



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA**  
**QUÍMICA**



**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**ESTUDO DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL HIDROGÊNIO/AR DE 1 kW DE  
ELETRÓLITO MEMBRANA POLIMÉRICA**

**ALDREANY PEREIRA DO NASCIMENTO**

**CAMPINA GRANDE - PB**  
**2016**

ALDREANY PEREIRA DO NASCIMENTO

**ESTUDO DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL HIDROGÊNIO/AR DE 1 kW DE  
ELETRÓLITO MEMBRANA POLIMÉRICA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

**Orientador:** Prof. Dr. Hervé Michel Laborde

CAMPINA GRANDE – PB  
2016

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

N244e Nascimento, Aldreany Pereira do.  
Estudo de uma célula a combustível hidrogênio/ar de 1kW de eletrólito membrana polimérica / Aldreany Pereira do Nascimento. – Campina Grande, 2016.  
134 f. : il. color.

Dissertação (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2016.  
"Orientação: Prof. Dr. Hervé Michel Laborde".  
Referências.

1. Célula a Combustível. 2. Hidrogênio. 3. Membrana Polimérica. 4. Curva de Polarização. 5. Carga Resistiva. I. Laborde, Hervé Michel. II. Título.

CDU 662.769.2(043)

ALDREANY PEREIRA DO NASCIMENTO

ESTUDO DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL HIDROGÊNIO/AR DE 1 kW DE  
ELETRÓLITO MEMBRANA POLIMÉRICA


DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 30 / 10 / 2016

EXAMINADORES:




---

Prof. Dr. Hervé Michel Laborde  
Orientador (UAEQ/UFCG)



---

Prof. Dr. Kepler Borges França  
Examinador interno (UAEQ/CCT/UFCG)



---

Profa. Dra. Flávia de Medeiros Aquino  
Examinadora externa (DEER/CEAR/UFPB)

CAMPINA GRANDE – PB

2016

*A Deus, que:*

*“Mudou o meu pranto em dança, a  
minha veste de lamento em veste de  
alegria, para que o meu coração  
cante louvores a Ti e não se cale.*

*Senhor, meu Deus, eu te darei graças  
para sempre. ”*

*(Salmos 30: 11-12)*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus que é merecedor de toda honra, glória e louvor, à final que cheguei até aqui foi por permissão dEle. Deus é fiel em nossas vidas mesmo sendo falhos e pecadores, seu amor não tem fim e suas misericórdias se renovam a cada manhã. Consagre ao SENHOR tudo o que faz e seus planos serão bem sucedidos (Provérbios 16:3).

À minha mãe, Francisca Pereira e meu pai Aldenor da Silva por todo amor, ensinamentos, apoio e carinho os quais me fazem ser o que sou hoje. Meu muito obrigado por acreditar em mim nos momentos que pensei não mais ter forças para prosseguir, vocês são a minha base e o meus exemplos.

Aos meus irmãos Adrielly Pereira e Alexandre Pereira por todo amor e companheirismo, sempre me motivando em tudo que faço. Aos meus tios Jeane, Adinete, Ana, Adriana e tio Manuel, que estão sempre me motivando e acreditando naquilo que me designei a fazer, vocês são essenciais em minha vida.

Aos meus avôs Jovenito Pereira (*in memorian*) e Edimilson Almeida (*in memorian*) e minhas avós Antônia Garcia e Francisca Vicência (*in memorian*) por todo ensinamento de vida e exemplos de seres humanos íntegros, honestos e comprometidos com a base familiar. Obrigada por todo amor.

Ao meu esposo Joseildo do Nascimento, por acreditar em mim, me encorajar e me motivar até quando acho que não é possível, obrigada meu amor por toda paciência, carinho, motivação, cumplicidade e amor por mim, que seja assim hoje e sempre, até o fim de nossas vidas, és um presente de Deus para minha vida. Ao meu filho Yan Bryan que foi gerado da maneira mais linda e pura que existe, em meu coração, filho você é canal de bênçãos para a minha vida, és instrumento divino, te amo incondicionalmente. Vocês dois são minha motivação diária, são os motivos que me fazem lutar todos os dias. Amo vocês com o mais belo e puro amor.

A minha companheira de vida, Natália Santiago, obrigada minha amiga por todas as experiências vividas, por todo amor e dedicação és mulher guerreira e

batalhadora e obrigada principalmente pelo meu presente mais lindo, Angelina Santiago, tia a ama demais. Enfim, obrigada por tudo minha irmã postiça!

Ao meu orientador Prof. Dr. Hervé Michel Laborde pela amizade, confiança, acolhimento, me ensinando a trilhar pelos caminhos da pesquisa e a construir minha carreira acadêmica com honestidade.

À banca Prof. Dr. Kepler Borges França e a Profa. Dra. Flávia Medeiros de Aquino pela confiança e disponibilidade para participar da minha defesa de dissertação. Meu muito obrigada.

Ao companheiro de laboratório, Mikael Pereira e José Esivaldo pela ajuda na instalação da célula e pela programação no sistema de carga resistiva que auxiliou no desenvolvimento desta pesquisa.

A toda a equipe do LABFREN por fazer meus dias melhores.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - UFCG, pela colaboração em minha formação.

A Maricé, secretária da Pós-Graduação em Engenharia Química pelo carisma e ajuda sempre que precisamos.

À CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado.

Meus sinceros agradecimentos a todos que colaboraram por mais essa realização em minha vida.

*Para minha mãe, Francisca,*

*por ter abdicado de tantas coisas em sua vida para que eu pudesse estudar e realizar os meus sonhos.*

*Ninguém poderia ter me orientado tão bem para defender todas as “dissertações da vida” como minha mãe o fez.*



## PUBLICAÇÕES NO PERÍODO DO MESTRADO

---

MOTA, J. D; OLIVEIRA, D. F; SOUSA; A. A. P; SANTIAGO, N. O; SILVA, A. P. A. **APROVEITAMENTO DOS RESÍDUOS DE GRANITO E CAULIM COMO MATERIAIS ADITIVOS NA PRODUÇÃO DE TIJOLOS ECOLÓGICOS.** Revista Química dos Materiais. Vol. 02. Núm. 01/02, Artigo 04. p. 31-38, 2012. ISSN 2177-9120. Publicação: 2015.

MOTA, J. D; OLIVEIRA, D. F; SOUSA; A. A. P; SANTIAGO, N. O; SILVA, A. P. A. **CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA LAMA ABRASIVA PROVENIENTE DO CORTE DE ROCHAS ORNAMENTAIS: UM ESTUDO COMPARATIVO.** Revista Química dos Materiais. Vol. 02. Núm. 01/02, Artigo 05. p. 39-44, 2012. ISSN 2177-9120. Publicação: 2015

SILVA, A. P. A; SOUSA, A. A. P; OLIVEIRA D. F; SANTIAGO, N. O; SALES, E. M. **CLASSIFICAÇÃO DA LAMA ABRASIVA DO BENEFICIAMENTO DE GRANITO, CONFORME A ABNT NBR 10.004/2004.** Ambiente Mineral – Revista Brasileira de Mineração e Meio Ambiente, Volume 4, No 1, 2014 – ISSN 2179-6203.

SANTIAGO, N. O; LABORDE, H. M; SILVA, A. P. A; ALMEIDA, P. C; RÊGO, R, A. **ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE FUNCIONAMENTO DE UM REATOR ELETROLÍTICO COM ELETRODO DE ESPUMA DE NÍQUEL USANDO UMA FERRAMENTA ESTATÍSTICA DE OTIMIZAÇÃO.** 10º Congresso Internacional de Bioenergia, São Paulo – SP, 2015.

SILVA, A. P. A; SANTIAGO, N. O; PEREIRA, D. I. S; LABORDE, H. M; FRANÇA, K. B. **ANÁLISE OPERACIONAL COMPARATIVA DE REATORES ELETROLÍTICOS COM ELETRODOS DIFERENTES PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO UTILIZANDO ENERGIA EÓLICA.** 10º Congresso Internacional de Bioenergia, São Paulo – SP, 2015.

SILVA, A. P. A; LABORDE, H. M; SANTIAGO, SANTIAGO, N. O; THEMOTEO, M. P. B; SANTOS, J. E. **CARACTERIZAÇÃO DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL H<sub>2</sub>/AR DE TIPO MEMBRANA POLIMÉRICA.** XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química e XVI Encontro Brasileiro sobre Ensino de Engenharia Química, Fortaleza – CE, 2016.

SANTIAGO, N. O; LABORDE, H. M; SILVA, A. P. A; THEMOTEO, M. P. B. **ELETROLISADOR ALCALINO BIPOLAR: AVALIAÇÃO DE ELETRODOS A BASE DE ESPUMA DE NÍQUEL E COMPORTAMENTO DA MEMBRANA**

**SEPARADORA.** XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química e XVI Encontro Brasileiro sobre Ensino de Engenharia Química, Fortaleza – CE, 2016.

---

## RESUMO

A crise do petróleo juntamente com a grande necessidade de novas fontes de energias sustentáveis leva ao desenvolvimento de tecnologias mais limpas e eficientes. Neste contexto, as células a combustível aparecem como uma das soluções promissoras para a geração de energia elétrica, tendo como produto da reação, basicamente água e calor. Este trabalho de dissertação consiste na caracterização de uma célula a combustível PEM (*Polymer Electrolyte Membrane*) alimentada com hidrogênio e ar para a conversão de energia elétrica da energia química contida no gás hidrogênio. A célula a combustível utilizada é de potência nominal de 1 kW, constituída por 72 células ligadas em série com um sistema de controle próprio. A caracterização é feita através da utilização de uma carga resistiva configurável com base num microcontrolador. A partir dos parâmetros registrados (corrente e tensão), a curva de polarização, a densidade de corrente e a eficiência foram calculadas com base nos sistemas de curto circuito ligado e desligado (SCU: ON e SCU: OFF, respectivamente). Os resultados mostram uma potência máxima de saída de aproximadamente 623 W (37,09 V, 16,78 A), e uma densidade de corrente de 209,75 mA/cm<sup>2</sup>, com uma eficiência operacional em torno de 42 %, com o sistema de SCU: OFF. Para o sistema SCU: ON a potência máxima de saída é em torno de 664 W (39,10 V, 17,81 A) com densidade de corrente de 222,62 mA/cm<sup>2</sup> e uma eficiência operacional de 44 %. O sistema de carga variável mostrou-se satisfatório para testar a célula, com um desvio entre a potência nominal e a real inferior a 20 %. Os relativamente baixos valores de eficiência do sistema (<20 %) são explicados pelo tempo de vida da célula.

**Palavras-chaves:** Célula a combustível. Hidrogênio. Membrana polimérica. Curva de polarização. Carga resistiva.

## ABSTRACT

The use of new sustainable energy sources is dependent on the development of clearer and more efficient technologies. Therefore, the fuel cells appear like a promising solution for the electrical energy generation, since that the reaction products are water and heat. This work plans to characterize a polymer electrolyte membrane fuel cell, feeding with hydrogen and air. The tested 1 kW nominal power fuel cell is constituted by 72 cells connected in serial. The characterization is made using a variable resistive charge system. It comprises 64 resistors (20 W) together with blowers for cooling. From the electrical parameters (voltage and current), the polarization curve, the current density and the efficiency of the fuel cell were calculated, with the short-circuit system on and off (SCU: ON and SCU: OFF). A maximum output power of 623 W (37.09 V and 16.78 A), with a current density of approx. 209.75 mA/cm<sup>2</sup> and an efficiency around 42 % are obtained when the SCU is OFF. With the SCU: ON, the values are 664 W (39.10 V and 17.81 A), 222.62 mA/cm<sup>2</sup> and 44 %, respectively. The results show that the resistive charge system is appropriate to test this kind of fuel cell. The low global efficiency values (< 20 %) can be explained by the fuel cell age.

**Keywords:** Fuel cell. Hydrogen. Polymeric membrane. Polarization curve. Resistor charge.

## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1: Transformações de energia comparativa entre células galvânicas e termoelétricas.....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 2: Interface do eletrodo/eletrólito numa célula galvânica, onde <math>\phi</math> representa o potencial. ....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 3: Esquema de formação da dupla camada elétrica na interfase de um eletrodo polarizado, onde <math>Q</math> apresenta a carga elétrica e <math>\phi</math> o potencial elétrico. ....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 4: Interface eletrodo/eletrólito de uma célula galvânica com reação de redução, onde <math>[o]</math> representa a espécie oxidada; <math>[r]</math> a espécie reduzida e <math>[o]_{\infty}</math> e <math>[r]_{\infty}</math> representam essas espécies bem afastado da interface. ....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 5: Potenciais envolvidos na operação de uma célula a combustível <math>E^0 =</math> potencial termodinâmico da célula, <math>E_H^0 =</math> potencial térmico da célula, <math>R_E =</math> resistência do eletrólito, <math>E^*</math> e <math>i^*</math> são o potencial e a corrente da célula sob carga, respectivamente.....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 6: Curva potencial versus densidade de corrente e polarizações que ocorrem no eletrodo .....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 7: Representação gráfica da inclinação da equação de Tafel.....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 8: Gráficos de tensão da célula e densidade de corrente, as perdas assumindo são devidas apenas à sobretensão ativação a um eletrodo, para valores de densidade de corrente (<math>j</math>) de 0,01, 1,0 e 100 mAcm<sup>-2</sup>.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 9: Representação gráfica da falta de reagente na superfície do eletrodo onde <math>C_0^{\infty}</math> é a concentração inicial do reagente inicial, e <math>\delta</math> espessura da camada de Nernst.....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 10: Representação gráfica da Equação 32, onde <math>C_0^{Sup}</math> é a concentração do reagente na superfície do eletrodo.....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 11: Ilustração da célula a combustível desenvolvida por William Grove, construída em 1842.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 12: a) AFC sendo montada por Pratt &amp; Whitney para Apollo (b) Técnicos inspecionando e detalhes da PEM no Gemini 7.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 13: Esquema de funcionamento de uma célula a combustível. ....</i>	<i>53</i>

<i>Figura 14: Esquema simplificado de um eletrodo de difusão gasosa, transporte de gases, prótons e elétrons em uma célula a combustível do tipo PEM.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 15: (a) Esquema de MEA para células a combustível do tipo PEM. (b) Esquema de montagem de vários MEA's, ligados em série, formando módulos de células a combustível ou pilhas, com placas unipolares (fechamento); vedações; placas bipolares e os MEA's. ....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 16: Esquema dos íons trocados nos eletrólitos dos tipos principais de células a combustível. AFC, célula de combustível alcalina; PEM, célula a combustível de membrana polimérica trocadora de prótons; PAFC, célula a combustível de ácido fosfórico; MDFC, célula a combustível de carbonatos fundidos; SOFC, célula a combustível de óxido sólido. ....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 17: Esquema representativo das fontes de obtenção de energia para a produção de hidrogênio e devido armazenamento.....</i>	<i>69</i>
<i>Figura 18: Fenômenos em célula a combustível PEM: corte bidimensional ....</i>	<i>72</i>
<i>Figura 19: Esquema simplificado das (a) parte semelhante ao Teflon® hidrofóbica e (b) parte hidrofílica da membrana de Nafion® .....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 20: Diagrama de configuração dos canais de fluxo de gás de uma placa bipolar para células a combustível. (a) Diagrama para modelagem de usinagem para uma placa bipolar convencional; (b) Diagrama para modelagem de usinagem para uma placa bipolar melhorada.....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 21: Representação esquemática dos fenômenos de transporte de água na membrana Nafion®: difusão, migração e transporte eletrosmótico. ....</i>	<i>80</i>
<i>Figura 22: Representação simplificada da célula.....</i>	<i>84</i>
<i>Figura 23: Célula H-1000, fabricada pela Horizon Fuel Cell. (a) Stack; (b) lado dos ventiladores da célula a combustível.....</i>	<i>86</i>
<i>Figura 24: Curva Tensão X Corrente da Célula a Combustível H-1000.....</i>	<i>87</i>
<i>Figura 25: Curva Potência X Corrente da Célula a Combustível H-1000.....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 26: Fluxo de Alimentação de Hidrogênio da Célula a Combustível H-1000 .....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 27: Componentes da Célula a Combustível H-1000, fabricada pela Horizon Fuel Cell (a) Válvula de alimentação da célula a combustível (b) Controlador do sistema de curto circuito (c) Sistema de curto circuito (d) Válvula de purga. ....</i>	<i>89</i>
<i>Figura 28: Fluxograma de funcionamento.....</i>	<i>90</i>

<i>Figura 29: Bancada de trabalho (a) Multímetro Digita; (b) Fonte de alimentação de 13 V; (c) Fluxômetro; (d) Controlador da célula a combustível; (e) Célula a Combustível; (f) Carga resistiva; (g) Fonte de 12 V e; (h) Notebook para a captação dos dados.</i>	92
<i>Figura 30: Sistema de Carga Resistiva variável (Resistores).</i>	93
<i>Figura 31: Carga Resistiva com ênfase no micro controlador PIC16F877A.</i>	94
<i>Figura 32: Gráfico com os dados dos experimentos para o parâmetro tensão com o SCU: OFF.</i>	98
<i>Figura 33: Gráfico com os dados dos experimentos para o parâmetro tensão com o SCU: ON.</i>	99
<i>Figura 34: Gráfico da tensão em função do tempo com o SCU: ON, para se observar a formação dos picos proveniente do acionamento da válvula de purga com a potência nominal de 1000 W.</i>	100
<i>Figura 35: Representação gráfica para o SCU: OFF dos valores de densidade de corrente, onde a densidade de corrente é a corrente real dividida pela área reativa da célula.</i>	103
<i>Figura 36: Representação gráfica para o SCU: ON dos valores de corrente e da densidade de corrente, onde a densidade de corrente é a corrente real dividida pela área reativa da célula.</i>	104
<i>Figura 37: Gráfico com as curvas de potência real em função do tempo para o SCU: OFF.</i>	107
<i>Figura 38: Gráfico com as curvas de potência real em função do tempo para o SCU: ON.</i>	107
<i>Figura 39: Diferença entre a potência inicial e final para os SCU: OFF e ON.</i>	108
<i>Figura 40: Desvio da potência real em relação a potência nominal inicial e final para o sistema SCU: OFF.</i>	109
<i>Figura 41: Desvio da potência real em relação a potência nominal inicial e final para o sistema SCU: ON.</i>	110
<i>Figura 42: Curva de polarização inicial, final e fornecida no manual no fabricante, tensão em função da densidade de corrente fornecida pela célula para o SCU: OFF.</i>	112
<i>Figura 43: Curva de polarização inicial, final e fornecida no manual no fabricante, tensão em função da densidade de corrente fornecida pela célula para o SCU: ON.</i>	113

<i>Figura 44: Monômetro para baixas pressões.....</i>	<i>114</i>
<i>Figura 45: Gráfico das curvas do fluxo de hidrogênio consumido pela célula a combustível em relação a potência real atingida para o SCU: OFF e a curva fornecida pelo fabricante. ....</i>	<i>115</i>
<i>Figura 46: Gráfico das curvas do fluxo de hidrogênio consumido pela célula a combustível em relação a potência real atingida para o SCU: ON e a curva fornecida pelo fabricante. ....</i>	<i>116</i>
<i>Figura 47: Resultados dos testes os sistemas de curto circuito desligado (SCU: OFF).....</i>	<i>120</i>
<i>Figura 48: Resultados dos testes os sistemas de curto circuito ligado (SCU: ON). ....</i>	<i>121</i>
<i>Figura 49: Resultados da célula a combustível com sistema de curto circuito desligado (SCU: OFF).....</i>	<i>122</i>
<i>Figura 50: Resultados da célula a combustível com sistema de curto circuito ligado (SCU: ON).....</i>	<i>122</i>



## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1: Densidade de corrente (<math>j</math>) para o eletrodo de hidrogênio constituído por vários metais.</i>	44
<i>Tabela 2: Tipos principais de células a combustível.</i>	59
<i>Tabela 3: Resistências específicas características dos eletrólitos dos principais tipos de células a combustível.</i>	60
<i>Tabela 4: Características químicas do gás hidrogênio.</i>	64
<i>Tabela 5: Mecanismo da oxidação do hidrogênio e redução de oxigênio em células a combustível do tipo PEM.</i>	73
<i>Tabela 6: Especificações Técnicas da célula a combustível H-1000.</i>	86
<i>Tabela 7: Configuração para entradas de valores da potência nominal na carga resistiva.</i>	94
<i>Tabela 8: Valores de tensão inicial e final e a diferença entre os valores em porcentagem para o SCU: OFF e SCU: ON.</i>	100
<i>Tabela 9: Eficiência da célula a combustível e a quantidade de calor liberado para o sistema SCU: OFF e SCU: ON.</i>	102
<i>Tabela 10: Valores da diferença de corrente inicial e final.</i>	105
<i>Tabela 11: Densidade de corrente e rendimento farádico para ambos sistemas de operação.</i>	106
<i>Tabela 12: Potências reais e finais e a diferença entre as potências para o SCU: OFF e ON.</i>	108
<i>Tabela 13: Desvio inicial e final para as potências reais em relação a potência nominal para os sistemas OFF e ON.</i>	110
<i>Tabela 14: Valores de consumo de hidrogênio de acordo com a potência nominal calculados com na Figura 26 fornecida pelo manual do fabricante.</i>	114
<i>Tabela 15: Fluxo de <math>H_2</math> necessário para operação da célula, corrente média de operação em cada potência nominal e a quantidade real de <math>H_2</math> consumido para realizar a reação da célula a combustível.</i>	117
<i>Tabela 16: Variação do consumo do gás hidrogênio em relação ao manual do fabricante da célula a combustível e a variação em porcentagem do consumo do gás entre os sistemas SCU: OFF e SCU: ON.</i>	117
<i>Tabela 17: Rendimentos da célula a combustível para o SCU: OFF.</i>	118
<i>Tabela 18: Rendimentos da célula a combustível para o SCU: ON.</i>	119

*Tabela 19: Redução em relação aos referenciais, Santos (2013) e o Manual do fabricante da H-1000..... 122*

## LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E UNIDADES

- AFC – Célula a combustível alcalina (*alkaline fuel cell*)
- CL – Camada catalítica (catalyst layer)
- CNTP – Condições normais de temperatura e pressão
- DCE – Dupla Camada Elétrica
- DMFC – Célula a combustível de metanol direto (direct methanol fuel cell)
- EDG – Eletrodos de difusão gasosa
- EPI – Eletrodos de Polarização Ideal
- GDL – Camada de difusão de gás (gas diffusion layer)
- GFC – Canal de escoamento de gás (gas flow channel)
- MCFC – Célula a combustível de carbonatos fundidos (*molten carbonate fuel cell*)
- MEA – Conjunto Eletrodo/ Membrana (Membrane electrode assembly)
- MPL – Camada micro porosa
- NASA – Administração Nacional da Aeronáutica e Espaço (National Aeronautics and Space Administration)
- PAFC – Célula a combustível de ácido fosfórico (*phosphoric acid fuel cell*)
- PEM – Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell
- PTFE – Politetrafluoretileno
- ROH – Reação de oxidação do hidrogênio
- RRO – Reação de redução do oxigênio
- SOFC – Células a combustível de óxido sólido (*solid oxide fuel cell*)
- SCU: OFF – Sistema de curto circuito desligado
- SCU: ON – Sistema de curto circuito ligado
- $C$  – Carbono
- $CO$  – Monóxido de carbono
- $CO_2$  – Dióxido de carbono
- $CO_3^{2-}$  – Carbonato
- $H_2$  – Gás Hidrogênio
- $H_2O_{(l)}$  – Água líquida
- $H_3O^+$  – Hidrônio
- $H_3PO_4$  – Ácido fosfórico

$KOH$  – Hidróxido de potássio  
 $LiAlO_2$  – Aluminato de lítio  
 $N_2$  – Gás nitrogênio  
 $Ni$  – Níquel  
 $O_2$  – Gás Oxigênio  
 $Pt$  – Platina  
 $SiC$  – Carboneto de silício  
 $ZrO_2$  – Dióxido de zircônio  
 $A/cm^2$  – Ampere por centímetro quadrado  
 $A/s$  – Ampere por segundo  
 $atm$  – Pressão atmosférica  
 $\text{Å}$  – Angstrom  
 $b$  – Inclinação de Tafel  
 $C$  – Capacitância  
 $C$  – Coulomb  
 $^{\circ}C$  – Grau Celsius  
 $C_0$  – Concentração  
 $C_0^{\infty}$  – Concentração inicial do gás  
 $C_0^{Sup}$  – Concentração do gás na superfície do eletrodo  
 $D$  – Coeficiente de difusão da espécie reagente  
 $dQ$  – Diferencial da carga elétrica  
 $d\varphi$  – Diferencial do potencial  
 $E$  – Potencial da célula  
 $E^{\circ}$  – Potencial padrão  
 $E_{op}$  – Potencial de operação  
 $\varepsilon_{M\acute{a}x}$  – Eficiência máxima teórica  
 $\varepsilon_{el}$  – Eficiência eletroquímica  
 $\varepsilon_F$  – Eficiência farádica  
 $\varepsilon_{op}$  – Eficiência de operação  
 $E_{OCV}$  – Potencial de circuito aberto reversível (OCV)  
 $\varepsilon_S$  – Eficiência do sistema  
 $E_H^0$  – Potencial térmico da célula  
 $e$  – Elétron

$F$  – Constante de Faraday  
 $fem$  – Força eletromotriz  
 $H_{2c}$  – Quantidade de gás hidrogênio consumido  
 $I_{cell}$  – Corrente da célula a combustível.  
 $i_{op}$  – Corrente de operação  
 $i_{Lim}$  – Corrente limite teórica  
 $i$  – Corrente elétrica  
 $i_a$  – Corrente anódica  
 $i_c$  – Corrente catódica  
 $i_T$  – Corrente total  
 $i_0$  – Corrente de intercâmbio, de troca ou de permuta  
 $j$  – Densidade de corrente  
 $J$  – Joule  
 $K$  – Kelvin  
 $K$  – Constante de Equilíbrio  
 $k_a$  – Constante de velocidade da reação anódica (reação inversa)  
 $k_c$  – Constante de velocidade da reação catódica (reação direta)  
 $km$  – Quilômetro  
 $kg$  – Quilograma  
 $kg/s$  – Quilograma por segundo  
 $kW$  – Quilo Watts  
 $m$  – Metro  
 $mm$  – Milímetro  
 $n$  – Número de elétrons envolvidos na reação  
 $N_{cel}$  – Número de células  
 $ppm$  – Partes por milhão  
 $P$  – Pressão  
 $P_{elec}$  – Potência elétrica  
 $P_{Fab.}$  – Pressão do fabricante  
 $P_{H_2}$  – Pressão do gás hidrogênio  
 $P_{Real}$  – Potência real  
 $P_{Teo.}$  – Potência teórica da célula  
[o] – espécie oxidada

$Q$  – Carga Elétrica

$Q_p$  – Calor Trocado

$Q_{lib.}$  – Calor liberado

$[r]$  – espécie reduzida

$R$  – Constante Universal dos Gases

$R$  – Resistividade total

$R_E$  – Resistência do eletrólito

$R$  – Resistividade total

$R_{contato}$  – Resistência de contato

$R_{iônica}$  – Resistência iônica

$s$  – Segundos

$T$  – Temperatura

$U_{Teo}$  – Tensão teórica

$U_{real}$  – Tensão real

$U_{op}$  – Tensão de operação

$V$  – Volts

$\Delta G$  – Variação da energia livre de Gibbs

$\Delta G^\circ$  – Variação da energia livre de Gibbs padrão

$\Delta H$  – Variação de entalpia

$\alpha$  – Coeficiente de transferência

$\delta$  – Espessura da camada de Nernst.

$\eta$  – Sobrepotencial ou sobretensão

$\eta_A$  – Polarização por ativação

$\eta_C$  – Polarização por concentração ou transferência de massa

$\eta_R$  – Polarização por resistência ôhmica

$\eta_T$  – Polarização total

$\mu m$  – Micrometro

$v$  – Velocidade de reação

$\varphi$  – Potencial

$\frac{\partial c}{\partial x}$  – Variação da concentração em função da distância

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>25</b>
<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>28</b>
1. Células Galvânicas.....	29
2. Eficiência das células galvânicas .....	31
<b>2.1. Eficiência Eletroquímica (<math>\epsilon_{el}</math>)</b> .....	<b>32</b>
<b>2.2. Eficiência Farádica (<math>\epsilon_F</math>)</b> .....	<b>33</b>
<b>2.2.1. Eficiência do Sistema (<math>\epsilon_S</math>)</b> .....	<b>33</b>
3. Dupla Camada Elétrica .....	34
4. Cinética do Eletrodo.....	36
4.1. Polarização, Sobrepotencial ou Sobretensão .....	39
<b>4.1.1. Polarização por ativação (<math>\eta_A</math>)</b> .....	<b>40</b>
<b>4.1.2. Polarização por queda ôhmica (<math>\eta_R</math>)</b> .....	<b>44</b>
<b>4.1.3. Polarização por concentração (<math>\eta_{Con}</math>)</b> .....	<b>45</b>
5. Células a Combustível .....	48
<b>5.1. Histórico das células a combustível</b> .....	<b>48</b>
5.2. Princípio de Funcionamento das Células a Combustível .....	53
5.3. Eletrodo de Difusão Gasosa (EDG) .....	55
5.4. Tipos de Células a Combustível.....	58
6. Hidrogênio.....	64
<b>6.1 Produção de Hidrogênio</b> .....	<b>65</b>
<b>6.2 Armazenamento de Hidrogênio e Postos de Hidrogênio</b> .	<b>66</b>
7. Células a Combustível do tipo PEM.....	70
7.1 Mecanismo de reação das células do tipo PEM.....	72
7.2 Componentes da Célula a Combustível do tipo PEM.....	73
<b>7.2.1 Membrana</b> .....	<b>73</b>
<b>7.2.2 Eletrodos</b> .....	<b>75</b>

7.2.3	<b>Placas bipolares</b> .....	75
7.2.4	<b>Canais de fluxo de gás</b> .....	77
7.2.5	<b>Canais de refrigeração</b> .....	77
7.3	Gerenciamento de Combustível e Energético da PEM .....	77
7.3.1	<b>Consumo de Hidrogênio</b> .....	78
7.3.2	<b>Consumo de Oxigênio</b> .....	78
7.3.3	<b>Dispersão de Calor</b> .....	79
7.3.4	<b>Gerenciamento de água</b> .....	79
	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>83</b>
1.1.	Reagentes.....	85
1.2.	Equipamentos .....	85
1.3.	Célula a Combustível .....	85
1.4.	Caracterização da Célula a Combustível .....	88
	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>96</b>
1	Análise dos Parâmetros da Célula a Combustível do Tipo PEM.....	97
1.1	<b>Tensão</b> .....	<b>97</b>
1.2	<b>Corrente e Densidade de Corrente</b> .....	<b>102</b>
1.3	<b>Potência</b> .....	<b>106</b>
1.4	<b>Curva de Polarização</b> .....	<b>111</b>
2.	<b>Fluxo de Hidrogênio</b> .....	<b>113</b>
3.	<b>Eficiências da célula a combustível</b> .....	<b>118</b>
4.	<b>Comparação entre parâmetros</b> .....	<b>119</b>
	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>124</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS</b> .....	<b>127</b>



## ***INTRODUÇÃO***

Em uma era onde as fontes de energias não renováveis estão ligadas com o aquecimento global e com a degradação ambiental, surge a grande necessidade de novas fontes de energias sustentáveis para o desenvolvimento de tecnologias mais limpas e eficientes. Com isso, surge as células a combustível como uma das mais promissoras soluções para a geração de energia. As células a combustível são em princípios baterias, ou seja, conversores diretos de energia química em energia elétrica que não possuem seus reagentes confinados e precisam ser alimentadas continuamente por um combustível externo, geralmente utilizam o gás hidrogênio como combustível. Neste contexto, sabe-se que o hidrogênio é um eficiente agente redutor enquanto o oxigênio é um agente oxidante muito forte.

Ao entrar em contato com o gás hidrogênio, o suporte de carbono não sofre reações, porém, ele pode ser oxidado em presença de oxigênio. Isso ocorre não somente quando a célula funciona, mas também quando a célula está de repouso. Assim, as células a combustível de tipo membrana polimérica tem um tempo de vida mais curto do que esperado devido a esta degradação do suporte de carbono (WANG *et al.*, 2009)

Após ocorrer essa degradação do suporte de carbono, as partículas do catalisador (platina) se depositam uma sobre as outras, aumentando assim, o tamanho das partículas e diminuído conseqüentemente a área superficial disponível para reação.

Com isso, o objetivo geral do presente trabalho de pesquisa consiste em avaliar os parâmetros da célula a combustível hidrogênio/ar de 1kW de eletrólito membrana polimérica (PEM – Polymer Electrolyte Membrane), levando em consideração que a mesma tem seis anos de vida.

Os objetivos específicos são:

- Avaliação dos parâmetros (tensão, corrente, densidade de corrente e potência);
- Determinação das características da célula a combustível (curva de polarização) usando o gás hidrogênio ultrapuro como combustível;
- Analisar o fluxo de hidrogênio fornecido à célula;
- Avaliar o sistema de carga resistiva para testar a célula a combustível;

- Determinação das eficiências máxima, eletroquímica, de operação, farádica e a do sistema, e;
- Comparação entre os parâmetros fornecidos pelo manual do fabricante da célula a combustível e os atingidos no trabalho de tese de SANTOS, 2013.

***FUNDAMENTOS TEÓRICOS E  
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA***

## 1. Células Galvânicas

Quando as reações eletroquímicas ocorrem no meio homogêneo (fase úmida), os elétrons envolvidos na reação não estão livres e são transferidos diretamente entre as espécies envolvidas, portanto esses elétrons (livres) podem circular por um circuito externo. Neste caso, faz-se uso das chamadas células eletroquímicas, que se classificam em células galvânicas e células eletrolíticas. Nas células eletroquímicas, as semi-reações são processadas separadamente com os elétrons livres gerando eletricidade. Na galvânica, a reação é espontânea e, na célula eletrolítica, a reação não é espontânea.

