

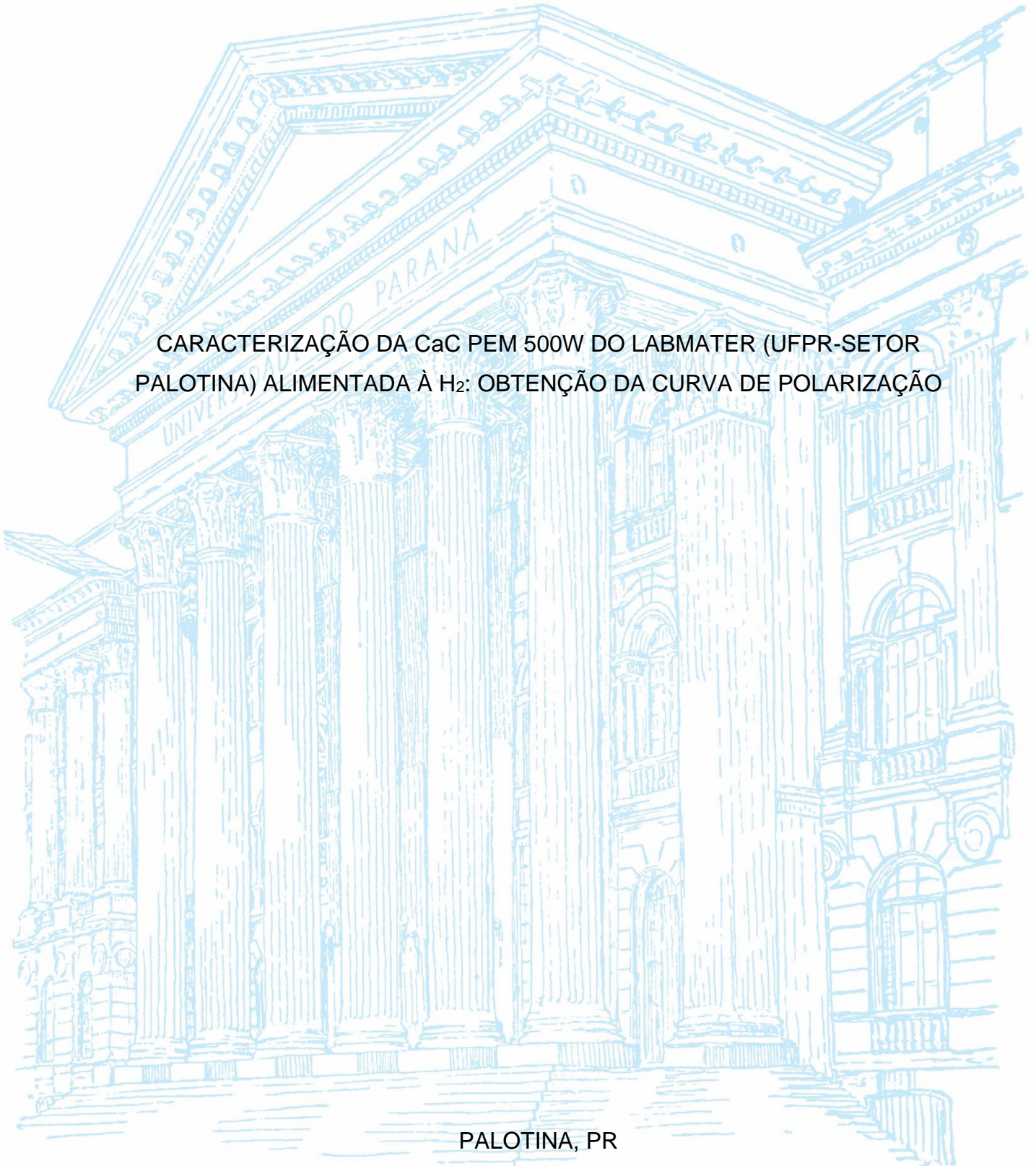
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MATHEUS DE PAULA GONÇALVES

CARACTERIZAÇÃO DA CaC PEM 500W DO LABMATER (UFPR-SETOR
PALOTINA) ALIMENTADA À H₂: OBTENÇÃO DA CURVA DE POLARIZAÇÃO

PALOTINA, PR

2021



MATHEUS DE PAULA GONÇALVES

CARACTERIZAÇÃO DA CaC PEM 500W DO LABMATER (UFPR-SETOR
PALOTINA) ALIMENTADA À H₂: OBTENÇÃO DA CURVA DE POLARIZAÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Graduação em Engenharia de Energia, Setor de Palotina, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Engenheiro de Energia.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Romani
Coorientador: Prof. Dr. Helton José Alves

PALOTINA

2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ATA DE REUNIÃO

Aos doze dias do mês de agosto do ano de 2021, no horário das 14:00 às 15:40 horas, na sala virtual <https://teams.microsoft.com/l/meetup-join/19%3aCISgQoLsP4DBJgT1zT79ahlq4YyXuUfO2Yh0qmZj8401%40thread.tacv2/1628192674311?context=%7b%22Tid%22%3a%22c37b37a3-e9e2-42f9-bc67-4b9b738e1df0%22%2c%22Oid%22%3a%22af484eab-02e3-4398-b9bf-dd96819c68b5%22%7d>, compareceram para defesa pública do Trabalho de Conclusão de Curso, requisito obrigatório para a obtenção do título de Engenheiro de Energia o aluno Matheus de Paula Gonçalves, tendo como Título do Trabalho de Conclusão de Curso “CARACTERIZAÇÃO DA CaC PEM 500 W DO LABMATER (UFPR-SETOR PALOTINA) ALIMENTADA À H2: OBTENÇÃO DA CURVA DE POLARIZAÇÃO”.

Constituíram a Banca Examinadora os professores: Prof. Dr. Eduardo Lucas Konrad Burin, Prof. Dr. Joel Gustavo Teleken e o Prof. Dr. Maurício Romani (Orientador e Presidente da Banca).

Após avaliação a banca se reuniu na sala virtual <https://meet.google.com/ewz-nmdr-ysz> para deliberação da banca avaliadora, sendo assim ficou definido que o trabalho foi considerado **APROVADO** com conceito **90 (noventa)** pontos.

Eu, presidente da banca, lavrei a presente ata que segue assinada por mim e demais membros:



Documento assinado eletronicamente por **MAURICIO ROMANI, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 12/08/2021, às 15:43, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



Documento assinado eletronicamente por **JOEL GUSTAVO TELEKEN, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 12/08/2021, às 15:48, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



Documento assinado eletronicamente por **EDUARDO LUCAS KONRAD BURIN, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 12/08/2021, às 15:48, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



A autenticidade do documento pode ser conferida [aqui](#) informando o código verificador **3703509** e o código CRC **5DED103F**.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus pelo dom da vida, que Ele continue sempre me guiando e abençoando em todos os momentos.

Agradeço à Universidade Federal do Paraná - Setor Palotina e aos meus professores, por todos os conhecimentos divididos e que colaboraram para a minha formação acadêmica.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Maurício Romani e coorientador, Prof. Dr. Helton José Alves, por toda a atenção e tempo dedicados ao desenvolvimento desse trabalho e pelos conhecimentos compartilhados durante este percurso.

Também agradeço aos membros que compõem a banca avaliadora, Prof. Dr. Eduardo Konrad Burin, Prof. Dr. Joel Gustavo Teleken pela disponibilidade e considerações que enriqueceram este trabalho.

Agradeço ao Laboratório de Materiais e Energias Renováveis (LABMATER) pela disponibilidade na realização dos experimentos.

Sou eternamente grato aos meus pais, Reinaldo e Edna, por todo amor, apoio, alicerce e compreensão proporcionados por toda minha vida. Agradeço também a minha irmã, Elisa, pelo amor e apoio ao “tato”, “negão”, “feião” e demais apelidos.

Minha gratidão à minha família por todo apoio e suporte, padrinhos, tios, primos e minha querida avó, amo todos vocês.

Agradeço a todos os meus amigos me apoiaram e ajudaram.

Agradeço à Victória, por todo amor, apoio, confiança e puxões de orelha durante este período.

Gratidão a todos que me ajudaram a concluir essa graduação.

*“No caminho da luz, todo mundo é preto
‘Simbora que o tempo é rei
Vive agora não há depois”*

Emicida

RESUMO

Célula a combustível (CaC) é um dispositivo que converte energia química em energia elétrica com alta eficiência e tendo como subprodutos água e calor. A curva de polarização de uma CaC é empregada como parâmetro para avaliação do seu desempenho. Estas curvas são dependentes das condições de operação e permitem determinação de características operativas únicas de cada CaC derivadas de perdas internas ocorridas por efeitos de ativação, ôhmicos e difusão que afetam os valores de tensão entre seus terminais. Dada a importância das CaC tendo em vista diversas aplicações para as quais podem ser empregadas, este trabalho teve como objetivo obter a curva de polarização da CaC 500 W tipo PEM pertencente ao laboratório LABMATER quando alimentada a H₂. Foram configurados cinco cenários de carga utilizando arranjos em pares de lâmpadas, contudo, o experimento chegou ao fim no último cenário de carga, quando a célula atingiu o limite máximo de potência. Os valores de tensão e corrente foram coletados por multímetros de bancada, sendo observadas oscilações dentro de cada patamar de carga, a partir das quais foram registrados os valores médios e desvio padrão. A partir dos valores médios de tensão terminal e corrente foi estimada a potência elétrica gerada em cada situação e, utilizando um modelo de circuito elétrico básico dado por uma fonte de tensão em série com uma resistência interna, também foram estimados valores para sua resistência interna. Para obtenção de um modelo para resistência interna em função da tensão terminal foi necessário realizar uma regressão em uma função exponencial, dado a relação não-linear observada a partir dos dados obtidos. Foi possível constatar a necessidade de um tempo para que a CaC pudesse se adaptar a novos patamares de carga. Não foi possível notar a eliminação de água pela célula, indicando que toda a água gerada estaria sendo destinada a auto umidificação da membrana. Ao comparar os valores obtidos experimentalmente com a curva de polarização padrão da CaC foi possível notar facilmente discrepâncias entre os valores. Tais resultados refletiram em menores valores de tensão e, por consequência de potência produzida. Com o aumento da carga, a diferença tornou-se ainda mais discrepante. Com a aplicação do modelo de circuito equivalente simplificado, a curva de polarização do modelo não representou de forma nítida a região de perda por ativação, tendo um bom ajuste somente na região de perdas ôhmicas, conforme já esperado. O modelo não foi capaz de representar a queda de potência que deveria haver após o pico de 500 W, já que o ponto de máxima potência da célula foi de 370 W. Desta forma, também não foi possível observar a região de perdas por difusão junto a curva de polarização. Por fim, foi possível concluir que a célula estudada apresentou condições de operação para alimentar cargas resistivas até 370W, contudo se faz necessário verificar o estado de sua membrana para aprimorar sua eficiência. O modelo de circuito equivalente simplificado que foi proposto apresentou boa representatividade dentro da faixa de carregamento testada, entretanto, também necessita de aprimoramentos futuros.

Palavras-chave: Célula a combustível. Curva de polarização. Modelo de circuito equivalente simples para CaC.

