

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PAOLA THALISSA BARTOSKI POLLA

MODELAGEM MATEMÁTICA E OTIMIZAÇÃO DE PILHA DE COMBUSTÍVEL DE
MEMBRANA ALCALINA

CURITIBA
2015

PAOLA THALISSA BARTOSKI POLLA

MODELAGEM MATEMÁTICA E OTIMIZAÇÃO DE PILHA DE COMBUSTÍVEL DE
MEMBRANA ALCALINA

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre. 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
Coorientador: Dr. Wellington Balmant

CURITIBA
2015

P771m

Polla, Paola Thalissa Bartoski

Modelagem matemática e otimização de pilha de combustível de membrana alcalina/ Paola Thalissa Bartoski Polla. – Curitiba, 2015.
93 f. ; il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de tecnologia,
Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE,
2015.

Orientador: José Viriato Coelho Vargas – Co-orientador: Wellington
Balmant.

Bibliografia: p. 89-93.

1. Células à combustível. 2. Modelos matemáticos - Otimização. 3.
Termodinâmica química. I. Universidade Federal do Paraná. II. Vargas, José
Viriato Coelho. III. Balmant, Wellington. IV. Título.

CDD: 333.794




UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE
Setor de Tecnologia

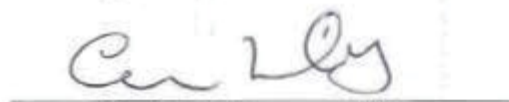
RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO


Aos dezesseis dias do mês de abril de 2015, na Sala do NSK - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pela Prof.^a Dr.^a Ana Sofia C. M. de Oliveira, coordenadora do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima nonagésima sétima defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Prof. Dr. José Viriato Coelho Vargas (UFPR), Carlos Itsuo Yamamoto (UFPR), Emerson Dilay (UP). Às 08:30 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **PAOLA THALISSA BARTOSKI POLLA** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“MODELAGEM MATEMÁTICA E OTIMIZAÇÃO DE PILHA DE COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA ALCALINA”**. O referido trabalho teve a co-orientação do Prof. Wellington Balmant. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 16 de abril de 2015.


Prof. Dr. José Viriato Coelho Vargas
Orientador


Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto
Examinador


Prof. Dr. Emerson Dilay
Examinador


Prof.ª Dr.ª Ana Sofia C. M. de Oliveira
Coordenador do PIPE

À minha família, por acreditarem em mim acima de tudo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela dádiva da vida, e por todas as graças alcançadas.

Ao professor Doutor José Viriato Coelho Vargas pela orientação desta Dissertação e pelos desafios propostos.

Ao meu coorientador Doutor Wellington Balmant, por todo apoio e ensinamentos passados, além de sua amizade.

À Universidade Federal do Paraná, que através do Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE me proporcionou a oportunidade de elaboração deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida durante o mestrado.

À toda equipe do NPDEAS, sempre ajudando quando preciso, compartilhando de seus conhecimentos, Pedro, Dhyogo, Bruno, Marisa, João, Alessandra, meu sincero agradecimento.

Aos meus pais Antonio Moacir Polla e Teresinha Bartoski Polla, pela pessoa a qual me tornei, por sempre acreditarem em mim e me ensinarem a continuar em frente, superando os obstáculos encontrados pelo caminho.

Ao meu irmão Pablo Talison Polla que, à sua maneira, sempre me incentivou e acreditou em mim.

Ao meu namorado Felipe Augusto Schwarzbach Caron, por ser meu grande companheiro, pelo carinho e atenção constantes, sempre me animando nos momentos difíceis, me dando forças para seguir em frente, por toda ajuda e principalmente pelas alegrias de cada dia.

Aos amigos, fundamentais na vida de qualquer pessoa, principalmente à Mallu, Natara, Cristiane, Patrícia, Thiago, Marília, Ana Paula, André, Lucas, Camila e Kamila, sem vocês a vida não faria tanto sentido.

Por fim, agradeço a todos que de alguma forma, direta ou indireta, me ajudaram a chegar até aqui.

*“Se não puderes ser uma estrada,
Sê apenas uma senda,
Se não puderes ser o Sol, sê uma estrela.
Não é pelo tamanho que terás êxito ou fracasso...
Mas sê o melhor no que quer que sejas.”*

(Pablo Neruda)

RESUMO

Em meio ao aumento da demanda energética, cada vez mais se tem buscado fontes de energias alternativas. As células de combustível surgem como uma opção de geração de energia limpa, pois seu funcionamento se dá através da reação eletroquímica entre um combustível e um oxidante, produzindo energia e água. Apesar das vantagens, essa tecnologia ainda não é muito utilizada, pois existem obstáculos a serem ultrapassados, tais como o elevado custo de catalisadores e de manufatura. Além disso, a potência produzida por uma célula de combustível é relativamente baixa, o que pode ser resolvido construindo-se pilhas de combustível. Dessa forma, este trabalho trará a construção de um modelo dinâmico computacionalmente rápido para prever a resposta de uma Pilha de Combustível de Membrana Alcalina (Pilha AMFC) de acordo com as variações das propriedades físicas dos materiais e parâmetros de projeto e operação. O modelo é baseado em princípios eletroquímicos e de conservação de massa, quantidade de movimento, energia e espécies. Ele também leva em conta a queda de pressão nos coletores, canais de gases das células unitárias e do gradiente de temperatura em relação ao espaço na direção do fluxo. Os resultados da simulação incluem curvas de distribuição de temperatura, potência líquida e de polarização, onde foi possível observar a contribuição dos potenciais anódico e catódico separadamente no potencial total da Pilha AMFC, bem como as perdas de potência que ocorrem. Após o processo de simulação, foi realizada a otimização termodinâmica, com a finalidade de se obter uma máxima potência líquida, sendo que a otimização foi realizada a níveis de geometria interna da célula, geometria externa da pilha, razão estequiométrica, volume total e, em relação à concentração no eletrólito. Entre os resultados obtidos está a geometria externa ótima da Pilha AMFC, onde a largura e a altura relativas ótimas são iguais a 0,1, a concentração ótima no eletrólito foi de 40% de KOH e, a potência máxima obtida foi de 62,83 kW para um volume de 21,56L.

Palavras-chave: Pilha de Combustível de Membrana Alcalina. Modelagem Matemática. Otimização.

ABSTRACT

Amid the increasing energy demand, increasingly has sought alternative energy sources. Fuel cells have emerged as an option for generating clean energy, as occurs through the electrochemical reaction between a fuel and an oxidant, producing energy and water. Despite the advantages, this technology is still not widely used because there are obstacles to be overcome, such as the high cost of catalysts and manufacturing. However, the power output of a single cell is relatively low, and this can be solved by constructing a fuel cells stack. Thus, this work will bring a dynamic model computationally fast to predict the response of an alkaline membrane fuel cell (AMFC) according to the variations of the physical properties of materials and design and operation parameters. The model is based on electrochemical principles and the conservation of mass, momentum, energy and species. It also takes into account the pressure drop in the headers, gas channels of the unit cell and the temperature gradient in relation to the space in the flow direction. The simulation results include distribution curves of temperature and power output polarization, where it was possible to observe the contribution of the anode and cathodic potentials separately on the total power output of the AMFC fuel cell, as well as the power losses which occurs. After the simulation process, a thermodynamic optimization was performed, with the aim of obtain a maximum net power output, wherein the optimization was performed by the internal geometry levels of the fuel cell, external geometry of the stack, stoichiometric ratio, total volume and the concentration in the electrolyte. In the obtained results, external optimal configuration of the AMFC fuel cell found by the model was $\xi_y/\xi_x = \xi_z/\xi_x = 0,1$, the optimal concentration in the electrolyte was 40% KOH, and the maximum power obtained was 62,83 kW for a volume equal to 21,56L.

Key-words: Alkaline Membrane Fuel Cell Stack, Mathematical Model, Optimization.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO FUNCIONAMENTO DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL ALCALINA.....	24
FIGURA 2.2 - VISTA EXPLODIDA DA AMFC UNITÁRIA MOSTRANDO SEUS COMPONENTES.	27
FIGURA 2.3 - CURVA DE POLARIZAÇÃO TEÓRICA DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL.	31
FIGURA 3.1 - CONFIGURAÇÃO DA PILHA AMFC.	45
FIGURA 3.2 - DESENHO ESQUEMÁTICO DOS VOLUMES DE CONTROLE DA MODELAGEM.....	46
FIGURA 3.3 - DESENHO ILUSTRATIVO DAS PLACAS DE CANAIS DE GASES (CVS 1 E 7).....	49
FIGURA 3.4 - ESBOÇO DOS FLUXOS, ESTRUTURA DOS COLETORES E CANAIS DOS GASES NA PILHA AMFC.	66
FIGURA 4.1 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO E POTÊNCIA OBTIDAS NUMERICAMENTE PARA A PILHA AMFC.....	75
FIGURA 4.2 - EFICIÊNCIAS IDEAL, LÍQUIDA, DE PRIMEIRA E SEGUNDA LEIS EM FUNÇÃO DA CORRENTE ADIMENSIONAL PARA A PILHA AMFC....	76
FIGURA 4.3 - DISTRIBUIÇÃO DA TEMPERATURA AO LONGO DO COMPRIMENTO DE CADA CÉLULA UNITÁRIA CONTIDA NA PILHA AMFC PARA DIFERENTES NÍVEIS DE CORRENTES.....	77
FIGURA 4.4 - CURVAS DAS RESPOSTAS TÉRMICAS PARA CADA VOLUME DE CONTROLE PARA CADA CÉLULA UNITÁRIA CONTIDA NA PILHA AMFC.....	78
FIGURA 4.5 - OTIMIZAÇÃO DA ESPESSURA E DA GEOMETRIA INTERNA DE ACORDO COM A FIGURA 3.2 PARA DIFERENTES GEOMETRIAS EXTERNAS DA PILHA AMFC.	79
FIGURA 4.6 - MÁXIMO DE POTÊNCIA LÍQUIDA PARA A PILHA AMFC E A CORRESPONDENTE ESPESSURA OTIMIZADA DA CÉLULA UNITÁRIA EM FUNÇÃO DA ESTRUTURA EXTERNA DA PILHA AMFC.	80
FIGURA 4.7 - OTIMIZAÇÃO DA GEOMETRIA EXTERNA DA PILHA AMFC PARA	

DIFERENTES RAZÕES ESTEQUIOMÉTRICAS.	81
FIGURA 4.8 - RESULTADOS DAS GEOMETRIAS EXTERNAS ÓTIMAS PARA A PILHA AMFC EM RELAÇÃO ÀS RAZÕES ESTEQUIOMÉTRICAS.	82
FIGURA 4.9 - OTIMIZAÇÃO DA GEOMETRIA EXTERNA DA PILHA AMFC PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DO ELETRÓLITO.....	83
FIGURA 4.10 - RESULTADOS DAS GEOMETRIAS EXTERNAS ÓTIMAS PARA A PILHA AMFC EM RELAÇÃO À CONCENTRAÇÃO DO ELETRÓLITO.....	84
FIGURA 4.11 - OTIMIZAÇÃO DA GEOMETRIA EXTERNA DA PILHA PARA DIFERENTES VOLUMES TOTAIS DA PILHA AMFC.....	85
FIGURA 4.12 - RESULTADOS DAS GEOMETRIAS EXTERNAS ÓTIMAS PARA A PILHA EM RELAÇÃO AO VOLUME TOTAL DA PILHA AMFC.....	86
FIGURA 4.13 - RELAÇÃO LOGARÍTMICA ENTRE A POTÊNCIA LÍQUIDA OTIMIZADA E O VOLUME TOTAL DA PILHA AMFC.....	86

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 - PARÂMETROS OPERACIONAIS.....	69
TABELA 3.2 - PARÂMETROS MÁSSICOS.	69
TABELA 3.3 - PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS.....	69
TABELA 3.4 - PARÂMETROS TÉRMICOS.	69
TABELA 3.5 - PARÂMETROS DOS MATERIAIS.....	70

LISTA DE SIGLAS

AAEM	Membrana alcalina de troca aniônica
AFC	Célula de combustível alcalina
AMFC	Célula de combustível com membrana alcalina
CFD	Fluidodinâmica computacional
CV	Volume de controle
FC	Célula de combustível
KOH	Hidróxido de potássio
K ₂ CO ₃	Carbonato de potássio
LaCelC	Laboratório de Células de Combustível da Universidade Federal do Paraná
MEA	Conjunto membrana-eletrodo
OH ⁻	Íons hidroxila
PEMFC	Célula de combustível de eletrólito polimérico
ROH	Reação de Oxidação do Hidrogênio
RRO	Reação de Redução do Oxigênio
SOFC	Célula de combustível de óxido sólido
UFPR	Universidade Federal do Paraná

LISTA DE SÍMBOLOS

A	área (m^2)
A_L	área lateral total (m^2)
A_c	área total de secção reta dos canais de gases (m^2)
A_s	área de secção reta (m^2)
A_w	área de troca térmica pelas paredes (m^2)
B	constante adimensional
C_i	concentração dos estados oxidado e reduzido, $i=O,R$ (mol m^{-3})
c	calor específico ($\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$)
c_p	calor específico a pressão constante ($\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$)
c_v	calor específico a volume constante ($\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$)
D	coeficiente de difusão de Knudsen ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
D_h	diâmetro hidráulico do canal de gases (m)
f	fator de fricção
F	constante de Faraday (96.500 C eq^{-1})
h	coeficiente de transferência de calor por convecção ($\text{W m}^{-2}\text{K}^{-1}$)
$H_i(T_i)$	entalpia molar de formação de reagentes e produtos a temperatura T_i do componente i (kJ kmol^{-1})
$\tilde{H}_i(\theta_i)$	entalpia molar adimensional de formação de reagentes e produtos a temperatura θ_i do componente i (kJ kmol^{-1})
$i_{0,a}; i_{0,c}$	densidades de corrente de troca (A m^{-2})
$i_{\text{Lim},a}; i_{\text{Lim},c}$	densidades de corrente limite (A m^{-2})
I	corrente (A)
J	fluxo mássico ($\text{kg m}^2 \text{s}^{-1}$)
k	condutividade térmica ($\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$)
k°	constante de estado padrão (m s^{-1})
K	permeabilidade (m^2)
L	comprimento do volume de controle (m)
$L_c; L_t$	dimensões internas dos canais de gases (m)
$L_x; L_y; L_z$	comprimento, espessura e altura da pilha de combustível, respectivamente (m)

L_s	comprimento de uma única célula de combustível (m)
L_T	comprimento da pilha de combustível (m)
m	massa (kg)
\dot{m}	vazão mássica (kg s^{-1})
M	massa molar (kg kmol^{-1})
n	elétron equivalente por mol de reagente (eq mol^{-1})
\dot{n}	vazão molar (mol s^{-1})
N	coeficiente global adimensional de troca de calor pela parede
n_c	número de dutos paralelos nos canais de gases
p	pressão (N m^{-2})
P	pressão adimensional
P_a	limite de precisão de uma quantidade a
P_s	perímetro da secção reta (m)
Pr	número de Prandtl, $\mu c_p/k$
q	tortuosidade
Q	quociente de reação
\dot{Q}	taxa de transferência de calor (W)
r	raio de poro (m)
R	constante dos gases ideais ($\text{kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$)
\bar{R}	constante universal dos gases ($8,314 \text{ kJ kmol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
Re_{D_h}	número de Reynolds baseado em D_h , $uD_h\rho/\mu$
t	tempo (s)
T	temperatura (K)
u	velocidade média (m s^{-1})
U	coeficiente global de transferência de calor pela parede ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$)
U_a	incerteza de uma quantidade a
V	potencial elétrico (V)
V_T	volume total (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
[.]	concentração molar de uma substância (mol l^{-1})
*	parâmetro dependente da concentração do eletrólito

SÍMBOLOS GREGOS

α	coeficiente de troca de carga do anodo e catodo
β	resistência elétrica (Ω)
γ	razão entre os calores específicos
δ	razão de aspecto entre os canais de gases
ΔG	variação da energia livre de Gibbs molar ($\text{kJ kmol}^{-1}\text{H}_2$)
ΔH	variação de entalpia molar ($\text{kJ kmol}^{-1}\text{H}_2$)
ΔP	perda de carga adimensional nos canais de gases
ΔS	variação de entropia molar (kJ kmol^{-1})
ΔT	variação de temperatura (K)
ζ	razão estequiométrica
$\eta_a; \eta_c$	sobrepotenciais por ativação do anodo e catodo (V)
$\eta_{d,a}; \eta_{d,c}$	sobrepotenciais por difusão mássica do anodo e catodo (V)
$\tilde{\eta}_{ohm}$	perda ohmica total adimensional na célula de combustível, Eq. (3.92)
η_i	eficiência ideal, Eq. (3.117)
η_I	eficiência da primeira lei, Eq. (3.118)
η_{II}	eficiência da segunda lei, Eq. (3.119)
η_{net}	eficiência líquida da Pilha AMFC, Eq. (3.120)
$\tilde{\eta}_a; \tilde{\eta}_c$	sobrepotenciais por ativação do anodo e catodo adimensionalizados
$\tilde{\eta}_{d,a}; \tilde{\eta}_{d,c}$	sobrepotenciais por difusão mássica do anodo e catodo adimensionalizados
θ	temperatura adimensional
μ	viscosidade ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$)
v_i	coeficiente de reação
ξ	comprimento adimensional
ρ	densidade (kg m^{-3})

τ	tempo adimensional
σ	condutividade elétrica ($\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$)
ϕ	porosidade
ψ	fluxo mássico adimensional

SUBSCRITOS

a	anodo
(aq)	solução aquosa
c	catodo ou canal
cel	parte sólida do eletrólito
dif	difusão
e	reversível
f	combustível
(g)	fase gasosa
h	seção cruzada horizontal do coletor
$h_{f,in}$	coletor de entrada de combustível
$h_{f,out}$	coletor de saída de combustível
$h_{ox,in}$	coletor de entrada de oxidante
$h_{ox,out}$	coletor de saída de oxidante
H_2	hidrogênio
H_2O	água
i	irreversível
i, a	irreversível no anodo
i, c	irreversível no catodo
in	entrada do volume de controle
KOH	hidróxido de potássio
(l)	fase líquida
m	máximo em relação à estrutura interna da célula de combustível
m, m	máximo em relação às estrutura interna e externa da célula de combustível

m, m, m	máximo em relação à estrutura interna e externa da célula de combustível e concentração de eletrólito
max	máximo
memb	membrana do eletrólito (partes líquida e sólida)
net	líquida
opt	ótima
out	saída do volume de controle
ox	oxidante
OH^-	íon hidroxila
O_2	oxigênio
ref	nível de referência
s	AMFC unitária
s, a	parte sólida do anodo
s, c	parte sólida do catodo
(s)	fase sólida
sol	solução eletrolítica
v	seção cruzada vertical do coletor
w	parede
wet	superfície molhada
0	condição inicial
1, ..., 7	volumes de controle
12	interação entre CV1 e CV2
23	interação entre CV2 e CV3
34	interação entre CV3 e CV4
45	interação entre CV4 e CV5
56	interação entre CV5 e CV6
67	interação entre CV6 e CV7
∞	ambiente

SOBRESCRITOS

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

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO E MOTIVAÇÃO	20
1.2 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	21
2 REVISÃO DE LITERATURA	23
2.1 CONCEITO DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL.....	23
2.2 A CÉLULA DE COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA ALCALINA.....	25
2.3 COMPONENTES DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL	27
2.3.1 Canais de Difusão de Gases (Placas Interconectoras ou Bipolares) 27	
2.3.2 Eletrodos.....	28
2.3.2.1 Suporte do eletrodo.....	28
2.3.2.2 Camada Difusora de Gases (GDL).....	29
2.3.2.3 Camada Catalítica ou Reativa (GDE).....	29
2.3.3 Eletrólito	29
2.4 DESEMPENHO DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL.....	30
2.4.1 Potencial Reversível	31
2.4.2 Polarização por Ativação	33
2.4.3 Polarização Ôhmica.....	33
2.4.4 Polarização por Concentração.....	34
2.5 ESTADO DA ARTE	34
2.5.1 Pilhas e Células de Combustível Alcalinas	34
2.5.2 Modelagem Matemática e Simulação de Pilhas e Células de Combustível.....	36
2.5.3 Otimização de Pilhas e Células de Combustível	37
2.5.3.1 Otimização de Pilhas e Células de Combustível Alcalinas.....	39
2.5.3.2 Projeto Construtal de Pilhas e Células de Combustível.....	40
2.6 DESAFIOS	41
2.7 OBJETIVOS	41
2.7.1 Objetivo geral.....	41
2.7.2 Objetivos específicos	42
3 METODOLOGIA.....	43
3.1 MODELAGEM MATEMÁTICA DA PILHA AMFC	43

3.1.1 Geometria da Pilha de Combustível	47
3.1.2 Variáveis Adimensionais	49
3.1.3 Balanço de massa	50
3.1.4 Balanço de Energia.....	50
3.1.4.1 Canais de Entrada de Combustível e Oxidante (CV1 e CV7)...	50
3.1.4.2 Camadas de Difusão Anódica e Catódica (CV2 e CV6).....	54
3.1.4.3 Camadas Reacionais do Anodo e do Catodo (CV3 e CV5).....	57
3.1.4.4 Eletrólito (CV4).....	60
3.1.5 Modelo Eletroquímico	61
3.1.6 Potência disponível da Pilha de Combustível	64
3.2 MÉTODO NUMÉRICO	71
3.3 OTIMIZAÇÃO TERMODINÂMICA DA PILHA AMFC	72
3.3.1 Otimização Termodinâmica	72
4 SIMULAÇÃO NUMÉRICA E OTIMIZAÇÃO.....	74
4.1 RESULTADOS DA SIMULAÇÃO	74
4.2 OTIMIZAÇÃO TERMODINÂMICA.....	78
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	87
5.1 CONCLUSÕES	87
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	88
REFERÊNCIAS	89

1 INTRODUÇÃO

Esta seção discorre sobre o tema a ser desenvolvido nesta dissertação. Inicialmente será abordado o problema a ser resolvido, bem como sua importância. Posteriormente, é apresentada a estrutura da dissertação.