Segundo LINARDI, 2010, as células podem ser classificadas segundo suas aplicações práticas em:

- Primárias: que produzem eletricidade a partir de reagentes confinados quando da fabricação da célula. Este tipo não pode ser recarregado e, atingindo-se o equilíbrio a célula é descartada;
- Secundárias: que também possuem reagentes confinados, mas podem ser recarregadas. Na recarga uma fonte de eletricidade externa reverte a reação espontânea e restaura a mistura de reagentes longe do equilíbrio;
- A combustível: em que os reagentes são fornecidos continuamente do exterior.

As reações eletroquímicas definem-se por reações em que há transferência de elétrons tanto na sua liberação quanto na captura entre as espécies reagentes.

Nas células galvânicas ocorre a produção de uma corrente elétrica como resultado de reações espontâneas de oxirredução. O potencial da célula é a medida da capacidade de a célula mover elétrons empurrando ou puxando os elétrons para ou por um circuito. É chamado também de força eletromotriz (*fem*) da célula.

Uma bateria descarregada é uma célula galvânica em que a reação está no equilíbrio, ou seja, perdeu a força de mover os elétrons. Neste caso, o potencial é zero. A corrente elétrica obtida de uma célula galvânica resulta do escoamento de elétrons do eletrodo negativo (ânodo) através de um fio externo

para o eletrodo positivo (cátodo). Se a *fem* é de 1,0V, a passagem de 1,0C (Coulomb) é capaz de realizar um trabalho de 1,0J (Joule). A *fem* depende da natureza das reações químicas que ocorrem dentro da célula; das concentrações das espécies sofrendo oxidação e redução e da temperatura da célula (LINARDI,2010).

A relação entre o potencial de célula e energia livre de reação é dada pela Equação 1 (HAMANN, et al, 1998):

$$\Delta G = -nFE, \text{ onde} \quad (1)$$

*n*: número de elétrons envolvidos na reação;

*F*: constante de Faraday =  $96487C \cdot mol^{-1}$

*E*: Potencial da célula

O  $\Delta G < 0$  indica que a reação da célula é espontânea e assim tem-se que o potencial (*E*) é sempre positivo nas células galvânicas.

O potencial padrão ( $E^\circ$ ) da célula é definido quando as substâncias, se em solução, estão com atividade unitária ou, se em gases, numa pressão parcial de 1atm, sempre a temperatura de 25°C (298,15 K). Portanto:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (2)$$

Outra relação importante é a do potencial padrão e da constante de equilíbrio da reação, *K*. Considerando-se a reação genérica (MAHAN,1997):



Admitindo os coeficientes de atividade unitária, e substituindo a atividade por concentração. Tem-se *K*, a constante de equilíbrio pode ser definida como:

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad (4)$$

Da termodinâmica tem-se que:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -2,303RT \log K \quad (5)$$

Aplicando a Equação (2) na Equação (5), obtém-se:

$$E^{\circ} = \frac{2,303RT}{n.F} \log K \quad (6)$$

Para condições padrão ( $T = 25^{\circ}C = 298K$  e  $R = 8,315J.mol^{-1}.K^{-1}$ ), com a constante de Faraday  $F \cong 96500C.mol^{-1}$ , tem-se:

$$E^{\circ} = \frac{0,059}{n} \log K \quad (7)$$

O efeito da concentração sobre o potencial da célula é dado pela equação de Nernst (1989). Da termodinâmica tem-se que (MAHAN, 1997):

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + 2,303RT \log K \quad (8)$$

Assim, a equação descreve como a energia livre dos reagentes e produtos de uma dada reação varia com a temperatura e com a concentração. Fazendo as devidas substituições e rearranjando (Equações (1) e (2) na Equação (8)), tem-se a chamada equação de Nernst:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log Q \quad (25^{\circ}C) \quad (9)$$

$$E = E^{\circ} - \frac{2 \times 10^{-3} T}{n} \log Q \quad (10)$$

Onde a Equação 9 é a equação de Nernst com a temperatura constante de  $25^{\circ}C$  ( $298,15 K$ ) e a Equação (10) permite calcular o potencial em qualquer temperatura.

## **2. Eficiência das células galvânicas**

É fundamental para aplicações práticas destes dispositivos que se realize o cálculo da eficiência termodinâmica ( $\varepsilon_{Máx}$ ). As reações químicas que se realizam nos reatores comuns são processos irreversíveis, os reagentes e produtos são postos em contato direto e a reação dispara em direção ao equilíbrio. O único trabalho por tais processos é a variação de entalpia  $\Delta H$  por unidade de reação (por mol, entre outros) que se manifesta sob a forma de calor trocado  $Q_P$  com o meio externo a  $T$  e  $P$  constantes onde o trabalho não é considerado (HAMANN et al, 1998).

$$\Delta H = Q_P \quad (11)$$

Por outro lado:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (12)$$

onde  $\Delta G$  e  $T\Delta S$  se manifestam na forma de calor se a reação se conduzir de forma irreversível.

Entretanto, muitas reações Redox podem ser conduzidas numa célula galvânica, neste caso,  $\Delta G$  aparece sob a forma de trabalho elétrico e apenas  $T\Delta S$  se manifesta sob a forma de calor trocado reversivelmente com o meio ambiente.

Desta maneira, se a reação for conduzida reversivelmente, uma fração de  $\Delta H$  poderá ser convertida em energia elétrica, porém  $T\Delta S$  sempre se manifesta na forma de calor. Assim, a  $\Delta G$  representa a parte máxima de  $\Delta H$  que pode se manifestar na forma de trabalho elétrico. A relação entre  $\Delta G$  e  $\Delta H$  é chamada de eficiência teórica máxima (ou eficiência termodinâmica) representada por  $\varepsilon_{M\acute{a}x}$ .

Considerando-se a reação de formação da água a 25 °C (298,15 K), pode-se buscar os valores da variação de entalpia  $\Delta H^\circ = -286,04\text{kJ}$ ;  $\Delta G^\circ = -237,35\text{kJ}$  e  $T\Delta S = -47,31\text{kJ}$ . Segundo a Equação (12) calcula-se, a eficiência termodinâmica da reação como:

$$H_{2(g)} + (1/2)O_2 = H_2O_{(l)}; \varepsilon_{M\acute{a}x} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \cong 83 \% \quad (13)$$

### 2.1. Eficiência Eletroquímica ( $\varepsilon_{el}$ )

A eficiência eletroquímica é a medida da qualidade da célula galvânica, sem contar o tempo de vida, custo e outros parâmetros.

A célula pode, na melhor das hipóteses, fornecer  $\Delta G$  em trabalho elétrico e, para se comparar diferentes células de diferentes características, onde se processa a mesma reação, verificam-se diferenças nas eficiências eletroquímicas.

$$\varepsilon_{el} = \frac{-nFE_{op}}{\Delta G^\circ} = \frac{E_{op}}{E^\circ} \quad (14)$$

A eficiência eletroquímica ( $\varepsilon_{el}$ ) é definida pela razão entre o potencial de operação ( $E_{op}$ ) e o potencial padrão de equilíbrio ( $E^\circ$ ) da célula.



## 2.2. Eficiência Farádica ( $\varepsilon_F$ )

A eficiência farádica ou eficiência de corrente, é a eficiência medida em relação à corrente teórica esperada com base na quantidade de reagentes consumidos. Existem alguns fatores que influenciam esta diferença, como por exemplo (LINARDI, 2010);

- Reações eletroquímicas paralelas;
- Reações químicas dos reagentes e;
- Reações químicas diretas entre reagentes dos dois eletrodos.

A eficiência farádica pode ser definida por:

$$\varepsilon_F = \frac{i_{op}}{i_{lim}} \quad (15)$$

Onde  $i_{op}$  é a corrente de operação e  $i_{lim}$  é a corrente limite teórica esperada com base na quantidade de reagentes consumidos (Lei de Faraday).

### 2.2.1. Eficiência do Sistema ( $\varepsilon_S$ )

A eficiência do sistema inclui perdas e ganhos com necessidade de energia para bombeamento, aquecimento, resfriamento, compressão instalação auxiliares, entre outros.

Dados exatos dependem do sistema específico e só pode ser obtido experimentalmente. Este cálculo pode levar em conta o calor gerado na célula para uma aplicação útil. Neste caso, aplica-se o termo cogeração, que leva em conta as eficiências elétrica e térmica. A eficiência total  $\varepsilon_{Total}$  é calculada então por (VIELSTICH, et al, 2003):

$$\varepsilon_{Total} = \varepsilon_{Máx} * \varepsilon_{el} * \varepsilon_F * \varepsilon_S \quad (16)$$

Comparativamente, nas termoelétricas, a eficiência máxima teórica é determinada pelo ciclo de Carnot, que apresenta as seguintes transformações de energia, conforme mostrado na Figura 1.

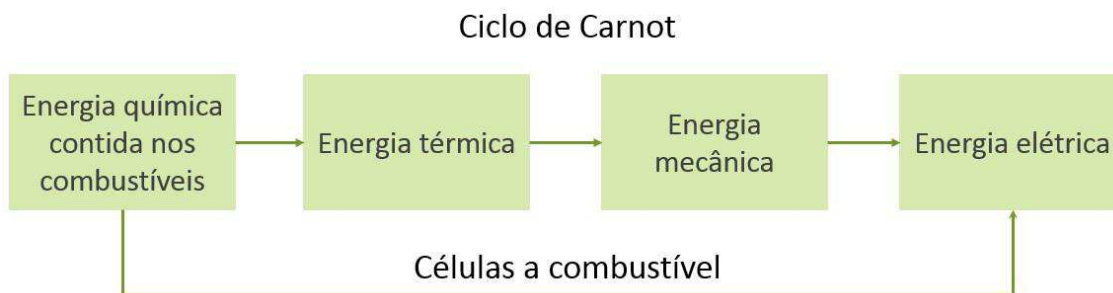


Figura 1: Transformações de energia comparativa entre células galvânicas e termoelétricas.

Fonte: Adaptado LINARDI, 2010.

A eficiência dada pelo ciclo de Carnot em usinas térmicas avançadas chega a aproximadamente a 50 %. Em automóveis (ciclo Otto), a eficiência total do poço de petróleo à roda fica em torno de 15 %. Nas células galvânicas, a conversão da energia química contida num combustível (reagente) é realizada diretamente em energia elétrica e calor residual.

A eficiência da célula está, portanto, diretamente relacionada à tensão na célula. Quando se diminui a densidade de corrente, aumenta-se a tensão, e conseqüentemente aumenta-se a eficiência. Porém quando a densidade de corrente é muito baixa a área efetiva da célula deve ser aumentada para se obter uma dada potência (SOUZA, 2009).

### 3. Dupla Camada Elétrica

Para explicar a idealização da superfície do eletrodo de uma célula galvânica, quando não há passagem de corrente elétrica, no caso, para sistemas reversíveis a equação de Nernst é satisfatória.

Em estudos cinéticos, quando há passagem de corrente, deve-se levar em consideração a estrutura da interface. Num eletrodo polarizado não há passagem de corrente elétrica ( $i = 0$ ), sendo que num eletrodo não polarizado há escoamento de carga (Figura 2).

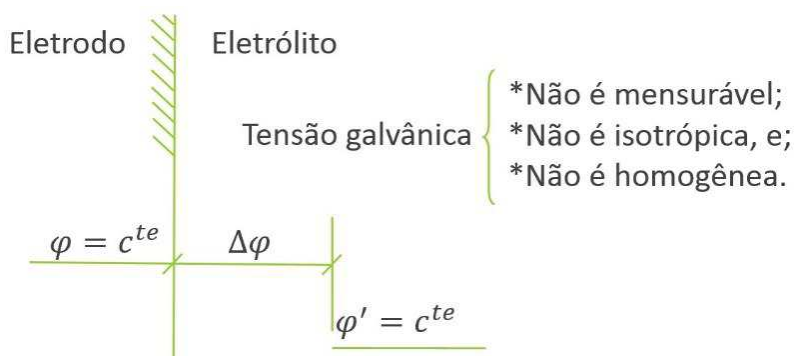
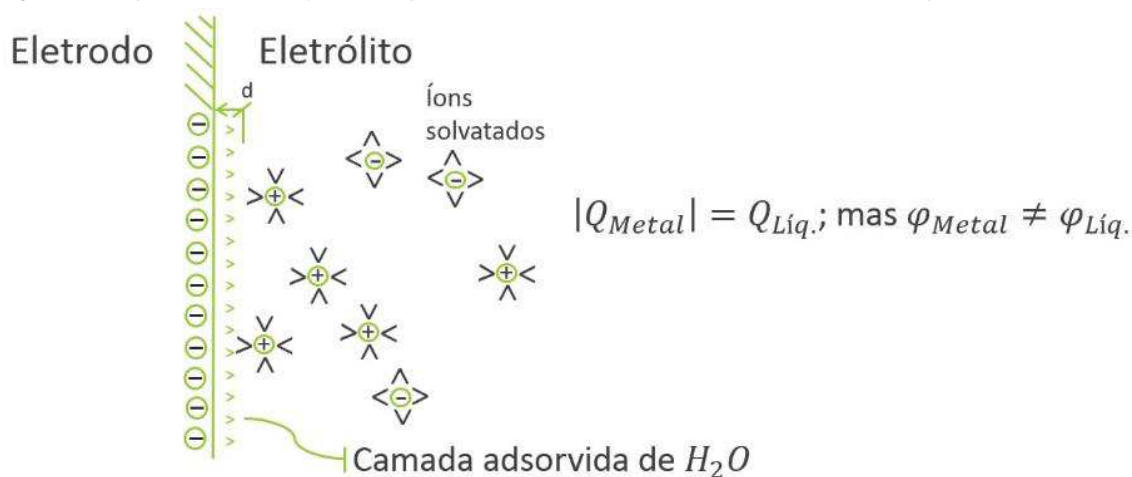


Figura 2: Interface do eletrodo/eletrólito numa célula galvânica, onde  $\varphi$  representa o potencial.  
 FONTE: LINARDI, 2010.

A dupla camada elétrica se forma quando se tem contato com um gás, ou um líquido, essa camada não pode ser medida e possui as mesmas propriedades físicas independente da direção dos elétrons.

Quando existe aplicação de um potencial espera-se a formação de uma dupla camada elétrica adjacente aos dois lados da interface para equilíbrio das cargas, já que não se pode criar diferenças de cargas espaciais, pois ambas as faces são bons condutores (Figura 3).

Figura 3: Esquema de formação da dupla camada elétrica na interface de um eletrodo polarizado, onde  $Q$



apresenta a carga elétrica e  $\varphi$  o potencial elétrico.

FONTE: LINARDI, 2010.

Eletrodos que se comportam como capacitores de placas (sob um potencial) são chamados de eletrodos de polarização ideal (EPI). No carregamento da dupla camada elétrica (DCE) não ocorre à troca de cargas na interface (sem reação *redox*). Normalmente,  $\Delta\varphi$ , nesta interface, assume valores de 0,5 V, ocorrendo em uma distância de 10 Å, resultando num valor de campo

elétrico de  $5 \times 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ . E é exatamente sob este valor alto de campo elétrico que ocorrem os fenômenos de transferências de elétrons entre as espécies na superfície, por isso a importância de se conhecer melhor a interface da dupla camada elétrica.

A capacitância desta interface da dupla camada elétrica pode ser definida pela Equação 17. Geralmente  $C$  não é constante e varia com o potencial. Logo,  $C = C(\varphi)$ , que requer um tratamento diferencial para sua solução:

$$C = \frac{Q}{\varphi} \Rightarrow C = \frac{dQ}{d\varphi} \quad (17)$$

Entretanto, existem modelos que serão razoavelmente válidos em função das hipóteses assumidas, para simplificar a solução analítica (TICIANELLI e GONZALEZ, 1998).

- Modelo de Helmholtz ou modelo de capacitor de placas paralelas (1853) – é o modelo mais simples, este modelo considera somente a parte rígida: dupla camada elétrica estática, portanto a capacitância  $C$  possui um valor constante;
- Modelo de Gouy-Chapmann ou modelo de camada difusa (1910) – considera que a capacitância se comporta como uma distribuição de Boltzman, com um decaimento exponencial e não considera a camada rígida de Helmholtz;
- Modelo Stern (1924) – neste modelo não se consegue um formalismo matemático simples para uma capacitância em função do  $\varphi$ ;
- Modelo Bockris, Devanathan e Muller (1963) – é o modelo mais aceito atualmente, considera além da camada difusa, a presença de espécies adsorvidas (fracamente ou fortemente) na superfície.

#### **4. Cinética do Eletrodo**

A cinética do eletrodo descreve o fenômeno na superfície do eletrodo sob a passagem de corrente elétrica. Na Figura 4, é mostrado o esquema de uma interface eletrodo/eletrólito de uma célula galvânica onde ocorre, por exemplo, uma reação de redução

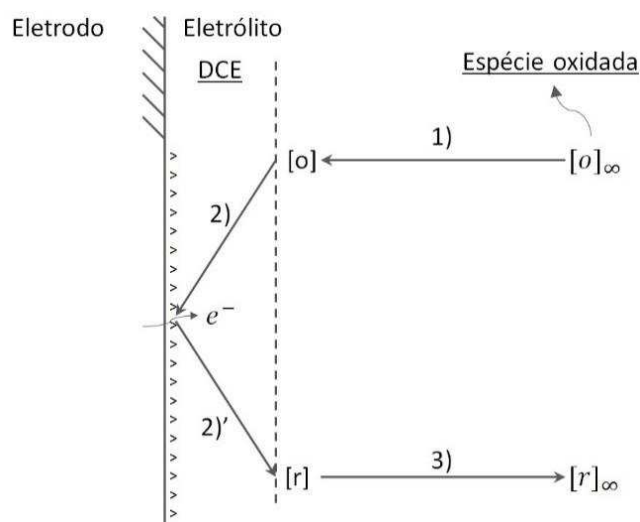
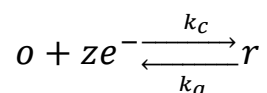


Figura 4: Interface eletrodo/eletrólito de uma célula galvânica com reação de redução, onde  $[o]$  representa a espécie oxidada;  $[r]$  a espécie reduzida e  $[o]_{\infty}$  e  $[r]_{\infty}$  representam essas espécies bem afastado da interface. FONTE: LINARDI, 2010.

Os fenômenos descritos na Figura 4 são (BOCKRIS, et al, 1998):

1. Transporte da espécie do seio do eletrólito à vizinhança do eletrodo, que ocorre por:
  - Difusão: causada pela variação de concentração (lei de Fick da difusão);
  - Migração: decorrente da variação de potencial elétrico;
  - Convecção: originada pela variação de densidade, se convecção natural; ou agitação se convecção forçada.
2. Penetração da dupla camada elétrica:
  - Reorganização da nuvem de íons ( $10^{-8}s$ );
  - Reorganização dos dipolos dos solventes ( $10^{-11}s$ );
  - Penetração na camada de íons solvatados;
  - Transferência de elétrons ( $10^{-16}s$ ).

Cada passo requer uma energia extra em relação ao potencial de equilíbrio, chamado de sobrepotencial. A penetração da DCE é determinada por equações de equilíbrio e é investigada pela cinética de eletrodo. Supondo-se que a reação representada pela Equação genérica:



onde,  $k_c \neq k_a$  são as constantes de velocidade das reações direta (catódica) e inversa (anódica) respectivamente. Estas constantes se relacionam com a energia de ativação do processo eletroquímico como um todo ( $\Delta G^\#$  que leva em conta o potencial  $\varphi$ ). A densidade de corrente  $j$  é a medida da velocidade  $v$ , Equação (18), onde  $z$  é o número de elétrons envolvidos na reação (LINARDI, 2010).

$$j = vZF \quad (18)$$

Nos processos eletródicos com passagem de corrente, ou seja, fora do equilíbrio, a corrente anódica  $i_a$  não é igual a corrente catódica  $i_c$ , mas a corrente total  $i_T$  é sempre a soma dessas duas:

$$i_T = i_a + i_c \quad (19)$$

No equilíbrio,  $i_T = 0$  e  $|i_a| = |i_c| = i_0$ , onde  $i_0$  é denominado de corrente de intercâmbio (ou de troca). Se, por algum processo, o potencial do eletrodo se afastar do potencial do equilíbrio, diz-se que o eletrodo sofreu polarização. A medida da polarização é chamada de sobrepotencial ou sobretensão ( $\eta$ ).

$$\eta = E - E_{equilíbrio} \quad (20)$$

Em cinética eletroquímica, é fundamental a determinação de como a densidade de corrente  $j$  varia com a sobretensão ou com o potencial da célula, ou seja, busca-se sempre a relação de  $j$  com  $\eta$  ou de  $j$  com  $E$ . O sobrepotencial total de uma célula pode ser compreendido com um somatório das contribuições de diversos sobrepotenciais individuais, cada um relacionado a um fenômeno físico-químico, que ocorre quando há passagem de corrente na interfase do eletrodo/eletrólito, Equação (21) (TICIANELLI e GONZALEZ, 1998).

$$\eta_T = \eta_A + \eta_R + \eta_C \quad (21)$$

#### 4.1. Polarização, Sobrepotencial ou Sobretensão

O termo polarização é adotado para se referenciar à diferença entre o potencial elétrico e teórico e o potencial experimental de uma célula (Figuras 5 e 6). Pose-se traduzir essas perdas como a diminuição na eficiência da célula, proveniente de perdas irreversíveis, no caso as perdas por polarizações. Estas diminuições ocorrem no interior da célula devido aos processos eletroquímicos, perdas ôhmicas ou ainda limitações de transferência de massa, obtendo-se o potencial real ou experimental da célula (HANDBOOK OF FUEL CELL, 2003).

Na Figura 5, são apresentados os potenciais envolvidos em uma célula.

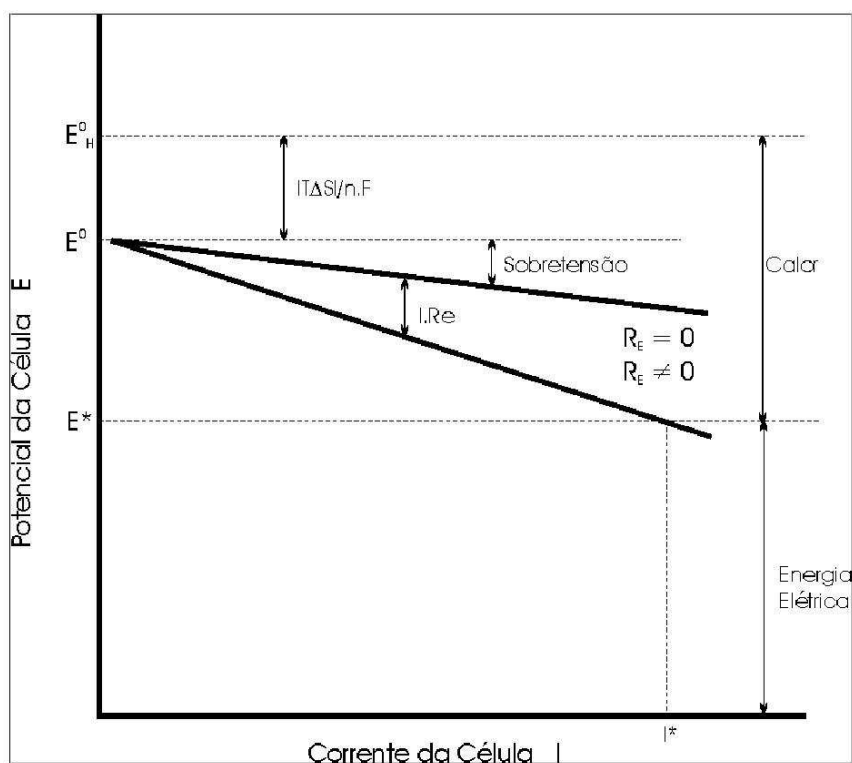


Figura 5: Potenciais envolvidos na operação de uma célula a combustível  $E^0$  = potencial termodinâmico da célula,  $E_H^0$  = potencial térmico da célula,  $R_E$  = resistência do eletrólito,  $E^*$  e  $i^*$  são o potencial e a corrente da célula sob carga, respectivamente.

FONTE: VIESTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A.; *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals Technology and Applications*. Volume 1 – Capítulo 4. pag. 27, 2003.

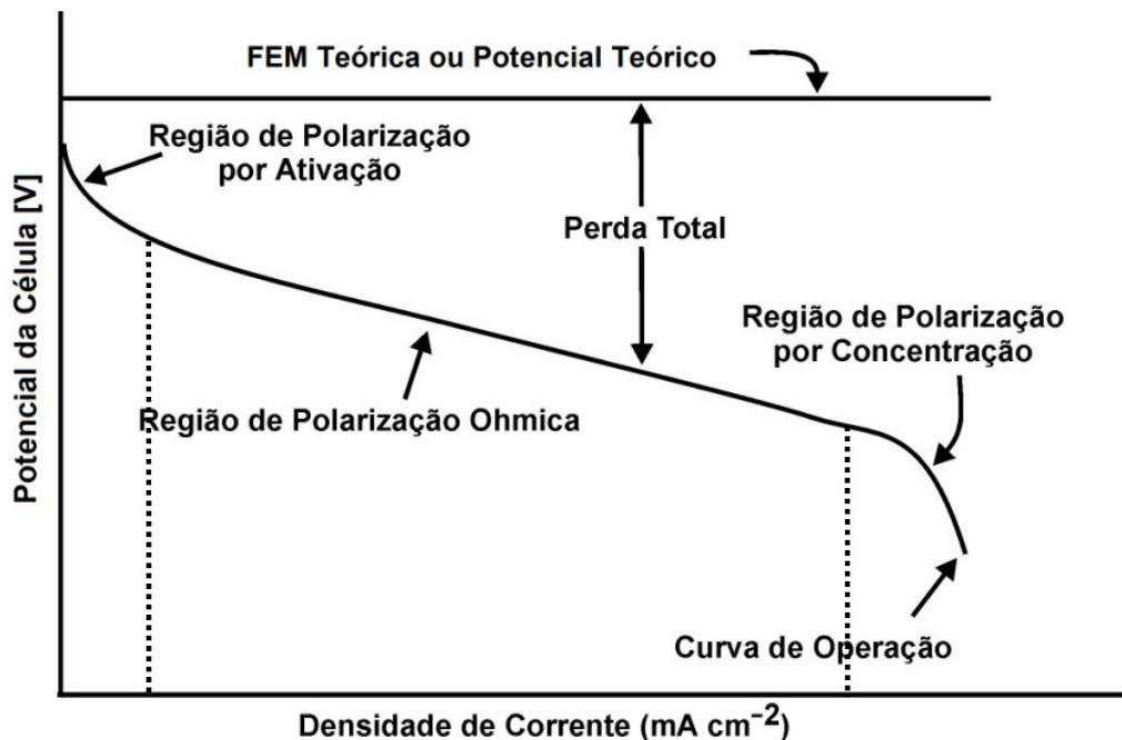


Figura 6: Curva potencial versus densidade de corrente e polarizações que ocorrem no eletrodo.

FONTE: Fuel Cell Handbook, 7<sup>th</sup> edition, p. 2-11, 2004.

A Figura 6 apresenta de modo gráfico a curva de potencial em função de uma determinada densidade de corrente e a região onde cada polarização é predominante.

#### 4.1.1. Polarização por ativação ( $\eta_A$ )

A polarização por ativação, ou polarização química representa uma barreira energética criada para a transferência de elétrons, um fenômeno que ocorre na superfície do eletrodo. Conforme as reações vão ocorrendo na interface eletrodo/eletrólito, há a formação de íons na superfície do eletrodo, e caso esses íons não sejam removidos, haverá uma queda de desempenho da célula devido essa barreira energética, dificultando a transferência de elétrons, e este é observado principalmente nos pequenos valores de corrente. É uma medida de resistência à troca de cargas na interfase eletródica. O fenômeno determinante na polarização por ativação total é a cinética de reação de redução do oxigênio (RRO), que é a de menor velocidade nas condições de operação de uma célula tipo PEM (CUNHA, 2009).

Para se reduzir o efeito da polarização por ativação, pode-se aumentar a pressão no interior da célula ou aumentar a temperatura de operação. A



tecnologia de desenvolvimento do eletrodo de difusão gasosa, que possibilitou maximizar a tripla fase reacional (gás/eletrodo/eletrólito), contribuiu também para diminuição deste tipo de polarização.

A equação geral que relaciona a densidade de corrente com a polarização por ativação (WOLYNES, 2003), chamada de equação geral da cinética de eletrodo ou equação de Butler-Volmer, é dada por:

$$i = i_0 \left[ \exp \frac{\alpha n F \eta_A}{RT} - \exp \frac{-(1-\alpha) n F \eta_A}{RT} \right], \text{ onde} \quad (22)$$

$i_0$  = Corrente de troca;

$\alpha$  = Coeficiente de transferência ou sistema;

$n$  = Número de elétrons envolvidos;

$\eta_A$  = Polarização por ativação (V);

$R$  = Constante universal dos gases ( $8,314 J(mol K)^{-1}$ ); e

$T$  = Temperatura do sistema (K);

Para sistemas afastados do equilíbrio na direção anódica, tem-se que a polarização por ativação é muito maior que zero ( $\eta_A \gg 0$ ), que no caso das células a combustível, a velocidade de oxidação do hidrogênio (ROH) é muito maior que a reação de redução do oxigênio (RRO). Portanto, a polarização no ânodo tende a zero, resultando na limitação pela reação de redução do oxigênio. Desta forma, a densidade de corrente de troca obtida pela curva de Tafel (Figura 7) está relacionada à reação de redução de oxigênio. Sendo assim, o segundo termo da Equação (22) tende a zero. Portanto tem-se:

$$i = i_0 \left[ \exp \frac{\alpha n F \eta_A}{RT} \right] \quad (23)$$

Isolando a polarização, tem-se:

$$\eta_A = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i}{i_0} \quad (24)$$

A Equação (24), conhecida por equação de Tafel, relaciona a polarização por ativação com as correntes da célula de troca, e uma forma usual de representar a Equação (25) é:

$$\eta_A = a + b \ln i \quad (25)$$

Onde  $a = (-RT/\alpha nF) \ln i_0$  e  $b = (RT/\alpha nF)$ . O termo  $b$  é chamado de inclinação de Tafel e pode ser obtido do gráfico  $\eta_A$  em função do  $\log i$ . A representação gráfica da curva de Tafel é apresentada na Figura 7.

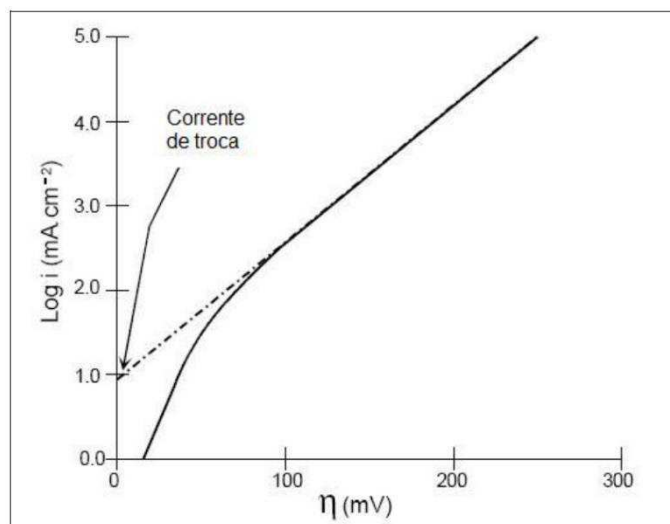


Figura 7: Representação gráfica da inclinação da equação de Tafel.

FONTE: DOE – Fuel Cell Handbook, p. 2-13, 2004.

A descrição apresentada no gráfico para polarização leva em conta a cinética do eletrodo. O efeito do coeficiente de Tafel  $b$  é a alteração na inclinação da curva, fato que pode fazer com que o sistema apresente elevada densidade de corrente  $j$ , mas o efeito eletrocatalítico total pode ser pobre em densidades de correntes operacionais. Diversos processos contribuem para a polarização por ativação como: absorção das espécies reagentes, transferência de elétrons através da dupla camada elétrica, dessorção dos produtos e natureza da superfície do eletrodo/eletrocatalisador (CUNHA, 2009 e LINARDI, 2010).

Ao se imaginar uma célula de combustível que não apresenta perdas, ou seja sobretensões, exceto para sobretensão por ativação do eletrodo. Sua tensão seria dada pela Equação (26):

$$\eta_A = E_{OCV} - A \ln\left(\frac{j}{j_0}\right) \quad (26)$$

onde  $E_{OCV}$  é o potencial de circuito aberto reversível (OCV) dado pela equação de Tafel. Ao se plotar o gráficos desta equação para valores de densidades de corrente de permuta ou troca igual a 0,01, 1,0 e 100  $\text{mAcm}^{-2}$ , utilizando um valor típico para tensão de 0,059 V, temos as curvas mostradas na Figura 8.

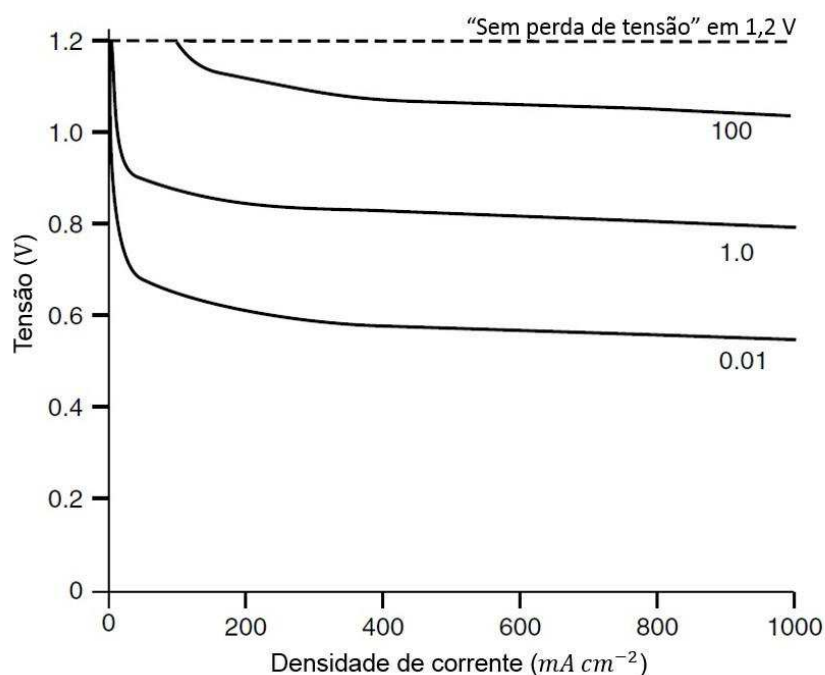


Figura 8: Gráficos de tensão da célula e densidade de corrente, as perdas assumindo são devidas apenas à sobretensão ativação a um eletrodo, para valores de densidade de corrente ( $j$ ) de 0,01, 1,0 e 100 mAcm<sup>-2</sup>.