ABSTRACT

Fuel cell (FC) is a device that converts chemical energy into electrical energy with high efficiency and having water and heat as by-products. The polarization curve of a FC is used as a parameter to evaluate its performance. These curves are dependent on the operating conditions and allow the determination of unique operating characteristics of each FC derived from internal losses caused by activation, ohmic and diffusion effects that affect the voltage between its terminals. Given the importance of FC in several applications for which they can be used, this work aimed to obtain the polarization curve of the 500 W PEM-type FC belonging to LABMATER laboratory when fed by H₂. Five load scenarios were configured using lamp pair arrangements, however, the experiment came to an end in the last load scenario, when the cell reached the maximum power limit. Voltage and current values were collected by bench multimeters, and oscillations were observed within each load level, from which mean values and standard deviations were recorded. From the average values of terminal voltage and current, the electrical power generated in each situation was estimated and, using a basic electrical circuit model given by a voltage source in series with an internal resistance, values for its internal resistance were also estimated. To obtain a model for internal resistance as a function of terminal voltage, it was necessary to perform an exponential function regression, given the non-linear relationship observed from the obtained data. It was possible to verify that the FC needed certain amount of time to adapt to new load levels. It was not possible to notice the elimination of water by the FC, indicating that all the water generated would be destined for membrane self-humidification. By comparing the values obtained experimentally with the FC standard polarization curve, it was possible to easily notice discrepancies. Such results reflected in lower voltage values and, consequently, in produced power. As the load increased, the differences became bigger. With the application of the simplified equivalent circuit model, the polarization curve of the model did not clearly represent the activation loss region, having a good fit only in the ohmic loss region, as expected. The model was not able to represent the power drop that should have been after the 500 W peak, since the maximum power point obtained for the FC was 370 W. Thus, it was also not possible to observe the diffusion loss region either. Finally, it was possible to conclude that the studied FC presented operating conditions to supply resistive loads up to 370W, however it is necessary to check the state of its membrane to improve its efficiency. The proposed simplified equivalent circuit model presented good representation within the tested load range, however, it also needs further improvements.

Keywords: Fuel cell. Polarization curve. FC Simplified-equivalent circuit model.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – FUNCIONAMENTO ESQUEMATIZADO DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM	23
FIGURA 2 – COMPONENTES ESSENCIAIS DE UMA CÉLULA PEM	24
FIGURA 3 – EXEMPLO DE CURVA DE POLARIZAÇÃO DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM	28
FIGURA 4 – CÉLULA A COMBUSTÍVEL EM ESTUDO	30
FIGURA 5 – CONTROLADOR DA CÉLULA A COMBUSTÍVEL	31
FIGURA 6 – VÁLVULAS DE ALIMENTAÇÃO E PURGA	31
FIGURA 7 – VÁLVULA DE PRESSÃO ANTERIOR A CÉLULA A COMBUSTÍVEL	32
FIGURA 8 – FONTE DE ALIMENTAÇÃO EXTERNA	33
FIGURA 9 – LÂMPADAS DE FAROL AUTOMOTIVO	33
FIGURA 10 – ARRANJO PARALELO DAS LÂMPADAS	34
FIGURA 11 – MULTÍMETRO DE BANCADA	34
FIGURA 12 – PRIMEIRO CENÁRIO: UMA LÂMPADA	35
FIGURA 13 – SEGUNDO CENÁRIO: UM PAR DE LÂMPADAS	35
FIGURA 14 – TERCEIRO CENÁRIO: DOIS PARES DE LÂMPADAS	36
FIGURA 15 – QUARTO CENÁRIO: TRÊS PARES DE LÂMPADAS	36
FIGURA 16 – QUINTO CENÁRIO: QUATRO PARES DE LÂMPADAS	37
FIGURA 17 – CIRCUITO REPRESENTATIVO DA CaC CONECTADA A UMA CARGA	38

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 – CONTRASTE ENTRE A CURVA DE POLARIZAÇÃO IDEAL E OS DADOS EXPERIMENTAIS	41
GRÁFICO 2 – CONTRASTE ENTRE A CURVA DE POTÊNCIA IDEAL E OS DADOS EXPERIMENTAIS	42
GRÁFICO 3 – SENSIBILIDADE DA RESISTÊNCIA INTERNA COM A VARIAÇÃO DA TENSÃO NOS TERMINAIS	43
GRÁFICO 4 – CURVA DE POLARIZAÇÃO OBTIDA ATRAVÉS DO MODELO	44
GRÁFICO 5 – CURVA DE POTÊNCIA OBTIDA ATRAVÉS DO MODELO	45

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

AFC	- <i>Alkaline Fuel Cell</i>
CaC	- Célula a Combustível
EDG	- Eletrodos de Difusão Gasosa
LABMATER	- Laboratório de Materiais e Energia Renováveis
MCFC	- Molten Carbonate Fuel Cell
MEA	- <i>Membrane Electrode Assembly</i>
PAFC	- <i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>
PEM	- <i>Proton Exchange Membrane</i>
PEMFC	- <i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>
PFSA	- <i>Perfluorosulfonicacid</i>
PTI	- Fundação Parque Tecnológico Itaipu
ROH	- Reação de Oxidação do Hidrogênio
RRO	- Reação de Redução do Oxigênio
SOFC	- <i>Solid Oxide Fuel Cell</i>

LISTA DE GRANDEZAS

e^-	- Elétron;
Gr	- Energia Livre de Reação;
H	- Hidrogênio;
H ₂ O	- Água;
Hr	- Entalpia da Reação;
I	- Corrente elétrica [A];
$\eta_{\text{eletroquímica}}$	- Eficiência Teórica;
O	- Oxigênio;
P	- Potência [W];
Pt	- Platina;
R _{INT}	- Resistência Interna;
V _t	- Tensão no terminal [V];
V _s	- Tensão de circuito aberto [V];

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 JUSTIFICATIVA	17
1.2 OBJETIVOS	18
1.2.1 Objetivo geral	18
1.2.2 Objetivos específicos.....	18
2 REVISÃO DE LITERATURA	19
2.1 CÉLULA A COMBUSTÍVEL	19
2.2 CLASSIFICAÇÃO DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	20
2.2.1 Célula a combustível alcalina (AFC)	20
2.2.2 Célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC)	21
2.2.3 Célula a combustível de carbonato fundido (MCFC)	21
2.2.4 Célula a combustível de óxido sólido (SOFC)	21
2.3 CÉLULA A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM	22
2.3.1 Eletrodos de difusão gasosa	24
2.3.2 Membranas poliméricas	25
2.3.3 Gerenciamento de água nas Células a Combustível do tipo PEM	26
2.3.4 Placas monopolares	26
2.3.5 Polarização em célula a combustível do tipo PEM	27
3 MATERIAL E MÉTODOS	30
3.1 DESCRIÇÃO DA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM EM ESTUDO ..	30
3.2 DESCRIÇÃO DOS PERIFÉRICOS LABORATORIAIS	32
3.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	36
3.4 MODELO DE CIRCUITO EQUIVALENTE SIMPLIFICADO	37
4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	39
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	46
5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	46
REFERÊNCIAS	47
ANEXO 1 – ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DA CÉLULA A COMBUSTÍVEL	49
ANEXO 2 – CURVAS DE POLARIZAÇÃO, DE CONSUMO DE HIDROGÊNIO E DE POTÊNCIA	50

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda energética influenciou as civilizações a se tornarem extremamente dependentes de fontes energéticas não renováveis, uma vez que, essas apresentam tecnologias consolidadas e de preço acessível. A preocupação com o meio ambiente tem impulsionado a busca por novas tecnologias que gerem energia de forma menos nociva. Um dos grandes desafios do século atual é buscar novas fontes de energia que prometem sustentabilidade energética no futuro, sendo economicamente viáveis.

A célula a combustível (CaC) vem conquistando um espaço no mercado de energia, visto que, é um dispositivo que converte energia química em energia elétrica. Esses dispositivos operam por meio de reações químicas, gerando eletricidade com alta eficiência e tendo como subprodutos água e calor. Por estas razões, ela assume um papel como uma alternativa para atenuar a presença dos combustíveis fósseis no sistema energético (STAFFELL *et al.*, 2018).

A primeira CaC foi descrita por William Grove (1811-1896), em 1839, mas a importância do hidrogênio como combustível para este equipamento surgiu apenas entre 1920 e 1930, principalmente na Alemanha, Inglaterra e Canadá (HOFFMANN, 2001). O hidrogênio voltou a ser utilizado novamente nas células a combustível na década de 1950, com o desenvolvimento de CaC alcalinas pelo inglês Francis Thomas Bacon (1904-1992). Estes dispositivos ganharam destaque ao ser usado nos foguetes norte-americanos do programa Apollo. O avanço na tecnologia promoveu o desenvolvimento da área de materiais nos últimos anos, somado ao fato da necessidade de fontes energéticas menos agressivas ao meio ambiente, revelaram as células a combustível como uma alternativa, em médio prazo, tanto para aplicação como geradores de energia em pequenos e médios portes, quanto para a energização de automóveis (LINARDI, 2010).

Um dos benefícios do uso de CaC é que elas não produzem poluição sonora ou atmosférica e são compactas com fácil manutenção. Estes dispositivos também fornecem energia de alta qualidade e alta confiabilidade, figurando como equipamentos chave em sistemas elétricos modernos com necessidade de armazenamento de energia devido ao aumento de fontes intermitentes a nível de geração distribuída, tendo como vantagens a ausência de perda de transmissão, a insensibilidade às intempéries e consequentes interferências, menor impacto ao

meio ambiente, fácil e rápida instalação (DE FRANK BRUIJN; JANSSEN, 2017). Tal característica ainda pode ser aproveitada por microrredes elétricas, aumentando a capacidade de operação em ilhamento.

Além disso, esses dispositivos também demonstram versatilidade ao trabalharem em ambientes móveis como no caso de serem aplicados em veículos tornam-se conhecidos como veículos elétricos a células a combustível (VECaCs). Os estudos dos VECaCs demonstram que esses automóveis têm uma eficiência energética superior aos veículos convencionais, além de não possuírem emissões de carbono, tornando-os promissores substitutos dos carros a motor de combustão interna. Os motores de combustão interna apresentam eficiência na faixa de 25% na conversão de combustível em energia, os carros movidos com o uso de célula de combustível alcançam valores de eficiência de 35% facilmente, podendo atingir até 60% de eficiência teórica. Mesmo que sejam utilizados combustíveis fósseis em seu abastecimento, as CaCs são uma alternativa aos motores de combustão interna, o que pode reduzir o uso desses combustíveis, reduzindo assim a liberação de dióxido de carbono (CO_2), óxidos de nitrogênio e enxofre minimizando o impacto no meio ambiente (BOSSEL, 2003; ETTIHIR *et al.*, 2012).

1.1 JUSTIFICATIVA

A curva de polarização de uma célula a combustível é empregada como parâmetro para avaliação do seu desempenho. Estes gráficos de corrente-potencial expressam o fato que maiores demandas de corrente da carga implicam em menores tensões nos terminais da célula. Estas curvas são dependentes das condições de operação e permitem observar as diferentes regiões onde ocorrem as perdas por ativação, efeitos ôhmicos e difusão que afetam os valores de tensão nos terminais.

Ao conhecer o formato da curva de polarização, é possível destacar quais componentes provocam as perdas em uma célula a combustível, determinar melhores condições de aplicação e prever performance de operação. Como exemplo, em células a combustível, uma maior eficiência está relacionada à operação em demandas de baixa potência.

Dado ao avanço na importância das células a combustível acerca das diversas aplicações, este trabalho promove o aprofundamento do conhecimento a

respeito das CaCs por meio do estudo e experimentos, com o objetivo de iniciar estudo e pesquisa na área no Setor Palotina, realizando estudo de princípios e processos de operação de CaC, sendo assim, um alicerce para trabalhos futuros visando promover a aplicação de hidrogênio com maiores níveis de impureza, ampliando assim as fontes de sua obtenção, por exemplo, via rota do hidrogênio verde, proveniente de biogás.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo principal deste estudo é obter a curva de polarização da célula a combustível 500 W do tipo PEM pertencente ao Laboratório de Materiais e Energias renováveis (LABMATER) quando alimentada à hidrogênio (H₂).

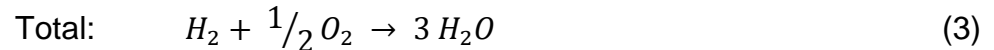
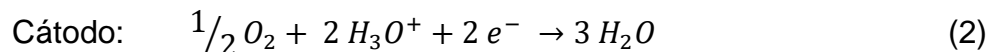
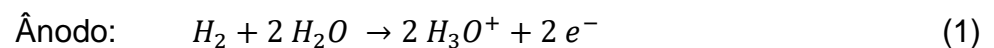
1.2.2 Objetivos específicos

- I. Identificar características e necessidades para o funcionamento da célula a combustível em estudo;
- II. Avaliar a operação da CaC sem carga;
- III. Obter a curva de polarização da CaC;
- IV. Levantar os pontos mais relevantes observados nos resultados, bem como detalhes a serem corrigidos ou implementados em experimentos futuros.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 CÉLULA A COMBUSTÍVEL

Os dispositivos eletroquímicos capazes de converter a energia química de um combustível diretamente em energia elétrica de forma limpa e eficiente são conhecidos como célula a combustível. Essa conversão ocorre por meio de reações em diferentes eletrodos. A reação de oxidação acontece no ânodo, enquanto a de redução acontece no cátodo. A separação dos eletrodos é feita por meio de um eletrólito propício que proporcionará o transporte dos íons. Na CaC, o combustível utilizado é o hidrogênio e sua oxidação é realizada pelo oxigênio, e como produto final dessas reações (1, 2, 3) tem-se apenas a formação de água e calor (LINARDI, 2010; STAFFELL et al., 2019; WENDT; GÖTZ; LINARDI, 2000).