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO E MOTIVAÇÃO

Com o aumento da demanda energética depara-se com a necessidade de busca de fontes alternativas e renováveis de energia e em meio a isso, tem-se as células de combustível. Através de reação eletroquímica, uma célula de combustível é capaz de gerar energia elétrica, não havendo a formação de gases tóxicos ou poluentes na produção da eletricidade. Sendo assim, o desenvolvimento desta tecnologia torna-se viável como fonte renovável e energia limpa.

Uma única célula de combustível é capaz de gerar 1,23 V, sendo que para diversas aplicações é necessária uma tensão maior. Isto pode ser resolvido com a construção dos chamados “*stack*”, ou pilhas de combustível, as quais são constituídas da associação em série de diversas células de combustível.

Apesar do estudo da tecnologia de células e pilhas de combustível estar aumentando cada vez mais, e já estar bem desenvolvida, para que haja uma ampla utilização ainda há alguns desafios a serem superados, sendo o principal deles uma redução nos custos. Outros desafios importantes são a produção, armazenamento e distribuição de hidrogênio (VARGAS e BEJAN, 2004; MENCH, WANG e THYNELL, 2001).

Existem duas alternativas que podem contribuir para essa redução de custos, sendo uma delas a otimização termodinâmica da pilha, além do estudo e desenvolvimento de componentes alternativos de menor custo.

O grupo de pesquisas do Laboratório de Célula de Combustível da Universidade Federal do Paraná (LaCelC), trabalhou anteriormente com a possibilidade de utilizar componentes de menor custo e alternativos às membranas poliméricas. Foi então desenvolvida uma célula de combustível com tecnologia

nacional, a qual foi chamada de AMFC (*alkaline membrane fuel cell*) ou célula de combustível de membrana alcalina, sendo seu funcionamento dado basicamente pelo hidrogênio como combustível, o oxigênio como oxidante, solução aquosa de hidróxido de potássio (KOH) absorvida por lamela de celulose como eletrólito e, platina como catalisador, gerando eletricidade e água residual.

As grandes vantagens apresentadas por esta célula de combustível (FC) é a alta durabilidade, e a possibilidade de futuramente se utilizar catalisadores não-nobres para substituir a platina.

Para dar continuidade ao trabalho realizado pelo grupo com esta FC, e pelas razões citadas anteriormente, pretende-se futuramente construir uma Pilha AMFC. Sendo assim, é possível utilizar ferramentas computacionais para simular o funcionamento da Pilha AMFC, antes mesmo de ela ser construída, sendo possível verificar qual a melhor arquitetura, e quais parâmetros realmente afetam o comportamento da pilha, buscando-se obter uma máxima potência líquida produzida.

1.2 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Este item apresenta a estrutura da dissertação.

O capítulo 1 apresenta a introdução ao tema e as motivações para realização deste trabalho, explicando os conceitos fundamentais do sistema em estudo.

O capítulo 2 traz uma revisão bibliográfica nos assuntos relacionados a esta dissertação, apresentando a tecnologia de células e pilhas de combustível, a célula de combustível de membrana alcalina, bem como a caracterização de pilhas de combustível. Este capítulo apresenta ainda o estado da arte, com trabalhos atuais realizados em áreas relacionadas a esta dissertação. Em seguida, com base nas lacunas encontradas, são listados os desafios e objetivos deste trabalho.

O capítulo 3 apresenta a metodologia empregada, introduzindo o modelo matemático, as hipóteses e equações utilizadas, considerando a perda de carga nos canais dos gases e a geração de calor por irreversibilidade. Apresenta ainda o método numérico utilizado, e a otimização termodinâmica.

O capítulo 4 contém os resultados numéricos obtidos nas simulações, que

incluem as curvas de polarização e temperatura da Pilha AMFC. Neste mesmo capítulo é realizada a otimização termodinâmica da Pilha AMFC, visando obter uma maior saída de potência líquida. São analisados os ótimos para diferentes restrições de volume, concentrações de eletrólito, razões estequiométricas, dimensões da pilha e comprimento total da célula de combustível.

O capítulo 5 apresenta as conclusões da pesquisa, suas contribuições para desenvolvimento da tecnologia de células de combustível e as sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Nesta seção será realizada uma revisão bibliográfica com o objetivo de esclarecer ao leitor conceitos básicos necessários para compreensão do sistema a ser estudado, além de apresentar o estado da arte e, listar os principais desafios existentes na área de estudo e dentre eles, os que serão tomados para o desenvolvimento desta dissertação de mestrado.

2.1 CONCEITO DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL

A primeira célula de combustível data de 1839, quando William Grove ao realizar experimentos de eletrólise, percebeu que a reação inversa também era possível, consumindo então os gases produzidos pela eletrólise. O equipamento que foi chamado de bateria de gás, não despertou muito o interesse para estudos nos anos seguintes devido à corrosão de seus eletrodos de platina imersos em ácido sulfúrico, bem como a instabilidade dos materiais (COOK, 2001). Apesar da primeira célula de combustível não ser recente, o estudo de células de combustível foi impulsionado nos últimos 40 anos, devido ao aumento da demanda energética.

Utilizando a combinação química entre os gases oxigênio (O_2) e hidrogênio (H_2), a célula de combustível (FC) gera energia elétrica, liberando como resíduos calor e água (NETO, 2005). O seu funcionamento é inverso ao da eletrólise, aplicando-se uma corrente para a geração de hidrogênio e oxigênio, sendo baseado na espontaneidade da reação química para geração de elétrons (SOMMER, 2009).

Uma célula de combustível é composta por dois eletrodos separados por um eletrólito, e a distribuição dos gases é feita através de separadores posicionados na porção posterior dos eletrodos. Os gases são o hidrogênio, que atua como combustível e situa-se na porção anódica da célula, e o oxigênio, que é oxidante e atua na porção catódica da célula (TICIANELLI, 2005).

O esquema de funcionamento de uma célula de combustível alcalina e seus componentes podem ser observados na Figura 2.1.

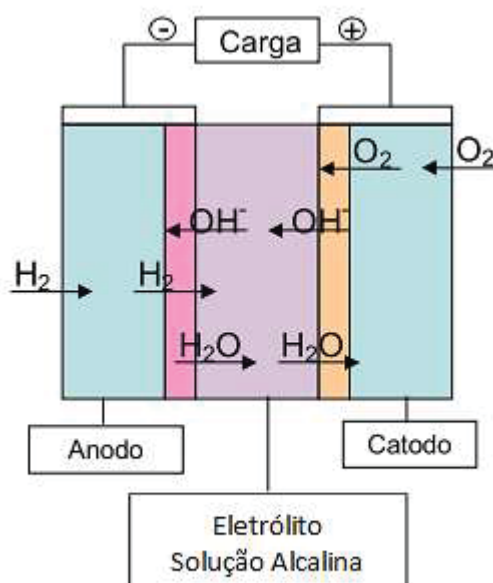


FIGURA 2.1 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO FUNCIONAMENTO DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL ALCALINA.
FONTE: SOMMER (2009)

O funcionamento de uma célula de combustível apresenta quatro etapas, sendo elas:

- i) Transporte dos reagentes, onde é fundamental que haja o abastecimento constante de hidrogênio e oxigênio para que ocorra a produção de eletricidade desejada, e por essa razão a geometria da placa por onde o gás entra influencia no transporte de massa e na difusão da célula;
- ii) Reação eletroquímica, a qual tem uma relação diretamente proporcional entre a velocidade de reação e a corrente elétrica gerada;
- iii) Condução iônica, onde ocorre a captação dos elétrons formando a corrente elétrica, e
- iv) Remoção do produto, onde há a geração de água como produto final das reações na célula de combustível (O'HAYRE *et al.* 2006)

Recentemente, vários tipos de células de combustível foram estudados, diferindo entre si principalmente na composição do eletrólito e na temperatura de

funcionamento. Segundo Sommer (2009), as principais células estudadas são a célula de combustível de eletrólito polimérico (PEMFC), a célula de combustível alcalina (AFC), a célula de combustível de ácido fosfórico (PAFC), a célula de combustível de óxido sólido (SOFC), a célula de combustível de carbonato fundido (MCFC), e a célula de combustível de metanol direto (DMCFC). Deve-se citar também a célula de combustível desenvolvida pelo grupo de pesquisas do LaCelC/UFPR, a célula de combustível de membrana alcalina (AMFC).

2.2 A CÉLULA DE COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA ALCALINA

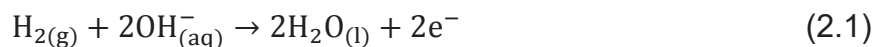
As células de combustíveis alcalinas (AFC) são células de combustível que possuem baixa temperatura de operação, e destacam-se por terem sido umas das primeiras a serem utilizadas, inclusive em missões da NASA. Atualmente, têm tido menos destaque do que as PEMFC (células de combustível de membrana trocadora de prótons), as quais possuem eletrólito sólido, facilitando o uso principalmente em veículos (MENCH, WANG e THYNELL, 2001; LIN, KIRK e THORPE, 2006).

Por outro lado, o desenvolvimento da AFC é promissor devido algumas vantagens, tais como a reação de redução do oxigênio, a qual é favorecida em meio básico, permitindo a utilização de catalisadores menos nobres do que a platina (necessária nas PEMFCs). Outra vantagem é que além de as AFCs apresentarem densidades de corrente maiores, seu eletrólito é constituído de uma solução de hidróxido de potássio, o qual é menos corrosivo aos metais e materiais de carbono, e apresenta um custo relativamente baixo (BURCHARDT *et al.*, 2002).

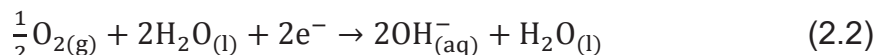
Ao se utilizar a tecnologia da AFC, outro fator é de extrema importância, os cátions de potássio reagem com o CO_2 do ar formando K_2CO_3 , o qual ao precipitar aumenta a viscosidade do eletrólito, diminuindo assim a concentração de KOH e a condutividade iônica, podendo ainda bloquear os poros dos eletrodos (KIRUBAKAN, JAIN e NEMA, 2009). Por essa razão, as AFCs normalmente operam com oxigênio puro, ou então com ar purificado, sendo necessários mecanismos anexos para extrair o máximo possível de dióxido de carbono, sendo que o processo de purificação do ar aumenta os custos da AFC (MENCH, WANG e THYNELL, 2001).

As semirreações, para a célula de combustível alcalina são:

Reação de Oxidação do Hidrogênio (ROH)



Reação de Redução do Oxigênio (RRO)



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

Equação do Eletrólito



As AFCs são classificadas quanto ao tipo de eletrólito que possuem, podendo ser de eletrólito estático ou eletrólito circulante. As de eletrólito estático ou imobilizado utilizavam um separador de amianto saturado de hidróxido de potássio, e mais recentemente estão sendo utilizadas membranas aniônicas sólidas, formadas por polímeros que permitem passagem dos íons hidroxila através de suas cadeias, também chamadas de membranas alcalinas de troca iônica. A utilização dessas membranas visa eliminar o problema do dióxido de carbono (AGEL, BOUET e FAUVARQUE, 2001). Na AFC de eletrólito circulante, uma matriz suficientemente aberta é utilizada para permitir a circulação de eletrólito líquido, com o intuito de reduzir os efeitos de envenenamento por K_2CO_3 , e quando ocorre o envelhecimento do eletrólito, é realizada a sua substituição por um novo (CIFRAIN e KORDESCH, 2004).

A célula de combustível desenvolvida anteriormente pelo grupo de pesquisas do LaCelC, a AMFC, é composta por um suporte derivado de celulose, e tem seu funcionamento descrito da seguinte forma: o transporte dos reagentes é realizado com a entrada do combustível (hidrogênio) e a entrada do oxidante (oxigênio), ocorrendo então a reação eletroquímica nos eletrodos, onde se utiliza como catalisador a platina em substrato de carbono. A condução iônica ocorre no eletrólito, o qual é lamelar e composto por hidróxido de potássio (KOH) em solução

aquosa em suspensão em uma fina membrana de celulose, e a remoção do produto ocorre com a saída de vapor d'água.

2.3 COMPONENTES DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL

A célula de combustível é composta basicamente de canais de distribuição de gases, para o combustível e o oxidante, eletrodos compostos por uma camada de difusão de gases e uma camada catalítica, eletrólito ou membrana. Alguns acessórios periféricos podem ser utilizados, tais como um circuito externo, sensores de controle e monitoramento, purificador e/ou umidificador de ar, entre outros (SOMMER, 2009; ANG *et al.*, 2011).

Na Figura 2.2 são ilustradas as partes internas da AMFC, através de sua vista explodida, para facilitar a visualização de seus componentes.

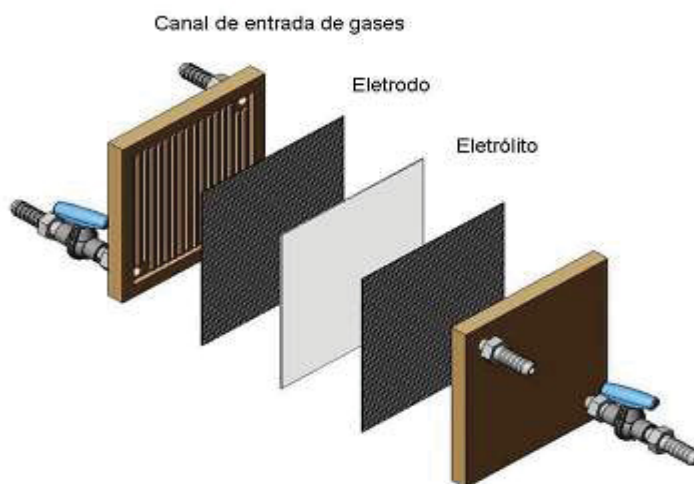


FIGURA 2.2 - VISTA EXPLODIDA DA AMFC UNITÁRIA MOSTRANDO SEUS COMPONENTES.
FONTE: SOMMER (2009)

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

São placas localizadas nos dois lados da célula de combustível, com canais de gases que podem ter diferentes configurações podendo ser paralelas, serpentina,

entre outros, a fim de maximizar o contato do gás com o eletrodo. Funcionam como coletores da corrente elétrica liberada durante as reações eletroquímicas. Por esses motivos devem ser construídas de materiais leves, bons condutores de eletricidade, impermeáveis aos gases e resistentes.

2.3.2 Eletrodos

A função dos eletrodos é facilitar a difusão dos gases reagentes às partículas catalisadoras, permitir um equilíbrio entre os gases reagentes e o eletrólito, e favorecer a ocorrência da reação eletroquímica em taxas aceitáveis com sua região catalítica de grande área superficial.

O bom funcionamento de um eletrodo poroso e, como consequência o de uma célula de combustível, é determinado por alguns parâmetros: densidade de corrente de troca (i_0), coeficiente de difusão de reagente no eletrodo, solubilidade do reagente no eletrólito, condutividade iônica do eletrólito, raio e comprimento dos poros do eletrodo, espessura dos filmes e número de poros por centímetro. Além desses parâmetros, são necessárias as propriedades: boa condutividade elétrica, resistência à corrosão, resistência mecânica para que se possa construir eletrodos finos e custo de materiais (SRINIVASAN e GILEADI, 1968).

Os eletrodos usualmente são construídos em três camadas com a finalidade de executar melhor as funções anteriormente descritas, sendo elas: suporte, camada difusora de gases (GDL) e camada catalítica (GDE).

2.3.2.2 Suporte do eletrodo

A camada referente ao suporte do eletrodo fica próxima à entrada dos gases e serve de suporte para as outras duas camadas. O suporte precisa ter alta condutividade elétrica, permeabilidade aos gases, resistência mecânica e à corrosão. Devido à essas necessidades, os materiais mais utilizados são tecidos ou papéis de carbono e telas metálicas.

2.3.2.2 Camada Difusora de Gases (GDL)

Através dos poros existentes na GDL, os gases difundem até a camada reacional. Também é por essa camada que os produtos são removidos. A GDL possui uma alta hidrofobicidade para evitar que o eletrólito penetre nela, sendo tal hidrofobicidade conferida pelo alto teor de politetrafluoretileno (PTFE) em sua constituição, cerca de 20 a 50% (SRINIVASAN, 2006). Além do PTFE, pó de carbono também é utilizado na GDL. Em alguns casos, a GDL também serve como suporte do eletrodo.

2.3.2.3 Camada Catalítica ou Reativa (GDE)

Uma zona reacional trifásica se forma nesta camada, onde se encontram o gás reagente, o eletrólito e o catalisador suportado em carbono. É interessante que a GDE também apresente hidrofobicidade, porém menos que a da GDL, e com isso preservar um equilíbrio entre o gás reagente e o eletrólito, mantendo o eletrólito ao redor das partículas de carbono e permitindo que os gases acessem os sítios reativos.

2.3.3 Eletrólito

A passagem necessária de íons para se completar a reação eletroquímica ocorre no eletrólito, sendo que este também funciona como barreira aos gases, evitando que haja combustão direta. No caso das AFCs, o eletrólito comumente utilizado é uma solução de hidróxido de potássio.

É importante que haja uma alta condutividade iônica no eletrólito a fim de se evitar perdas ôhmicas. É o tipo de eletrólito (membrana polimérica, solução iônica, cerâmica, entre outros) que determina a temperatura de operação de uma célula de combustível, devido à condutividade iônica ser fortemente influenciada pela

temperatura e sua magnitude variar de um material para outro. As AFCs normalmente utilizam o hidróxido de potássio por ele apresentar uma boa condutividade iônica e um baixo custo.

2.4 DESEMPENHO DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL

O desempenho de uma célula de combustível pode ser medido através de curvas de polarização, que são gráficos de corrente e potencial, os quais normalmente têm como ordenada a densidade de corrente (corrente normalizada pela área da célula de combustível), a fim de facilitar a comparação dos resultados de diversas FCs.

O potencial fornecido por uma FC, idealmente deveria ser o previsto pela termodinâmica (potencial reversível), porém em sistemas reais, o potencial de circuito aberto é menor que o reversível e, conforme a densidade de corrente aumenta, o potencial diminui devido às perdas irreversíveis. As maiores fontes de perdas são por ativação, ôhmicas e por concentração. Tal comportamento pode ser verificado na Figura 2.3.

É possível observar na Figura 2.3 que, a forma da curva de polarização é influenciada pelas três diferentes perdas de potencial. Em baixas densidades de corrente, predomina a polarização por ativação e conforme a densidade de corrente aumenta, uma região quase linear é atingida, a qual representa as perdas ôhmicas internas. Para altas densidades de corrente, são as perdas por concentração, etapa limitante de transporte de massa dos gases reagentes, que causam mais significativamente a queda do potencial real.

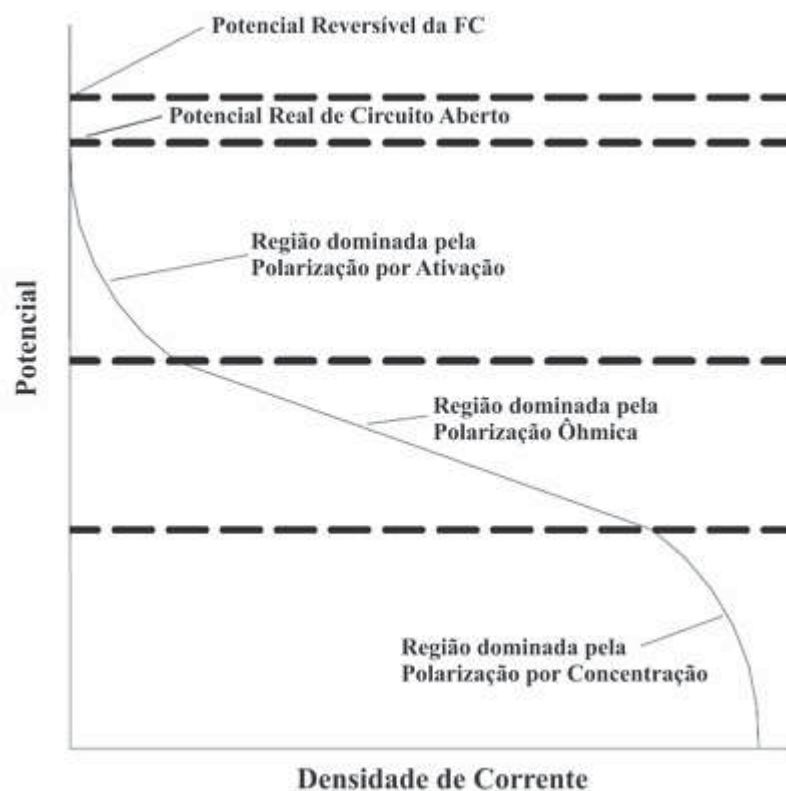


FIGURA 2.3 - CURVA DE POLARIZAÇÃO TEÓRICA DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL.

FONTE: SOMMER (2009) ADAPTADA DE MENCH; WANG; THYNELL (2001).

2.4.1 Potencial Reversível

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

$$W_{\text{elec}} = Vk \quad (2.4)$$

Assumindo-se a carga carregada por elétrons:

$$k = nF \quad (2.5)$$

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

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

$$W_{\text{elec}} = -\Delta G \quad (2.6)$$

Ou seja,

$$\Delta G = -nFV \quad (2.7)$$

onde ΔG é a variação da energia livre de Gibbs molar.

Logo, a magnitude do potencial reversível para uma reação eletroquímica está relacionada à energia livre de Gibbs (ΔG). O potencial reversível para o estado padrão de uma célula de combustível H_2/O_2 é 1,23 V (O'HAYRE *et al.*, 2006) porém o potencial real fornecido é ainda menor, devido às perdas que ocorrem no sistema (NETO, 2005). Para utilizar essa tecnologia em diversas aplicações, é necessário que se aumente essa tensão, e para isso constroem-se pilhas de células de combustível conectadas em série, são os chamados "stack" (*fuel cell stack*).

