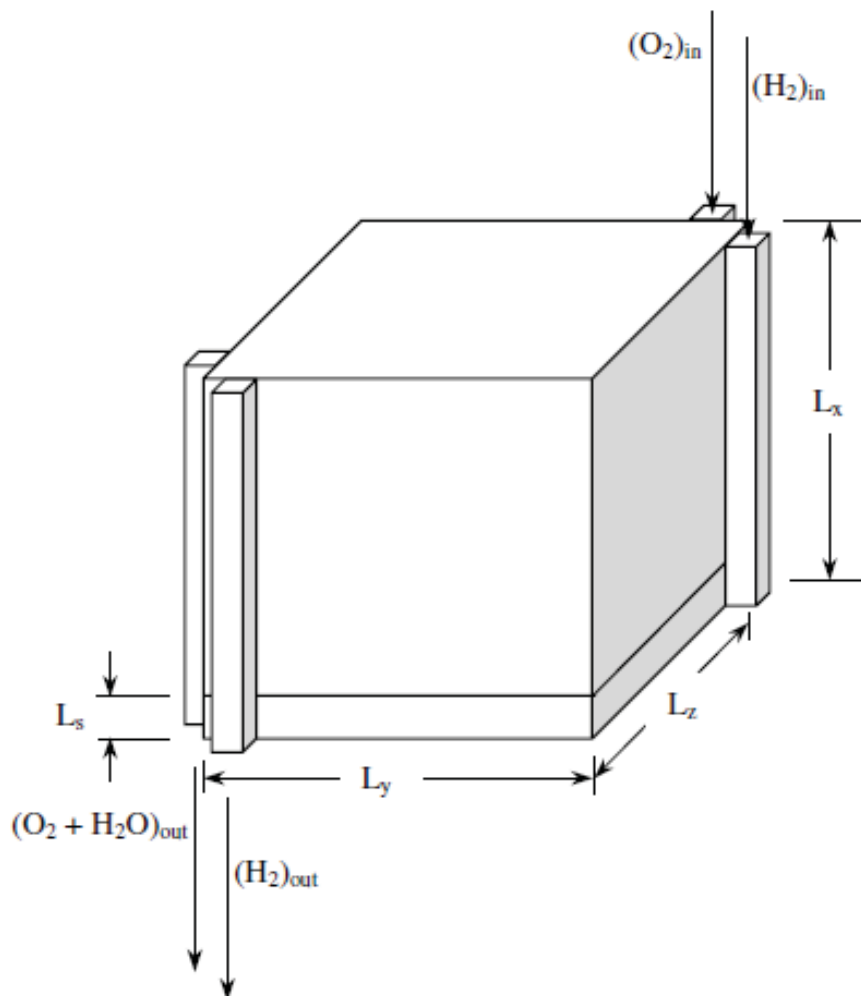
Para utilizar a ferramenta matemática, que será descrita na sequência, foram realizada variação em alguns termos. Uma das mudanças mais significativas foi o ajuste da pressão utilizada no modelo de Sommer (2012, 2016), tendo em vista que a pressão parcial do hidrogênio é menor devido a reação ocorrer em batelada e a presença de vapor de água e os elementos gasosos do ar.

O modelo matemático utilizado é o Método de Elemento de Volume (MEV), que é uma combinação de modelos físicos simplificados propostos que adota um volume finito para a discretização numérica de equações diferenciais (VARGAS et al., 2001). No método há subdivisões (subdomínios), denominadas elementos de volume com aproximações local ao invés de uma aproximação global. Com esse procedimento há utilização de funções simples na formulação e não há equações parciais que deixaria a resolução complexa com lenta convergência. Consideram-se apenas as variações temporais, e os perfis espaciais que resultam da união dos elementos de volume. Aplicam-se equações eletroquímicas, também as de conservação de massa, energia e espécies, isoladamente em cada subdomínio. Utilizam-se correlações analíticas e empíricas disponíveis na literatura para que se possa quantificar os fluxos existentes. Nesse modelo se adota a hipótese básica da Termodinâmica Clássica de propriedades uniformes no volume de controle. De acordo com Sommer (2012), esse modelo desenvolvido para AMFC pode ser adaptado para outros tipos de células a combustível, alterando-se o tipo de eletrólito com as semi-reações, juntamente com as interações energéticas.

Uma configuração de pilha AMFC/SAMFC é representada esquematicamente na Figura 18. A pilha é alimentada por dois coletores de entrada, um transporta combustível e o outro oxidante, que são distribuídos em cada célula individual da pilha. Depois que os fluxos de combustível e oxidante percorrem os canais gasosos paralelos de cada placa, há dois coletores de saída que recolhem os gases utilizados, também a água que é produzida pelas reações nas células a combustível. Por simplificação o modelo considera distribuição de hidrogênio e oxigênio puros. O modelo de célula unitária operando em estado estacionário foi introduzido por Vargas (2001), para a pilha desse trabalho o modelo foi estendido para regime transiente para prever o tempo de inicialização para a pilha de combustível e os efeitos futuros de controle e operação em tempo real, sendo incluídos os termos de inércia térmica para cada compartimento da célula a combustível.

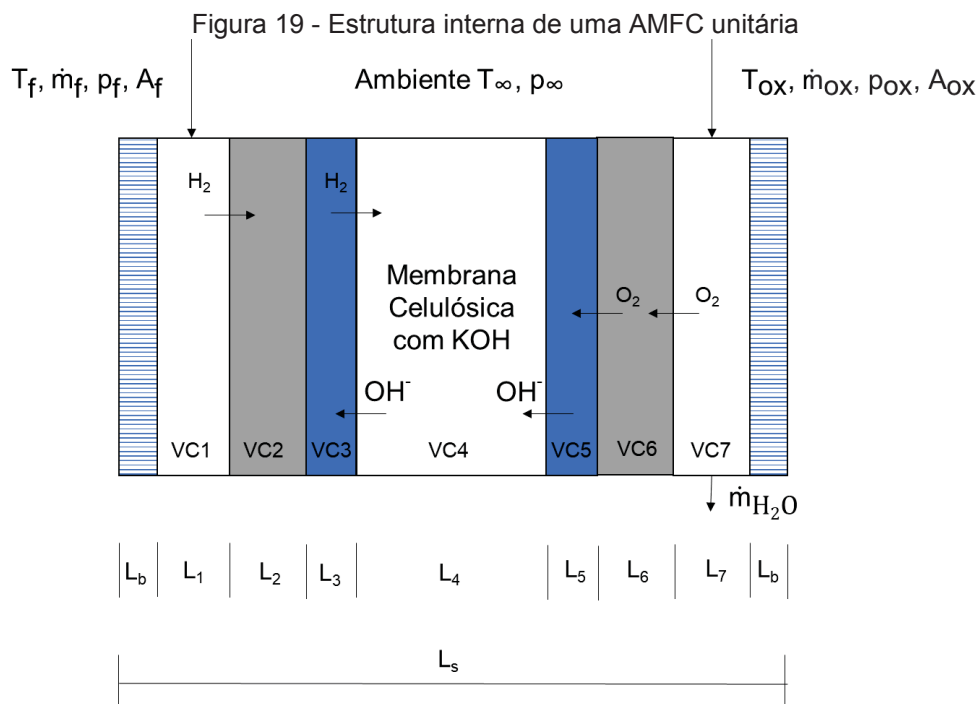


Figura 18 - Configuração de uma pilha AMFC



Fonte: Vargas et al, 2005.

A Figura 19 apresenta um esquema de divisão de uma CaC unitária, dividida em 7 volumes de controle (VC). Associados aos VCs, há os pratos bipolares, que são interconectores com a função de permitir que os elétrons produzidos pela reação eletroquímica do anodo fluam para o circuito externo ou para uma célula adjacente.



Os volumes de controle (VC) são

1. VC1 - canais de entrada de gás combustível;
2. VC2 - camada de difusão anódica;
3. VC3 - camada de reação anódica;
4. VC4 - membrana alcalina (suporte sólido e solução alcalina);
5. VC5 - camada de reação catódica;
6. VC6 - camada de difusão catódica;
7. VC7 - canais de entrada de gás oxidante.

Para cada volume de controle são simulados os perfis de temperatura e pressão por meio das soluções algébricas e diferenciais sendo obtidas as curvas de polarização e potência.

De acordo com a literatura, o potencial eletroquímico real é obtido ao se subtrair as perdas por sobrepotencial do potencial reversível, que incluem: perdas 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 de combustível ou da corrente total ( $I$ ). Ao se determinar a carga externa a corrente de funcionamento da célula a combustível, a corrente total da célula é

tratada como variável independente. Generalizando-se, com a finalidade de controle e operação em tempo real, a análise será realizada em regime transiente. Durante o balanço de energia serão consideradas as perdas de potencial e a geração de energia da reação química, considerando que as perdas de potencial ocorrem devido à resistência ôhmica associadas as perdas por sobrepotencial de ativação, também por difusão nos volumes de controle 3 e 5.

Na sequência, serão detalhados os modelos matemáticos para cada VC. Ressalta-se que as variáveis foram adimensionalizadas para obtenção de solução normalizada para a pilha AMFC/SAMFC.

### 3.7.1 Geometria da pilha

O comprimento  $L_s$ , apresentado na Figura 19, refere-se ao o comprimento total da célula a combustível e o comprimento de cada volume de controle é representado por  $L_j$ , de modo que a variável  $j$  seja  $1 \leq j \leq 7$ . Considerou-se que  $L_x$  é o comprimento total da pilha,  $L_y$  é a altura e  $L_z$  e a espessura da Pilha. Então, o volume total da pilha de combustível é dado por:

$$V_T = L_s L_y L_z \quad (3.6)$$

Esse volume possui um valor fixo e infinito, sendo uma restrição de projeto satisfatória. Considerando-se que a limitação de espaço disponível é o fator que impulsiona a realização do máximo desempenho, em um volume finito. O volume adimensionalizada da pilha é  $V_T^{1/3}$ , sendo fornecido por:

$$\xi_j = \frac{L_j}{V_T^{1/3}} \quad (3.7)$$

Na equação (3.7), o comprimento adimensionalizado é representado por  $\xi$ , onde o subscrito  $j$ , refere-se a dimensão da geometria da pilha.

A área,  $A_s$ , da seção reta da pilha é a mesma para todos os VCs. O perímetro,  $\tilde{p}_s$ , é:

$$\tilde{\rho}_s = 2(L_y + L_z) \quad (3.8)$$

A área adimensionalizada é representada por  $\tilde{A}_i$ , em que o subscrito  $i$  representa uma localização em um trecho da pilha que é fornecida por:

$$\tilde{A}_i = \frac{A_i}{V_T^{2/3}} \quad (3.9)$$

A área de troca térmica para os volumes de controle de 2 a 6 é:

$$A_{wi} = \tilde{\rho}_s L_i \quad (2 \leq i \leq 6) \quad (3.10)$$

Os VCs 1 e 7 apresentam uma área de transferência de calor maior fornecida por:

$$A_{wi} = \tilde{\rho}_s L_i + L_y L_z \quad (i=1;7) \quad (3.11)$$

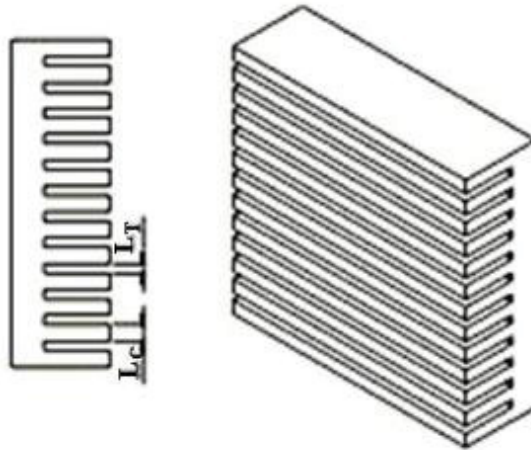
Os volumes de controle são fornecidos na sequência. Para o VCs 1 e 7, considera-se o número de dutos paralelos para cada placa bipolar,  $n_c$ , obtido ao se calcular a parte inteira de  $L_y/(L_t + L_c)$ :

$$V_j = L_y L_z L_j \quad (2 \leq j \leq 6) \quad (3.12)$$

$$V_j = n_c L_c L_j L_z \quad (j=1,7) \quad (3.13)$$

A configuração dos canais gasosos é apresentada na Figura 20, onde apresentam-se as variáveis  $L_c$  e  $L_T$  das placas bipolares.

Figura 20 – Configuração dos Canais gasosos



Fonte: Sommer, 2012.

### 3.7.2 Variáveis adimensionais

Com base na geometria e nos parâmetros operacionais do sistema, as variáveis adimensionais serão definidas e apresentadas. A temperatura e pressão serão adimensionalizadas em relação à temperatura e pressão ambientes:

$$P_i = p_i / p_\infty \quad (3.14)$$

$$\theta_i = T_i / T_\infty \quad (3.15)$$

As variáveis adimensionais de fluxo mássico ( $\Psi$ ), coeficiente global de transferência de calor da parede ( $N$ ), coeficiente de transferência de calor por convecção ( $\tilde{h}$ ) e a condutividade térmica ( $\tilde{k}$ ) são calculadas por:

$$\psi = \frac{\dot{m}_i}{\dot{m}_{ref}} \quad (3.16)$$

$$N_i = \frac{U_{wi} V_T^{2/3}}{\dot{m}_{ref} c_{p,f}} \quad (3.17)$$

$$\tilde{h} = \frac{k V_T^{2/3}}{\dot{m}_{ref} c_{p,f}} \quad (3.18)$$

$$\tilde{k} = \frac{kV_T^{2/3}}{\dot{m}_{ref}c_{p,f}} \quad (3.19)$$

Ressaltando que o índice  $i$  indica a substância ou a localização na célula. Em que  $\dot{m}_{ref} = p_\infty V_T / (R_f T_\infty t_{ref})$  é o fluxo mássico de referência,  $R_f$  é a constante de gás ideal do combustível e  $t_{ref}$  é um tempo de referência específico.

### 3.7.3 Balanço de massa

A vazão mássica de hidrogênio requerida para a corrente  $I$  pela carga externa é fornecido por:

$$\dot{m}_{H_2} = \dot{n}_{H_2} M_{H_2} = \frac{I}{nF} M_{H_2} \quad (3.20)$$

onde,  $\dot{n}$  é a vazão molar em kmol/s,  $M$  é a massa molar em kg/kmol,  $n$  é o elétron equivalente por mol de reagente e  $F$  é a constante de Faraday. De modo semelhante a vazão de alimentação necessária de oxigênio é dada por:  $\dot{m}_{O_2} = \frac{1}{2} \dot{n}_{H_2} M_{O_2}$ . Para simplificar a análise será considerado que:  $\dot{n}_{O_2} = 2\dot{n}_{O_2} \dot{m}_{O_2} / M_{O_2}$ , então  $\dot{n}_{O_2} = \dot{n}_{H_2}$ .

### 3.7.4 Balanço de energia

#### 3.7.4.1 Canais de combustível e oxidante (VC 1 e VC 7)

O combustível e o oxidante entram no sistema por meio dos canais em VC 1 e VC 7, respectivamente. O balanço de massa e energia para o VC 1 é fornecido por:

$$\frac{d\theta_1}{d\tau} = [\tilde{Q}_{w1} + \tilde{Q}_{1,ohm} + \tilde{Q}_{12} + \psi_f(\theta_f - \theta_1)] \frac{V_f \theta_{1,0}}{P_f n_c \xi_c \xi_1 \xi_2} \quad (3.21)$$

Sabendo que  $\theta$  é a temperatura adimensional e a taxa de transferência de calor adimensional ( $\tilde{Q}_i$ ) são, respectivamente:

$$\tilde{Q}_i = \frac{\dot{Q}_i}{\dot{m}_{\text{ref}} c_{p,f} T_{\infty}} \quad (3.22)$$

$$\tilde{Q}_{wi} = N_i \tilde{A}_{wi} (1 - \theta_i) \quad (3.23)$$

$$\tilde{Q}_{i, \text{ohm}} = \frac{I^2 \beta_i}{\dot{m}_{\text{ref}} c_{p,f} T_{\infty}} \quad (3.24)$$

em que  $\beta$  é a resistência elétrica e  $\theta_{i,0}$  a condição inicial. Para o VC1 se tem:

$$\tilde{Q}_1 = \frac{\dot{Q}_1}{\dot{m}_{\text{ref}} c_{p,f} T_{\infty}} \quad (3.25)$$

$$\tilde{Q}_{w1} = N_1 \tilde{A}_{w1} (1 - \theta_1) \quad (3.26)$$

$$\tilde{Q}_{1, \text{ohm}} = \frac{I^2 \beta_1}{\dot{m}_{\text{ref}} c_{p,f} T_{\infty}} \quad (3.27)$$

$$\tilde{Q}_{1,2} = \tilde{h}_1 \tilde{h}_1 (1 - \phi_2) (\theta_2 - \theta_1) \quad (3.28)$$

$$\tilde{Q}_1 = \tilde{Q}_{w1} + \tilde{Q}_{1, \text{ohm}} + \tilde{Q}_{1,2} \quad (3.29)$$

Onde  $\phi$  representa a porosidade. A continuação das equações gerais é fornecida:

$$\tilde{A}_s = L_y L_z / V_T^{2/3} \quad (3.30)$$

$$\Psi_f = \zeta_1 \Psi_{H_2} \quad (3.31)$$

A razão estequiométrica é  $\zeta$  e será considerada maior do que 1 em ambos os volumes de controle.

A perda de carga nos canais é calculada utilizando um modelo de gás ideal, assumindo-se que os canais são retos e suficientemente estreitos, de acordo com:

$$\Delta P_i = n_c f_i \left( \frac{\xi_z}{\xi_i} + \frac{\xi_z}{\xi_c} \right) \frac{P_j R_f}{\theta_i R_i} \tilde{u}_i^2 \quad (3.32)$$

onde  $i = 1;7$  e  $j = f,ox$ , respectivamente. A velocidade média nos canais é:

$$\tilde{u}_i = \frac{(\tilde{u}_{i,in} + \tilde{u}_{i,out})}{2} \quad (3.33)$$

Definida como:

$$\tilde{u} = \frac{u}{(R_f T_\infty)^{1/2}} \quad (3.34)$$

onde  $f$  é o fator de fricção. De acordo com a conservação de massa, a velocidade média adimensional nos canais gasosos para o VC1 é:

$$\tilde{u}_1 = \frac{C \theta_1}{\tilde{A}_{c1} P_f} \left[ \psi_f - \frac{\psi_{H_2}}{2} \right] \quad (3.35)$$

Ressaltando que  $C$  e  $\tilde{A}_{c1}$  são fornecidos, respectivamente, por:

$$C = \frac{(R_f T_\infty)^{1/2} \dot{m}_{ref}}{p_\infty V_T^{2/3}} \quad (3.36)$$

$$\tilde{A}_{ci} = \frac{n_c L_c L_i}{V_T^{2/3}} \quad (3.37)$$

A grandeza  $\tilde{A}_{ci}$  é a área da seção transversal do duto de combustível e oxidante. O número de Reynolds é calculado para determinar o tipo de regime, conforme:



$$Re = \frac{\rho_i u_i D_{h,i}}{\mu_i} \quad (3.38)$$

As relações apropriadas para cada regime foram obtidas da literatura. Quando o regime é laminar ( $Re_{Dh} < 2300$ ), utiliza-se as relações de Shan e London (1978), se for turbulento as relações de Bejan (1995).

Se o regime for laminar:

$$f_i Re_{D_{h,i}} = 24(1 - 1,3553\delta_i + 1,94687\delta_i^2 - 1,7012\delta_i^3 + 0,9564\delta_i^4 - 0,25371\delta_i^5) \quad (3.39)$$

$$\frac{h_i D_{h,i}}{k_i} = 7,541(1 - 2,610\delta_i + 4,970\delta_i^2 - 5,119\delta_i^3 + 2,702\delta_i^4 - 0,548\delta_i^5) \quad (3.40)$$

Se o regime for turbulento:

$$f_i = 0,079 Re_{D_{h,i}}^{-1/4} \quad (2300 < Re_{D_{h,i}} < 2 \times 10^4) \quad (3.41)$$

$$\frac{h_i D_{h,i}}{k_i} = \frac{(f_i/2)(Re_{D_{h,i}} - 10^3) Pr_i}{1 + 12,7(f_i/2)^{1/2}(Pr^{2/3} - 1)} \quad (2300 < Re_{D_{h,i}} < 5 \times 10^6) \quad (3.42)$$

Os parâmetros  $\delta_i$  e  $D_{h,i}$ , são calculados, respectivamente, por:

$$\delta_i = \frac{L_c}{L_i} \quad (3.43)$$

$$D_{h,i} = \frac{2L_c L_i}{(L_t + L_c)} \quad (3.44)$$

A reação global da CaC e o balanço de massa para o VC7 são dados pelas equações do balanço de massa e energia:

$$\dot{n}_{H_2O} = \dot{n}_{H_2O, saída} = \dot{n}_{H_2O, entrada} = \dot{n}_{O_2} \quad (3.45)$$

$$\frac{d\theta_7}{dt} = \left[ \tilde{Q}_7 + \tilde{H}_{H_2O}(\theta_6) - \tilde{H}_{H_2O}(\theta_7) + \psi_{ox} \frac{c_{p,ox}}{c_{p,f}} (\theta_{ox} - \theta_7) \right] \frac{R_{ox}}{R_f} \frac{Y_{ox} \theta_{7,0}}{P_{ox} n_c \xi_c \xi_7 \xi_z} \quad (3.46)$$

$$\tilde{Q}_7 = -\tilde{Q}_{67} + \tilde{Q}_{w7} + \tilde{Q}_{7ohm} \quad (3.47)$$

$$\tilde{Q}_{67} = \tilde{h}_7 \tilde{A}_s (1 - \phi_6) (\theta_7 - \theta_6) \quad (3.48)$$

$$\tilde{H}_i = \dot{n}_i H_i / (\dot{m}_{ref} c_{p,f} T_\infty) \quad (3.49)$$

onde  $\tilde{H}_i$  é a entalpia de formação adimensional e o subscrito  $i$  se refere a substância ou ao volume de controle. O cálculo da velocidade média nos canais para o VC7 é adaptado para o oxidante de acordo com:

$$\tilde{u}_7 = \frac{P_{ox} C \theta_7}{R_f \tilde{A}_{c7} P_{ox}} \left[ \psi_{ox} - \frac{\psi_{O_2}}{2} \right] \quad (3.50)$$

#### 3.7.4.2 Camadas de difusão anódica e catódica (VC2 e VC6)

Os Eletrodos são divididos em duas partes: a camada difusiva e a camada reativa. O propósito da camada de difusão é de fornecer os gases de maneira uniforme para a camada reativa e remover os subprodutos da reação. A camada difusiva é hidrofóbica para evitar que a solução do eletrólito vá para a corrente de gases. Considera-se que há apenas o gás hidrogênio na camada difusiva do anodo (VC2), oxigênio e a água (resultante da RRO) na camada de difusão (VC6).

Na camada de difusão e catalítica, considera-se dominante o mecanismo de transferência de massa. O atrito das substâncias com as paredes dos poros também é considerado, então, utiliza-se a equação de Knudsen para representar o fluxo mássico de combustível e oxidante, conforme:

$$j_i = -[D (\rho_{out} - \rho_{in}) / L_i], \quad i=2,6 \quad (3.51)$$

$$D = B \left[ r \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \phi^q \right] \quad (3.52)$$

onde  $D$  é o coeficiente de difusão de Knudsen,  $r$  é o raio do poro,  $\rho$  é a densidade,  $\bar{R}$  é a constante universal dos gases,  $M$  é a massa molar,  $q$  é a tortuosidade,  $\phi$  a porosidade (NEWMAN, 1991; WESSELINGH et al., 1995; VARGAS e BEJAN, 2004) e  $B$  é um coeficiente adimensional cujo valor é 0,156 (TARASEVICH et al., 1983).

A pressão de saída da camada difusiva é igual a pressão de entrada da camada catalítica, associada com o modelo de gás ideal:

$$P_{i,out} = P_{i,in} - \frac{j_i R_i T_\infty L_i \theta_i}{D_i \rho_\infty}, \quad i=2;6 \quad (3.53)$$

Considerando que:  $P_{2,in} = P_f$  e  $P_{6,in} = P_{ox}$ , então as pressões médias nos VC 2 e VC 6 podem ser obtidas por:

$$P_i = \frac{1}{2} (P_{i,in} + P_{i,out}), \quad i=2;6 \quad (3.54)$$

Os fluxos mássicos são representados por:

$$j_2 = \frac{\dot{m}_{H_2}}{A_{3,wet}} \quad (3.55)$$

$$j_6 = \frac{\dot{m}_{O_2}}{A_{5,wet}} \quad (3.56)$$

onde  $A_{3,wet}$  e  $A_{5,wet}$  são as áreas molhadas das camadas catalíticas porosas, estimadas pela consideração denominada de “elementos metálicos sinterizados de porosidade dupla” (VARGAS e BEJAN, 2004). Em que o diâmetro médio dos poros é considerado como sendo da mesma ordem da raiz quadrada da permeabilidade dos poros do meio que são considerados, aproximadamente, como tubos paralelos de acordo com:

$$A_{j,wet} = [4\phi_j L_j K_j^{-1/2}] A_s \quad (3.57)$$

O hidrogênio se difunde através do VC1 e VC3, já o oxigênio por VC5, VC6 e VC7. Portanto o balanço de massa e energia para o VC2 é fornecido por:

$$\frac{d\theta_2}{dt} = \left[ (\theta_1 - \theta_2) + \frac{\tilde{Q}_2}{\psi_f} \right] \frac{Y_{s,a} \psi_{H_2}}{\tilde{\rho}_{s,a} (1 - \phi_2) \xi_2 \xi_y \xi_z} \quad (3.58)$$

Os termos da equação (3.58) são obtidos por:

$$\tilde{Q}_2 = -\tilde{Q}_{12} + \tilde{Q}_{w2} + \tilde{Q}_{23} + \tilde{Q}_{2ohm} \quad (3.59)$$

$$\tilde{Q}_{23} = \frac{\tilde{k}_{s,a} (1 - \phi_2) \tilde{A}_s (\theta_2 - \theta_3)}{\frac{(\xi_2 + \xi_3)}{2}} \quad (3.60)$$

$$\tilde{\rho}_i = \frac{\rho_i R_f T_\infty}{p_\infty} \quad (3.61)$$

$$Y_{s,a} = \frac{c_{p,f}}{c_{v,s,a}} \quad (3.62)$$

onde os subscritos *s,a* indicam a parte sólida para o anodo, e *s,c* a parte sólida para o catodo. O balanço de energia para o VC6 é:

$$\frac{d\theta_6}{dt} = \left[ \tilde{Q}_6 + \tilde{H}_{H_2O}(\theta_5) - \tilde{H}_{H_2O}(\theta_6) + \psi_{O_2} \frac{c_{p,ox}}{c_{p,f}} (\theta_7 - \theta_6) \right] \frac{Y_{s,c}}{\tilde{\rho}_{s,c} (1 - \phi_6) \xi_6 \xi_y \xi_z} \quad (3.63)$$

Os termos da equação (3.63) são calculados por:

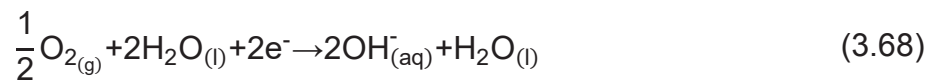
$$\tilde{Q}_6 = -\tilde{Q}_{56} + \tilde{Q}_{w6} + \tilde{Q}_{67} + \tilde{Q}_{6ohm} \quad (3.64)$$

$$\tilde{Q}_{56} = \tilde{k}_{s,c} (1 - \phi_6) \tilde{A}_s (\theta_5 - \theta_6) / [(\xi_5 + \xi_6) / 2] \quad (3.65)$$

$$Y_{s,c} = \frac{c_{p,f}}{c_{v,s,c}} \quad (3.66)$$

### 3.7.4.3 Camadas reacionais anódica e catódica (VC3 e VC5)

Assume-se que o VC3 contém o eletrodo poroso, o combustível e a solução aquosa eletrolítica com KOH que está presente nos poros do eletrodo. Os elétrons relacionados com a oxidação do hidrogênio no VC3 passam por meio de um circuito externo e participam da redução do oxigênio no VC5. O catodo (VC5) contém eletrodos porosos, o oxigênio e o eletrólito. As reações de oxidação do hidrogênio (ROH) e a de redução do oxigênio (RRO) são respectivamente:



No VC3 e no VC5, a massa de líquidos é considerada desprezível ao ser comparada com a massa de sólido do eletrodo para se realizar a análise térmica. Esses volumes de controle interagem termicamente com o volume de controle adjacente por condução e com o meio ambiente, por convecção. Calor é gerado nas reações eletroquímicas e por mecanismos irreversíveis (a resistência ôhmica, a ativação e as perdas por concentração no sobrepotencial).