A capacidade de possuir elevada eficiência teórica ao produzir energia elétrica através da energia química é uma das vantagens marcantes das células a combustível. O quociente entre a energia livre de reação ΔG_r e a entalpia da reação ΔH_r determina a eficiência teórica ($\eta_{\text{eletroquímica}}$) desse dispositivo eletroquímico, dada pela equação (4):

$$\eta_{\text{eletroquímica}} = \frac{\Delta G_r}{\Delta H_r} \quad (4)$$

Existem muitos tipos de células a combustível, que podem ser classificadas de acordo com o eletrólito utilizado e a temperatura de operação desses dispositivos eletroquímicos. Diferentes tipos de células a combustível envolvem diferentes materiais constituintes e, portanto, adotam diferentes tecnologias de construção, o que faz com que as tecnologias de fabricação de eletrodos, operação e manutenção também sejam diferentes.

2.2 CLASSIFICAÇÃO DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

A classificação das células a combustível é definida de acordo com o tipo de eletrólito utilizado e, por conta disso, determina o modo de funcionamento. Dentre os tipos de eletrólitos, podem ser utilizados uma solução líquida, uma membrana sólida ou um material cerâmico. Outros fatores podem determinar o modo de funcionamento das células, a temperatura de trabalho é o principal fator por conta de desempenhar um papel decisivo na escolha dos materiais de construção. A estreita relação entre a temperatura e o tipo de eletrólito é verificada, quando eletrólitos líquidos são mais adequados para baixas temperaturas, enquanto os sólidos funcionam melhor em altas temperaturas (BOOTH, 1993; WOLK, 1999; U. S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2000).

A temperatura de operação também determinará o tipo de combustível a ser usado. O hidrogênio é usado nas células a baixas temperaturas, exceto para células que usam o estágio de reforma para converter outros combustíveis e as que usam metanol diretamente. Por outro lado, as células em altas temperaturas de operação utilizam outros combustíveis, como gás natural ou mesmo monóxido de carbono. Os principais tipos de células de combustível existentes são descritos e classificados como segue (BOOTH, 1993; WOLK, 1999; U. S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2000).

2.2.1 Célula a combustível alcalina (AFC)

Conhecida como a primeira célula a combustível moderna a ser desenvolvida, durante a década de 1960, a AFC destacou-se como parte das pesquisas da NASA para fornecer energia elétrica a bordo da missão Apollo. O projeto é baseado nos trabalhos de Francis Bacon. Que consiste na AFC utilizar um eletrólito de hidróxido de potássio e operar na faixa de temperatura de 65°C a 220°C. Este dispositivo apresenta como vantagens o fato de dispensar a utilização dos metais nobres como catalisadores, baixas temperaturas de operação e apresentar eficiência em torno de 60%. Entretanto, apresenta como problemas a intolerância a CO e CO₂, sendo extremamente sensíveis, necessita ser alimentada com hidrogênio e oxigênio puros (BOOTH, 1993; WOLK, 1999; U. S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2000).

2.2.2 Célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC)

O uso de ácido fosfórico como eletrólito caracteriza a célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC). Esta célula trabalha no intervalo de temperatura entre 160°C a 220°C. A PAFC não se limita ao uso do hidrogênio, ao contrário de outras células, apresenta tolerância ao dióxido de carbono (CO₂) e outras impurezas. Se houver um estágio de reforma, pode-se usar gás natural, metanol e outros combustíveis leves. Estes dispositivos possuem eficiência entre 40% e 50%, mas ao reaproveitar o calor gerado a eficiência pode atingir valores superiores a 80%. A corrosão interna, a etapa de reforma para o uso de outros tipos de combustível e o uso da platina (material nobre) como catalisador, são as principais desvantagens apresentadas pelas PAFC (WOLK, 1999; U. S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2000).

2.2.3 Célula a combustível de carbonato fundido (MCFC)

A MCFC utiliza carbonatos fundidos como eletrólito e opera em uma faixa de temperatura de 600°C a 700°C. A eficiência desta célula se aproxima de 50%, e com a geração combinada de calor e energia atinge 60-65%, por conta da aplicação de cogeração e processamento direto de combustível na bateria ser viável sem a necessidade de reformador. As vantagens de trabalhar em altas temperaturas são a resistência ao monóxido de carbono e ao dióxido de carbono, e possibilidade do uso de eletrodos de níquel no lugar dos catalisadores de platina promovendo a redução de custos. Entretanto, as altas temperaturas causam instabilidade mecânica, e somados a corrosão do cátodo pelo eletrólito, resultam na redução na vida útil da célula (WOLK, 1999; U. S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2000).

2.2.4 Célula a combustível de óxido sólido (SOFC)

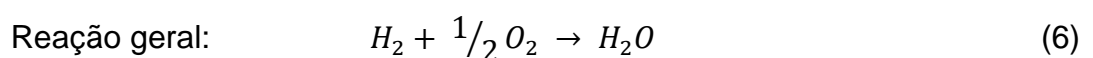
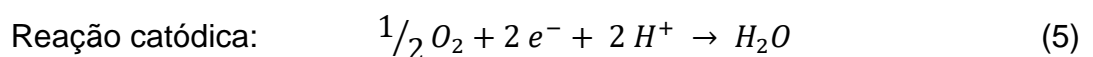
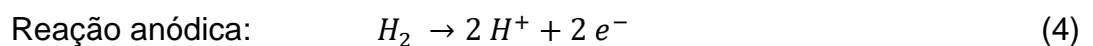
O uso de um eletrólito cerâmico como a zircônia (ZrO₂) permite uma faixa de temperatura superior as demais, além de, apresentar grande vantagem ao evitar a corrosão interna. A SOFC trabalha em um intervalo de 600°C a 1000°C. É uma célula que possui eficiência entre 45 e 65%, podendo ser aplicada em médias e grandes potências e para cogeração. As altas temperaturas de operação promovem

a extração de hidrogênio a partir da reforma interna dos diferentes tipos de combustíveis, e assim, descartando custos com o estágio reformador. Ainda assim, desvantagens manifestam-se na SOFC por conta das altas temperaturas destacando as imperfeições mecânicas causadas pela expansão térmica dos materiais, a limitação dos materiais de fabricação e elevada dificuldade nos processos de fabricação (WOLK, 1999; U. S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2000).

2.3 CÉLULA A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM

São células a combustível cujo eletrólito é uma membrana polimérica condutora de prótons, ou seja, as do tipo PEM (do inglês, *Proton Exchange membrane*) apresentam baixa temperatura de operação entre 60 a 90 °C. Caracterizadas pela forma compacta e simples operação, destacam-se como promissoras alternativas aos motores a combustão interna. Este tipo de célula a combustível apresenta vantagens como alta eficiência somada a baixa emissão de poluentes, fazendo com que esteja entre os dispositivos mais utilizados tanto para aplicações estacionárias, quanto para aplicações móveis (LINARDI, 2010; WENDT; GÖTZ; LINARDI, 2000).

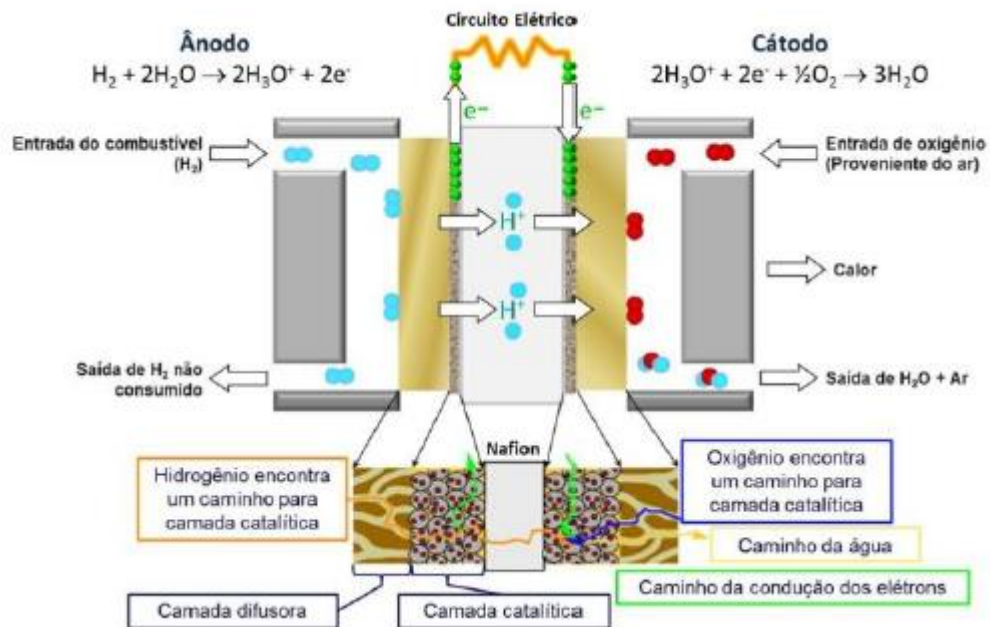
A célula do tipo PEM funciona a partir da injeção do hidrogênio no ânodo e de oxigênio no cátodo. A redução do oxigênio no cátodo ocorre devido aos prótons gerados na reação anódica serem deslocados por meio do eletrólito polimérico, e como resultado deste processo tem a formação de água. Simultâneo ao transporte de prótons, ocorre a transferência dos elétrons liberados na reação de oxidação do hidrogênio até o cátodo através de um circuito externo, e assim, produzindo energia elétrica na forma de fluxo de elétrons (CUNHA, 2009). As equações químicas que ocorrem em uma célula do tipo PEM são mostradas em (4) (5) e (6):



Por mais que essas reações aconteçam de forma espontânea, sua velocidade é muito lenta sendo, assim, necessário a adição de catalisadores. A

platina (Pt) é o principal catalisador utilizado nestas reações devido ao melhor desempenho elétrico. Entretanto, em função da escassez e do alto valor desse metal nobre, para reduzir a quantidade usada, sua aplicação é feita na forma de nanopartículas fixadas em micropartículas de carbono que servem como condutores para potencializar a relação massa/superfície ativa. A FIGURA 1 expõem o funcionamento de uma célula do tipo PEM (LINARDI, 2010; WENDT; GÖTZ; LINARDI, 2000).

FIGURA 1 – FUNCIONAMENTO ESQUEMATIZADO DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM



FONTE: CRISAFULLI (2013).

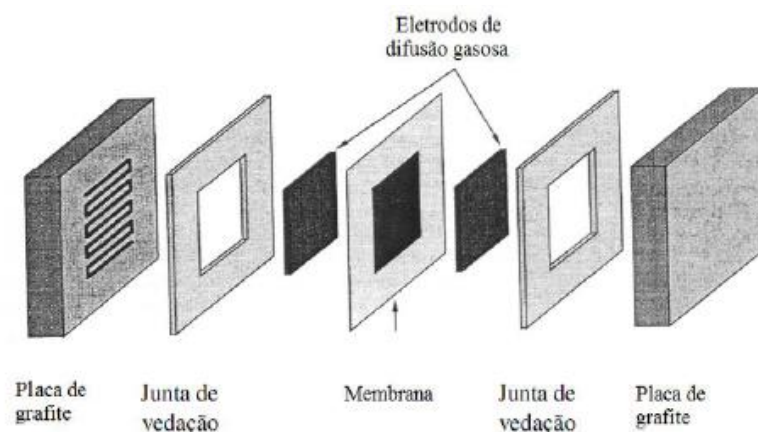
No ânodo, ocorre o contato entre as moléculas de hidrogênio e o catalisador de platina na superfície do eletrodo de difusão gasosa. A partir da fragmentação das moléculas de hidrogênio ocorre a aderência à superfície da platina pelo meio de ligações fracas, conhecidas como ligações polares, de H-Pt. Os átomos de hidrogênio disparam os seus elétrons com o intuito de alcançar os íons oxigênio no cátodo através de um circuito externo à membrana polimérica, uma vez que ela é um isolante elétrico. A membrana trocadora de prótons é responsável por permitir a passagem do íon hidrogênio associado à água, na forma de H_3O^+ , para o encontro

no cátodo, liberando o catalisador de platina para viabilizar a quebra de novas moléculas de hidrogênio (CUNHA, 2009).