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

$$V = V^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{\text{produtos}}^{v_i}}{\prod a_{\text{reagentes}}^{v_i}} \quad (2.8)$$

onde a é a atividade dos componentes e v o coeficiente estequiométrico do componente na reação.

A diferença entre o potencial de circuito aberto e o potencial reversível é causada pela corrente interna e por perdas devidas à passagem direta do combustível pelo eletrólito, do anodo para o catodo, sem liberar elétrons para o circuito externo, diminuindo assim a eficiência da FC.

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

2.4.2 Polarização por Ativação

Um dos passos de uma reação eletroquímica consiste na transferência de elétrons entre o eletrodo e a espécie reagente, a qual se transforma em produto. O sobrepotencial necessário para compensar a energia de ativação da reação eletroquímica na superfície do catalisador é chamado de polarização de ativação. Essa energia de ativação corresponde ao processo que uma espécie sofre para atingir um estado compatível com o nível de Fermi do metal, sendo possível assim a transferência de elétrons (TICIANELLI e GONZALEZ, 2005).

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

$$i = i_0 \left(e^{anF\eta_a/(RT)} - e^{-(1-a)nF\eta_a/(RT)} \right) \quad (2.9)$$

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

2.4.3 Polarização Ôhmica

Potencial ôhmico é o potencial perdido para vencer a resistência ao transporte de cargas (íons e elétrons), considerando que os materiais não são condutores perfeitos. Essa perda ocorre em toda a célula de combustível, devido às resistências individuais de cada componente, incluindo a resistência ôhmica do eletrólito e a resistência elétrica encontrada pelos elétrons ao fluírem pela célula. A área e a espessura da célula, ou seja, a geometria, influenciam nas resistências, as quais são aditivas. Como as maiores perdas ocorrem na passagem de cargas pelo eletrólito, o desejável seria um eletrólito mais fino possível. Entretanto, há uma espessura mínima para o eletrólito, necessária para que ele funcione como um dielétrico e para que não ocorra a passagem direta dos gases e até uma possível explosão.

2.4.4 Polarização por Concentração

A alimentação e remoção dos reagentes e produtos de uma FC são realizadas por transporte de massa, o qual ocorre por convecção nos canais de gases e por difusão nos eletrodos.

Um esgotamento de reagente na superfície do eletrodo pode ocorrer se houver dificuldade no transporte de massa, e isso acarretaria em um prejuízo no desempenho de uma FC. Nesse caso, a velocidade de chegada de reagente à superfície do eletrodo passa a ser a etapa limitante da velocidade da reação eletroquímica.

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

Ao facilitar o transporte das espécies à camada reacional do eletrodo, a perda por concentração diminuiria, uma vez que a polarização por concentração está relacionada à limitação por transporte de massa.

2.5 ESTADO DA ARTE

Nesta seção serão apresentados trabalhos encontrados na literatura relativos aos temas que serão abordados nesta dissertação, considerando que os resultados encontrados tem importância para o trabalho a ser desenvolvido.

2.5.1 Pilhas e Células de Combustível Alcalinas

O foco dos estudos em células e pilhas de combustível alcalinas está em aumentar o seu desempenho e reduzir custos (BURCHARDT *et al.*, 2002). Com esse intuito, Burchardt *et al.* (2002) realizaram uma pesquisa onde as perdas eletroquímicas primárias em um anodo ou catodo podiam ser determinadas de forma

independente, utilizando pequenos eletrodos experimentais de 4 cm^2 em uma meia-célula, e demais perdas adicionais de desempenho foram analisadas quando utilizaram uma pilha composta de 24 células. O tipo de célula de combustível utilizado era AFC. Ao comparar resultados, perceberam que o desempenho da pilha podia ser previsto a partir da análise da meia-célula, e que polarização por difusão, cinética e resistência ôhmica são limitantes no desempenho da célula e da pilha.

Como o custo também é importante para o avanço dessa tecnologia, o estudo de materiais alternativos é fundamental, como em um trabalho realizado por Park *et al.* (2008), onde foi desenvolvida uma membrana de troca de ânions, utilizada em um conjunto membrana-eletrodo (MEA). Mediram a condutividade dos íons hidroxila através da técnica de impedância eletroquímica. Foi testado o desempenho de MEAs com Pt/C nos dois eletrodos, bem como de Ag/C no catodo, o qual apresentou menor desempenho na RRO. Afirmam em seu trabalho que uma boa membrana tem que possuir alta condutividade de OH^- e boa estabilidade térmica e química, sendo que tais características foram apresentadas pela membrana que desenvolveram.

Vinodh, Purushothaman e Sangeetha (2011), desenvolveram uma membrana de troca aniônica de dióxido de zircônio incorporado em poli-sulfona quaternizada, chamada de QPSU/ ZrO_2 , preparada pelo método de moldagem em solução. As propriedades características das membranas poliméricas compósitas são investigadas por análise termogravimétrica, difração de raios-x e espectroscopia de impedância eletroquímica. A morfologia da membrana é observada por SEM e TEM. A membrana foi preparada em diferentes proporções de ZrO_2 , e a QPSU/10% ZrO_2 foi a que apresentou a maior densidade de corrente. Eles afirmam que o MEA é um dos componentes que tem mais impacto no desempenho global da AMFC, e obtiveram sucesso na sinterização desse novo composto de membrana de troca aniônica a partir de polissulfona e zircônia, considerando que o procedimento de preparação apresentado é simples.

Segundo Deng *et al.* (2013), células de combustível de membrana alcalina de troca aniônica (AAEM) apresentam grandes vantagens em relação a PEMFC, tais como: rápida cinética eletroquímica e ambiente alcalino favorável para catalisadores. Em um trabalho de sua autoria, um modelo matemático transiente foi desenvolvido para estudo dinâmico das características da célula de combustível AAEM em diferentes condições de operação. Notaram que a razão estequiométrica do anodo

tem efeito insignificante sobre a água gerada no sistema e que, a temperatura e a densidade de corrente têm um efeito inversamente proporcional ao tempo necessário para se atingir o regime permanente de funcionamento da célula. O modelo proposto apresentou resultados próximos aos experimentais e os autores afirmam que o comportamento dinâmico observado neste estudo, tem significativa importância no desenvolvimento de células de combustível.

2.5.2 Modelagem Matemática e Simulação de Pilhas e Células de Combustível

Pan *et al.* (2013) realizaram um estudo onde, um modelo numérico pôde calcular rapidamente variáveis de desempenho de interesse, com base nas condições de operação da pilha, puderam descrever a amostragem, regressão, sensibilidade, erro e análise dos principais componentes para identificar os métodos mais adequados para simular uma pilha SOFC planar.

No trabalho de Verma e Basu (2007), foi construída uma célula de combustível alcalina direta, utilizando como combustível metanol, etanol e hidreto de boro, separadamente. Como eletrólito foi utilizado uma solução de hidróxido de potássio, os eletrodos eram compostos de platina e dióxido de manganês, e utilizaram ainda, uma malha de níquel como coletor de corrente. A densidade de corrente e tensão da célula de combustível foram determinadas pela variação da carga e diferentes condições experimentais, tais como concentração do eletrólito, concentração de combustível e temperatura. Como resultados experimentais, notaram que um aumento na concentração do eletrólito inicialmente resultava em um aumento da eficiência da célula, porém essa eficiência diminuía com o aumento excessivo da concentração do eletrólito. Foi desenvolvido um modelo matemático baseado nas reações disponíveis na literatura, levando em consideração os sobrepotenciais de ativação, ôhmico e de concentração, entre outras perdas. Os dados do modelo estavam de acordo com os obtidos experimentalmente, validando assim o estudo realizado.

Para compreender o comportamento dinâmico da pilha de células de combustível alcalinas (AFC), um modelo dinâmico foi desenvolvido por Duerr *et al.* (2007), permitindo a caracterização dos parâmetros eletroquímicos. O modelo é

utilizado para prever o comportamento da pilha de células de combustível sob várias condições de operação. Os efeitos das mudanças de carga sobre vários parâmetros de célula de combustível, como a concentração do eletrólito e concentrações de hidrogênio e oxigênio dissolvidos, foram considerados. O modelo permite uma compreensão detalhada dos efeitos dinâmicos dentro da AFC durante eventos de alteração de carga, que levam à resposta elétrica da pilha FC, sendo que a comparação dos resultados das simulações com dados experimentais demonstraram precisão para o modelo.

Um modelo para uma célula de combustível alcalina (AFC) foi desenvolvido por Verhaert *et al.* (2011) através de uma abordagem de volume de controle. Especial atenção foi dada ao fluxo de hidrogênio, água e ar no sistema e as leis de difusão foram utilizadas para analisar o comportamento da água gerada. O modelo foi validado através do desempenho elétrico e do comportamento térmico. Como resultados, obtiveram que para manter as concentrações no eletrólito, uma temperatura mínima deve ser atingida para que a célula funcione a baixa corrente (cerca de 55 °C); correntes mais elevadas exigem temperaturas mais elevadas de entrada do eletrólito para que se mantenha a sua concentração e; pode-se aumentar a temperatura do eletrólito para determinadas correntes sem que ele seque, fazendo a umidificação do mesmo com ar úmido aquecido.

Sommer (2009) desenvolveu e validou um modelo matemático para a AMFC, contemplando o diferencial que esse protótipo possui no eletrólito, que é a solução de KOH suportada em celulose. Foram feitas medidas de porosidade, permeabilidade e microscopia eletrônica de varredura que permitiu conhecer a morfologia dos eletrodos utilizados. Os resultados numéricos tiveram boa concordância com os experimentais. A simulação também apresentou como resultado os perfis de temperatura ao longo da direção do fluxo dos gases.

2.5.3 Otimização de Pilhas e Células de Combustível

A otimização de células e pilhas de combustível pode ser realizada a partir de três abordagens, sendo elas, estudo paramétrico, otimização de objetivo único e otimização multiobjetivo. No estudo paramétrico, avalia-se o impacto de um

parâmetro ou conjunto de parâmetros nos objetivos; em otimizações de objetivo único, há a minimização ou maximização de um único objetivo; e em otimização multiobjetivos, são consideradas as interações de dois ou mais objetivos que podem conflitar entre si, resultando em um conjunto de soluções ótimas (ANG *et al.*, 2011).

Os estudos de otimização para células de combustível são realizados em diferentes níveis: a célula unitária, podendo ser a otimização de seus componentes, bem como a célula como um todo; uma pilha ou; sistema com a pilha e componentes auxiliares, como compressores, umidificadores e resfriadores (ANG *et al.*, 2011).

Li *et al.* (2011) afirmam em seu trabalho que é fundamental entender e administrar os efeitos térmicos na otimização do desempenho e durabilidade das pilhas PEMFC, e para tal construíram um modelo térmico baseado em um conjunto de equações diferenciais de acordo com as equações de conservação de massa e energia, para obter a resposta real da temperatura da pilha. Desenvolveram então, um novo algoritmo para otimizar a Pilha PEMFC. Os resultados dos testes numéricos mostraram a eficácia e racionalidade do método proposto.

Um modelo utilizando fluidodinâmica computacional foi adotado por Maghsoodi, Afshari e Ahmadikia (2014) para realizar a otimização de parâmetros geométricos para o projeto de um ejetor no sistema PEMFC, Foi investigado o efeito de quatro parâmetros de geometria ejetora, sendo eles, a posição de saída do bocal primário, o comprimento do tubo de mistura, o comprimento do difusor, e o ângulo de divergência do difusor, sobre o desempenho em um sistema de PEMFC. Os resultados indicaram que a geometria do comprimento do tubo de mistura tem efeito significativo na taxa de arraste do fluido secundário.

Chen *et al.* (2013) afirmam que em comparação com o método convencional, onde dezenas de células de combustível de óxido sólido (SOFC) são conectadas em uma grande pilha para obter uma alta potência, uma pilha modular plana pequena com cerca de 10 a 30 células é considerado vantajoso para obter uma alta potência. Para afirmar isso, otimizaram a vazão de combustível e de ar em cada célula da pilha, variando as geometrias, as posições e os raios dos canais de entrada e saída. Entre os resultados obtidos, o mais significativo é o diâmetro dos canais de entrada e saída dos gases, que para um valor maior que 10 mm resulta numa distribuição uniforme dos fluxos na pilha.

Um sistema de cogeração de energia foi proposto por Arsalis, Kaer e Nielsen

(2015) a fim de atender o consumo de energia residencial (térmico e elétrico) de uma família pequena. O sistema consiste basicamente em uma bomba de calor combinada a um conjunto de pilha PEMFC. Realizaram através de um modelo matemático, a otimização da eficiência elétrica para diferentes condições de operação. O sistema proposto apresentou uma média de eficiência elétrica líquida de 0,38, e uma eficiência total do sistema de 0,815.

2.5.3.1 Otimização de Pilhas e Células de Combustível Alcalinas

Verhaert *et al.* (2012) realizaram uma análise do comportamento térmico e elétrico de uma pilha de células de combustível alcalina, através do funcionamento e da mudança de parâmetros operacionais. Assim, otimizaram a pilha de combustível, considerando o comportamento elétrico, térmico e utilizando como método de avaliação a conservação de energia. Puderam concluir que a temperatura mais elevada do eletrólito tem um efeito positivo sobre a energia e eficiência elétrica, porém resultam em uma eficiência térmica mais baixa e, que correntes superiores à ótima, não afetam significativamente a eficiência. Perceberam ainda que elevadas temperaturas do ar e ar úmido, resultam em temperaturas mais elevadas de saída do eletrólito e potências elétrica e térmica também mais altas.

Zhang, Lin e Chen (2011) desenvolveram um modelo matemático capaz de prever a potência produzida e a eficiência do sistema de uma AFC. Obtiveram que a potência líquida e a eficiência primeiramente aumentam com o aumento da concentração no eletrólito, posteriormente apresentando uma diminuição com o aumento da concentração, isso mostra que existe uma concentração de KOH otimizada para diferentes temperaturas. Foram determinados a máxima saída de potência e a correspondente eficiência, e ainda, uma nova função multi-objetivo foi introduzida para uma futura otimização das características da AFC.

O modelo matemático usado por Sommer *et al.* (2009) foi aperfeiçoado por Sommer *et al.* (2012) para a AMFC, onde foram incluídos no modelo matemático as perdas de cargas nos canais de gases, a geração de calor pelas irreversibilidades do sistema (sobrepotencial de ativação e de concentração) e a consideração de um volume total fixo e finito. O modelo foi otimizado e validado experimentalmente.

Entre os ótimos encontrados, destaca-se a concentração de KOH no eletrólito, o qual caracterizou-se com 40%. O modelo foi utilizado ainda para formular correlações empíricas para a densidade de corrente de troca dos eletrodos em função da concentração do eletrólito.

2.5.3.2 Projeto Construtal de Pilhas e Células de Combustível

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

Vargas, Ordóñez e Bejan (2005) realizaram a otimização termodinâmica de uma pilha de células de combustível PEM a fim de maximizar a potência produzida. A modelagem matemática de uma célula unitária foi realizada considerando fluxo unidimensional e perdas de cargas nos canais de gases, que diminui a potência líquida gerada, uma vez considerada a energia necessária para fornecer os gases à pilha. A variável de restrição da otimização foi o volume fixo. O projeto construtal otimizou a estrutura interna (espessura da membrana, e das camadas de difusão e de reação) e a forma externa (nas razões espaciais da pilha de PEMFC). Uma análise paramétrica foi realizada para investigar os efeitos da razão estequiométrica, conteúdo de água na membrana e o volume total da pilha nos valores de parâmetros ótimos encontrados.

Wen, Ordóñez e Vargas (2011), realizaram a modelagem e otimização de uma SOFC utilizando o método dos elementos de volume e a teoria construtal. O modelo consistia em um conjunto de equações algébricas e equações diferenciais ordinárias derivadas de leis físicas, as quais predizem as distribuições de temperatura e pressão dentro da célula simples, em função de parâmetros geométricos e de operação. Foi possível encontrar ótimos para a estrutura interna de montagem do eletrodo positivo-eletrólito-eletrodo negativo e condições do funcionamento, como consumo de combustível e razão estequiométrica de ar.

2.6 DESAFIOS

Através da análise dos trabalhos encontrados na revisão bibliográfica, é possível concluir que a tecnologia de pilhas de combustível é uma alternativa válida para contribuir para a solução da crise energética atual, porém ainda apresenta desafios a serem superados:

- Na questão dos custos de produção e operação, é necessário que haja uma redução destes para permitir que essa tecnologia seja economicamente competitiva;
- A substituição da platina dos eletrodos por outros materiais mais acessíveis, o que também ajudaria na redução dos custos;
- A realização de um estudo prévio através da modelagem matemática e simulação permitem avaliar a influência de parâmetros geométricos e de operação no comportamento de uma pilha de combustível, sem a necessidade de gastos e complicações experimentais;
- A variação da temperatura ao longo das pilhas e células de combustível deve ser considerada nos modelos matemáticos, devido a influência da temperatura nas reações químicas e em outros parâmetros;
- Os modelos matemáticos devem ser validados experimentalmente a fim de ajustar os parâmetros, para que possam ser considerados confiáveis;
- É necessário os estudos de otimização visando uma máxima potência, ajudando também a reduzir custos, podendo viabilizar o uso dessa tecnologia em larga escala.

2.7 OBJETIVOS

2.7.1 Objetivo geral

Baseado nos desafios listados no item 2.6, define-se como objetivo geral

desta dissertação de mestrado, realizar a modelagem matemática e otimização de pilha de combustível de membrana alcalina.

2.7.2 Objetivos específicos

Com o intuito de atingir o objetivo geral, listam-se os seguintes objetivos específicos:

1. Modelar matematicamente em regime transiente uma pilha de combustível de membrana alcalina (Pilha AMFC);
2. Realizar uma análise paramétrica e otimização termodinâmica buscando máxima potência líquida da Pilha AMFC.

3 METODOLOGIA

Nesta seção é apresentada a metodologia adotada para realizar os objetivos desta dissertação.

A fim de realizar uma avaliação visando uma futura comercialização da Pilha AMFC, é necessário que os parâmetros de projeto e de operação sejam otimizados para se obter um máximo desempenho. Isto faz com que a modelagem matemática e a simulação computacional sejam de grande importância, pois permitem prever o desempenho da pilha de combustível em função da variação de parâmetros operacionais e geométricos.

Sendo assim, um modelo matemático é desenvolvido, tal que represente numericamente o desempenho em diferentes condições de projeto e operacionais. O modelo é então utilizado como ferramenta para um estudo de otimização, onde são realizadas muitas simulações, buscando otimizar a estrutura interna e externa na Pilha AMFC, para uma máxima potência líquida.

3.1 MODELAGEM MATEMÁTICA DA PILHA AMFC

Nesta seção, serão apresentadas as equações do modelo matemático representando o funcionamento da Pilha AMFC em diferentes condições de operação e geometria.

O modelo matemático desenvolvido é uma adaptação do modelo apresentado por Sommer (2012) para a AMFC, e o de Vargas, Ordonez e Bejan (2005) para o projeto construtal da Pilha PEMFC, acrescentando as características específicas de uma Pilha AMFC.

O método numérico utilizado no sistema é o Método de Elementos de Volume (VARGAS *et al.*, 2001). Em tal método, o domínio do problema é inicialmente subdividido em subdomínios de dimensões finitas, denominados elementos de volume, sendo que a união dos subdomínios é igual ao domínio original. Dessa forma, aplicam-se as equações eletroquímicas e de conservação de massa, energia e espécies, isoladamente em cada subdomínio, e ainda correlações analíticas e

empíricas disponíveis na literatura para que se possa quantificar os fluxos existentes. O modelo adota a hipótese básica da Termodinâmica Clássica de propriedades uniformes no volume de controle (SOMMER, 2009).

Ao invés de se utilizar aproximações de caráter global, as aproximações são feitas localmente, sobre cada elemento de volume, sendo realizadas com o emprego de funções simples. Para se obter melhores respostas, basta que se aumente a divisão em subdomínios, ao invés de se utilizar funções de ordem maior na aproximação do caráter global.

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

A pilha AMFC é representada esquematicamente na Figura 3.1. Ela é alimentada por dois coletores de entrada, um carrega combustível e o outro carrega oxidante, que são entregues individualmente para cada célula de combustível dentro da pilha. Depois de os fluxos de combustível e oxidante percorrem os canais dos gases em cada célula da pilha, dois coletores de saída recolhem os gases não utilizados nas reações e a água, que é produzida pelas reações nas células de combustível.

A pilha produz energia elétrica, sendo que uma fração dessa energia é utilizada para bombear o combustível e o oxidante por toda ela, através dos coletores de entrada e saída e também por meio dos canais de gases em cada célula. Para simplificar, o modelo é baseado na suposição de que o fluxo de combustível consiste em hidrogênio puro, e que o oxidante consiste em oxigênio puro.

O modelo matemático para uma única célula operando, foi introduzido em um estudo anterior por Sommer *et al.* (2012). Embora se baseie em modelo matemático já existente, há mudanças significativas entre o modelo de uma única célula de combustível e da pilha de combustível.