FONTE: Adaptada de LARMINIE e ANDREW, 2003.

A importância da densidade de corrente ( $j$ ) pode ser notado claramente no gráfico apresentado na Figura 8. O efeito, para a maioria dos valores de densidade de corrente é a redução da tensão da célula por uma quantidade relativamente fixa, como se poderia prever a partir da equação de Tafel. Quanto menor for a  $j$ , maior é esta queda de tensão. (LARMINIE e ANDREW, 2003).

É possível medir essa sobretensão em cada eletrodo, utilizando eletrodos de referência dentro de uma célula a combustível de trabalho ou usando meias-células (LARMINIE e ANDREW, 2003). A Tabela 1 apresenta os valores de  $j$  para o eletrodo de hidrogênio a 25°C, para vários metais. As medições são para eletrodos com superfícies planas e lisas.

O que se é mais notável sobre esses números é a sua grande variação, indicando um forte efeito catalítico. Os valores para o eletrodo de oxigênio também variam grandemente e são, em geral inferior ao valor na ordem de cerca de 10<sup>5</sup>, ou seja, elas são muito menores (APPLEBY e FOULKES, 1993).

No entanto, o valor de  $j$  para um eletrodo de célula a combustível real é muito maior do que os valores apresentados na Tabela 1, isso se dá devido à

rugosidade do eletrodo fazendo com que a área de superfície real seja na maioria das vezes maior do que a área utilizada para os testes com superfície planas e lisas (LARMINIE e ANDREW, 2003).

Tabela 1: Densidade de corrente ( $j$ ) para o eletrodo de hidrogênio constituído por vários metais.

<b>Metal</b>	<b><math>j</math> (<math>A\ cm^{-2}</math>)</b>
<b>Pb</b>	$2,5 \times 10^{-13}$
<b>Zn</b>	$3 \times 10^{-11}$
<b>Ag</b>	$4 \times 10^{-7}$
<b>Ni</b>	$6 \times 10^{-6}$
<b>Pt</b>	$5 \times 10^{-4}$
<b>Pd</b>	$4 \times 10^{-3}$

FONTE: BLOOM e CUSTMAN, 1981.

A importância de  $j$  pode ser claramente visto. O efeito, para a maioria dos valores de densidade de corrente, é o de reduzir a tensão da célula por uma quantidade relativamente fixa, como se poderia prever a partir da equação de Tafel. Quanto menor for a  $j$ , maior é esta queda de tensão. Note-se que quando  $j$  é  $100\ mAcm^{-2}$ , não existe qualquer queda de tensão até que a densidade de corrente chega a ser maior do que  $100\ mAcm^{-2}$ .

#### 4.1.2. Polarização por queda ôhmica ( $\eta_R$ )

A polarização por queda ôhmica está associada à resistência da membrana protônica (eletrólito) ao transporte dos íons, à resistência do eletrodo e do contato elétrico na transferência de elétrons, ou seja, a polarização ôhmica ocorre principalmente devido à resistência do fluxo de íons no eletrólito. Também contribuem para o aumento da polarização ôhmica a resistência do fluxo de elétrons através do sistema eletrodo/eletrólito e a resistência de contato e dos componentes de condução elétrica, tais como as placas bipolares. Essa queda de potencial é representada pela lei de Ohm, que evidencia a linearidade entre o sobrepotencial por queda ôhmica e a corrente do sistema, então, como a resistência do fluxo de elétrons e íons obedece a Lei de Ohm, a perda por polarização ôhmica pode ser expressa por (CUNHA, 2009):

$$\eta_R = R i \quad (27)$$

Onde R é a resistividade total e i é a corrente da célula. A resistência total pode ser escrita como a soma das resistências iônica, eletrônica e de contato, como mostrada na Equação (28).

$$R = R_{iônica} + R_{eletrônica} + R_{contato} \quad (28)$$

#### 4.1.3. Polarização por concentração ( $\eta_{con}$ )

A polarização por concentração ou por transporte de massa é a medida da resistência de transporte da espécie ativa para chegar à superfície do eletrodo, ou seja, ocorre quando há a diferença de concentração da espécie ativa entre o meio e a superfície do eletrodo, principalmente a altas densidades de corrente. Neste caso, diz-se que o processo está limitado pela difusão da espécie ativa à superfície do eletrodo.

Graficamente a falta de reagente no eletrodo pode ser representada pela Figura 9.

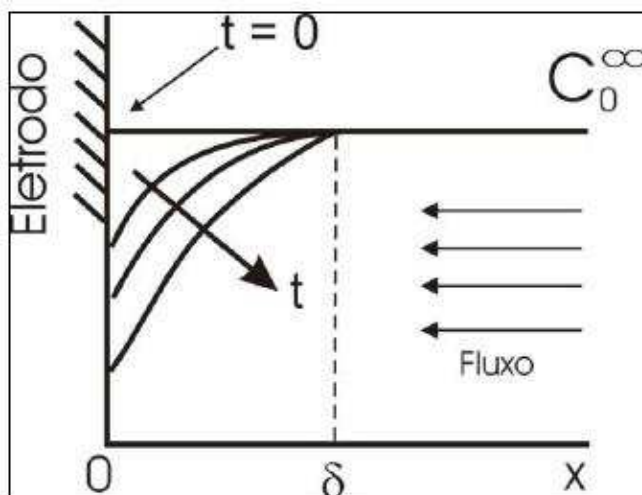


Figura 9: Representação gráfica da falta de reagente na superfície do eletrodo onde  $C_0^\infty$  é a concentração inicial do reagente inicial, e  $\delta$  espessura da camada de Nernst.

FONTES: Introdução à Tecnologia de Células a Combustível – IPEN.

Com o passar do tempo a concentração do reagente decresce devido a rapidez com que é consumido, ou seja, como ocorre a reação eletroquímica e a velocidade da reação é determinada pela chegada do reagente à superfície ativa. A baixas densidades de corrente e altas concentrações do reagente, a perda por transporte de massa não é significativa na última região da curva de polarização

(Figura 9), quando a densidade de corrente é alta, as reações eletroquímicas são rápidas fazendo com que a chegada da espécie ativa seja deficiente.

O transporte de massa pode ser pela primeira Lei de Difusão de Fick:

$$i = nFD \frac{\partial C}{\partial x}, \text{ onde} \quad (29)$$

$D$  = coeficiente de difusão da espécie reagente; e

$\frac{\partial C}{\partial x}$  = variação da concentração em função da distância.

Adotando as seguintes condições de contorno, tem-se:

1 – Para  $t = 0$ ,  $C_0(x, 0) = C_0^\infty$ , onde  $C_0$  é a concentração,  $C_0^\infty$  é a concentração inicial do gás (distante do eletrodo),

2 – Para  $t \neq 0$ ,  $x = 0 \rightarrow C_0(x, t) = C_0^{Sup}$ , onde  $C_0^{Sup}$  é a concentração do gás na superfície do eletrodo, assumindo que a velocidade de reação seja muito rápida a ponto do sistema entrar em equilíbrio logo.

$x = \delta \rightarrow C_0(x, t) = C_0^\infty$ , onde  $\delta$  é a espessura da camada de difusão de Nernst.

Pela segunda Lei de Fick ou segunda equação fundamental da cinética de difusão, tem-se:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (30)$$

Aplicando-se as equações de contorno, tem-se:

$$\frac{\partial C_0}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_0}{\partial x^2} \Big|_{x=0} = 0 \quad (31)$$

Portanto:

$$\frac{\partial^2 C_0}{\partial x^2} \Big|_{x=0} = 0$$

$$\frac{\partial C_0}{\partial x} = cte$$

$$C_0 = ax + b \quad (32)$$

Graficamente tem-se:

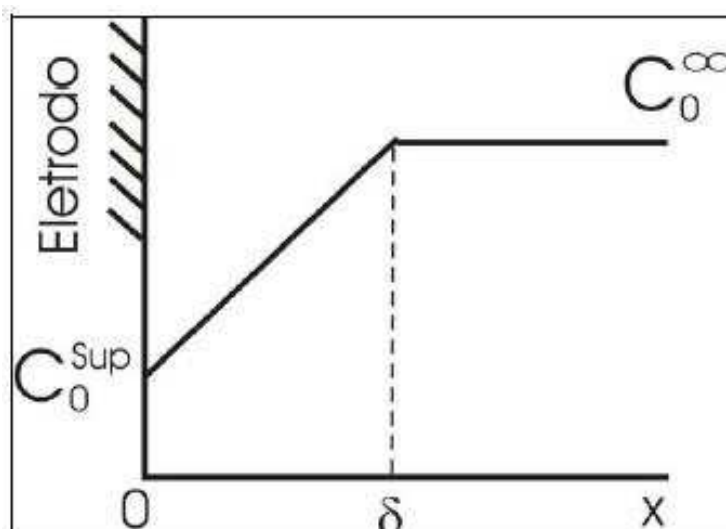


Figura 10: Representação gráfica da Equação 32, onde  $C_0^{Sup}$  é a concentração do reagente na superfície do eletrodo.

Fonte: Introdução à Tecnologia de Células a Combustível – IPEN.

Pela Figura 10, a Equação (32) resulta:

$$C_{0(x)} = \left( \frac{C_0^\infty - C_0^{Sup}}{\delta} \right) x + C_0^{Sup} \quad (33)$$

Sabendo que a equação de Nernst é dada por:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_0^{Sup} \quad (34)$$

A equação de Nernst para a espécie reagente no equilíbrio quando a corrente tende a zero, tem-se:

$$E_{i=0} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_0^\infty = E_{Eq} \quad (35)$$

Como a diferença entre os potenciais ( $\Delta E$ ) produzida pela diferença de concentração no eletrodo é denominada polarização por concentração, tem-se:

$$\eta_C = \Delta E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_0^{Sup} - E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_0^\infty$$

$$\eta_C = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_0^{Sup}}{C_0^\infty} \quad (36)$$

Para a variação da concentração em função da distância, tem-se:

$$\frac{dC}{dx} = \frac{C_0^\infty - C_0^{Sup}}{\delta} \quad (37)$$

Portanto a Equação de Fick (Equação (29)) resulta:

$$i = zFD \frac{C_0^\infty - C_0^{Sup}}{\delta} \quad (38)$$

Quando todo o reagente é consumido no eletrodo,  $C_0^{Sup}$  é igual a zero, e a corrente obtida é denominada corrente limite. Portanto,

$$i_{lim} = nFD \frac{C_0^\infty}{\delta} \quad (39)$$

Rearranjando as Equação (38) e (39), tem-se:

$$\frac{C_0^{Sup}}{C_0^\infty} = 1 - \frac{i}{i_{lim}} \quad (40)$$

Substituindo a Equação (40) na Equação (36), a polarização por concentração resulta:

$$\eta_C = \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_{lim}} \right) \quad (41)$$

Portanto, o potencial da célula pode ser escrito:

$$E_{Cel} = E^0 - \eta_A - \eta_R - \eta_C \quad (42)$$

## 5. Células a Combustível

As células a combustível são sistemas eletroquímicos que convertem a energia química de um combustível diretamente em energia elétrica e calor, possuindo, entretanto, uma alimentação contínua de um combustível, esta reação acontece por meio de duas semi-reações eletroquímica. A estrutura física básica, ou bloco de construção, de uma célula a combustível consiste de um eletrólito apropriado em contato com um ânodo e um cátodo porosos em cada lado (HANDBOOK, 2002 e LINARDI, 2010).

### 5.1. Histórico das células a combustível

No ano de 1800, os cientistas britânicos, William Nicholson e Sir Anthony Carlisle, registraram o processo inverso que ocorre na célula a combustível, eles registraram o processo denominado de eletrólise da água, onde há a decomposição da água em hidrogênio e oxigênio pela passagem da eletricidade. As primeiras tecnologias não demoraram a aparecer logo surgiram os primeiros protótipos da época que ficaram conhecidos como “baterias úmidas” (NETO, 2006; FARADAY e SCHOEBEING, 1899).

As células a combustível surgiram algum tempo depois, existe uma grande polêmica em torno de quem descobriu os princípios de funcionamento das células a combustível. Segundo o Departamento de Energia dos Estados



Unidos, em 1938, o químico alemão Christian Friedrich Schonbein conduziu a primeira pesquisa sobre este fenômeno. Em contrapartida, Kordesch e Simader (1996), afirma que a invenção da célula ocorreu há mais de 160 anos (1839) pelo pesquisador inglês Sir William Robert Grove que introduziu o conceito de célula a combustível de hidrogênio.

Grove desenvolveu a primeira célula a combustível durante uma experiência de eletrólise da água, ele percebeu que por um pequeno espaço de tempo e após o termino, ocorria a passagem espontânea de corrente entre os eletrodos, indicando uma reação no sentido contrário ao almejado. Com isso, Grove desenvolveu a primeira bateria a gás do mundo produzindo eletricidade a partir da combinação de gás hidrogênio e oxigênio, a qual ficou conhecida como célula a combustível (ANDÚJAR e SEGURA, 2009 e LINARDI, 2010).

Grove acabou por ser reconhecido como precursor da célula a combustível. No entanto o proposito inicial da pesquisa de Grove era ajudar a entender a quebra da molécula de água pela passagem da eletricidade, construindo uma cuba eletrolítica. Entretanto, ele pode notar com grande entusiasmo que o dispositivo que acabara de construir, com eletrodos de platina e em contato com ácido sulfúrico diluído, causava uma “deflexão permanente” de um galvanômetro que estava conectado com o seu dispositivo, indicando assim existir uma geração de corrente elétrica. A pilha de Grove, foi construída em 1842 e é ilustrada na Figura 11.

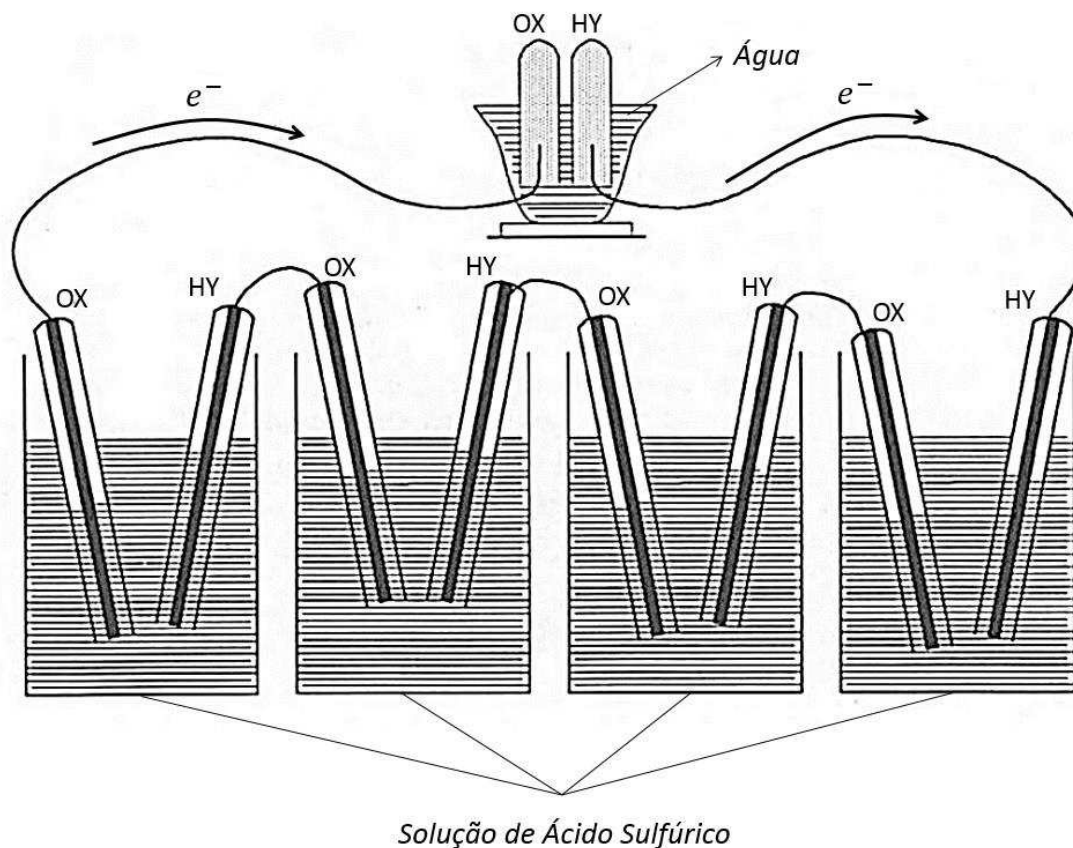


Figura 11: Ilustração da célula a combustível desenvolvida por William Grove, construída em 1842.

Fonte: Adaptada de Grove, 1842.

Logo após a construção da pilha, Grove construiu uma fonte de energia usando vinte e seis células em série e foi o primeiro a notar e explicitar as dificuldades de produzir densidade de corrente elétrica em uma célula a combustível que utilizasse gases como reagente (LINARDI, 2010).

Os principais pesquisadores do final do século XIX e no início do século XX nesse campo foram William W. Jacques e Emil Baur. Em 1895, Jacques desenvolveu a primeira célula a combustível de alta potência, com uma pilha tubular de 100 unidades, alcançando 30 kW. Já no ano de 1921, Baur construiu a primeira célula de carbonato fundido (STONE e MARRISON, 2002).

As pesquisas sobre células a combustível só começaram a ganhar êxito, maturidade e credibilidade no ano de 1937, com o trabalho desenvolvido pelo pesquisador Thomas Francis Bacon, que foi responsável pelo desenvolvimento da primeira célula com utilização prática. Os primeiros trabalhos de Bacon em Cambridge sobre uma célula a combustível alimentada em hidrogênio/oxigênio em meio KOH aquoso (temperatura de 80 a 200°C, pressão de gás de algumas

atmosferas até 40 atm, eletrodos porosos de níquel e óxido de níquel). Já no ano de 1939 ele começou a investigar células alcalinas, com isso construiu uma célula de eletrodos de níquel que trabalhavam em altas pressões (200 atm) para evitar que o eletrólito entrasse nos poros do eletrodo. Apenas no ano de 1953, foi construído o primeiro protótipo industrial de potência considerável (alguns kW para densidades de corrente de 13 A/cm<sup>2</sup> a 0.89 V) (BEHLING, 2013; ANDÚJAR e SEGURA, 2009).

Após o desenvolvimento de Bacon se despertou o interesse nestas fontes de energia para a produção de eletricidade, com operação em atmosfera confinada. Um dos primeiros interessados, em particular, foi o programa espacial americano, NASA (National Aeronautics and Space Administration), que deu o início, no fim dos anos 50, realizando uma série de desenvolvimento na célula PEM da General Electric, para suprir energia em aeronaves usadas na missão espacial GEMINI, e, a partir de 1961, a empresa Energy Conversion, que tinha Bacon como consultor, se uniu com a empresa Pratt e Whitney (que se tornou a empresa United Technologies Corporation), com intuito de desenvolver um sistema de geração de energia para as missões lunares APOLLO, e agora para as naves espaciais. Estes sistemas eram construídos por três unidades de pilhas alcalinas e operavam com pressões de 3,5 atm, com temperaturas de 200°C e produzindo uma potência de 1,4 kW cada, o potencial de desenvolvimento era variável entre 27 e 31 V, com uma vida útil de 400 horas de operação, devido principalmente à corrosão do cátodo. (LABORDE *et al.*, 1995 e LINARDI, 2010), representação das operações Apollo e Gemini são demonstrados na Figura 12.

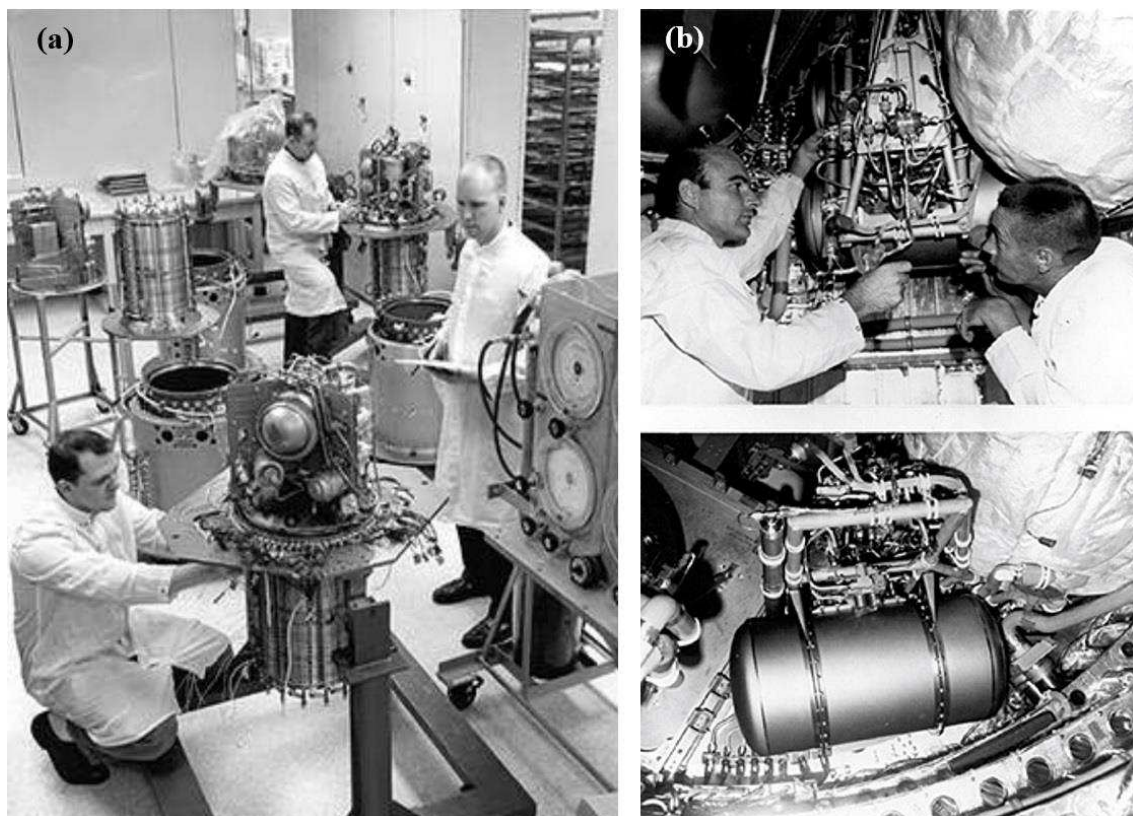


Figura 12: a) AFC sendo montada por Pratt & Whitney para Apollo (b) Técnicos inspecionando e detalhes da PEM no Gemini 7.

FONTE: SMITHSONIAN'S, 2011.

Nos programas espaciais americanos, a escolha das PEM foi devido a sua simplicidade de construção, pois tudo nela era sólido, e a confiabilidade. Contudo, as primeiras membranas disponíveis nessa época (poliestireno-divinilbenzeno inserido em uma matriz de fluorocarboneto inerte) não tinham as qualidades desejadas como estabilidade e condutividade protônica suficiente. Por estas razões, os trabalhos desenvolvidos sobre as PEM forma abandonados, concentrando-se os esforços no desenvolvimento das células combustível alcalinas (AFC) (EISENBERG e YEAGER, 1982).

Até o ano de 1967, os eletrodos utilizados eram de placas metálicas porosas. Nos anos de 1970, com a invenção do politetrafluoretileno, Teflon® (ou PTFE), foi introduzido a utilização de suporte para metais nobres com esse material polimérico hidrofóbico que resiste a temperaturas de 200°C, criando os chamados eletrodos de difusão gasosa (EDG's), com isso reduziu-se drasticamente a quantidade de platina por área para uma mesma potência, aumentando a área superficial dos eletrodos. Também nesta mesma década surgiu a membrana Nafion® (desenvolvida pela DuPont de Nemours,

desenvolvida para a indústria de cloro/ solda), que foi utilizada, pela primeira vez, em células a combustível, em submarinos (Siemens), foi onde as células a combustível do tipo PEM conheceram um desenvolvimento espetacular (PRATER, 1990).

Na atualidade existem vários tipos de células a combustível, de naturezas e aplicações diferentes. Por exemplo, existem várias aplicações diretas em aviões, trens, navios, carros, motos caminhões e empilhadeiras. Também existe um grande crescimento para o mercado em telefones celulares, notebooks e aparelhos elétricos portáteis. E em maiores escalas como são os casos dos hospitais e bancos que possuem sistema de células a combustível para geração de energia elétrica.

## 5.2. Princípio de Funcionamento das Células a Combustível

Na Figura 13, é apresentado o esquema básico do sistema de funcionamento de uma célula a combustível com os sentidos de fluxo dos gases reagente e produto (combustível e oxidante) e dos íons de condução.

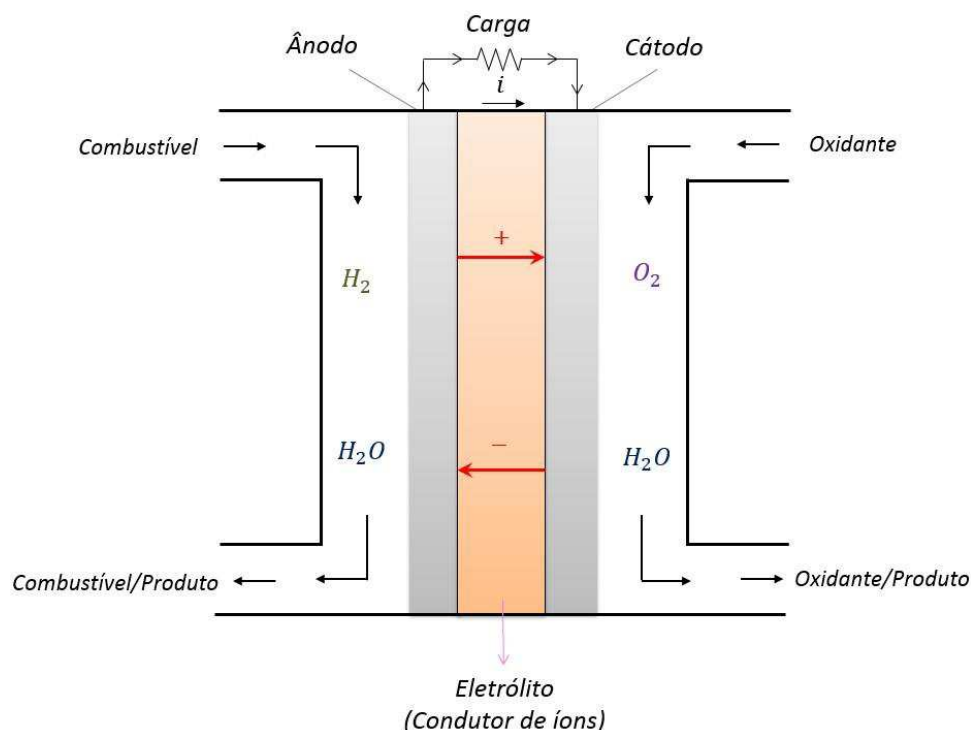
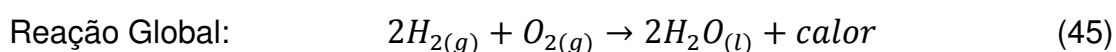
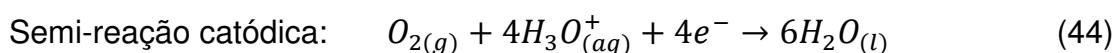
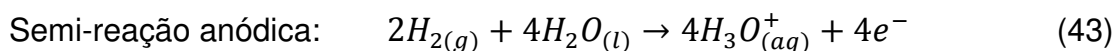


Figura 13: Esquema de funcionamento de uma célula a combustível.

Fonte: Adaptada de KIRUBAKARAN *et al.*, 2009.

As células a combustível típicas, são alimentadas continuamente, por combustíveis gasosos para o ânodo (eletrodo negativo) e o oxidante para o cátodo (eletrodo positivo), onde o hidrogênio é utilizado como combustível e o oxigênio como oxidante, as reações eletroquímicas ocorrem nos eletrodos para produzir uma corrente elétrica em função dos elétrons liberado nas semi-reações (43 e 44) podendo assim gerar trabalho elétrico, e como produto há basicamente a formação de água e liberação de calor como mostrado na reação global (45).



Apesar das células a combustível e as baterias terem muitas características e componentes semelhantes as mesmas diferem em vários aspectos. As baterias são dispositivos de armazenamento de energia, onde a energia máxima disponível é determinada pela quantidade de reagentes químicos confinados dentro da própria bateria, quando esses reagentes são consumidos totalmente a bateria por sua vez, deixa de produzir energia elétrica. Por outro lado, as células a combustível são dispositivos de conversão de energia, enquanto o combustível e o oxidante forem fornecidos aos eletrodos célula a combustível terá a capacidade de produzir energia elétrica (HANDBOOK, 2002).

Embora seja desejável o uso direto de combustíveis convencionais em células a combustível, o emprego atual se concentra em hidrogênio gasoso ou um gás sintético rico em hidrogênio como combustível apresentando uma alta reatividade para reações no ânodo, e podem ser produzidos quimicamente a partir de uma ampla variedade de combustíveis fósseis e renováveis, bem como através da eletrólise da água. Já o oxidante mais utilizado para promover as reações é o oxigênio gasoso proveniente do ar (KIRUBAKARAN *et al.*, 2009).

O potencial padrão teórico de uma célula a combustível de  $H_2/O_2$  é de 1,23 V, com produção de água líquida e de 1,18 V com produção de vapor de água (HANDBOOK, 2000).

Segundo LINARDI, 2010, as células a combustível unitárias apresentam os seguintes componentes e funções:

- a) **Ânodo:** é o eletrodo onde ocorre a oxidação do combustível, é responsável por fornecer a interfase entre o combustível e o eletrólito, catalisando a reação de oxidação e conduzindo os elétrons até o circuito externo;
- b) **Cátodo:** é o eletrodo onde ocorre a redução do oxidante, fornece a interfase entre o oxigênio e o eletrólito, catalisando a reação de redução e conduzindo os elétrons do circuito externo até o sítio reativo;
- c) **Eletrólito:** tem como função transportar a espécie iônica envolvidas nas reações eletroquímicas entre os eletrodos, responsável pela prevenção da condução eletrônica (curto-circuito) e pela separação dos gases mesmo em pressões elevadas. Geralmente, a célula a combustível recebe o nome de acordo com o tipo de eletrólito utilizado.
- d) **Camada Difusora:** sem catalisador. Esta camada está sempre associada aos eletrodos, tanto no ânodo como no cátodo, esta camada tem como função a distribuição dos reagentes na camada catalítica e o contato elétrico entre o eletrodo e a placa bipolar. A camada difusora de gás também é conhecida como GDL (gas diffusion layer).

Já no caso de módulos incluem-se ainda as placas bipolares ou interconectores que são responsáveis por ligarem, em série, o ânodo de uma célula com o cátodo de outra, essas placas devem apresentar algumas características como: serem fabricadas com materiais densos e resistente às duas atmosferas oxidante e redutora, além de ser um bom condutor eletrônico e; ainda, são envolvidos outros componentes como: sistema operacional (no caso de módulos); sistema de processamento de combustível (no caso de reforma); vedações; trocadores de calor; inversor, entre outros (LINARDI, 2010).

### **5.3. Eletrodo de Difusão Gasosa (EDG)**

As EDG's são camadas de alta porosidade, cuja espessura depende do tipo de célula e pode variar de 20  $\mu\text{m}$  até alguns centésimos de milímetros (VIELSTICH et al., 2003). Essas camadas são responsáveis por promover o

transporte difuso dos reagentes gasosos até a camada catalítica (CL), de modo a evitar uma possível ruptura da membrana (SANTOS, 2011).

Esses eletrodos de difusão gasosa de células a combustível que operam a baixas temperaturas de operação confeccionados com partículas de carvão ativo ancoradas com platina. Já para construção para células que operam a altas temperaturas são bastante distintas. Geralmente utiliza-se no ânodo destes tipos de células um material composto por cerâmica/metal, que se atribui o codinome cermet, normalmente compostos por partículas de níquel e zircônia na ordem de micrometros, já o cátodo se compõe de uma camada, significativamente, mais espessa de manganito de lantânio dopado com estrôncio. Na Figura 14, pode-se analisar o esquema simplificado de um eletrodo de difusão de gasosa.