No cátodo, o catalisador de platina entra em contato com as moléculas de oxigênio na superfície do eletrodo de difusão gasosa. As moléculas de oxigênio formam ligações fracas O-Pt, também ligações polares, criando condições essenciais para haver a reação de redução. A partir da combinação de dois elétrons e dois íons de hidrogênio, cada átomo de oxigênio separa-se do catalisador de platina para formar uma molécula de água, completando as reações de redução. Desde a liberação do catalisador de platina, novas moléculas de oxigênio podem ser enfraquecidas no eletrodo de difusão gasosa cátodo (LINARDI, 2010).

As células a combustível do tipo PEM são essencialmente compostas por dois eletrodos de difusão gasosa (condutores eletrônicos) que são divididos por um eletrólito sólido (membrana condutora de prótons), para completar são adicionadas placas de grafite e juntas de vedação. O conjunto formado pelos dois eletrodos e a membrana é chamado de MEA (do inglês, *Membrane Electrode Assembly*) (WENDTH; LINARDI; ARICO, 2002). Na FIGURA 2 é apresentado o conjunto dos componentes essenciais de uma célula a combustível do tipo PEM.

FIGURA 2 – COMPONENTES ESSENCIAIS DE UMA CÉLULA PEM.



FONTE: Adaptado de Wendth, Linardi e Arico (2002).

2.3.1 Eletrodos de difusão gasosa

Nas células a combustível do tipo PEM, os Eletrodos de Difusão Gasosa (EDGs) são estruturas porosas compostas por materiais que são excelentes

condutores elétricos. Sua estrutura contém as camadas catalítica e difusora. Na área de interação entre a camada catalítica e a membrana é onde ocorre as reações eletroquímicas da célula a combustível do tipo PEM, por conta dessa camada ser constituída de uma mistura de catalisador e ionômero (composto por eletrólito polimérico na forma dispersa ou dissolvida). A camada difusora de gases é responsável por favorecer a difusão dos gases reagentes até a camada catalítica, além de equilibrar o grau de umidificação na região de tripla fase reacional (BARBIR, 2013; PARK, 2015).

2.3.2 Membranas poliméricas

A membrana polimérica é responsável pelo transporte de prótons, por agir como material dielétrico, suportar as camadas catalíticas e separar os meios oxidante do ânodo e redutor do cátodo, sendo assim, em uma célula a combustível do tipo PEM, essa membrana deve estar fixada entre os dois eletrodos. As principais membranas aplicadas são perfluoradas na forma ácida (PFSA – do inglês *perfluorosulfonicacid*), que conduzem íons H^+ quando estão hidratadas. A espessura dessa membrana é o principal fator que determina a resistência ôhmica já que ambos possuem correlação direta, podendo variar entre 25 e 183 μm . Essa espessura determina dimensão do trajeto que será percorrido pelo próton, sendo assim, quanto maior a espessura da membrana, maior a resistência à condução de prótons ou o contrário, menor espessura, menor resistência, portanto, a espessura determinará a condutividade protônica da membrana (PEIGHAMBARDoust; ROWSHANZAMIR; AMJADI, 2010; SOPIAN; WAN DAUD, 2006).

O *crossover* é o nome do fenômeno associado ao cruzamento dos gases através da membrana, e possui ligação à espessura da membrana, visto que, também atua como barreira física e evita o consumo não-faradaico do combustível através da combustão de hidrogênio. Em membranas mais finas apresentam menor durabilidade por conta das altas taxas de *crossover* (PEIGHAMBARDoust; ROWSHANZAMIR; AMJADI, 2010; SOPIAN e WAN DAUD, 2006).

2.3.3 Gerenciamento de água nas Células a Combustível do tipo PEM

Como a membrana polimérica requer água para manter a condução de prótons satisfatória e atuar como eletrólito, o gás de reação precisa ser umidificado antes de entrar na célula para que assim as moléculas de água atuem como portadoras de prótons. Embora as membranas de polímero exijam a menor quantidade de água para que sua condutividade de prótons atinja o melhor desempenho, o excesso de água líquida na célula a combustível fará com que a água se acumule no eletrodo e bloqueie os poros da camada catalítica e da camada de difusão. Portanto, tanto a escassez quanto o excesso de água levarão ao aumento da resistência na transmissão de eletricidade e gás da CaC PEM e a consequente perda de desempenho elétrico (OUS e ARCOUMANIS, 2013).

Outro fator muito afetado pela água nas células a combustível PEM é sua durabilidade. O uso prolongado da célula causará perdas irreversíveis, como a redução da área ativa devido à aglomeração do eletrocatalisador, somado ao excesso de água, essa perda será maior. Por outro lado, o prolongado uso da CaC com baixa umidade irá causar microfissuras na membrana, o que permitirá que o combustível e o gás oxidante entrem em contato, e também promoverá a oxidação do suporte de carbono, causando a lixiviação do catalisador. Portanto, o gerenciamento da água é essencial para que, durante a operação, as células a combustível PEM tenham o máximo desempenho e durabilidade (OUS e ARCOUMANIS, 2013; ZHANG, 2008).

2.3.4 Placas monopolares

Além de servir como suporte mecânico do MEA, a placa monopolar também é responsável por distribuir uniformemente o gás de reação por meio de canais de fluxo gravados em sua superfície, conduzir a corrente gerada pela reação eletroquímica e remover o excesso de água e reagentes da célula a combustível tipo PEM. Portanto, esses itens devem ter baixa resistência ôhmica, baixa permeabilidade ao ar, alta resistência à corrosão, boa estabilidade térmica e química e propriedades mecânicas adequadas. Com a finalidade de manter o melhor desempenho da célula a combustível, é importante que os canais de fluxo garantam

o suprimento de reagentes e a retirada dos produtos eficientemente (VAN NGUYEN e KNOBEE, 2003; CHO e MENCH, 2010).

2.3.5 Polarização em célula a combustível do tipo PEM

Durante a operação de uma célula a combustível do tipo PEM, através de uma injeção contínua de gases reagentes ocorre a formação de potencial entre os dois eletrodos, em razão disso, há a geração de correntes elétricas através de uma força eletromotriz. Para que as reações eletroquímicas aconteçam é necessário romper barreiras energéticas que, conseqüentemente, ocorre com o movimento das cargas elétricas pelo circuito externo, causando uma perda de potencial da célula a combustível. Quando ocorre o afastamento do potencial do eletrodo da célula a combustível em relação ao potencial de equilíbrio, afirma-se que aconteceu a polarização do eletrodo, cuja medida da polarização é chamada de sobrepotencial. Em uma célula a combustível do tipo PEM pode ocorrer três tipos de polarização, a polarização por ativação, por queda ôhmica e por difusão (LINARDI, 2010; BARBIR, 2013).

A polarização por ativação é caracterizada por ser causada pelos seguintes conceitos: a reorganização dos íons, a reorientação dos dipolos do solvente, a penetração de íons solvatados nas camadas do eletrodo e pela transferência dos elétrons da superfície do catalisador. Possui esse nome por conta da cinética química das reações que acontecem nos eletrodos. As perdas de ativação acontecem por uma gama de processos químicos complexos, podendo ser: a adsorção das espécies reagentes; a transferência dos elétrons através da dupla camada; a dessorção das espécies produzidas; a natureza da superfície do eletrodo; entre outros. Nas células a combustível do tipo PEM, como a Reação de Oxidação do Hidrogênio (ROH) no ânodo ser muito mais rápida que a Reação de Redução do Oxigênio (RRO) que ocorre no cátodo, as perdas por ativação no ânodo são consideradas desprezíveis. Pelo motivo da queda de potencial em função da corrente ocorrer de forma exponencial neste tipo de polarização, essa queda pode ser calculada a partir da equação de Butler-Volmer (LINARDI, 2010; BARBIR, 2013).

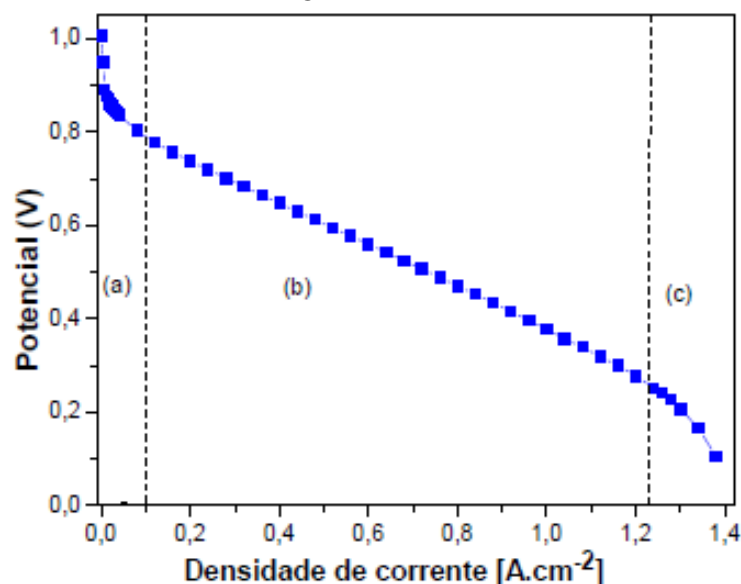
A polarização por queda ôhmica ocorre por conta da resistência ôhmica presente nos componentes da célula a combustível, sendo os maiores contribuintes o transporte de íons H^+ através da membrana e o transporte de elétrons através das

placas condutoras e circuito externo. Como o potencial diminui linearmente com o aumento da corrente elétrica, esse efeito é dito pelas leis de condutância elétrica, conhecida como Lei de Ohm (LINARDI, 2010; BARBIR, 2013).

A polarização por difusão ocorre devido ao esgotamento dos reagentes na área de interação do eletrodo com o eletrólito, isso acontece por consequência de os processos de difusão serem mais lentos que a transferência de elétrons em altas correntes (LINARDI, 2010; BARBIR, 2013).

Extraindo diversos valores de corrente da célula a combustível, o potencial relativo de cada valor de corrente pode ser medido. A partir deste processo, o gráfico do potencial elétrico pode ser construído em função da corrente (ou densidade da corrente elétrica, e tem como unidade amperes por centímetro quadrado [$A \cdot cm^{-2}$]) e, segundo este gráfico, qual tipo de polarização que domina cada intervalo de corrente observado. Conhecido como curva de polarização, na FIGURA 3 é apresentado um gráfico característico da curva de polarização de uma célula a combustível do tipo PEM, na qual, a região (a) predomina a polarização por ativação, na região (b) pode ser observada a polarização por queda ôhmica e na região (c), destaca-se a polarização por difusão (LINARDI, 2010; BARBIR, 2013).

FIGURA 3 – EXEMPLO DE CURVA DE POLARIZAÇÃO DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM



FONTE: ANDREA (2017).