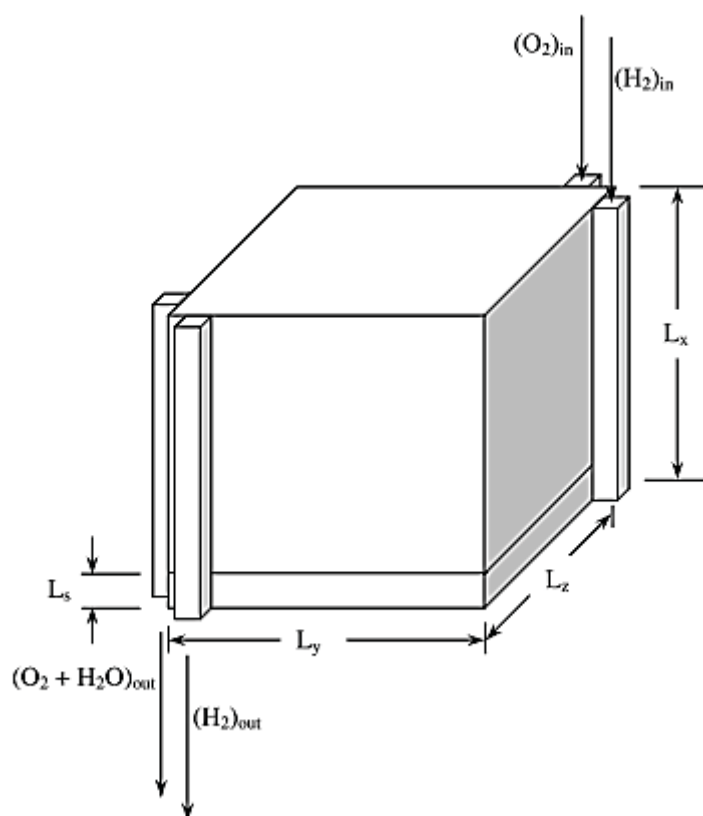


FIGURA 3.1 - CONFIGURAÇÃO DA PILHA AMFC.
FONTE: VARGAS, ORDONEZ E BEJAN. (2005)

Uma única célula de combustível é dividida em sete volumes de controle (CV), sendo que cada um deles interage energeticamente com os demais e com o ambiente. Os CVs podem ser visualizados no desenho esquemático da Figura 3.2 e são os seguintes:

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

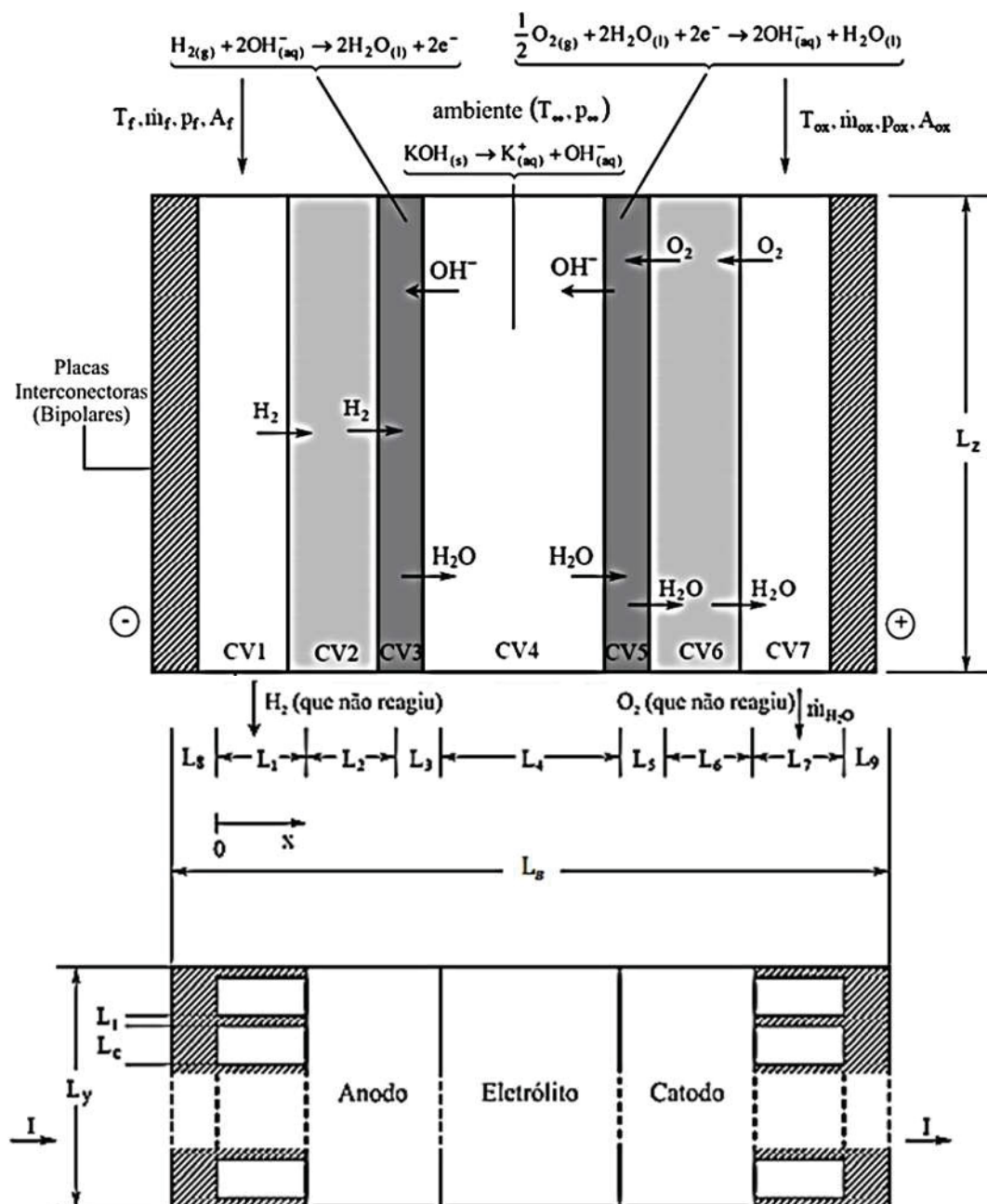


FIGURA 3.2 - DESENHO ESQUEMÁTICO DOS VOLUMES DE CONTROLE DA MODELAGEM.
FONTE: SOMMER (2012).

As soluções das equações algébricas e diferenciais simulam perfis de temperatura e pressão para cada volume de controle e também curva de polarização e potência do sistema. O potencial eletroquímico real é obtido subtraindo-se as perdas por sobrepotencial do potencial reversível, sendo tais perdas por ativação (relativas à cinética da reação), ôhmicas (resistência eletrônica e iônica) e por concentração (transporte de massa).

Tais valores são funções do potencial da célula de combustível ou da corrente total (I), os quais têm uma relação um-para-um entre si. Uma vez que a carga externa determina a corrente de funcionamento da célula de combustível, neste trabalho a corrente total da célula é considerada como variável independente. Por uma questão de generalidade, e para fins de controle e operação em tempo real, a presente análise é feita em regime transiente.

A geração de calor pelas reações químicas e pelas perdas de potencial são consideradas no balanço de energia, sendo que as perdas de potencial ocorrem devido à resistência ôhmica e também pelas perdas por sobrepotencial de ativação e de difusão em CV3 e CV5.

A seguir, são explicados o modelo matemático obtido e suas equações, descrevendo brevemente o que ocorre em cada CV. As variáveis foram adimensionalizadas com a intenção de se obter uma solução normalizada para qualquer arquitetura possível da pilha de combustível de membrana alcalina.

3.1.1 Geometria da Pilha de Combustível

Como pode ser observado na Figura 3.2, L_s é o comprimento total da célula de combustível (direção do fluxo) e L_j é o comprimento de cada volume de controle, tal que $1 \leq j \leq 7$, L_x é o comprimento total da pilha, L_y e L_z são a espessura e a altura da Pilha AMFC, respectivamente. A consideração de uma área quadrada generalizada permite que futuramente sejam escolhidas as melhores configurações da geometria interna e externa.

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

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

Onde ξ é o comprimento adimensionalizado e o subscrito j indica uma dimensão particular da geometria da Pilha AMFC.

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

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

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

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

A área de troca térmica para todos os CVs, com exceção dos CVs 1 e 7, está representada a seguir:

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

Os CVs 1 e 7 apresentam uma área de transferência de calor maior que os demais CVs:

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

Os volumes dos Volumes de Controle são dados pelas equações (3.6) e (3.7), onde novamente há uma diferença para os CVs 1 e 7, nos quais são considerados o número de dutos paralelos em cada placa de canais de gases (combustível e oxidante), n_c . Esse é obtido ao se calcular a parte inteira de $L_y/(L_t + L_c)$. A Figura 3.3 mostra a configuração dos canais de gases para facilitar o entendimento desse cálculo.

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

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

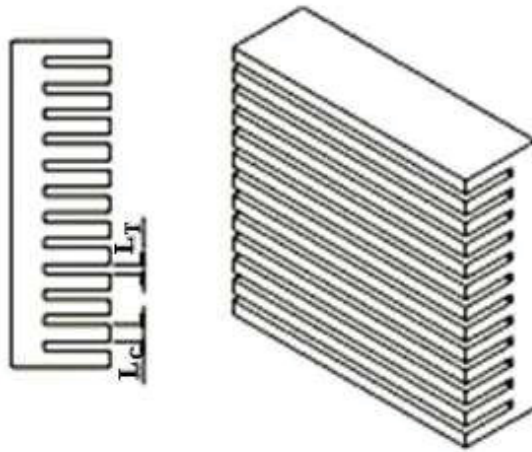


FIGURA 3.3 - DESENHO ILUSTRATIVO DAS PLACAS DE CANAIS DE GASES (CVS 1 E 7).
FONTE: SOMMER (2012)

3.1.2 Variáveis Adimensionais

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

Pressão e temperatura são adimensionalizadas em relação às condições ambientes (p_∞ e T_∞).

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

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

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

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

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

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

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

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

3.1.3 Balanço de massa

A vazão mássica de hidrogênio necessária para a reação, para que se transfira a quantidade de elétrons de uma corrente I , requerida pela carga externa é:

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

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

A vazão de alimentação necessária de oxigênio é:

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

3.1.4 Balanço de Energia

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

Através dos canais dos gases em CV1, ocorre a entrada do gás combustível (hidrogênio). Em relação às trocas térmicas, esse CV troca calor com o ambiente,

com o CV2, há a variação de entalpia pelas correntes que entram e saem do CV e a geração de calor ôhmico pela passagem de corrente.

O balanço de energia resulta em:

$$\frac{d\theta_1}{d\tau} = [\tilde{Q}_{w1} + \tilde{Q}_{1,ohm} + \tilde{Q}_{12} + \psi_f(\theta_f - \theta_1)] \frac{\gamma_f \theta_{1,0}}{P_f n_c \xi_c \xi_1 \xi_z} \quad (3.16)$$

Considerando as equações gerais:

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

$$\tilde{Q}_{wi} = N_i \tilde{A}_{wi} (1 - \theta_i) \quad (3.18)$$

$$\tilde{Q}_{i,ohm} = I^2 \beta_i / (\dot{m}_{ref} c_{p,f} T_\infty) \quad (3.19)$$

Onde o subscrito i refere-se aos volumes de controle (1-7), tem-se então para este CV:

$$\tilde{Q}_1 = \dot{Q}_1 / \dot{m}_{ref} c_{p,f} T_\infty \quad (3.20)$$

$$\tilde{Q}_{w1} = N_1 \tilde{A}_{w1} (1 - \theta_1) \quad (3.21)$$

$$\tilde{Q}_{1,ohm} = I^2 \beta_1 / (\dot{m}_{ref} c_{p,f} T_\infty) \quad (3.22)$$

$$\tilde{Q}_{12} = \tilde{h}_1 \tilde{A}_s (1 - \phi_2) (\theta_2 - \theta_1) \quad (3.23)$$

$$\tilde{Q}_1 = \tilde{Q}_{w1} + \tilde{Q}_{1,ohm} + \tilde{Q}_{12} \quad (3.24)$$

E ainda,

$$\tilde{h}_1 = h_1 A_s / (\dot{m}_{ref} c_{p,f}) \quad (3.25)$$

$$\tilde{A}_s = L_y L_z / V_T^{2/3} \quad (3.26)$$

$$\gamma_f = \frac{c_{p,f}}{c_{v,f}} \quad (3.27)$$

$$\psi_f = \zeta_1 \psi_{H_2} \quad (3.28)$$

Onde θ é a temperatura adimensional, \tilde{Q} é a taxa de transferência de calor adimensional e β é a resistência elétrica. $\theta_{1,0}$ é uma condição inicial especificada, o índice f é referente ao combustível (hidrogênio), ψ é o fluxo de massa adimensional, ϕ é a porosidade e ζ é a razão estequiométrica, assumida como maior que 1 em ambos os lados.

Quanto à mecânica dos fluidos, o cálculo da queda de pressão (equação 3.29) é feito utilizando o modelo dos gases ideais e assumindo que os canais são retos e que, para facilitar a difusão dos gases, os canais são também suficientemente estreitos.

$$\Delta P_1 = n_c f_i \left(\frac{\xi_z}{\xi_i} + \frac{\xi_z}{\xi_c} \right) \frac{P_i}{\theta_i} \frac{R_f}{R_i} \tilde{u}_i^2 \quad (3.29)$$

$$\tilde{u}_i = \frac{(\tilde{u}_{i,in} + \tilde{u}_{i,out})}{2} \quad (3.30)$$

$$\tilde{u} = \frac{u}{(R_f T_\infty)^{1/2}} \quad (3.31)$$

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

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

$$\tilde{u}_i = \frac{C \theta_1}{\tilde{A}_{ci} P_f} \left[\psi_f - \frac{\psi_{H_2}}{2} \right] \quad (3.32)$$

$$C = \frac{(R_f T_\infty)^{1/2} \dot{m}_{ref}}{P_\infty V_T^{2/3}} \quad (3.33)$$

$$\tilde{A}_{ci} = \frac{n_c L_c L_i}{V_T^{2/3}} \quad (3.34)$$

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

Para se definir o regime de escoamento, utiliza-se o cálculo do número de Reynolds, onde, se for laminar, são utilizadas as relações de Shan e London (1978), e se for turbulento, utiliza-se as apresentadas por Bejan (1995).

$$Re_{D_{h,i}} = u_i D_{h,i} \rho_i / \mu_i \quad (3.35)$$

Regime Laminar - $Re_{D_h} < 2300$

$$f_i Re_{D_{h,i}} = 24(1 - 1,3553\delta_i + 1,94687\delta_i^2 - 1,7012\delta_i^3 + 0,9564\delta_i^4 - 0,25371\delta_i^5) \quad (3.36)$$

$$\frac{h_i D_{h,i}}{k_i} = 7,541(1 - 2,610\delta_i + 4,970\delta_i^2 - 5,119\delta_i^3 + 2,702\delta_i^4 - 0,548\delta_i^5) \quad (3.37)$$

Regime Turbulento

$$f_i = 0,079 Re_{D_{h,i}}^{-1/4} \quad (2300 < Re_{D_{h,i}} < 2 \times 10^4) \quad (3.38)$$

$$\frac{h_i D_{h,i}}{k_i} = \frac{(f_i/2)(Re_{D_{h,i}} - 10^3) Pr_i}{1 + 12,7(f_i/2)^{1/2}(Pr_i^{2/3} - 1)} \quad (2300 < Re_{D_{h,i}} < 5 \times 10^6) \quad (3.39)$$

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

No CV7, há uma corrente de entrada de gás oxidante (oxigênio), e duas correntes de saída, sendo uma que passa ao CV6 e outra que sai da célula de combustível. Há também, a passagem de água no sentido de CV6 para sair da AMFC.

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

$$\frac{d\theta_7}{d\tau} = \left[\tilde{Q}_7 + \tilde{H}_{H_2O}(\theta_6) - \tilde{H}_{H_2O}(\theta_7) + \psi_{ox} \frac{c_{p,ox}}{c_{p,f}} (\theta_{ox} - \theta_7) \right] \frac{R_{ox}}{R_f} \frac{\gamma_{ox} \theta_{7,0}}{P_{ox} n_c \xi_c \xi_7 \xi_z} \quad (3.40)$$

Onde

$$\tilde{Q}_7 = -\tilde{Q}_{67} + \tilde{Q}_{w7} + \tilde{Q}_{7ohm} \quad (3.41)$$

$$\tilde{Q}_{67} = \tilde{h}_7 \tilde{A}_s (1 - \phi_6) (\theta_7 - \theta_6) \quad (3.42)$$

$$\tilde{H}_i = \dot{n}_i H_i / (\dot{m}_{ref} c_{p,f} T_\infty) \quad (3.43)$$

Os cálculos da velocidade média nos canais dos gases e de perda de carga são realizados utilizando as equações apresentadas para CV1, com as devidas adaptações e diferença para a equação da velocidade média em CV7.

$$\tilde{u}_7 = \frac{R_{ox} C \theta_7}{R_f \tilde{A}_{c7} P_{ox}} \left[\psi_{ox} - \frac{\psi_{O_2}}{2} \right] \quad (3.44)$$

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

Segundo Vargas e Bejan (2004), os eletrodos de uma célula de combustível devem ser porosos para que se permita a obtenção de uma grande área superficial, resultando em um bom contato entre o eletrodo e a solução eletrolítica e, em grande densidade de potência.

Os Eletrodos são formados por duas partes, sendo elas a camada difusiva e a camada reacional. A camada difusiva tem a finalidade de fornecer os gases de maneira uniforme e retirar os produtos do sistema, sendo que essa camada é hidrofóbica para prevenir que a solução do eletrólito vá para a corrente de gases. Dessa forma, considera-se que existe apenas o gás hidrogênio na camada difusiva do anodo (CV2) e gás oxigênio e a água resultante da reação de redução do oxigênio na camada difusiva do catodo (CV6).

Considera-se nas camadas de difusão e catalíticas, que a difusão seja o mecanismo de transporte de massa dominante. Leva-se ainda em consideração, o

atrito das substâncias com as paredes dos poros, por isso se utiliza o fluxo de Knudsen para representar o fluxo mássico de combustível e oxidante.

$$j_i = -[D (\rho_{out} - \rho_{in})/L_i], \quad i = 2,6 \quad (3.45)$$

$$D = B \left[r \left(\frac{8\bar{R}T}{\pi M} \right)^{1/2} \phi^q \right] \quad (3.46)$$

Onde D é o coeficiente de difusão de Knudsen, ρ é a densidade, \bar{R} é a constante universal dos gases, M é a massa molecular, q é a tortuosidade (NEWMAN, 1991; WESSELINGH, VONK e KRAAIJEVELD, 1995 In: VARGAS e BEJAN, 2004), e B = 0,156 (TARASEVICH, SADKOWSKI e YEAGER In: CONVAY *et al.*, 1983).

Utilizando a equação do fluxo de Knudsen (3.45) e o modelo dos gases ideais, é possível obter as pressões de hidrogênio e oxigênio que deixam a camada difusiva e entram na camada de catalisador.

$$P_{i,out} = P_{i,in} - \frac{j_i R_i T_{\infty} L_i \theta_i}{D_i p_{\infty}}, \quad i = 2, 6 \quad (3.47)$$

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

$$P_i = \frac{1}{2} (P_{i,in} + P_{i,out}), \quad i = 2,6 \quad (3.48)$$

As expressões a seguir representam os fluxos mássicos,

$$j_2 = \frac{\dot{m}_{H_2}}{A_{3,wet}} \quad (3.49)$$

$$j_6 = \frac{\dot{m}_{O_2}}{A_{5,wet}} \quad (3.50)$$

Onde $A_{3,wet}$ e $A_{5,wet}$ são as “áreas molhadas” das camadas de catalisador estimadas pela consideração de *dual-porosity sintered metal electrodes* (VARGAS e

BEJAN, 2004), em que o diâmetro médio dos poros é considerado como sendo da mesma ordem da raiz quadrada da permeabilidade do meio. Os poros são aproximados como tubos paralelos.

$$A_{j,wet} = [4\phi_j L_j K_j^{-1/2}] A_s \quad (3.51)$$

Para o balanço de energia, apenas a massa de sólidos é considerada, pois como foi explicado anteriormente, há uma alta hidrofobicidade nessas camadas, e a massa de fluidos é desprezível quando comparada com a massa de sólidos.

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

O balanço de energia de CV2 resulta em:

$$\frac{d\theta_2}{d\tau} = [(\theta_1 - \theta_2) + \frac{\tilde{Q}_2}{\psi_f}] \frac{\gamma_{s,a} \psi_{H_2}}{\tilde{\rho}_{s,a}(1-\phi_2)\xi_2\xi_y\xi_z} \quad (3.52)$$

Sendo

$$\tilde{Q}_2 = -\tilde{Q}_{12} + \tilde{Q}_{w2} + \tilde{Q}_{23} + \tilde{Q}_{2ohm} \quad (3.53)$$

$$\tilde{Q}_{23} = \tilde{k}_{s,a}(1 - \phi_2)\tilde{A}_s (\theta_2 - \theta_3)/[(\xi_2 + \xi_3)/2] \quad (3.54)$$

$$\tilde{\rho}_i = \frac{\rho_i R_f T_\infty}{p_\infty} \quad (3.55)$$

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

Onde o índice *s,a* indica a parte sólida do anodo e *s,c* a parte sólida do catodo.

Para o CV6, o balanço de energia resulta em:

$$\frac{d\theta_6}{d\tau} = \left[\tilde{Q}_6 + \tilde{H}_{H_2O}(\theta_5) - \tilde{H}_{H_2O}(\theta_6) + \psi_{O_2} \frac{c_{p,ox}}{c_{p,f}} (\theta_7 - \theta_6) \right] \frac{\gamma_{s,c}}{\tilde{\rho}_{s,c}(1-\phi_6)\xi_6\xi_y\xi_z} \quad (3.57)$$

Onde

$$\tilde{Q}_6 = -\tilde{Q}_{56} + \tilde{Q}_{w6} + \tilde{Q}_{67} + \tilde{Q}_{6ohm} \quad (3.58)$$

$$\tilde{Q}_{56} = \tilde{k}_{s,c}(1 - \phi_6)\tilde{A}_s(\theta_5 - \theta_6)/[(\xi_5 + \xi_6)/2] \quad (3.59)$$

$$\gamma_{s,c} = \frac{c_{p,f}}{c_{v,s,c}} \quad (3.60)$$

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

As reações eletroquímicas da célula de combustível ocorrem nesses volumes de controle, sendo que essas duas camadas também são porosas e com hidrofobicidade menor que as dos CV2 e CV6.