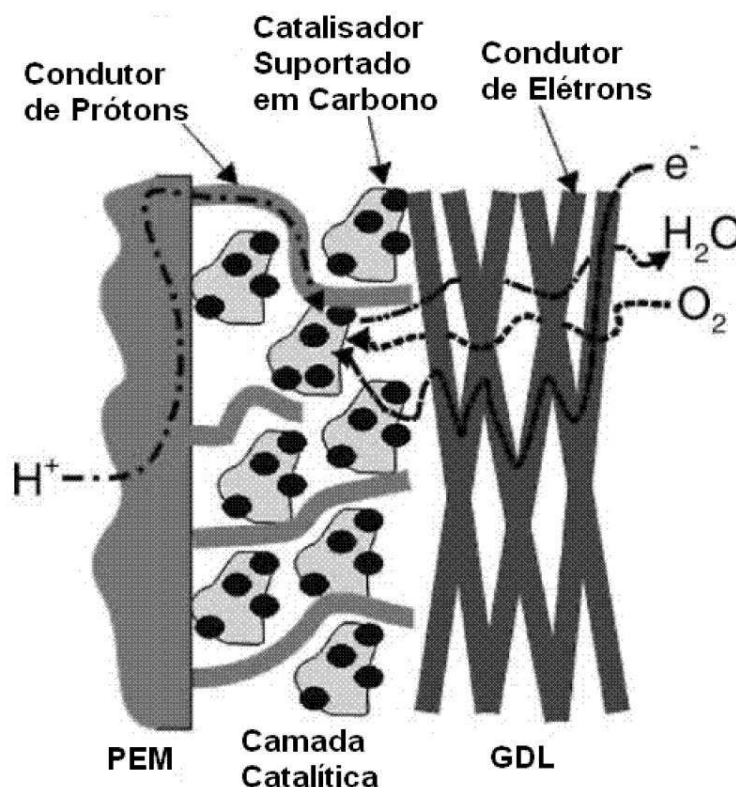


Figura 14: Esquema simplificado de um eletrodo de difusão gasosa, transporte de gases, prótons e elétrons em uma célula a combustível do tipo PEM.

Fonte: Adaptada de CINDRELLA, et al, 2009.

Os eletrodos de difusão gasosa (EDG's) geralmente se dividem em duas camadas porosas (HANDBOOK, 2003):

1. Camada difusora de gás (GDL – gas diffusion layer), se caracteriza por ser a parte hidrofóbica do EDG, se situando do lado gás e sendo responsável pela distribuição do gás reagente, e também é



responsável pela remoção dos produtos conectando eletricamente a camada catalítica ao circuito externo e;

2. Camada catalítica (CL – catalyst layer), que por sua vez é a parte hidrofílica, e quando entra em contato com o eletrólito promove, eficientemente as reações eletrolíticas. No caso das células de baixa de temperatura de operação, nesta camada é utilizado um substrato no qual se é depositado o eletrocatalisador à base de platina. A maior quantidade de eletrocatalisador se é depositado sobre o cátodo, já que, o limitante da célula é a cinética de reação de redução do oxigênio.

Os eletrodos de difusão gasosa quando associadas à camada ou membrana catalítica recebem o nome de MEA (membrane electrode assembly) ou ainda, conjunto eletrodo/membrana.

Na Figura 15, são apresentadas todas as partes do MEA, no caso para as células a combustível do tipo PEM, o eletrólito (em azul) na Figura 15a é uma membrana sólida que deve ser mantida devidamente hidratada para que ocorra o transporte dos prótons ( $H^+$ ) do ânodo para o cátodo. Este transporte não acontece de maneira isolada na membrana polimérica, outros fenômenos estão acontecendo simultaneamente para que essa espécie carregada positivamente chegue até o cátodo. Para a construção de células a combustível com potências mais altas para aplicações práticas é necessário o empilhamento de vários MEA's, ligados em série pelas placas bipolares, como apresentado na Figura 15b, no caso esse empilhamento de módulos é denominado de célula a combustível, stack, ou até mesmo historicamente de pilhas (ANDREADE, 2008) e (LINARDI, 2010).

Fonte: Adaptada de ANDRADE, 2008.

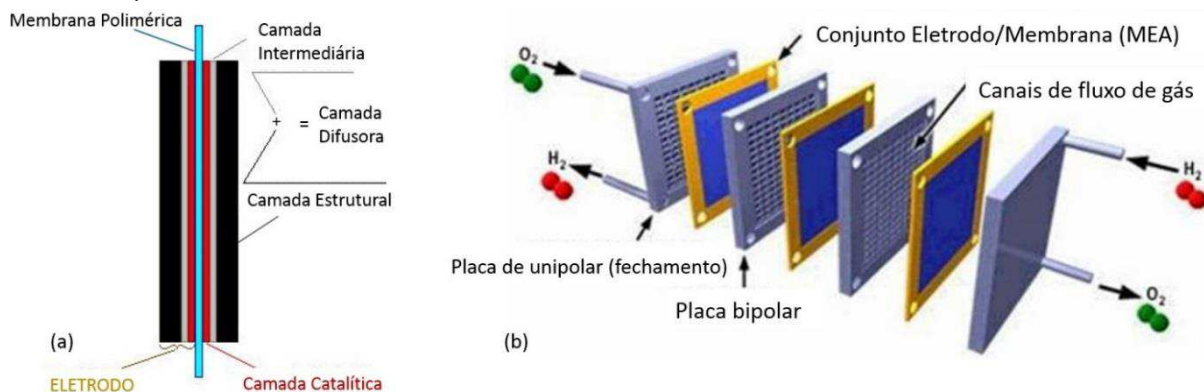


Figura 15: (a) Esquema de MEA para células a combustível do tipo PEM. (b) Esquema de montagem de vários MEA's, ligados em série, formando módulos de células a combustível ou pilhas, com placas unipolares (fechamento); vedações; placas bipolares e os MEA's.

#### 5.4. Tipos de Células a Combustível

Os diferentes tipos de células a combustível são classificados segundo o tipo de eletrólito (membrana) que utilizam e, conseqüentemente, a sua temperatura de operação e ainda de acordo com o tipo de combustível utilizado que leva à reação eletroquímica. Cada componente da célula a combustível apresenta diferentes aplicações, a seleção da mesma dependerá do fim a que se destina.

As células a combustível podem ser destacadas em dois principais grupos: as de baixa temperatura de operação – AFC (*alkaline fuel cell*); PEM (*proton exchange membrane fuel cell*) e PAFC (*phosphoric acid fuel cell*) e as de alta temperatura de operação – MCFC (*molten carbonate fuel cell*) e SOFC (*solid oxide fuel cell*). A Tabela 2 apresenta a classificação das células a combustível em função do eletrólito, temperatura de operação, íon condutor, principais vantagens e desvantagens e as aplicações das células a combustível.

Tabela 2: Tipos principais de células a combustível.

Tipo	Eletrólito Espécie transformada e espessura	Faixa de temperatura (°C)	Principais vantagens	Principais desvantagens	Aplicações
Alcalina AFC	$KOH$ $(OH^-)$ ; 2mm	60 – 90	Alta eficiência	Sensível a $CO_2$ Renovação de água Gases ultrapuros	Espaçonaves Aplicações espaciais
Membrana PEM	Polímero: Nafion $(H_3O^+)$ $\cong 0,1mm$	80 – 90	Altas dificuldades de potência e eficiência Operação flexível Robustas	Custo da membrana e catalisador Contaminação da $Pt$ por $CO$ (tolerância máxima até 100ppm)	Veículos Espaçonaves Unidades estacionárias
Ácido Fosfórico PAFC	$H_3PO_4$ $(H_3O^+)$ Matriz $SiC$ ; 0,1mm	160 – 200	Maior desenvolvimento tecnológico	Controle da porosidade do eletrodo Ainda sensibilidade a $CO$ (tolerância máxima até 1 %) Eficiência limitada pela corrosão	Unidades estacionárias Cogeração eletricidade/calor
Carbonatos fundidos MCFC	Carbonatos fundidos $(CO_3^{2-})$ Matriz $LiAlO_2$ 0,5 – 1,0mm	650 – 700	Tolerância a $CO/CO_2$ Eletrodos à base de $Ni$ Reforma interna na célula	Problemas de materiais Necessidade da reciclagem do $CO_2$ Interfase trifásica de difícil controle Corrosão	Unidades estacionárias Cogeração eletricidade/calor
Óxidos Sólidos SOFC	$ZrO_2$ $(O^{2-})$ 50 – 100 $\mu m$	800 – 1000	Alta eficiência Cinética favorável Reforma interna	Problemas de materiais Problemas de expansão térmica Necessidade de pré-reforma.	Unidades estacionárias Cogeração

FONTE: HANDBOOK, 2003.

Na Figura 16 são mostrados os íons transportados por cada tipo de célula, segundo seu eletrólito específico, cujos valores de resistência específicas características são apresentadas na Tabela 3.

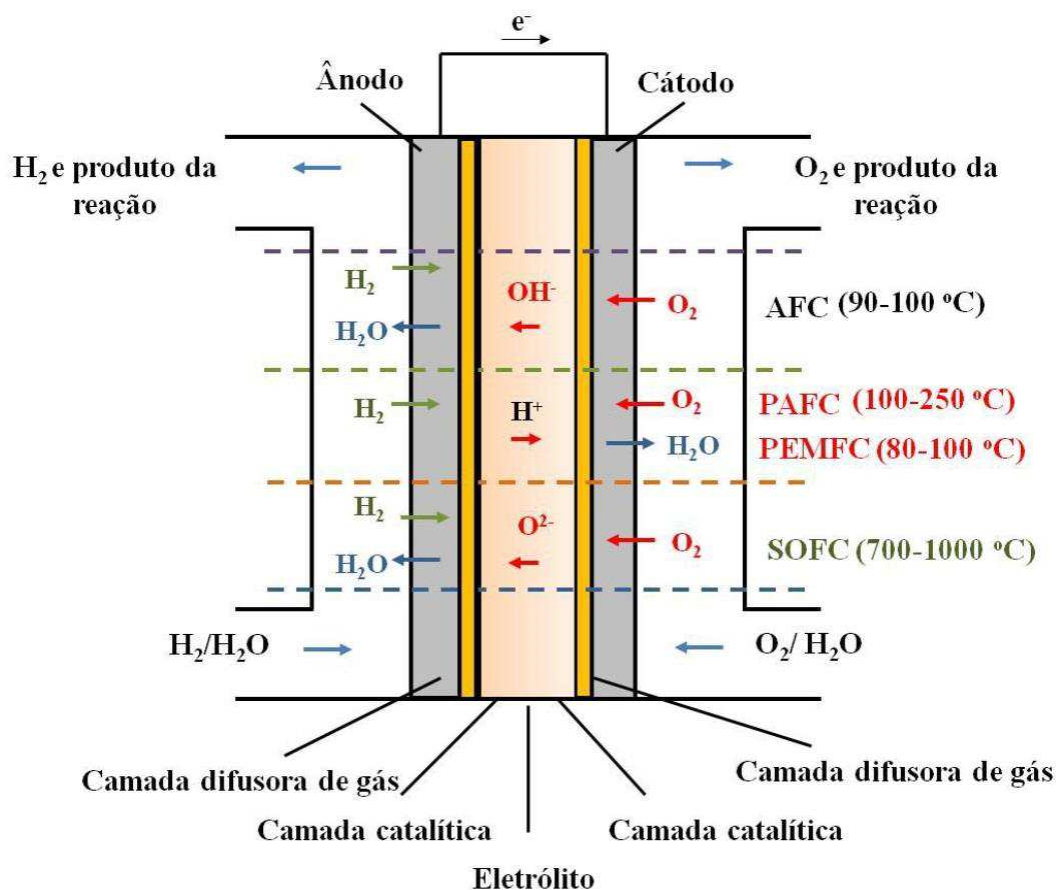


Figura 16: Esquema dos íons trocados nos eletrólitos dos tipos principais de células a combustível. AFC, célula a combustível alcalina; PEM, célula a combustível de membrana polimérica trocadora de prótons; PAFC, célula a combustível de ácido fosfórico; MDFC, célula a combustível de carbonatos fundidos; SOFC, célula a combustível de óxido sólido.

FONTE: Adaptada BARBIR, 2005.

Tabela 3: Resistências específicas características dos eletrólitos dos principais tipos de células a combustível.

Tipo de Célula	Resistência específica do eletrólito ( $\Omega \text{ cm}^{-2}$ )
PAFC	0,7~0,8
PEM	1/3 da PAFC
SOFC	0,5
MCFC	1,8~2,0

FONTE: LINARDI, 2010.

Com exceção da célula de metanol (DMFC), as células a combustível usam hidrogênio como combustível. Geralmente, não se utiliza hidrogênio puro, mais sim uma mistura gasosa que contém além de  $H_2$ , vapor d'água,  $CO_2$  e  $CO$ . Este gás é chamado de gás de reforma (síntese) e provém da transformação catalítica heterogênea de um combustível primário, que pode ser hidrocarboneto,

álcool, entre outros. Assim, as células a combustível podem ser ainda classificadas como diretas e indiretas. As células diretas são capazes de usar o combustível suprido diariamente, ou seja, sem reforma externa. As células indiretas exigem que o combustível seja convertido de sua forma original em um processo de reforma. Para as células a combustível de baixa temperatura, o processo de reforma é, necessariamente, externo à célula. As células a combustível de alta temperatura podem usar por produto o calor gerado para reformar os combustíveis diretamente dentro da célula. As eficiências atingíveis são mais baixas para sistemas indiretos porque energia é exigida para o processo de reforma (LINARDI,2010).

Os principais tipos de células a combustível são:

1. **Células a combustível de membrana polimérica trocadora de prótons – PEMFC** (*proton exchange membrane fuel cell*), é baseada no uso da membrana Nafion, ou outra membrana semelhante, condutora de prótons quando úmida, como eletrólito (BARBIR, 2005), a PEM tem uma capacidade de produzir uma maior quantidade de densidade de corrente quando comparadas com as demais, sendo mais compactas, leves e transportáveis. São células que operam em temperaturas mais baixas permitindo arranques rápidos até os desempenhos máximos. As características apresentadas fazem desta célula de combustível a melhor candidata à indústria automóvel. Uma das suas limitações prende-se com a incapacidade da sua utilização na cogeração de calor devido à baixa temperatura de operação. A contaminação do catalisador da membrana por monóxido de carbono é mais uma desvantagem, quando o hidrogênio é produzido por reformação liberando alguma quantidade de monóxido de carbono (MENCH, 2008) (SANTIS, 2006).

2. **Células a combustível de metanol direto – DMFC** (*direct methanol fuel cell*), possui mesma construção de uma PEM, apesar de ser uma tecnologia mais recente, mas o combustível utilizado é o metanol que sofre oxidação anódica direta. Apresentam pouca densidade de corrente e eficiência mais baixa que as PEM, possuindo o mesmo componente de uma PEM, mas

o combustível que alimenta a reação eletroquímica é o metanol que pode ser alimentado na forma líquida ou vaporizado, diluído em  $H_2O$  e  $N_2$ . O metanol é facilmente transportável no estado líquido em condições normais de temperatura e pressão, CNTP. Na DMFC ocorre a chamada adsorção dissociativa do metanol, que é a adsorção do metanol na superfície do eletrocatalisador, seguida de sucessivas deidrogenações do metanol, com formação de hidrogênio e monóxido de carbono, adsorvidos na superfície do eletrocatalisador ( $H_{ads}$  e  $CO_{ads}$ ). Também pertencem à classe de células de baixa temperatura de operação, entre 60 e 90°C. uma vantagem das células a álcool direto é a possibilidade de utilização de um combustível na forma líquida, facilitando o seu gerenciamento no sistema. Entretanto, o metanol como combustível apresenta muitas desvantagens, além do envenenamento do eletrocatalisador por  $CO$ , com sua toxicidade. Outra desvantagem importante vem do fato de que mais de 90 % do metanol é obtido hoje de fontes fósseis, portanto, não renováveis, entre outras (LINARDI, 2010) (MENCH, 2008) (SANTIS, 2006).

**3. Células a combustível de ácido fosfórico – PAFC** (*phosphoric acid fuel cell*), operam a um regime de temperatura superior às mencionadas anteriormente. A sua utilização passa pela cogeração, ciclo combinado de potência e calor. É baseada no uso de ácido fosfórico como eletrólito. Apresenta boa resistência do eletrólito à presença de dióxido de carbono ( $CO_2$ ), ao contrário de outro tipo de células que facilmente ficam inoperacionais quando expostas, além de que a estabilidade relativa do ácido fosfórico é alta se comparada com a de ácidos comuns e, conseqüentemente, a PAFC é capaz de operar em temperaturas elevadas, em torno de 200°C. Além disso, o uso de ácido concentrado minimiza a pressão de do vapor de água, ajudando no controle de gerenciamento de água na célula. A célula de ácido fosfórico pode ser usada em conjunção com uma variedade de combustíveis derivado de hidrocarbonetos leves e

mais limpos tais como gás natural, nafta ou metanol com o processo de reforma apropriado. As desvantagens são a baixa densidade de corrente, porque as células são de grande dimensão, limitando a sua utilidade e mobilidade (MENCH, 2008), (SANTIS, 2006) e (VIELTICH et al., 2003).

4. **Células a combustível de carbonatos fundidos – MCFC** (*moltem carbonate fuel cell*) se caracterizam-se pela utilização de eletrólito formados de uma mistura, ou uma solução, de carbonatos fundidos de metais alcalinos em uma matriz suporte de aluminato de Lítio ( $LiAlO_2$ ), onde os íons transportados são  $CO_3^{2-}$ , este tipo de células pertence à classe de células a combustível de alta temperatura de operação, pois funciona a, aproximadamente, 600°C. Por este motivo, é própria para aplicações estacionárias de geração de energia elétrica e calor (cogeração). A MCFC apresenta vantagens por trabalhar a altas temperaturas: tolerância a monóxido de carbono, possibilidade de utilizar eletrodos de níquel em substituição ao catalisador de platina (redução de custos). A eficiência da MCFC é aproximadamente de 50 %, e com cogeração chega a 60 – 65 %, ideal para médias e grandes potências. Algumas desvantagens como corrosão do cátodo pelo eletrólito e instabilidade mecânica em função das altas temperaturas reduzindo a vida útil da célula. (BOOTH, 1993) (VIELTICH et al., 2003) e (WOLK, 1999).

5. **Células a combustível de óxidos sólidos – SOFC** (*solid oxide fuel cell*) foram células desenvolvidas pela empresa Siemens e possuem particularidades de apresentarem somente componente sólidos. As células SOFC fazem uso de uma propriedade importante da zircônia estabilizada com ítrio (YSZ – *ytria stabilized zirconia*), onde a zircônia é o óxido de zircônio e ítria é óxido de ítrio. A YSZ com, aproximadamente 8 % em mol de ítria, que estabiliza a fase cúbica da zircônia, passar a ser condutora de íons oxigênio ( $O^{2-}$ ), a partir de 800°C. As SOFC pertencem, então, à classe de células a combustível de alta temperatura de operação, entre 800°C e 1000°C, portanto, estas

células podem operar com qualquer tipo de combustível primário devido à sua alta temperatura de operação. Há uma forte tendência de desenvolvimento de novo tipo destas células denominado de ITSOFC (intermediate temperature SOFC), que deve operar na faixa de 650°C a 700°C, evitando-se assim, os inerentes problemas tecnológicos associados a materiais que trabalham a elevadas temperaturas (LINARDI, 2010).

## 6. Hidrogênio

O hidrogênio é o elemento em maior abundância na crosta terrestre, representando 75 % da massa de nosso planeta, além disso ele é de extrema importância para as mais variadas atividades industriais e ciclos naturais. É um dos constituintes do Sol e também, juntamente com o oxigênio compõe a molécula essencial para a vida no planeta Terra, a água (H<sub>2</sub>O).

O hidrogênio foi originalmente descoberto como um gás explosivo pelo químico Theophrastus Bombastus von Hohenheim, que até então não o considerava como um elemento químico. Mas, em 1766, o químico Henry Cavendish o identificou como tal, sendo denominado de “ar inflamável”. A nomenclatura do elemento como “*hidrogênio*”, ficou por parte de Antoine Lavoisier em 1783, que também foi responsável pela descoberta da presença do elemento na água.

O gás hidrogênio (H<sub>2</sub>) não está presente na natureza em quantidades significativas sendo, portanto; Um vetor energético, ou seja, um armazenador de energia. Para sua utilização, energética ou não, deve ser extraído de uma fonte primária que o contenha.

A Tabela 4 apresenta as características químicas do gás hidrogênio.

Tabela 4: Características químicas do gás hidrogênio.

Características do H <sub>2</sub>	
Inodoro	SIM
Incolor	SIM
Insípido	SIM
Tóxico	NÃO
Menor peso atômico	1,008 <i>unidade de massa</i>



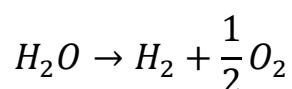
Densidade específica	0,0834kg/m <sup>3</sup> (0°C e 1,013bar)	
Volume específico	20°C, 1atm	11,9m <sup>3</sup> /kg
	-253°C, 1atm	0,014m <sup>3</sup> /kg
Ponto de ebulição	-252,882°C (20,268K)	
Ponto de fusão	-259,125°C (14,025K)	

## 6.1 Produção de Hidrogênio

Como o combustível utilizado nas células a combustível é o gás hidrogênio, este assume um papel fundamental no desenrolar do estudo das células. Para tornar o hidrogênio no combustível do futuro é necessário reduzir os custos de produção, desenvolver sistemas de transporte seguros, e efetuar o armazenamento e abastecimento minimizando gastos energéticos (MARTINS, et al, 2009).

A produção de hidrogênio se concentra em duas principais vias: a eletrólise e a reformação.

A eletrólise já é um processo bem estabelecido comercialmente há mais de 100 anos (WENDT, et al, 2000). É o processo eletroquímico que ocorre entre dois eletrodos, o ânodo e o cátodo, constituídos por um aço inoxidável. Os eletrodos são imersos em água, onde pela alimentação de uma corrente contínua há a formação de hidrogênio no cátodo, eletrodo negativo, e oxigênio no ânodo, eletrodo positivo. A reação segue o seguinte balanço eletroquímico:



Para realização do processo de eletrólise é necessário a utilização de água com um alto grau de pureza e a utilização de energia elétrica para realizar a quebra das ligações químicas entre os átomos de hidrogênio e oxigênio. Este processo apresenta uma taxa de conversão na ordem de 65 a 75 %. A alta quantidade de energia aplicada ao processo apresenta custos relativamente elevados, mas se a energia elétrica utilizada no processo for proveniente de uma fonte limpa, ou seja, as fontes de energias renováveis (ex. eólicas, hídricas, fotovoltaica e biomassa) o custo de obtenção de eletricidade poderá ser a médio longo prazo mais baixa e sustentável. Desta forma, a natureza fornece uma fonte de energia inesgotável (NUNES, 2010).

O processo de reformação apresenta o hidrogênio produzido na forma mais concentrado, apresentando uma eficiência energética de 85 %. A eficiência energética de produção é cerca de 90 % no caso dos processos térmicos e por isso o hidrogênio produzido por esta via apresenta um custo muito inferior à produção de hidrogênio por eletrólise. A reformação poderá ser um processo vantajoso para ser utilizada num veículo movido por uma célula a combustível, pela utilização de um combustível líquido (mais compacto) que vai produzindo o hidrogênio que é fornecido à célula a combustível (NETO, 2006).

## 6.2 Armazenamento de Hidrogênio e Postos de Hidrogênio

O armazenamento de hidrogênio é um dos principais fatores para a utilização de células a combustível. Os reservatórios de gás hidrogênio são essenciais para a mobilidade de carros, para utilização em equipamentos portáteis, como para produção em grande escala de energia através de células a combustível. Este armazenamento é realizado principalmente através de processos físicos, seja por compressão ou por liquefação ou por processos químicos em hidretos metálicos.

O hidrogênio comprimido é o processo de armazenamento mais utilizado pelas indústrias do ramo. Comprimir o gás requer uma grande quantidade de energia que dependem dos estágios termodinâmicos de resfriamento e compressão utilizados. A energia utilizada no processo é de aproximadamente 154 MJ por kg de  $H_2$ , já que para se alcançar o poder calorífico de combustão do hidrogênio é necessário uma quantidade de energia em torno de 143 MJ.kg<sup>-1</sup>. As pressões médias utilizadas no processo de compressão do gás hidrogênio é por volta de 170 bars, podendo-se atingir valores de compressões até de 710 bar, o que representa muito menos volume e permite uma melhor mobilidade. Apesar do processo de compressão ser a técnica mais utilizada e avançada tecnologicamente pelas indústrias do ramo, o avanço no processo de abastecimento de tanques de alta compressão é bastante lento (DUBNO, 2006; MARTINS *et al.*, 2009; NETO, 2006).

Para o processo de liquefação é necessário a utilização de ciclos de resfriamento nos estágios de compressão/expansão do gás hidrogênio. O resfriamento hidrogênio até o estado líquido se dá a uma temperatura de 20,34

K, sendo assim, para que se possa armazenar o hidrogênio sob a forma líquida trabalha-se temperaturas criogênicas, onde denomina-se o processo criogênico, esse processo é basicamente o método de armazenar hidrogênio concentrado na forma líquida. Existe uma vasta experiência acumulada no que se refere ao uso e manuseio do hidrogênio líquido, porém para resfriar o hidrogênio à temperatura de liquefação é gasta uma grande quantidade energética contida no hidrogênio, em torno de 40 % da energia contida no combustível. Este tipo de armazenamento é particularmente interessante para o transporte de hidrogênio a grandes distâncias e é atualmente utilizado na maioria dos voos espaciais, porém esse tipo de armazenamento exige uma grande introdução energética no processo, e para o mesmo deve ser utilizados reservatórios com uma tecnologia de isolamento térmico evoluído. (NUNES, 2010).

Os hidretos tanto podem ser metálicos quanto químicos. Os hidretos metálicos são certos metais ou ligas metálicas compostas por matrizes esponjosas que tem a capacidade de absorver hidrogênio a temperatura e pressões moderadas criando hidretos – um hidreto é um composto que contém hidrogênio e um ou mais outros elementos. Na adsorção, o hidrogênio é dissociado em átomos e esses átomos são incorporados na estrutura do sólido metálico. Neste processo de armazenamento o sistema de controle da temperatura permite que o reservatório seja resfriado quando o hidrogênio é armazenado e aquecê-lo quando o hidrogênio é liberado. Estes reservatórios são considerados muito seguros, pois, em caso de perfuração acidental, a perda de pressão no interior resulta na diminuição da temperatura, o que faz com que o vazamento do hidrogênio pare. É possível encontrar vários tipos de hidretos metálicos no mercado, eles são uma boa solução para o armazenamento de hidrogênio quando o fator peso não é relevante para a montagem da planta de funcionamento.

Na Figura 17 é possível observar as várias vias para obtenção de hidrogênio, o ciclo se fecha visto que o processo para a obtenção do hidrogênio se inicia com a separação da molécula de água e finaliza com obtenção da água e do trabalho gerado (NUNES, 2010).

Os grandes desafios do armazenamento de hidrogênio são em relação:

- **Peso e Volume:** o peso e o volume para os sistemas de armazenamento de hidrogênio são muito altos gerando assim grandes problemas para as aplicações práticas;
- **Eficiência:** Ainda se faz necessário uma grande quantidade da energia do combustível para colocar o hidrogênio em qualquer sistema de armazenamento;
- **Durabilidade:** o tempo de vida-útil dos sistemas de armazenamento são relativamente pequenos e inadequados para as aplicações práticas;
- **Tempo para abastecimento:** atualmente são longos;
- **Custo:** os custos dos sistemas de armazenamento de hidrogênio são elevados e especialmente se comparado com o custo sistemas de armazenamento de combustíveis fósseis;
- **Legislação:** até o momento não existe legislação que normalize as tecnologias de armazenamento. A sua implementação irá facilitar a comercialização, assegurar a segurança e contribuir para a aceitação destas tecnologias.

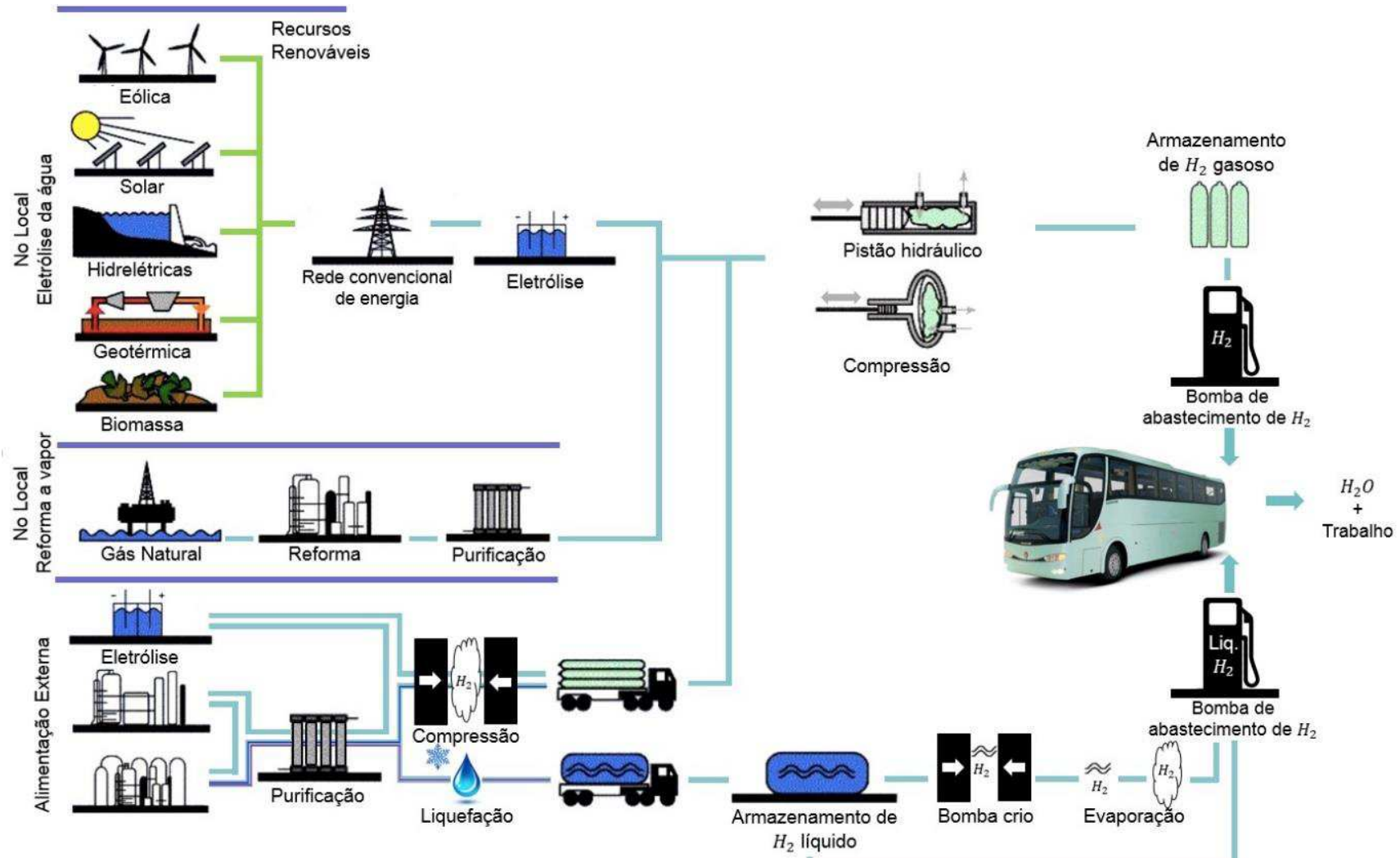


Figura 17: Esquema representativo das fontes de obtenção de energia para a produção de hidrogênio e devido armazenamento.

FONTE: Adaptado NUNES,2010.

## 7. Células a Combustível do tipo PEM

As células a combustível do tipo PEM utiliza eletrólito do tipo sólido (os íons são prótons) operando em uma faixa de temperatura de 80°C a 100°C. Este tipo de célula apresenta alta densidade de potência e flexibilidade de operação. Em função de trabalhar em baixas temperaturas, a PEM rapidamente entra em temperatura de operação. A invenção mais importante para esse tipo de célula foi a impregnação das partículas negro-de-fumo nas EDG (Eletrodo de difusão gasosa) com solução de Nafion® (RAISTRICK, 1989).

Esta invenção foi responsável pela redução da quantidade de *Pt* utilizada nos eletrodos para se obter um mesmo desempenho das células a combustível, hoje esta quantidade varia de 0,3 a 0,5  $mgPtcm^{-2}$  de eletrodo. Há uma tendência para que essa redução seja ainda maior, chegando a uma redução de até 10 vezes menos *Pt* do que é utilizado hoje.

Além da utilização da membrana Nafion, as células do tipo PEM se caracterizam ainda por:

- Pertencer à classe de células a combustível de baixa temperatura de operação, na faixa de temperatura de, aproximadamente, 60 a 90°C;
- Ser o tipo mais flexível quanto as aplicações, prestando-se para usos portáteis, com alimentação com álcoois; estacionária na faixa de potência elétrica de alguns *W* até centenas de *kW* e, claro, automotivo, de 70 *kW* para carros e 250 *kW* para ônibus. Esta última aplicação tem sido a grande mola impulsora das pesquisas deste tipo de célula no mundo, principalmente por empresas;
- Apresentar eficiência elétrica de sistema da ordem de 50 %;
- Utilizar grafite ou compósito à base de carbono como placas bipolares;
- Utilizar eletrodos de difusão gasosa com platina (ou sistemas de eletrocatalisadores contendo platina), tanto no ânodo como no cátodo, sobre negro-de-fumo, isto é ancorada em negro-de-fumo;
- Utilizar um tecido de carbono parcialmente teflonado como camada difusora.

Especificamente, como mostrado na Figura 18, os fenômenos físicos são altamente acoplados aos fenômenos de transporte não-lineares e eletroquímicos

que ocorrem durante a operação da célula a combustível, sendo, estes fenômenos são (SANTOS, 2011):

1. Gás Hidrogênio e o ar são forçados (por bombeamento) e escoar pelas GFCs (gas flow channel – canal de escoamento de gás) do ânodo para o cátodo, respectivamente;
2. Fluxo de  $H_2$  e  $O_2$  através da camada de difusão de gás para a camada catalítica (CL);
3.  $H_2$  é oxidado na CL do ânodo liberando prótons de  $H^+$  e elétrons;
4. Prótons  $H^+$  migram e a água é transformada através da membrana;
5. Elétrons são conduzidos através do suporte de carbono para o coletor de corrente do ânodo e depois para o coletor de corrente do cátodo, através de um circuito externo;
6.  $O_2$  é reduzido na presença de prótons  $H^+$  e elétrons formando água na CL do cátodo;
7. Água (produto) é transportada para fora da CL do cátodo através da GDL/MPL (camada de difusão de gás/camada micro porosa) do cátodo, e eventualmente para o ânodo, e;
8. Calor é gerado pela ineficiência, principalmente na CL do cátodo, devido à lenta reação de redução do oxigênio, sendo conduzido para fora da célula através do suporte de carbono e das placas bipolares.