Portanto, para melhorar o desempenho elétrico da tecnologia de célula a combustível do tipo PEM, é necessário encontrar: catalisadores com sobrepotencial

menor por ativação, principalmente no que diz respeito à etapa que determina a velocidade de reação, definida pela reação de redução do Oxigênio (RRO); uma membrana com condutividade de prótons satisfatória e um processo de transporte de água através da membrana equilibrado somado a menores percentuais de *crossover*; o desenvolvimento de eletrodos e placas monopolares, capaz de proporcionar ao máximo o favorecimento da difusão dos gases na área da tripla fase de reação e o gerenciamento da água na bateria (PEIGHAMBARDoust; ROWSHANZAMIR; AMJADI, 2010; SOPIAN; WAN DAUD, 2006; LINARDI, 2010; BARBIR, 2013).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 DESCRIÇÃO DA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM EM ESTUDO

Os experimentos do presente estudo foram realizados em um empilhamento de células a combustível do tipo PEM, apresentado na FIGURA 4. O conjunto consiste em 24 células a combustível em formato de prato arranjadas ao longo da espessura da pilha e separadas por placas eletricamente condutoras entre cada par de células.

Os gases reagentes para a geração de eletricidade são ar e hidrogênio. A célula é indicada para ser alimentada por hidrogênio com pressão entre 0,45 - 0,55 bar e pureza maior ou igual a 99,995%. Por conta de sua construção ser do tipo cátodo aberto, o fluxo de ar no cátodo e controle de temperatura são controlados pelas ventoinhas, por meio do ajuste da velocidade de duas ventoinhas acopladas diretamente ao empilhamento. A umidificação é realizada pela própria célula, através da água gerada como subproduto nas reações. Demais informações podem ser encontrados no ANEXO 1.

FIGURA 4 – CÉLULA A COMBUSTÍVEL EM ESTUDO



FONTE: O autor (2021).

Junto a célula, para realizar a análise e controle de funcionamento dos componentes da CaC, o controlador (FIGURA 5) é responsável por controlar a temperatura da célula, as ventoinhas, a alimentação e purga do hidrogênio.

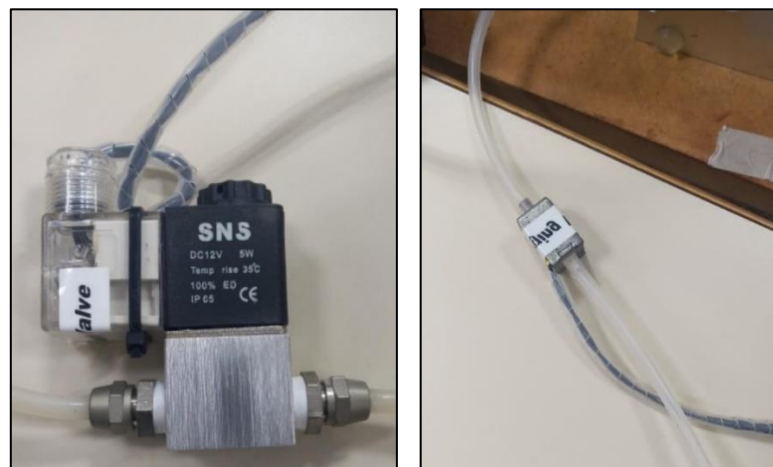
FIGURA 5 – CONTROLADOR DA CÉLULA A COMBUSTÍVEL



FONTE: O autor (2021).

Outros componentes importantes para o funcionamento da célula são: a válvula de alimentação do hidrogênio, que controla a quantidade de hidrogênio admitida pela célula, em função da quantidade de carga demandada; e a válvula de purga do hidrogênio, responsável por purgar a água e hidrogênio desnecessários na célula enquanto mantém constante a pressão interna da CaC. Na FIGURA 6 estão expostas fotografias de ambas as válvulas citadas.

FIGURA 6 – VÁLVULAS DE ALIMENTAÇÃO E PURGA



FONTE: O autor (2021).

3.2 DESCRIÇÃO DOS PERIFÉRICOS LABORATORIAIS

Os experimentos do presente estudo foram realizados no Laboratório de Materiais e Energia Renováveis (LABMATER) localizado na UFPR – Setor Palotina.

O hidrogênio utilizado para alimentar a célula foi transportado por meio de tubulações presentes no laboratório, conhecidas como linhas de gases. Na saída do reservatório existe a válvula controle de abertura e fechamento de gás. Ao entrar na linha, o gás é transportado até o interior do laboratório. Após chegar ao laboratório, há outro medidor de pressão e uma válvula de fluxo de comando manual responsável pelo controle.

O gás utilizado para alimentar a célula a combustível no decorrer dos experimentos foi o Hidrogênio 5.0, caracterizado por possuir uma pureza de 99,999%. Após passar pelo medidor de pressão e pela válvula de controle manual da linha de gás, antes de entrar na CaC, para realizar um controle mais fino da pressão de entrada, foi utilizada uma válvula de pressão (FIGURA 7), configurada para manter a pressão em 0,5 bar.

FIGURA 7 – VÁLVULA DE PRESSÃO ANTERIOR A CÉLULA A COMBUSTÍVEL



FONTE: O autor (2021).

Esta célula a combustível em especial, necessita de uma fonte de alimentação externa. Essa fonte de corrente contínua deve ser capaz de fornecer uma tensão de 13 ± 1 V. Na FIGURA 8 encontra-se a fonte externa utilizada.

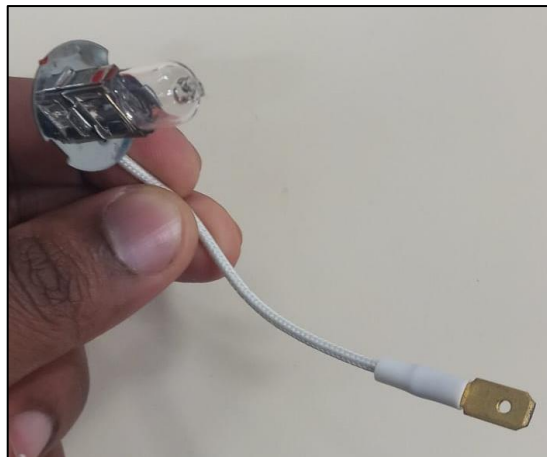
FIGURA 8 – FONTE DE ALIMENTAÇÃO EXTERNA



FONTE: O autor (2021)

Na ausência de um testador de capacidade para cargas em corrente contínua, equipamento ideal utilizado para construção experimental da curva de polarização, o consumo da energia gerada pela célula foi realizado por meio de lâmpadas de farol automotivo (FIGURA 9), as quais são caracterizadas por serem de resistência constante de aproximadamente 3Ω .

FIGURA 9 – LÂMPADAS DE FAROL AUTOMOTIVO



FONTE: O autor (2021)

Devido ao fato de as lâmpadas não serem capazes de operar com altos valores de corrente, ao realizar a alimentação com a célula fazia com que uma lâmpada unitária queimasse. Por isso, as lâmpadas foram arranjadas em paralelo, como demonstra a FIGURA 10, onde o vermelho representa o polo positivo e o preto o polo negativo.

FIGURA 10 – ARRANJO PARALELO DAS LÂMPADAS



FONTE: O autor (2021)

A coleta de dados foi realizada através dos multímetros de bancada (FIGURA 11). Um multímetro foi ligado ao sistema como voltímetro nos terminais da célula para medir os valores de tensão no terminal. Um segundo multímetro foi posicionado como amperímetro em um ramo conectado ao conjunto de lâmpadas em paralelo com a intenção de medir a corrente no ramo.

FIGURA 11 – MULTÍMETRO DE BANCADA

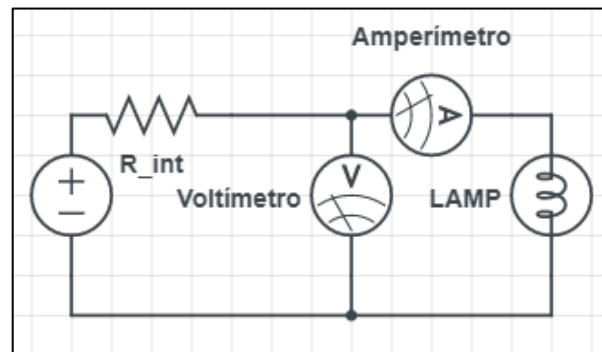


FONTE: O autor (2021)

Os cenários de carga a serem estudados foram compostos por pares de lâmpadas de farol automotivo, configuradas de forma paralela. Os cenários foram divididos conforme a conexão das lâmpadas e pela quantidade de pares conectados ao terminal da célula. O cenário base, conhecido como a vazio, é caracterizado por não possuir carga conectada aos terminais.

No primeiro cenário, como pode ser visto na FIGURA 12, uma lâmpada foi conectada aos terminais da célula.

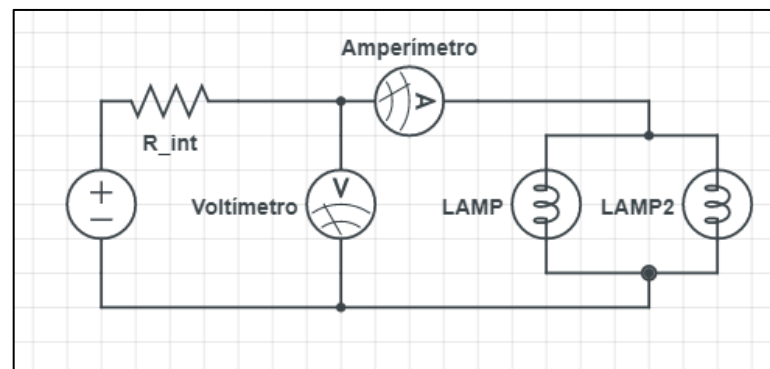
FIGURA 12 – PRIMEIRO CENÁRIO: UMA LÂMPADA



FONTE: O autor (2021)

O segundo cenário foi caracterizado pela presença de um par de lâmpadas ligadas em paralelo aos terminais da CaC, disponível na FIGURA 13.

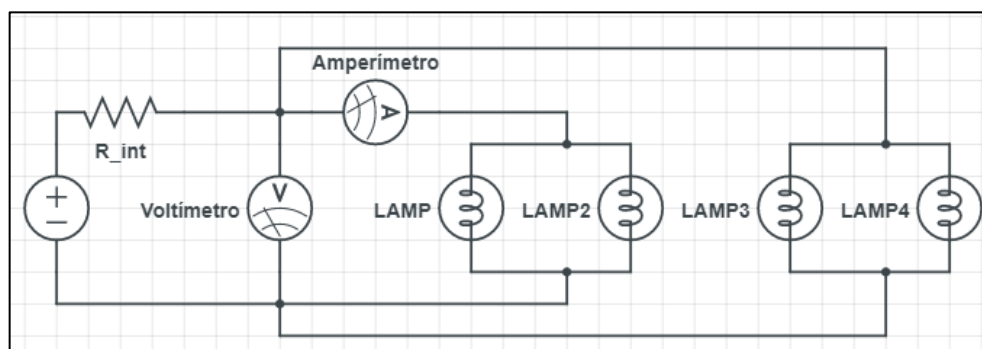
FIGURA 13 – SEGUNDO CENÁRIO: UM PAR DE LÂMPADAS



FONTE: O autor (2021)

Dois pares do conjunto de lâmpadas ligadas em paralelo aos terminais foi o terceiro cenário. A FIGURA 14 contém a representação desse circuito.

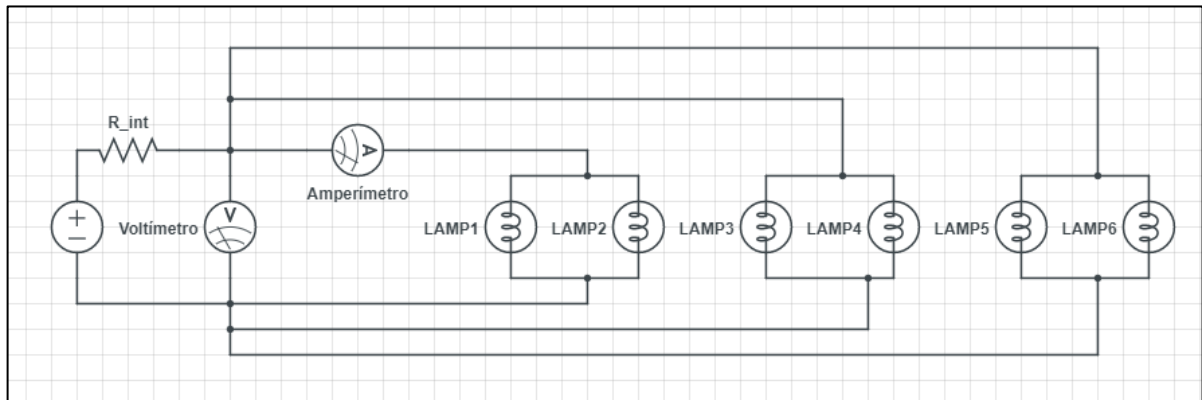
FIGURA 14 – TERCEIRO CENÁRIO: DOIS PARES DE LÂMPADAS



FONTE: O autor (2021).