Entre as inclusões no modelo estão a geração de calor devido a perdas do sobrepotencial por ativação, concentração ( $\eta_{d,a}$ ) e também da resistência ôhmica ( $\eta_{ohm}$ ), que serão apresentadas nessa seção de modelo.

Os balanços de massa e energia para o VC3, juntamente com as equações de reações do anodo e catodo para esse VC, são fornecidos:

$$\dot{n}_{\text{H}_2} = \frac{\dot{m}_f}{M_{\text{H}_2}} \quad (3.69)$$

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} = 2\dot{n}_{\text{H}_2} \quad (3.70)$$

$$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = 2\dot{n}_{\text{H}_2} M_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3.71)$$

$$\dot{n}_{\text{OH}^-} = 2\dot{n}_{\text{H}_2} \quad (3.72)$$

$$\dot{m}_{OH^-} = 2\dot{n}_{H_2} M_{OH^-} \quad (3.73)$$

$$\frac{d\theta_3}{d\tau} = [\tilde{Q}_3 - \Delta\tilde{H}_3 + \Delta\tilde{G}_3] \frac{Y_{s,a}}{\tilde{\rho}_{s,a}(1-\phi_3)\xi_3\xi_y\xi_z} \quad (3.74)$$

$$\tilde{Q}_3 = -\tilde{Q}_{23} + \tilde{Q}_{w3} + \tilde{Q}_{34} + \tilde{Q}_{3ohm} + \tilde{Q}_{3,act} + \tilde{Q}_{3,dif} \quad (3.75)$$

$$\tilde{Q}_{34} = -\frac{(1-\phi_3)(\theta_3 - \theta_4)2\tilde{k}_{s,a}\tilde{k}_1}{(\xi_4\tilde{k}_{s,a} + \xi_3\tilde{k}_1)} \quad (3.76)$$

$$\tilde{Q}_{3,act} = \frac{\eta_a l}{\dot{m}_{ref} C_{p,f} T_\infty} \quad (3.77)$$

$$\tilde{Q}_{3,dif} = \frac{\eta_{d,a} l}{\dot{m}_{ref} C_{p,f} T_\infty} \quad (3.78)$$

Analogamente, os balanços de massa e energia para o VC5 são as equações de reações do anodo e catodo e de massa para esse VC que são fornecidos:

$$\dot{n}_{H_2O,in} = 2\dot{n}_{H_2O,out} = \dot{n}_{O_2} \quad (3.79)$$

$$\dot{n}_{OH^-,out} = 2\dot{n}_{O_2} \quad (3.80)$$

$$\frac{d\theta_5}{d\tau} = [\tilde{Q}_5 - \Delta\tilde{H}_5 + \Delta\tilde{G}_5] \frac{Y_{s,c}}{\tilde{\rho}_{s,c}(1-\phi_5)\xi_5\xi_y\xi_z} \quad (3.81)$$

$$\tilde{Q}_5 = -\tilde{Q}_{45} + \tilde{Q}_{w5} + \tilde{Q}_{56} + \tilde{Q}_{5ohm} + \tilde{Q}_{5,act} + \tilde{Q}_{5,dif} \quad (3.82)$$

$$\tilde{Q}_{45} = -\frac{(1-\phi_5)(\theta_4 - \theta_5)\tilde{A}_s 2\tilde{k}_{s,c}\tilde{k}_{memb}}{(\xi_4\tilde{k}_{s,c} + \xi_5\tilde{k}_{memb})} \quad (3.83)$$

$$\tilde{Q}_{5,act} = \frac{\eta_c l}{\dot{m}_{ref} C_{p,f} T_\infty} \quad (3.84)$$

$$\tilde{Q}_{5,dif} = \frac{\eta_{d,c} l}{\dot{m}_{ref} C_{p,f} T_\infty} \quad (3.85)$$

As reações com entalpia e a variação da energia livre de Gibbs adimensionais são fornecidas por:

$$\Delta\tilde{H}_3 = \frac{\dot{n}_{H_2}\Delta H_3}{(\dot{m}_{ref}C_{p,f}T_\infty)} \quad (3.86)$$

$$\Delta\tilde{G}_3 = \frac{\dot{n}_{H_2}\Delta G_3}{(\dot{m}_{ref}C_{p,f}T_\infty)} \quad (3.87)$$

$$\Delta\tilde{H}_5 = \frac{\dot{n}_{O_2}\Delta H_5}{(\dot{m}_{ref}C_{p,f}T_\infty)} \quad (3.88)$$

$$\Delta\tilde{G}_5 = \frac{\dot{n}_{O_2}\Delta G_5}{(\dot{m}_{ref}C_{p,f}T_\infty)} \quad (3.89)$$

As entalpias molares de formação,  $H_i(T_i)$ , são valores tabelados a 1 atm (MORAN et al., 2013; MASTERTON et al., 1997). Considera-se que  $\Delta H$  independe da pressão e dos seguintes componentes para as temperaturas indicadas: a  $T_2$  para  $H_{2(g)}$ ,  $T_4$  para  $OH^-_{(aq)}$  e  $T_3$  para  $H_2O_{(l)}$ . Para o VC5, são usados os valores a  $T_6$  para  $O_{2(g)}$ ,  $T_4$  para o reagente  $H_2O_{(l)}$ ,  $T_5$  para  $OH^-_{(aq)}$  e  $T_5$  para o produto  $H_2O_{(l)}$ , também à pressão de 1 atm.

A variação de entalpia de formação devido a reação anódica e a variação da energia livre de Gibbs (igual ao máximo trabalho elétrico reversível) são fornecidas para o VC3:

$$\Delta H_3 = \sum_{\text{produtos}} [v_i H_i(T_i)] - \sum_{\text{reagentes}} [v_i H_i(T_i)] \quad (3.90)$$

$$W_{e3} = -\Delta G_3 \quad (3.91)$$

onde  $v_i$  é o coeficiente estequiométrico das reações,  $H_i(T_i)$  são as entalpias molares de formação, em kJ/kmol, na temperatura  $T_i$  de reagentes e produtos para o componente  $i$ . A Variação da energia de Gibbs da reação como função da temperatura, pressão e concentração é fornecida na sequência, também a energia de Gibbs padrão ( $\Delta G^\circ$ ):

$$\Delta G = \Delta G^\circ + \bar{R}T \ln Q \quad (3.92)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3.93)$$

Onde  $\Delta H^\circ$  é a entalpia padrão,  $\Delta S^\circ$  é a variação de entropia padrão (1 atm, 25 °C, espécies em solução a 1 M) e Q é o quociente da reação, para  $Q_3$ :

$$Q_3 = \left\{ [\text{OH}_{(\text{aq})}^-]^2 p_{\text{H}_2} \right\}^{-1} \quad (3.94)$$

onde  $[\text{OH}_{(\text{aq})}^-]$  é a concentração molar da solução alcalina e a pressão parcial de hidrogênio na saída no VC2 é fornecida por:  $p_{\text{H}_2} = p_{2,\text{out}}$ . O quociente de reação tem a mesma forma que a constante de equilíbrio, porém, utiliza os valores instantâneos de concentração e pressão ao invés de utilizar os valores no equilíbrio. Na equação, não aparecem os líquidos puros, sólidos e nem solventes (VARGAS e BEJAN, 2004).

A dissolução do hidróxido de potássio em solução aquosa é fornecida por:



A concentração molar de KOH é obtida a partir da porcentagem mássica desse componente na solução, representado por:

$$[\text{KOH}] = \frac{(y/100) \cdot \rho_{\text{sol}}}{M_{\text{KOH}}} \quad (3.96)$$

Onde  $\rho_{\text{sol}}$  é a densidade da solução, valor tabelado como função dos valores de y. A massa molar de KOH é  $M_{\text{KOH}}$  (PERRY et al., 1984; VARGAS e BEJAN, 2004).

Para o catodo (VC5),  $\Delta H$  e  $\Delta G$  são obtidas de forma similar à análise do VC3, e o quociente da reação é:

$$Q_5 = \frac{[\text{OH}^-]^2}{p_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (3.97)$$



### 3.7.4.4 Eletrólito e membrana (VC4)

Na pilha AMFC/SAMFC, o eletrólito contém uma solução aquosa de KOH suportado por um meio sólido inerte e uma membrana celulósica é utilizada, diferenciando-o das CaCs usuais. Os trabalhos utilizados por Vargas e Bejan (2004), Sommer (2012, 2015) foram adaptados para a membrana sólida.

No VC4 a massa de líquido não foi desprezada na presença da membrana celulósica para se realizar a análise térmica, então, os balanços de massa são fornecidos:

$$2\dot{n}_{H_2} = \dot{n}_{OH^-,out} = \dot{n}_{OH^-,in} = 2\dot{n}_{O_2} \quad (3.98)$$

$$2\dot{n}_{H_2} = \dot{n}_{H_2O,in} = \dot{n}_{H_2O,out} = 2\dot{n}_{O_2} \quad (3.99)$$

O balanço de energia é oriundo de:

$$\frac{d\theta_4}{dt} = [\tilde{Q}_4 + \tilde{H}_{OH^-}(\theta_5) - \tilde{H}_{OH^-}(\theta_4) + \tilde{H}_{H_2O}(\theta_3) - \tilde{H}_{H_2O}(\theta_4)] \frac{Y_{memb}}{\tilde{\rho}_{memb} (1-\phi_4) \xi_{s4} \xi_y \xi_z} \quad (3.100)$$

As variáveis do balanço energético são fornecidas por:

$$\tilde{Q}_4 = -\tilde{Q}_{34} + \tilde{Q}_{45} + \tilde{Q}_{4ohm} \quad (3.101)$$

$$\rho_{memb} = \rho_{sol} \phi_4 + \rho_{pap} (1-\phi_4) \quad (3.102)$$

$$C_{p, memb} = C_{p,sol} \phi_4 + C_{p,pap} (1-\phi_4) \quad (3.103)$$

$$k_{memb} = k_{sol} \phi_4 + k_{pap} (1-\phi_4) \quad (3.104)$$

$$\tilde{A}_s = LyLz/V_T^{2/3} \quad (3.105)$$

$$V_f = \frac{C_{p,f}}{C_{v,f}} \quad (3.106)$$

### 3.7.4.5 Modelo eletroquímico

Com base na condutividade elétrica e na geometria de cada componente, as resistências elétricas e iônicas  $\beta(\Omega)$  são dadas por:

$$\beta_i = \frac{\xi_i}{\tilde{A}_s V_T^{1/3} \sigma_i (1 - \phi_i)}, \quad i=1, 2, 6 \text{ e } 7 (\phi_1 \text{ e } \phi_7=0) \quad (3.107)$$

$$\beta_i = \frac{\xi_i}{\tilde{A}_s V_T^{1/3} \sigma_i \phi_i}, \quad i=3, 4 \text{ e } 5 \quad (3.108)$$

Para  $i = 3, 4$  e  $5$ ,  $\sigma_i = \sigma_{\text{solução}}$ . A condutividade das camadas difusivas,  $\sigma_2$  e  $\sigma_6$ , são as da fase carbono. As condutividades do VC1 e VC7,  $\sigma_1$  e  $\sigma_7$ , são fornecidas pela condutividade elétrica do material das placas bipolares.

Os potenciais e sobrepotenciais adimensionalizados são definidos e termos de um potencial de referência  $V_{\text{ref}}$ :

$$\tilde{V}_i = \frac{V_i}{V_{\text{ref}}} \quad (3.109)$$

$$\tilde{\eta}_i = \frac{\eta_i}{V_{\text{ref}}} \quad (3.110)$$

O potencial ( $V_i$ ) fornecido por uma célula a combustível, resulta da combinação do potencial irreversível do anodo ( $\tilde{V}_{i,a}$ ), do potencial irreversível do catodo ( $\tilde{V}_{i,c}$ ) e das perdas ôhmicas ( $\tilde{\eta}_{\text{ohm}}$ ) que ocorrem ao longo da CaC entre o VC1 e o VC7, de acordo com:

$$\tilde{V}_i = \tilde{V}_{i,a} + \tilde{V}_{i,c} - \tilde{\eta}_{\text{ohm}} \quad (3.111)$$

$$\tilde{\eta}_{\text{ohm}} = \frac{I}{V_{\text{ref}}} \sum_{i=1}^7 \beta_i \quad (3.112)$$

O potencial elétrico reversível no anodo e no catodo são respectivamente dados pela equação de Nernst, fornecidos por:

$$V_{e,a} = V_{e,a}^{\circ} - \frac{\bar{R}T_3}{nF} \ln Q_3 \quad (3.113)$$

$$V_{e,a} = -\frac{\Delta G_3}{nF} \quad (i=3, 5 \text{ e } j=a, c, \text{ respectivamente}) \quad (3.114)$$

$$V_{e,a}^{\circ} = -\frac{\Delta G_3^{\circ}}{nF} \quad (3.115)$$

No anodo existem dois mecanismos para perda de potencial:

- (i) por transferência de carga;
- (ii) por difusão mássica.

As perdas de potencial no anodo ( $\eta_a$ ) e no catodo ( $\eta_c$ ) que ocorrem devido a transferência de carga, são obtidas pela equação de Butler-Volmer para uma dada corrente  $I$ , de acordo com a equação (BARD e FAULKNER, 2001; BOCKRIS e DRAZIC, 1972):

$$\frac{I}{A_{3,wet}} = i_{0,a} \left[ e^{\frac{(1-\alpha_a)\eta_a F}{RT_3}} - e^{-\frac{\alpha_a \eta_a F}{RT_3}} \right] \quad (3.116)$$

Os coeficientes de transferência de carga do catodo e do anodo, e  $i_{0j}$  a densidade de corrente de troca do catodo e do anodo são representados por  $\alpha_j$ . A perda de potencial é fornecida:

$$\eta_{d,j} = \frac{\bar{R}T_i}{nF} \ln \left( 1 - \frac{I}{A_{i,wet} i_{Lim,j}} \right) \quad \text{com } i=3, 5 \text{ e } j=a,c \quad (3.117)$$

A densidade de corrente de troca é relacionada com a atividade do eletrodo, influenciando significativamente o desempenho da pilha de combustível. Foram obtidas correlações empíricas para os eletrodos utilizados nas pilhas AMFC/SAMFC. Portanto, com base nos resultados experimentais, obteve-se a corrente de troca nessa pesquisa:

$$i_{0,a} = 0,13 (-2,14 \times 10^{-7} y^3 + 1,53 \times 10^{-5} y^2 - 0,000019y + 0,00272) \quad (3.118)$$

A densidade de corrente limite no anodo e catodo ( $i_{Lim,a}$ ), representa uma condição de contorno para a transferência de massa quando a concentração dos reagentes na camada catalisadora localizada na interface da camada difusiva é igual a zero ( $P_{2,out} = 0$  e  $P_{6,out} = 0$ ). Essa é a máxima corrente que a CaC pode fornecer, apresentada como:

$$i_{Lim,a} = \frac{P_f p_\infty D_2 n F}{M_{H_2} L_2 R_f T_\infty \theta_2} \quad (3.119)$$

O potencial elétrico resultante para o é dado por:

$$\tilde{V}_{i,a} = \tilde{V}_{e,a} - \tilde{\eta}_a - |\tilde{\eta}_{d,a}| \quad (3.120)$$

O valor absoluto de  $\tilde{\eta}_{d,a}$  é utilizado, se existir sobrepotencial catódico,  $\tilde{\eta}_{d,a} < 0$ . A mesma metodologia para os cálculos do potencial do catodo, substituindo  $V_{e,a}$ ,  $V_{e,a}^\circ$ ,  $\Delta G_3$ ,  $\Delta G_3^\circ$ ,  $T_3$ ,  $Q_3$  e  $i_{o,a}$  por  $V_{e,c}$ ,  $V_{e,c}^\circ$ ,  $\Delta G_5$ ,  $\Delta G_5^\circ$ ,  $T_5$ ,  $Q_5$  e  $i_{o,c}$  podem ser aplicadas, obtendo:

$$\tilde{V}_{i,c} = \tilde{V}_{e,c} - \tilde{\eta}_c - |\tilde{\eta}_{d,c}| \quad (3.121)$$

$$V_{e,c} = V_{e,c}^\circ - \left( \frac{\bar{R} T_5}{n F} \right) \ln Q_5 \quad (3.122)$$

$$V_{e,c}^\circ = \Delta G_5^\circ / (-n F) \quad (3.123)$$

$$\frac{i}{A_{5,wet}} = i_{o,c} \left[ e^{\frac{(1-\alpha_c)\eta_c F}{\bar{R} T_5}} - e^{-\frac{\alpha_c \eta_c F}{\bar{R} T_5}} \right] \quad (3.124)$$

$$i_{Lim,c} = \frac{2 p_{ox} D_6 n F}{M_{O_2} L_6 R_{ox} T_\infty \theta_6} \quad (3.125)$$

$$i_{o,c} = 0,55(-4,35 \cdot 10^{-9} y^4 + 3,11 \cdot 10^{-7} y^3 - 5,16 \cdot 10^{-6} y^2 + 3,08 \cdot 10^{-5} y + 1,4 \cdot 10^{-4}) \quad (3.126)$$

### 3.7.4.6 Potência total de saída da célula a combustível

Para se estimar a potência disponível na pilha, ( $\widetilde{W}_{\text{net}}$ ), subtrai-se a energia necessária para suprir a CaC, com combustível e oxidante ( $\widetilde{W}_p$ ). Portanto, a potência total (disponível para utilização) da pilha é calculada por:

$$\widetilde{W}_{\text{net},s} = \widetilde{W}_s - \widetilde{W}_p \quad (3.127)$$

A energia total de saída é  $\widetilde{W}_s = \widetilde{V}_i \dot{I}$ , e a potência de bombeamento adimensional,  $\widetilde{W}_p$ , é fornecida por:

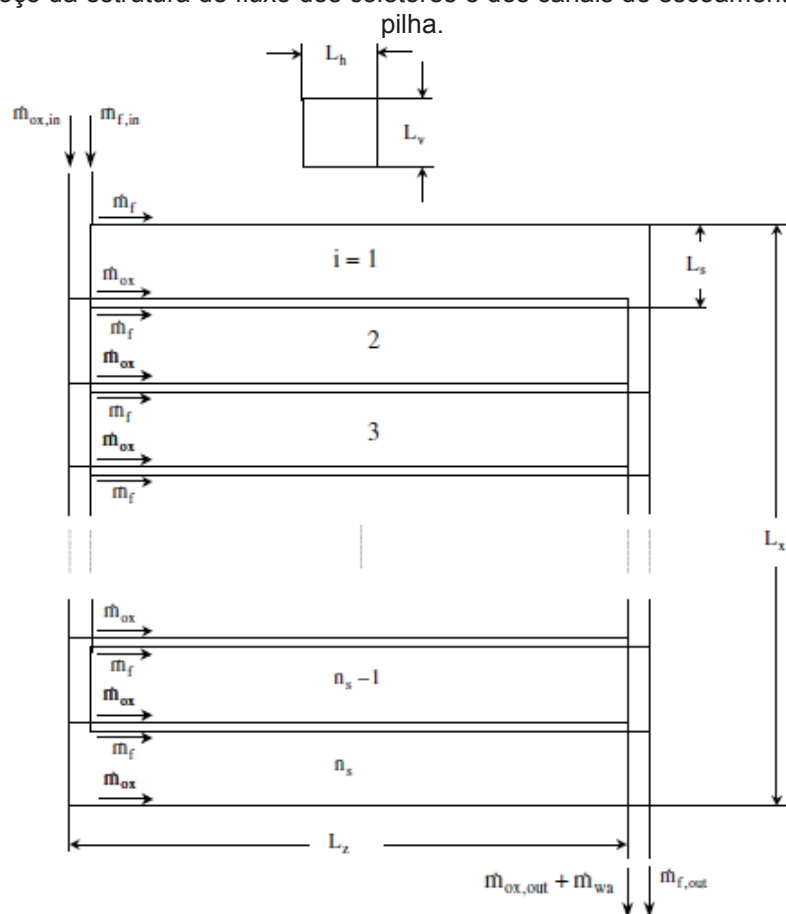
$$\widetilde{W}_p = \psi_f S_f \frac{\theta_i}{P_i} \Delta P_1 + \psi_{\text{ox}} S_{\text{ox}} \frac{\theta_7}{P_7} \Delta P_7 \quad (3.128)$$

onde o parâmetro  $S_i$  é fornecido por:

$$S_i = \frac{m_{\text{ref}} T_{\infty} R_i}{V_{\text{ref}} l_{\text{ref}}}, \quad i=f, \text{ox} \quad (3.129)$$

Calculam-se as perdas de carga nos coletores, tanto de entrada quanto de saída de acordo com a representação da Figura 21.

Figura 21 – Esboço da estrutura de fluxo dos coletores e dos canais de escoamento gasosos em uma pilha.



Fonte: Vargas et al., 2005.

Nos coletores de alimentação, os fluxos de entrada de massa de combustível e oxidante,  $\psi_{f,in} = n_s \psi_f$  e  $\psi_{ox,in} = n_s \psi_{ox}$ , abastecem individualmente todos os níveis de cada CaC com combustível ( $\psi_f$ ) e oxidante ( $\psi_{ox}$ ). Na análise, considera-se que o fluxo mássico seja igualmente distribuindo em cada uma das células unitárias para a pilha AMFC/SAMFC.

Em cada célula unitária, nos coletores de saída ocorre descarga de fluxo de massa de combustível  $(\zeta_1 - 1)\psi_f$ , oxidante  $(\zeta_1 - 1)\psi_{ox}$  e fluxo de massa da água produzida pela reação eletroquímica,  $\psi_{H_2O}$ . Portanto, as taxas dos fluxos de massa de combustível, oxidante e de água nos coletores variam de acordo com o nível de cada uma das células que apresentam, respectivas, velocidade média de fluxo. O cálculo da queda de pressão de combustível e oxidante em cada segmento dos coletores adjacentes para cada célula unitária “i” é possibilitado. A queda de pressão do fluxo de água no coletor de saída oxidante é fornecida de acordo com:

$$\Delta P_{i,k} = f_{i,k} \left( \frac{\xi_s}{\xi_v} + \frac{\xi_s}{\xi_h} \right) \frac{P_j R_f}{\theta_{i,k} R_j} \tilde{u}_{i,k}^2 \quad (3.130)$$

$$\Delta P_{wa,i} = f_i \left( \frac{\xi_s}{\xi_v} + \frac{\xi_s}{\xi_h} \right) \tilde{\rho}_{wa} \tilde{u}_{wa,i}^2 \quad (3.131)$$

onde,  $k=h_{f,in}, h_{ox,in}, h_{f,out}, h_{ox,out}$ , representa os coletores de entrada de combustível (f), oxidantes (ox) e os coletores de saída de combustível e oxidante, respectivamente. Para as equações (3.130) e (3.131), nos coletores de entrada, as temperaturas são as temperaturas conhecidas de entrada do oxidante e de combustível. Nos coletores de saída, as temperaturas são as temperaturas do combustível e do oxidante que saem de cada célula, calculada pelo modelo,  $\theta_1$  e  $\theta_7$ , respectivamente.

Ainda em relação as equações (3.130) e (3.131),  $\tilde{u}$  é a velocidade média adimensional,  $f$  é o fator de fricção calculado na sequência, respeitando-se as condições supracitadas. De acordo com a conservação de massa, a velocidade média adimensional dos gases nos coletores em cada nível de uma única célula "i" da pilha é fornecido por:

$$\tilde{u}_{i,k} = \frac{C \left[ \frac{R\theta\psi}{(\phi P)} \right]_{i,k}}{(R_f \tilde{A}_{ch})} \quad (3.132)$$

Para a água no coletor de saída do oxidante se tem:

$$\tilde{u}_{wa,i} = C\psi_{wa,i} \left[ \tilde{\rho}_{wa} \left( 1 - \phi_{i,h_{ox,out}} \right) \tilde{A}_{ch} \right] \quad (3.133)$$

Representam-se os coletores de entrada do combustível e do oxidante por  $k=h_{f,in}, h_{ox,in}, h_{f,out}, h_{ox,out}$ . Todavia os coletores de saída do combustível e do oxidante são fornecidos por:

$$\tilde{A}_{ch} = L_h L_v / V_T^{2/3} \quad (3.134)$$

onde  $\tilde{A}_{ch}$  é a área adimensional da seção transversal nos coletores de combustível e de oxidante,  $\phi_{i,k} = 1$  para todos os coletores, exceto no coletor de saída oxidante, quando  $\phi_{i,k} < 1$ .

Uma potência adicional é necessária para bombear combustível, oxidante e também a água produzida para o lado interno e externo dos coletores da Figura 21. As potências de bombeamento adimensionais necessárias para os gases no nível de célula de combustível  $i$  e para a água produzida saindo pelos coletores de saída oxidante são fornecidas por:

$$\tilde{W}_{i,k} = S_j \left[ \frac{\psi \theta \Delta P}{P} \right]_{i,k}, \quad j=f,ox \quad (3.135)$$

$$\tilde{W}_{wa,i} = \frac{S_f}{\tilde{\rho}_{wa}} [\psi \Delta P]_{wa,i} \quad (3.136)$$

A potência total da pilha AMFC/SAMFC disponível para utilização é obtida a partir de:

$$\tilde{W}_{net} = n_s (\tilde{W}_s - \tilde{W}_p) - \sum_k \sum_{i=1}^{n_s} \tilde{W}_{i,k} - \sum_{i=1}^{n_s} \tilde{W}_{wa,i} \quad (3.137)$$

onde,  $k = h_{f,in}, h_{ox,in}, h_{f,out}, h_{ox,out}$ . A função objetivo definida pela equação (3.137) depende da estrutura interna, da espessura de cada célula individual e da forma externa da Pilha AMFC/SAMFC. O modelo matemático permite o cálculo da potência útil total da pilha AMFC,  $\tilde{W}_{net}$ . É possível de alcançar esse valor por meio dos valores físicos e uma série de parâmetros geométricos, tanto internos ( $1 = 2\xi_b/\xi_s + \sum_{i=1}^7 \xi_i/\xi_s$  e  $\xi_s$ ), quanto externos ( $\xi_y/\xi_x$  e  $\xi_z/\xi_x$ ), que são escolhidas para o sistema global. A eficiência máxima teórica da pilha é fornecida por:

$$\eta_i = \frac{\Delta \tilde{G}_3 + \Delta \tilde{G}_5}{\Delta \tilde{H}_3 + \Delta \tilde{H}_5} \quad (3.138)$$

A eficiência real da pilha de combustível com base na primeira lei da termodinâmica é:



$$\eta_{II} = E \frac{\widetilde{W}_s}{\Delta\widetilde{H}_3 + \Delta\widetilde{H}_5} \quad (3.139)$$

Sendo E é fornecido por:

$$E = \frac{V_{ref} I_{ref}}{\dot{m}_{ref} c_{p,f} T_{\infty}} \quad (3.140)$$

A eficiência com base na segunda lei da termodinâmica é definida como a razão entre a potência elétrica real e a energia elétrica reversível:

$$\eta_{III} = E \frac{\widetilde{W}_s}{\Delta\widetilde{G}_3 + \Delta\widetilde{G}_5} \quad (3.141)$$

A eficiência líquida da pilha é:

$$\eta_{net} = E \frac{\widetilde{W}_{net}}{n_s (\Delta\widetilde{H}_3 + \Delta\widetilde{H}_5)} \quad (3.142)$$

### 3.7.5 Método Numérico

As equações (3.21), (3.46), (3.53), (3.54), (3.58), (3.63), (3.74), (3.81) e (3.100), fornecem um sistema composto por sete equações diferenciais ordinárias e duas algébricas, associadas as condições iniciais. Os termos desconhecidos são  $\theta_i$  e  $P_i$ , que são as temperaturas desconhecidas nos sete volumes de controle e as pressões gasosas nas saídas do VC2 e VC6. Após a obtenção dos valores das temperatura e pressões, pôde-se calcular o potencial elétrico e a potência líquida da pilha AMFC/SAMFC em qualquer nível de corrente.

Dois métodos numéricos foram utilizados. O primeiro calcula o comportamento transiente do sistema que foi iniciado por um ajuste das condições iniciais. A solução desse método variou com o passar do tempo, foi checada com precisão até que o estado estacionário fosse atingido em qualquer nível de corrente.

As equações foram integradas no tempo, explicitamente, utilizando um passo de adaptativo de quarta ou quinta ordem do método de Runge-Kutta (KINCAID e CHENEY, 1991). O passo de tempo foi automaticamente ajustado de acordo com o erro de truncamento local, mantido abaixo da tolerância de  $10^{-6}$ . O segundo método foi a solução para o estado estacionário. As taxas de temperaturas adimensionais em relação ao tempo foram igualadas a zero nas equações diferenciais, sendo obtida uma combinação das equações citadas. Essas são reduzidas a sete equações algébricas não-lineares em um volume de controle com temperaturas desconhecidas. Resolveu-se esse sistema utilizando o método Quase-Newton, a convergência foi encontrada quando a norma Euclidiana residual do sistema foi inferior a  $10^{-6}$ .