Os fenômenos de transporte são tridimensionais porque os fluxos de combustíveis ( $H_2$ ) e oxidantes ( $O_2$ ) na GFC's do ânodo e do cátodo são geralmente para transporte de prótons através da membrana e transporte de gás através dos respectivos GDL/MPL e CL. Quando estiver operando gerando corrente elétrica, com umidade relativamente alta, água líquida estará presente dentro da célula a combustível (SANTOS, 2011).

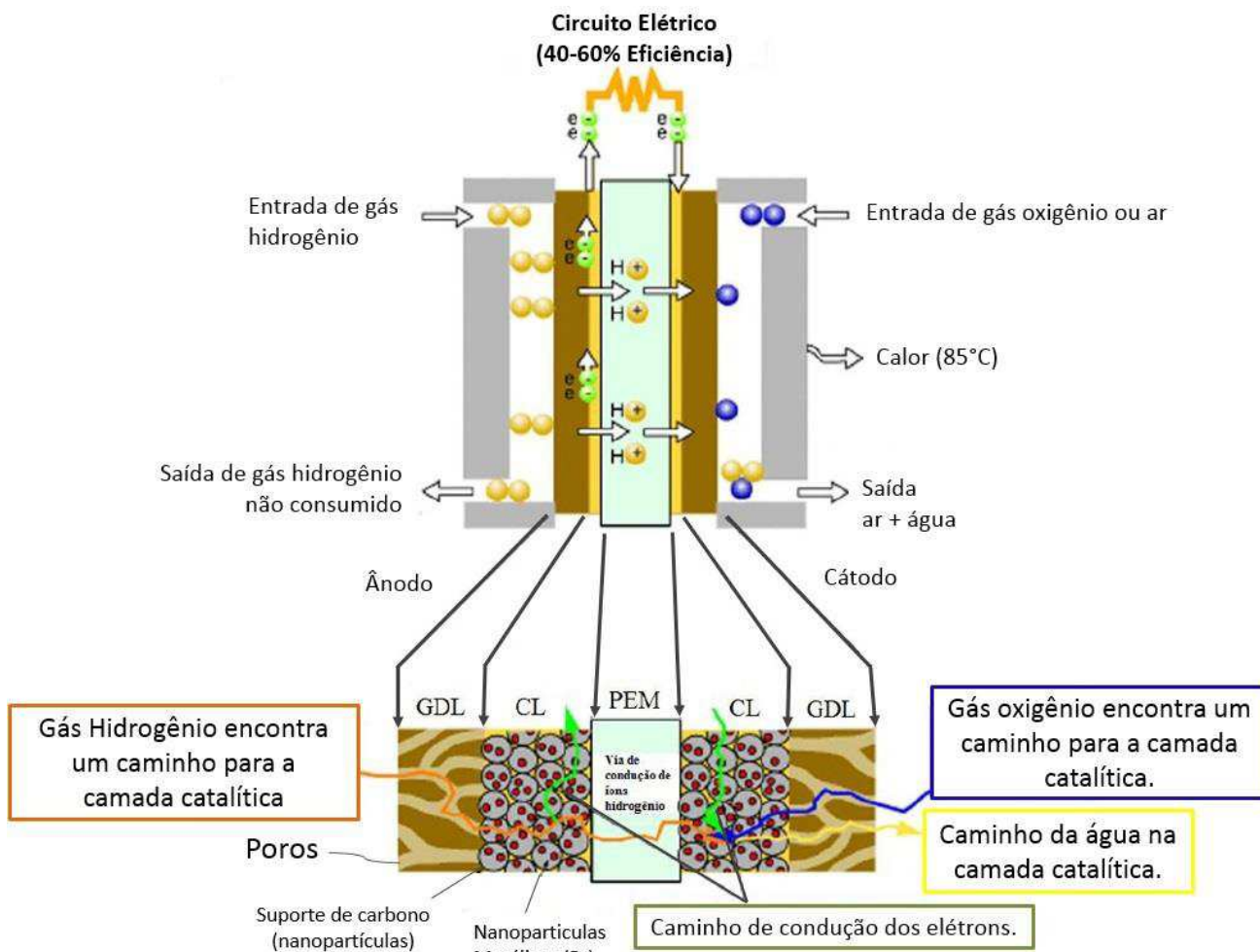


Figura 18: Fenômenos em célula a combustível PEM: corte bidimensional

FONTE: Adaptada WANG *et al.*, 2011.

### 7.1 Mecanismo de reação das células do tipo PEM

As reações envolvidas nesse tipo de células a oxidação do hidrogênio no ânodo, onde o efeito catalítico causa a ruptura da ligação entre as moléculas de hidrogênio ( $H - H$ ) por adsorção química, cuja a entalpia de adsorção da molécula de hidrogênio em platina é de  $\Delta H_{adsH_2} = 432 \text{ kJ/mol}$  (curva de Vulcano) e a redução do oxigênio no cátodo, onde o efeito catalítico causa o enfraquecimento da ligação entre as moléculas de oxigênio.

Os mecanismos para as reações no ânodo e no cátodo são descritos na Tabela 5. O íon trocado é o  $H_3O^+$  (próton,  $H^+$ , com uma molécula de  $H_2O$ ).



Tabela 5: Mecanismo da oxidação do hidrogênio e redução de oxigênio em células a combustível do tipo PEM.

<b>Ânodo</b>			
<b>Adsorção</b>		$H_2 \leftrightarrow H_{2,ads}$	
<b>Mecanismo 1</b>	<b>Reação</b>	<b>Mecanismo 2</b>	<b>Reação</b>
Tafel	$H_{2,ads} \leftrightarrow 2H_{ads}$	Heyrovsky	$H_{2,ads} + H_2O \leftrightarrow H_{ads} + H_3O^+ + e^-$
Volmer	$H_{ads} + H_2O \leftrightarrow H_3O^+$	Volmer	$H_{ads} + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + e^-$
<b>Reação global para o ânodo</b>		$H_2 + 2H_2O \leftrightarrow 2H_3O^+ + 2e^- \quad E^\circ = 0,0V$	
<b>Cátodo</b>			
<b>Adsorção</b>		$O_2 \leftrightarrow O_{2,ads}$	
<b>Mecanismo direto</b>		$O_2 + 4H_3O^+ + 4e^- \leftrightarrow 6H_2O$	
<b>Mecanismo indireto</b>		$O_{2,ads} + H_3O^+ + e^- \leftrightarrow O_2H_{ads} + H_2O$ $O_2H_{ads} + H_3O^+ + e^- \leftrightarrow H_2O_2 + H_2O$ $H_2O_2 + 2H_3O^+ + 2e^- \leftrightarrow 4H_2O$	
<b>Reações globais</b>			
<b>Ânodo: <math>2H_{2(g)} + 4H_2O \leftrightarrow 4H_3O^+ + 4e^-</math></b>			
<b>Cátodo: <math>O_2 + 4H_3O^+ + 4e^- \leftrightarrow 6H_2O</math></b>			
<b>Célula: <math>2H_{2(g)} + O_2 + 4H_2O \leftrightarrow 6H_2O_{(g)}</math></b>			

FONTE: HANDBOOK, 2003.

## 7.2 Componentes da Célula a Combustível do tipo PEM

De acordo com o esquema da Figura 18, as células unitárias de uma célula do tipo PEM tem os seguintes componentes e funções.

### 7.2.1 Membrana

É o componente responsável pelo transporte das espécies iônicas envolvidas na reação eletrolítica, estando situado entre os eletrodos da célula. O material desejável para a construção da membrana eletrolítica deve apresentar uma alta condutividade iônica, evitando a condução eletrônica (curto circuito) e o efeito cross-over do combustível hidrogênio a partir do reagente do ânodo e do oxigênio do cátodo. Além disso, deve ser quimicamente estável em ambiente

com radicais de HO e HOO, termicamente estável durante o funcionamento e mecanismo resistente, apresentando ainda a função de separar os gases dos eletrodos, mesmo que a célula esteja trabalhando a pressões elevadas. As membranas atualmente são na grande maioria baseadas no ácido perfluorosulfônico, sendo o mais pesquisado Nafion® (desenvolvido pela empresa DuPont em 1960), essas membranas apresentam uma estrutura de suporte principal de politetrafluoretileno (PTFE), conhecido pelo nome comercial de Teflon (MA, 2004 e ZHANG, 2006).

As membranas baseadas em Nafion® apresentam um alto custo, devido principalmente ao seu processo de fabricação complexo (SMITHA *et al.*, 2005). A estrutura da membrana polimérica Nafion® é apresentada na Figura 19, onde são mostradas a representação esquemática da membrana, onde a parte semelhante ao Teflon (Figura 19a), tem caráter hidrofóbico e boa elasticidade a atmosferas oxidante e redutora na temperatura de operação da célula (60 a 80°C) e a Figura 19b, parte contendo os grupos sulfônicos, hidrofílicos e é por esta característica que o transporte de prótons é possível. Devido a incorporação de íons na estrutura do Teflon houve grandes mudanças nas propriedades desse polímero como por exemplo, mudanças de temperatura de transição vítrea no modulo de elasticidade e nas propriedades elétricas (EISENBERG e YEAGER, 1982 e ANDRADE, 2008). O Nafion® possui uma grande capacidade de adsorção de água, variado de 10 a 50 % de sua massa, devido ao seu alto coeficiente de difusão de água, possibilitando a condução de prótons (LINARDI, 2010).

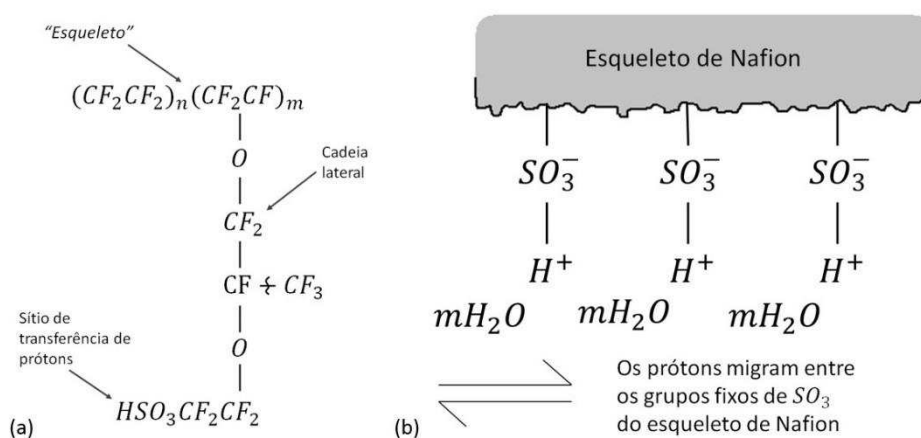


Figura 19: Esquema simplificado das (a) parte semelhante ao Teflon® hidrofóbica e (b) parte hidrofílica da membrana de Nafion®

FONTE: Adaptada ANDRADE, 2008 e LINARDI, 2010.

### 7.2.2 Eletrodos

Os eletrodos do ânodo e do cátodo de uma célula a combustível do tipo PEM possuem espessuras entre 250 e 450  $\mu m$  (COSTA, 2005). Os eletrodos deverão permitir a maximização da interface trifásica entre os gases, hidrogênio e oxigênio, os sólidos, eletrodo e membrana e a parte líquida, a água, necessária para a umidificação e bom funcionamento da membrana polimérica. Deverá também ser construído de um condutor elétrico poroso, com a função de realizar a difusão gasosa do hidrogênio e oxigênio e possuir uma boa atividade catalítica, que influenciará diretamente na densidade de corrente oferecida pela célula (BARBIR, 2005).

### 7.2.3 Placas bipolares

Fornece o suporte mecânico para o MEA e a passagem para os dois condutores de calor e transporte elétrico. A fabricação das placas bipolares juntamente com os canais de fluxo de gás contribui para o auto custo das células a combustível (PAPGEORGOPOULOS, 2010). O desgaste da placa bipolar, como o fissuramento por corrosão pode diminuir o tempo de vida útil da célula a combustível. Ultimamente a placa comercial utilizada é fabricada de grafite não poroso, que é quimicamente estável e também uma boa condutora de elétrons e de calor, porém apresenta algumas desvantagens como no caso da fragilidade e do alto custo de fabricação, apresentando o maior valor agregado na usinagem das placas. Outros materiais têm sido estudados e incluem em seu desenvolvimento metais como alumínio, ferro, aço inoxidável (WANG e NORTHWOOD, 2007) titânio e níquel (SILVA, 2006) compósito polimérico (HUANG *et al.*, 2005; WOLF e WILLERT-PORADA, 2006) e materiais baseados em carbono (WANG *et al.*, 2011).

No uso das ligas metálicas, elas podem ser ideais em questão de custo e grande oferta no mercado, oferecem uma alta condutividade térmica e elétrica e podem ser facilmente na forma de chapa fina ou no formato de folhas com menos de 1 *mm* de espessura. O método utilizado para a selagem/modelagem é promissor e reduz significativamente os custos se comparados com as placas bipolares usadas atualmente. Porém, um dos grandes problemas no uso das ligas metálicas é pôr as mesmas estarem sujeitas a corrosão nos ambientes de

operação da PEM, resultando assim na contaminação por íons metálicos na membrana polimérica (BRADY, 2004).

Na Figura 20 é apresentado os diagrama de configurações dos canais de fluxo de gás de uma placa bipolar para células a combustível, o tipo de placa bipolar convencional (Figura 20a), é o modelo de placa bipolar onde o gás hidrogênio entra por um lado e sai do lado oposto da placa, como as reações eletroquímicas que acontece nas células a combustível são reações exotérmicas, há um aumento na temperatura do gás hidrogênio fazendo assim com que ocorra vazamentos devido esse aumento de temperatura em um lado da célula, apresentando um menor tempo de vida útil. No caso das placas bipolares melhorada (Figura 20b), os canais de fluxo do combustível são usinados de forma em que o gás após as reações eletrolíticas, apresentando maior temperatura que gás de entrada, passe pelo canal de saída central, evitando assim o contato com as vedações, consequentemente, evitando os vazamentos de combustível, porém esse tipo de usinagem, por ser mais refinado, apresenta um custo mais elevado, sendo assim, um dos contribuintes para o elevado custo das células a combustível.

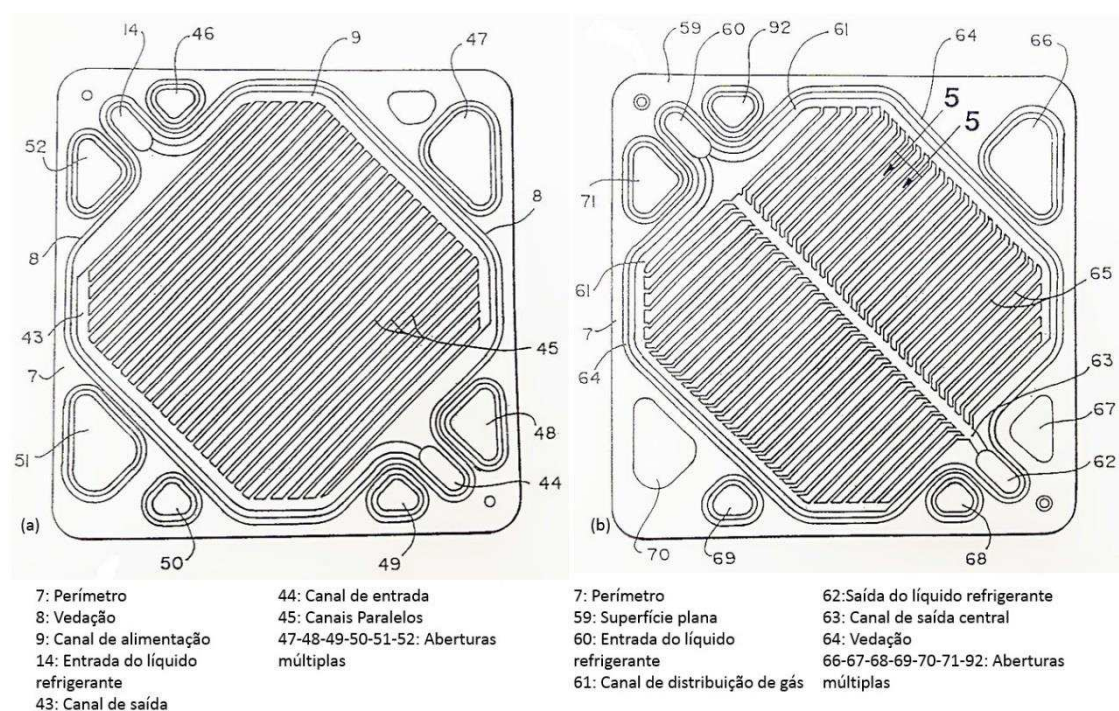


Figura 20: Diagrama de configuração dos canais de fluxo de gás de uma placa bipolar para células a combustível. (a) Diagrama para modelagem de usinagem para uma placa bipolar convencional; (b) Diagrama para modelagem de usinagem para uma placa bipolar melhorada.

FONTE: Adaptada VOSS e CHOW, 1989.

#### 7.2.4 Canais de fluxo de gás

Os canais de fluxo de gás, são responsáveis pelo fornecimento e distribuição dos combustíveis reagentes (hidrogênio e oxigênio) para as reações eletrolíticas e, também para a remoção da água como subproduto. Eles estão localizados no interior das placas bipolares com uma dimensão típica da seção transversal em torno de 1 mm, são usinados na superfície da placa bipolar. No caso de oferta insuficiente de reagentes levará a falta de hidrogênio e oxigênio afetando assim diretamente os parâmetros a serem analisados, ou seja, o desempenho ideal da célula a combustível. (SANTOS, 2011).

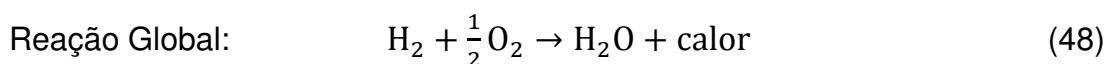
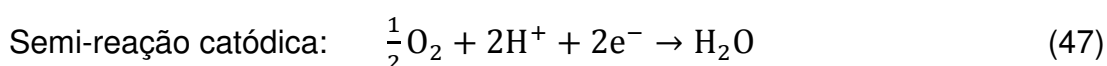
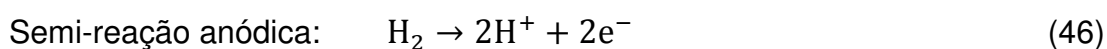
#### 7.2.5 Canais de refrigeração

Os canais de refrigeração das células a combustível têm como função manter a temperatura ideal de operação quando uma grande quantidade de calor é gerada, esses canais podem ser usinados juntamente com os canais de fluxo de gás. Eles também são de suma importância para a remoção do calor residual em grande escala da célula (LI e SABIR, 2005 e WANG *et al.*, 2011).

### 7.3 Gerenciamento de Combustível e Energético da PEM

Para operação das células a combustível, especificamente do tipo PEM os combustíveis utilizados são hidrogênio e oxigênio proveniente do ar, tendo como produtos de reação a formação de vapor d'água, calor e energia elétrica. A célula pode ser caracterizada pela quantidade de hidrogênio e oxigênio consumidos e ainda pela quantidade de vapor de água produzida, portanto, depende diretamente do ponto de operação da célula, ou seja, o consumo dos combustíveis depende diretamente da potência da célula e a energia térmica (calor) e energia elétrica da eficiência da célula em seu ponto de operação.

Na reação química de oxirredução ocorrida na célula a combustível, cada mol de H<sub>2</sub> em conjunto com meio mol de O<sub>2</sub> produzem um mol de H<sub>2</sub>O e dois mols de elétrons (n = 2). Com isto tem-se uma carga elétrica transferida pelos elétrons (Q<sub>el,total</sub>) de:



### 7.3.1 Consumo de Hidrogênio

$$Q_{el,total} = n \times e$$

$$Q_{el,total} = 2 \times n \times e \text{ [coulomb/mol]}$$

A constante de Faraday ( $F$ ) indica a carga de um mol de elétrons, a carga transferida por mol de  $H_2$  pode ser obtida de:

$$Q_{H_2,total} = -2F \text{ [Coulomb/mol]}$$

Como a corrente elétrica é a variação da carga no tempo, com isso, tem-se para uma célula unitária que:

$$\text{Total de } H_2 \text{ consumido} = \frac{i_{op}}{2F} \text{ [mol/s]} \quad (49)$$

Visto que:  $1C$  corresponde à  $1A/s$ , e a constante de Faraday expressa em  $C.mol^{-1}$ .

Se considera que uma célula PEM é formada por um arranjo de  $N_{cel}$  unitárias, e aplicar a massa molar do hidrogênio.

### 7.3.2 Consumo de Oxigênio

Considerando que a reação do cátodo ocorre entre o número de mol de  $H_2$  e  $O_2$  utilizado na semireação catódica (Equação (44)), a carga transferida por mol de  $O_2$  ( $Q_{O_2, total}$ ), será de:

$$Q_{O_2, total} = -4F \text{ [Coulomb/mol]}$$

O total de oxigênio consumido considerando que a massa molar  $m_{ar} = 28,97 \times 10^{-3} kg/mol$  e o volume molar de oxigênio, admitindo ele ser gás ideal, volume molar ( $25^\circ C$ )  $V_{O_2} = \frac{RT}{P} = 24,465 l/mol$  e que a célula é alimentada pelo ar tem-se:

$$\text{Total de ar consumido} = \frac{N_{cel} \times i_{op} \times 28,97.10^{-3}}{4F}$$

$$\text{Total de consumido} = \frac{N_{cel} \times i_{op} \times 28,97.10^{-3}}{4 \times 96487}$$

$$\text{Total de consumido} = N_{cel} \times i_{op} \times 0,75. 10^{-3} \text{ [kg/s]} \quad (50)$$

Como na célula a combustível o gás oxigênio utilizado é proveniente do ar atmosférico aplica-se a proporção de oxigênio que é de 21 %, com isso, tem-se:

$$Total\ de\ O_2\ consumido = N_{cel} \times i_{op} \times 0,75 \cdot 10^{-3} \times 0,21$$

$$Total\ de\ O_2\ consumido = N_{cel} \times i_{op} \times 1,576 \cdot 10^{-3} [kg/s]$$

Aplicando-se o volume molar:

$$Total\ de\ O_2\ consumido = \frac{N_{cel} \times i_{op}}{4F} [mol/s]$$

$$Total\ de\ O_2\ consumido = \frac{N_{cel} \times i_{op} \times 24,465}{4 \times 96487}$$

$$Total\ de\ O_2\ consumido = N_{cel} \times i_{op} \times 6,339 \cdot 10^{-5} [l/s] \quad (51)$$

### 7.3.3 Dispersão de Calor

Como nas células a combustível do tipo PEM em sua operação normal a perda de energia se dá somente através da dissipação de calor, já que não se tem outras perdas presentes seja com ruído, vibração ou de outras formas. As conversões que ocorrem nas células a combustível é a eletroquímica e termodinâmica. Desta forma, a potência dissipada em forma de calor é facilmente calculada através de um balanço energético simples conforme indicado Equação (52).

$$P_{calor} = P_{total} - P_{util} \quad (52)$$

$$P_{calor} = (E^\circ \times I_{op}) - (V_{op} \times I_{op})$$

$$P_{calor} = (E^\circ - V_{op}) \times I_{op}$$

$$P_{calor} = (E^\circ - V_{op}) \times N_{cel} \times I_{op} \quad (53)$$

A determinação da potência dissipada tem grande importância no sistema de refrigeração da célula, uma vez que, este sistema é responsável pela manutenção da temperatura de operação em um ponto ótimo de operação.

### 7.3.4 Gerenciamento de água

O gerenciamento de água nas células a combustível de membrana polimérica é crítico na operação da célula do tipo PEM, mas de grande importância para a célula atinja diretamente as grandezas operacionais uma vez que a membrana só permite uma boa condução protônica quando está

devidamente umidificada, bem úmida, se a PEM estiver pouco úmida, os grupos sulfônicos, formadores do polímero estrutural, que são responsáveis pela condução protônica perdem eficiência influenciando negativamente todo o funcionamento da célula (SANTOS, 2013).

Ocorre vários fenômenos na célula, continuamente, contribuindo para o perfil de água na membrana e alterando positivamente e negativamente, sua condutividade e, conseqüentemente, o desempenho da célula, são esses os principais fatores que geram o interesse em volta do gerenciamento de água nas células a combustível do tipo PEM, o acúmulo de água nos canais da camada catalítica e da camada de difusão gasosa, ou o caso inverso, ou seja, a desidratação da membrana devido à insuficiência de humidade dos reagentes envolvidos no processo de formação da água.

Na Figura 21 pode ser visto, esquematicamente, os fenômenos que ocorrem na membrana. Os mecanismos de transporte da espécie na membrana são por gradiente de concentração (difusão); de potencial elétrico (migração) e por efeito eletrosmótico. Estes três mecanismos combinado contribuem para o processo de transporte iônico na membrana (LINARDI, 2010).

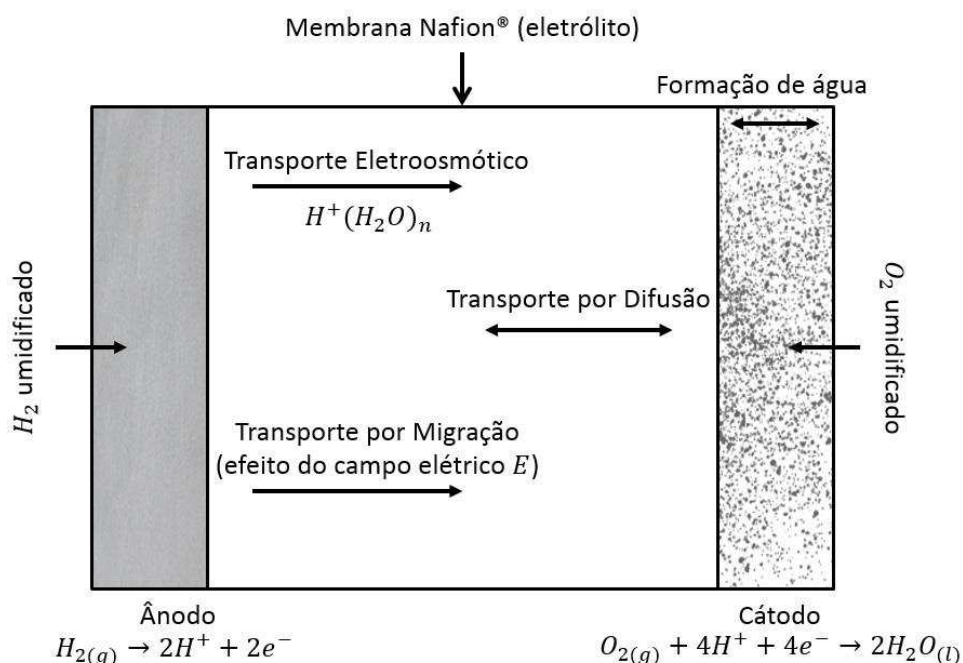


Figura 21: Representação esquemática dos fenômenos de transporte de água na membrana Nafion®: difusão, migração e transporte eletrosmótico.

FONTE: LINARDI, 2010

Apesar de parecer contraditório que a presença de água possa afetar a condutividade iônica, na realidade a condutividade ao longo da membrana



depende fortemente do nível de umidificação dos reagentes. A água é necessária especificamente na membrana de troca protônica e é de se evitar inundar a zona catalítica e a camada de difusão gasosa de forma a não quebrar a difusão de massa, diminuindo a reação do hidrogênio com o oxigênio (MARCHAND, 2005 e SRIDHAR, 2002).

O transporte de água é realizado do cátodo para o ânodo ou vice-versa devido o processo de difusão da água, a direção desse fluxo de água vai depender da atividade entre o ânodo e o cátodo, já que, este transporte das moléculas de água ocorre por via eletro osmótica, as moléculas de água são arrastadas pelos prótons através da membrana. O fluxo de água depende diretamente da umidificação dos reagentes envolvidos no processo e da densidade de corrente que como produto da reação tem a formação de água. A densidade de corrente é proporcional à água produzida no cátodo pela reação eletroquímica. Assim a água que se começa a concentrar no lado do cátodo origina difusão para o ânodo. A consequência do aumento de corrente é devido à maior migração de prótons para o cátodo o que arrasta mais água para o cátodo com o arrastamento eletro osmótico.

O gerenciamento de água é um dos parâmetros mais difíceis de se controlar em uma célula a combustível devido à sua grande complexidade e sua dupla questão de funcionamento, de um lado é preciso que os reagentes estejam devidamente umidificados para que se tenha o aumento da taxa de reação eletroquímica e assim aumente o desempenho da célula a combustível, já por outro lado o excesso de água prejudica a rendimento da célula. Esse excesso de água provoca a inundação dos canais de fluxo dos reagentes, impedindo que os gases cheguem perto dos eletrodos, aumentando desta maneira a polarização por concentração, inviabilizando as reações eletroquímicas na camada de difusão gasosa.

Visto que a água flui pelos canais a zona mais afetada será a saída do ar, onde o oxigênio já foi parcialmente consumido baixando assim a sua pressão, o que leva a menor arrastamento da água pela força eletro osmótica (SANTIS, 2006).

De acordo com NUNES, 2010, uma célula a combustível tem a produção de água efetuada por cada mol de hidrogênio que reage com meio mol de oxigênio e forma um mol de água. De acordo com a reação de formação da água

em uma célula a combustível, pode-se traduzir a reação na célula a combustível de acordo com a Equação (54):

$$\dot{n}_{\text{água}} = N \frac{P_{\text{elec}}}{2N_{\text{cel}}F} [\text{mols. s}^{-1}] \quad (54)$$

Onde  $N$  é o número de células unitárias,  $P_{\text{elec}}$  é a potência elétrica e no denominador o  $N_{\text{cel}}$  é a quantidade de células a combustível em funcionamento na célula e  $F$  a constante de Faraday.

A reação também pode ser traduzida em fluxo de água multiplicando pela massa molar da água:

$$\dot{m}_{\text{água}} = 18N \frac{P_{\text{elec}}}{2N_{\text{cel}}F} [\text{kg. s}^{-1}] \quad (55)$$

## ***METODOLOGIA***

Uma representação simplificada da célula é apresentada na Figura 22.

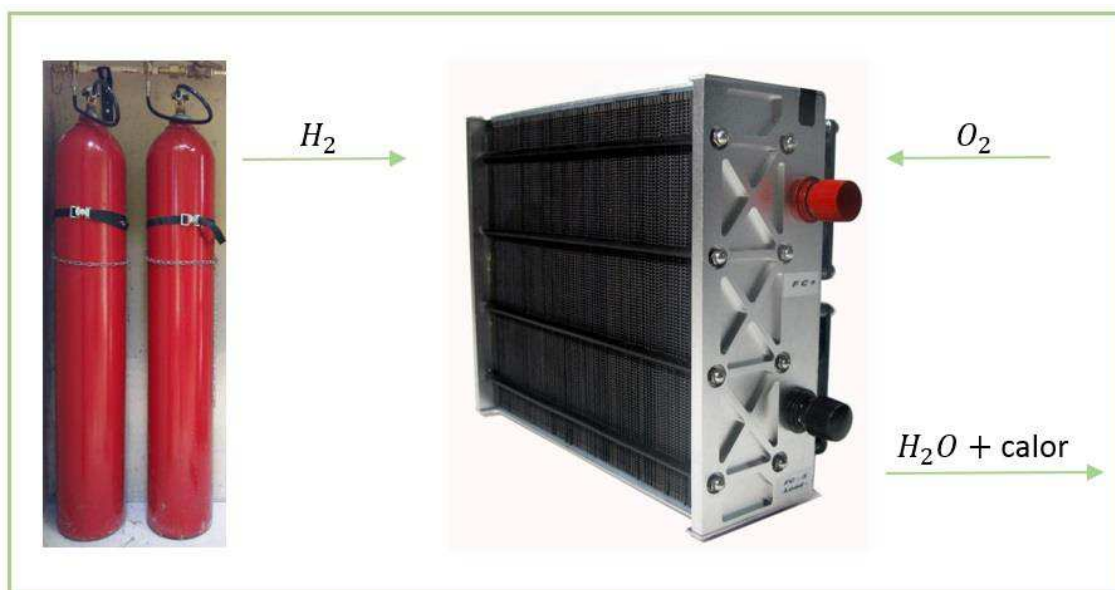


Figura 22: Representação simplificada da célula.

As células a combustível são sistemas eletroquímicos capazes de transformar a energia química de um combustível diretamente em energia elétrica e térmica, geralmente utiliza-se o gás hidrogênio como combustível. Como apresentado na Figura 22, o combustível contido nos cilindros de gás é canalizado até a célula a combustível onde em contato com o gás oxigênio proveniente do ar atmosférico, impulsionado pelos ventiladores da própria célula a combustível, reagem formando basicamente água e calor como produtos da reação eletrolítica.

Com isso, este trabalho visa testar uma célula a combustível do tipo PEM, comprada entre os anos de 2010-2011 da Horizon Fuel Cell (H-1000) e, estando sem utilização desde do ano de 2013, onde foi utilizada por SANTOS (2013) em que seu trabalho de Tese, o trabalho consistiu no desenvolvimento da carga resistiva de rampa configurável para testar e caracterizar a mesma.

Tendo como foco analisar as grandezas elétricas relevantes para a célula a combustível (tensão e corrente) a partir da utilização do gás hidrogênio ultrapuro, para os testes fez-se necessário o auxílio da carga resistiva desenvolvida por Santos (2013), em seu trabalho de Doutorado (Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande).

### **1.1. Reagentes**

- Hidrogênio (ultrapuro, pureza > 99,995 %, OXISOLDAS);
- Oxigênio (proveniente do ar atmosférico, puxado pelos ventiladores da célula a combustível).