Para o quarto cenário, foram conectados aos terminais da célula a combustível três pares de lâmpadas, este cenário se encontra representado na FIGURA 15.

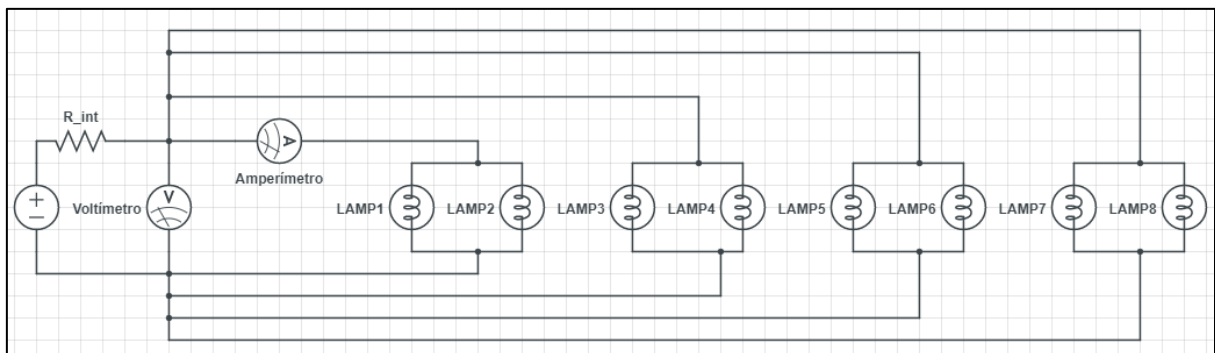
FIGURA 15 – QUARTO CENÁRIO: TRÊS PARES DE LÂMPADAS



FONTE: O autor (2021).

O último cenário contém quatro pares de lâmpadas conectados aos terminais da célula, o quinto cenário está representado na FIGURA 16.

FIGURA 16 – QUINTO CENÁRIO: QUATRO PARES DE LÂMPADAS



FONTE: O autor (2021).

3.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os experimentos iniciaram-se após conferir todos os passos de montagem da célula a combustível e conexões dos multímetros. Com a célula em operação, foi possível medir a tensão no terminal de carga a vazio, essa é a condição zero para os valores de tensão do terminal. Com o intuito de conseguir os pontos de estudo

para a coleta dos valores de tensão e corrente, os cenários de cargas previamente montados foram conectados um após o outro, com o devido tempo de estabilização da CaC. O experimento foi finalizado no momento em que o último cenário de carga é conectado e a célula atingir seu limite máximo de potência.

Os valores instantâneos de corrente e tensão foram coletados nos multímetros durante a operação da célula a combustível em cada cenário de estudo. Com o uso do Excel, esses dados foram tabelados e organizados. A partir disso, foi possível obter os valores de corrente média e tensão de terminal média em cada cenário de carga, e também o desvio padrão. A partir da equação 7, os valores de potência total dos cenários foram estimados, usando o valor médio da corrente.

$$P = V_t \times I \quad (7)$$

Para realizar o contraste entre a condição ideal da célula a combustível e os dados obtidos, foi retirado do manual do usuário da célula, com o uso do software *Grapher*, os valores para reprodução da curva de polarização ideal. As curvas de polarização, de consumo de hidrogênio e de potência se encontram no ANEXO 2.

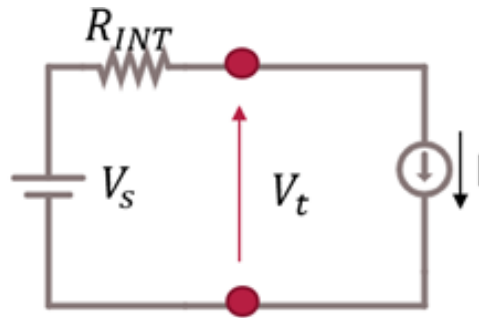
3.4 MODELO DE CIRCUITO EQUIVALENTE SIMPLIFICADO

A partir do circuito presente na FIGURA 17, utilizando das Leis de Kirchhof, rearranjando os termos, tem-se que a diferença entre a tensão de circuito aberto (V_s) e a tensão de terminal (V_t) dividido pela corrente, como visto na equação 8, representa os valores calculados da resistência interna deste circuito representativo, caracterizando as perdas presentes em uma célula a combustível como sendo a resistência.

$$R_{INT} = \frac{V_s - V_t}{I} \quad (8)$$

Após o cálculo dos valores de resistência interna para cada cenário de carga foi realizada uma regressão não linear do tipo exponencial, sendo obtido um modelo para determinação dos demais valores de resistência interna em função tensão de terminal no intervalo de 12 – 22 V.

FIGURA 17 – CIRCUITO REPRESENTATIVO DA CaC CONECTADA A UMA CARGA



FONTE: O autor (2021)

A partir da sensibilidade da resistência interna com a variação da tensão terminal, utilizando o valor de tensão de circuito aberto (V_s) como uma constante, ao isolar a corrente (I) na equação 8 foi possível estimar os valores de corrente para todo intervalo de tensão de terminal.

Determinando os demais valores de corrente ao utilizar a equação 9, juntamente com os valores da tensão no terminal, foi confeccionada a curva de polarização da célula a combustível em estudo, considerando suas condições atuais de operação.

$$I = \frac{V_s - V_t}{R_{INT}} \quad (9)$$

Conhecendo-se os valores de corrente, a partir da equação 7, determinou-se os demais valores de potência da célula a combustível, gerando assim o gráfico da curva de potência da CaC estudada.

4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Durante os primeiros testes de funcionamento da célula a combustível foi possível notar uma oscilação na tensão de terminal. Através da operação da célula sem cargas conectadas, foi possível observar que a tensão apresentou uma oscilação periódica de duração média de nove segundos. A partir do maior valor de tensão do intervalo, uma redução gradativa e constante foi observada com duração aproximada de nove segundos antes de retornar à maior tensão. Em consequência disso, os resultados de corrente e tensão medidos apresentaram um intervalo, tendo assim um valor médio e seu desvio de operação durante o tempo de cada medição.

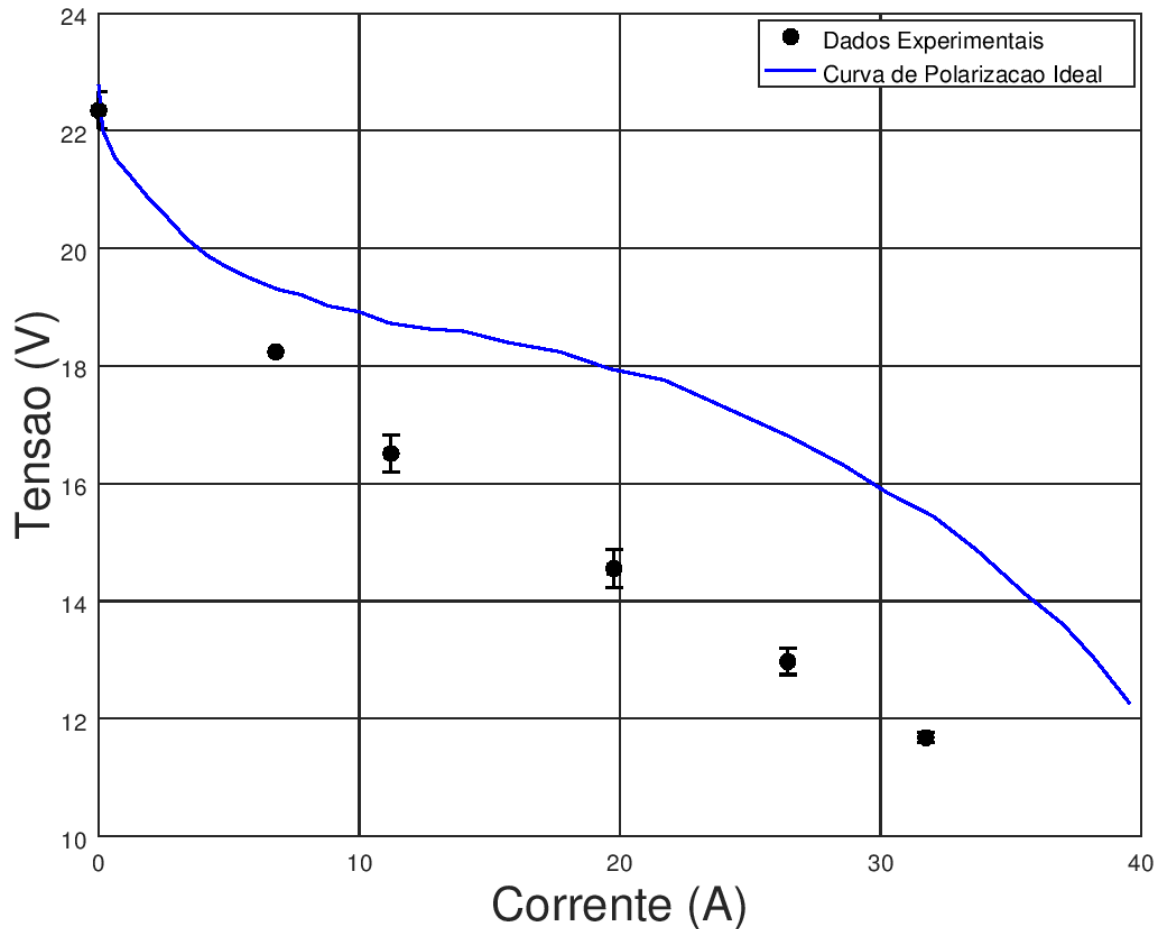
Constatou-se também que a célula em estudo precisa de um tempo para se adaptar a novas cargas, principalmente, quando acontece um aumento considerável de potência demandada. Por meio de um sinal sonoro, o controlador indicou todas as vezes em que seria realizada uma alteração na configuração da válvula de alimentação de gás, aumentando a vazão de hidrogênio para atender a demanda. Todo esse processo ocorreu durante breves intervalos, antes de a célula ligar novamente e atender a carga conectada.

Após a conclusão dos experimentos, os dados coletados foram analisados e organizados. No GRÁFICO 1, a linha azul representa os valores de corrente e tensão da curva de polarização realizada pela empresa em condições ideais de operação, sendo estes valores foram retirados do manual da célula a combustível em estudo. No mesmo GRÁFICO 1, também foram dispostos os pontos de dados contendo os valores de corrente e tensão obtidos experimentalmente neste trabalho.

Ao comparar os valores obtidos experimentalmente com os dados retirados do manual da CaC, nota-se que existe uma diferença de corrente e tensão obtidos para célula, em sua condição atual, com relação à sua condição ideal de operação.

A célula a combustível demonstrou um desempenho abaixo do ideal, onde sua tensão caiu de forma drástica com o aumento da carga aplicada. A diferença pode ser notada a partir dos valores de tensão serem menores, quando comparados ao ideal, em correntes maiores. Idealmente, no intervalo de 10 a 25 A deveria haver uma queda de apenas 2 V com o aumento da demanda, contudo, a célula apresentou uma queda de aproximadamente 3,5 V.