### 3.7.6 Otimização termodinâmica da pilha AMFC/SAMFC

Dentre os diversos métodos estabelecidos na engenharia térmica, a otimização termodinâmica do sistema de pilha de combustível é o procedimento que tem como função melhorar a performance global do sistema, sujeito a restrições específicas. Com as melhorias houve redução da irreversibilidade (da geração de entropia), essa caracterizou todos os componentes e processos do sistema. A otimização termodinâmica foi o primeiro passo útil na orientação na busca de compensações que governam as configurações geométricas do sistema. Ressalta-se que tal conhecimento é útil nas diretrizes do desenvolvimento de novos modelos complexos e realistas para uma otimização de projeto que visa minimizar os custos (BEJAN et al., 2000).

Otimizou-se o sistema para se obter máximos rendimento e potência líquida sobre uma restrição volumétrica, ressaltando que nesse projeto o procedimento buscou uma pilha com estrutura interna, comprimento (ou espessura) de uma célula unitária e adaptado para a pilha. O formato externo ( $\xi_y/\xi_x = \xi_z/\xi_x$ ), apresentado na Figura 22, é otimizado de acordo com o algoritmo:

1. Fixa-se o volume total da pilha, a porcentagem da solução aquosa de KOH, a razão estequiométrica da pilha AMFC/SAMFC e assume-se uma geometria quadrada da célula de combustível;

2. Seleciona-se o menor valor para  $\frac{\xi_y}{\xi_x} = \frac{\xi_z}{\xi_x}$  com uma variação pré-especificada para um *range* de variação;
3. Computa-se  $\xi_x$ ,  $\xi_y$  e  $\xi_z$ ;
4. Para  $A_s = \xi_y \xi_z$ , varia a espessura de uma única,  $\xi_s$  dentro de uma faixa pré-determinada;
5. Para cada  $\xi_s$  encontra-se a estrutura interna otimizada para o maior valor de  $\tilde{W}_{net}$ ;
6. O resultado do processo do item 5 é  $\xi_{s,opt}$  (largura otimizada) para a maior  $\tilde{W}_{net}$  encontrada para todos os valores de  $\xi_s$  testados no item 5º passo;
7. Computa-se os resultados numéricos para cada célula unitária da pilha:  
 $n_{s,opt} = \frac{\xi_x}{\xi_{s,opt}}$ , com incremento  $\frac{\xi_y}{\xi_x} = \frac{\xi_z}{\xi_x}$  e retorna-se ao 2º passo até que todos os valores pré-determinados sejam testados;
8. O resultado do algoritmo é a configuração otimizada da pilha AMFC/SAMFC para a maior potência líquida possível obtida com a restrição de volume,  $V_T$ , da concentração de KOH e da razão estequiométrica.

$$\left( \frac{\xi_y}{\xi_x} = \frac{\xi_z}{\xi_x}, \left\{ \begin{matrix} n_s \\ \xi_s \end{matrix} \right\}_{opt} \right) \Rightarrow \tilde{W}_{net, mm}$$

A otimização da estrutura, mencionada no passo 5, segue um algoritmo de otimização, executado de acordo o procedimento proposto por Vargas (2004). Esse modelo foi desenvolvido para uma PEMFC unitária, adaptado por Sommer (2012) para uma célula AMFC, considerando-se as diferenças de projetos e operação existentes para cada tipo de célula a combustível.

### 3.7.7 Parâmetros utilizados na simulação

Os parâmetros de entrada foram as características geométricas e as propriedades físicas das células a combustível. Com o protótipo experimental já

construído, a geometria e as propriedades físicas foram medidas diretamente no dispositivo, os demais parâmetros utilizados na simulação foram obtidos da literatura técnica (PERRY E GREEN, 1999; MORAN et al, 2013; INCROPERA e DEWITT, 2003; VARGAS e BEJAN, 2004; CALLISTER, 2006; GILLIAM et al., 2007; MARTINS et al., 2009). Os valores de referência para os parâmetros operacionais, que serão utilizados na simulação, são apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - 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

Na sequência a Tabela 3.6 contém os parâmetros mássicos.

Tabela 3.6 – 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
$\rho_p$	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
$\dot{m}_{ref}$	Vazão mássica de referência	$kg\ s^{-1}$	$5 \times 10^{-6}$

Os parâmetros eletroquímicos dependentes da concentração utilizada (40% m/m de KOH), estão na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Parâmetros eletroquímicos

Símbolo	Nome	Unidade	Valor
$\sigma_{sol}$	Condutividade elétrica da solução	$\Omega^{-1}m^{-1}$	5,3.10
$\Sigma$	Condutividade elétrica da fase de carbono	$\Omega^{-1}m^{-1}$	4,0.10 <sup>3</sup>
$i_{0,a}$	Densidade de corrente de troca do anodo	$Am^{-2}$	5,8.10 <sup>-3</sup>
$i_{0,c}$	Densidade de corrente de troca do catodo	$Am^{-2}$	1,9.10 <sup>-3</sup>
$\alpha_a$	Coefficiente de troca de carga para o Anodo	-	7,6.10 <sup>-1</sup>
$\alpha_c$	Coefficiente de troca de carga para o Catodo	-	7,5.10 <sup>-1</sup>
$R_{s,a}$	Resistividade das placas bipolares	$\Omega m$	6,6.10 <sup>-8</sup>

Os parâmetros térmicos são fornecidos na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 – Parâmetros térmicos

Símbolo	Nome	Unidade	Valor
$c_{s,a}$	Calor específico do anodo	$Jkg^{-1}K^{-1}$	1,3.10 <sup>2</sup>
$c_{s,c}$	Calor específico do catodo	$Jkg^{-1}K^{-1}$	1,3.10 <sup>2</sup>
$c_{p,f}$	Calor específico do combustível a pressão Constante	$Jkg^{-1}K^{-1}$	1,4.10 <sup>4</sup>
$c_{v,f}$	Calor específico do combustível a volume Constante	$Jkg^{-1}K^{-1}$	1,0.10 <sup>4</sup>
$c_{p,ox}$	Calor específico do oxidante a pressão Constante	$Jkg^{-1}K^{-1}$	9,2.10 <sup>2</sup>
$c_{v,ox}$	Calor específico do oxidante a volume Constante	$Jkg^{-1}K^{-1}$	6,6.10 <sup>2</sup>
$c_{p,p}$	Calor específico do papel	$Jkg^{-1}K^{-1}$	1,2.10 <sup>3</sup>
$c_{H_2O}$	Calor específico molar da água	$kJkmol^{-1}K^{-1}$	7,5.10
$c_{H_2}$	Calor específico molar do hidrogênio	$kJkmol^{-1}K^{-1}$	2,9.10
$c_{O_2}$	Calor específico molar do oxigênio	$kJkmol^{-1}K^{-1}$	2,9.10
$c_{KOH}$	Calor específico molar do KOH	$kJkmol^{-1}K^{-1}$	6,5.10
$H_1$	Coefficiente de troca térmica entre CV1 e a parte sólida de CV2	$W m^{-2}K^{-1}$	2,5.10
$U_{w,f}$	Coefficiente de Troca Térmica Global ambiente/fluido	$W m^{-2}K^{-1}$	5,0.10
$U_{w,s}$	Coefficiente de Troca Térmica Global ambiente/sólido	$W m^{-2}K^{-1}$	5,0.10
$U_{w,p}$	Coefficiente de Troca Térmica Global ambiente/papel	$W m^{-2}K^{-1}$	5,0.10
$U_{w,sol}$	Coefficiente de Troca Térmica Global ambiente/solução	$W m^{-2}K^{-1}$	5,0.10
$k_{sol}$	Condutividade térmica da solução	$W m^{-1}K^{-1}$	5,7.10 <sup>-1</sup>
$k_{s,a}$	Condutividade térmica do anodo	$W m^{-1}K^{-1}$	1,0.10 <sup>-1</sup>
$k_{s,c}$	Condutividade térmica do catodo	$W m^{-1}K^{-1}$	1,0.10 <sup>-1</sup>

Continuação da Tabela 3.8 – Parâmetros térmicos

Símbolo	Nome	Unidade	Valor
$k_f$	Condutividade térmica do combustível	$W m^{-1}K^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$
$k_{ox}$	Condutividade térmica do oxidante	$W m^{-1}K^{-1}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$
$k_p$	Condutividade térmica do papel	$W m^{-1}K^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$
$R_f$	Constante dos Gases Ideais para o Combustível	$J kg^{-1}K^{-1}$	$4,2 \cdot 10^3$
$R_{ox}$	Constante dos Gases Ideais para o Oxidante	$J kg^{-1}K^{-1}$	$2,6 \cdot 10^2$
$\tilde{H}_{H_2O}$	Entalpia padrão de formação da H <sub>2</sub> O	$kJ kmol^{-1}$	$-2,9 \cdot 10^5$
$\tilde{H}_{OH^-}$	Entalpia padrão de formação do OH <sup>-</sup>	$kJ kmol^{-1}$	$-2,3 \cdot 10^5$
$\Delta^{\circ}S_{H_2O}$	Entropia padrão da H <sub>2</sub> O	$kJ kmol^{-1}K^{-1}$	$7,0 \cdot 10$
$\Delta^{\circ}S_{H_2}$	Entropia padrão do H <sub>2</sub>	$kJ kmol^{-1}K^{-1}$	$1,3 \cdot 10^2$
$\Delta^{\circ}S_{OH^-}$	Entropia padrão do OH <sup>-</sup>	$kJ kmol^{-1}K^{-1}$	$-1,1 \cdot 10$
$\Delta^{\circ}S_{O_2}$	Entropia padrão do O <sub>2</sub>	$kJ kmol^{-1}K^{-1}$	$2,1 \cdot 10^2$

Os valores associados à membrana, os eletrodos, o combustível e o oxidante são fornecidos na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 – Parâmetros dos Materiais

Símbolo	Nome	Unidade	Valor
$K_2$	Permeabilidade do CV2	$m^2$	$4,2 \cdot 10^{-14}$
$K_3$	Permeabilidade do CV3	$m^2$	$4,2 \cdot 10^{-16}$
$K_5$	Permeabilidade do CV5	$m^2$	$4,2 \cdot 10^{-16}$
$K_6$	Permeabilidade do CV6	$m^2$	$4,2 \cdot 10^{-14}$
$\phi_2$	Porosidade do CV2	-	$8,5 \cdot 10^{-2}$
$\phi_3$	Porosidade do CV3	-	$1,7 \cdot 10^{-1}$
$\phi_4$	Porosidade do CV4	-	$7,1 \cdot 10^{-1}$
$\phi_5$	Porosidade do CV5	-	$1,7 \cdot 10^{-1}$
$\phi_6$	Porosidade do CV6	-	$8,5 \cdot 10^{-3}$
$q_c$	Tortuosidade do anodo	-	2,5
$q_c$	Tortuosidade do catodo	-	2,5
$\mu_1$	Viscosidade do combustível	Pa.s	$9,0 \cdot 10^{-6}$
$\mu_7$	Viscosidade do oxidante	Pa.s	$2,4 \cdot 10^{-5}$

Os parâmetros geométricos do protótipo da pilha AMFC/SAMFC estão apresentados na Tabela 3.10.

Tabela 3.10- Parâmetros geométricos

$V_T$	$1,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$
$\frac{\zeta_y}{\zeta_x} = \frac{\zeta_z}{\zeta_x}$	$1,2 \cdot 10^0$
$\frac{\zeta_1}{\zeta_x} = \frac{\zeta_7}{\zeta_x}$	$7,5 \cdot 10^{-2}$
$\frac{\zeta_2}{\zeta_x} = \frac{\zeta_6}{\zeta_x}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
$\frac{\zeta_3}{\zeta_x} = \frac{\zeta_5}{\zeta_x}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
$\frac{\zeta_4}{\zeta_x} = \frac{\zeta_z}{\zeta_x}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
$\frac{\zeta_8}{\zeta_x} = \frac{\zeta_9}{\zeta_x}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
$\frac{\zeta_t}{\zeta_y}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
$\frac{\zeta_c}{\zeta_y}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$

### 3.7.8 Validação experimental do modelo matemático para as pilhas AMFC e SAMFC.

Após a obtenção dos resultados experimentais para a AMFC, também para a SAMFC, foi realizada a validação experimental comparando-se os dados obtidos no laboratório com os resultados numéricos da simulação. Para as pilhas, com quatro células unitárias, foram comparadas as curvas de polarização e potência.

Primeiramente, o modelo matemático foi ajustado por meio dos dados experimentais oriundos da pilha de combustível SAMFC que utiliza hidrogênio residual, alterando-se as dimensões da pilha de acordo com o dispositivo projetado. Na sequência, foi realizada a validação dos resultados numéricos utilizando os valores obtidos no protótipo da pilha com hidrogênio comercial. Para ambos os testes foram utilizadas uma concentração mássica de 40% de solução aquosa de KOH no eletrólito. A comparação e as considerações estão apresentadas nos resultados.

Após o desenvolvimento do ajuste e validação, com os dados experimentais e com os resultados calculados, foi realizada uma análise paramétrica. A concentração foi alterada para os seguintes valores: 20%, 40% e 50%, sendo realizada uma análise das curvas de polarização e potência, com elevado índice de

confiança, devido o ajuste, validação e adaptação do modelo. Esses valores de concentração foram comparados com os utilizados experimentalmente.

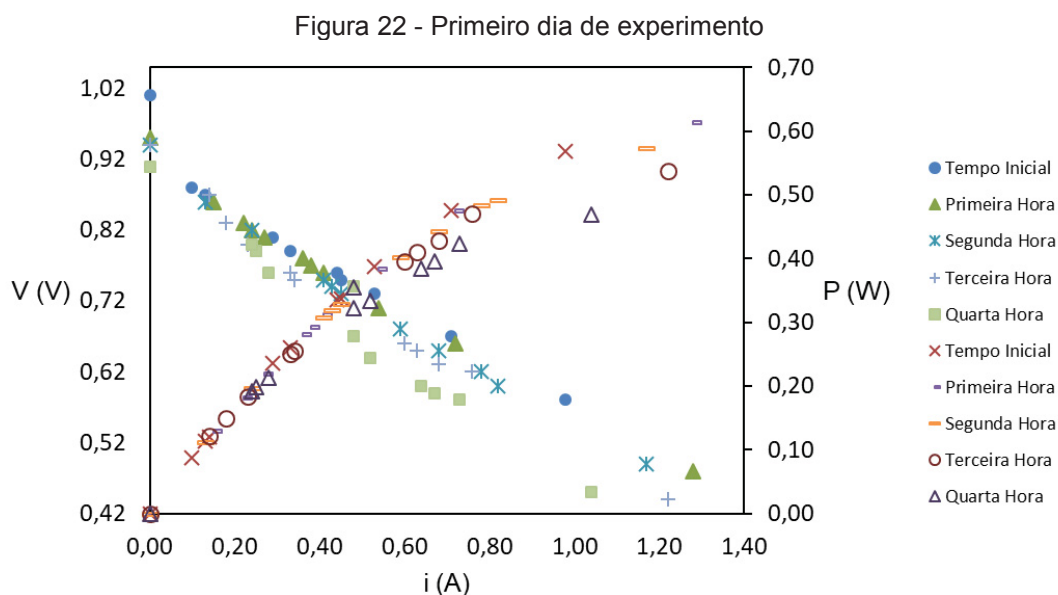


## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estão apresentados e discutidos, nessa seção, os testes de performance da AMFC e a construção do novo protótipo de célula unitária e das pilhas AMFC e SAMFC. Por meio de tabelas e gráficos, com seus respectivos dados experimentais, foram exibidos os resultados para os dispositivos existente e os desenvolvidos. Finalizando, foram fornecidos o ajuste e a validação experimental com os resultados numéricos obtidos por meio da simulação para as pilhas AMFC e SAMFC, juntamente com uma análise paramétrica.

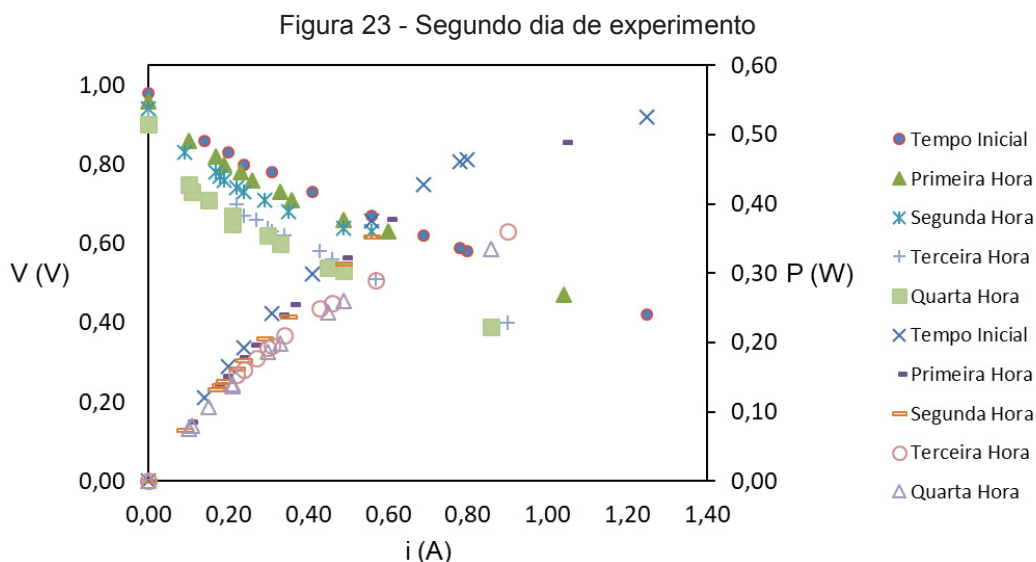
### 4.1 AVALIAÇÃO DA PERFORMANCE DA AMFC

A avaliação de performance é apresentada nas Figuras 22 a 26. Cada Figura contém as curvas de polarização e potência da análise de durabilidade da CaC. Em cada gráfico são apresentados os dados experimentais do instante inicial em que o sistema foi colocado em funcionamento, a partir da estabilização do experimento. Os demais dados foram obtidos após cada hora de funcionamento do protótipo, por durante quatro horas em cada dia, exceto o último. A Figura 22 apresenta os resultados do primeiro dia de experimento da AMFC unitária.



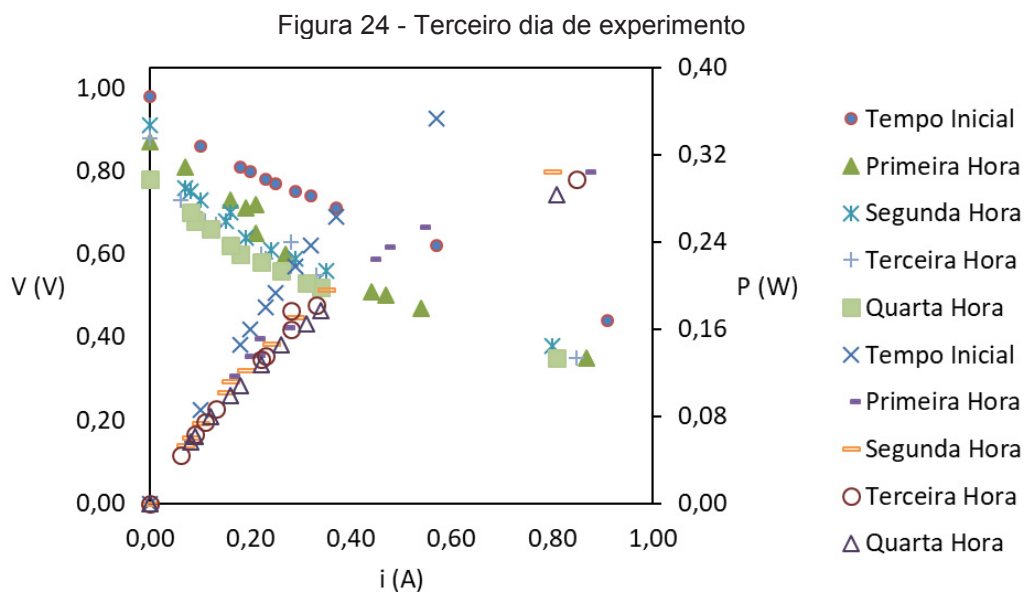
Com o experimento funcionando as curvas de polarização e potência foram reduzidas com o passar do tempo, conforme ocorre em qualquer pilha ou bateria. Nos resultados iniciais foi obtida uma potência máxima de 0,56 W. Após 4 horas de experimento a potência máxima obtida foi de 0,47 W.

Analogamente, a Figura 23 apresenta o segundo dia de experimento.



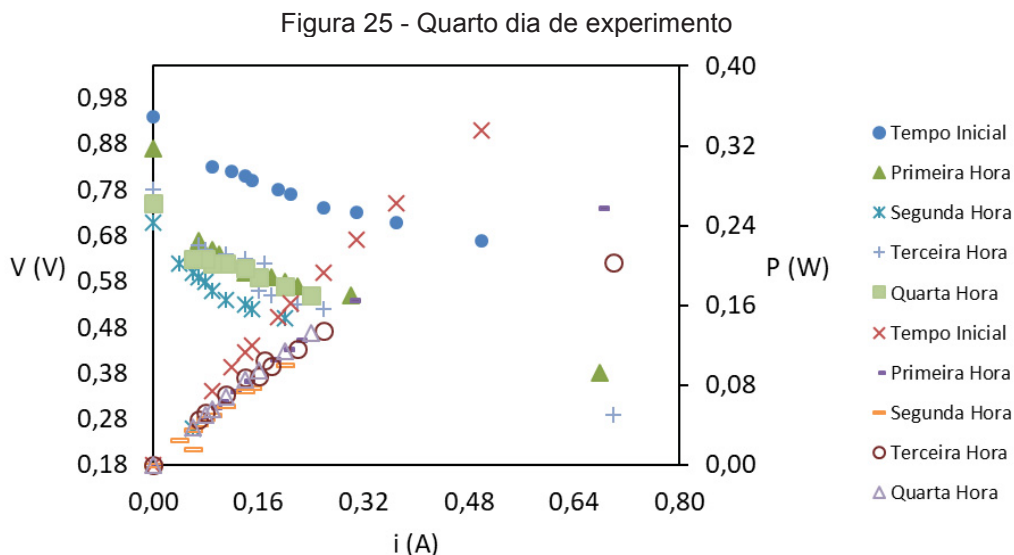
Inicialmente, obteve-se 0,53 W de potência máxima após a estabilização do sistema. Após quatro horas de experimento, a potência decaiu para 0,34 W.

O terceiro dia de experimento é representado pela Figura 24.



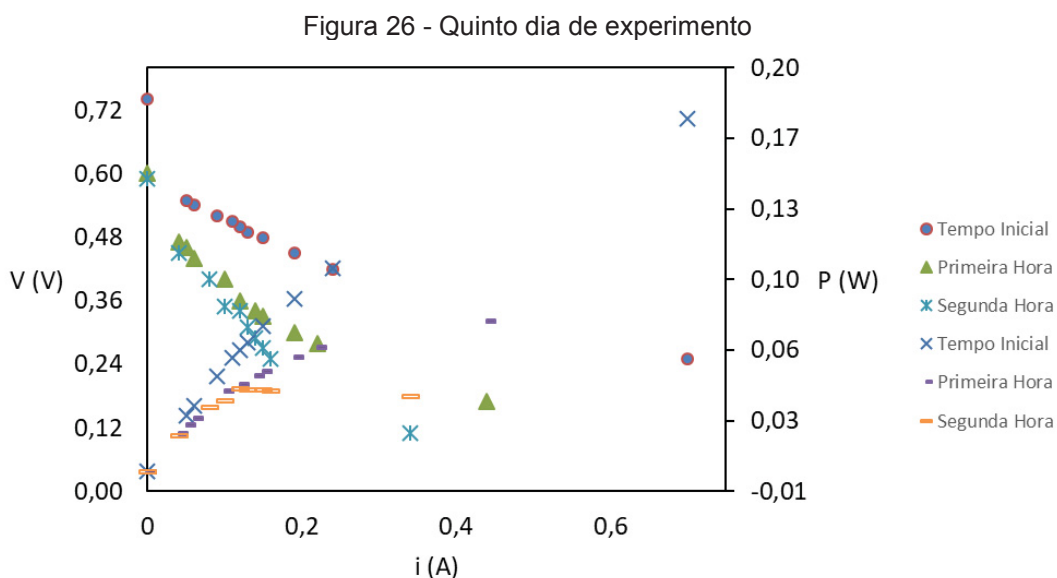
Analisando a Figura 24, percebe-se que a potência máxima no início foi 0,40 W e no final das quatro horas foi de 0,28 W. Nota-se que houve uma redução significativa em relação aos dias anteriores.

O quarto dia de experimento é retratado na Figura 25.



A potência máxima no instante inicial foi de 0,34 W, uma redução aproximadamente 40%, ao se comparar com as medidas iniciais do sistema no primeiro dia. Após 4 horas o máximo obtido foi de 0,13 W.

Similarmente, a Figura 29 contém os resultados do último dia desse experimento.

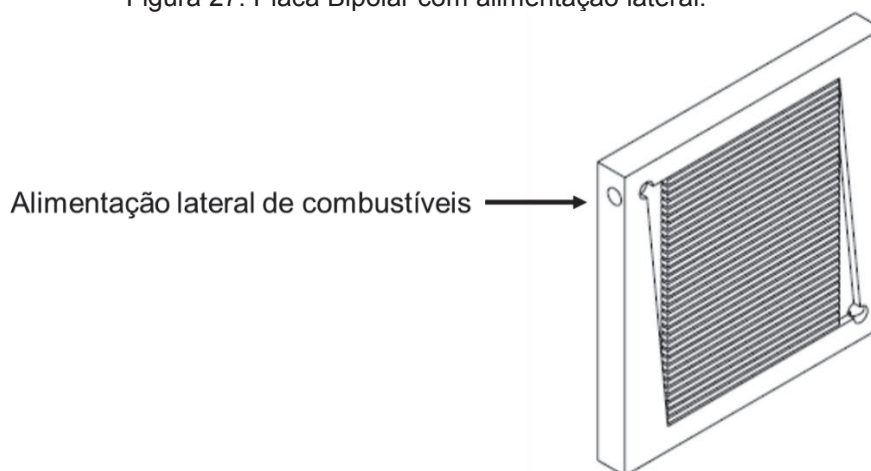


O quinto dia apresentou uma significativa redução de potência, iniciou com 0,18 W após a estabilização do sistema. Diferentemente dos outros dias, a célula funcionou por apenas duas horas e parou de fornecer energia, encerrando o experimento. Primeiramente, utilizou-se o protótipo existente para analisar a viabilidade do sistema, com a finalidade de se construir um novo modelo aperfeiçoado. A célula operou por 18 horas (não consecutivas), sem nenhuma umidificação ou alteração no sistema. Esses resultados são favoráveis ao investimento em pesquisa nessa área pouco explorada, ressaltando-se o elevado potencial operacional do dispositivo como uma forma de energia alternativa, benéfica ambientalmente. Ainda são escassos os resultados experimentais na literatura científica dessa linha de pesquisa.

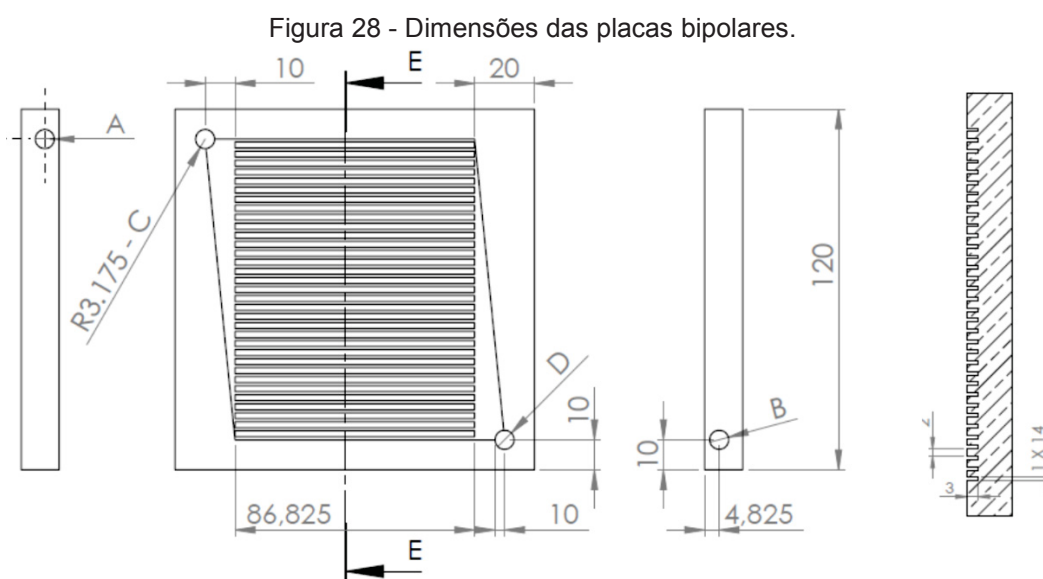
#### 4.2 DESENVOLVIMENTO DE UMA AMFC UNITÁRIA

A Figura 12 apresentou um protótipo de uma AMFC, utilizada no LaCelC, como um primeiro modelo que forneceu resultados funcionais. Contudo, o modelo foi aperfeiçoado, eliminando características obsoletas. No dispositivo, anteriormente apresentado, a alimentação ocorreu na parte posterior de cada placa bipolar. Todavia, para se desenvolver uma pilha esse modelo de alimentação seria bem dificultado, principalmente em relação à vedação para que não ocorresse encontro direto de hidrogênio com o oxigênio no escoamento entre as placas. A Figura 27, apresenta o projeto da nova placa bipolar com alimentação lateral projetada.