### **1.2. Equipamentos**

- Célula a Combustível do tipo PEM (H-1000 da Horizon Fuel Cell);
- Sistema de gás (cilindros, válvula controladora de pressão, tubulações);
- Regulador de pressão (monômetro para baixas pressões);
- Fluxômetro Coler-Parmer Instrument Company (Modelo: 32908-73);
- Fonte de alimentação da célula (Agilent E3633 DC 0-8 V, 20 A; 0-20 V, 10 A);
- Aquisição de dados (Data Acquisition, modelo 34972A da Agilent);
- Registro de dados em notebook (software Benchlink Logger 3);
- Software Excel da Microsoft;
- Multímetro digital (Agilent, modelo: U1272A);
- Carga Resistiva (desenvolvida por Santos, 2013);
- Fonte para alimentação da carga resistiva (12 V);

### **1.3. Célula a Combustível**

A célula a combustível utilizada foi a H-1000 da Horizon Fuel Cell Technologies do tipo membrana polimérica trocadora de prótons (PEM – Proton Exchange Membrane) (Figura 23). A H-1000 é capaz de suprir integralmente uma carga resistiva de 1000W quando operando a uma tensão de 43,20 VDC (Voltage Direct Current) e 24 A. A temperatura da célula, para tanto, não deve ser superior 65°C para que não ocorra e o desligamento da célula a combustível pelo controlador da célula e a alimentação de hidrogênio deverá ser de 14 L/min a uma pressão na faixa de (0,45 – 0,55) bar.

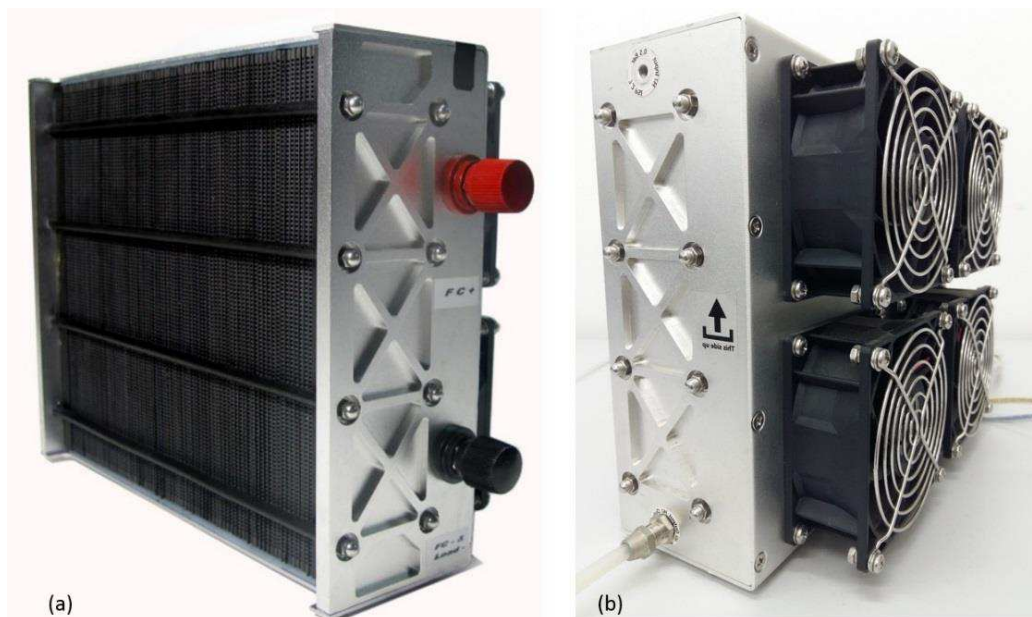


Figura 23: Célula H-1000, fabricada pela Horizon Fuel Cell. (a) Stack; (b) lado dos ventiladores da célula a combustível.

FONTE: Manual do usuário da H-1000 (suporte@horizonfuelcell.com).

As especificações técnicas completas da célula a combustível são fornecidas pelo fabricante e apresentadas na tabela abaixo (Tabela 6).

Tabela 6: Especificações Técnicas da célula a combustível H-1000.

Tipo de célula de combustível	PEM
Número de células	72
Potência	1000W
Atuação	43.2V e 24 <sup>a</sup>
Tensão da válvula de abastecimento de H <sub>2</sub>	12V
Tensão da válvula de purga	12V
Tensão do exaustor	12V
Reagentes	Hidrogênio e Ar
Temperatura externa	5 a 30°C
Temperatura máxima da Célula a Combustível	65°C
Pressão de H <sub>2</sub>	0.45-0.55bar
Pureza do Hidrogênio	≥ 99,995 % H <sub>2</sub> seco
Umidificação	Auto umidificado
Resfriamento	Ar (ventilador de refrigeração integrado)
Peso (com ventilador e caixa)	4500 gramas (± 100 gramas)
Controlador	400 gramas (± 30 gramas)

Dimensões	21.5cm x 12.5 cm x 30cm
Vazão de saída máxima	14 l/min
Tempo para o início	≤ 30s à temperatura ambiente
Eficiência da pilha	40 % a 43.2V
Baixa tensão desligar	36V
Sobre o desligamento de corrente	30 <sup>a</sup>
Sobre a temperatura desligado	65°C
Fonte de alimentação externa	13V (±1V), 5A~8 <sup>a</sup>

FONTE: Manual do usuário da H-1000 (suporte@horizonfuelcell.com)

A célula H-1000 é constituída por células ligadas em série com dimensões de 20 cm x 4 cm (80 cm<sup>2</sup>/célula), e com um sistema de controlador próprio.

O manual do fabricante da célula também fornece as curvas de tensão operacional e da tensão fornecida pela célula em função da corrente operacional e também do fluxo de hidrogênio necessário para que a célula H-1000 alcance tal performance e são apresentadas nas Figuras 24, 25 e 26.

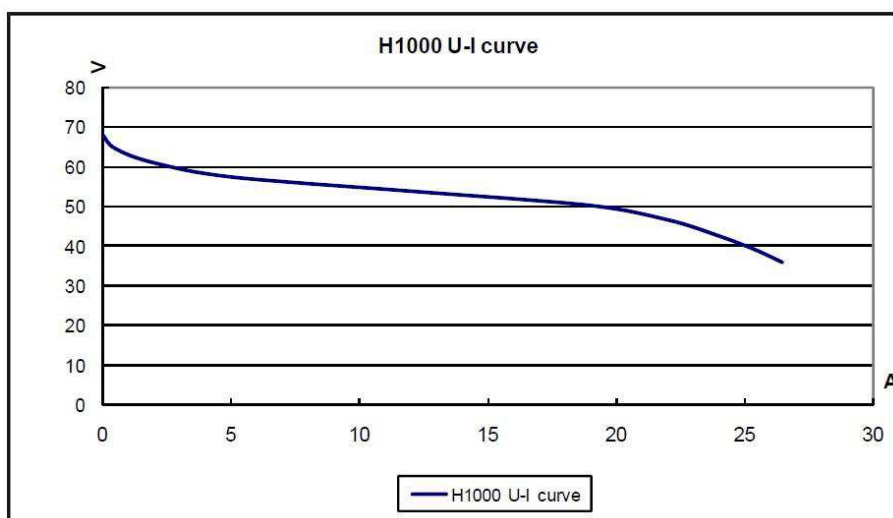


Figura 24: Curva Tensão X Corrente da Célula a Combustível H-1000

FONTE: Manual do Usuário H-1000 (suporte@horizonfuelcell.com)

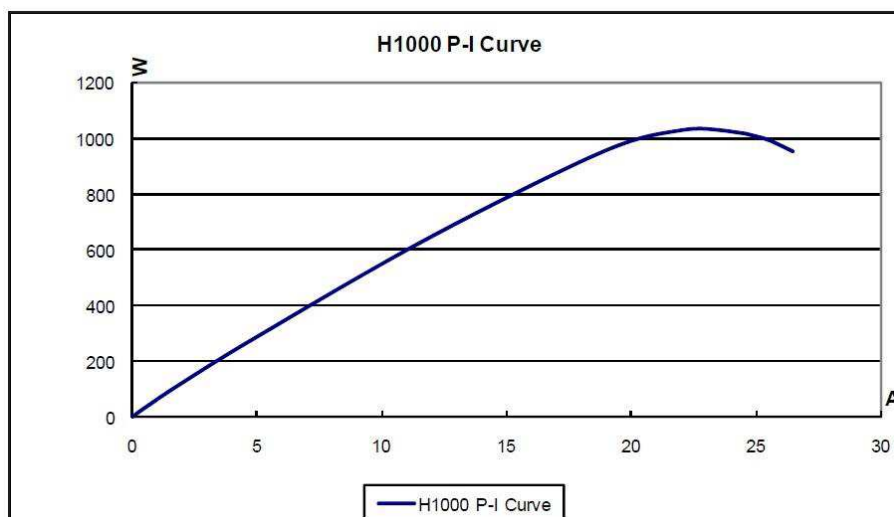


Figura 25: Curva Potência X Corrente da Célula a Combustível H-1000

FONTE: Manual do Usuário H-1000 (suporte@horizonfuelcell.com)

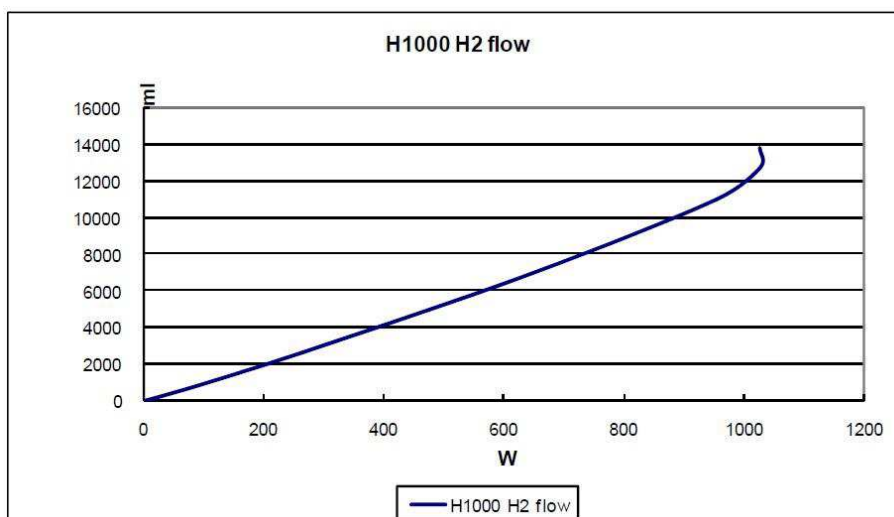


Figura 26: Fluxo de Alimentação de Hidrogênio da Célula a Combustível H-1000

FONTE: Manual do Usuário H-1000 (suporte@horizonfuelcell.com)

#### 1.4. Caracterização da Célula a Combustível

A célula H-1000 é caracterizada com uso de hidrogênio ultra puro e possui um sistema de controlado próprio

A válvula de alimentação é responsável por controlar a entrada de gás combustível fornecido à célula (Figura 27a). O controlador da célula a combustível (Figura 27b) controla a temperatura célula com um alarme interno que evita que a temperatura da célula atinja de 65 °C ou que a produção de energia de ultrapasse 30 A, pelo acionamento dos ventiladores, entrada de hidrogênio, válvula de purga.



O sistema de curto circuito (SCU) (Figura 27c) é responsável pelo acionamento do sistema da válvula de purga da célula a combustível, e pode operar desligado ou ligado (SCU: OFF ou SCU: ON), dependendo da aplicação em que a célula a combustível vai operar e é responsável pelo acionamento da válvula de purga.

A válvula de purga (Figura 27d) é responsável por drenar eventuais acúmulos de nitrogênio e água acumulados do lado do ânodo durante a operação da célula a combustível, é geralmente uma válvula solenoide controlada eletronicamente. Ela assegura uma operação confiável e eficiente da célula a combustível minimizando a passagem de nitrogênio proveniente da entrada de ar atmosférico na célula e ao mesmo tempo evita a inundação da membrana (CORBO *et al.*, 2007 e SASAKI *et al.*, 2002). A válvula de purga é acionada a cada 10 s para que o nitrogênio e a água produzida na reação eletrolítica sejam arrastados da superfície da membrana.

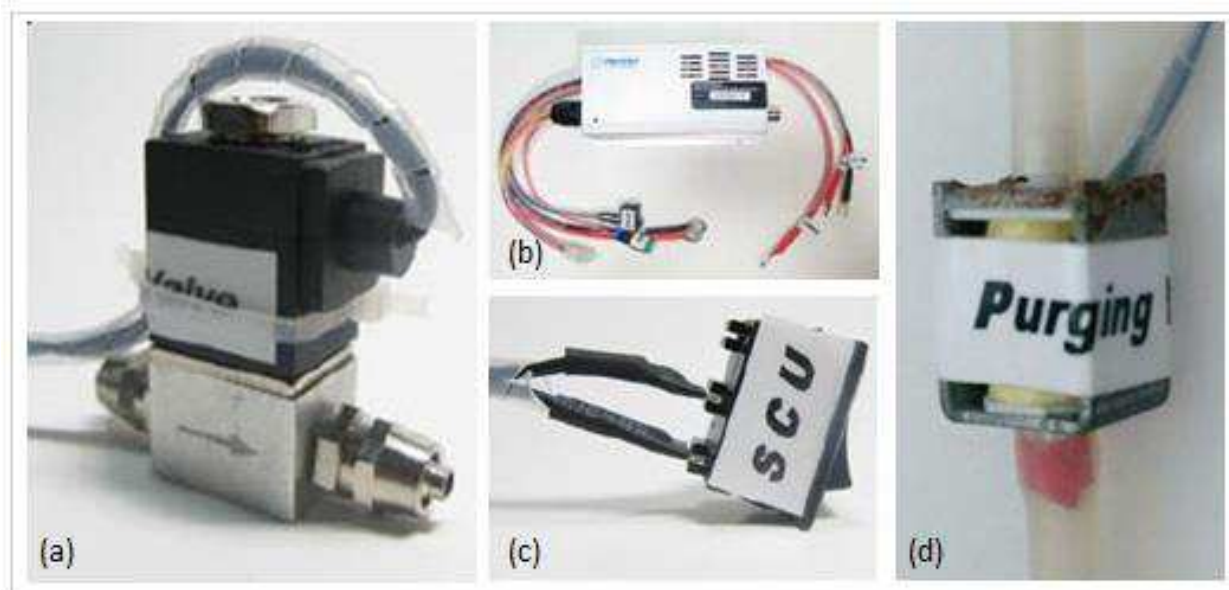


Figura 27: Componentes da Célula a Combustível H-1000, fabricada pela Horizon Fuel Cell (a) Válvula de alimentação da célula a combustível (b) Controlador do sistema de curto circuito (c) Sistema de curto circuito (d) Válvula de purga.

FONTE: Manual do Usuário H-1000 (suporte@horizonfuelcell.com)

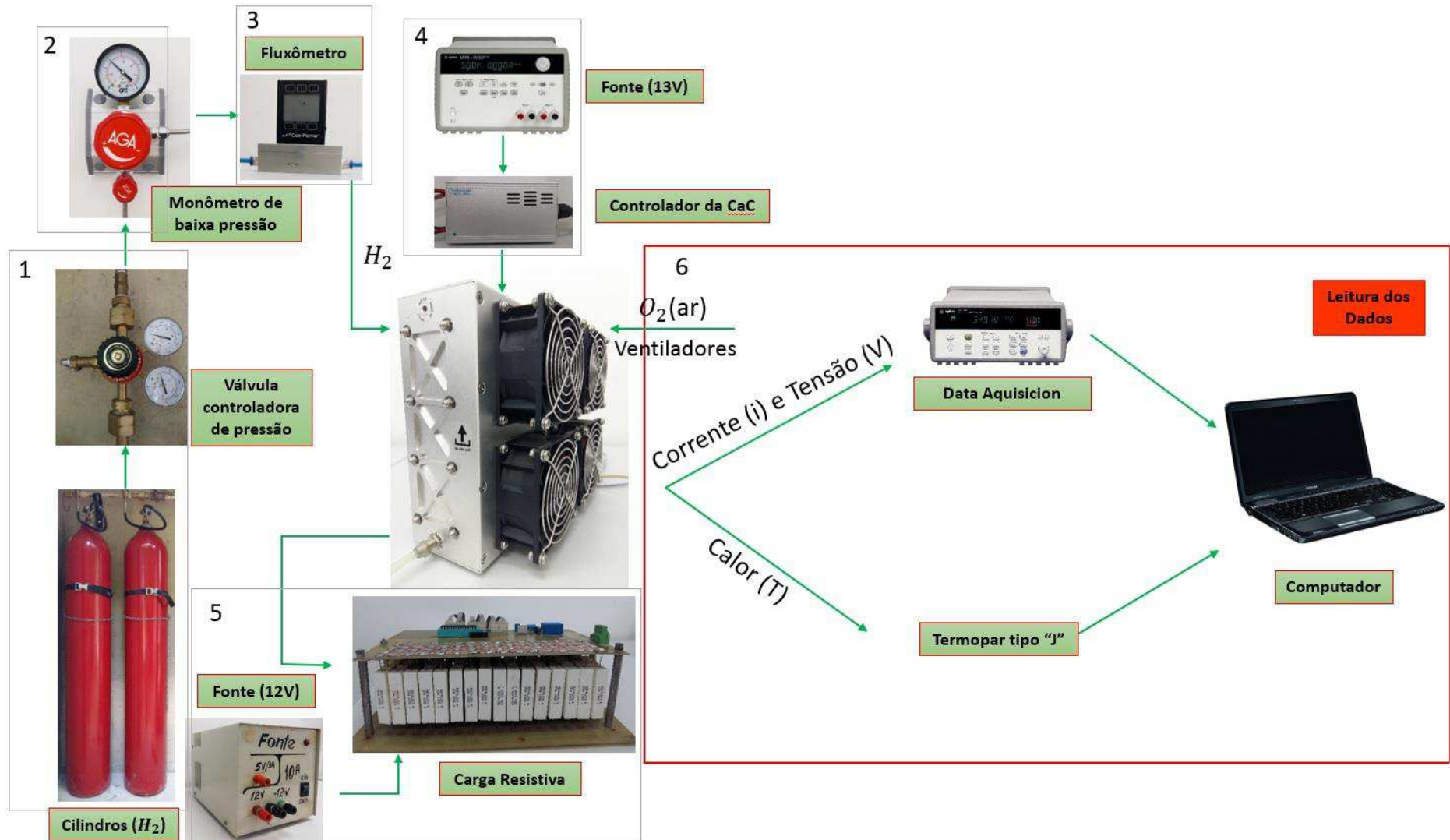


Figura 28: Fluxograma de funcionamento.

O fluxograma de funcionamento, para a caracterização da célula a combustível H-1000, é descrito na Figura 28, onde:

1. O gás contido nos cilindros de gás instalados em uma casinha de gás fora do laboratório é mantido em alta pressão (200 bar), este gás é impulsionado através das instalações passando por uma primeira válvula de redução de pressão do próprio sistema de gás, em seguida;
2. Passa por um monômetro de baixa pressão, responsável por reduzir a pressão do gás para a pressão ideal de trabalho requerida pelo fabricante (0,45 – 0,55 bar);
3. Após a redução de pressão o gás passa por um fluxômetro da Coler-Power;
4. Em paralelo, a energia elétrica emitida pela fonte Agilent E3633 DC 0-8V, 20A; 0-20V, 10A, alimenta o controlador da célula a combustível, que tem como finalidade o funcionamento dos ventiladores acoplados na própria célula para impulsionar o oxigênio (ar atmosférico) necessário para que ocorra a reação eletroquímica e, para o funcionamento do sistema de curto circuito e da válvula de purga;
5. Outra fonte convencional de 12 V alimenta a carga resistiva (conjunto de resistores), essa alimentação na carga se faz necessária para o funcionamento dos ventiladores da carga, responsáveis pelo resfriamento dos resistores e das lâmpadas de LED's que servem como sinal visual do acionamento dos resistores de acordo com a carga desejada para os testes;
6. O computador capta todos os valores e através do software são realizados os gráficos.

A Figura 29 apresenta o funcionamento atual do processo e a aquisição dos dados.



Figura 29: Bancada de trabalho (a) Multímetro Dígita; (b) Fonte de alimentação de 13 V; (c) Fluxômetro; (d) Controlador da célula a combustível; (e) Célula a Combustível; (f) Carga resistiva; (g) Fonte de 12 V e; (h) Notebook para a captação dos dados.



A carga resistiva é um sistema de carga variável desenvolvido no laboratório é uma placa de sistema de controle variável que permite a aplicação de uma carga fixa ou variável (SANTOS, 2013). Neste caso, foi testado com cargas fixas de 160, 320, 480, 640, 800 e 1000 W, para poder obter uma curva de polarização da célula H-1000.



Figura 30: Sistema de Carga Resistiva variável (Resistores).

A placa de sistema de controle variável permite a possibilidade de intervenção manual na carga (valor de carga múltiplos de 20 W). Além disso, uma placa de circuito impresso foi produzida para possibilitar controle automático. Por fim, outra placa que constitui a carga resistiva, inclui resistores de potência, transistores e conjuntos de LED para indicar o acionamento de cada carga individual (Figura 30).

A placa de controle é baseada no microcontrolador PIC16F877A, produzido pela Microchip, esta placa microcontrolada permite a reconfiguração das rampas de cargas no intuito de simular de forma representativa os efeitos da variação nas cargas e também garantir que os valores de referência sejam alcançados (Santos, 2013). As potências estabelecidas previamente são

configuradas mediante seleção em chave “dip switch” (Figura 31), essa configuração é mostrada na apresentada na Tabela 7 para o decorrente trabalho.

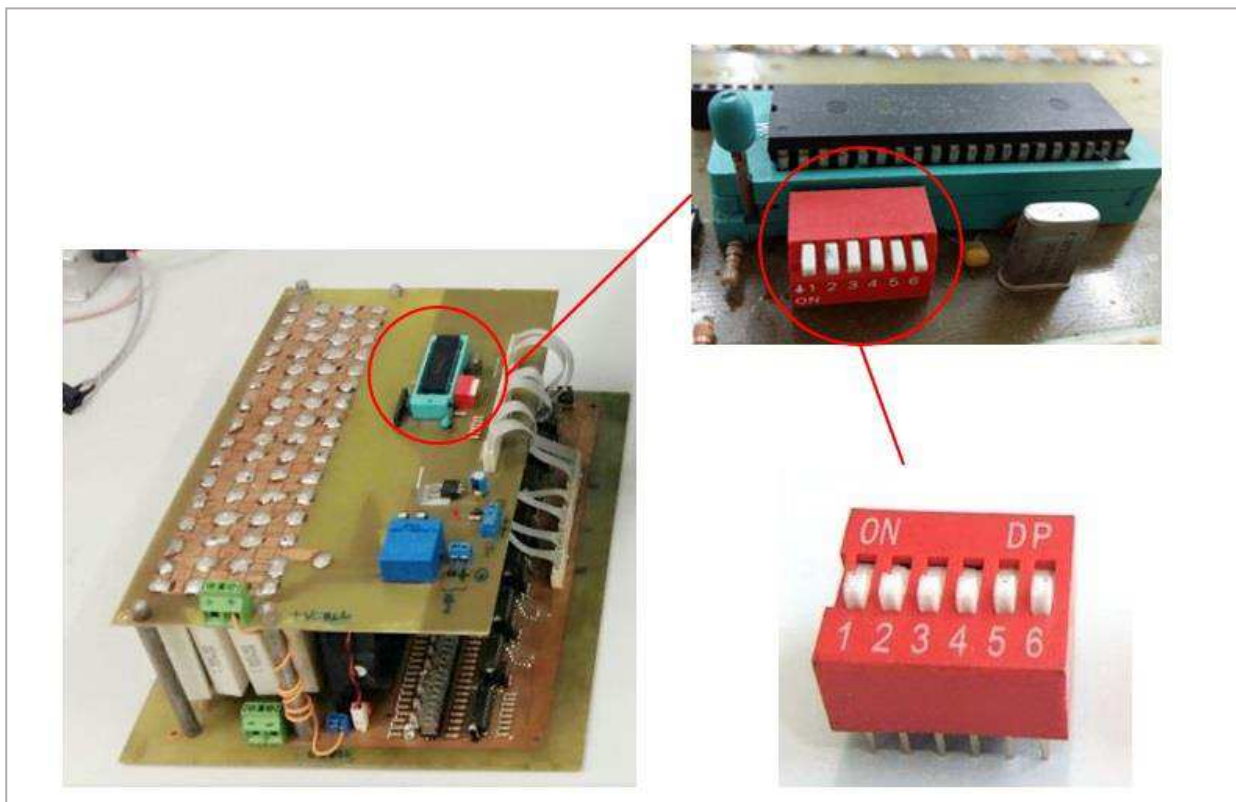


Figura 31: Carga Resistiva com ênfase no micro controlador PIC16F877A.

Tabela 7: Configuração para entradas de valores da potência nominal na carga resistiva.

Potência Nominal (W)	Chaveamento					
	1	2	3	4	5	6
160	0	0	0			
320	1	0	1			
480	0	1	0			
640	1	1	0			
800	0	0	1			
1000	1	0	1			

Onde: 0 – significa chaveamento OFF e 1 – significa chaveamento ON.

No processo de caracterização desenvolvido a célula a combustível foi alimentada por hidrogênio com um grau de pureza suficiente (pureza > 99,995 %) adquirido em cilindros de 7,5 m<sup>3</sup> e por oxigênio (ar atmosférico) impulsionado pelos próprios ventiladores da célula a combustível (Figura 23 b).

Na coleta e arquivamento dos valores instantâneos das grandezas elétricas (tensão e corrente da célula) usou-se o equipamento de aquisição de

dados da Agilent Technology (Modelo 34972A) acoplado a um notebook via software Benchlink Data Logger 3.

Após os dados serem coletados foram transferidos e tratados com o auxílio do programa Excel da Microsoft. Em um primeiro momento se plotou os gráficos iniciais com o intuito de analisar o comportamento dos dados, em seguida, se realizou os ajustes dos parâmetros e as conversões necessárias. Para a análise dos dados se calculou a média dos dados nos três minutos iniciais e finais do experimento, essa análise é realizada para se observar a ocorrência de alguma variação entre os valores iniciais e finais. Após essa análise se fez a média de todos os dados coletados, com isso, se obteve os valores de operação para cada parâmetro (corrente, tensão e potência), isto foi realizado para o sistema de curto circuito desligado e ligado (SCU: OFF e ON).

Os valores de fluxo hidrogênio foram coletados com auxílio de um Fluxômetro Coler-Parmer Instrument Company (Modelo: 32908-73), os dados foram observados e anotados a cada três minutos de experimento, após cada coleta se calculou a média destes valores obtendo assim o fluxo de hidrogênio MÉDIO para determinada potência nominal em ambos os regimes de operação.

## ***RESULTADOS E DISCUSSÃO***



Os resultados de SANTOS, 2013 mostraram que os valores obtidos de potência real foram abaixo de 1 kW, sendo necessário pequenas modificações no sistema de carga para que se consiga atingir uma potência real de 1 kW. Essas modificações são explicadas com mais detalhes na tese de SANTOS, 2013.

Normalmente, as células a combustível são mais eficientes quando se opera em potências reais mais altas em função da potência nominal máxima, por este motivo se fez necessário a modificação no sistema de carga para que a mesma consiga atingir potência de 1000 W, esta modificação consistiu em adicionar mais resistores na carga resistiva fazendo com que esta carga consiga fornecer uma potência real de 1000 W. Para que isto seja possível, a carga resistiva fornece uma potência nominal de aproximadamente 1200 W. Deve-se levar em consideração que a célula a combustível foi adquirida há 6 anos e utilizada na tese de SANTOS, 2013.

## **1 Análise dos Parâmetros da Célula a Combustível do Tipo PEM**

Analisando os dados fornecidos pela célula a combustível individualmente, pode-se obter uma análise mais completa de cada parâmetro coletado.

### **1.1 Tensão**

As Figuras 31 e 32 apresentam os valores de tensão em função do tempo para SCU: OFF e SCU: ON.

A Figura 32, quando SCU: OFF o parâmetro tensão apresentou na maioria dos experimentos uma instabilidade, não tendo um comportamento homogêneo.

Ao analisar os experimentos realizados individualmente, é possível perceber que o experimento mais estável no decorrer do tempo é o experimento 1 (160 W), assim como o experimento 4 (640 W) que com exceção do intervalo de tempo de 2 a 3 minutos, se mostrou constante em seus valores de tensão, mas, em ambos os casos é possível notar a perda gradativa entre o valor inicial e final, porém, isso foi característico para todos os experimentos deste parâmetro realizado sobre esse regime, como pode ser observado na Tabela 8:.

Já, ao contrário do experimento 1 e 4, o experimento 2 (320 W), apresentou uma variação entre os valores de tensão entre 44,7 e 46,5 V, com

um desenvolvimento instável. O teste realizado com 480 W (experimento 3) apresenta uma formação de ondas incomum entre os demais testes, essa formação se deu nos decorridos primeiros 20 minutos, atingindo valores de tensão médios de 40,6 V.

Analisando altos valores de potência nominal os experimentos 5 e 6 (800 e 1000 W, respectivamente) apresentaram uma acentuada redução em seus primeiros minutos de teste. O experimento 5 iniciou com valores em torno de 41,7 V diminuindo para 36,5 V nos primeiros 3 minutos, logo após os valores de tensão aumentaram atingindo valores em torno de 40,0 V, porém ao final dos testes os valores de tensão foram de aproximadamente 37,0 V.

O experimento 6 foi o que apresentou a maior queda entre o valor inicial e final, em princípio houve uma redução de 42,0 para 36,7 V, em 10 minutos de operação, no restante do experimento certa estabilidade pôde ser observada, com a formação de picos no decorrer do tempo.

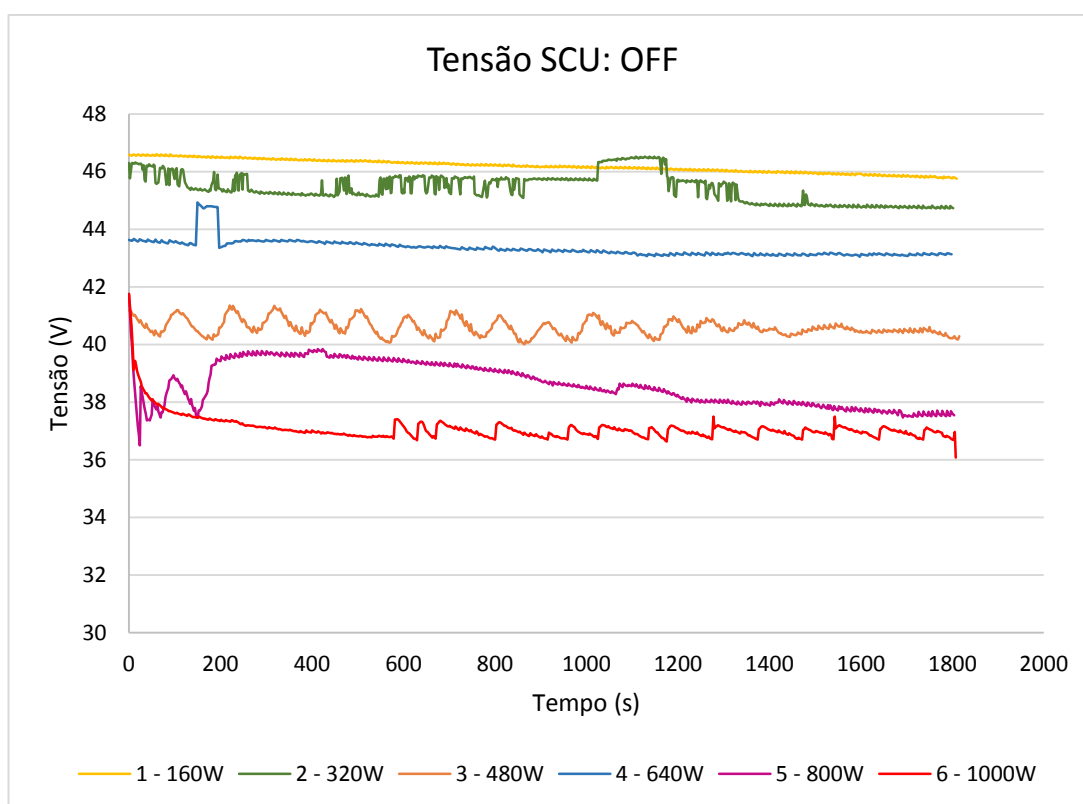


Figura 32: Gráfico com os dados dos experimentos para o parâmetro tensão com o SCU: OFF

No caso, dos experimentos realizados com SCU: ON (Figura 33), os dados tiveram um comportamento semelhante, com formação de picos,

caracterizada pela ativação da válvula de purga a cada 10 segundos, fazendo com que aconteça uma queda na produção, já que o gás hidrogênio injetado na célula nesse momento serve para arrastar a água formada como produto da reação, mesmo assim, os dados apresentaram uma maior convergência no decorrer do tempo em relação ao comportamento e a estabilidade.

Observando os experimentos separadamente, é possível notar que o experimento com a formação de picos maiores foi o experimento 1. Os demais obtiveram uma formação de picos menores e o experimento 3 (480 W) também se comportou diferente dos demais testes, sendo possível notar a formação de ondas no decorrer do tempo.