GRÁFICO 1 – CONTRASTE ENTRE A CURVA DE POLARIZAÇÃO IDEAL E OS DADOS EXPERIMENTAIS



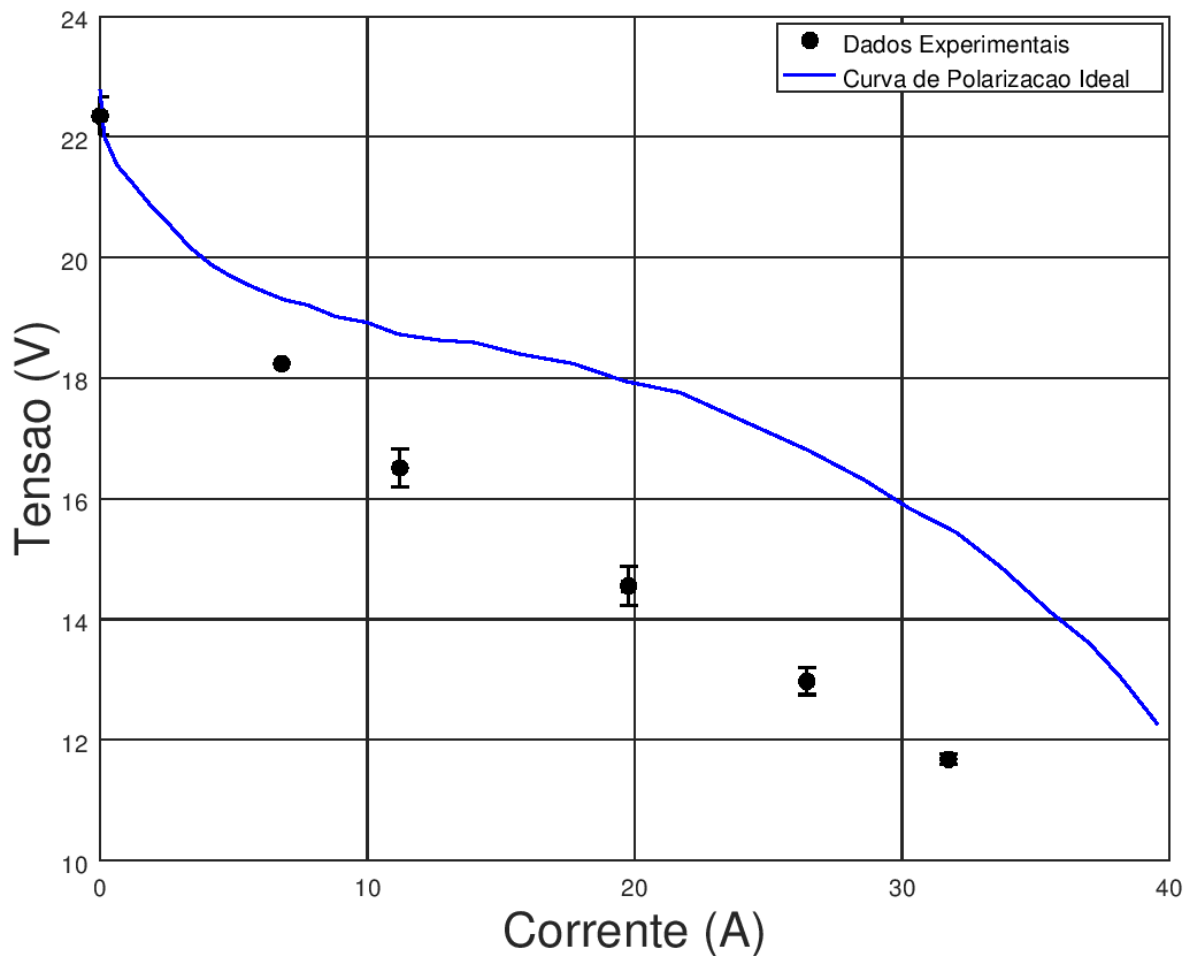
FONTE: O autor (2021)

Devido a essa maior queda de tensão, a célula não conseguiu operar com cargas maiores. Em uma condição ideal, a célula deveria somente atingir a tensão de 12 V, quando a corrente demandada fosse de 40 A, entretanto, neste trabalho, essa mesma tensão foi atingida com uma corrente de aproximadamente 32 A. Por conta dessa diferença na tensão, a potência com que a célula conseguiu trabalhar caiu consideravelmente, como pode ser visto no GRÁFICO 2.

Nos primeiros pontos, onde a corrente é menor, os valores de potência obtidos são próximos dos apresentados pelo manual da célula. Porém, para valores de correntes maiores, a diferença é ampliada. Por exemplo, para uma corrente de 20 A, de forma ideal, a célula deveria alimentar uma carga com potência em torno de 350 W, entretanto, experimentalmente a potência atingida foi de aproximadamente 288 W.

Com o aumento da carga a diferença torna-se mais discrepante, em uma corrente de 30 A, a potência experimental deveria que ser em torno de 465 W, atingiu apenas 370 W. Com isso, constata-se que a célula apresentou uma queda de rendimento, já que, esta que deveria atingir uma potência máxima de 500 W, mas, conseguiu suprir apenas uma carga máxima de 370 W.

GRÁFICO 2 – CONTRASTE ENTRE A CURVA DE POTÊNCIA IDEAL E OS DADOS EXPERIMENTAIS

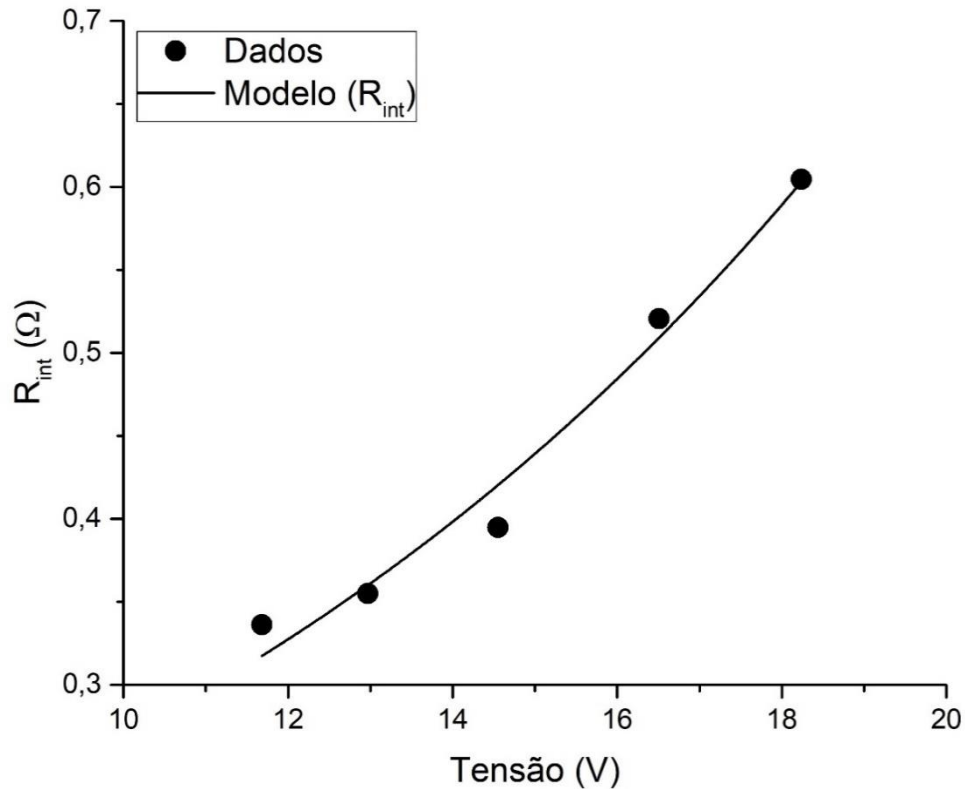


FONTE: O autor (2021)

No GRÁFICO 3, encontra-se disposta a sensibilidade da resistência interna calculada em relação à tensão medida nos terminais da CaC. Com bases nesses valores, como resultado da regressão não linear, foi obtido o modelo apresentado na equação 10. Este modelo representa o comportamento da resistência interna em função da tensão terminal (V_t) da CaC.

$$R_{int} = 0,101 \times e^{0,097 \times Vt} \quad (10)$$

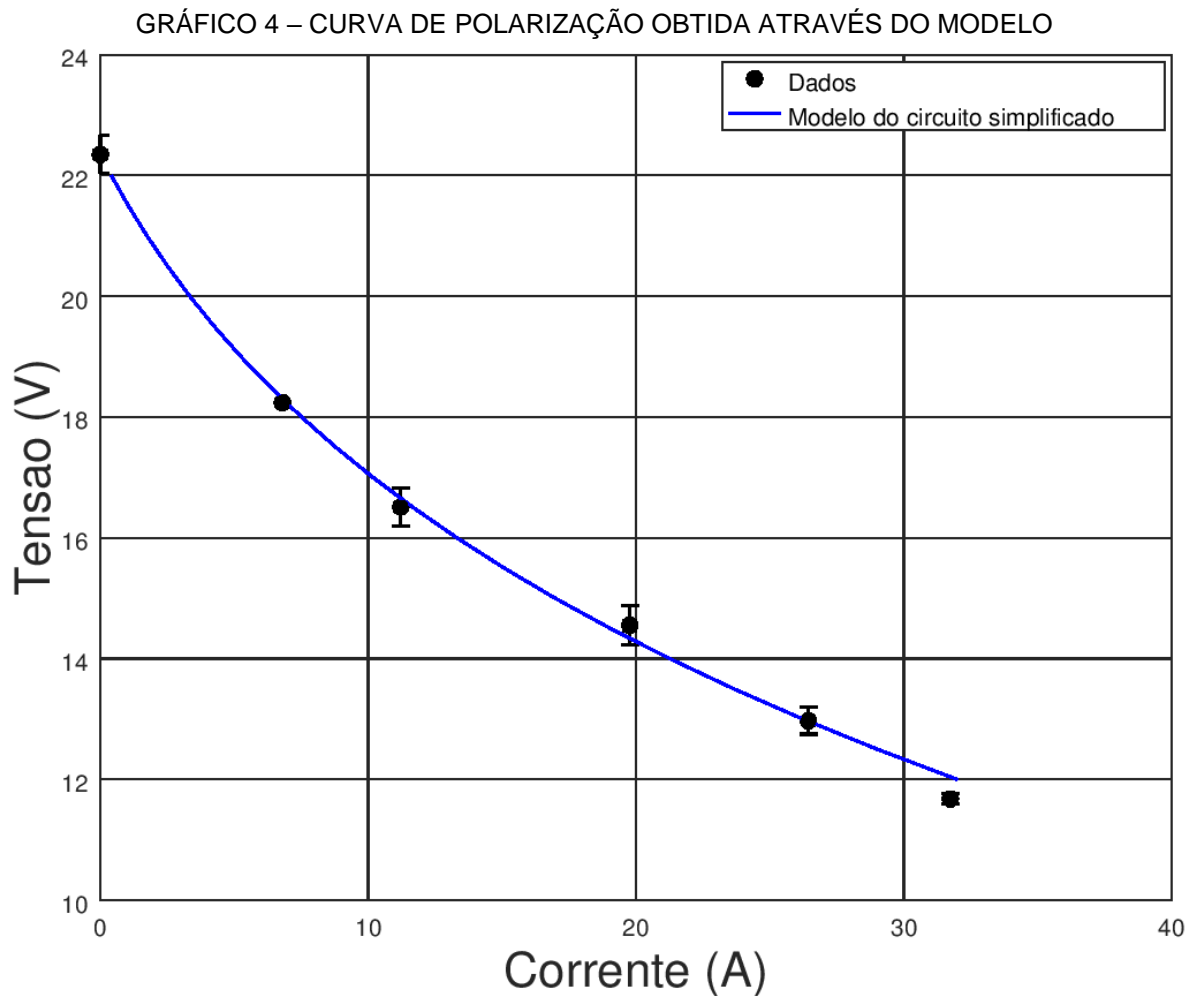
GRÁFICO 3 – SENSIBILIDADE DA RESISTÊNCIA INTERNA COM A VARIAÇÃO DA TENSÃO NOS TERMINAIS



FONTE: O autor (2021)

Os cálculos dos valores de corrente e potência a partir do modelo foram realizados com o auxílio do software computacional *Octave*. Com o auxílio desse software também se realizou a organização dos dados para apresentação gráfica. O GRÁFICO 4 mostra a curva de polarização obtida através do modelo de circuito equivalente simplificado, utilizando a equação da resistência interna para determinar os demais valores.