Figura 27: Placa Bipolar com alimentação lateral.

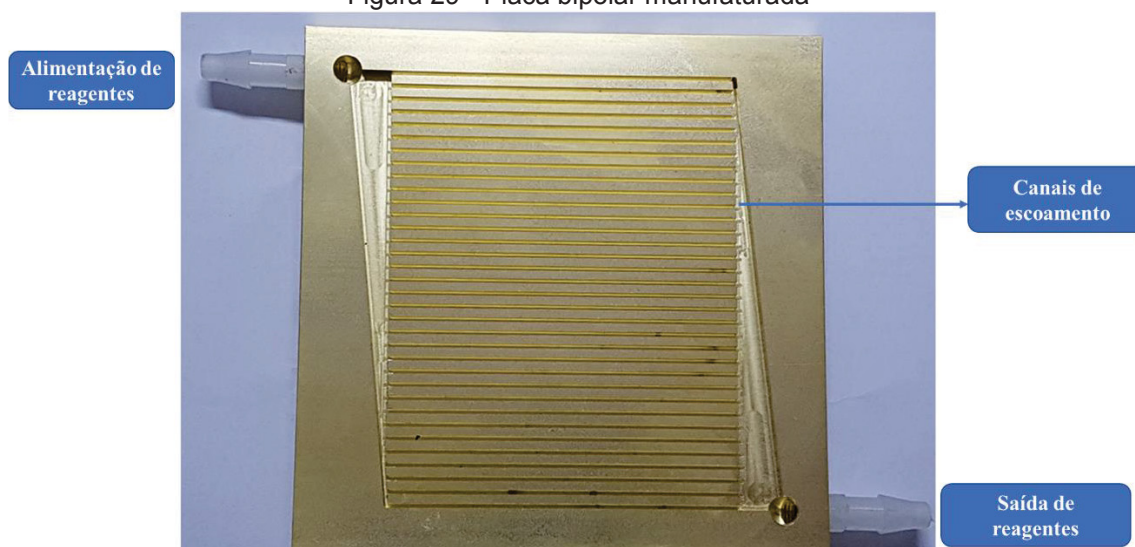


As dimensões da placa estão de acordo com os valores da Tabela 3.1, otimizados por Sommer (2012). A célula unitária possui dimensões adequadas para um máximo desempenho, obtido via modelagem matemática prévia, conforme supracitado. A geometria interna (espessura das camadas reativas dos eletrodos) e externa (razão entre as dimensões das células) foram otimizadas. Com base nesses resultados, foram adotadas placas bipolares com áreas de 144 cm<sup>2</sup>, por ser considerada próxima de um valor comercial de uma célula de engenharia. A espessura utilizada foi de 1,27 cm, por ser o menor tamanho comercial disponível de acordo com as especificações para se manufacturar a placa, diminuindo ao máximo as perdas ôhmicas. Adaptou-se os tamanhos dos orifícios para valores comerciais em que se encontrariam espigões para se fazer encaixe nas alimentações gasosas, desenvolveu-se um projeto de estrutura para cada placa bipolar manufacturada de acordo com a Figura 28, cujas dimensões estão em milímetros.



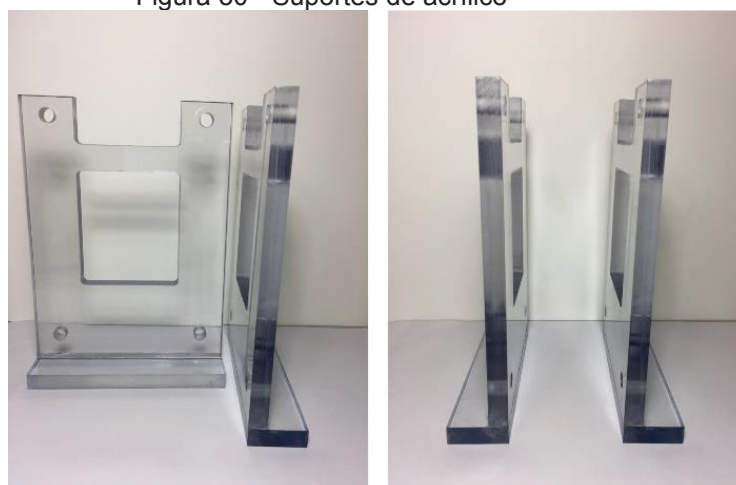
Após o design, as placas bipolares foram manufacturadas utilizando chapas de latão 360 de 1/2" de espessura. A Figura 29 apresenta a placa finalizada e pronta para utilização para montagem da célula.

Figura 29 - Placa bipolar manufacturada



Novamente ao se analisar a Figura 12, percebe-se que as placas bipolares foram prensadas e fixadas utilizando aparatos metálicos, também se destaca que a estrutura ficava suspensa em um suporte de metal. Nesse sistema havia necessidade de utilização de uma vedação de borracha, entre as placas de prensagem, para evitar curto circuito elétrico no protótipo. No novo modelo desenvolvido, adicionou-se uma base de acrílico utilizada para a sustentação da estrutura evitando a necessidade de utilização de borracha para impedir um curto circuito. A Figura 30 apresenta os suportes de acrílico construídos.

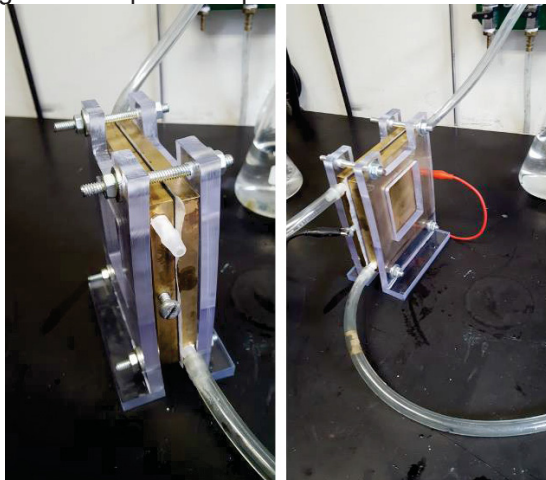
Figura 30 - Suportes de acrílico



O material acrílico apresentado é extremamente eficiente para dar suporte mecânico e isolar a estrutura. Adiciona-se fusos com porcas para pressionar o

sistema: placas bipolares, eletrodos e eletrólito. A Figura 31 apresenta uma célula unitária de membrana alcalina montada e operante.

Figura 31 - Aparato experimental da AMFC/SAMFC



Após a realização do projeto, a manufatura e a montagem, o sistema pôde ser testado experimentalmente. O dispositivo operou em temperatura e pressão ambientes, conforme citado. A Tabela 4.1 apresenta os valores médios obtidos das triplicatas das correntes e diferenças de potencial para os dados experimentais do novo aparato unitário desenvolvido, utilizando hidrogênio comercial (*Air Liquide*, 99,5%). A tabela também contém os valores de potências calculados ( $P=Vi$ ), além dos erros experimentais relativos obtidos para corrente, diferença de potencial e potência.

Tabela 4.1 - Dados da AMFC utilizando hidrogênio comercial.

$i$ (A)	$V$ (V)	$P$ (W)	$\frac{U_i}{i}$	$\frac{U_V}{V}$	$\frac{U_P}{P}$
0,000	0,916	0,000	0,000	0,001	0,001
1,940	0,215	0,417	0,000	0,000	0,000
0,460	0,735	0,338	0,000	0,002	0,003
0,410	0,754	0,309	0,000	0,002	0,004
0,330	0,782	0,258	0,000	0,003	0,009
0,310	0,790	0,245	0,000	0,001	0,005
0,250	0,812	0,203	0,000	0,004	0,015
0,230	0,822	0,189	0,000	0,001	0,006
0,220	0,825	0,182	0,000	0,000	0,000
0,210	0,828	0,174	0,000	0,001	0,007
0,180	0,840	0,151	0,000	0,000	0,000
0,153	0,852	0,131	0,088	0,002	0,119

Continuação da Tabela 4.1 - Dados da AMFC utilizando hidrogênio comercial

0,150	0,852	0,128	0,000	0,001	0,009
0,140	0,857	0,120	0,000	0,001	0,010
0,127	0,863	0,109	0,106	0,000	0,122

Linnekoski (2007) enfatiza que a diferença de potencial e a eficiência teóricas à 25°C são 1,23 V e 83%, respectivamente. Em condições práticas de operação a voltagem de uma célula a combustível se aproxima de 0,9 V em circuito aberto e de acordo com Diaz (2018), a eficiência prática para uma AFC fica entre 40-60%. Por meio da tabela, nota-se que a diferença de potencial em circuito aberto obtida foi de 0,916 V, um valor muito próximo ao obtido em situações práticas. Çengel e Boles (2015) discutem, em seu livro de termodinâmica, que CaCs não têm a eficiência limitada pelo ciclo de Carnot. Haseli (2018) ressalta que entre as diferentes expressões que são apresentadas na literatura para CaCs, o trabalho máximo para uma célula a combustível é obtido por meio da variação da energia de Gibbs. Em concordância com esse conceito, o “*Fuel Cell Handbook*” (2004), apresenta a metodologia para se calcular a eficiência, de acordo com:

$$\eta_{ideal} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{273,1}{285,8} = 0,83 \quad (4.1)$$

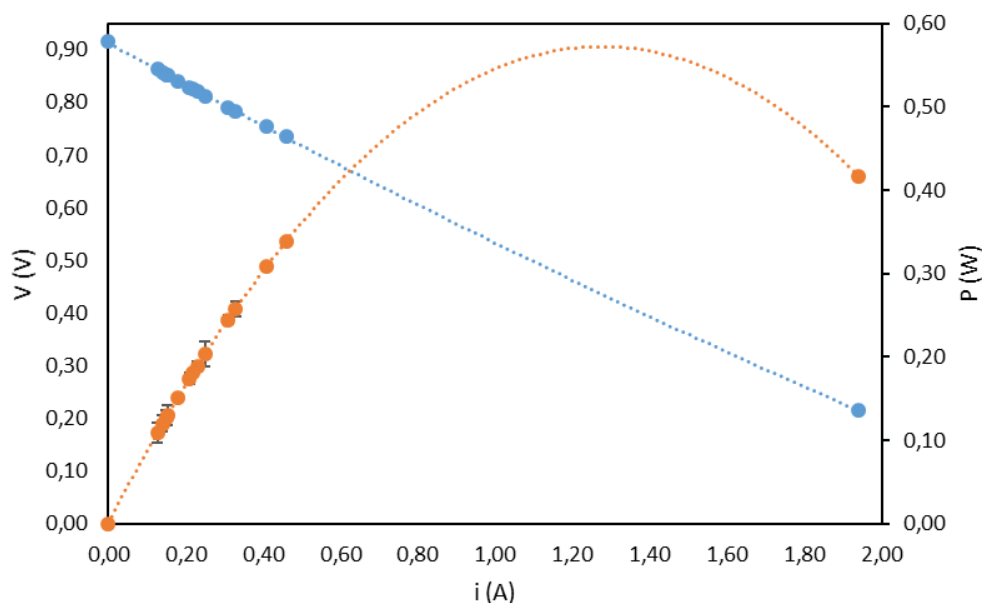
$$\eta = \frac{\text{Energia Útil}}{\Delta H} = \frac{\text{Potência Útil}}{\frac{\Delta G}{0,83}} = \frac{0,83V_{cel}}{E_{ideal}} = 0,675 \cdot V_{cel} = 0,6183 \quad (4.2)$$

Contudo, a eficiência deve ser multiplicada por um fator de acordo com o combustível utilizado, Larminie e Dicks (2003) afirmam que para o hidrogênio como combustível, esse fator denominado  $\mu_f$  é 0,95 para uma CaC unitária. Então, a eficiência da célula é 0,587, ou seja uma eficiência de 58,7%, estando dentro da faixa proposta por Diaz (2018).

Analisando a Tabela 4.1, percebe-se que os erros relativos são muito próximos de zero. Para o hidrogênio comercial, a vazão foi mantida constante e estabelecida pelos fluxômetros de combustível e oxidante. As diferenças de medição das correntes e de potencial de cada triplicata foram insignificantes para a maioria dos valores obtidos. A Figura 32 apresenta as curvas de polarização e potência para a AMFC unitária utilizando hidrogênio comercial.



Figura 32 - AMFC utilizando hidrogênio comercial



A análise da Figura 32 mostra que as curvas de polarização e potência ficaram semelhantes às apresentadas na literatura. Tanto a Tabela 4.1 quanto o gráfico da Figura 32 apresentam que a potência máxima obtida experimentalmente foi de 0,42 W, utilizando hidrogênio comercial/ar e os eletrodos de platina.

Usualmente, a literatura técnica apresenta os picos de potência e corrente relacionando-se com a área das células. Ressalta-se que não existe nenhum modelo com resultados que utilizem uma membrana sólida celulósica, dificultando a comparação. Contudo, as densidades serão comparadas para se evidenciar a magnitude do valor obtido. Na AMFC unitária, o pico de corrente foi  $53,1 \text{ mA/cm}^2$  e de potência foi de aproximadamente  $12 \text{ mW/cm}^2$ . Lin (2013b) obteve uma densidade máxima de potência de  $6,0 \text{ mW/cm}^2$  à  $50^\circ\text{C}$  utilizando  $\text{H}_2/\text{O}_2$  como combustível e oxidante, respectivamente. Utilizando os mesmos combustíveis Varcoe e Slade (2006) obtiveram 90 e  $110 \text{ mW/cm}^2$  nas temperaturas de 50 e  $60^\circ\text{C}$ . Ran (2012) utilizando uma membrana aniônica com base de imidazol, em um sistema à  $80^\circ\text{C}$  e  $\text{H}_2/\text{O}_2$  como combustível e oxidante e obteve uma densidade de corrente de  $76 \text{ mA/cm}^2$ . A corrente obtida nesse trabalho tem a mesma ordem de magnitude da obtida na AMFC com papel filtro como membrana aniônica ( $63,1 \text{ mA/cm}^2$ ), contudo com uma temperatura aproximadamente quatro vezes menor que a utilizada no sistema apresentado por Ran (2012), por exemplo. Lan (2015) obteve  $175 \text{ mA/cm}^2$  à  $65^\circ\text{C}$  com sua MEA desenvolvida a base de pirrolidona. Um valor de densidade de

corrente mais elevado que o encontrado nesse trabalho, contudo à uma temperatura três vezes maior. Há trabalhos com densidades mais elevadas e menos elevadas, como o de Xue (2017) que utilizando os mesmos combustíveis foram obtidos 12 mW/cm<sup>2</sup> e 16 mA/cm<sup>2</sup> à 60°C. Portanto, ressalta-se, que as densidades de corrente e potência obtidas, 53,1 mA/cm<sup>2</sup> e 11 mW/cm<sup>2</sup>, respectivamente, encontram-se dentro da faixa de valores fornecidas na literatura técnica. Todavia, não há nenhum resultado fornecido para um modelo análogo ao desenvolvido no LaCeIC, sendo esse inovador.

Por meio das potências calculadas, é possível se estimar a máxima potência e a respectiva corrente que seriam fornecidas nesse sistema. Analisando-se os dados de potência como função da corrente, a equação que apresentou o melhor coeficiente de determinação foi para a equação quadrática, R<sup>2</sup>=1,00. A potência estimada como função da corrente é apresentada.

$$P = -0,3511i^2 + 0,8956i + 0,0012 \quad (4.3)$$

Por meio da equação (4.3) se estima a potência máxima que poderia ser fornecida por essa célula, encontrando-se o ponto de máximo. Derivando-se a equação e igualando a zero se encontrou que para uma corrente de 1,28 A, a potência máxima calculada seria igual a 0,57 W. Utilizando uma técnica de otimização simples, pôde-se estimar a máxima densidade de potência obtida nesse sistema, que seria de 16 mW/cm<sup>2</sup>. O valor foi próximo ao máximo obtido experimentalmente, mostrando a dificuldade em se obter valores influenciados pelas perda por região ôhmicas, sendo altamente sensíveis a adição de resistência externa ao sistema para se obter as curvas de polarização e de potência.

#### 4.3 DESENVOLVIMENTO DE UM PROJETO SUSTENTÁVEL DE GERAÇÃO HIDROGÊNIO ORIUNDO DE ALUMÍNIO EM PÓ E RESIDUAL E ACOPLAMENTO DESSE REATOR A UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL PARA FORMAR UMA SAMFC UNITÁRIA;

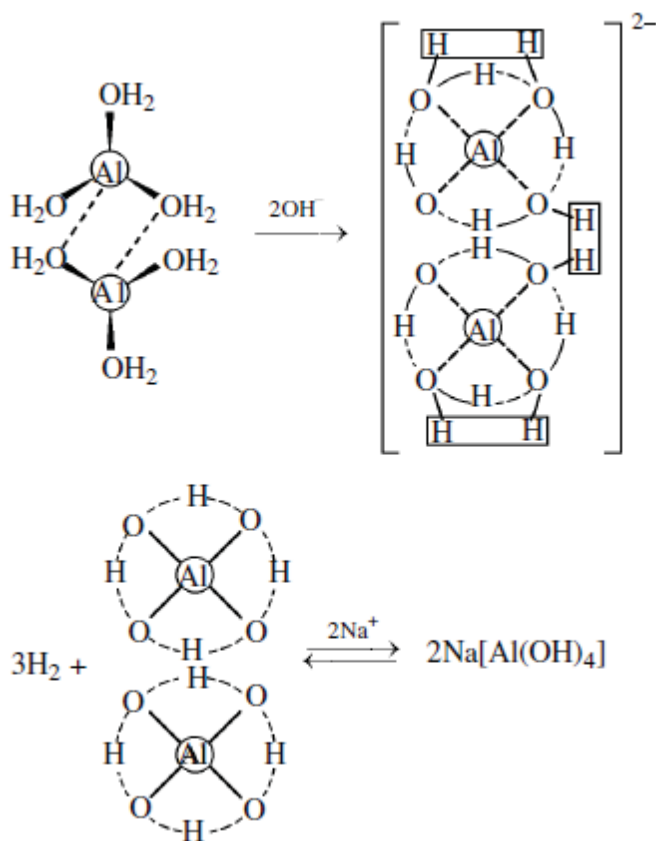
Após o teste da célula unitária, conforme os resultados apresentados na Figura 32, foram realizados experimentos análogos, porém, utilizando-se o

hidrogênio produzido de forma sustentável. Juntamente com as semi-reações da CaC ocorrem reações de produção de hidrogênio de acordo com a equação (2.15), anteriormente apresentada. Contudo essa é a reação global que ocorre em etapas, a primeira etapa é fornecida por (SHMELEV et al., 2016):



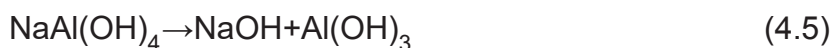
O Alumínio reage com a água e com o hidróxido de sódio liberando hidrogênio e o composto  $2\text{NaAl}(\text{OH})_4$ , formado a partir do hidróxido de sódio que reage. A Figura 33 apresenta o mecanismo de reação detalhado.

Figura 33 - Mecanismo de reação da hidrólise da água



Fonte: Aleksandrov et al, 2003.

O hidróxido de sódio consumido é regenerado de acordo com:



As reações apresentadas podem produzir hidrogênio puro para os sistemas disponíveis. Sendo considerada uma das técnicas de menor custo com capacidade de produzir hidrogênio em elevadas quantidades. Lan (2014) destaca que os fatores termodinâmicos são altamente favoráveis para produzir hidrogênio e o hidróxido de sódio impede a formação de óxido em uma reação secundária. Segundo Irankhah (2018) as soluções alcalinas são os catalisadores mais economicamente eficientes para reações com alumínio.

Huang (2013) enfatiza que a reação (2.15) é dependente da temperatura, também da concentração alcalina e da morfologia do alumínio. Rosenband e Gany (2010) realizaram uma avaliação paramétrica da reação Al/H<sub>2</sub>O para gerar H<sub>2</sub>. Esses pesquisadores destacam que essa reação é autossustentável, podendo ocorrer em temperatura ambiente, resultando em praticamente 100% de rendimento na geração de hidrogênio em condições favoráveis. Dudolav (2016) comprovou que a reação pode ocorrer em condições criogênicas, em uma temperatura de -30°C e obteve 67% de conversão. Porém, Porciúncula (2012) realizou experimentos com variações de temperatura de 295K até 345K e provou que o aumento de temperatura favorece a elevação no rendimento da reação. Todavia, o experimento ocorre em condições laboratoriais em um reator Kitasato. De acordo com a Tabela 2.4 a reação libera 16,95 kJ por g de Al, aquecendo excessivamente o recipiente. Na situação trabalhada não há viabilidade de se utilizar uma temperatura maior do que a ambiente, além de que o aquecimento do sistema exigiria um aumento do custo energético do sistema. Soler (2007) ressalta que a morfologia é o parâmetro “chave” que afeta a taxa de corrosão do alumínio. Os resultados apresentados na Tabela 4.2 utilizam alumínio comercial em pó (99,9% m/m), ou seja, com elevada área de contato reacional. Como a reação é muito rápida, devido a morfologia utilizada e a pureza do reagente que é elevada, utilizou-se uma concentração baixa de NaOH. Usualmente os artigos testam concentrações acima de 1,00 mol/L, contudo, nessa concentração houve superaquecimento do reator de vidro. A concentração utilizada com segurança laboratorial foi de 0,8 mol/L.

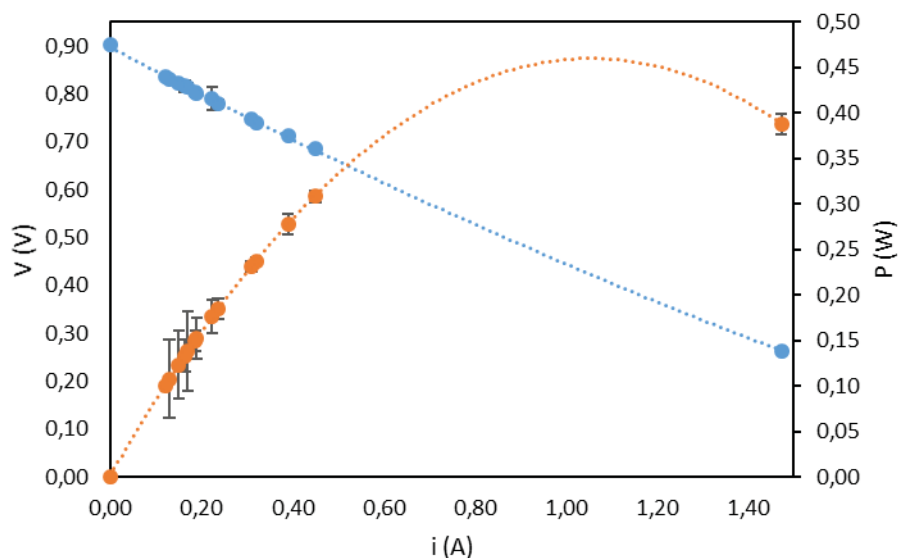
Então, os resultados são apresentados na Tabela 4.2 onde estão os valores médios obtidos das triplicatas das correntes e potenciais para os dados experimentais da SAMFC com hidrogênio oriundo do alumínio puro, também a potência e os erros experimentais relativos calculados.

Tabela 4.2 - Dados da SAMFC para hidrogênio oriundo de alumínio comercial.

$i$ (A)	$V$ (V)	$P$ (W)	$\frac{U_i}{i}$	$\frac{U_V}{V}$	$\frac{U_P}{P}$
0,000	0,903	0,000	0,000	0,001	0,001
1,473	0,263	0,388	0,030	0,004	0,012
0,450	0,685	0,308	0,000	0,003	0,006
0,390	0,711	0,277	0,000	0,004	0,011
0,320	0,740	0,237	0,000	0,002	0,005
0,310	0,746	0,231	0,000	0,002	0,005
0,237	0,779	0,184	0,063	0,008	0,011
0,223	0,790	0,177	0,065	0,023	0,019
0,190	0,802	0,152	0,000	0,004	0,023
0,187	0,803	0,150	0,077	0,002	0,011
0,163	0,816	0,133	0,087	0,012	0,018
0,170	0,814	0,138	0,000	0,008	0,044
0,150	0,821	0,123	0,000	0,006	0,037
0,130	0,830	0,108	0,000	0,006	0,043
0,120	0,835	0,100	0,000	0,003	0,002

Possuindo-se os dados obtidos com o protótipo unitário da SAMFC, obteve-se a curva de polarização conforme a Figura 34.

Figura 34 - Curva de polarização para hidrogênio oriundo de alumínio comercial



Analisando a Tabela 4.2 e a Figura 34, percebe-se que os erros relativos são muito maiores na SAMFC comparando-se com a AMFC. Considerando-se que a produção de hidrogênio é gerada pela hidrólise do alumínio, a pressão parcial do

sistema e o consumo dos reagentes varia conforme a reação ocorre, alterando a cinética da reação. Existe uma oscilação, em tempo real, ao se comparar com os valores de tensão e corrente do hidrogênio comercial. A tensão em circuito aberto para SAMFC foi de 0,90 V, resultado próximo ao da a AMFC. O valor encontrado está dentro do range usual de 0,75 V à 0,95 V (DEKEL, 2018). A potência máxima obtida experimentalmente ficou em torno de 0,39 W, valor 7,1% menor do que a obtida com o hidrogênio comercial. Os picos de densidades de corrente e potência foram: 40,3 mA/cm<sup>2</sup> e de aproximadamente 11 mW/cm<sup>2</sup>. Os valores obtidos estão semelhantes aos comerciais. Ressalta-se que o hidrogênio utilizado não está puro. Durante a reação, conforme a temperatura aumenta excessivamente, ocorre evaporação de parte da água, também existe ar presente no ambiente reacional. Mesmo com a mistura hidrogênio, ar e vapor de água o resultado foi menos de 10% menor do que o combustível comercial. Destacando-se, a viabilidade em se utilizar uma mistura de hidrogênio de uma forma viável economicamente.

A potência máxima pode ser estimada, sendo similar a análise que foi realizada na equação (4.3).

$$P = -0,4115i^2 + 0,8683i + 0,0019 \quad (4.6)$$

Para a equação (4.6), o coeficiente de determinação é igual à 0,9977, e o valor mais elevado, desse coeficiente, foi obtido para o ajuste quadrático. Analogamente, obtém-se a potência máxima calculada pela equação (4.4). Para uma corrente de 1,06 A, a potência máxima seria igual a 0,46 W. A densidade de potência máxima estimada nesse experimento seria de aproximadamente 13 mW/cm<sup>2</sup>, valor próximo ao calculado para a AMFC.

Sheikhabaei (2018) destaca que uma produção sustentável de hidrogênio com alta capacidade e baixo custo é um dos maiores desafios para o combustível ser utilizado como um substituto aos tradicionalmente utilizados de origem fóssil. A metodologia utilizada para produzir hidrogênio se enquadra nesse propósito. Utilizando alumínio residual (de latas de refrigerante), apenas triturado, utilizado diretamente no reator Kitasato, sendo considerado uma matéria-prima de baixíssimo custo. Martínez (2005) relata que produziu hidrogênio a partir de alumínio de latas de refrigerante. As latas foram tratadas com ácido sulfúrico para remover a pintura e a cobertura plástica. Contudo, nesses ensaios foram realizadas a utilização das latas

de alumínio de forma bruta, apenas trituradas para aumentar a superfície de contato, minimizando ao máximo possível o custo da síntese de combustível.