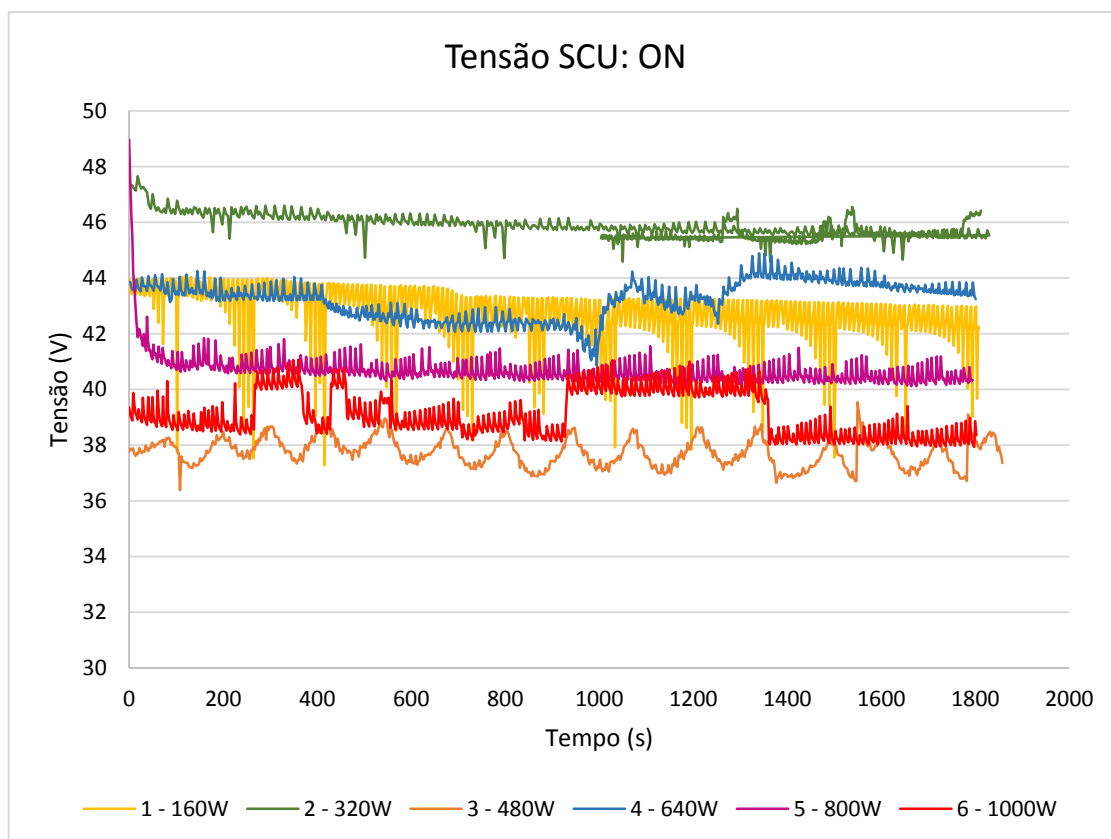


Figura 33: Gráfico com os dados dos experimentos para o parâmetro tensão com o SCU: ON.

É possível observar esses picos com maior precisão na Figura 34, onde os picos são formados pelo acionamento da válvula de purga a cada 10 s.

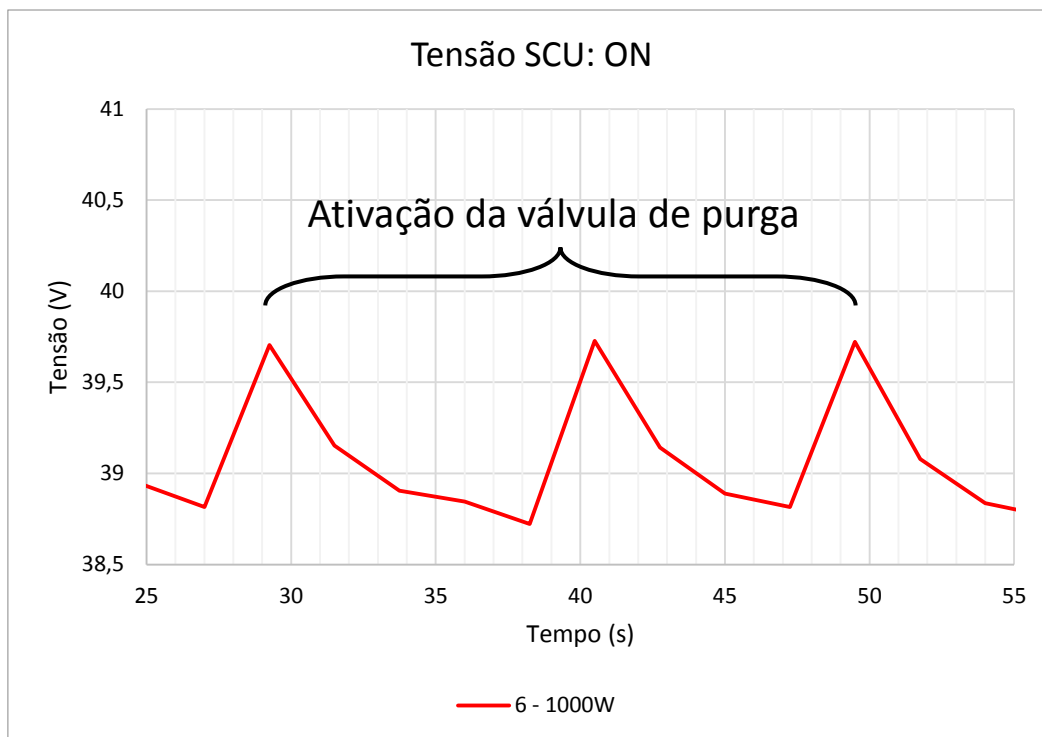


Figura 34: Gráfico da tensão em função do tempo com o SCU: ON, para se observar a formação dos picos proveniente do acionamento da válvula de purga.

A Tabela 8 apresenta os dados de tensão iniciais e finais para cada ponto, tanto com SCU: OFF, quanto ON, é possível perceber que houve diferenças entre os valores iniciais e finais, porém o teste que apresentou a variação mais significativa foi o experimento 6 com SCU: OFF, apresentando uma variação superior a 13 %, e o experimento 5, com SCU: ON uma variação em torno de 9 %.

Tabela 8: Valores de tensão inicial e final e a diferença entre os valores em porcentagem para o SCU: OFF e SCU: ON.

Potência Nominal (W)	Tensão (U)					
	SCU: OFF			SCU: ON		
	Inicial (V)	Final (V)	Diferença (%)	Inicial (V)	Final (V)	Diferença (%)
1 - 160	46,57	45,79	1,68	43,67	42,04	3,74
2 - 320	46,17	44,75	3,06	46,90	46,12	1,66
3 - 480	41,36	40,27	1,34	38,02	37,60	-0,99
4 - 640	43,60	43,13	1,09	43,73	43,50	0,51
5 - 800	39,21	37,56	4,21	44,55	40,47	9,16
6 - 1000	41,76	36,08	13,60	39,20	38,29	2,32

De acordo com os dados de tensão coletados se calculou a eficiência da célula a combustível, que pode ser expressada pela equação (56):

$$\% \varepsilon_{cel.} = \frac{U_{real}}{U_{Teo.}} * 100 \quad (56)$$

onde  $\% \varepsilon_{cel.}$  é a eficiência da célula,  $U_{real}$  é a tensão real fornecida pela célula a combustível dividido pelo número de células unitárias do stack e  $U_{Teo.}$  a tensão teórica (1,23 V).

A tensão teórica para célula do tipo PEM utilizada nesse trabalho de pesquisa é de 88,56 V (1,23 V x 72 células). Já a quantidade de calor liberado ( $Q_{lib.}$ ) é dada pela Equação (57):

$$\begin{aligned} Q_{lib.} &= P_{Teo.} - P_{Real} & (57) \\ &= (U_{Teo.} * I_{Cell}) - (U_{Real} * I_{Cell}) \\ &= (U_{Teo.} - U_{Real}) * I_{Cell} \end{aligned}$$

onde,  $P_{Teo.}$  é definida como a potência teórica da célula,  $P_{Real}$  é a potência real e  $I_{Cell}$  a corrente da célula a combustível.

$$= V * A = V * \frac{C}{s} = J/s$$

$V$  é volts a unidade do parâmetro tensão,  $C$  é Coulomb a unidade de carga elétrica,  $s$  o tempo em segundos e  $J$  a unidade de energia, Joule.

Logo, na Tabela 9 encontram-se os valores de eficiência da célula a combustível e a quantidade de calor liberado para cada potência nominal avaliada com SCU: OFF e ON.

Pode-se observar que a eficiência da célula a combustível varia entre 40 e 50 %, tanto para o SCU: OFF, quanto para o SCU: ON, com eficiências maiores com baixas potências nominais (160 e 320 W). Com o aumento da potência nominal a eficiência da célula diminui e conseqüentemente a quantidade de energia liberada na forma de calor aumenta, conforme pode ser visto na Tabela 9. O aumento do calor provoca o aumento na temperatura de operação da célula. Este aumento de temperatura é controlado pela água gerada com produto da reação e não deve permitir que a temperatura da célula ultrapasse 95°C, o que provocaria o ressecamento da membrana tornando ela isolante e a parada do funcionamento da célula.

Tabela 9: Eficiência da célula a combustível e a quantidade de calor liberado para o sistema SCU: OFF e SCU: ON.

Eficiência da célula e quantidade de calor liberado						
Potência Nominal (W)	SCU: OFF			SCU: ON		
	$U$ (V)	$\varepsilon_{cel.}$ (%)	$Q_{lib.}$ (J/s)	$U$ (V)	$\varepsilon_{cel.}$ (%)	$Q_{lib.}$ (J/s)
1 - 160	46,19	52,16	144,06	43,78	49,44	144,64
2 - 320	46,30	52,28	273,42	45,76	51,67	293,60
3 - 480	41,17	46,49	564,41	37,75	42,63	569,58
4 - 640	43,34	48,94	574,29	43,21	48,79	590,46
5 - 800	38,61	43,60	702,30	40,68	45,93	724,90
6 - 1000	37,09	41,88	863,67	39,10	44,15	880,88

Onde,  $U$  é a tensão média de operação da célula;  $V$  Volts;  $Q_{lib.}$  a quantidade de calor liberado e  $\varepsilon_{cel.}$  a eficiência da célula dada em percentagem.

## 1.2 Corrente e Densidade de Corrente

Um parâmetro muito importante para caracterização da célula é a quantidade de energia produzida, portanto, é a densidade de corrente que caracteriza a eficiência dos eletrodos (catalisadores), estando diretamente relacionada com a área superficial do eletrodo, ou seja, a massa de catalisador aplicada ao eletrodo para melhorar a cinética da reação. A densidade de corrente é calculada dividindo a corrente observada pela área superficial da célula ( $80 \text{ cm}^2/\text{célula}$ ).

Na

Figura 35 é possível ressaltar as curvas de densidade de corrente em função do tempo obtidas para o sistema SCU: OFF. As curvas não apresentam uma padronização de operação, porém os que apresentaram uma maior estabilidade foram os experimentos 1 (160 W), atingindo valores de densidade de corrente de  $42,5 \text{ mA/cm}^2$ , e o experimento 4 (640 W), com valores em torno de  $158,7 \text{ mA/cm}^2$ .

No caso do experimento 2 (320 W) é possível observar um comportamento descontínuo, mas a densidade de corrente permaneceu em um intervalo de  $81,2 \text{ mA/cm}^2$  ao longo do experimento. O experimento 3 (480 W) é o que vem apresentando o comportamento mais incomum dentre os demais experimentos, é possível notar a formação de ondas, já visto no parâmetro tensão, durante mais da metade do tempo de experimento com valores de densidade de corrente variaram entre  $137,5$  e  $150,0 \text{ mA/cm}^2$ , decorridos

aproximadamente 23 minutos de experimento a densidade de corrente se manteve constante, com isso, é possível afirmar que a quantidade de energia produzida se manteria estável durante um maior período de tempo.

Assim como nos dados de tensão, os dados de densidade de corrente para os experimentos 5 e 6, exibiram uma queda mais acentuada nos primeiros minutos de experimento e se mantiveram mais estáveis ao longo da análise experimental.

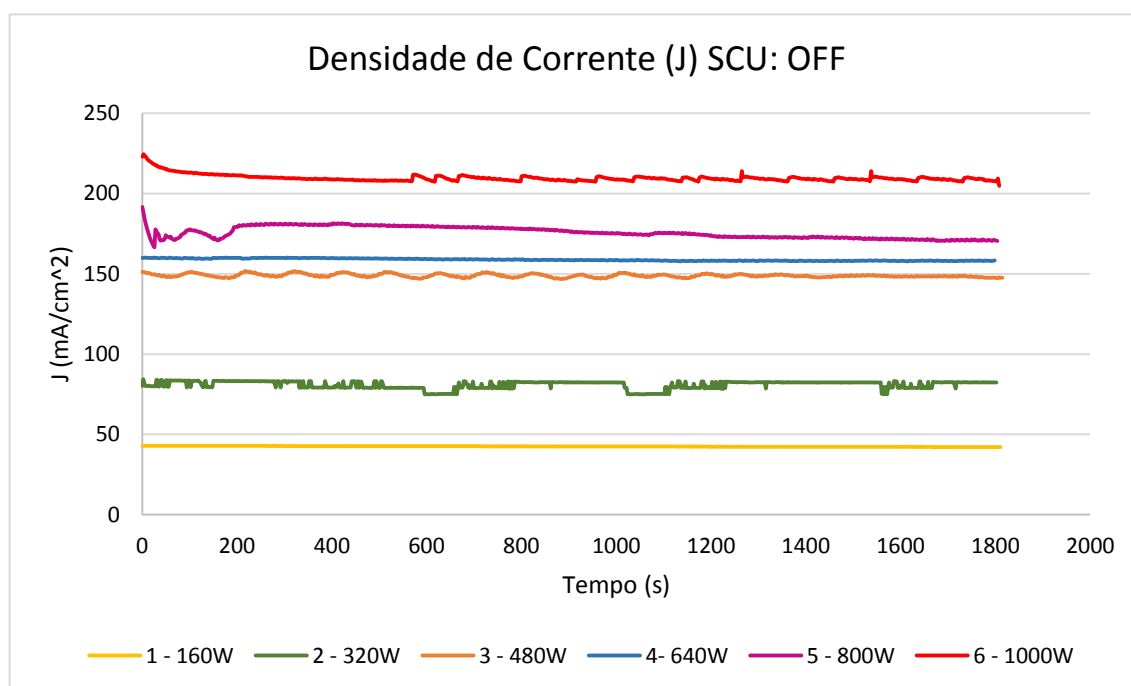


Figura 35: Representação gráfica para o SCU: OFF dos valores de densidade de corrente, onde a densidade de corrente é a corrente real dividida pela área reativa da célula.

Com SCU: ON (Figura 36) as curvas dos experimentos apresentaram formação de picos à cada 10 s, que é o momento de pulso aplicado pelo controlador da célula a combustível para não somente expulsar a água produzida, mas também ativar os catalisadores da reação eletrolítica, como apresentado na Figura 34.

Para os valores de densidade de corrente com SCU: ON a produção de energia foi praticamente constante ao longo do tempo, com exceção do experimento 6 (1000 W), que expôs variações ao longo de todo experimento, nesse ponto o valor de densidade de corrente oscila entre 200,0 e 225,0  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , este comportamento irregular observado no experimento 6 ocorre pela célula a combustível está operando em seu ponto máximo, na sua máxima

potência e na máxima utilização do sistema, ou seja, usando a área total da célula e ainda pode ser provocada pelo acúmulo de água nos eletrodos, não permitindo que a área reativa esteja totalmente disponível para a reação eletroquímica.

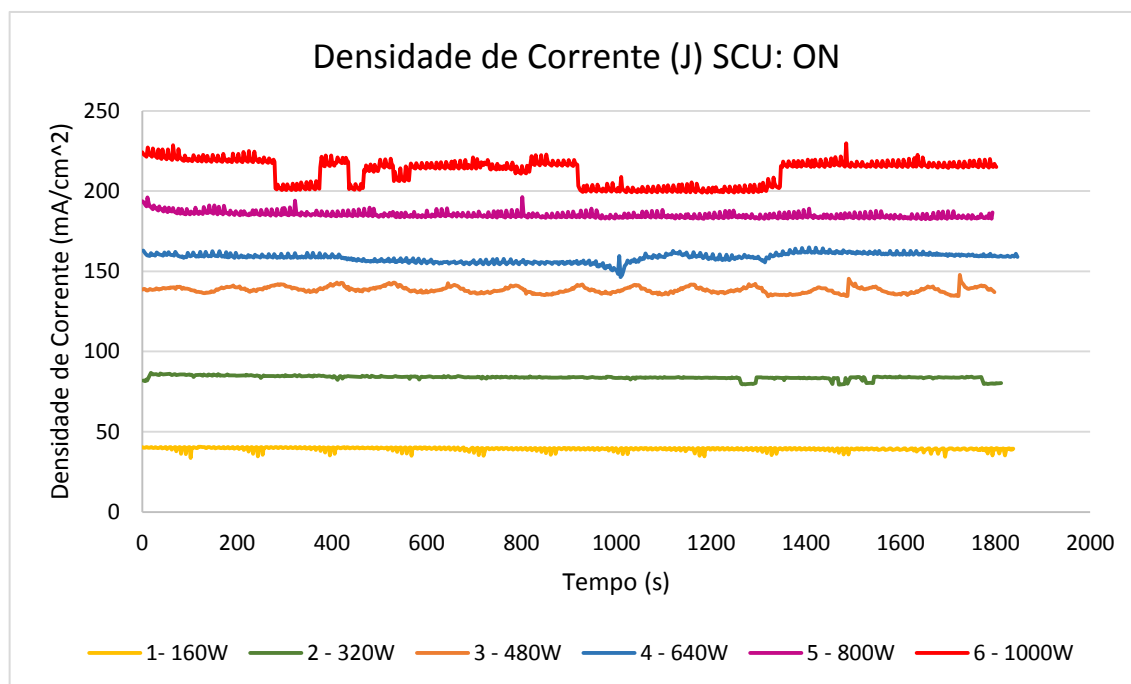


Figura 36: Representação gráfica para o SCU: ON dos valores de corrente e da densidade de corrente, onde a densidade de corrente é a corrente real dividida pela área reativa da célula.

Com base nas Figuras 35 e 36, pode-se observar que a densidade de corrente atingida foi de aproximadamente  $225 \text{ mAcm}^{-2}$ , em ambos os sistemas de operação.

Na Tabela 10, nota-se a variação entre o valor de corrente médio inicial e final de todos os testes realizados.

As maiores variações apresentadas foram nos experimentos realizados sob regime de operação SCU: ON, tanto quando exigia baixas potências nominais, no caso experimentos 1 e 2 (160 e 320 W, respectivamente), como para altas potências nominais os experimentos com 800 e 1000 W. Para os experimentos com SCU: OFF as maiores diferenças foram para as altas potências nominais (experimento 5 e 6).



Tabela 10: Valores da diferença de corrente inicial e final.

Corrente (I)						
Potência Nominal (W)	SCU: OFF			SCU: ON		
	Inicial (A)	Final (A)	Diferença (%)	Inicial (A)	Final (A)	Diferença (%)
1 - 160	3,44	3,37	1,92	3,21	3,11	3,27
2 - 320	6,50	6,59	-1,42	6,78	6,54	3,64
3 - 480	11,98	11,81	1,41	11,11	11,17	0,58
4 - 640	12,79	12,65	1,10	12,85	12,76	0,68
5 - 800	14,74	13,70	7,04	15,36	14,72	4,17
6 - 1000	17,72	16,62	6,18	17,84	17,33	2,91

Como este parâmetro não é informado pelo fabricante da célula H-1000, mas pode ser obtido pelos gráficos fornecidos de corrente e potência, onde os valores de corrente limite ( $i_{Lim}$ ) são dados pela corrente de operação dividido pela área superficial da célula a combustível. De acordo, com a Figura 25, quando a célula atinge uma potência de 1000 W, os valores de corrente podem ser de 20,0 ou 25,0 A. Portanto, é possível se obter os valores de densidade de corrente limite ( $J_{Lim}$ ), logo, esses valores estão num intervalo de 250 a 320  $\text{mAcm}^{-2}$ .

Para se calcular o rendimento farádico da célula, se utilizou o valor de densidade de corrente limite de 320  $\text{mAcm}^{-2}$ , onde o rendimento farádico é a função da densidade de corrente que varia em função da quantidade e do tipo de catalisador utilizado. É determinado pela Equação (58):

$$\varepsilon_F = \frac{j_{op}}{j_{lim}} \quad (58)$$

onde  $\varepsilon_F$  é a eficiência Farádica da célula a combustível,  $j_{op}$  é a densidade de corrente de operação e  $j_{lim}$  a densidade de corrente limite.

Estes parâmetros construtivos são segredos industriais, assim sendo, para obtê-los foram realizadas estimativas com base nos experimentos realizados, onde os valores são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Densidade de corrente e rendimento farádico para ambos sistemas de operação.

Eficiência Farádica $\epsilon_F$						
Potência Nominal (W)	SCU: OFF			SCU: ON		
	$i_{op}$ (A)	$j$ (mAcm <sup>-2</sup> )	$\epsilon_F$ (%)	$i_{op}$ (A)	$j$ (mAcm <sup>-2</sup> )	$\epsilon_F$ (%)
1 - 160	3,40	42,53	13,29	3,23	39,37	12,31
2 - 320	6,47	80,87	25,28	6,86	85,75	26,20
3 - 480	11,91	148,87	46,53	11,21	140,12	43,28
4 - 640	12,70	158,75	49,64	13,02	162,75	49,55
5 - 800	14,06	175,75	54,93	15,14	189,25	57,84
6 - 1000	16,78	209,75	65,53	17,81	222,62	66,33

Onde a  $i_{op}$  é a corrente média de operação,  $j$  a densidade de corrente média de operação e  $\epsilon_F$  a eficiência Farádica da célula.

A degradação dos eletrodos pode ser explicada pela oxidação/redução do suporte dos catalisadores (feito de carbono), principalmente do lado do ânodo. Como se sabe, o hidrogênio é um redutor potente enquanto o oxigênio é um oxidante forte.

Ao entrar em contato com o H<sub>2</sub>, o suporte de C não sofre nenhuma reação. Mas, quando a célula a combustível para de funcionar, e se O<sub>2</sub> (do ar) entra do lado do ânodo ou atravessar a membrana passando do lado do cátodo para o lado do ânodo, o O<sub>2</sub> vai encontrar um meio reduzido e vai começar a oxidar o C e CO/CO<sub>2</sub>. Desta maneira, parte do suporte (e parte do catalisador platina nele depositado) é destruído e o catalisador sofre uma redeposição, criando partículas maiores e menos ativas. Apresentando como consequência uma diminuição gradativa da área e da quantidade de catalisador disponível para a reação (WANG *et al.*, 2009).

### 1.3 Potência

As Figuras 36 e 37 expõem os valores de potência real da célula a combustível H-1000 nos dois regimes de trabalho (SCU: OFF e ON), os valores de potência são expressos pela multiplicação da corrente de operação e a tensão da célula ( $P_R = i_{op} * U_{op}$ ).

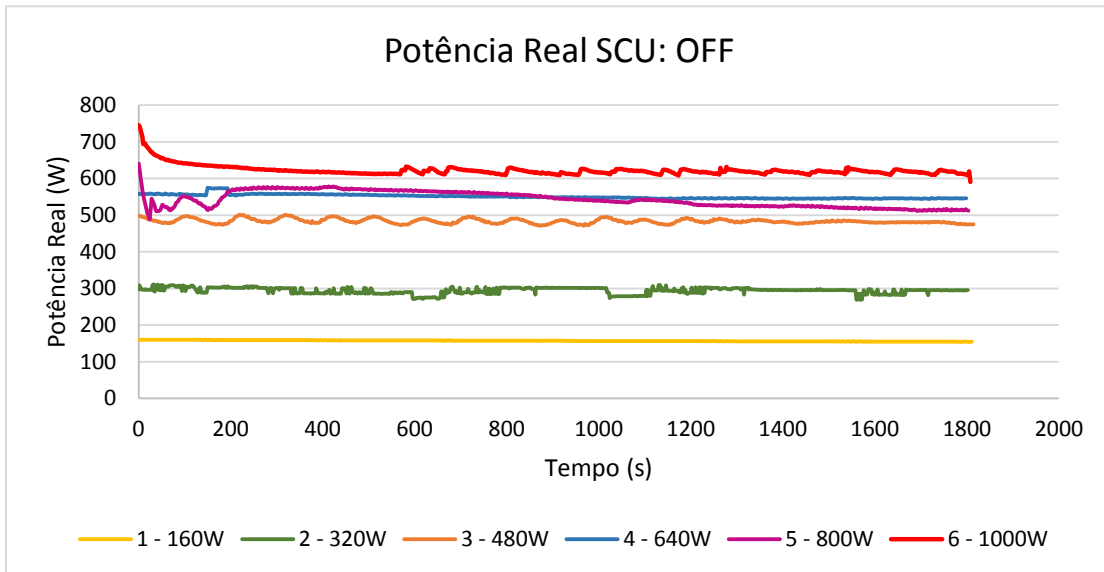


Figura 37: Gráfico com as curvas de potência real em função do tempo para o SCU: OFF.

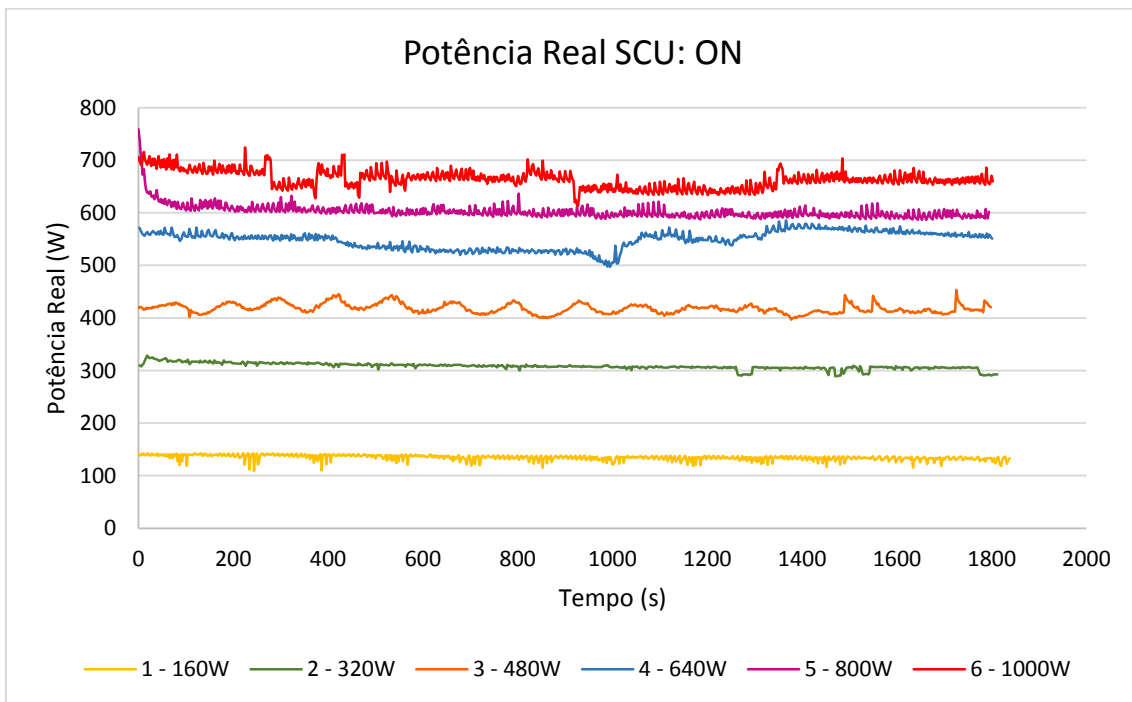


Figura 38: Gráfico com as curvas de potência real em função do tempo para o SCU: ON.

Esses valores calculados com base no valor inicial e final atingido pela célula são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12: Potências reais e finais e a diferença entre as potências para o SCU: OFF e ON.

Potência Real (P.R.)						
Potência Nominal (W)	SCU: OFF			SCU: ON		
	P.R <sub>i</sub> (W)	P.R <sub>f</sub> (W)	Diferença (%)	P.R <sub>i</sub> (W)	P.R <sub>f</sub> (W)	Diferença (%)
1 - 160	159,97	154,27	3,57	140,28	130,62	6,89
2 - 320	299,85	294,79	1,69	318,10	301,42	5,24
3 - 480	489,05	475,67	2,73	420,15	426,77	-1,58
4 - 640	557,82	545,67	2,18	561,82	555,13	1,19
5 - 800	577,94	514,60	10,96	684,20	595,62	12,95
6 - 1000	739,78	599,67	18,94	699,40	663,30	5,16

P.N: potência nominal; P.R<sub>i</sub>: potência real Inicial; P.R<sub>f</sub>: potência real final.

Pode-se observar que quando o sistema de SCU: OFF, há uma maior estabilidade, para o SCU: ON acontece a formação de picos proveniente do acionamento da válvula de purga. Porém, os maiores valores de potência são obtidos com o SCU: ON, com exceção da potência nominal de 1000 W, que atingiu valor inicial maior quando o SCU: OFF, neste mesmo ponto obtivesse a maior diferença entre os dados inicial e final, uma diferença de 18,94 %.

Para os desvios da potência inicial em relação a potência final, pode-se observar que com o SCU: OFF, os valores de baixas à médias potências (160, 320, 480 e 640 W), apresentaram desvios baixos, com valores menores que 4 %.

A Figura 39 apresenta esses valores de diferença entre a potência inicial e final de forma gráfica.

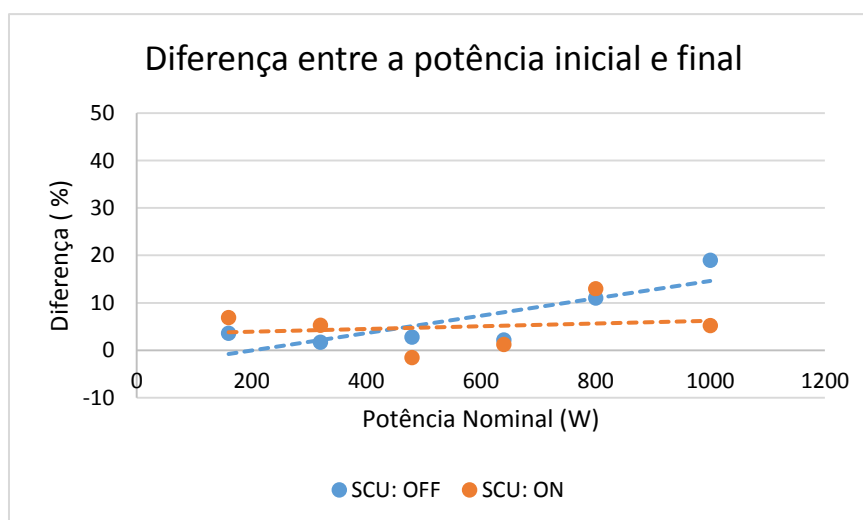


Figura 39: Diferença entre a potência inicial e final para os SCU: OFF e ON.

No caso da célula operando com o SCU: ON a potência globalmente não sofre grandes variações (abaixo de 8 % de diferença). Com a célula operando com o SCU: OFF a diferença entre a potência real inicial e final fica relativamente constante (entre 2 e 4 %) para as potências nominais baixas (inferior a 640 W) e para as potências maiores aumenta gradativamente, subindo para 10 % quando se opera com 800 W e atingindo quase 20 % com 1000 W. Isto se explica pelo fato que nessas potências maiores a densidade de corrente é limitada pela perda por concentração ou transferência de massa do combustível/oxidante.

Na Figura 40 são apresentados os valores de desvio da potência real em relação à potência nominal inicial e final para o sistema SCU: OFF. Para as potências nominais mais altas (800 e 1000 W) os desvios foram mais elevados variando de aproximadamente de 26,0 a 40,0 %, isto implica em um baixo rendimento da célula já que não se consegue obter valores próximos aos estimados previamente pela carga resistiva.

Se comparando as curvas dos valores iniciais e finais, visto que, os dados foram tratados e analisando em um tempo de 30 minutos, pode-se avaliar o mesmo comportamento, para as baixas e médias potências variando entre 2,0 e 4,0 %. Para a potência de 800 W a variação foi de 8,1 %, estando o maior destaque para o experimento realizado com 1000 W onde apresentou uma variação bastante mais elevada em relação aos demais experimentos, com valores em torno de 14,0 %, como é possível observar na Figura 40.

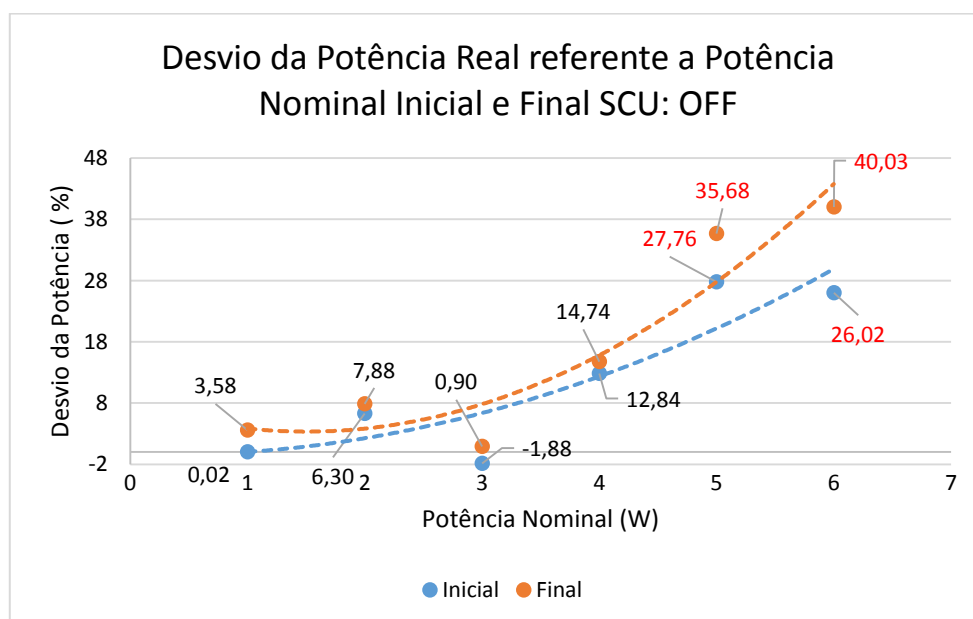


Figura 40:

Desvio da potência real em relação a potência nominal inicial e final para o sistema SCU: OFF.