O CV3 é composto pelo eletrodo poroso, gás hidrogênio e solução eletrolítica (KOH) que penetra nos poros. Nesse CV há liberação de elétrons devido à oxidação do hidrogênio (2.1), que após passarem por um circuito externo, vão para o CV5 para então completar a reação eletroquímica, participando da redução do oxigênio (2.2). Já no CV5, ocorre a geração de íons hidroxila (OH^-) que vão para a solução compensar os consumidos na reação de oxidação do hidrogênio (ROH) que ocorre no CV3. O CV5 é composto pelo eletrodo poroso que possui baixa hidrofobicidade, o oxigênio, solução eletrolítica (KOH) e água.

Como visto anteriormente, na análise térmica de CV3 e CV5, a massa de líquidos também é considerada desprezível em comparação a massa sólida dos eletrodos. CV3 e CV5 geram calor por condução e por convecção, pois interagem termicamente com a vizinhança e com o ambiente, além da geração de calor pelas reações químicas e dos mecanismos irreversíveis, pelas perdas por sobrepotencial de ativação (η_a) e concentração ($\eta_{d,a}$) e de resistência ôhmica, as quais serão apresentadas na seção do modelo eletroquímico.

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

$$\frac{d\theta_3}{d\tau} = [\tilde{Q}_3 - \Delta\tilde{H}_3 + \Delta\tilde{G}_3] \frac{\gamma_{s,a}}{\tilde{\rho}_{s,a}(1-\phi_3)\xi_3\xi_y\xi_z} \quad (3.61)$$

$$\tilde{Q}_3 = -\tilde{Q}_{23} + \tilde{Q}_{w3} + \tilde{Q}_{34} + \tilde{Q}_{3ohm} + \tilde{Q}_{3,act} + \tilde{Q}_{3,dif} \quad (3.62)$$

$$\tilde{Q}_{34} = -(1-\phi_3)(\theta_3 - \theta_4)2\tilde{k}_{s,a}\tilde{k}_1/(\xi_4\tilde{k}_{s,a} + \xi_3\tilde{k}_1) \quad (3.63)$$

$$\tilde{Q}_{3,act} = \frac{\eta_a I}{\dot{m}_{ref}C_{p,f}T_\infty} \quad (3.64)$$

$$\tilde{Q}_{3,dif} = \frac{\eta_{d,a} I}{\dot{m}_{ref}C_{p,f}T_\infty} \quad (3.65)$$

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

$$\frac{d\theta_5}{d\tau} = [\tilde{Q}_5 - \Delta\tilde{H}_5 + \Delta\tilde{G}_5] \frac{\gamma_{s,c}}{\tilde{\rho}_{s,c}(1-\phi_5)\xi_5\xi_y\xi_z} \quad (3.66)$$

$$\tilde{Q}_5 = -\tilde{Q}_{45} + \tilde{Q}_{w5} + \tilde{Q}_{56} + \tilde{Q}_{5ohm} + \tilde{Q}_{5,act} + \tilde{Q}_{5,dif} \quad (3.67)$$

$$\tilde{Q}_{45} = -(1-\phi_5)(\theta_4 - \theta_5)\tilde{A}_s2\tilde{k}_{s,c}\tilde{k}_{memb}/(\xi_4\tilde{k}_{s,c} + \xi_5\tilde{k}_{memb}) \quad (3.68)$$

$$\tilde{Q}_{5,act} = \frac{\eta_c I}{\dot{m}_{ref}C_{p,f}T_\infty} \quad (3.69)$$

$$\tilde{Q}_{5,dif} = \frac{\eta_{d,c} I}{\dot{m}_{ref}C_{p,f}T_\infty} \quad (3.70)$$

Sendo,

$$\Delta\tilde{H}_3 = \dot{n}_{H_2}\Delta H_3/(\dot{m}_{ref}C_{p,f}T_\infty) \text{ e } \Delta\tilde{G}_3 = \dot{n}_{H_2}\Delta G_3/(\dot{m}_{ref}C_{p,f}T_\infty) \quad (3.71)$$

$$\Delta\tilde{H}_5 = \dot{n}_{O_2}\Delta H_5/(\dot{m}_{ref}C_{p,f}T_\infty) \text{ e } \Delta\tilde{G}_5 = \dot{n}_{O_2}\Delta G_5/(\dot{m}_{ref}C_{p,f}T_\infty) \quad (3.72)$$

Onde \dot{n}_{H_2} , \dot{n}_{OH^-} , e \dot{n}_{H_2O} são as taxas de fluxo molecular de reagentes e produtos (kmol/s), M_{H_2} , M_{OH^-} e M_{H_2O} são as massa moleculares dos reagentes e produtos (kg/kmol), \dot{m}_{OH^-} e \dot{m}_{H_2O} são as vazões mássicas dos reagentes e produtos.

São obtidas as entalpias molares de formação, $H_i(T_i)$, através de valores tabelados a 1 atm, uma vez que para essa faixa de trabalho da célula, ΔH depende pouco da pressão, e nas seguintes temperaturas: a T_2 para $H_{2(g)}$, T_4 para $OH_{(aq)}^-$ e T_3 para $H_2O_{(l)}$. Para o CV5, 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 a 1 atm. (MORAN e SHAPIRO, 1993; MASTERTON e HURLEY, 1997 In: VARGAS e BEJAN, 2004)

Devido à reação anódica, a variação de entalpia é dada por

$$\Delta H_3 = \sum_{\text{produtos}} [v_i H_i(T_i)] - \sum_{\text{reagentes}} [v_i H_i(T_i)] \quad (3.73)$$

Sendo v_i o coeficiente estequiométrico das reações.

O trabalho máximo (reversível) W_{e3} , gerado devido à reação no CV3 está relacionado à ΔG_3 , variação da energia livre de Gibbs da reação no CV3.

$$W_{e3} = -\Delta G_3 \quad (3.74)$$

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

$$\Delta G = \Delta G^\circ + \bar{R}T \ln Q \quad (3.75)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3.76)$$

Onde ΔG° é a energia livre de Gibbs padrão, ΔH° é a entalpia padrão, ΔS° é a variação de entropia padrão [gases a 1 atm, 25 °C, espécies em solução a 1 M, onde M é a molaridade = (moles soluto)/(litros de solução)], e Q é o quociente da reação.

$$Q_3 = \left\{ [OH_{(aq)}^-]^2 p_{H_2} \right\}^{-1} \quad (3.77)$$

Onde $[\text{OH}^-_{(\text{aq})}]$ é a concentração molar da solução alcalina, $p_{\text{H}_2} = p_{2,\text{out}}$ e $p_{\text{O}_2} = p_{6,\text{out}}$. 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 equação (2.3) representa a dissolução do hidróxido de potássio em solução aquosa. Pode-se obter a concentração molar de KOH, $[\text{KOH}]$, a partir da porcentagem mássica de KOH em solução (y).

$$[\text{KOH}] = \frac{(y/100) \cdot \rho_{\text{sol}}}{M_{\text{KOH}}} \quad (3.78)$$

Sendo que ρ_{sol} é a densidade da solução que é tabelada em função de valores de y , e M_{KOH} é a massa molecular do KOH (PERRY, GREEN e MALONEY, 1984 In: VARGAS e BEJAN, 2004).

Os cálculos de ΔG e ΔH para a camada reacional catódica (CV5) são realizados da mesma forma já apresentada, utilizando as equações (3.73) até (3.76) com substituições necessárias e utilizando:

$$Q_5 = [\text{OH}^-]^2 / p_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (3.79)$$

3.1.4.4 Eletrólito (CV4)

O eletrólito da Pilha AMFC é composto da solução alcalina de KOH suportada em um meio sólido inerte, no caso, papel, e por essa razão é chamado também de membrana. Um modelo matemático para uma única AMFC, adaptado aos propostos por Vargas e Bejan (2004), Sommer (2009) e Martins *et al.* (2009), foi apresentado por Sommer (2012), sendo que para a pilha as considerações sobre o eletrólito são as mesmas.

A porosidade deste CV foi considerada nos balanços para representar tanto a massa de sólido como a massa de solução, pois nesse caso, a massa de líquido não pode ser desprezada na análise térmica.

A conservação de massa exige que $2\dot{n}_{H_2} = \dot{n}_{OH^-,out} = \dot{n}_{OH^-,in} = 2\dot{n}_{O_2}$, $2\dot{n}_{H_2} = \dot{n}_{H_2O,in} = \dot{n}_{H_2O,out} = 2\dot{n}_{O_2}$.

Os resultados do balanço de massa e energia são:

$$\frac{d\theta_4}{d\tau} = [\tilde{Q}_4 + \tilde{H}_{OH^-}(\theta_5) - \tilde{H}_{OH^-}(\theta_4) + \tilde{H}_{H_2O}(\theta_3) - \tilde{H}_{H_2O}(\theta_4)] \frac{\gamma_{memb}}{\tilde{\rho}_{memb}(1-\phi_4)\xi_4\xi_y\xi_z} \quad (3.80)$$

Onde

$$\tilde{Q}_4 = -\tilde{Q}_{34} + \tilde{Q}_{45} + \tilde{Q}_{4ohm} \quad (3.81)$$

$$\rho_{memb} = \rho_{sol}\phi_4 + \rho_{pap}(1 - \phi_4) \quad (3.82)$$

$$C_{p,memb} = C_{p,sol}\phi_4 + C_{p,pap}(1 - \phi_4) \quad (3.83)$$

$$k_{memb} = k_{sol}\phi_4 + k_{pap}(1 - \phi_4) \quad (3.84)$$

$$\tilde{A}_s = L_y L_z / V_T^{2/3} \quad (3.85)$$

$$\gamma_f = \frac{C_{p,f}}{C_{v,f}} \quad (3.86)$$

3.1.5 Modelo Eletroquímico

As resistências elétricas β de cada um dos volumes de controle dependem da condutividade elétrica e da geometria de cada compartimento, e são calculadas por:

$$\beta_i = \frac{\xi_i}{\tilde{A}_s V_T^{1/3} \sigma_i (1-\phi_i)}, \quad i = 1, 2, 6 \text{ e } 7 \quad (\phi_1 \text{ e } \phi_7 = 0) \quad (3.87)$$

$$\beta_i = \frac{\xi_i}{\tilde{A}_s V_T^{1/3} \sigma_i \phi_i}, \quad i = 3, 4 \text{ e } 5 \quad (3.88)$$

Sendo que para $i = 3, 4 \text{ e } 5$, $\sigma_i = \sigma_{\text{solução}}$. As condutividades das camadas difusivas (σ_2 e σ_6) são as condutividades das fases de carbono do eletrodo e, σ_1 e σ_7 são relativas às condutividades elétricas do material que constitui a placa de difusão de gases.

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

$$\tilde{V}_i = V_i/V_{\text{ref}} \quad (3.89)$$

$$\tilde{\eta}_i = \eta_i/V_{\text{ref}} \quad (3.90)$$

Onde o subscrito i representa todos os potenciais presentes na FC.

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

$$\tilde{V}_i = \tilde{V}_{i,a} + \tilde{V}_{i,c} - \tilde{\eta}_{\text{ohm}} \quad (3.91)$$

$$\tilde{\eta}_{\text{ohm}} = \frac{1}{V_{\text{ref}}} \sum_{i=1}^7 \beta_i \quad (3.92)$$

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

$$V_{e,a} = V_{e,a}^\circ - \frac{\bar{R}T_3}{nF} \ln Q_3 \quad (3.93)$$

$$V_{e,a} = \Delta G_3 / (-nF) \quad (3.94)$$

$$V_{e,a}^\circ = \Delta G_3^\circ / (-nF) \quad (3.95)$$

A perda de potencial no anodo pode ocorrer através de dois mecanismos,

sendo eles a transferência de carga e a difusão mássica. A perda de potencial por transferência de carga, ou sobrepotencial de ativação (η_a), é obtida implicitamente pela equação de *Butler-Volmer* para uma corrente I (BARD e FAULKNER, 2001; BOCKRIS e DRAZIC, 1972 In: VARGAS e BEJAN, 2004, p. 325),

$$\frac{I}{A_{3,wet}} = i_{0,a} \left[e^{\frac{(1-\alpha_a)\eta_a F}{RT_3}} - e^{-\frac{\alpha_a \eta_a F}{RT_3}} \right] \quad (3.96)$$

Onde η_a é o sobrepotencial de ativação no anodo, α_a é o coeficiente de transferência de carga e $i_{0,a}$ é a densidade de corrente de troca.

A densidade de corrente de troca está relacionada com a atividade do eletrodo e influencia fortemente o desempenho da pilha de combustível. Sommer *et al.* (2012) obtiveram correlações empíricas para os eletrodos usados no protótipo da AMFC. Adaptando para a pilha AMFC, tem-se que a constante cinética da reação é:

$$i_{0,a} = 1724 (-2,14 \times 10^{-7} y^3 + 1,53 \times 10^{-5} y^2 - 0,000019y + 0,00272) \quad (3.97)$$

Onde y é a razão mássica de KOH no eletrólito.

A perda de potencial devido à difusão mássica, ou sobrepotencial de concentração, é calculada da seguinte maneira (BOCKRIS e DRAZIC, 1972 In: VARGAS e BEJAN, 2004):

$$\eta_{d,j} = \frac{RT_i}{nF} \ln \left(1 - \frac{I}{A_{i,wet} i_{Lim,j}} \right) \text{ com } i = 3, 5 \text{ e } j = a, c \quad (3.98)$$

A densidade de corrente limite no anodo ($i_{Lim,a}$) representa um caso limite para a transferência de massa, quando cai à zero a concentração de reagente na camada de catalisador situada na interface com a camada de difusão de gases ($P_{2,out} = 0$), sendo essa a corrente máxima que a célula pode fornecer. Em valores maiores a esse, o sistema colapsa. Então, a equação (3.43) é reescrita da seguinte maneira:

$$i_{Lim,a} = \frac{P_f p_{\infty} D_2 n F}{M_{H_2} L_2 R_f T_{\infty} \theta_2} \quad (3.99)$$

Dessa forma, o potencial elétrico resultante no anodo é

$$\tilde{V}_{i,a} = \tilde{V}_{e,a} - \tilde{\eta}_a - |\tilde{\eta}_{d,a}| \quad (3.100)$$

O valor absoluto de $\tilde{\eta}_{d,a}$ é utilizado, pois pode haver um sobrepotencial catódico $\tilde{\eta}_{d,a} < 0$ e, segue-se a mesma metodologia para os cálculos do potencial do catodo, substituindo $V_{e,a}$, $V_{e,a}^\circ$, ΔG_3 , ΔG_3° , T_3 , Q_3 e $i_{o,a}$ por $V_{e,c}$, $V_{e,c}^\circ$, ΔG_5 , ΔG_5° , T_5 , Q_5 e $i_{o,c}$ obtendo as seguintes equações:

$$\tilde{V}_{i,c} = \tilde{V}_{e,c} - \tilde{\eta}_c - |\tilde{\eta}_{d,c}| \quad (3.101)$$

$$V_{e,c} = V_{e,c}^\circ - (\bar{R}T_5/nF) \ln Q_5 \quad (3.102)$$

$$V_{e,c}^\circ = \Delta G_5^\circ / (-nF) \quad (3.103)$$

$$\frac{I}{A_{5,wet}} = i_{o,c} \left[e^{\frac{(1-\alpha_c)\eta_c F}{RT_5}} - e^{-\frac{\alpha_c \eta_c F}{RT_5}} \right] \quad (3.104)$$

$$i_{Lim,c} = \frac{2p_{ox}D_6nF}{M_{O_2}L_6R_{ox}\theta_6T_\infty} \quad (3.105)$$

$$i_{o,c} = 526,3(-4,35 \times 10^{-9}y^4 + 3,11 \times 10^{-7}y^3 - 5,16 \times 10^{-6}y^2 + 3,08 \times 10^{-5}y + 0,00014) \quad (3.106)$$

Onde y é a razão mássica de KOH no eletrólito.

3.1.6 Potência disponível da Pilha de Combustível

Para se estimar a potência disponível na pilha de combustível (\tilde{W}_{net}), parte-se da potência produzida por uma única célula ($\tilde{W}_{net,s}$), onde é necessário subtrair a energia necessária para fornecer combustível e oxidante, da energia produzida pela

célula. Portanto, a potência útil total fornecida por cada célula de combustível é:

$$\tilde{W}_{\text{net},s} = \tilde{W}_s - \tilde{W}_p \quad (3.107)$$

Onde $\tilde{W}_s = \tilde{V}_i \tilde{I}$, é a energia produzida por uma célula de combustível. A potência de bombeamento adimensional \tilde{W}_p é dada por:

$$\tilde{W}_p = \psi_f S_f \frac{\theta_i}{P_i} \Delta P_1 + \psi_{\text{ox}} S_{\text{ox}} \frac{\theta_7}{P_7} \Delta P_7 \quad (3.108)$$

Onde,

$$S_i = \frac{m_{\text{ref}} T_{\infty} R_i}{V_{\text{ref}} I_{\text{ref}}}, \quad i = f, \text{ox} \quad (3.109)$$

Em seguida, as quedas de pressão nos coletores de entrada e de saída são calculadas de acordo com o esquema apresentado na Figura 3.4. Nos coletores de entrada, os fluxos de entrada de massa de combustível e oxidante, $\psi_{f,\text{in}} = n_s \psi_f$ e $\psi_{\text{ox},\text{in}} = n_s \psi_{\text{ox}}$, abastecem individualmente todos os níveis de cada célula de combustível com combustível ψ_f e oxidante ψ_{ox} . Na presente análise, considera-se que o fluxo mássico é igualmente distribuindo em cada uma das células dentro da pilha.

Nos coletores de saída, cada célula entrega um fluxo de massa de combustível $(\zeta_1 - 1)\psi_f$ e oxidante $(\zeta_7 - 1)\psi_{\text{ox}}$, além do fluxo de massa da água produzida pela reação eletroquímica $\psi_{\text{H}_2\text{O}}$. 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, existindo uma velocidade média dos fluxos. Como resultado, a queda de pressão de combustível e oxidante em cada segmento dos coletores adjacentes a um nível de uma única célula "i", e a queda de pressão do fluxo de água no coletor de saída oxidante são calculados por:

$$\Delta P_{i,k} = f_{i,k} \left(\frac{\xi_s}{\xi_v} + \frac{\xi_s}{\xi_h} \right) \frac{P_j}{\theta_{i,k}} \frac{R_f}{R_j} \tilde{u}_{i,k}^2 \quad (3.110)$$

$$\Delta P_{wa,i} = f_i \left(\frac{\xi_s}{\xi_v} + \frac{\xi_s}{\xi_h} \right) \tilde{\rho}_{wa} \tilde{u}_{wa,i}^2 \quad (3.111)$$

Onde, $k = h_{f,in}, h_{ox,in}, h_{f,out}, h_{ox,out}$, representam os coletores de entrada de combustível (f) e oxidantes (ox), coletores de saída de combustível e oxidante, respectivamente. Para as equações (3.110) e (3.111), nos coletores de entrada, as temperaturas são as temperaturas conhecidas de entrada do oxidante e de combustível, e nos coletores de saída, as temperaturas são as temperaturas do combustível e do oxidante que saem de cada célula, calculada pelo modelo, ou seja, θ_1 e θ_7 respectivamente.