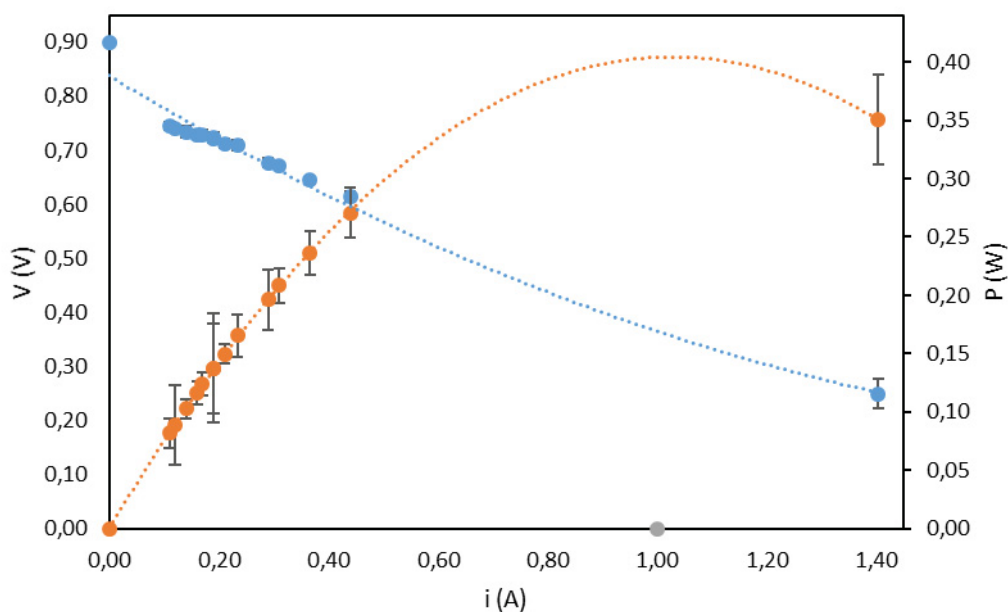
Resultados para a SAMFC são apresentados, utilizando o alumínio residual de latas de refrigerante para produzir hidrogênio. A tabela 4.3 apresenta os valores médios obtidos das triplicatas das correntes e diferenças de potencial para os dados experimentais da SAMFC e os erros relativos calculados.

Tabela 4.3 - Dados da SAMFC para hidrogênio oriundo de alumínio residual.

$i$ (A)	$V$ (V)	$P$ (W)	$\frac{U_i}{i}$	$\frac{U_V}{V}$	$\frac{U_P}{P}$
0,000	0,899	0,000	0,000	0,001	0,001
1,403	0,250	0,350	0,087	0,027	0,039
0,440	0,615	0,271	0,000	0,009	0,021
0,367	0,645	0,237	0,049	0,006	0,019
0,310	0,672	0,208	0,000	0,005	0,015
0,290	0,677	0,196	0,000	0,007	0,026
0,233	0,709	0,165	0,070	0,010	0,019
0,210	0,713	0,150	0,000	0,009	0,008
0,190	0,721	0,137	0,000	0,007	0,039
0,190	0,723	0,137	0,000	0,009	0,047
0,170	0,729	0,124	0,000	0,008	0,010
0,160	0,728	0,117	0,000	0,008	0,010
0,140	0,734	0,103	0,000	0,011	0,008
0,120	0,739	0,089	0,000	0,004	0,034
0,110	0,745	0,082	0,000	0,007	0,012

Os resultados apresentados da Tabela 4.3 são expressos na curva de polarização na Figura 35.

Figura 35 - Curva de polarização para hidrogênio oriundo de alumínio residual.



Em circuito aberto a diferença de potencial foi de 0,90 V, semelhante ao produzido por hidrogênio puro, valor adequado de acordo com Dekel (2018). A potência máxima obtida experimentalmente, foi de aproximadamente 0,35 W, valor 16,7% menor do que a obtida com o hidrogênio comercial e em torno de 10,2 % de redução ao se utilizar  $H_2$  de alumínio puro. Os picos de densidades de corrente e potência foram de  $39 \text{ mA/cm}^2$  e de aproximadamente  $10 \text{ mW/cm}^2$ . O resultado obtido para a SAMFC com alumínio sustentável é excepcional do ponto de vista do autor desse trabalho. Com uma densidade de potência de aproximadamente 10% menor do que o teste a SAMFC, não utilizando alumínio comercial e sim alumínio residual de forma bruta, sem tratamento algum. Com certeza os resultados satisfatórios apresentam a viabilidade da técnica inovadora, que obtém hidrogênio de uma forma sustentável, sem nenhuma fonte de energia externa, benéfica ao meio ambiente. De acordo com o site da Recicloteca (2017), se as latas de alumínio não forem recicladas seu destino seria aterros sanitários ou mesmo em rios ou terrenos podendo levar de 100 a 500 anos para se decomporem no solo. Também ressalta que a reciclagem é muito mais barata do que obtenção de alumínio da bauxita. De acordo com a Tabela 4.3 e a Figura 35 se percebe que os erros relativos são mais significativos do que o do alumínio comercial, pelas mesmas razões explicitadas, no Kitasato, há uma reação que ocorre variando a concentração dos reagentes, a pressão parcial do hidrogênio e pela presença de vapor de água e ar no sistema.



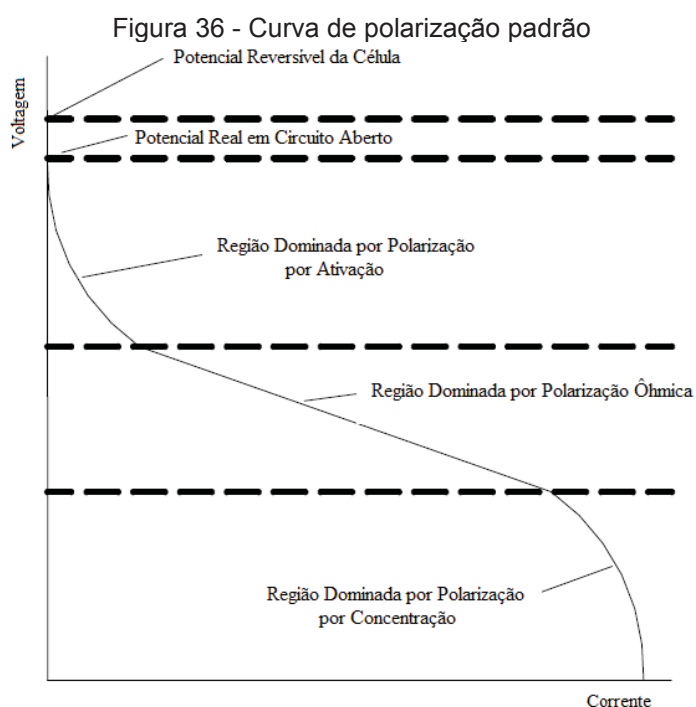
Todavia, quando se utilizar um reator mais elaborado, com um sistema de controle e com produção contínua os resultados serão aperfeiçoados e ficarão semelhantes aos obtidos com hidrogênio comercial, evitando oscilações nos resultados de corrente e tensão obtidos.

Analogamente, para o sistema da SAMFC com hidrogênio oriundo de alumínio residual, a estimativa da potência máxima pode ser estimada por:

$$P = -0,3825i^2 + 0,7858i + 0,0008 \quad (4.7)$$

O coeficiente de determinação é igual à 0,9983, ajustando à uma equação quadrática. O método de otimização fornece uma potência máxima estimada em 0,40 W para uma corrente de 1,03 A. A densidade de potência para essa SAMFC unitária seria de 11 mW/cm<sup>2</sup>, mesma magnitude dos anteriormente estimados.

Na sequência serão comparadas as curvas de polarização e potência obtidas para as distintas situações (AMFC e SAMFC com hidrogênio de alumínio comercial e com hidrogênio de alumínio residual). Primeiramente, serão analisados os parâmetros que influenciam as curvas de polarização e potência. A Figura 36 apresenta uma curva de polarização padrão com as respectivas regiões com as polarizações características.

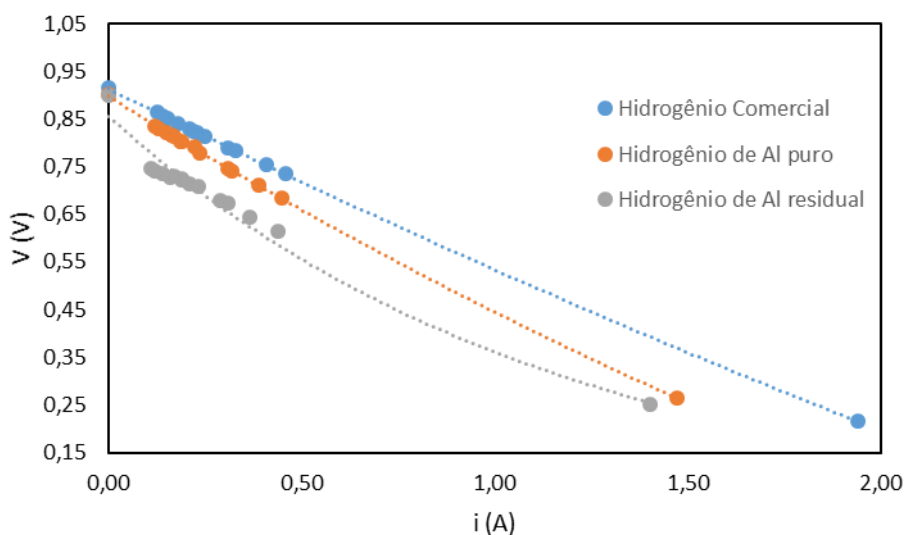


Fonte: Adaptado de Mench (2001)

As polarizações por ativação e concentração ocorrem no catodo e no anodo e a polarização ôhmica ocorre através da célula combustível. Na região dominada por polarização por ativação, quem domina as perdas é a região de baixa densidade de corrente, há necessidade energética para superar a energia de ativação eletroquímica na superfície catalítica. Nas regiões de elevada condutividade há redução acentuada na diferença de potencial devido a limitação de transferência de massa. Em densidades de corrente muito altas, limitação do transporte de massa de combustível ou oxidante ao eletrodo correspondente provoca um declínio acentuado na tensão de saída. Isso é chamado de polarização por concentração. Esta região da curva de polarização é apenas um fenômeno relacionado ao transporte de massa, em condições de alta densidade de corrente a utilização de combustível pode facilitar o transporte de espécies para a superfície do eletrodo, resultando em um desempenho melhorado (MENCH et al, 2001).

Conforme apresentado, foram obtidas as curvas de polarização para as três situações propostas, a Figura 37 apresenta uma comparação entre as curvas de polarização para as situações distintas da CaC unitária.

Figura 37 - Comparação entre as curvas de polarização para hidrogênio de fontes distintas

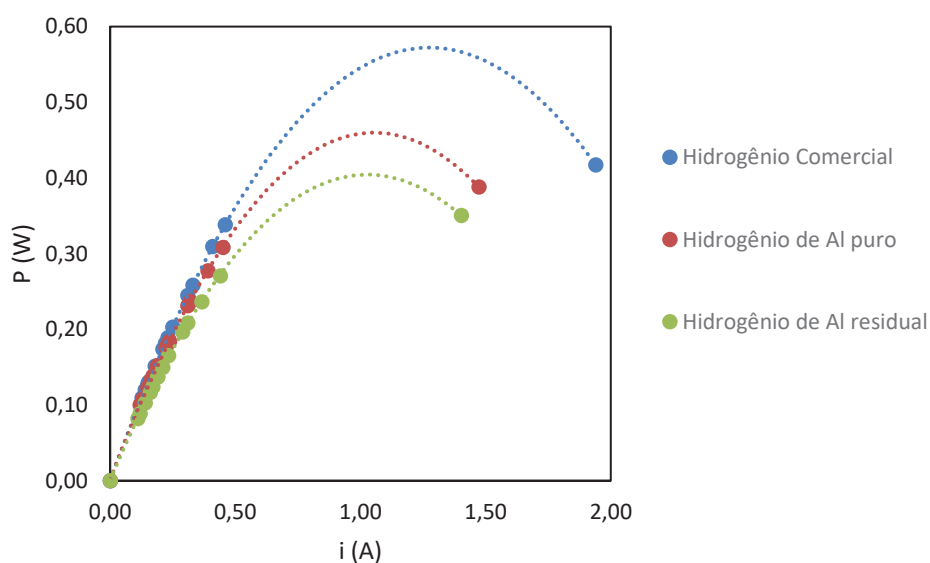


Analisando-se as curvas de polarização dos três experimentos, percebe-se que a região dominada por polarização por ativação é muito semelhante nas três curvas, sendo a mesma reação nas CaCs que ocorre nas três circunstâncias

distintas. Na SAMFC a quantidade de hidrogênio é menor porque há uma mistura com ar atmosférico e vapor de água que evapora diminuindo a pressão parcial de hidrogênio deslocando as curvas para baixo ao se comparar com a fornecida com o hidrogênio puro (comercial). Os últimos pontos apresentados na curva, representam a parte em que a tensão reduz bruscamente. Essa região ocorre em uma corrente menor na SAMFC do que na AMFC, como na mistura gasosa há outros elementos que não reagem esses elementos ocupam os espaços ativos no catalisador, diminuindo a ativação por concentração.

Na Figura 38 há comparação entre as curvas de potência. As potências são calculadas com os valores de voltagem e corrente. As alterações presentes nos experimentos dos sistemas trabalhados afetam a curva de polarização e de potência.

Figura 38 - Comparação entre as curvas de potência para hidrogênio de fontes distintas



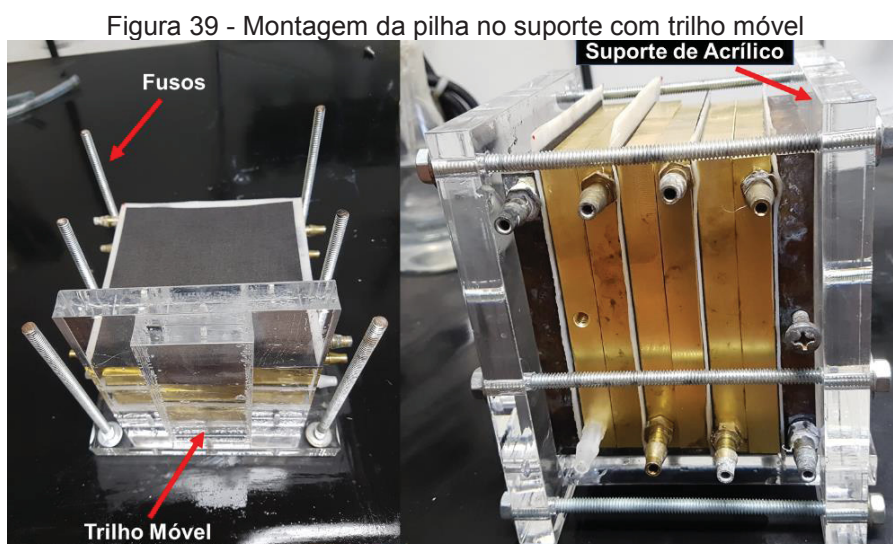
Percebe-se que há diferença de valores entre a AMFC e a SAMFC, contudo, os comportamentos parabólicos das curvas são similares. A parte inicial da curva não é tão diferenciada como nos últimos pontos em cada curva. Conforme a reação ocorre há diferença de pressão no sistema, o que não ocorre com o hidrogênio comercial. A presença de elementos na corrente de hidrogênio reduz a pressão parcial gerando queda na corrente e voltagem. Ocasionalmente o deslocamento entre as curvas de potência SAMFC ao se comparar com AMFC. Contudo os resultados

da SAMFC com hidrogênio oriundo de Al de descarte são próximos e de acordo com a ordem de magnitude encontrada na literatura. Um sistema muito simples e de baixo custo, extremamente benéfico ambientalmente e sustentável que fornece resultados competitivos e satisfatórios.

#### 4.4 DESENVOLVIMENTO DE UMA PILHA AMFC

Após a obtenção bem-sucedida dos resultados da célula unitária, implementou-se um sistema composto por quatro células individuais em série, ou seja, chamado de pilha (QIN et al., 2018). A construção e análise de resultados da pilha AMFC são extremamente importantes para o desenvolvimento da tecnologia. O número de publicações literárias com pilhas é muito menor do que o de células unitárias. Não há na literatura científica nenhum trabalho, que seja de conhecimento do autor dessa pesquisa, apresentando resultados com uma pilha que utilize membrana celulósica. Sendo uma inovação no meio acadêmico com possibilidade de futura utilização industrial.

Do mesmo modo que para a CaC unitária, para a pilha também foi desenvolvido um suporte de acrílico para dar sustentabilidade ao aparato e isolar as partes metálicas. O suporte foi desenvolvido com um trilho móvel que permite a utilização de até 8 placas (4 CaCs unitárias). A Figura 39 apresenta o suporte, desenvolvido, com as 4 células unitárias conectadas em série e também o procedimento de montagem da estrutura.



A fabricação de 4 unidades de células unitárias, que foram colocadas em série, permitiu a montagem de uma pilha com alimentação e descarga individual para cada unidade, sendo adicionados dois parafusos laterais para contato elétrico na primeira e na última placa bipolar. Em seguida a montagem, é apresentada a pilha em funcionamento, na Figura 40, que inquestionavelmente se percebe que esse sistema impede o fluxo cruzado de combustível e oxidante.

Figura 40 - Estrutura da pilha AMFC/SAMFC em operação

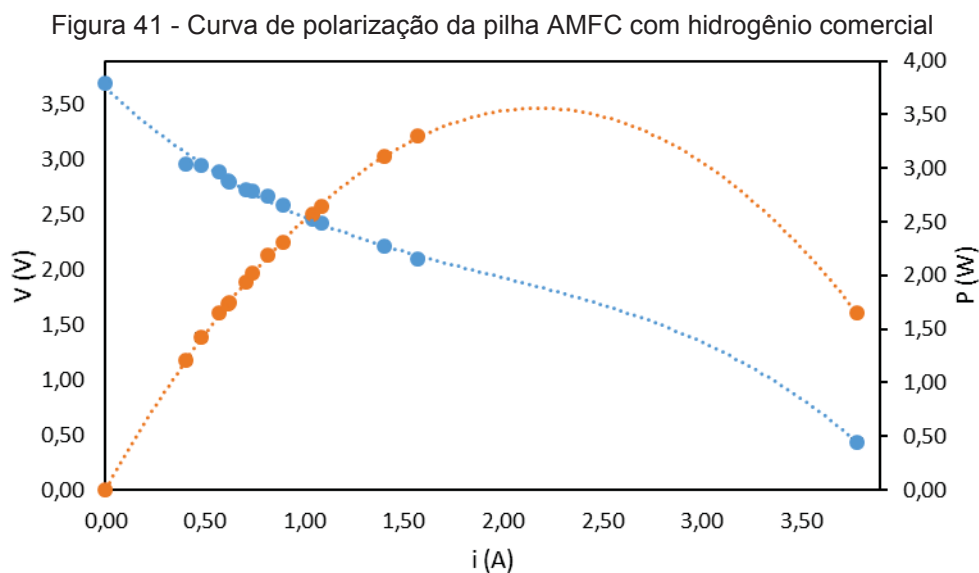


Após o design, construção e montagem foi realizado o experimento utilizando hidrogênio comercial para coleta de dados experimentais. Para a pilha, o método de análise de dados foi similar ao das células unitárias. A tabela 4.4 apresenta os valores médios obtidos das triplicatas das correntes, diferenças de potenciais para os dados experimentais, a potência calculada e os erros experimentais relativos obtidos utilizando hidrogênio comercial (*Air Liquide*, 99,5%).

Tabela 4.4 - Dados da pilha AMFC para hidrogênio comercial

$i$ (A)	$V$ (V)	$P$ (W)	$\frac{U_i}{i}$	$\frac{U_V}{V}$	$\frac{U_P}{P}$
0,000	3,700	0,000	0,000	0,000	0,000
3,780	0,437	1,651	0,005	0,026	0,019
1,570	2,100	3,297	0,000	0,000	0,000
1,407	2,213	3,113	0,008	0,010	0,006
1,090	2,427	2,645	0,018	0,005	0,009
1,043	2,463	2,570	0,022	0,012	0,013
0,893	2,590	2,314	0,034	0,008	0,018
0,820	2,673	2,192	0,024	0,004	0,013
0,743	2,720	2,022	0,016	0,007	0,011
0,710	2,723	1,934	0,000	0,004	0,002
0,627	2,793	1,750	0,018	0,004	0,013
0,620	2,807	1,740	0,000	0,011	0,006
0,570	2,890	1,647	0,000	0,007	0,004
0,483	2,950	1,426	0,024	0,024	0,034
0,407	2,967	1,206	0,028	0,017	0,038

Utilizando os dados da Tabela 4.4, a Figura 40 exibe a curva de polarização e de potência para a pilha AMFC, utilizando hidrogênio comercial e ar atmosférico oriundo do compressor.



A Figura 41 apresenta os resultados obtidos para a pilha AMFC que são muito semelhantes aos da célula unitária AMFC. Ressalta-se que os erros relativos são insignificantes, o sistema utilizado estava muito estável. Sendo a oscilação muito pequena os valores de desvios quase não aparecem nas barras de erro do

gráfico. Para a célula unitária foi obtida uma diferença de potencial em circuito aberto de 0,916 V de potencial. Utilizando a pilha a diferença de potencial obtida foi de 3,70 V. Um valor sutilmente maior do que o esperado, se para uma pilha a voltagem foi de 0,916 V para quatro pilhas se esperava um valor de 3,664 V. A potência máxima experimentalmente obtida foi de 3,30 W. Se cada célula unitária teve uma potência em torno de 0,42 W, em quatro células se esperava um valor em torno de 1,68 W, esse valor obtido foi octuplicado. Percebe-se que o aumento das células unitárias não apenas aumentou os resultados, houve uma intensificação do dispositivo em relação a potência obtida. Para a pilha a densidade de potência foi 92 mW/cm<sup>2</sup>, não há um trabalho análogo para fazer uma comparação justa, contudo os o valor da potência será comparado com uma pilha diferente. Um trabalho existente de pilha foi apresentado por Li (2016), que desenvolveu uma pilha de célula combustível de metanol direto de membrana alcalina aniônica com duas unidades independentes e obteve uma potência de 38 mW/cm<sup>2</sup> em temperatura ambiente. Ding (2018) apresentou uma pilha SOFC com 4 células unitárias. Esse sistema operou com uma temperatura de 800 °C, com resultados de 3,88 V em circuito aberto e 1,38 W. A diferença de potencial está próxima do resultado da AMFC, 6% maior. Porém, a potência máxima da pilha trabalhada está 2,5 vezes maior e em temperatura ambiente, ressaltando a superioridade desse trabalho em relação ao trabalho de Ding (2018).

Devido a limitação do procedimento experimental, para a obtenção de mais valores significativos do sistema, estimou-se uma equação que fornece a potência do sistema. Essa foi obtida por meio das potências calculadas como função da corrente para predizer o comportamento da potência máxima do sistema trabalhado.

$$P = -0,7459i^2 + 3,2536i + 0,0098 \quad (4.8)$$

O coeficiente de ajuste (R-quadrado), mais próximo de 1 foi para uma equação parabólica. Para a equação (4.8) o valor do coeficiente encontrado foi de 0,9997. De maneira equivalente à célula unitária, encontrou-se a potência máxima 3,56 W para uma corrente de 2,18 A.

#### 4.5 DESENVOLVIMENTO DE UMA PILHA SAMFC

Após efetivados os testes de funcionamento da pilha, foram realizados os experimentos utilizando o combustível de forma sustentável, acoplado-se o reator Kitasato para produzir hidrogênio com a finalidade de ser utilizado na pilha. Os testes da SAMFC são análogos aos da AMFC.

A tabela 4.5 apresenta os valores médios obtidos das triplicatas das correntes e potenciais para os dados experimentais da SAMFC. O hidrogênio é obtido via hidrólise do alumínio comercial em pó, também há os valores de potência calculados juntamente com os erros experimentais relativos da corrente, potencial e da potência.

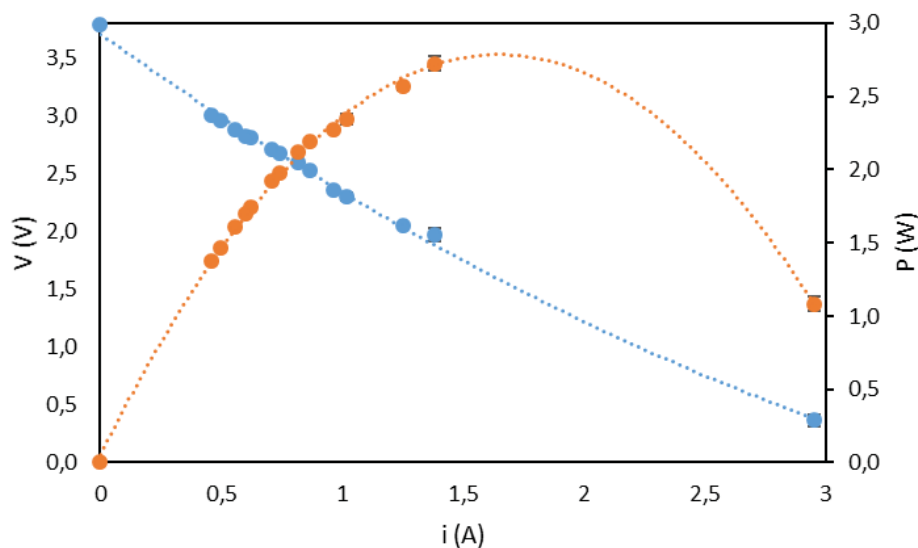
Tabela 4.5 - Dados da SAMFC para hidrogênio obtido com alumínio em pó.

i (A)	V (V)	P (W)	$\frac{U_i}{i}$	$\frac{U_V}{V}$	$\frac{U_P}{P}$
0,000	3,790	0,000	0,000	0,005	0,005
2,953	0,367	1,083	0,010	0,137	0,136
1,383	1,970	2,725	0,008	0,027	0,013
1,253	2,047	2,565	0,009	0,011	0,008
1,020	2,300	2,346	0,000	0,015	0,006
0,963	2,360	2,273	0,012	0,000	0,005
0,867	2,527	2,190	0,013	0,005	0,008
0,817	2,600	2,123	0,014	0,000	0,007
0,740	2,673	1,978	0,000	0,004	0,002
0,710	2,707	1,922	0,000	0,004	0,002
0,620	2,813	1,744	0,000	0,004	0,002
0,600	2,827	1,696	0,000	0,004	0,002
0,557	2,883	1,605	0,021	0,004	0,015
0,497	2,953	1,467	0,023	0,004	0,019
0,460	3,000	1,380	0,000	0,000	0,000

A Figura 42 apresenta as curvas de polarização e potência para os resultados referentes a Tabela 4.5.



Figura 42 - Curva de polarização da pilha SAMFC com alumínio em pó.



Os erros fornecidos pela Tabela 4.5 são desprezíveis comparando-se com os resultados experimentais obtidos, por isso são quase imperceptíveis nos gráficos. Com os resultados da pilha SAMFC, fornecidos na Figura 42 e na Tabela 4.5 se obteve uma diferença de potencial de 3,79 V em circuito aberto, um valor 2,43% maior do que o obtido na AMFC com hidrogênio comercial. A potência máxima calculada utilizando os dados foi de 2,73 W, uma razão 7 vezes maior do que a célula unitária nas mesmas condições de operação. Os resultados do pico de corrente máxima fornecida e da potência são muito próximos aos obtidos para a pilha AMFC, considerando-se que a reação ocorreu em um reator muito simples, sem controladores e em batelada. A vazão de hidrogênio produzido é bem menor do que a de hidrogênio puro porque há ar juntamente com o sistema e vapor de água que evapora, na reação altamente exotérmica.

Analogamente aos resultados anteriores, a potência como função da corrente é fornecida na sequência:

$$P = -1,0056i^2 + 3,3154i + 0,0531 \quad (4.9)$$

A equação (4.9) é quadrática com R-quadrado de 0,9977. Calculando-se a potência máxima seria igual a 2,79 W para uma corrente de 1,65 A.