Devido a simplificação do modelo, e regressão de todos os dados em conjunto, a curva de polarização obtida não torna nítido o local de perda por ativação, entretanto, representa consideravelmente a perda ôhmica. Por conta de os experimentos não conseguirem atingir o intervalo após a máxima potência de 500W não foi possível constatar as perdas por difusão.

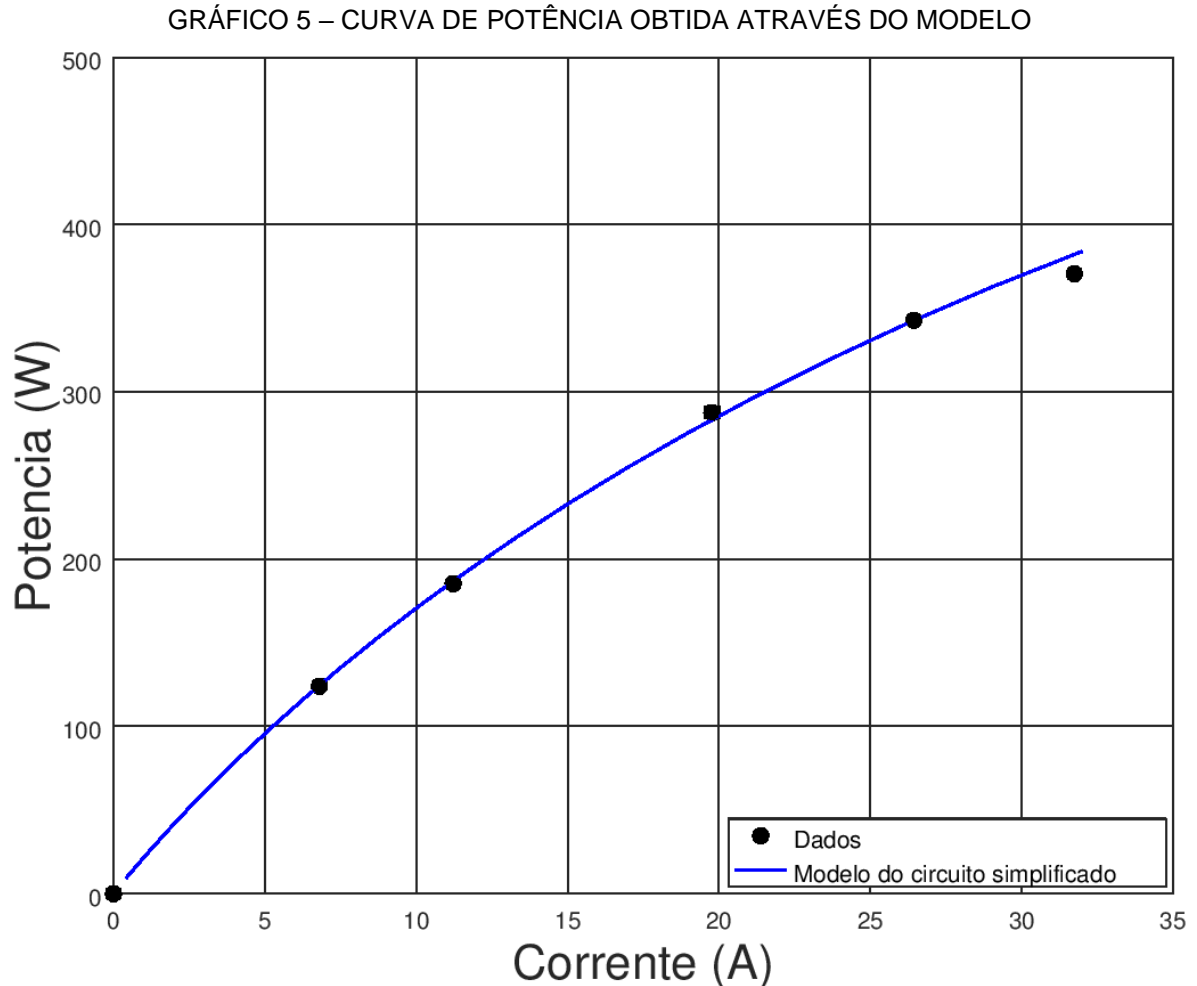


FONTE: O autor (2021)

Esta curva representa valores aproximados que podem ser alcançados pela célula a combustível em seu estado atual. Ao comparar esta curva de polarização, com a disponibilizada pela empresa – GRÁFICO 1 – não foi possível identificar com nitidez os intervalos de perdas por ativação e difusão. Entretanto, esse modelo representa as condições de operação atual da célula a combustível apresentando bom ajuste dentro da faixa de carga testada, já que, a regressão não linear apresentou um $R^2 = 0,9709$.

A estimativa da curva de potência pode ser visualizada no GRÁFICO 5. Nele observa-se que modelo não foi capaz de representar a queda de potência que deveria haver após o pico de 500 W com 35 A, uma vez que, durante os experimentos, o ponto de máxima potência da célula foi para cargas de 370 W.

Sendo assim, o GRÁFICO 5, representou os valores de potência que poderiam ser demandados da célula, sem que a tensão fosse menor que 12 V.



FONTE: O autor (2021)

É visível que o modelo deverá passar por aprimoramentos, mas ao propor esse circuito equivalente simplificado, sensível a tensão de terminal e apresentando um ajuste na faixa de carregamento, foi possível estimar as curvas de polarização e potência da célula estudada, nas suas atuais condições de operação, se tornando parâmetros de base para estudo conseguintes.

Com o intuito de aprimorar o modelo proposto, a pesquisa bibliográfica de modelos que descrevam as perdas por ativação e difusão é um início promissor. Outra forma, seria promover experimentalmente novos valores em condições menores de corrente para avaliar as perdas por ativação, e, através de procedimentos como rejuvenescimento e umidificação da membrana, operação

constante e de maior duração, promoverão aumento no rendimento da CaC, tornando possível alcançar pontos para avaliar a perda por difusão.

O processo de rejuvenescimento e umidificação da célula representa uma opção promissora no quesito de aumento de rendimento, devido ao fato de que durante todos os testes e experimentos, não foi possível notar a eliminação de água pela célula, sua umidade deve estar abaixo do ideal, promovendo assim, o baixo rendimento.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os experimentos e análises realizados ocorreram com êxito, sendo constatado que a célula a combustível do tipo PEM do Laboratório de Materiais e Energias Renováveis (LABMATER) situado na Universidade Federal do Paraná - Setor Palotina tem condições de operação para alimentar cargas resistivas. Entretanto, os resultados demonstraram uma queda drástica de rendimento, principalmente quando maiores valores de carga eram aplicados, uma vez que, não foi possível operar a célula a combustível a plena carga (500W), já que, a tensão entre seus terminais foi menor do que 12V quando a carga alimentada foi de 370W. Por consequência, esta célula demanda de procedimentos que venham a verificar o estado de sua membrana, e promover a capacidade de aprimorar sua eficiência.

Em relação ao modelo de circuito equivalente simplificado que foi proposto, este apresentou bom ajuste dentro da faixa de carregamento testada. É notável a necessidade de aprimoramentos neste modelo, visando assim, poder agregar detalhes tanto do funcionamento interno da CaC quanto de seu controlador.

5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como recomendações para a sequência deste trabalho, pode-se elencar algumas providências, bem como novas linhas de estudo, conforme indicado abaixo:

- a) Aprimorar modelo de circuito equivalente;
- b) Estressar a CaC com níveis maiores de carga;
- c) Alimentar impedâncias de natureza indutiva e capacitiva;
- d) Alimentar cargas de corrente constante e potência constante;
- e) Avaliar o rendimento da CaC utilizando medidores de vazão de H₂.

REFERÊNCIAS

- ANDREA, Vinicius. **Estudo comparativo de desempenho e durabilidade de células a combustível do tipo PEM**. 2017. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- BARBIR, F. **PEM Fuel Cells Theory and Practice**. 2^a ed. San Diego: Elsevier, 2013.
- BOOTH, D. Understanding fuel cells. **Home Power**. v. 35. p. 37-40, 1993
- BOSEL, U. Well-to-Wheel Studies, Heating Values, and the Energy Conservation Principle. **European Fuel Cell Forum**. 2003.
- CHO, K. T.; MENCH, M. M. Coupled effects of flow field geometry and diffusion media material structure on evaporative water removal from polymer electrolyte fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 22, p. 12329-12340, 2010.
- CUNHA, E. F. **Avaliação e Aplicação de Tecnologias de Células a Combustível tipo PEMFC Desenvolvidas no IPEN em um Módulo de 500We de Potência Nominal**. 2009. 135p. Tese (Doutorado em Ciências – Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/USP, São Paulo, Brasil.
- DE FRANK BRUIJN, A.; JANSSEN, G. J. M. PEM Fuel Cell Materials: Costs, Performance and Durability. *In*: MEYERS, R. A. (Ed.). **Encyclopedia of Sustainability Science and Technology**. New York, NY: Springer New York, p. 1-41, 2017.
- HOFFMANN, P., Tomorrow's Energy – Hydrogen, Fuel Cells, and the Prospects for a Cleaner Planet. **The MIT Press**: Cambridge, USA, 2001.
- LINARDI, M. **Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível**. 1^a ed. São Paulo: Artliber, 2010.
- OUS, T.; ARCOUMANIS, C. Degradation aspects of water formation and transport in Proton Exchange Membrane Fuel Cell: A review. **Journal of Power Sources**, v. 240, p. 558-582, 2013.
- PARK, J. et al. A review of the gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells: Durability and degradation. **Applied Energy**, v. 155, p. 866-880, 2015.
- PEIGHAMBARDoust, S. J.; ROWSHANZAMIR, S.; AMJADI, M. **Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications**. [s.l.] Elsevier Ltd. v. 35 2010.
- SOPIAN, K.; WAN DAUD, W. R. Challenges and future developments in proton exchange membrane fuel cells. **Renewable Energy**, v. 31, n. 5, p. 719-727, 2006.

STAFFELL, I.; SCAMMAN, D.; VELAZQUEZ ABAD, A.; BALCOMBE, P. *et al.* The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. **Energy & Environmental Science**, 12, n. 2, p. 463-491, 2019.

U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. **Fuel cell handbook**. 5 ed. EG&G Services, Parsons, Inc., Science Applications International Corporation. 2000.

VAN NGUYEN, T.; KNOBBE, M. W. A liquid water management strategy for PEM fuel cell stacks. **Journal of Power Sources**, v. 114, n. 1, p. 70-79, 2003.

WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 538–546, 2000.

WENDT, H.; LINARDI, M.; ARICÓ, E. M. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. **Química Nova**, 2002.

WOLK, R.H. Fuel cells for homes and hospitals. **IEEE Spectrum**. p. 45-52, 1999.

ZHANG, J. *et al.* PEM fuel cell relative humidity (RH) and its effect on performance at high temperatures. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 16, p. 5315-5321, 2008.

ANEXO 1 – ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DA CÉLULA A COMBUSTÍVEL



13. TECHNICAL SPECIFICATION

HFC-0.5	
Type of fuel cell	PEM
Number of cells	24
Rated Power	500W
Performance	14.4V @35A
H2 Supply valve voltage	12V
Purging valve voltage	12V
Blower voltage	12V
Reactants	Hydrogen and Air
External temperature	5 to 30°C
Max stack temperature	65°C
H2 Pressure	0.45-0.55bar
Hydrogen purity	≥99.995% dry H2
Humidification	self-humidified
Cooling	Air (integrated cooling fan)
Weight (with fan & casing)	2520grams(±50grams)
Controller	400 grams(±30grams)
Dimension	13cm x26.8 cm x 12.25cm
Start up time	≤30S at ambient temperature
Flow rate at max output*	6.5L/min
Over current shut down	42A
External power supply**	13V(±1V), 5A
Over temperature shut down	65°C
Low voltage shut down	12V
Efficiency of stack	40% @ 14.4V

*The flow rate may change with the power output

**System electronics need external power supply

***The Specification is subject to change without notice.

ANEXO 2 – CURVAS DE POLARIZAÇÃO, DE CONSUMO DE HIDROGÊNIO E DE POTÊNCIA



7. POLARIZATION CURVES

Performance characteristics of the stack are presented. All performance data is given for baseline operating conditions, defined at sea-level and room ambient temperature.