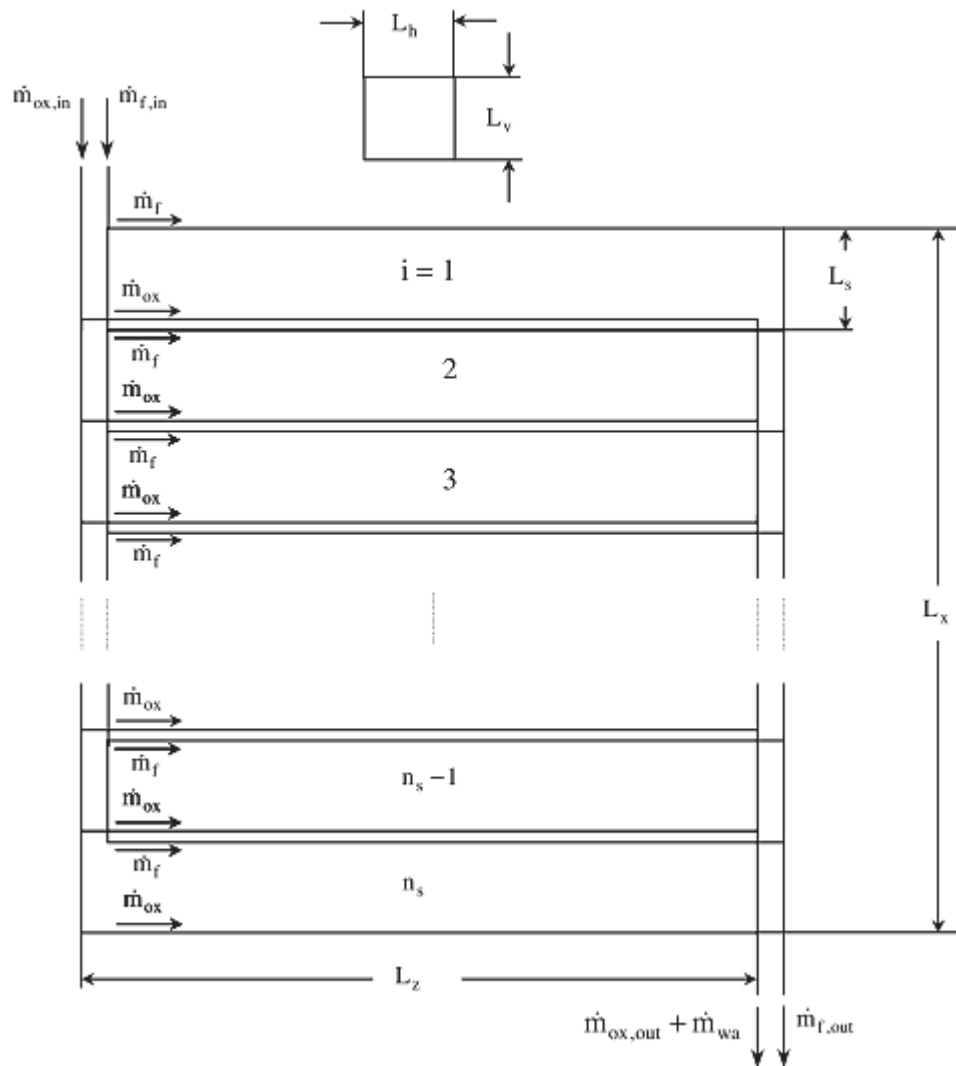


FIGURA 3.4 - ESBOÇO DOS FLUXOS, ESTRUTURA DOS COLETORES E CANAIS DOS GASES NA PILHA AMFC.
FONTE: VARGAS (2005)

Nas equações (3.110) e (3.111), \tilde{u} é a velocidade média adimensional, f é o fator de fricção calculado a partir das equações (3.29) e (3.31) respeitando as particularidades citadas anteriormente. 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, e é dado por:

$$\tilde{u}_{i,k} = \frac{C \left[\frac{R\theta\psi}{l(\phi P)} \right]_{i,k}}{(R_f \tilde{A}_{ch})} \quad (3.112)$$

E para a água no coletor de saída do oxidante,

$$\tilde{u}_{wa,i} = C\psi_{wa,i} [\tilde{\rho}_{wa} (1 - \phi_{i,h_{ox,out}}) \tilde{A}_{ch}] \quad (3.113)$$

Onde $k = h_{f,in}, h_{ox,in}, h_{f,out}, h_{ox,out}$, representam os coletores de entrada do combustível e do oxidante, e os coletores de saída do combustível e do oxidante, $\tilde{A}_{ch} = L_h L_v / V_T^{2/3}$, 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 água produzida para dentro e para fora dos coletores mostrados na Figura 3.4. A potência de bombeamento adimensional necessária para os gases no nível de célula de combustível i, e para a água produzida saindo pelo coletores de saída oxidante, são dadas por:

$$\tilde{W}_{i,k} = S_j \left[\frac{\psi \theta \Delta P}{P} \right]_{i,k}, \quad j = f, ox \quad (3.114)$$

$$\tilde{W}_{wa,i} = \frac{S_f}{\tilde{\rho}_{wa}} [\psi \Delta P]_{wa,i} \quad (3.115)$$

A potência total da pilha AMFC disponível para utilização é, portanto, obtida a partir de

$$\tilde{W}_{\text{net}} = n_s(\tilde{W}_s - \tilde{W}_p) - \sum_k \sum_{i=1}^{n_s} \tilde{W}_{i,k} - \sum_{i=1}^{n_s} \tilde{W}_{\text{wa},i} \quad (3.116)$$

Onde, $k = h_{f,\text{in}}, h_{\text{ox},\text{in}}, h_{f,\text{out}}, h_{\text{ox},\text{out}}$. A função objetivo definida pela equação (3.116) depende da estrutura interna e a espessura de cada célula individual, e da forma externa da Pilha AMFC. O modelo matemático permite o cálculo da potência útil total da pilha AMFC, \tilde{W}_{net} . Isto é possível de alcançar, logo que os valores físicos (Tabela 1) e uma série de parâmetros geométricos internos ($1 = 2\xi_b/\xi_s + \sum_{i=1}^7 \xi_i/\xi_s$ e ξ_s) e externos (ξ_y/ξ_x e ξ_z/ξ_x) são escolhidas para o sistema global. A eficiência máxima teórica da pilha AMFC é dada por:

$$\eta_i = \frac{\Delta\tilde{G}_3 + \Delta\tilde{G}_5}{\Delta\tilde{H}_3 + \Delta\tilde{H}_5} \quad (3.117)$$

A eficiência real da primeira lei da pilha de combustível é:

$$\eta_I = E \frac{\tilde{W}_s}{\Delta\tilde{H}_3 + \Delta\tilde{H}_5} \quad (3.118)$$

Onde, $E = V_{\text{ref}} I_{\text{ref}} / (\dot{m}_{\text{ref}} c_{p,f} T_{\infty})$. A eficiência na segunda lei é definida como a razão entre a potência elétrica real e a energia elétrica reversível,

$$\eta_{II} = E \frac{\tilde{W}_s}{\Delta\tilde{G}_3 + \Delta\tilde{G}_5} \quad (3.119)$$

A eficiência líquida da pilha AMFC é

$$\eta_{\text{net}} = E \frac{\tilde{W}_{\text{net}}}{n_s(\Delta\tilde{H}_3 + \Delta\tilde{H}_5)} \quad (3.120)$$

Nas Tabelas 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 e 3.5 estão apresentados os valores dos parâmetros utilizados na simulação e otimização.

TABELA 3.1 - 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_{∞}	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_{∞}	Temperatura externa	K	298,15
T_0	Temperatura Inicial no interior da FC	K	298,15

TABELA 3.2 - PARÂMETROS MÁSSICOS.

Símbolo	Nome	Unidade	Valor
ρ_{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
ρ_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}	5×10^{-6}

TABELA 3.3 - PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS.

Símbolo	Nome	Unidade	Valor
σ_{sol}	Condutividade elétrica da solução	$\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$	53,22
σ	Condutividade elétrica da fase de carbono	$\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$	40×10^2
α_a	Coefficiente de troca de carga para o anodo	-	0,76
α_c	Coefficiente de troca de carga para o catodo	-	0,75
$R_{s,a}$	Resistividade das placas bipolares	Ωm	$6,6 \times 10^{-8}$

TABELA 3.4 - PARÂMETROS TÉRMICOS.

Símbolo	Nome	Unidade	Valor
$c_{s,a}$	Calor específico do anodo	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	133
$c_{s,c}$	Calor específico do catodo	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	133
$c_{p,f}$	Calor específico do combustível a pressão constante	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	14307
$c_{v,f}$	Calor específico do combustível a volume constante	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	10183

TABELA 3.4 - PARÂMETROS TÉRMICOS

continuação e conclusão

Símbolo	Nome	Unidade	Valor
$c_{p,ox}$	Calor específico do oxidante a pressão constante	$Jkg^{-1}K^{-1}$	918
$c_{v,ox}$	Calor específico do oxidante a volume constante	$Jkg^{-1}K^{-1}$	658
$c_{p,p}$	Calor específico do papel	$Jkg^{-1}K^{-1}$	1200
c_{H_2O}	Calor específico molar da água	$kJkmol^{-1}K^{-1}$	75,222
c_{H_2}	Calor específico molar do hidrogênio	$kJkmol^{-1}K^{-1}$	28,614
c_{O_2}	Calor específico molar do oxigênio	$kJkmol^{-1}K^{-1}$	29,376
c_{KOH}	Calor específico molar do KOH	$kJkmol^{-1}K^{-1}$	65,038
H_1	Coefficiente de troca térmica entre CV1 e a parte sólida de CV2	$W m^{-2}K^{-1}$	25
$U_{w,f}$	Coefficiente de Troca Térmica Global ambiente/fluido	$W m^{-2}K^{-1}$	50
$U_{w,s}$	Coefficiente de Troca Térmica Global ambiente/sólido	$W m^{-2}K^{-1}$	50
$U_{w,p}$	Coefficiente de Troca Térmica Global ambiente/papel	$W m^{-2}K^{-1}$	50
$U_{w,sol}$	Coefficiente de Troca Térmica Global ambiente/solução	$W m^{-2}K^{-1}$	50
k_{sol}	Condutividade térmica da solução	$W m^{-1}K^{-1}$	0,571
$k_{s,a}$	Condutividade térmica do anodo	$W m^{-1}K^{-1}$	0,1
$k_{s,c}$	Condutividade térmica do catodo	$W m^{-1}K^{-1}$	0,1
k_f	Condutividade térmica do combustível	$W m^{-1}K^{-1}$	0,182
k_{ox}	Condutividade térmica do oxidante	$W m^{-1}K^{-1}$	0,0267
k_p	Condutividade térmica do papel	$W m^{-1}K^{-1}$	0,1298
R_f	Constante dos Gases Ideais para o combustível	$Jkg^{-1}K^{-1}$	4157
R_{ox}	Constante dos Gases Ideais para o oxidante	$Jkg^{-1}K^{-1}$	259,8
\tilde{H}_{H_2O}	Entalpia padrão de formação da H_2O	$kJkmol^{-1}$	$-285,8 \times 10^3$
\tilde{H}_{OH^-}	Entalpia padrão de formação do OH^-	$kJkmol^{-1}$	-230×10^3
$\Delta S_{H_2O}^\circ$	Entropia padrão da H_2O	$kJkmol^{-1}K^{-1}$	69,95
$\Delta S_{H_2}^\circ$	Entropia padrão do H_2	$kJkmol^{-1}K^{-1}$	130,57
$\Delta S_{OH^-}^\circ$	Entropia padrão do OH^-	$kJkmol^{-1}K^{-1}$	-10,8
$\Delta S_{O_2}^\circ$	Entropia padrão do O_2	$kJkmol^{-1}K^{-1}$	205,03

TABELA 3.5 - PARÂMETROS DOS MATERIAIS.

Símbolo	Nome	Unidade	Valor
K_2	Permeabilidade do CV2	m^2	$4,2 \times 10^{-14}$
K_3	Permeabilidade do CV3	m^2	$4,2 \times 10^{-16}$
K_5	Permeabilidade do CV5	m^2	$4,2 \times 10^{-16}$
K_6	Permeabilidade do CV6	m^2	$4,2 \times 10^{-14}$
ϕ_2	Porosidade do CV2	-	0,0085
ϕ_3	Porosidade do CV3	-	0,172

TABELA 3.5 - PARÂMETROS DOS MATERIAIS.

continuação e conclusão

Símbolo	Nome	Unidade	Valor
ϕ_4	Porosidade do CV4	-	0,71
ϕ_5	Porosidade do CV5	-	0,172
ϕ_6	Porosidade do CV6	-	0,0085
q_c	Tortuosidade do anodo	-	2,5
q_c	Tortuosidade do catodo	-	2,5
μ_1	Viscosidade do combustível	Pa s	$8,96 \times 10^{-6}$
μ_7	Viscosidade do oxidante	Pa s	24×10^{-6}

3.2 MÉTODO NUMÉRICO

Um sistema de sete equações diferenciais ordinárias e duas equações algébricas é formado a partir das equações (3.16), (3.40), (3.47), (3.48), (3.52), (3.57), (3.61), (3.66) e (3.80), juntamente com as condições iniciais especificadas. As incógnitas são θ_i e P_i , ou seja, as temperaturas dos sete volumes de controle e as pressões dos gases nas saídas de CV2 e CV6. Conhecendo as temperaturas e as pressões, é possível calcular os potenciais elétricos e a potência líquida da Pilha AMFC, para qualquer nível de corrente.

O sistema foi resolvido em um código computacional adaptado aos propostos por Sommer (2012) e por Vargas, Ordonez e Bejan (2005) e executado em linguagem FORTRAN. O método numérico utilizado calcula o comportamento transiente do sistema a partir de um conjunto de condições iniciais, e então a solução é variada no tempo até que um estado estacionário seja alcançado para qualquer nível de corrente. As equações são integradas explicitamente em relação ao tempo usando um passo de tempo adaptativo, com o método Runge-Kutta de quarta-quinta ordem (KINCAID e CHENEY, 1991). O passo de tempo é ajustado automaticamente de acordo com o erro de truncamento local, que é mantido abaixo de uma tolerância especificada, de 10^{-6} .

3.3 OTIMIZAÇÃO TERMODINÂMICA DA PILHA AMFC

A otimização de um sistema de pilha de combustível, tem como objetivo buscar a melhor escolha dentre as possíveis alternativas de projeto, considerando as restrições do sistema e os conflitos de objetivos existentes.

3.3.1 Otimização Termodinâmica

A otimização termodinâmica é realizada com o intuito de reduzir as irreversibilidades dos componentes e processos de um sistema sujeito a restrições globais específicas buscando melhorar o seu desempenho global. Tais irreversibilidades, como a geração de entropia ou destruição de exergia, podem ser relacionadas como resistências aos fluxos internos (calor, fluidos ou eletricidade). Essas resistências devem ser minimizadas simultaneamente, o que pode ser feito ao se distribuir a geração de entropia no sistema, e como resultado ter uma arquitetura ótima para o sistema (BEJAN, ROCHA e LORENTE, 2000).

O sistema é otimizado a fim de se operar com a máxima potência líquida, ou seja, com um desempenho máximo possível, sob restrições pré-estabelecidas. A otimização de geometria de fluxo é realizada a partir do nível mais elementar, a célula unitária. A otimização foi realizada em relação aos parâmetros: estrutura interna (ξ_s), a estrutura externa ($\xi_y/\xi_x = \xi_z/\xi_x$), volume total (\tilde{V}_T), razão estequiométrica ($\zeta_1 = \zeta_7$) e, concentração do eletrólito (y (wt. % KOH)). O volume disponível é distribuído otimamente através do sistema de modo que a potência líquida seja maximizada. (VARGAS, ORDONEZ e BEJAN, 2005; VARGAS e BEJAN, 2004)

O procedimento construtal foi realizado a fim de se encontrar a estrutura interna ótima da Pilha AMFC, bem como o comprimento (ou a espessura) de uma única célula de combustível, e a forma externa $\xi_y/\xi_x = \xi_z/\xi_x$ com base na configuração geral apresentada na Figura 3.2, e de acordo com o seguinte algoritmo (VARGAS, ORDONEZ e BEJAN, 2005):

1. Fixa-se o volume total, a porcentagem de KOH e a razão estequiométrica da pilha AMFC, e assume-se uma geometria quadrada da célula de combustível;
2. Seleciona-se um valor para $\frac{\xi_y}{\xi_x} = \frac{\xi_z}{\xi_x}$ com uma variação específica dentro de uma faixa pré-determinada;
3. Computa-se ξ_x ;
4. Para uma área fixa de uma única célula de combustível, é variada a espessura da célula dentro de uma faixa pré-determinada;
5. Para cada espessura da célula, é encontrada a condição ótima que acarreta o maior valor de potência líquida;
6. O resultado do processo do item 5 é a espessura ótima que resulta no valor máximo de potência líquida, para todas as espessuras testadas no item 5;
7. Computa-se os resultados numéricos para uma célula unitária na pilha: número de células ótimo, e a área ótima, e então retorna-se ao passo 2 até que todas as áreas pré-determinadas sejam testadas;
8. O resultado do ciclo (2-7) é a configuração otimizada da pilha AMFC para um volume, concentração de KOH e razão estequiométrica constantes.

Esse estudo já foi realizado anteriormente para uma célula de combustível de membrana alcalina (SOMMER, 2012) e para uma pilha de células de membrana poliméricas (VARGAS, ORDONEZ e BEJAN, 2004), porém cada tipo de célula de combustível apresenta grandes diferenças de projeto, operação e dificuldades técnicas, bem como há diferenças entre uma célula simples e uma pilha.

4 SIMULAÇÃO NUMÉRICA E OTIMIZAÇÃO

4.1 RESULTADOS DA SIMULAÇÃO

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

No trabalho realizado anteriormente pelo grupo de pesquisas com a AMFC, foram determinados os parâmetros de operação da célula AMFC, tais como a concentração de KOH no eletrólito, a corrente de troca e a razão estequiométrica. A partir disso, foi determinada a variação dos parâmetros para a simulação da Pilha AMFC.

Na Figura 4.1, são apresentadas as curvas de polarização e potência da Pilha AMFC. Como era esperado, as tensões irreversíveis no catodo e no anodo, diminuem com o aumento da corrente devido às perdas por ativação, ôhmicas e por difusão. O potencial real e o potencial reversível foram iguais em circuito aberto, devido ao modelo matemático não levar em conta a perda por cruzamento de espécies entre os eletrodos, dessa forma é possível obter separadamente a contribuição dos potenciais anódico e catódico no potencial total resultante na pilha AMFC. Observa-se que o potencial do anodo é maior que do catodo, justamente por ser o sítio de reação do hidrogênio, o qual possui um potencial maior que o oxigênio, que se encontra na porção catódica da célula.

Nota-se também, que a curva da potência total da pilha, tem um pico de potência em torno de $\tilde{I} = 39$. Acima desse valor de corrente, as perdas ôhmicas, por difusão e devido ao bombeamento dos gases nos canais e nos coletores, fazem com que a potência total da pilha diminua.

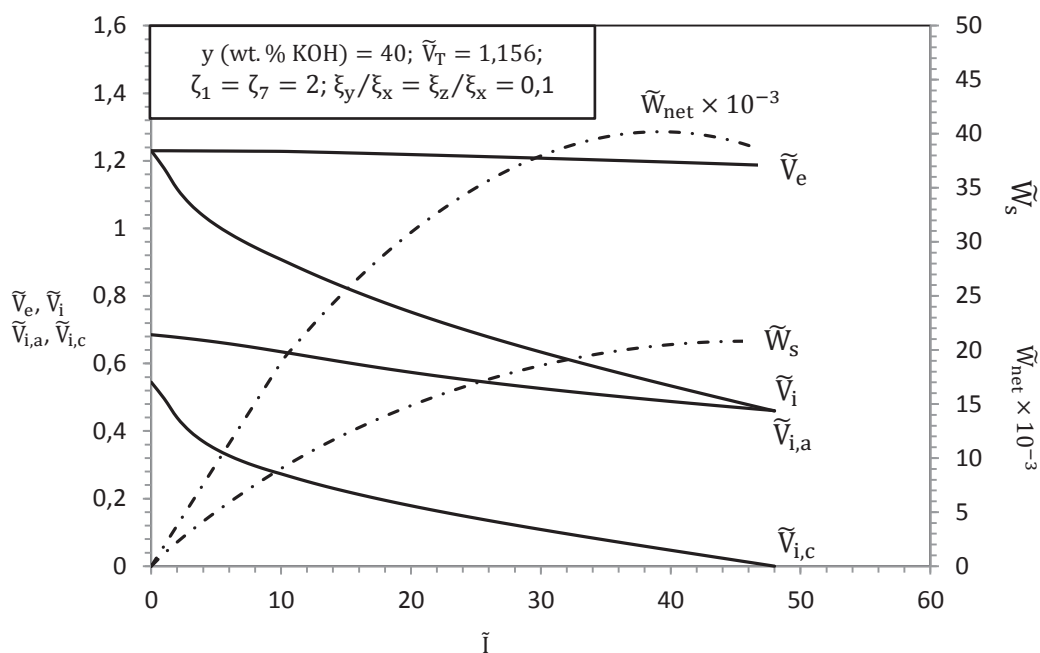


FIGURA 4.1 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO E POTÊNCIA OBTIDAS NUMERICAMENTE PARA A PILHA AMFC.
FONTE: O autor (2015)

Na Figura 4.2, estão representadas as curvas das eficiências em função da corrente. É possível perceber que a eficiência ideal (η_i) tem um leve decaimento com o aumento da corrente, sendo que tal efeito é devido ao aumento da temperatura nas camadas de reação do anodo e do catodo, o qual é considerado pelo modelo matemático.

A eficiência da primeira lei da termodinâmica (η_I) é igual à eficiência ideal em circuito aberto, ou seja, quando a corrente adimensional é igual a zero, e passa a diminuir conforme a corrente aumenta. Já a eficiência da segunda lei da termodinâmica (η_{II}) é igual a 1 em circuito aberto (operação reversível, sem perdas), e também diminui conforme a corrente aumenta.

A eficiência líquida (η_{net}) decai com o aumento da corrente, isso se deve à queda de pressão nos canais dos gases nas células individuais, e nos coletores de entrada e de saída de combustível e oxidante, que faz com que a potência de bombeamento aumente, diminuindo assim a potência líquida.

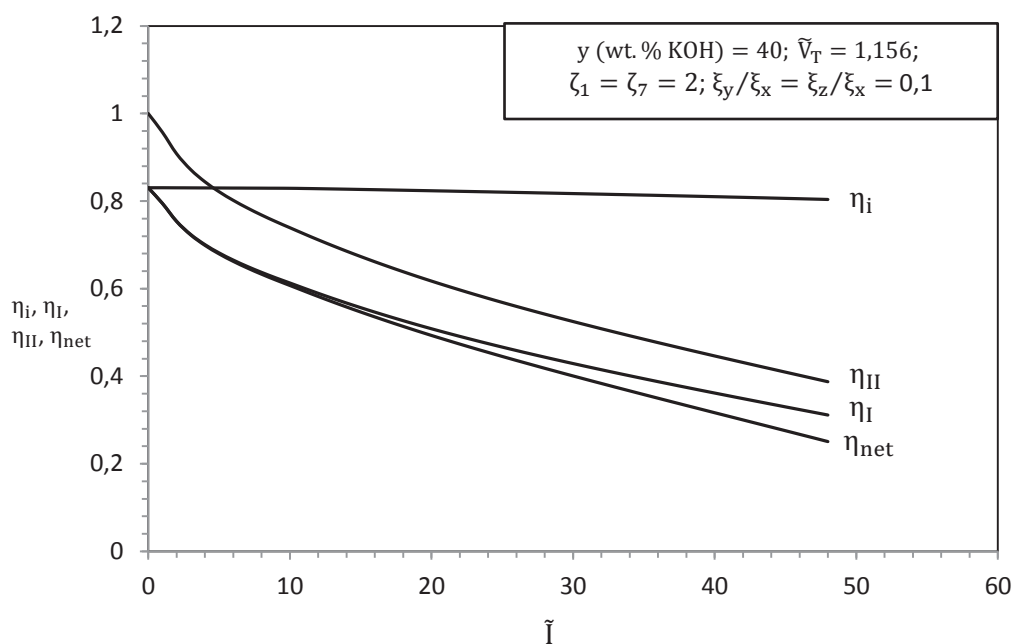


FIGURA 4.2 - EFICIÊNCIAS IDEAL, LÍQUIDA, DE PRIMEIRA E SEGUNDA LEIS EM FUNÇÃO DA CORRENTE ADIMENSIONAL PARA A PILHA AMFC.
FONTE: O autor (2015)

Na Figura 4.3, está representado o comportamento da temperatura em função da direção de fluxo para diferentes níveis de corrente na AMFC unitária. As temperaturas nos compartimentos individuais da célula de combustível (Figura 3.2) aumentam conforme a corrente aumenta, pois mais calor é gerado pela reação eletroquímica e também por efeito Joule. Quanto maior for a corrente, mais acentuados são os gradientes espaciais de temperatura entre os compartimentos individuais da célula de combustível. O modelo apresentado leva em consideração todos os gradientes de temperatura para cada região da célula de combustível, o que afeta as curvas de polarização e da potência elétrica total gerada. Também pode-se notar que apesar do resfriamento através das placas bipolares pela temperatura média controlada externa T_{∞} , a célula unitária apresentará uma temperatura interna substancialmente elevada e isso deve ser considerado no projeto de uma Pilha AMFC.