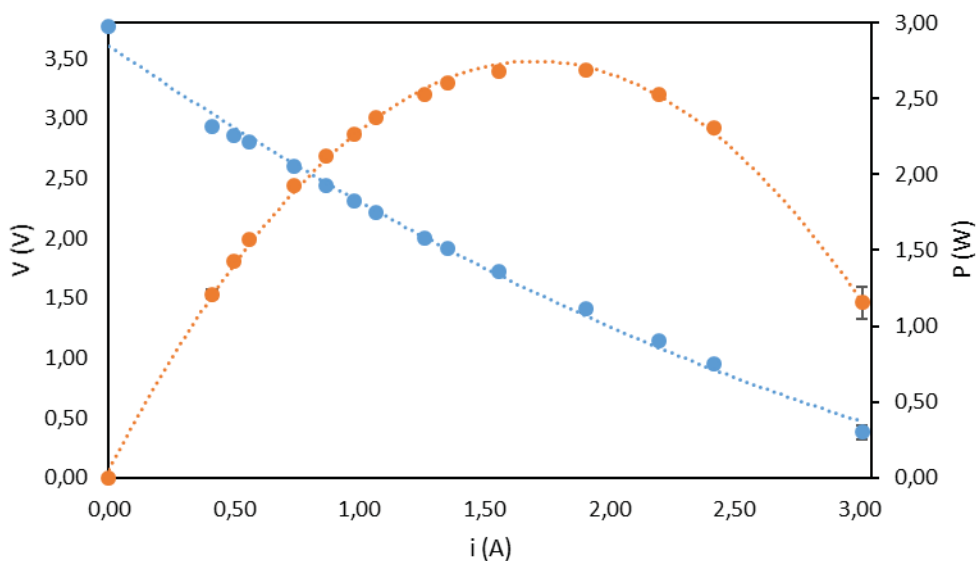
Finalizando os procedimentos experimentais, testes foram realizados para a SAMFC com hidrogênio originário de alumínio de latas descartadas, cumprindo-se o objetivo primordial desse trabalho. As análises são similares às realizadas com as células a combustível unitárias e das pilhas apresentadas. Os testes, bem-sucedidos, realizados anteriormente, impulsionaram o desenvolvimento dessa tecnologia inovadora. Não existe nenhum trabalho de pilha, que seja do conhecimento do autor dessa pesquisa, que utilize membrana celulósica em uma pilha AMFC. Nem trabalhos que utilizem hidrogênio oriundo da hidrólise da água em célula de combustível de membrana alcalina aniônica. Os resultados desse experimento são apresentados na Tabela 4.6 que contém os valores experimentais (corrente e diferença de potencial), obtidos no processo com combustível sintetizado via alumínio residual. A tabela 4.6, também apresenta as potências calculadas juntamente com os erros relativos calculados.

Tabela 4.6 - Dados da SAMFC para hidrogênio obtido com alumínio residual.

$i$ (A)	$V$ (V)	$P$ (W)	$\frac{U_i}{i}$	$\frac{U_V}{V}$	$\frac{U_P}{P}$
0,000	3,773	0,000	0,000	0,003	0,003
3,010	0,383	1,154	0,063	0,060	0,107
2,420	0,953	2,307	0,000	0,012	0,005
2,200	1,150	2,530	0,000	0,000	0,000
1,907	1,410	2,688	0,016	0,025	0,015
1,560	1,720	2,683	0,000	0,000	0,000
1,357	1,920	2,605	0,017	0,018	0,013
1,260	2,003	2,524	0,000	0,006	0,002
1,070	2,220	2,375	0,000	0,000	0,000
0,980	2,313	2,267	0,000	0,005	0,002
0,870	2,440	2,123	0,000	0,000	0,000
0,740	2,600	1,924	0,000	0,000	0,000
0,560	2,803	1,570	0,000	0,004	0,003
0,500	2,857	1,428	0,000	0,008	0,006
0,413	2,933	1,212	0,028	0,010	0,032

A Figura 43 exibe a curva de polarização com os resultados da Tabela 4.6 adquiridos no experimento.

Figura 43 - Curva de polarização da pilha SAMFC com hidrogênio via alumínio residual



A tensão obtida em circuito aberto ficou muito próxima das anteriores, 3,77 V, um valor 1,89% maior do que o obtido na pilha AMFC. Uma expectativa otimista seria obter um valor de 3,6 V em circuito aberto. Contudo, o resultado superou as expectativas com um valor, aproximadamente, 5% mais elevado. O valor da potência máxima obtida de modo experimental foi de 2,69 W, sutilmente menor do que o resultado com o hidrogênio via alumínio em pó, porém a razão ficou 7,7 vezes maior do que a célula unitária (0,35 V) nas mesmas condições de operação. Os três ensaios para pilha, AMFC, SAMFC via alumínio comercial e residual forneceram potências significativas, com valores maiores do que a pilha com quatro células em série apresentada por Ding (2018), por exemplo.

Dentre os três gráficos apresentados, o obtido para a pilha SAMFC com hidrogênio oriundo da hidrólise com Al de descarte foi o que apresentou a curva com os pontos melhor distribuídos. Todas as curvas apresentadas foram mensuradas nas mesmas circunstâncias e com a mesma quantidade de medições experimentais. Entretanto, nessa curva de polarização e potência os dados ficaram distribuídos mais uniformemente. Possivelmente, por uma casualidade experimental, por ser o único resultado obtido com essa distribuição. A Figura 43 é a que apresenta a melhor visibilidade da curva de polarização e potência, é a única curva que forneceu uma quantidade maior de dados presentes na região de polarização ôhmica. Na análise da equação, obteve-se um coeficiente de determinação de 0,9983 para o

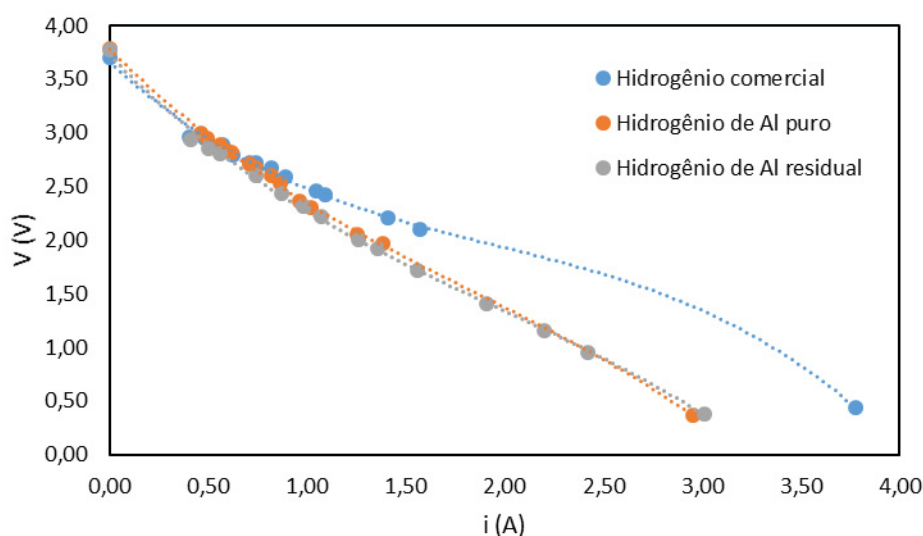
ajuste quadrático. Então, a potência calculada como função da corrente foi estimada por:

$$P = -0,9282i^2 + 3,1615i + 0,0538 \quad (4.10)$$

Encontrando-se o ponto de máximo (derivando a função  $P(i)$  e igualando a zero) encontrou-se a corrente referente. Essa é de 1,70 A, sendo que a potência máxima estimada para o sistema foi de 2,75 W.

Uma comparação entre as três curvas de polarização das pilhas, conforme realizado para as células unitárias, é apresentada na Figura 44, onde são colocadas na mesma imagem os resultados da pilha com hidrogênio comercial e oriundo da hidrólise da água com alumínio em pó e alumínio de descarte.

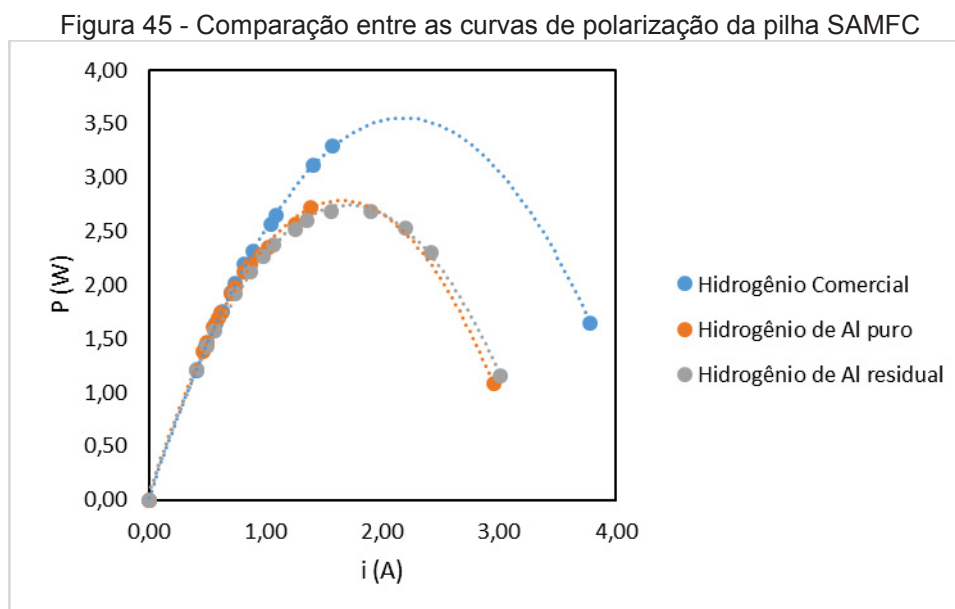
Figura 44 - Comparação entre as curvas de polarização da pilha SAMFC



Os comportamentos das curvas de polarização para a SAMFC via alumínio comercial e residual são quase idênticos. A pilha AMFC com o hidrogênio comercial ficou mais distante. As três curvas possuem uma região de polarização por ativação muito semelhante, considerando que as pilhas têm as mesmas reações no catodo e no anodo, por isso apresentam essa região com valores próximos. O fator que mais diferencia os sistemas é a presença de elementos adicionais na corrente de alimentação de hidrogênio obtido via hidrólise da água. O hidrogênio comercial pode ser considerado puro, a maior parte reage. Contudo, nas pilhas SAMFC há vapor de água e ar, esses componentes ocupam os sítios ativos afetando a diferença de

concentração, o que explica o distanciamento do último ponto das curvas da SAMFC para o da AMFC.

Além das curvas de polarização, também foram comparadas as curvas de potência da pilha, de acordo com a Figura 45, para as três situações analisadas.



As discussões são análogas as realizadas anteriormente, as Figuras 37 e 38 comparam as curvas de polarização e as curvas de potência para as células unitárias, do mesmo modo que as Figuras 44 e 45 comparam as curvas para as pilhas. Por meio da Figura 45, percebe-se que as potências obtidas para a pilha AMFC são maiores do que as obtidas para a SAMFC, o hidrogênio utilizado na primeira pilha pode ser considerado puro, diferentemente do que ocorre na SAMFC em que há ar atmosférico e vapor de água. Durante a reação altamente exotérmica de síntese de hidrogênio, parte da água evapora associada ao ar presente no reator, diminuindo assim a pressão total de hidrogênio que alimenta a CaC. Devido à presença desses componentes na corrente de combustível, o rendimento da SAMFC é menor ao se comparar com a AMFC. Outro fator determinante é a diferença de pressão que se mantém constante com o H<sub>2</sub> comercial, todavia, na hidrólise da água com alumínio, a reação no Kitasato ocorre em batelada, possuindo picos na cinética de reação que diminuem com o passar do tempo. Se fosse mantida a reação de forma contínua ou se o hidrogênio fosse armazenado em um cilindro apropriado e utilizado na célula unitária ou nas pilhas, as curvas poderiam ser muito semelhantes. Enfatiza-se que esses fatores justificam as diferenças entre as curvas. Entretanto,

apesar do rendimento, sutilmente, menos expressivos, esses resultados são excepcionais, sob a perspectiva do autor desse trabalho, e a técnica é inovadora. Não existe pilha de membrana alcalina igual nem de custo menor, que seja de conhecimento do desenvolvedor dessa pesquisa. A membrana celulósica tem um custo muito insignificante ao se comparar com as membranas protônicas e aniônicas apresentadas no estado da arte. O método para produzir hidrogênio de alumínio residual é de baixíssimo custo. Mesmo sendo o elemento metálico mais abundante no planeta, o alumínio não é encontrado na forma elementar. A extração da bauxita é prejudicial ao meio ambiente e o consumo mundial amplamente elevado de bebidas que são armazenadas em latas de alumínio fornecem muito material de dejetos que poderiam ocupar espaço em aterros ou poluir o meio ambiente. O material que seria um problema como descarte foi utilizado diretamente, sem a realização de nenhum tratamento prévio. A pilha de membrana alcalina sustentável forneceu valores competitivos, fornecendo uma energia limpa sem liberação de GEE. Destacando-se por ser um processo prático, de baixo custo e sustentável.

#### 4.6 MODELAGEM MATEMÁTICA E OTIMIZAÇÃO NUMÉRICA DOS SISTEMAS PARA O MÁXIMO DESEMPENHO, UTILIZANDO FERRAMENTA DE SIMULAÇÃO EXISTENTE E VALIDAÇÃO DA SIMULAÇÃO COM OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os resultados obtidos no modelo matemático por meio de simulações numéricas se apresentam como ferramenta preditiva do desempenho da pilha AMFC e SAMFC. O modelo considera a perda de carga nos canais e a distribuição de temperatura. Em posse dos resultados numéricos, foi possível analisar as curvas de polarização e potências obtidas. A pilha foi estudada numericamente e otimizada para se obter a máxima potência com o modelo matemático apresentado. Os dados inseridos, as propriedades físicas assumidas na presente análise, os valores iniciais para a pilha AMFC/SAMFC com ambiente apropriado e as condições de operação foram apresentados nas Tabelas 3.5, 3.6, 3.7, 3.8, 3.9 e 3.10.

O modelo matemático foi experimentalmente validado com os dados oriundos do protótipo, construído nesse estudo, da pilha SAMFC com 40% em massa de KOH com membrana celulósica. A pilha foi alimentada com hidrogênio da

reação *in situ* de água com alumínio residual. O modelo foi ajustado com as correlações existentes para se determinar as densidades de corrente de troca do catodo e anodo que são dependentes da concentração do eletrólito. O procedimento de ajuste do modelo consistiu em resolver o problema da estimativa de parâmetro inverso (MINKOWYCZ et al., 2006), utilizando o modelo matemático ajustando uma variável em um parâmetro e vice-versa. Por essa razão, o que era originariamente uma variável imposta para o modelo é um parâmetro de entrada.

Nesse estudo as variáveis medidas foram as correntes e tensões para as pilhas. Realizou-se esse ajuste com os dados experimentais obtidos com hidrogênio via hidrólise com alumínio residual de latas de refrigerante. Os valores encontrados de  $i_{0,a}$  e  $i_{0,c}$  são fornecidos pelas equações anteriormente apresentadas:

$$i_{0,a} = c_a(-2,14 \cdot 10^{-7} y^3 + 1,53 \cdot 10^{-5} y^2 - 0,00016 y + 0,00272) \quad (3.118)$$

$$i_{0,c} = c_c(-4,53 \cdot 10^{-9} y^4 + 3,11 \cdot 10^{-7} y^3 - 5,16 \cdot 10^{-6} y^2 + 3,08 \cdot 10^{-5} y + 0,00014) \quad (3.126)$$

onde  $c_a$  e  $c_c$  são as novas constantes calibradas para o catodo e para o anodo, cujos valores são 0,13 e 0,55, respectivamente. Essas correntes de troca foram utilizadas na simulação para obtenção das curvas de polarização e potência. Outro ajuste realizado na simulação foi o valor da pressão de hidrogênio utilizada. Para compensar as variações na pressão parcial do hidrogênio devido a presença de outros elementos (ar e vapor de água) se utilizou  $p_f = 0,1$  Mpa. Utilizando-se o modelo desenvolvido e otimizado, após as alterações nas dimensões da pilha simulada de acordo com a construída e a adição dos parâmetros operacionais que foram colocados conforme as condições de operação para as pilhas AMFC e SAMFC. Foi ajustado o modelo matemático de acordo com os dados experimentais oriundos das curvas de polarização e potência, apresentados na Tabela 4.3 e na Figura 35. Comparam-se os dados apresentados com os valores fornecidos pela simulação. A Tabela 4.7 fornece os resultados numéricos obtidos na simulação.

Tabela 4.7 – Resultados numéricos obtidos na simulação para a pilha SAMFC

$i$ (A)	$V$ (V)	$P$ (W)
0,00	4,80	0,00
0,10	4,07	0,41
0,20	3,51	0,70
0,30	3,17	0,95
0,40	2,92	1,17
0,50	2,73	1,36
0,60	2,57	1,54
0,70	2,43	1,70
0,80	2,31	1,85
0,90	2,21	1,99
1,00	2,11	2,11
1,10	2,03	2,23
1,20	1,95	2,34
1,30	1,87	2,44
1,40	1,80	2,52
1,50	1,74	2,61
1,60	1,67	2,68
1,70	1,62	2,75
1,80	1,56	2,80
1,90	1,50	2,85
2,00	1,45	2,90
2,10	1,39	2,93
2,20	1,34	2,95
2,30	1,29	2,97
2,40	1,24	2,97
2,50	1,18	2,96
2,60	1,13	2,93
2,70	1,07	2,88
2,80	1,00	2,80
2,90	0,91	2,64
3,00	0,74	2,21

O modelo foi validado matematicamente pelo código computacional desenvolvido em Fortran com base no método numérico descrito para obter a solução simulada das pilhas AMFC e SAMFC, com as temperaturas e pressões e computadas para os potenciais e as potências líquidas para o range de corrente ( $0 \leq \tilde{I} \leq \tilde{I}_{\max}$ ). Para as pilhas AMFC e SAMFC, foram apresentadas a comparação entre os dados obtidos por meio dos experimentos e os resultados oriundos da simulação. Com os resultados experimentais e simulados, tem-se as Figuras 46 e 47 que apresentam as curvas de polarização e potência, respectivamente.



Figura 46 - Curva de polarização do ajuste do modelo matemático utilizando dados experimentais com a pilha operando com hidrogênio oriundo de alumínio residual

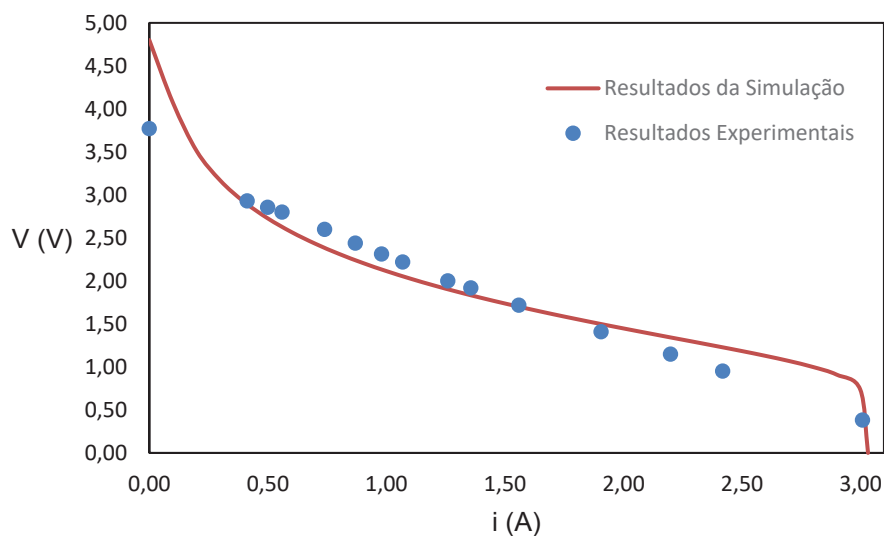
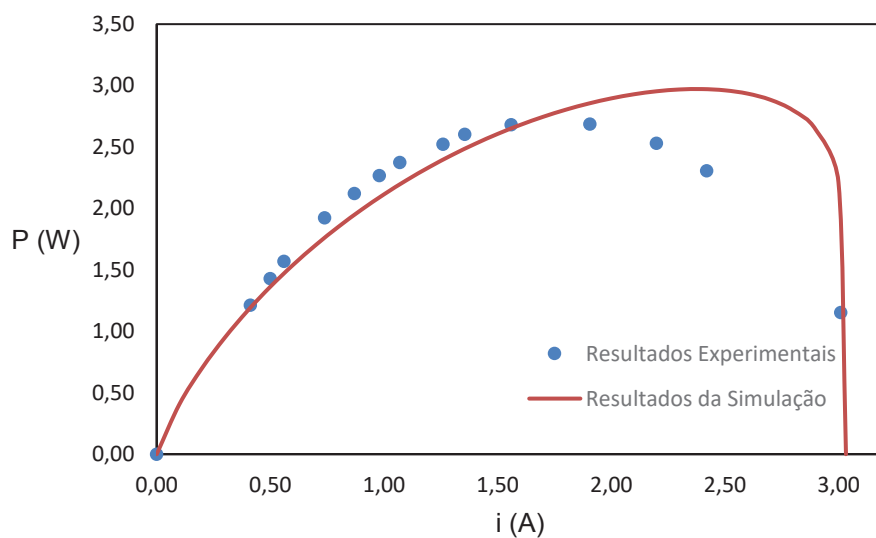


Figura 47 - Curva de potência do ajuste do modelo matemático utilizando dados experimentais com a pilha operando com hidrogênio oriundo de alumínio residual



Por meio desses gráficos (Figuras 46 e 47), pôde-se observar o ajuste do modelo numérico com os dados experimentais e a concordância qualitativa e quantitativa. Ressalta-se que a corrente (I) foi considerada como uma variável independente na simulação numérica para as potências elétrica e líquida. As potências foram computadas a partir do curto circuito ( $\tilde{I}=0$ ), então foram aumentadas

de acordo com o incremento ( $\Delta\tilde{I} = 0,1$ ), até que a corrente elétrica atingisse o valor obtido experimentalmente no dispositivo laboratorial.

A concordância entre os dados experimentais e o modelo garantiu a confiabilidade para simular e analisar o comportamento da AMFC unitária sob diferentes condições geométricas e operacionais para o intervalo de  $10\% \geq y \leq 50\%$ . Então, um segundo ajuste com dados do experimento foi concretizado utilizando hidrogênio comercial. Esse foi realizado para verificar e ajustar o modelo numérico, permanecendo os resultados dentro da faixa de valores das barras de erro. Os parâmetros de projeto e operação precisaram ser otimizados para o máximo desempenho, de modo que uma avaliação adequada pudesse ser realizada para viabilizar a utilização dessa tecnologia.

Depois de avaliada a performance de ajuste, a etapa seguinte foi a validação do modelo experimental. Então, analisou-se de maneira similar com  $y = 40\%$  (m/m), com os dados experimentais provenientes da pilha utilizando o hidrogênio do alumínio residual que foram fornecidos na Tabela 4.2 e na Figura 34 e comparados com os valores numéricos que são apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Resultados numéricos obtidos na simulação para a pilha AMFC

i (A)	V (V)	P (W)
0,00	4,92	0,00
0,10	0,38	3,82
0,20	0,69	3,43
0,30	0,94	3,14
0,40	1,17	2,92
0,50	1,37	2,73
0,60	1,55	2,58
0,70	1,71	2,45
0,80	1,87	2,34
0,90	2,01	2,24
1,01	2,16	2,14
1,10	2,27	2,06
1,20	2,39	1,99
1,30	2,50	1,92
1,40	2,60	1,86
1,50	2,69	1,80
1,60	2,78	1,74

As Figuras 48 e 49 apresentam as curvas de polarização e potência, respectivamente, representando a validação experimental da pilha com o modelo matemático. Foi realizada apenas alteração na pressão de hidrogênio no simulador em relação ao ajuste, assumindo-se que a pressão permanece constante com o combustível comercial. Lembrado que na primeira etapa, na alimentação da pilha sustentável, havia vapor de água e ar presentes durante o experimento. Na validação se considerou a alimentação de hidrogênio puro, então, foi utilizado um valor maior de pressão.

Figura 48 - Curva de polarização do ajuste do modelo matemático utilizando dados experimentais com a pilha operando com hidrogênio comercial

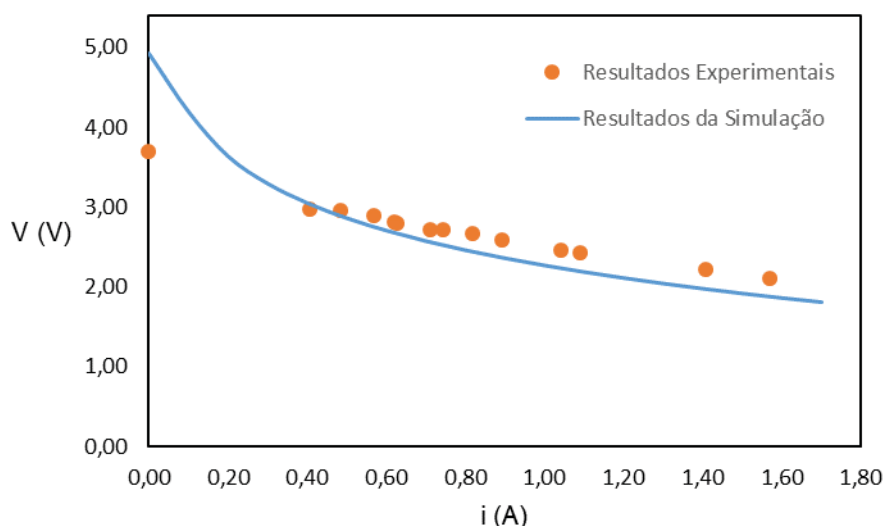
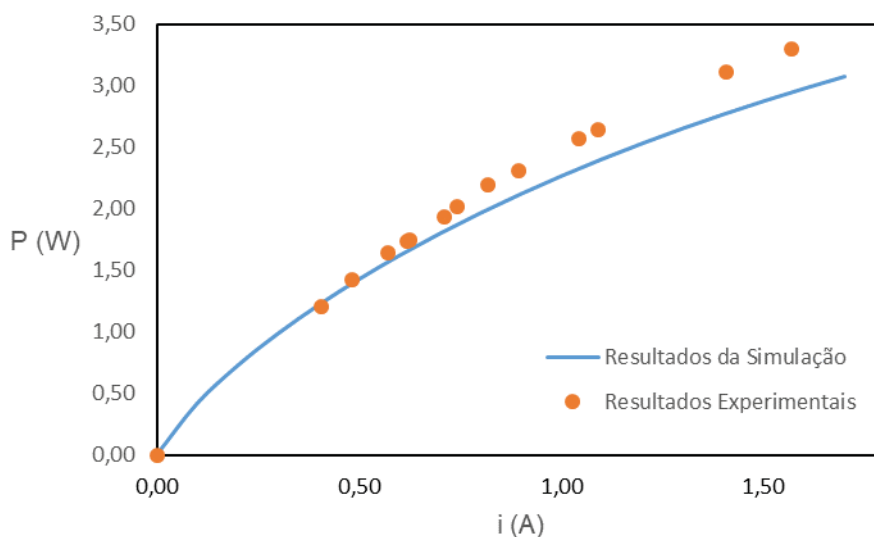


Figura 49 - Curva de potência do ajuste do modelo matemático utilizando dados experimentais com a pilha operando com hidrogênio comercial



Analogamente houve concordância qualitativa e quantitativa entre os resultados simulados e os experimentais para realizar a validação do modelo numérico com o experimental para a pilha SAMFC. O modelo ajustado e validado é classificado como uma ferramenta útil para a otimização, o design e o controle de obtenção de energia tanto para a pilha AMFC quanto para a SAMFC.

Após a realização do ajuste e da validação do modelo, com elevada confiabilidade, realizou-se uma avaliação paramétrica. A finalidade foi de analisar a variação da concentração mássica de solução aquosa de KOH ( $y$ ), para a pilha SAMFC com hidrogênio oriundo de Al de descarte. As Figuras 53 e 54 apresentam as curvas de polarização e potência, respectivamente, e com os resultados foram comparadas as concentrações mássicas de KOH para  $y=20\%$ ,  $y=40\%$  e  $y=60\%$ .