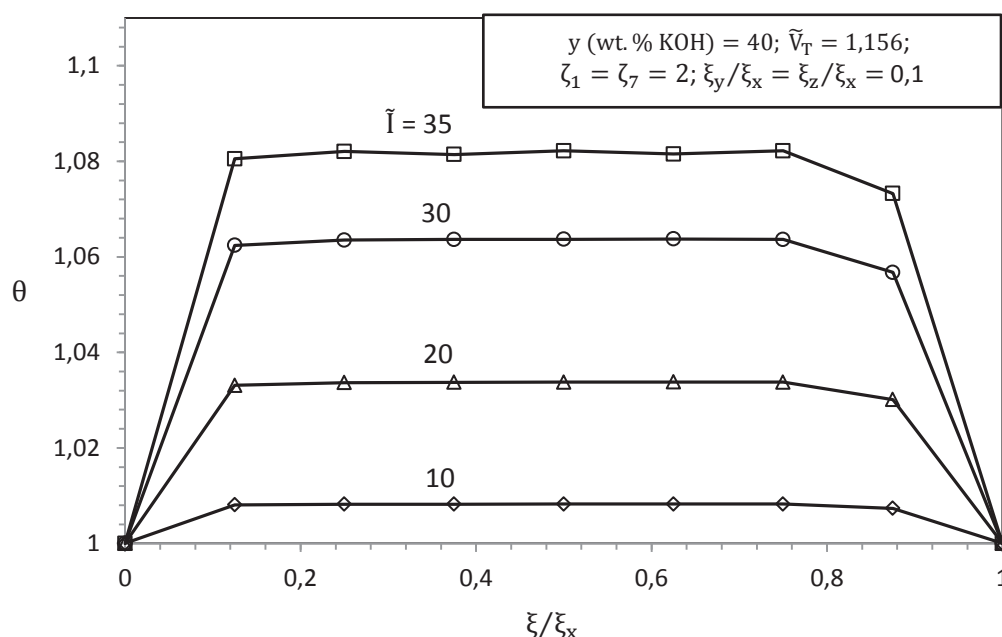


FIGURA 4.3 - DISTRIBUIÇÃO DA TEMPERATURA AO LONGO DO COMPRIMENTO DE CADA CÉLULA UNITÁRIA CONTIDA NA PILHA AMFC PARA DIFERENTES NÍVEIS DE CORRENTES.

FONTE: O autor (2015)

A Figura 4.4 mostra a distribuição interna de temperatura transiente na AMFC unitária. Pode-se observar que a temperatura ao longo da AMFC sobe conforme a corrente aumenta, isso se deve ao calor gerado pelas reações eletroquímicas e pelas perdas de potencial (resistência ôhmica e sobrepotenciais – ativação e difusão).

Tais resultados das simulações mostram que a temperatura varia consideravelmente conforme os gases fluem através da célula durante seu funcionamento e, portanto, a hipótese de temperatura uniforme para a operação da célula de combustível comumente usada só vale para baixos valores de corrente. É importante considerar tal dependência espacial de temperatura para obter valores significativos para a potência produzida pela AMFC, uma vez que as densidades de corrente de troca e outros parâmetros dependem da temperatura.

Nota-se ainda, que a temperatura do canal do gás hidrogênio é maior que a do canal do gás oxigênio, isso se deve ao fato do hidrogênio ter uma condutividade térmica maior em relação ao oxigênio, tendo assim um melhor contato térmico com os demais componentes internos.

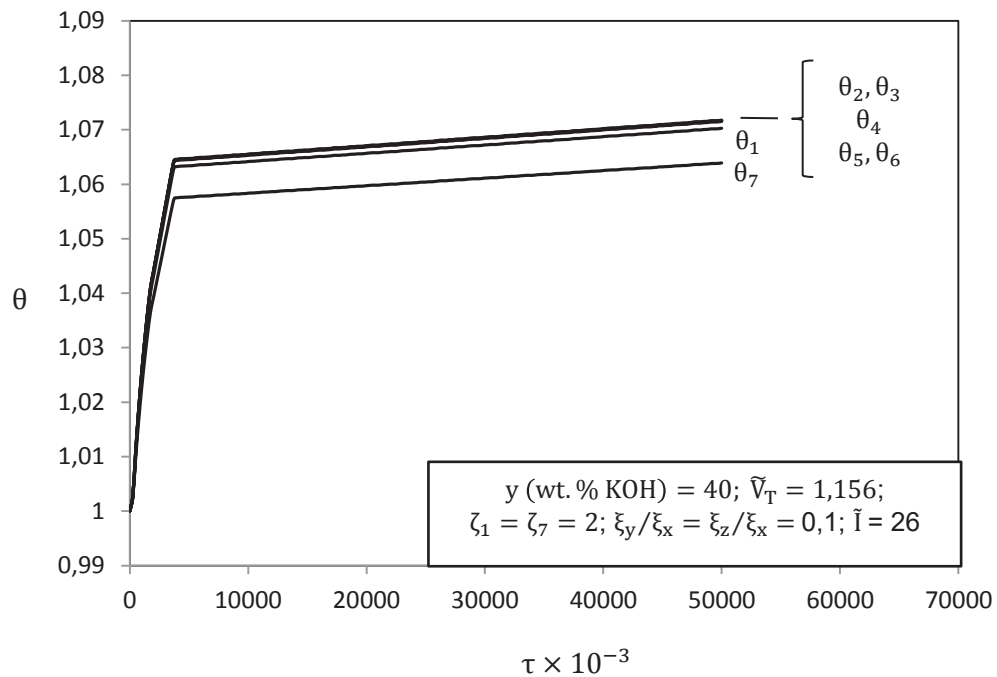


FIGURA 4.4 - CURVAS DAS RESPOSTAS TÉRMICAS PARA CADA VOLUME DE CONTROLE PARA CADA CÉLULA UNITÁRIA CONTIDA NA PILHA AMFC.
 FONTE: O autor (2015)

4.2 OTIMIZAÇÃO TERMODINÂMICA

A Figura 4.5 apresenta o procedimento construtal para um conjunto de parâmetros externos, sendo que os resultados do gráfico seguem os passos do algoritmo apresentado na seção 3.2.2. São apresentados no gráfico os resultados das etapas 4, 5 e 6, onde é identificado $\xi_{s,opt}$ para diferentes formas externas da Pilha AMFC, $\xi_y/\xi_x = \xi_z/\xi_x$. Para cada valor de ξ_s foi encontrado um ótimo, porém isso não é mostrado na Figura 4.5 por uma questão de simplificação. As espessuras ótimas de cada célula individual resultam da ponderação entre dois efeitos, sendo eles as perdas por ativação e perdas ôhmicas. Conforme se aumenta a espessura, a área do eletrodo umedecido também aumenta, resultando em uma diminuição das perdas por ativação. Entretanto, as perdas ôhmicas aumentam conforme o aumento da espessura.

O gráfico da Figura 4.5 mostra a máxima potência líquida para cinco proporções geométricas externas para a Pilha AMFC, onde é possível observar que

a espessura de uma única célula é otimizada para a potência líquida máxima da Pilha AMFC, ou seja, é realizada a otimização de um componente para um desempenho máximo do sistema global. Como os ótimos são bem nítidos, devem ser considerados num futuro projeto da pilha de combustível, e como o ótimo ficou em $\xi_y/\xi_x = \xi_z/\xi_x = 0,1$, a altura e a largura da pilha têm que ser referentes a 1/10 do comprimento total da pilha, e a espessura ótima da célula ficou em $\xi_s = 1,37 \times 10^{-3}$.

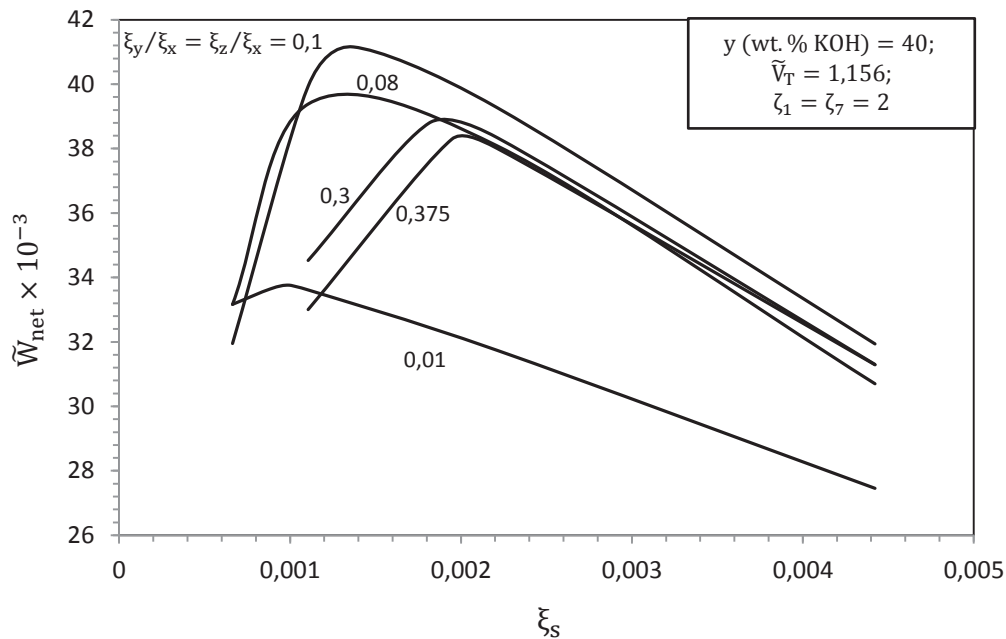


FIGURA 4.5 - OTIMIZAÇÃO DA ESPESSURA E DA GEOMETRIA INTERNA DE ACORDO COM A FIGURA 3.2 PARA DIFERENTES GEOMETRIAS EXTERNAS DA PILHA AMFC.
FONTE: O autor (2015)

A Figura 4.6 apresenta a otimização de segunda ordem da potência líquida da pilha e, da espessura otimizada de cada célula em relação às razões geométricas externas, a partir dos dados obtidos no gráfico anterior (Figura 4.5). Para se obter uma potência líquida máxima para uma Pilha AMFC em relação aos parâmetros externos, deve-se analisar dois extremos, sendo eles: (i) quanto menor for a relação $\xi_y/\xi_x = \xi_z/\xi_x$, maior será o ξ_x , consequentemente a potência de uma única célula (\tilde{W}_s) será baixa, sendo assim, o número de células n_s presentes na pilha deverá ser maior para que se obtenha um nível de potência líquida desejável. Contudo, a potência de bombeamento nos coletores da pilha aumenta conforme ξ_x aumenta, resultando em uma maior perda de carga e fazendo com que a potência líquida

tenda à zero; (ii) Um aumento na relação $\xi_y/\xi_x = \xi_z/\xi_x$ acarretará em uma diminuição de ξ_x , sendo que a potência de uma única célula tenderá a um aumento, uma vez que sua área será maior, porém a potência de bombeamento também será maior, pois haverá um aumento na perda de carga existente nos canais dos gases em cada célula, o que também fará com que a potência líquida tenda à zero. Dessa forma, para o projeto da Pilha AMFC, deve-se considerar esses dois extremos, buscando uma ponderação entre os efeitos e assim obter uma geometria onde a potência líquida seja máxima.

Na Figura 4.6, é possível observar a ponderação entre os efeitos citados e que obteve-se um ótimo para a potência líquida máxima, em relação à espessura de cada célula e as razões geométricas externas da pilha.

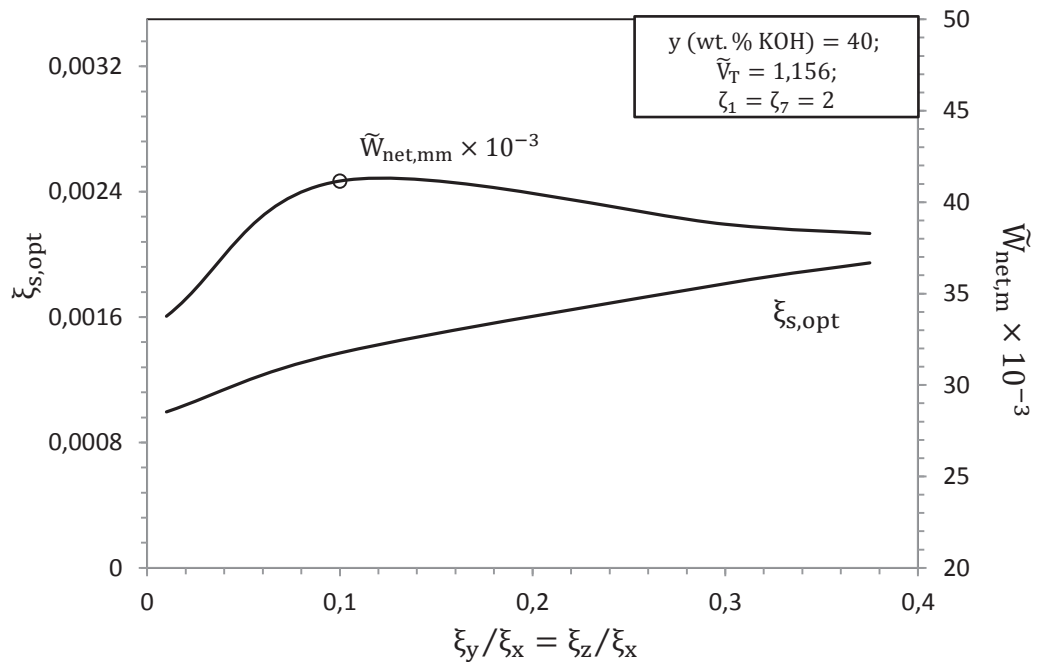


FIGURA 4.6 - MÁXIMO DE POTÊNCIA LÍQUIDA PARA A PILHA AMFC E A CORRESPONDENTE ESPESSURA OTIMIZADA DA CÉLULA UNITÁRIA EM FUNÇÃO DA ESTRUTURA EXTERNA DA PILHA AMFC.
FONTE: O autor (2015)

A próxima etapa do estudo foi variar os parâmetros $\zeta_1 = \zeta_7$, y (wt. % KOH) e \tilde{V}_T para analisar o comportamento da otimização realizada. A potência líquida da Pilha AMFC é apresentada na Figura 4.7 em função de $\xi_y/\xi_x = \xi_z/\xi_x$, para diferentes razões estequiométricas. Pode-se observar a otimização de segunda ordem para os

três níveis de razões estequiométricas analisados, que determinam a estrutura externa ótima da Pilha AMFC, representada por $(\xi_y/\xi_x = \xi_z/\xi_x)_{opt}$. Conforme a razão estequiométrica aumenta, a potência líquida diminui devido ao aumento das vazões de combustível e oxidante nos coletores da pilha e nos canais dos gases, e consequentemente, a queda de pressão e a potência de bombeamento aumentam. Nota-se que o máximo fica mais acentuado conforme a razão estequiométrica diminui.

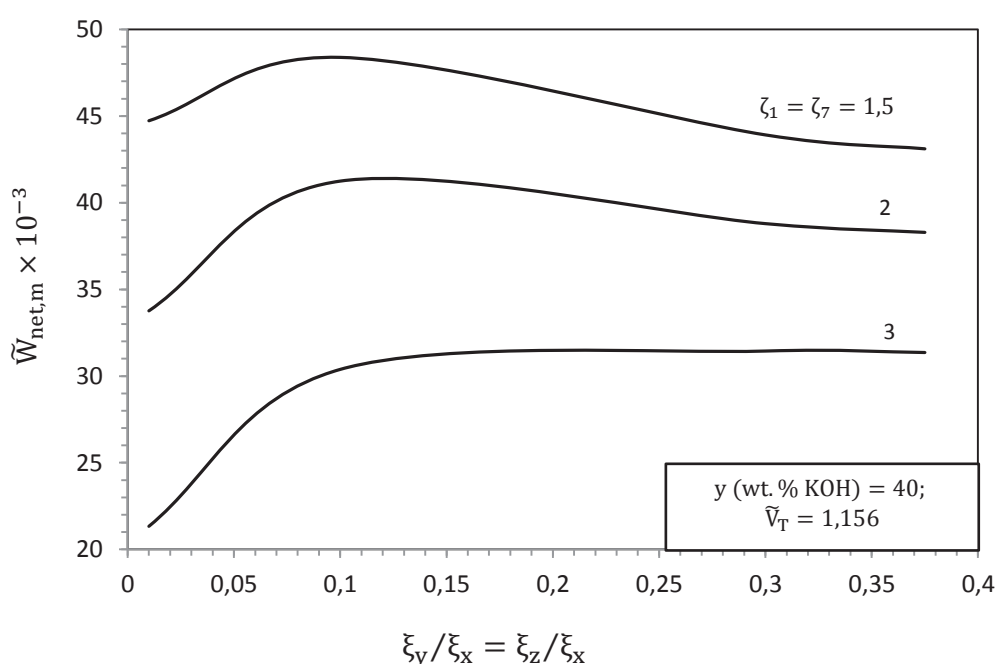


FIGURA 4.7 - OTIMIZAÇÃO DA GEOMETRIA EXTERNA DA PILHA AMFC PARA DIFERENTES RAZÕES ESTEQUIOMÉTRICAS.
FONTE: O autor (2015)

A Figura 4.8 mostra a otimização de segunda ordem para a potência líquida e a correspondente razão geométrica externa ótima em função da razão estequiométrica. A potência líquida diminui conforme a razão estequiométrica aumenta devido ao aumento da potência de bombeamento. Pode-se observar que a geometria externa ótima foi constante para as menores razões estequiométricas e em seguida aumentou.

O comportamento da curva da geometria externa pode levar a uma interpretação errada, onde a razão estequiométrica teria grande influência sobre a geometria externa ótima, contudo, ao se observar na Figura 4.7 a curva referente à

$\zeta_1 = \zeta_7 = 3$, verifica-se que $\tilde{W}_{net,m} \cong 30 \times 10^3$ para $\xi_y/\xi_x = \xi_z/\xi_x > 0,1$, não caracterizando uma variação de pelo menos 5 % no valor da função objetivo ($\tilde{W}_{net,m}$) para ser caracterizado um máximo. Portanto, para $\zeta_1 = \zeta_7 = 3$, $\tilde{W}_{net,m}$ é aproximadamente independente da variação da geometria externa para $\xi_y/\xi_x = \xi_z/\xi_x > 0,1$. A explicação física para este fenômeno é que para altos valores de $\zeta_1 = \zeta_7$, a potência consumida pelo bombeamento passa a crescer na mesma taxa em que a potência elétrica produzida pela pilha, à medida que $\xi_y/\xi_x = \xi_z/\xi_x$ aumenta.

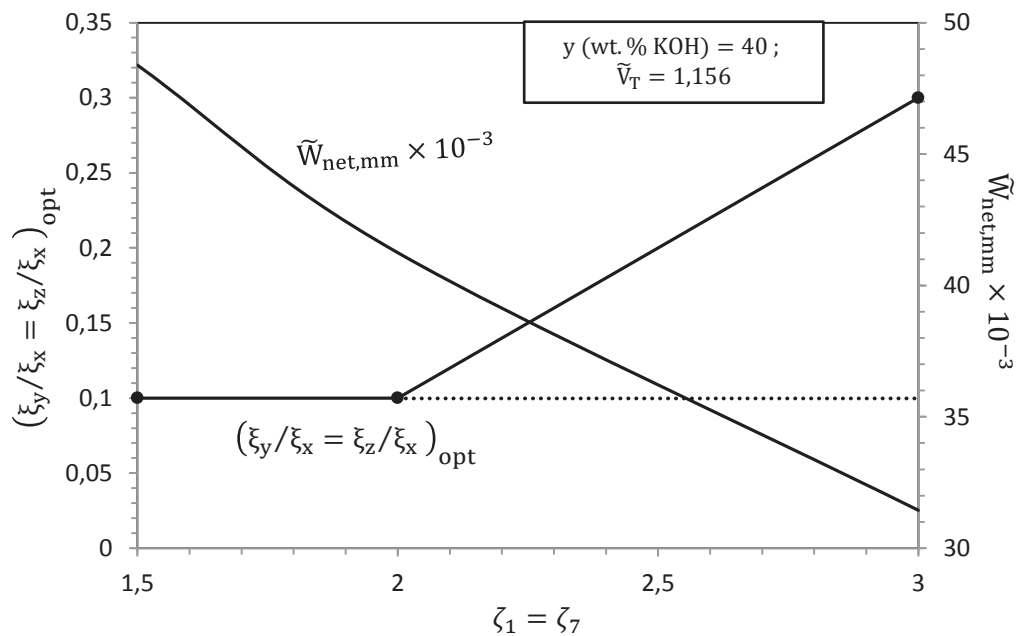


FIGURA 4.8 - RESULTADOS DAS GEOMETRIAS EXTERNAS ÓTIMAS PARA A PILHA AMFC EM RELAÇÃO ÀS RAZÕES ESTEQUIOMÉTRICAS.
FONTE: O autor (2015)

Em seguida, foi realizada a otimização em função da concentração de KOH no eletrólito (y (wt. % KOH)), mantendo uma restrição de volume, e razão estequiométrica fixa. Os resultados estão apresentados na Figura 4.9, onde está apresentada a potência líquida em função da geometria externa ótima para diferentes concentrações de KOH (30-45%). Como pode ser observado, todas as curvas apresentam um ótimo de potência líquida, sendo que a curva referente a y (wt. % KOH) = 40 foi a de melhor resultado, o que era esperado, pois a potência

líquida possui um maior valor nessa concentração segundo Sommer (2012). O desempenho de cada célula presente na pilha varia conforme a concentração do eletrólito, a qual influencia diversos parâmetros, tais como densidade de corrente de troca dos eletrodos, condutividade iônica e térmica e densidade da solução.