Figura 50 - Curvas de polarização para avaliação paramétrica da concentração mássica de KOH

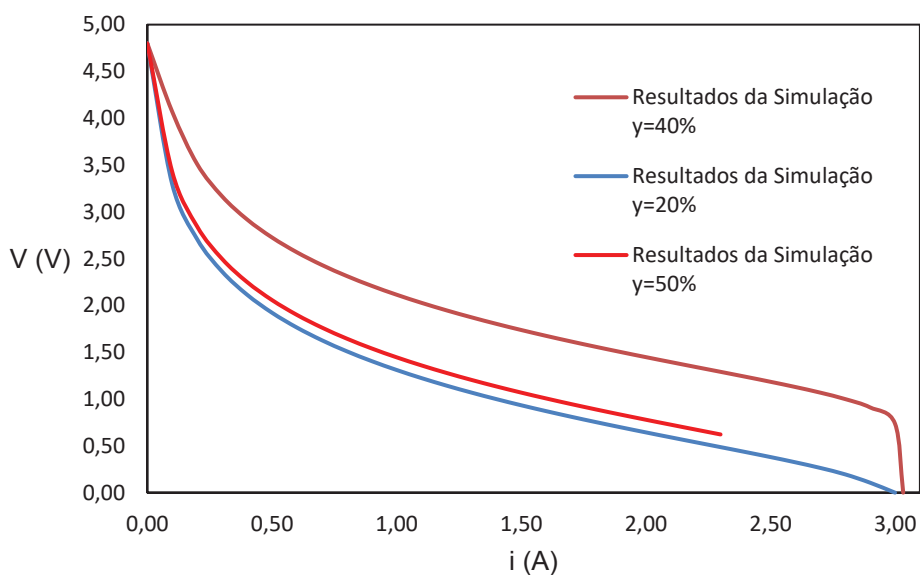
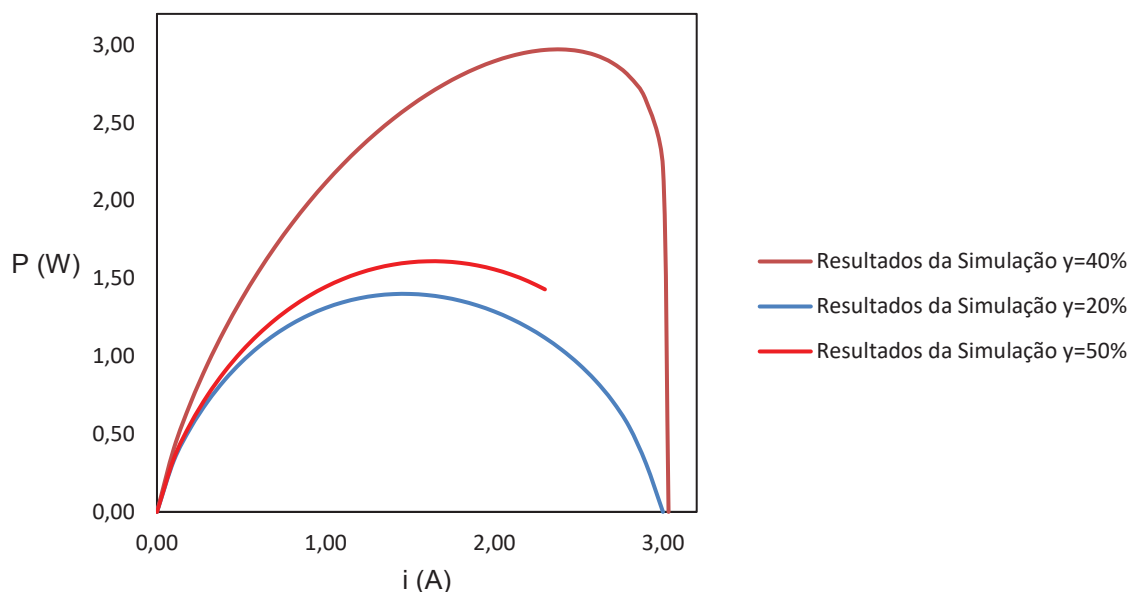


Figura 51 - Curvas de potência para avaliação paramétrica da concentração mássica de KOH



Por meio dos gráficos apresentados (Figuras 57 e 58), percebe-se que os resultados mais significativos foram obtidos com uma concentração mássica de 40%. Tanto com a diminuição ( $\gamma=20\%$ ) quanto com a elevação ( $\gamma=50\%$ ) da concentração de KOH na solução aquosa do eletrólito apresentaram diminuição do rendimento da pilha SAMFC. A análise dos extremos encontra a fração mássica otimizada da membrana, para  $\gamma=0\%$ , não há íons disponíveis no eletrólito, então  $\widetilde{W}=0$ . Para  $\gamma=100\%$ , não tem fluxo iônico porque não existe água líquida na membrana e  $\widetilde{W}=0$ . Portanto, um valor otimizado da fração mássica é esperado nesse intervalo. O valor obtido fornece o maior valor de  $\widetilde{W}_{\max}$ . Os resultados estão de acordo com valores experimentais assumidos previamente no estado da arte dessa pesquisa. Ressaltando que a concentração mássica de 40% utilizada nos experimentos foi adequada.

## 5 CONCLUSÕES

---

A AMFC é uma tecnologia de células a combustível em amplo desenvolvimento que se diferencia da PEMFC pelo uso de membrana aniônica. A membrana que compõe o eletrólito utilizada na CaC do Laboratório de Combustíveis da Universidade Federal do Paraná é diferenciada de todas as outras apresentadas no estado da arte por não utilizar asbesto ou amônia. Destaca-se que a utilização de uma membrana celulósica como eletrólito fornece uma opção eficiente, acessível e não prejudicial à saúde humana e ao meio ambiente.

Nessa tese foi proposto o desafio de se desenvolver e de construir uma pilha de membrana alcalina sustentável (SAMFC). O termo sustentável foi adicionado na nomenclatura da AMFC porque o hidrogênio utilizado é proveniente da hidrólise do alumínio com hidróxido de sódio como catalisador. A síntese de hidrogênio citada é amplamente benéfica por não necessitar de fontes de combustíveis fósseis, nem utilização de energia externa e ainda torna possível a utilização de alumínio residual. A reciclagem do elemento metálico é amplamente benéfica, permitindo nessa pilha desenvolvida a utilização de alumínio residual de latas de refrigerante que foram descartadas para serem utilizadas no processo gerador de energia.

Então, o primeiro objetivo do trabalho foi a construção de uma célula unitária AMFC utilizando eletrodos de carbono com platina, papel filtro saturado com uma solução de KOH como eletrólito, oxigênio do ar e hidrogênio comercial. A performance obtida foi de 0,95 V de diferença de potencial em circuito aberto e 0,42 W de potência máxima obtida experimentalmente.

Após os testes de funcionamento, acoplou-se ao sistema da AMFC um reator Kitasato que permitiu a geração de hidrogênio por meio da hidrólise com alumínio em pó e Al residual de lata de refrigerante, ou seja, de maneira sustentável. Para a SAMFC com hidrogênio obtido utilizando alumínio puro obteve-se um potencial de 0,90 V em circuito aberto e 0,39 W de potência, utilizando alumínio residual os valores são 0,90 V e 0,35 W.

A obtenção de resultados satisfatórios da célula unitária possibilitou o desenvolvimento do terceiro objetivo específico. Colocando-se quatro células individuais em série se obteve a pilha AMFC. Para a montagem do protótipo laboratorial do dispositivo os acessórios utilizados de cada célula unitária foram mantidos: eletrólito, eletrodos, combustível e oxidante. As curvas de polarização e

potencial forneceram uma voltagem em circuito aberto de 3,70 V e a potência máxima no experimento de 3,30 W. Acoplando-se quatro células em série, esperava-se resultados quatro vezes maiores do que os das células unitárias, contudo os resultados foram mais elevados do que o previsto. A diferença de potencial foi sutilmente maior, contudo a potência foi quase octuplicada. A conexão das células em série potencializou o sistema.

De maneira semelhante se obteve uma pilha SAMFC, associando ao processo um reator Kitasato. Para a pilha sustentável com hidrogênio oriundo de alumínio em pó a diferença de potencial obtida foi 3,77 V e a potência máxima experimental 2,73 W, com o alumínio de descarte a diferença de potencial foi 3,77 V e a potência máxima 2,69 W. Utilizando Al puro e reciclado os potenciais ficaram 7 e 8 vezes maiores, respectivamente. Percebe-se que tanto a AMFC quanto a SAMFC foram potencializadas com a associação das células unitárias. Contudo, percebe-se que existe uma redução de potência da SAMFC ao ser comparada com a AMFC. Essas diferenças são explicadas por duas razões. Primeiramente, sabe-se que a obtenção de hidrogênio via hidrólise no reator ocorre em batelada. Conforme os reagentes são consumidos a pressão no sistema varia, diferentemente do que ocorre com o hidrogênio comercial em que é possível mantê-la constante. A solução seria produzir um reator contínuo, onde se poderia manter o fluxo de gás e diferença de pressão invariáveis. Um segundo fator é associado ao calor da reação química. A produção de hidrogênio é espontânea e altamente exotérmica, então, ocorre evaporação de parte da água e esse vapor se mistura com o hidrogênio formado. Durante o experimento existe ar no ambiente do reator que se junta com o hidrogênio produzido que alimenta a célula. A mistura hidrogênio, ar e vapor de água diminuem a potência líquida da CaC trabalhada. Contudo, os resultados foram excepcionais. Utilizando alumínio de descarte, que poderia ficar acumulado em aterros, sem realizar nenhum tratamento nas latas, obtiveram-se resultados muito próximos da pilha com hidrogênio comercial. Por meio dos resultados experimentais apresentados, percebe-se que o objetivo geral da tese foi satisfatoriamente cumprido.

Um modelo matemático dinâmico para as pilhas AMFC e SAMFC com o eletrólito celulósico foi utilizado. O modelo foi introduzido e diretamente ajustado e validado por comparação direta da performance das curvas de polarização e potência entre os dados experimentais e os resultados numéricos. As curvas

apresentaram concordância qualitativamente e quantitativamente. Após o ajuste e validação, uma análise paramétrica foi realizada variando a concentração mássica ( $y=20\%$ ,  $y=40\%$  e  $y=50\%$ ) da solução aquosa de KOH no eletrólito. Os melhores resultados foram obtidos para a concentração de 40% (m/m), a mesma concentração utilizada nos experimentos que se mostrou adequada.

Com base nos resultados experimentais obtidos e apresentados nas curvas de polarização, tanto a AMFC quanto a SAMFC se apresentam como um método viável para produzir energia. Ressalta-se que o hidrogênio obtido via hidrólise da água utilizando alumínio e hidróxido de sódio como catalisador é destacável em uma sociedade que busca sustentabilidade. A extração do Al é nociva ao meio ambiente, sendo esse o elemento metálico mais abundante na crosta terrestre e o metal mais utilizado industrialmente. A recuperação do alumínio é primordial ao planeta podendo ser utilizado para produzir hidrogênio e gerar energia sem combustão e consequentemente, sem GEE.

O autor desse trabalho considera a pilha desenvolvida e projetada como um método viável para produzir energia. Portanto a SAMFC emerge como uma tecnologia sustentável com potencial para complementar ou mesmo com possibilidade para substituir as fontes energéticas tradicionais procedentes de combustíveis fósseis.



## 6 REFERÊNCIAS

ABDULLAH, B.; GHANI, N. A. A.; VO, D.-V. N. Recent advances in dry reforming of methane over Ni-based catalysts. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, p. 170-185, 2017.

AFSAR, N. U. et al. High performance anion exchange membrane with proton transport pathways for diffusion dialysis. **Separation and Purification Technology**, v. 193, p. 11-20, 2018.

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.

ALEKSANDROV, Y. A.; TSYGANOVA, E. I.; PISAREV, A. L. Reaction of Aluminum with Dilute Aqueous NaOH Solutions. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 73, p. 689-694, 2003.

ALESKER, M. et al. Palladium/nickel bifunctional electrocatalyst for hydrogen oxidation reaction in alkaline membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 304, p. 332-339, 2016.

ALWI, S. R. W.; KLEMES, J. J.; VARBANOV, P. S. Cleaner energy planning, management and technologies: Perspectives of supply-demand side and end-of-pipe management. **Journal of Cleaner Production**, v. 136, p. 1-13, 2016.

AMBARYAN, G. N. et al. Hydrogen generation by oxidation of coarse aluminum in low content alkali aqueous solution under intensive mixing. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 17216-17224, 2016.

AMIRFAZLI, A.; ASGHARI, S.; SARRAF,. An investigation into the effect of manifold geometry on uniformity of temperature distribution in a PEMFC stack. **Energy**, v. 145, p. 141-151, 2018.

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

ANG, S. M. C. et al. International Journal of Hydrogen Energy. **Journal of Power Sources**, v. 36, p. 1467-4703, 2011.

ARMOR, J. N. The multiple roles for catalysis in the production of H<sub>2</sub>. **Applied Catalysis A: General**, v. 176, p. 159-176, 1999.

ASENCIOS, Y. J. O.; ASSAF, E. M. Combination of dry reforming and partial oxidation of methane on NiO–MgO–ZrO<sub>2</sub> catalyst: Effect of nickel content. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 247–252, 2013.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications**. New York: John Wiley & Sons, INC., 2001.

BAYSAL, M.; GUNAY, M. E.; YILDIRIM, . Decision tree analysis of past publications on catalytic steam reforming to develop heuristics for high performance: A statistical review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, 2017. p. 243-254.

BEJAN, A. **Advanced Engineering Thermodynamics**. New York: Wiley, 1988.

BEJAN, A. **Convection Heat Transfer**. 2. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1995.

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.

BERGMANN, A.; COLOMBO, S.; HANLEY, N. Rural versus urban preferences for renewable energy developments. **Ecological Economics**, v. 65, p. 616-625, 2008.

BHATTACHARYYA, R.; MISRA, A.; SANDEEP, K. C. Photovoltaic solar energy conversion for hydrogen production by alkaline water electrolysis: Conceptual design and analysis. **Energy Conversion and Management**, v. 133, p. 1-13, 2017.

BIDAULT, F.; KUCERNAK, . A novel cathode for alkaline fuel cells based on a porous silver membrane. **Sources, Journal of Power**, v. 195, p. 2549–2556, 2010.

BIZON, N. Energy optimization of fuel cell system by using global extremum seeking algorithm. **Applied Energy**, v. 206, p. 458–474, 2017.

BOCKRIS, J. M.; DRAZIC, D. M. **Electro-chemical Science**. New York: [s.n.], 1972.

BRETSCHGER, L.; SCHAEFER, A. Dirty history versus clean expectations: Can energy policies provide momentum for growth? **European Economic Review**, p. 1-21, 2017.

BREY, J. J.; CARAZO, A. F.; BREY,. Exploring the marketability of fuel cell electric vehicles in terms of infrastructure and hydrogen costs in Spain. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 2893–2899, 2018.

BRUSHETT, F. R. et al. Analysis of Pt/C electrode performance in a flowing-electrolyte alkaline fuel cell. **International journal of hydrogen energy**, v. 37, p. 2559-2570, 2012.

CALDERÓN, J. C. et al. Palladiumnickel materials as cathode electrocatalysts for alkaline fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. v. 41, p. p. 22538-22546, 2016.

CALLISTER, W. D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais**. 2<sup>a</sup>. ed. [S.I.]: LTC, 2006.

CAO, Y.-C.; SCOTT, ; WANG,. Preparation of polytetrafluoroethylene porous membrane based composite alkaline exchange membrane with improved tensile strength and its fuel cell test. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 12688-12693, 2012.

CARVALHO, L. S. et al. Preparation and characterization of Ru/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methane steam reforming. **Catalysis Today**, v. 142, p. 52–60, 2009.

ÇENGEL, Y. A.; BOLES, M. A. **Termodinâmica**. 7<sup>a</sup>. ed. [S.I.]: McGraw-Hill, 2015.

CHA, D. et al. Comparative performance evaluation of self-humidifying PEMFCs with short-side-chain and long-side-chain membranes under various operating conditions. **Energy**, v. 150, p. 320-328, 2018.

CHAUBEY, R.; JAMES, O. O.; MAITY, S. A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 23, p. 443–462, 2013.

CHEN, C.-Y.; SU, S.-C. Development and performance evaluation of a high temperature proton exchange membrane fuel cell with stamped 304 stainless steel bipolar plates. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 13430-13439, 2018.

CHEN, N. et al. High-performance layered double hydroxide/poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) membrane with porous sandwich structure for anion exchange membrane fuel cell applications. **Journal of Membrane Science**, v. 552, p. 51-60, 2018.

CHENG, J. et al. Guanidimidazole-quanternized and cross-linked alkaline polymer electrolyte membrane for fuel cell application. **Journal of Membrane Science**, v. 501, p. 100-108, 2016.

CHIARI, L.; ZECCA, A. Constraints of fossil fuels depletion on global warming projections. **Energy Policy**, v. 39, p. 5026-5034, 2011.

CHOI, J. et al. Poly(arylene ether sulfone) with tetra(quaternary ammonium) moiety in the polymer repeating unit for application in solid alkaline exchange membrane fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 21223-21230, 2014.

CHOI, T.-I.; LEE, K. Y. Intelligent Control of a Fuel Cell Power Plant. **IFAC**, p. 15915-15921, 2008.

CORDEIRO, G. L. **Estudo de síntese de catalisadores de níquel suportados em alumina-lantânia para aplicação na produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol**. Ipen. São Paulo. 2015.

DAS, H. S.; TAN, C. W.; YATIM, A. H. M. Fuel cell hybrid electric vehicles: A review on power conditioning units and topologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 268-291, 2017.

DEARY, I. J. et al. "Intelligence and Civilisation": A Ludwig Mond lecture delivered at the University of Manchester on 23rd October 1936 by Godfrey H. Thomson. A reprinting with background and commentary. **Intelligence**, 37, 2009. 48–61.

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

DEMIR, M. E.; DINCER,. Cost assessment and evaluation of various hydrogen delivery scenarios. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 10420-10430, 2018.

DEMIRBAS, A. Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. **Progress Energy Combust. Sci.**, v. 31, p. 171-192, 2005.

DÍAZ, E. et al. Performance assessment of concentrated solar power plants based on carbon and hydrogen fuel cells. **International journal of hydrogen energy**, v. 43, p. 5852-5862, 2018.

DIAZ, L. A. et al. Alkali-doped polyvinyl alcohol – Polybenzimidazole membranes for alkaline water electrolysis. **Journal of Membrane Science**, v. 535, p. 45–55, 2017.

DING, J. et al. Development of tubular anode-supported solid oxide fuel cell cell and 4-cell stack based on lanthanum gallate electrolyte membrane for mobile application. **Journal of Power Sources**, v. 401, p. 336–342, 2018.

DJINOVIC, P.; CRNIVEC, I. G. O.; PINTAR,. Biogas to syngas conversion without carbonaceous deposits via the dry reforming reaction using transition metal catalysts. **Catalysis Today**, v. 253, p. 155–162, 2015.

DUAN, L. et al. Study on a new IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle) system with CO<sub>2</sub> capture by integrating MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell). **Energy**, v. v. 87, p. p. 490-503, 2015.

DUDOLADOV, A. O. et al. Generation of hydrogen by aluminium oxidation in aqueous solutions at low temperatures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 2230-2237, 2016.

DUTTA, S. A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 1148-1156, 2014.

EBRAHIMI, S.; GHORBANI, ; VIJAYARAGHAVAN,. Optimization of catalyst distribution along PEMFC channel through a numerical two-phase model and genetic algorithm. **Renewable Energy**, v. 113, p. 846-854, 2017.

EHTESHAMI, S. M. M.; TAHERI, ; CHAN, S. H. A review on ions induced contamination of polymer electrolyte membrane fuel cells, poisoning mechanisms and mitigation approaches. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 34, p. 1–8, 2016.

ELUMALAI, V.; SANGEETHA,. Anion exchange composite membrane based on octa quaternary ammonium Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane for alkaline fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 375, p. 412-420, 2018.

FANG, J. et al. Novel anion exchange membranes based on pyridinium groups and fluoroacrylate for alkaline anion exchange membrane fuel cells. **International journal of hydrogen energy**, v. 40, p. 12392-12399, 2015.

FARSI, A.; MANSOURI, S. S. Influence of nanocatalyst on oxidative coupling, steam and dry reforming of methane: A short review. **Arabian Journal of Chemistry**, p. 28-34, 2016.

FENG, T. et al. Imidazolium-based organic–inorganic hybrid anion exchange membranes for fuel cell applications. **Journal of Membrane Science**, v. 508, p. 7–14, 2016.

FROES, R. E. S. et al. Exploratory analysis and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) applied in the determination of metals in soft drinks. **Microchemical Journal**, v. 92, p. 68–72, 2009.

FUEL Cell Handbook. 7<sup>a</sup>. ed. [S.I.]: [s.n.], 2004.

FUJIMOTO, C. et al. Backbone stability of quaternized polyaromatics for alkaline membrane fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 423-424, p. 438-449, 2012.

GANGADHARAN, P.; KANCHI, K. C.; LOU, H. H. Evaluation of the economic and environmental impact of combining dry reforming with steam reforming of methane. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, p. 1956-1968, 2012.

GANLEY, J. C. High temperature and pressure alkaline electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 3604-3611, 2009.

GAO, Y. et al. Imidazolium-Functionalized Anion Exchange Polymer Electrolytes with High Tensile Strength and Stability for Alkaline Membrane Fuel Cells. **Electrochimica Acta**, v. 177, p. 201–208, 2015.

GARCHE, J.; JÖRISSEN,. Applications of Fuel Cell Technology. **The Electrochemical Society Interface**, p. 39-43, 2015.

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.

GIULIANO, A. D. et al. Sorption enhanced steam methane reforming by Ni/CaO materials supported on mayenite. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 13661-13680, 2017.

GRANDELL, L. et al. Role of critical metals in the future markets of clean energy technologies. **Renewable Energy**, v. 95, p. 53-62, 2016.

GÜLZOW, E.; SCHULZE,. Long-term operation of AFC electrodes with CO<sub>2</sub> containing gases. **Journal of Power Sources**, 2004, v. 17, p. 243-251.

GÜLZOW, E.; SCHULZE, M.; GERKE, U. Bipolar concept for alkaline fuel cells, v. 156, p. 1-7, 2006.

HAO, L. et al. “Sandwich”-like structure modified anion exchange membrane with enhanced monovalent selectivity and fouling resistant. **Journal of Membrane Science**, v. 556, p. 98-106, 2018.

HASELI, Y. Maximum conversion efficiency of hydrogen fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 9015-9021, 2018.

HAUG, P.; KOJ, ; TUREK,. Influence of process conditions on gas purity in alkaline water electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 9406-9418, 2017.

HEEDE, R.; ORESKESA, N. Potential emissions of CO<sub>2</sub> and methane from proved reserves of fossil fuels: An alternative analysis, v. 36, p. 12-20, 2016.

HEIDARI, N.; PEARCE, J. M. A review of greenhouse gas emission liabilities as the value of renewable energy for mitigating lawsuits for climate change related damages, v. 55, p. 899-908, 2016.

HIRSCHENHOFER, J. H. et al. **Fuel Cell Handbook**. [S.l.]: Parsons Corporation, 1998.

HO, C.-Y. Hydrolytic reaction of waste aluminum foils for high efficiency of hydrogen generation. **International Journal of Hydrogen Energy - Elsevier**, p. 1-7, 2017.

HOLLADAY, J. D. et al. An overview of hydrogen production technologies. **Catalysis Today**, v. 139, p. 244–260, 2009.

HOOK, M.; TANG, X. Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change - A review. **Energy Policy**, v. 52, p. 797-809, 2013.

HOSSAIN, M. A.; LIM, ; LEE,. Anion conductive aromatic membrane of poly(tetra phenyl ether sulfone) containing hexa-imidazolium hydroxides for alkaline fuel cell application. **Solid State Ionics**, v. 262, p. 754-760, 2014.

HOSSEN, M. M. et al. Synthesis and characterization of high performing Fe-N-C catalyst for oxygen reduction reaction (ORR) in Alkaline Exchange Membrane Fuel Cells. **Journal of Power Sources**, v. 375, p. 214-221, 2018.

HU, Q. et al. Alkaline polymer electrolyte fuel cell with Ni-based anode and Co-based cathode. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 16264-16268, 2013.

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

HUANG, X.-N. et al. Effects of amalgam on hydrogen generation by hydrolysis of aluminum with water. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 15119-15124, 2011.

HUO, S. et al. Water management in alkaline anion exchange membrane fuel cell anode. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37389-18402, p. 18, 2012.



HUO, S. et al. Experimental and analytical analysis of polarization and water transport behaviors of hydrogen alkaline membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 382, p. 1-12, 2018.

HWANG, G.-J.; OHYA,. Preparation of anion-exchange membrane based on block copolymers Part 1. Amination of the chloromethylated copolymers. **Journal of Membrane Science**, v. 140, p. 195-203, 1998.

HWANGBO, S.; HEO, ; YOO,. Network modeling of future hydrogen production by combining conventional steam methane reforming and a cascade of waste biogas treatment processes under uncertain demand conditions. **Energy Conversion and Management**, v. 165, p. 316-333, 2018.

ILYUKHINA, A. V.; ILYUKHIN, A. S.; SHKOLNIKOV, E. I. Hydrogen generation from water by means of activated aluminum. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 16382-16387, 2012.

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

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

IRANKHAH, A.; FATTAHI, S. M. S.; SALEM,. Hydrogen generation using activated aluminum/water reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, 2018.

IRAVANINIA, M.; AZIZI, ; ROWSHANZAMIR,. A comprehensive study on the stability and ion transport in cross-linked anion exchange membranes based on polysulfone for solid alkaline fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 17229-17241, 2017.

IRFAN, M. et al. Preparation and performance evaluation of novel alkaline stable anion exchange membranes. **Journal of Power Sources**, v. 355, p. 171-180, 2017.

JALBANI, N. et al. Application of factorial design in optimization of ultrasonic-assisted extraction of aluminum in juices and soft drinks. **Talanta**, v. 70, p. 307–314, 2006.

JARAMILLO, P.; MULLER, N. Z. Air pollution emissions and damages from energy production in the U.S.: 2002. **Energy Policy**, v. 90, p. 202-211, 2016.

JIANG, Q. et al. A principal component analysis based three-dimensional sustainability assessment model to evaluate corporate sustainable performance. **Journal of Cleaner Production**, v. 187, p. 625-637, 2018.

JUNG, C. R. et al. Hydrogen from aluminium in a flow reactor for fuel cell applications. **Journal of Power Sources**, v. 175, p. 490–494, 2008.

JUNG, H. et al. Low fuel crossover anion exchange pore-filling membrane for solid-state alkaline fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 373, p. 107–111, 2011.

KADDECHE, D.; DJAIDJA , ; BARAMA,. Partial oxidation of methane on co-precipitated NiMg/Al catalysts modified with copper or iron. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 15002-15009, 2017.

KHALID, F. et al. Comparative assessment of two integrated hydrogen energy systems using electrolyzers and fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 19836-19846, 2016.

KIM, D. J.; PARK, C. H.; NAM, S. Y. Characterization of a soluble poly(ether ether ketone) anion exchange membrane for fuel cell application. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 7649-7658, 2016.

KIM, J. H.; SIMON, T. W.; VISKANTA, R. Journal of heat transfer policy on reporting uncertainties in experimental measurements and results [editorial]. **J. Heat Transfer**, v. 115, p. 5-6, 1993.

KIM, J.-H.; YONEZAWA , ; TAKASHIMA,. Preparation and characterization of C/Ni-PTFE electrode using Ni/PTFE composite plating for alkaline fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 1720-1729, 2011.

KIM, M. J. et al. A facile approach to improve the performance of alkaline anion exchange membrane fuel cells by reducing ionic resistance. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 61, p. 437-444, 2018.

KIMURA, Y.; LIM, H.-J.; , T. I. Membrane Potentials of Charged Cellulosic Membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 18, p. 285-296, 1984.

KINCAID, D.; CHENEY, W. **Numerical Analysis**. 3<sup>a</sup>. ed. Wadsworth, Belmont, CA: [s.n.], 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.

KOTHARI, R.; BUDDHI, D.; SAWHNEY, R. L. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, p. 553-563, 2008.

KOUSSER, T.; TRANTER, B. The influence of political leaders on climate change attitudes. **Global Environmental Change**, v. 50, p. 100-109, 2018.

KRUUSENBERG, I. et al. Non-platinum cathode catalysts for alkaline membrane fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 4406-4412, 2012.

KUCERNAK, A.; BIDAULT, F.; SMITH, G. Membrane electrode assemblies based on porous silver electrodes for alkaline anion exchange membrane fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 82, p. 284-290, 2012.

LAFMEJANI, S. S.; OLESEN, A. C.; KÆR, S. K. VOF modelling of gasliquid flow in PEM water electrolysis cell micro-channels. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 16333-16344, 2017.

LAI, A. N. et al. Benzylmethyl-containing poly(arylene ether nitrile) as anion exchange membranes for alkaline fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 481, p. 9-18, 2015.

LAI, Y.; GONG, ; LIN,. Self-organized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with uniform platinum nanoparticles for highly efficient water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 6438-6446, 2012.

LAN, C. et al. Cross-linked anion exchange membranes with pendent quaternary pyrrolidonium salts for alkaline polymer electrolyte membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 295, p. 259-267, 2015.

LAN, L. et al. Efficient self-metathesis of 1-butene on molybdenum oxide supported on silica modified one-dimensional  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 394, p. 4-13, 2014.

LARMINIE, J.; DICKS, J. **Fuel Cell Systems Explained**. 2<sup>a</sup>. ed. [S.l.]: [s.n.], 2003.

LEE, B. et al. Economic evaluation with sensitivity and profitability analysis for hydrogen production from water electrolysis in Korea. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 6462-6471, 2017.

LEE, C.-Y.; HEO, H. Estimating willingness to pay for renewable energy in South Korea. **Energy Policy**, v. 94, p. 150-156, 2016.

LEE, D.; LIM, J. W.; LEE, D. G. Cathode/anode integrated composite bipolar plate for high-temperature PEMFC. **Composite Structures**, v. 167, p. 144-151, 2017.

LEE, Y. H. et al. Durable graphene-coated bipolar plates for polymer electrolyte fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, p. 27350-27353, 2017.

LEVALLEY, T. L.; RICHARD, A. R.; FAN, M. The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies e A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 16983-17000, 2014.

LEWIS, H.; GRUN, J.; SALKIND, J. Cellulosic separator applications: new and improved separators for alkaline rechargeable cells. **Journal of Power Sources**, v. 65, p. 29-38, 1997.

LI, L. et al. Highly conductive anion exchange membranes with long flexible multication spacer. **Journal of Membrane Science**, v. 553, p. 209-217, 2018.

LI, X. et al. Non-precious metal catalysts synthesized from precursors of carbon, nitrogen, and transition metal for oxygen reduction in alkaline fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 1712-1722, 2011.

LI, Y. S.; ZHAO, T. S. A passive anion-exchange membrane direct ethanol fuel cell stack and its applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 20336-20342, 2016.

LIM, J. W. et al. Composite structures for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) and energy storage systems (ESS): Review. **Composite Structures**, v. 178, p. 620–626, 2015.

LIN, B. et al. Preparation and characterization of imidazolium-based membranes for anion exchange membrane fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 6988-6996, 2017.

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.

LIN, X. et al. A convenient, efficient and green route for preparing anion exchange membranes for potential application in alkaline fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 425-426, p. 190–199, 2013.

LIN, X. et al. Cross-linked anion exchange membranes for alkaline fuel cells synthesized using a solvent free strategy. **Journal of Power Sources**, v. 233, p. 259-268, 2013.

LING, C. Y. et al. Compact open cathode feed system for PEMFCs. **Applied Energy**, v. 164, p. 670-675, 2016.

LINNEKOSKI, J. A. et al. Processing of Raney-Nickel Catalysts for Alkaline Fuel Cell Applications. **Journal of Fuel Cell Science and Technology**, v. 4, p. 45-48, 2007.

LIU, J. et al. Production of high-pure hydrogen by an integrated catalytic process: Comparison of different lignocellulosic biomasses and three major components. **Fuel**, v. 226, p. 322-330, 2018.

LU, W. et al. Crosslinked poly(vinylbenzyl chloride) with a macromolecular crosslinker for anion exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 248, p. 905-914, 2014.

LÜ, X. et al. Extension control strategy of a single converter for hybrid PEMFC/battery power source. **Applied Thermal Engineering**, v. 128, p. 887-897, 2018.

LUCIA, U. Overview on fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 30, p. 164-169, 2014.

LUO, Y. et al. Quaternized poly(methyl methacrylate-co-butyl acrylate-co-vinylbenzyl chloride) membrane for alkaline fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 3765-3771, 2010.

MA, J.; SAHAI, Y. Effect of electrode fabrication method and substrate material on performance of alkaline fuel cells. **Electrochemistry Communications**, v. 30, p. 63–66, 2013.

MA, L.; SUI, ; ZHAI,. Investigations on high performance proton exchange membrane water electrolyzer. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 678-684, 2009.

MAHMOUDI, A. H.; RAMIAR, A.; ESMAILI, Q. Effect of inhomogeneous compression of gas diffusion layer on the performance of PEMFC with interdigitated flow field. **Energy Conversion and Management**, v. v. 110, p. p. 78–89, 2016.

MAMLOUK, M. et al. Electrochemical and fuel cell evaluation of Co based catalyst for oxygen reduction in anion exchange polymer membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 7594-7600, 2011.

MAMLOUK, M. et al. The effect of electrode parameters on the performance of anion exchange polymer membrane fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 7191-7198, 2011.

MANDAL, P.; CHANDA, U. K.; ROY, S. A Review of Corrosion Resistance Method on Stainless Steel Bipolar plate. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, p. 17852-17856, 2018.

MARANGIO, F. et al. Concept of a high pressure PEM electrolyser prototype. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 7807-7815, 2011.

MARCHETTI, P. Molecular Separation with Organic Solvent Nanofiltration: A Critical Review. **Chemical Reviews**, v. 114, p. 10735-10806, 2014.

MARTÍNEZ, S. S. et al. Recycling of aluminum to produce green energy. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 88, p. 237–243, 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.

MASNADI, M. S. et al. From fossil fuels towards renewables: Inhibitory and catalytic effects on carbon thermochemical conversion during co-gasification of biomass with fossil fuels. **Applied Energy**, v. 140, p. 196-209, 2015.

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

MATSUOKA, K. et al. Preparation of anion-exchange membrane by plasma polymerization and its use in alkaline fuel cells. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 3309-3313, 2008.

MATTHEY, J. Fuel Cell Today Industry Review. **Platinum Metals Rev.**, v. 55, p. 268-270, 2011.

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

MENCH, M. M.; WANG , C.-Y.; THYNELL, S. T. An Introduction to Fuel Cells and Related Transport Phenomena. **International Journal of Transport Phenomena**, v. 3, p. 1-58, 2001.

MERLE, G. et al. New cross-linked PVA based polymer electrolyte membranes for alkaline fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 409– 410, p. 191– 199, 2012.

MERLE, G.; WESSLING, ; NIJMEIJER,. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review. **Journal of Membrane Science** , v. 377 , p. 1-35, 2011.

MIAO, Y.-M. et al. Heterogeneous anion-exchange membrane: Influences of charged binders with crosslinking structure on electro-dialytic performance. **Journal of Membrane Science**, v. 557, p. 67-75, 2018.

MILLET, P. et al. PEM water electrolyzers: From electrocatalysis to stack development. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 5043-5052, 2010.

MINERAIS Estratégicos e Terras-Raras. Centro de Estudos e Debates Estratégicos. Brasília: [s.n.]. 2014.

MINKOWYCZ, W. J. et al. **Handbook of numerical heat transfer**. 2<sup>a</sup>. ed. New York: Wiley, 2006.

MOHR, S. H. et al. Projection of world fossil fuels by country. **Fuel**, v. 141, p. 120-135, 2015.

MOMIRLAN, M.; VEZIROGLU, T. N. Current status of hydrogen energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 6, p. 141-179, 2002.

MORADI, M.; MOHEB, A.; JAVANBAKHT, M. Experimental study and modeling of proton conductivity of phosphoric acid doped PBI-Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> nanocomposite membranes for using in high temperature proton exchange membrane fuel cell (HT-PEMFC). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. v. 41, p. p. 2896-2910, 2016.

MORAN, M. J. et al. **Princípios de Termodinâmica Para Engenharia**. 7<sup>a</sup>. ed. [S.I.]: LTC, 2013.

MORENO, N. G. et al. Approaches to polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) and their cost. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p. 897-906, 2015.

MORITA, Z.; ISHIDA, H.; SHIMAMOTO, H. Anion Permeability of Cellulosic Membranes. Part 1. Porosity of Water-Swollen Membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 46, p. 283-298, 1989.

MUNDHWA, M.; THURGOOD, C. P. Numerical study of methane steam reforming and methane combustion over the segmented and continuously coated layers of catalysts in a plate reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 158, p. 57-72, 2017.

MURADOV, N. Low to near-zero CO<sub>2</sub> production of hydrogen from fossil fuels: Status and perspectives. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. v. 42, p. p. 14058-14088, 2017.

NATH, K.; DAS, . Hydrogen from biomass. **Current Science**, v. 85, 2003. p. 265-211.



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

NICOLETTI, G. et al. A technical and environmental comparison between hydrogen and some fossil fuels. **Energy Conversion and Management**, v. 89, p. 205-213, 2015.

NIEVA, M. A. et al. Steam-methane reforming at low temperature on nickel-based catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 235, p. 158-166, 2014.

NIKOLIC, V. M. et al. Performance comparison of modified poly(vinyl alcohol) based membranes in alkaline fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 11004-11010, 2011.

NOJAVAN, S.; ZARE, K.; MOHAMMADI-IVATLOO, B. Application of fuel cell and electrolyzer as hydrogen energy storage system in energy management of electricity energy retailer in the presence of the renewable energy sources and plug-in electric vehicles. **Energy Conversion and Management**, v. 136, p. 404-417, 2017.

OGUNGBEMI, E. et al. Fuel cell membranes – Pros and cons. **Energy**, v. 172, p. 155-172, 2019.

OHYAMA, J.; SATO, ; SATSUMA,. High performance of Ru nanoparticles supported on carbon for anode electrocatalyst of alkaline anion exchange membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 225, p. 311-315, 2013.

OLIVIER, P.; BOURASSEAU, C.; BOUAMAMA., P. B. Low-temperature electrolysis system modelling: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 78, p. 280-300, 2017.

OMASTA, T. J. et al. Importance of balancing membrane and electrode water in anion exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 375, p. 205-213, 2018.

OMRANI, R.; SHABANI,. International Journal of Hydrogen Energy. **Gas diffusion layer modifications and treatments for improving the performance of proton exchange membrane fuel cells and electrolyzers: A review**, p. 1-22, 2017.

ONG, A. L. et al. Anionic membrane and ionomer based on poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) for alkaline membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 8272-8279, 2011.

ORTIZ, A. L.; ZARAGOZA, M. J. M.; COLLINS-MARTÍNEZ, V. Hydrogen production research in Mexico: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 23363-23379, 2016.

OSHIBA, Y. et al. Improvement in the solid-state alkaline fuel cell performance through efficient water management strategies. **Journal of Power Sources**, v. 345, p. 221-226, 2017.

PALO, D. R.; DAGLE, R. A.; HOLLADAY, J. D. Methanol Steam Reforming for Hydrogen Production. **Chem. Rev.**, v. 107, p. 3992-4021, 2007.

PAN, Z. F.; ZHAO, T. S.; TANG, Z. K. Advances and challenges in alkaline anion exchange membrane fuel cells. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 66, p. 141-175, 2018.

PANG, R.-Z.; DENG, Z.-Q.; HU, J.-L. Clean energy use and total-factor efficiencies: An international comparison. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p. 1158-1171, 2015.

PANTALEO, G. et al. Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts for methane partial oxidation: Synthesis driven structural and catalytic effects. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 189, p. 233-241, 2016.

PANWAR, N. L.; KAUSHIK, S. C.; KOTHARI, S. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 1513-1524, 2011.

PAO, H.-T.; LI, Y.-Y.; FU, H.-C. Clean energy, non-clean energy, and economic growth in the MIST countries. **Energy Policy**, v. 67, p. 932-942, 2014.

PARAMATI, S. R.; APERGIS, N.; UMMALLA, M. Financing clean energy projects through domestic and foreign capital: The role of political cooperation among the EU, the G20 and OECD countries. **Energy Economics**, v. 61, p. 62-71, 2017.

PARK, D.; JUMOON, D.; KIM, T. Preparation and evaluation of a metallic foam catalyst for steam-CO<sub>2</sub> reforming of methane in GTL-FPSO process. **Fuel Processing Technology**, v. 124, p. 97-103, 2014.

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.

PARMUZINA, A. V.; KRAVCHENKO, O. V. Activation of aluminium metal to evolve hydrogen from water. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 3073-3076, 2008.

PÉREZ-ALONSO, F. J. et al. Ni/Fe electrodes prepared by electrodeposition method over different substrates for oxygen evolution reaction in alkaline medium. **International journal of hydrogen energy**, v. 39, p. 5204-5212, 2014.

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

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. **Perry's Chemical Engineers Handbook**. 6<sup>a</sup>. ed. New York: McGraw-Hill, 1984.

PIANA, M. et al. H<sub>2</sub>/air alkaline membrane fuel cell performance and durability, using novel ionomer and non-platinum group metal cathode catalyst. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 5875-5881, 2010.

PLETCHER, D.; LI, . Prospects for alkaline zero gap water electrolyzers for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 15089-15104, 2011.

POLLA, P. T. B. **Modelagem matemática e otimização de pilha de combustível de membrana alcalina**. Curitiba. 2015.

PORCIÚNCULA, C. B. et al. Production of hydrogen in the reaction between aluminum and water in the presence of NaOH and KOH. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 29, p. 337 - 348, 2012.

POYNTON, S. D. et al. Novel electrolyte membranes and non-Pt catalysts for low temperature fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 181, p. 219-222, 2010.

PUDUKUDY, M. et al. Non-oxidative thermocatalytic decomposition of methane into CO<sub>x</sub> free hydrogen and nanocarbon over unsupported porous NiO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 18509-18521, 2016.

PUSPASARI, T.; PEINEMANN, K.-V. Application of thin film cellulose composite membrane for dye wastewater reuse. **Journal of Water Process Engineering**, v. 13, p. 176-182, 2016.

QIAO, J. et al. Carbon-supported co-pyridine as non-platinum cathode catalyst for alkaline membrane fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 96, p. 298-305, 2013.

QIN, Y. et al. Modeling and design of PEM fuel cell stack based on a flow network method. **Applied Thermal Engineering**, v. 144, p. 411–423, 2018.

QIU, B. et al. Bis-imidazolium-based anion-exchange membranes for alkaline fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 2017, p. 329-335, 2012.

RADENAHMAD, N. et al. Proton-conducting electrolytes for direct methanol and direct urea fuel cells - A state-of-the-art review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 1347-1358, 2016.

RAIMUNDO, R. C. et al. **Evaluation of Alkaline Membrane Fuel Cell (AMFC) Performance with Cellulosic Membrane**. 16th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering. [S.l.]: [s.n.]. 2016. p. 1-7.

RAN, J. et al. Development of imidazolium-type alkaline anion exchange membranes for fuel cell application. **Journal of Membrane Science**, v. 415-416, p. 415-416, 2012.

RAO, A. H. N. et al. Imidazolium-functionalized poly(arylene ether sulfone) block copolymer as an anion exchange membrane for alkaline fuel cell. **Polymer**, v. 54, p. 111-119, 2013.

RASTEN, E.; HAGEN, ; TUNOLD,. Electrocatalysis in water electrolysis with solid polymer electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 3945-3952, 2003.

RAZA, R. et al. Fuel cell technology for sustainable development in Pakistan – An over-view. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 450-461, 2016.

REBOIRAS, M. D. Electrochemical properties of cellulosic ion-exchange membranes I. Equilibrium and permselectivity. **Journal of Membrane Science** , v. 92, p. 75-84, 1984.

REBOIRAS, M. D. Electrochemical properties of cellulosic ion-exchange membranes II. Transport numbers of ions and electro-osmotic flow. **Journal of Membrane Science** , v. 109, p. 55-63, 1996.

**Recicloteca**, 2017. Disponível em: <[http://www.recicloteca.org.br/?post\\_type=materia-l-reciclavel&p=143%20Gostou%20desse%20post?>](http://www.recicloteca.org.br/?post_type=materia-l-reciclavel&p=143%20Gostou%20desse%20post?>)>. Acesso em: 14 Novembro 2018.

RESHETENKO, T. et al. Analysis of alkaline exchange membrane fuel cells performance at different operating conditions using DC and AC methods. **Journal of Power Sources**, v. 375, p. 185-190, 2018.

ROSA, A. V. D. **Fundamentals of Renewable Energy Processes**. 1<sup>a</sup>. ed. [S.l.]: Elsevier Academic Press, 2005.

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

SALMINEN, J.; STEINGART, ; KALLIO,. Fuel Cells and Batteries. **Future Energy**, p. 259-276, 2008.

SARI, A. A theoretical study on high pressure partial A theoretical study on high pressure partial oxidation of methane in Rh-washcoated monoliths. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 121, p. 134-148, 2017.

SCHULZE, M.; GÜLZOW, E. Degradation of nickel anodes in alkaline fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 127, p. 252-263, 2004.

SEFEEDPARI, P. et al. Modeling output energy based on fossil fuels and electricity energy consumption on dairy farms of Iran: Application of adaptive neural-fuzzy inference system technique. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 109, p. 80-85, 2014.

SELLAMI, M. H.; LOUDIYI, K. Electrolytes behavior during hydrogen production by solar energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, p. 1331-1335, 2017.

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

SHARAF, O. Z.; ORHAN, M. F. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 810-853, 2014.

SHEIKHBAHAEI, V.; BANIASADI, E.; NATERER, G. F. Experimental investigation of solar assisted hydrogen production from water and aluminum. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 9181-9191, 2018.

SHMELEV, V. et al. Hydrogen production by reaction of aluminum with water. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 16664-16673, 2016.

SILVEIRA, V. R. D. et al. Nickel-based catalyst derived from NiO–Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> nanocrystalline composite: Effect of the synthetic route on the partial oxidation of methane. **Ceramics International**, v. 42, p. 16084-16089, 2016.

SLADE, R. C. T.; VARCOE, J. R. Investigations of conductivity in FEP-based radiation-grafted alkaline anion-exchange membranes. **Solid State Ionics**, v. 176, p. 585-597, 2005.

SOLER, L. et al. Aluminum and aluminum alloys as sources of hydrogen for fuel cell applications. **Journal of Power Sources**, v. 169, p. 144–149, 2007.

SOLER, L. et al. In situ generation of hydrogen from water by aluminum corrosion in solutions of sodium aluminate. **Journal of Power Sources**, v. 192, p. 21–26, 2009.

SOLLOGOUB, C. et al. Formation and characterization of crosslinked membranes for alkaline fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 335, p. 37-42, 2009.

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

SOMMER, E. M. **Modelagem, Simulação e Otimização de Células de Combustível de Membrana Alcalina**. [S.l.]: [s.n.], 2012.

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

SOMMER, E. M. et al. The maximization of an alkaline membrane fuel cell (AMFC) net power output. **International Journal of Energy Research**, v. 40, p. 924-939, 2016.

SONG, J. et al. Evaluation of potential fossil fuel conservation by the renewable heat obligation in Korea. **Renewable Energy**, v. 79, p. 140-149, 2015.

SONI, M. G. et al. Safety Evaluation of Dietary Aluminum. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 33, p. 66-79, 2001.

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

SPEIRS, J.; MCGLADE, C.; SLADE, R. Uncertainty in the availability of natural resources: Fossil fuels, critical metals and biomass. **Energy Policy**, v. 87, p. 654-664, 2015.

STANISKIENE, E.; STANKEVICIUTE, Z. Social sustainability measurement framework: The case of employee perspective in a CSR-committed organisation. **Journal of Cleaner Production**, v. 188, p. 708-719, 2018.

STOICA, D. et al. Anionic membrane based on polyepichlorhydrin matrix for alkaline fuel cell: Synthesis, physical and electrochemical properties. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 1596-1603, 2007.

SUEYOSHI, T.; GOTO, M. Returns to Scale and Damages to Scale with Strong Complementary Slackness Conditions in DEA Assessment: Japanese Corporate Effort on Environment Protection. **Energy Economics**, v. 34, p. 1422-1434, 2012.

SUEYOSHI, T.; GOTO, M. Weak and strong disposability vs. natural and managerial disposability in DEA environmental assessment: Comparison between Japanese

electric power industry and manufacturing industries. **Energy Economics**, v. 34, p. 686-699, 2012.

SUKMA, F. M.; ÇULFAZ-EMECEN, P. Z. Cellulose membranes for organic solvent nanofiltration. **Journal of Membrane Science** , v. 545 , p. 329-336, 2018.

SULEMAN, F.; DINCER, I.; AGELIN-CHAAB, M. Comparative impact assessment study of various hydrogen production methods in terms of emissions. **International journal of hydrogen energy**, v. 41, p. 8364-8375, 2016.

SUZUKI, S. et al. Influence of CO<sub>2</sub> dissolution into anion exchange membrane on fuel cell performance. **Electrochimica Acta** , v. 88, p. 552-558, 2013.

SUZUKI, S.; NAGAI,. Silicone based alkaline electrolyte membrane for fuel cell. **Materials Science and Engineering B**, v. 161, p. 138-141, 2009.

SWATLOSKI, R. P. et al. Dissolution of Cellose with Ionic Liquids. **J. Am. Chem. Soc.** , v. 124, p. 4974-4975, 2002.

TAN, S.-C. et al. Comparative study on activation of aluminum with four liquid metals to generate hydrogen in alkaline solution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 22663-22667, 2016.

TARASEVICH, M. R. et al. **Comprehensive Treatise of Electrochemistry**. 7<sup>a</sup>. ed. New York: [s.n.], 1983. 310-398 p.

**The Engineer**, 2018. Disponivel em: <<https://www.theengineer.co.uk/hydrogen-fuel-cell-trains/>>. Acesso em: 19 nov. 2018.

TOFT, P.; DUERO, A. Reliable in the long run? Petroleum policy and long-term oil supplier reliability. **Energy Policy**, v. 39, p. 6583-6594, 2011.

TUAN, C. M.; KIM, D. Anion-exchange membranes based on poly(arylene ether ketone) with pendant quaternary ammonium groups for alkaline fuel cell application. **Journal of Membrane Science**, v. 511, p. 143-150, 2016.

TUAN, C. M.; PATRA, A. K.; KIM, D. Chemically modified poly(arylene ether ketone)s with pendant imidazolium groups: Anion exchange membranes for alkaline fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 4517-4527, 2018.



URBONAVICIUS, M. et al. Hydrogen generation based on aluminum-water reaction for fuel cell applications. **Energy Procedia**, v. 128, p. 114-120, 2017.

VAN BELLE ,. **Statistical Rules of Thumb**. 2. ed. New York (USA): Wiley-Interscience, 2008.

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. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 9, p. 1479–1486, 2007.

VARCOE, J. R.; SLADE, R. C. T. Prospects for Alkaline Anion-Exchange Membranes in Low Temperature Fuel Cells. **Fuel Cells**, v. 5, p. 187-201, 2005.

VARCOE, J. R.; SLADE, R. C. T. An electron-beam-grafted ETFE alkaline anion-exchange membrane in metal-cation-free solid-state alkaline fuel cells. **Electrochemistry Communications**, v. 8, p. 839-843, 2006.

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

VARGAS, J. V. C.; ORDONEZ, J. C.; BEJAN,. Constructal PEM fuel cell stack design. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 48, p. 4410–4427, 2005.

VARGAS, J. V. C.; ORDONEZ, J. C.; BEJAN, A. Constructal flow structure for a PEM fuel cell. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 47, p. 4177-4193, 2004.

VARGAS, J. V. C.; STANESCU, ; FLOREA, R. A numerical model to predict the thermal and psychometric response of electronic packages. **Journal Of Electronic Packaging, ASME**, v. 123, p. 200-210, 2001.

VILLAFÁN-VIDALES, H. I. et al. An overview of the solar thermochemical processes for hydrogen and syngas production: Reactors, and facilities. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 75, p. 894-908, 2017.

VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. Células a combustível: Energia Limpa a Partir de Fontes Renováveis. **Química Nova na Escola**, v. 15, p. 28-34, 2002.

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

VINODH, R.; PURUSHOTHAMAN, M.; SANGEETHA, D. Novel quaternized polysulfone/ZrO<sub>2</sub> composite membranes for solid alkaline fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 7291-7302, 2011.

VLASKIN, M. S. et al. Modelling of aluminum-fuelled power plant with steam-hydrogen enthalpy utilization. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 4623-4631, 2018.

WAN, B. et al. Review of solid state recycling of aluminum chips. **Resources, Conservation & Recycling**, v. 125, p. 37-47, 2017.

WAN, Y. et al. Chitosan-based electrolyte composite membranes II. Mechanical properties and ionic conductivity. **Journal of Membrane Science**, v. 284, p. 331-338, 2006.

WAN, Y. et al. Quaternized-chitosan membranes for possible applications in alkaline fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 185, p. 183-187, 2008.

WAN, Y.; PEPPLEY, ; CREBER, K. A. M. Anion-exchange membranes composed of quaternized-chitosan derivatives for alkaline fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 3785-3793, 2010.

WAND, G. Fuel Cell History, part one. **Fuel Cell Today**, 2006.

WANG, H. Z. et al. A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 845-853, 2009.

WANG, X. et al. A polytetrafluoroethylene-quaternary 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]-octane polysulfone composite membrane for alkaline anion exchange membrane fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 10022-10026, 2011.

WANG, Y. et al. Yttria promoted metallic nickel catalysts for the partial oxidation of methane to synthesis gas. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 17, p. 344-350, 2008.

WANG, Y. et al. A review on unitized regenerative fuel cell technologies, part B: Unitized regenerative alkaline fuel cell, solid oxide fuel cell, and microfluidic fuel cell. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** , v. 75 , p. 775-795, 2017.

WANG, Y. et al. Preparation and performances of electrically conductive Nb-doped TiO<sub>2</sub> coatings for 316 stainless steel bipolar plates of proton-exchange membrane fuel cells. **Corrosion Science**, v. 142, p. 249-257, 2018.

WEINZIERL, C.; KREWER, U. Model-based analysis of water management at anode of alkaline direct methanol fuel cells. **Chemical Engineering Science**, v. 143 , p. 181–193, 2016.

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.

WON, W. et al. Design and operation of renewable energy sources based hydrogen supply system: Technology integration and optimization. **Renewable Energy**, v. 103, p. 226-238, 2017.

WU, H.-W. A review of recent development: Transport and performance modeling of PEM fuel cell. **Applied**, v. 165, p. 81-106, 2016.

WU, X. A non-precious metal bifunctional oxygen electrode for alkaline anion exchange membrane cells. **Journal of Power Source**, v. 206, p. 14-19, 2012.

WU, Y. et al. Novel silica/poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) hybrid anion-exchange membranes for alkaline fuel cells: Effect of heat treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 338, p. 51-60, 2009.

XU, J. et al. Facile synthesis of fluorinated poly(arylene ether)s with pendant sulfonic acid groups for proton exchange membranes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 27100-27110, 2017.

XU, M. et al. Carbon-supported Co-phthalocyanine modified with pyridine, 2-acid pyridine and 2-methyl pyridine as novel cathode catalysts for alkalinePEM fuel cells. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 390, p. 69-75, 2014.

XUE, J. et al. UV-crosslinking of polystyrene anion exchange membranes by azidated macromolecular crosslinker for alkaline fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 535, p. 322–330, 2017.

YAN, E. et al. Design and characterizations of novel Nb-ZrCo hydrogen permeation alloys for hydrogen separation applications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 212, p. 282-291, 2018.

YANG, D. et al. Fine microstructure of high performance electrode in alkaline anion exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 267, p. 39-47, 2014.

YANG, Q. et al. Poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)/ionic liquid functionalized graphene oxide anion exchange membranes for fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 552, p. 367-376, 2018.

YAO, J. et al. Techno-economic assessment of hydrogen production based on dual fluidized bed biomass steam gasification, biogas steam reforming, and alkaline water electrolysis processes. **Energy Conversion and Management**, v. 145, p. 278-292, 2017.

YAVOR, Y. et al. Enhanced hydrogen generation from aluminum-water reactions. **International Journal of Hydrogen Energy - Elsevier**, v. 38, p. 14992-15002, 2013.

YE, N. et al. High alkaline resistance of benzyl-triethylammonium functionalized anion exchange membranes with different pendants. **European Polymer Journal**, v. 101, p. 83–89, 2018.

YILMAZ, F.; BALTA, M. T. Energy and exergy analyses of hydrogen production step in boron based thermochemical cycle for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 2485-2491, 2017.

ZAKARIA, Z.; KAMARUDIN, S. K. Direct conversion technologies of methane to methanol: An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 65, p. 250-261, 2016.

ZENG, R.; VARCOE, J. R. Alkaline Anion Exchange Membranes for Fuel Cells - A Patent Review. **Chem. Eng.** , v. 44, p. 1-50, 2011.

ZHANG, X. et al. Alkaline anion-exchange polymer membrane with grid–plug microstructure for hydrogen fuel cell application. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 5494–5498, 2011.

ZHAO, Y. et al. Preparation and characterization of PTFE based composite anion exchange membranes for alkaline fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 421-422, p. 311-317, 2012.

ZHAO, Y. et al. High durability and hydroxide ion conducting pore-filled anion exchange membranes for alkaline fuel cell applications. **Journal of Power Sources**, v. 269, p. 1-6, 2014.

ZHOU, J. et al. Crosslinked, epoxy-based anion conductive membranes for alkaline membrane fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 350, p. 286-292, 2010.

ZHOU, T. et al. Poly(ethylene glycol) plasticized poly(vinyl alcohol)/poly(acrylamide-co-diallyldimethylammonium chloride) as alkaline anion-exchange membrane for potential fuel cell applications. **Synthetic Metals**, v. 167, p. 43-50, 2013.

ZHUANG, Q. et al. An integrated natural gas power cycle using hydrogen and carbon fuel cells. **Fuel** , v. 209 , p. 76-84, 2017.