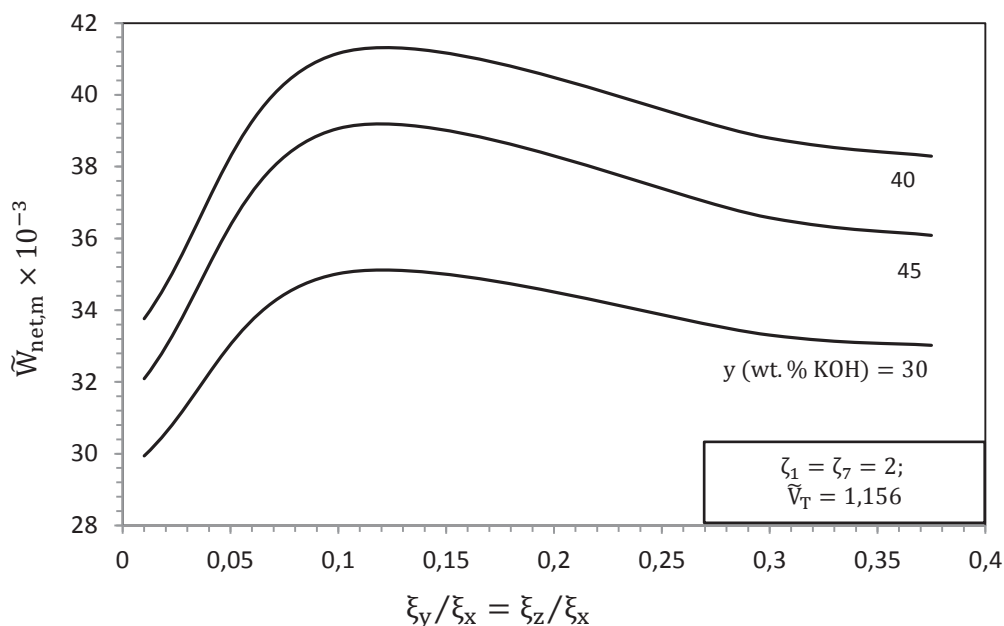


FIGURA 4.9 - OTIMIZAÇÃO DA GEOMETRIA EXTERNA DA PILHA AMFC PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DO ELETRÓLITO.
FONTE: O autor (2015)

Na Figura 4.10, são apresentadas as curvas referentes à geometria externa ótima e à potência líquida, em função da concentração de KOH. A geometria externa ótima manteve-se constante para diferentes concentrações de KOH, o que representa que a concentração, assim como a razão estequiométrica, não apresentam grande influência na otimização da geometria externa da pilha, ou seja, a otimização externa é válida para diferentes concentrações de KOH. O pico de potência líquida máxima foi obtido com a concentração de 40% de KOH. Com essa análise, tem-se a otimização da Pilha AMFC em relação à concentração de KOH e a geometria externa ótima.

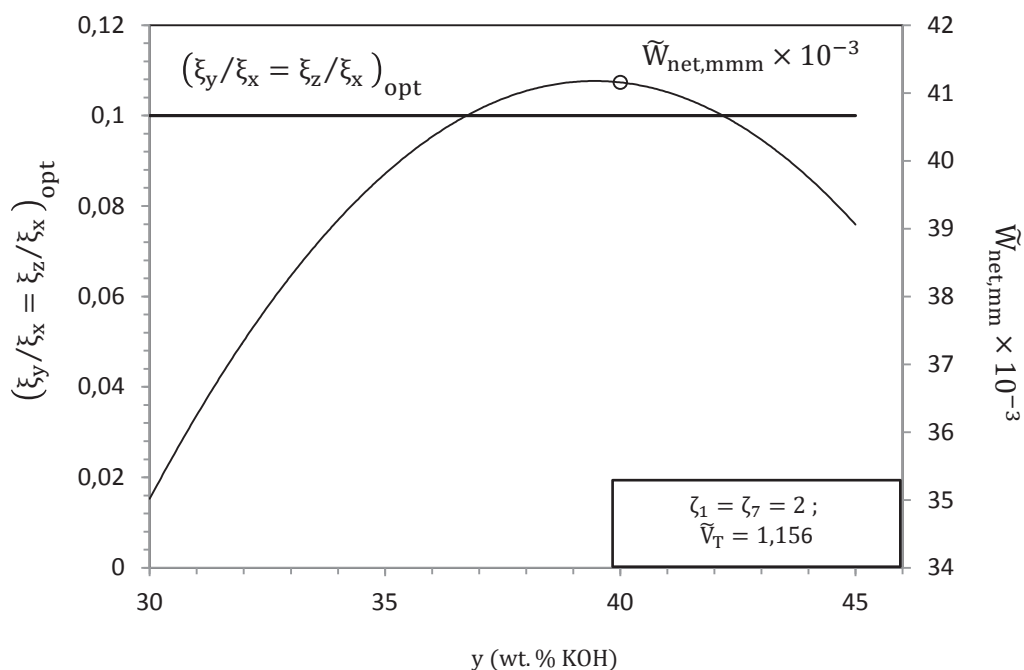


FIGURA 4.10 - RESULTADOS DAS GEOMETRIAS EXTERNAS ÓTIMAS PARA A PILHA AMFC EM RELAÇÃO À CONCENTRAÇÃO DO ELETRÓLITO.
FONTE: O autor (2015)

No gráfico a seguir (Figura 4.11), está representada a potência líquida ótima em função da geometria externa ótima, utilizando o valor ótimo de concentração de KOH no eletrólito para diferentes volumes. Foi possível obter ótimos para todos os volumes testados, em função da geometria externa, sendo que a potência líquida aumenta conforme o aumento do volume na proporção de $V_T^{3/4}$. Nota-se que a geometria externa da pilha tem um aumento diretamente proporcional ao volume, o que evidencia que pilhas de maiores volumes apresentam geometrias externas ótimas maiores para se obter uma potência líquida ótima.

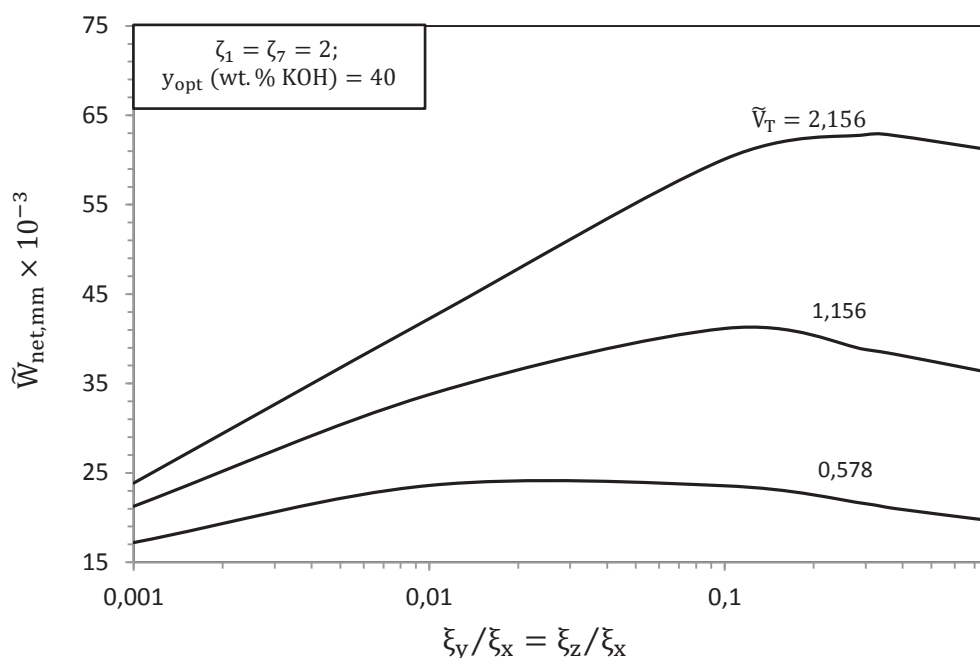


FIGURA 4.11 - OTIMIZAÇÃO DA GEOMETRIA EXTERNA DA PILHA PARA DIFERENTES VOLUMES TOTAIS DA PILHA AMFC.
FONTE: O autor (2015)

O gráfico da Figura 4.12 apresenta a otimização de terceira ordem, considerando o valor ótimo para a concentração de KOH no eletrólito, para a potência líquida ótima e a geometria externa ótima em função da variação do volume. A potência líquida otimizada, aumenta conforme o volume total aumenta e, a geometria externa ótima acompanha esse crescimento.

Segundo Bejan (2001), na análise alométrica a relação entre a taxa metabólica (q_0) e o volume total (V) é $\frac{\log q_0}{\log V} = \frac{3}{4}$, o que significa que q_0 deve ser proporcional a $V^{3/4}$. No gráfico da Figura 4.13, foi construída a curva do logaritmo da potência líquida da Pilha AMFC em função do logaritmo do volume total da pilha. Como pode ser observado, o coeficiente angular da curva resultante se aproxima de 0,75 mostrando que há uma relação entre a atividade metabólica em seres vivos e a potência líquida ótima de uma pilha de combustível.

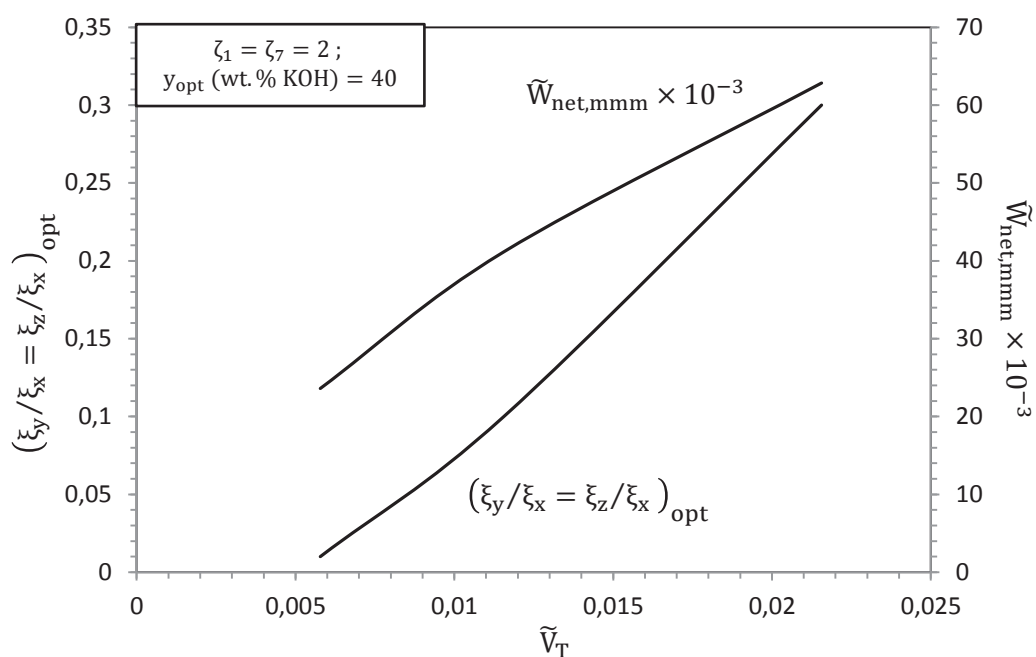


FIGURA 4.12 - RESULTADOS DAS GEOMETRIAS EXTERNAS ÓTIMAS PARA A PILHA EM RELAÇÃO AO VOLUME TOTAL DA PILHA AMFC.
FONTE: O autor (2015)

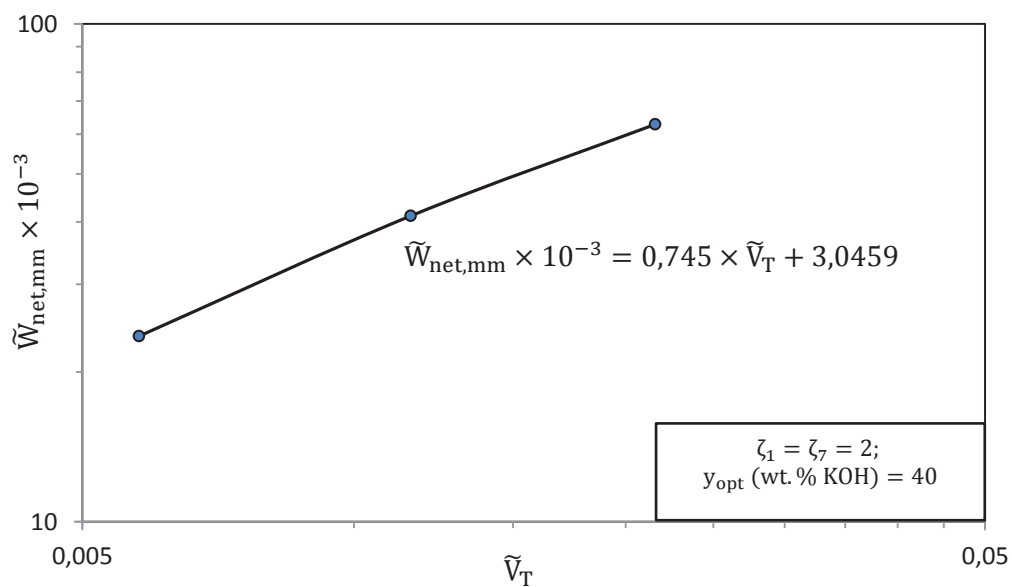


FIGURA 4.13 - RELAÇÃO LOGARÍTMICA ENTRE A POTÊNCIA LÍQUIDA OTIMIZADA E O VOLUME TOTAL DA PILHA AMFC.
FONTE: O autor (2015)

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÕES

Nesta dissertação, foi apresentado um modelo matemático em regime transiente para a simulação do funcionamento de uma pilha AMFC. Este modelo foi capaz de descrever o comportamento da pilha, onde buscou-se uma potência ótima para diferentes geometrias e condições de operação. As conclusões deste estudo podem ser definidas como:

1. Um modelo matemático em regime transiente foi desenvolvido para prever o comportamento de uma pilha AMFC em função de parâmetros geométricos, de operação;
2. O modelo pôde ser utilizado para otimização termodinâmica em função de parâmetros geométricos, de operação;
3. Foi possível perceber como as perdas ôhmicas, por difusão e de ativação influenciam na potência líquida da Pilha AMFC;
4. Notou-se que a razão estequiométrica, bem como a concentração do eletrólito, não apresentam grande influência na otimização da geometria externa da Pilha AMFC;
5. Foi possível obter ótimos em relação à concentração de KOH no eletrólito, sendo que esse ótimo é de 40%; para a geometria interna, o ótimo encontrado foi $\xi_s = 1,37 \times 10^{-3}$ e para a geometria externa, caracterizou-se como ótimo $\xi_y/\xi_x = \xi_z/\xi_x = 0,1$;
6. A geometria externa ótima da Pilha AMFC tem um aumento diretamente proporcional ao volume;
7. Foi ainda possível observar uma relação entre a atividade metabólica em seres vivos e a potência líquida ótima da Pilha AMFC.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Apresentam-se as seguintes sugestões para a continuação deste trabalho:

1. Construção de uma pilha AMFC a partir das condições ótimas obtidas neste trabalho;
2. Obtenção de dados experimentais da pilha AMFC em diferentes condições de operação;
3. Ajuste e validação do modelo proposto neste trabalho a partir dos dados experimentais obtidos;
4. Otimização termodinâmica com os parâmetros do modelo calibrados experimentalmente.

REFERÊNCIAS

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

ANG S. M. C.; FRAGA, E. S.; BRADON, N. P.; SAMSATLI, N. J.; BRETT, D. J. L. Review - **Fuel cell systems optimisation - Methods and strategies**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 36, p. 1467-4703, 2011.

ARSALIS, A.; KAER, S. K.; NIELSEN, M. P. **Modeling and optimization of a heat-pump-assisted high temperature proton exchange membrane fuel cell micro-combined-heat-and-power system for residential applications**. Applied Energy, v. 147, p. 569-581, 2015.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications**. 2nd ed. Nova Iorque: Wiley, 2001.

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

BEJAN, A. **The tree of convective heat streams: its thermal insulation function and the predicted 3/4-power relation between body heat loss and body size**. International Journal of Heat and Mass Transfer, v. 44, p. 699-704, 2001.

BEJAN, A.; ROCHA, L. A. O.; LORENTE, S. **Thermodynamic optimization of geometry: T- and Y-shaped constructs of fluid streams**. International Journal of Thermal Sciences, v. 39, p. 949–960, 2000.

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

BURCHARDT, T.; GOUÉREC, P.; SANCHEZ-CORTEZON, E.; KARICHEV, Z.; MINERS, J. H. **Alkaline fuel cells: contemporary advancement and limitations**. Fuel, v. 81, p. 2151-2155, 2002.

CHEN, D.; ZENG, Q.; SU, S.; BI, W.; REN, Z. **Geometric optimization of a 10-cell modular planar solid oxide fuel cell stack manifold**. Applied Energy, v. 112, p. 1100-1107, 2013.

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

COOK, B. **An Introduction to fuel cells and hydrogen technology.** Engineering Science and Education Journal, p. 205-216, 2001.

DENG, H.; HUO, S.; CHANG, Y.; ZHOU, Y.; JIAO, K. **Transient analysis of alkaline anion exchange membrane fuel cell anode.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 38, p. 6509-6525, 2013.

DUERR, M.; GAIR, S. CRUDEN, A.; McDONALD, J. **Dynamic electrochemical model of an alkaline fuel cell stack.** Journal of Power Sources, v. 171, p. 1023-1032, 2007.

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

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

LI, X.; DENG, Z.-H.; WEI, D.; XU, C.-S.; CAO, G.-Y. **Parameter optimization of thermal-model-oriented control law for PEM fuel cell stack via novel genetic algorithm.** Energy Conversion and Management, v. 52, p. 3290-3300, 2011.

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.

MAGHSOODI, A.; AFSHARI, E.; AHMADIKIA, H. **Optimization of geometric parameters for design a high-performance ejector in the proton exchange membrane fuel cell system using artificial neural network and genetic algorithm,** Applied Thermal Engineering, v. 71, p. 410-418, 2014.

MARTINS, L. S.; GARDOLINSKI, J. E. F. C.; VARGAS, J. V. C.; ORDONEZ, J. C.; AMICO, S. C.; FORTE, M. M. C. **The experimental validation of a simplified PEMFC simulation model for design and optimization purposes.** Applied Thermal Engineering, v. 29, p. 3036-3048, 2009.

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

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

MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N. **Fundamentals of engineering thermodynamics**. 2nd ed. Nova Iorque: Wiley, 1993.

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

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

O'HAYRE, R.; CHA, S. W.; COLELLA, W.; PRINZ, F. B. **Fuel Cell Fundamentals**. 2nd ed, EUA: John Wiley & Sons, 2006.

PAN, W.; BAO, J.; LO, C.; LAI, K.; AGARWAL, K.; KOEPEL, B. J.; KHALEEL, M. **A general approach to develop reduced order models for simulation of solid oxide fuel cell stacks**. Journal of Power Sources, v. 232, p. 139-151, 2013.

PARK, J.-S.; PARK, S.-H.; YIM, S.-D.; YOON, Y.-G.; LEE, W.-Y.; KIM, C.-S. **Performance of solid alkaline fuel cells employing anion-exchange membranes**. Journal of Power Sources, v. 178, p. 620-626, 2008.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. Perry's Chemical Engineers' Handbook. 6th ed., New York: McGraw-Hill, 1984.

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

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

SOMMER, E. M. **Modelagem, simulação e otimização de células de combustível de membrana alcalina**. 111 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) –

Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

SOMMER, E. M.; MARTINS, L. S.; VARGAS, J. V. C.; GARDOLINSKI, J. E. F. C.; ORDONEZ, J. C.; MARINO, C. E. B. **Alkaline membrane fuel cell (AMFC) modeling and experimental validation**. Journal of Power Sources, v. 213, p. 16-30, 2012.

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

SRINIVASAN, S. **Fuel cells: From fundamentals to applications**. Springer, 2006.

TARASEVICH, M. R.; SADKOWSKI, A.; YEAGER, E. In: CONWAY, B. E.; BOCKRIS, J. O'M.; YEAGER, E.; KHAN, S. U. M.; WHITE, R. E. **Comprehensive Treatise of Electrochemistry**, 7nd ed, Nova Iorque: Plenum, p. 310-398, 1983.

TICIANELLI, E. A., **Eletroquímica princípios e aplicações**. 2nd ed, São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2005.

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

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

VARGAS, J. V. C.; STANESCU, G.; FLOREA, R.; CAMPOS, M. C. **A numerical model to predict the thermal and psychometric response of electronic packages**. Journal Of Electronic Packaging, Asme, v. 123, p. 200-210, 2001.

VERHAERT, I.; VERHELST, S.; JANSSEN, G.; MULDER, G.; DE PAEPE, M. **Water management in an alkaline fuel cell**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 36, p. 11011-11024, 2011.

VERHAERT, I.; VERHELST, S.; HUISSENE, H.; POELS, I.; JANSSEN, G.; MULDER, G.; DE PAEPE, M. **Thermal and electrical performance of an alkaline fuel cell**. Applied Thermal Engineering, v. 40, p. 227-235, 2012.

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

VINODH, R.; PURUSHOTHAMAN, M.; SANGEETHA, D. **Novel quaternized polysulfone/ZrO₂ composite membranes for solid alkaline fuel cell applications.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 36, p. 7291-7302, 2011.

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

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

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