Na Figura 41 são indicados os desvios com o SCU: ON, esses desvios foram em uma visão geral menores do que quando o SCU: OFF. Porém, ao analisar ponto a ponto pode-se observar que os desvios foram relativamente maiores em relação à potência real comparada com a potência nominal para os valores de desvios iniciais e finais. Ao se comparar os valores de desvio para cada potência real no valor inicial e final pode-se observar que essa diferença é menor que se comparado com o SCU: OFF. Os valores de diferença entre os desvios foram inferiores a 6,0 % para as potências de 160, 320, 480, 640 e 1000 W e de 11,1 % para a potência nominal de 800 W.

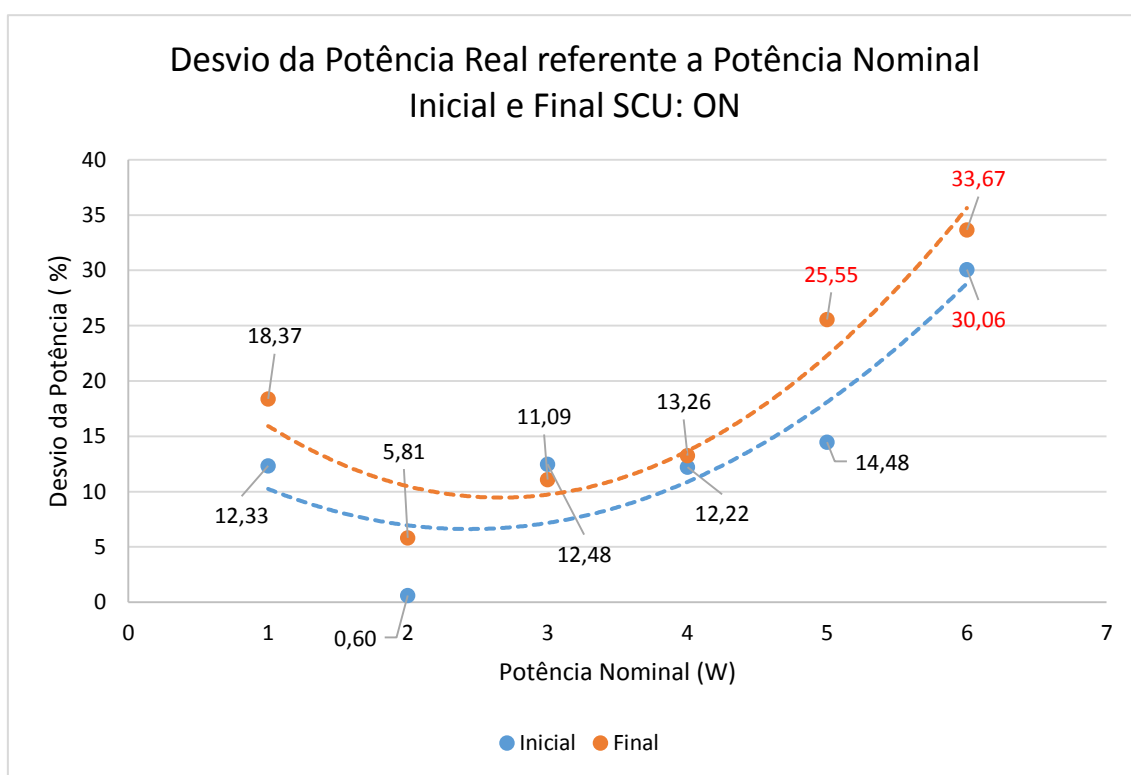


Figura 41: Desvio da potência real em relação a potência nominal inicial e final para o sistema SCU: ON.

Os valores de desvio para cada potência nominal estão detalhados na Tabela 13.

Tabela 13: Desvio inicial e final para as potências reais em relação a potência nominal para os sistemas OFF e ON.

<b>Potência Real</b>				
Potência Nominal (W)	SCU: OFF		SCU: ON	
	Desvio Inicial (%)	Desvio Final (%)	Desvio Inicial (%)	Desvio Final (%)
1	12,33	18,37	12,33	18,37
0,60	0,60	5,81	0,60	5,81
2	11,09	12,48	11,09	12,48
3	13,26	12,22	13,26	12,22
4	14,48	25,55	14,48	25,55
5	30,06	33,67	30,06	33,67
6				

160	0,02	3,58	12,33	18,37
320	6,30	7,88	0,60	5,81
480	-1,88	0,90	12,48	11,09
640	12,84	14,74	12,22	13,26
800	<b>27,76</b>	<b>35,88</b>	<b>14,48</b>	<b>25,55</b>
1000	<b>26,02</b>	<b>40,03</b>	<b>30,06</b>	<b>33,67</b>

Com isso, ao se comparar as potências reais com a potência nominal, verificou-se que o sistema de controle de carga variável desenvolvido se mostrou adequado e confiável para testar a célula a combustível com potências baixas e médias e altas (160, 320, 480, 640, 800 e 1000 W), com um desvio de aproximadamente 20 %.

#### 1.4 Curva de Polarização

O desempenho de uma célula geralmente é expresso através de sua curva de polarização, ou seja, a dependência do potencial da célula e a densidade de corrente (*curva  $J_0 \times E$* ).

As Figuras 42 e 43 apresentam as curvas de polarização com a célula operando com  $H_2$  ultrapuro e  $O_2/ar$ . Analisando ambas as curvas se observou que a célula possui um perfil clássico, em que a célula apresenta perdas por ativação em baixos valores de corrente, isso devido à lenta reação de redução do oxigênio se comparada com a reação de oxidação do hidrogênio, perda por queda ôhmica em valores de corrente intermediária graças à resistência do eletrólito e do sistema como um todo e no caso de uma análise mais completa em altos valores de corrente é possível analisar as limitações devido à perda por concentração ou transferência de massa. (HANDBOOK OF FUEL CELL, 2003).

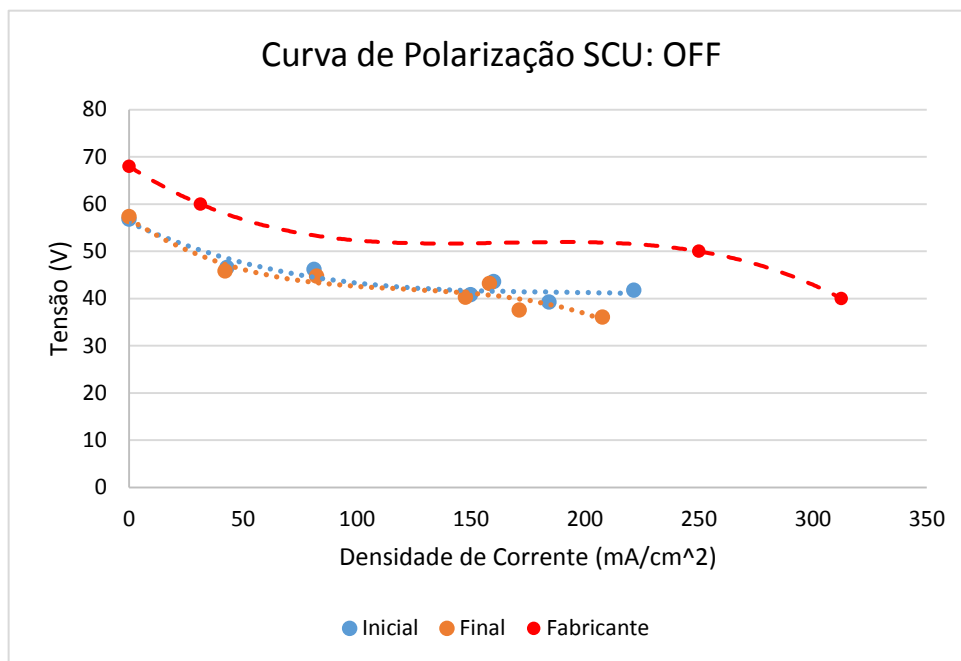


Figura 42: Curva de polarização inicial, final e fornecida no manual no fabricante, tensão em função da densidade de corrente fornecida pela célula para o SCU: OFF.

Em concordância com a Figura 6 que se remete a curva de potencial versus a densidade de corrente e as polarizações que ocorrem no eletrodo, podendo concluir que a primeira zona da curva de polarização apresenta uma grande queda de tensão (57,0 a 45,0 V) em até aproximadamente 42,0 mA/cm<sup>2</sup>. Em um segundo intervalo com valores intermediários de densidade de corrente (82,0 à 170,0 mA/cm<sup>2</sup>) é possível observar um comportamento linear destacando o domínio por sobretensão ôhmica. Em sequência se destaca a sobretensão por ativação, estando situado em valores de densidade de corrente de 170,0 à 220,0 mA/cm<sup>2</sup>.



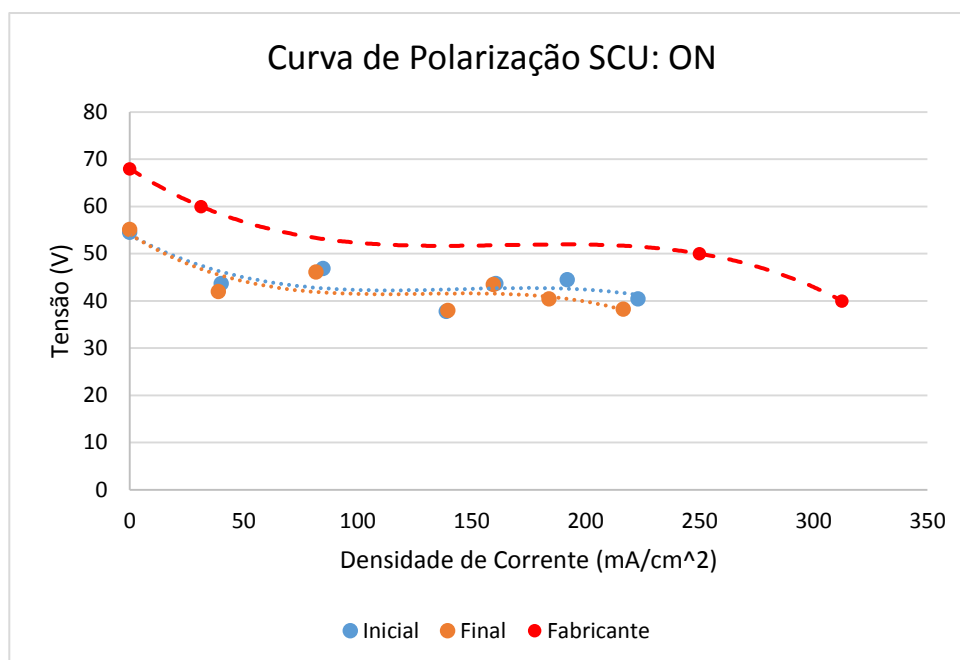


Figura 43: Curva de polarização inicial, final e fornecida no manual no fabricante, tensão em função da densidade de corrente fornecida pela célula para o SCU: ON.

A Figura 43 assume o mesmo perfil da Figura 42, logo, pode-se analisar que para na primeira zona da curva de polarização o valor de queda de tensão foi em aproximadamente 40,0 mA/cm<sup>2</sup>. Entretanto, no intervalo de 84,0 à 160,0 mA/cm<sup>2</sup>, a segunda zona é estabelecida, podendo observar um comportamento característico da sobretensão ôhmica. Com isso, a sobretensão por ativação, se estabeleceu entre valores de densidade de corrente de 191,0 à 223,0 mA/cm<sup>2</sup>.

A curva de polarização tanto para sistemas SCU: OFF quanto SCU: ON apresentou um comportamento similar ao teórico, porém com valores a baixo da curva estabelecida pelo manual do fabricante. Isto se dá pelo desgaste da célula proveniente do tempo de aquisição e do tempo sem utilização, visto que a célula foi adquirida no início de 2011, tendo assim um tempo de vida de mais de cinco anos, mesmo se a célula não foi usada o tempo todo. Isso deve ser uma consequência da degradação dos eletrodos (WANG et al., 2009).

## 2. Fluxo de Hidrogênio

O controle *on-off* do sistema de curto circuito responsável pelo acionamento da válvula de purga aumenta consideravelmente a quantidade de gás hidrogênio injetada, e por consequência, o seu desperdício. A purga tem

como finalidade a eliminação da água, produto da reação e é realizada injetando um excesso de  $H_2$ . Pois este excesso de gás não tem tempo de reagir e ser consumido sendo assim, é liberado na atmosfera. Com intuito de minimizar esse desperdício, foi adquirido um monômetro para baixas pressões e acoplado em ao sistema de cilindros de gás (Figura 44), com a finalidade de baixar a pressão de entrada do gás  $H_2$ , conforme as recomendações do fabricante.

Figura 44: Monômetro para baixas pressões.



Com auxílio do monômetro é possível regular a pressão do gás hidrogênio para a estabelecida pelo fabricante da célula H-1000 (0,45 – 0,55 bar), porém a célula não conseguiu operar com essa faixa de pressão, sendo necessário elevar a pressão para aproximadamente 1 bar. Após essa elevação, a célula operou sem desfuncionamento.

Os dados de gás hidrogênio consumido de acordo com a potência nominal da célula são fornecidos na Tabela 14. Os mesmos foram calculados a partir do gráfico de fluxo de hidrogênio (Figura 26) fornecido pelo fabricante da célula.

Tabela 14: Valores de consume de hidrogênio de acordo com a potência nominal calculados com na Figura 26 fornecida pelo manual do fabricante.

<b>Consumo de hidrogênio de acordo com a potência nominal</b>		
Potência (W)	Consumo de $H_2$ (L/min)	Consumo de $H_2$ (mL/s)
160	1,92	32,00
230	3,84	64,00

480	5,76	96,00
640	7,68	128,00
800	9,60	160,00
1000	12,00	200,00

As Figuras 45 e 46 exibem as curvas de consumo de hidrogênio para o SCU: OFF e ON em L/mim em função da potência real atingida pela célula a combustível.

Como os valores de fluxo obtido, é possível concluir que o gás  $H_2$  apresentou um baixo tempo de residência na célula. No caso, a pressão de operação foi maior que a pressão exigida pelo fabricante da célula a combustível ( $P_{H_2} > P_{Fab.}$ ). Conseqüentemente a célula apresentou um menor desempenho dos eletrodos (catalisadores). Isto, também, pode atribuído ao design dos canais de distribuição dos gases  $H_2$  e  $O_2/Ar$  não ser construído de forma otimizada.

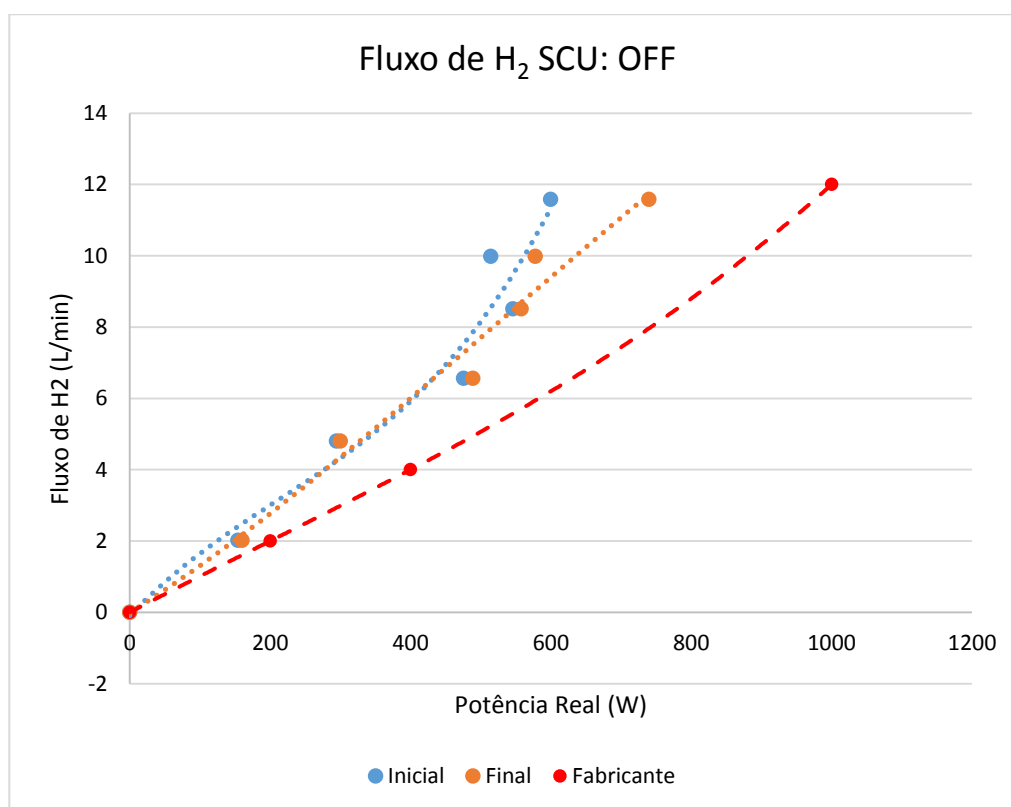


Figura 45: Gráfico das curvas do fluxo de hidrogênio consumido pela célula a combustível em relação a potência real atingida para o SCU: OFF e a curva fornecida pelo fabricante.

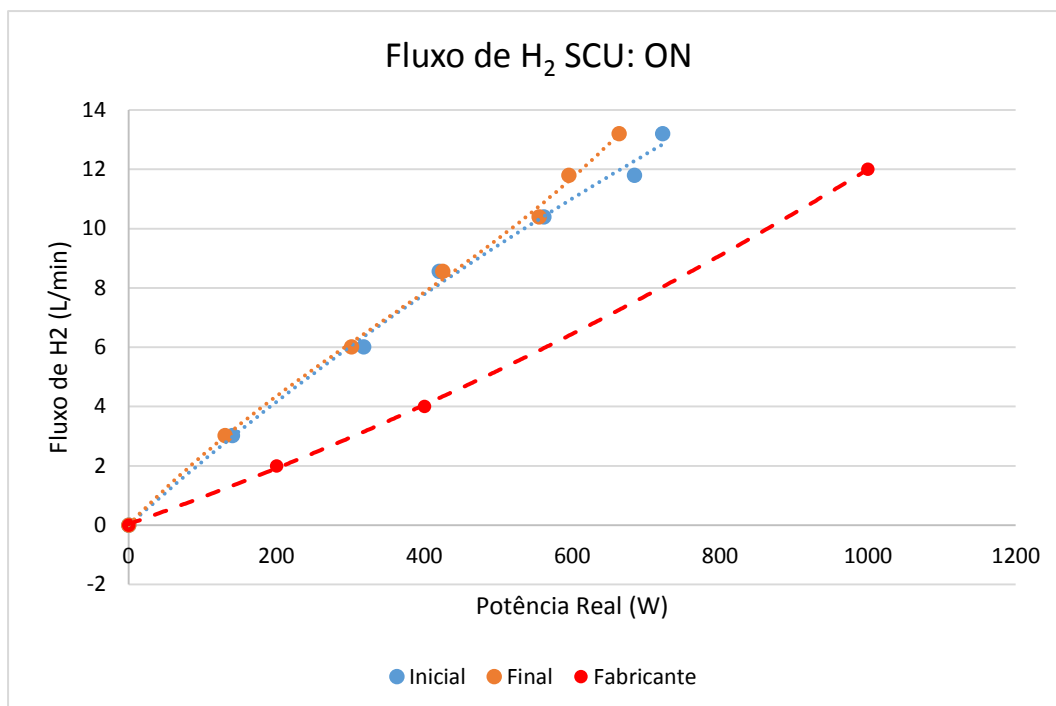


Figura 46: Gráfico das curvas do fluxo de hidrogênio consumido pela célula a combustível em relação a potência real atingida para o SCU: ON e a curva fornecida pelo fabricante.

A Tabela 15, expõe a quantidade de hidrogênio pela célula a combustível em L/min e mL/s, e a quantidade de gás hidrogênio utilizado na reação eletrolítica. Essa quantidade de hidrogênio consumido na reação foi calculada através da Equação (59):

$$\text{Total de } H_2 \text{ consumido} = H_{2c} = \frac{i_{op}}{2F} \quad (59)$$

onde  $i_{op}$  é a corrente de operação da célula em ampere (A) e  $H_{2c}$  o fluxo de hidrogênio injetado em litros por minuto (L/min)

Introduzindo o volume molar do gás hidrogênio ( $VM_{H_2}$ ), e substituindo o valor da constante de Faraday, tem-se:

$$H_{2c} = \frac{i_{op} \times VM_{H_2}}{2F}$$

$$H_{2c} = \frac{i_{op} \times 24,465L \cdot mol^{-1}}{2 \times 96487C \cdot mol^{-1}}$$

Logo:

$$H_{2c} = i_{op} \times 1,268 \times 10^{-4} L/s \quad (60)$$

Tabela 15: Fluxo de H<sub>2</sub> necessário para operação da célula, corrente média de operação em cada potência nominal e a quantidade real de H<sub>2</sub> consumido para realizar a reação da célula a combustível.

Fluxo de H <sub>2</sub> , corrente de operação e a quantidade de H <sub>2</sub> consumido								
P. N. (W)	SCU: OFF				SCU: ON			
	Fluxo de H <sub>2</sub>		i <sub>op</sub> (A) (média)	H <sub>2con</sub> (mL/s)	Fluxo de H <sub>2</sub>		i <sub>op</sub> (A) (média)	H <sub>2con</sub> (mL/s)
	(L/min)	mL/s			(L/min)	mL/s		
160	2,02	33,7	3,435	0,436	3,02	50,3	3,212	0,407
320	4,80	80,0	6,495	0,823	6,01	100,2	6,783	0,860
480	6,56	109,3	11,982	1,519	8,56	142,7	11,108	1,408
640	8,51	141,8	12,794	1,622	10,4	173,3	12,849	1,629
800	9,98	166,3	14,738	1,869	11,8	196,7	15,358	1,947
1000	11,58	193,0	17,716	2,246	13,2	220,0	17,844	2,262

Onde, i<sub>op</sub> corrente média de operação da célula a combustível; H<sub>2con</sub> quantidade de hidrogênio consumido para a reação eletrolítica.

Com base na Tabela 15, é possível ressaltar que a quantidade de gás hidrogênio fornecido a célula a combustível é, em ambos os regimes de operação, aproximadamente 100 vezes maior do que a quantidade que seja realmente necessária para a reação eletrocatalítica.

A Tabela 16 exibe os valores dos acréscimos no consumo de hidrogênio tomando para base de cálculos os valores da Tabela 14, é apresentado os valores de acréscimo para os sistemas OFF e ON, e a variação em porcentagem entre os dois sistemas de operação.

Tabela 16: Variação do consumo do gás hidrogênio em relação ao manual do fabricante da célula a combustível e a variação em porcentagem do consumo do gás entre os sistemas SCU: OFF e SCU: ON.

Variação do consumo de Hidrogênio			
Potência Nominal (W)	SCU: OFF	SCU: ON	Variação em (%) de SCU: OFF para ON
	Acréscimo segundo manual (%)	Acréscimo segundo manual (%)	
160	5,31	57,11	51,79
230	25,00	56,62	31,60
480	13,85	48,61	34,75
640	10,78	35,34	24,52
800	3,93	22,92	18,97
1000	-3,49	10,00	13,51

A partir da Tabela 16, é notório o grande desperdício de hidrogênio, porém esses altos valores de fluxo podem ter sido acarretados pela elevação da pressão de operação da célula a combustível. E a diferença elevada de variação de consumo entre os sistemas de operação acontece devido a válvula de purga. De acordo com a Tabela 16, as baixas e intermediárias potências nominais (160, 320 e 480 W) apresentaram uma maior variação no consumo de H<sub>2</sub>. Dando destaque para o teste realizado com 160 W, onde esta variação entre os fluxos de operação para os dois regimes superou o valor de 50 %. Este grande desperdício do gás hidrogênio deixa supor que a célula utilizada experimentalmente não possui canais de fluxo de alimentação otimizados e pode ser alvo de trabalhos de pesquisas futuras.

### 3. Eficiências da célula a combustível

De acordo com os dados obtidos e com os cálculos realizados é possível obter a eficiência operacional ou eficiência do sistema da célula a combustível utilizada experimentalmente.

Como visto anteriormente (Equação 12), o rendimento termodinâmico da célula a combustível é uma relação entre a energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) e a variação da entalpia de reação ( $\Delta H$ ) a qual, em condições normais de temperatura e pressão (CNTP) é de 83 %.

O rendimento operacional da célula é função do ponto de operação, dado pela Equação (61):

$$\varepsilon_{op} = \frac{U_{op}}{n^{\circ} \text{ de células}} \quad (61)$$

onde  $U_{op}$  é a tensão de operação da célula a combustível.

O rendimento máximo do sistema é o produto de todos os rendimentos, como está detalhado nas Tabelas 17 e 18.

Tabela 17: Rendimentos da célula a combustível para o SCU: OFF.

SCU: OFF				
Potência Nominal (W)	$\varepsilon_{el}$	$\varepsilon_F$	$\varepsilon_{op}$	$\varepsilon_S$ (%)
160	0,5216	0,1329	0,6415	3,6911

320	0,5228	0,2528	0,6431	7,0541
480	0,4649	0,4653	0,5718	10,2664
640	0,4894	0,4964	0,6019	12,1375
800	0,4360	0,5493	0,5363	10,6596
1000	0,4188	0,6553	0,5151	11,7341

Onde,  $\varepsilon_{el}$  é a eficiência eletroquímica da célula;  $\varepsilon_F$  a eficiência Farádica;  $\varepsilon_{op}$  eficiência de operação e;  $\varepsilon_S$  eficiência do sistema em porcentagem.

Tabela 18: Rendimentos da célula a combustível para o SCU: ON.

SCU: ON				
Potência Nominal (W)	$\varepsilon_{el}$	$\varepsilon_F$	$\varepsilon_{op}$	$\varepsilon_S$ (%)
160	0,4944	0,1231	0,6081	3,0716
320	0,5167	0,2620	0,6356	7,1412
480	0,4263	0,4328	0,5243	8,0291
640	0,4879	0,4955	0,6001	12,0422
800	0,4593	0,5784	0,5650	12,4581
1000	0,4415	0,6633	0,5431	13,1997

Onde,  $\varepsilon_{el}$  é a eficiência eletroquímica da célula;  $\varepsilon_F$  a eficiência Farádica;  $\varepsilon_{op}$  eficiência de operação e;  $\varepsilon_S$  eficiência do sistema em porcentagem.

Pode-se observar que o rendimento do sistema cresce linearmente em função da potência exigida pela célula a combustível, porém foram obtidos valores abaixo do esperado. Geralmente, as eficiências são de 11,7 % e 13,2 %, com o SCU: OFF e SCU: ON, respectivamente.

A eficiência farádica é o principal responsável pelos baixos valores das eficiências do sistema. O valor da eficiência farádica chega a um valor máximo de 66 % enquanto podia se esperar valores em torno de 90 %.

#### 4. Comparação entre parâmetros

Os dados obtidos por SANTOS, 2013 são apresentados nas Figuras 47 e 48, com intuito de comparar se houve alguma variação nos parâmetros operacionais após ser utilizando por SANTOS, 2013.

Os testes na célula a combustível foram realizados se mantendo as seguintes faixas de carga 160, 320, 480, 640, 800 e 1000 W, durante um tempo de 30 minutos. Em cada rampa de carga previamente estabelecida foi realizado

a aquisição e o armazenamento dos dados no computador em formato .CSV compatível com o programa da Microsoft (Excel).

A Figura 49 apresenta estes dados tratados e organizados em gráficos, em um primeiro momento, mostrando os resultados para o sistema de curto circuito desligado (SCU: OFF).

Na Figura 50, são apresentados os dados para a célula com as mesmas potências nominais preestabelecidas, no mesmo intervalo de tempo, mas para o sistema de curto circuito ligado (SCU: ON).

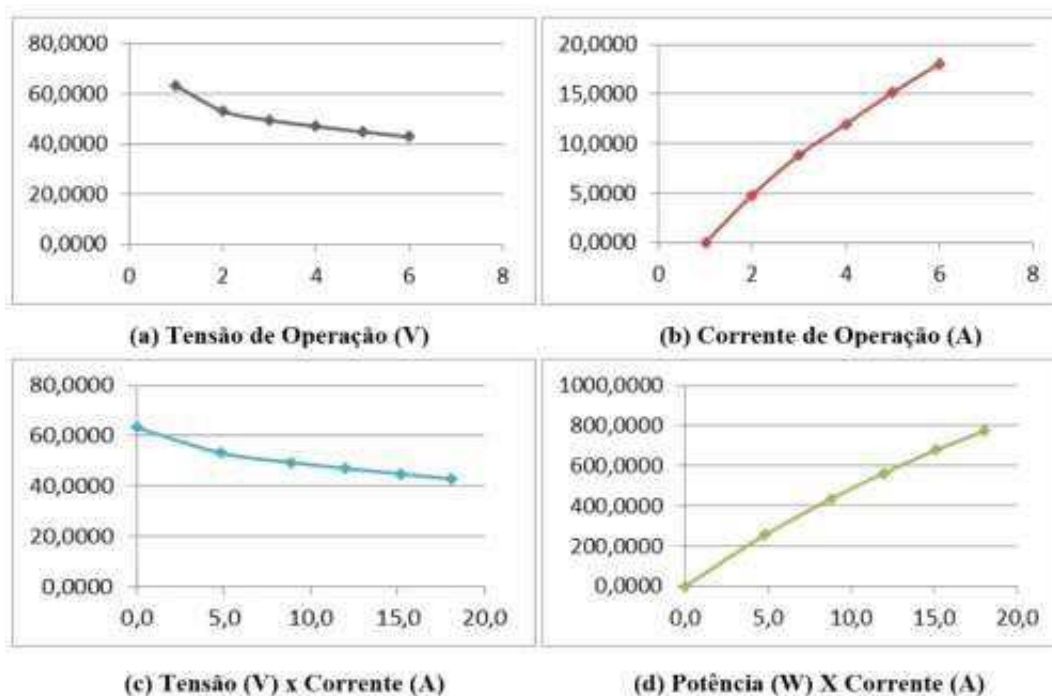


Figura 47: Resultados dos testes os sistemas de curto circuito desligado (SCU: OFF).

FONTE: SANTOS, 2013



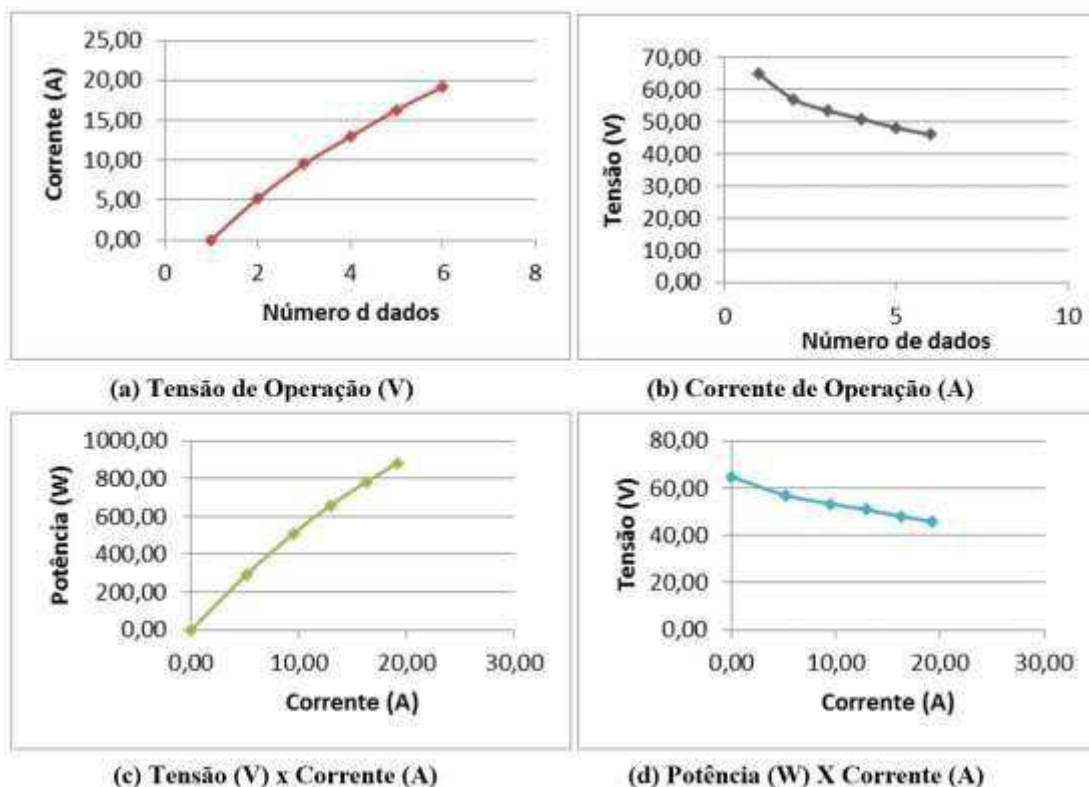


Figura 48: Resultados dos testes os sistemas de curto circuito ligado (SCU: ON).

FONTE: SANTOS, 2013.

Ao se comparar os dados experimentais com os fornecidos por SANTOS, 2013, é possível observar uma variação nas curvas dos parâmetros analisados, e os mesmos dados se comparados com os do manual do fabricante da célula H-1000, mostra uma variação mais acentuada.

Os testes apresentados por SANTOS, 2013, apresentaram uma variação em torno de 10 % dos valores que constam nas curvas fornecidas pelo manual, ao analisar a potência máxima fornecida pela célula a combustível de 1000 W, o mesmo conseguiu obter valores de potência real de saída em torno de 900 W, com uma tensão de 45,0 V e uma corrente de aproximadamente 20,0 A, tanto para o sistema de curto circuito desligado quanto ligado, como pode ser analisado nas Figuras 47 e 48.

Já para o mesmo ponto operacional, como mostrados nas Figuras 26, 27 e 26, os valores fornecidos pelo fabricante para uma potência de 1000 W, são tensão de aproximadamente 43,2 V e corrente de 23,0 A.

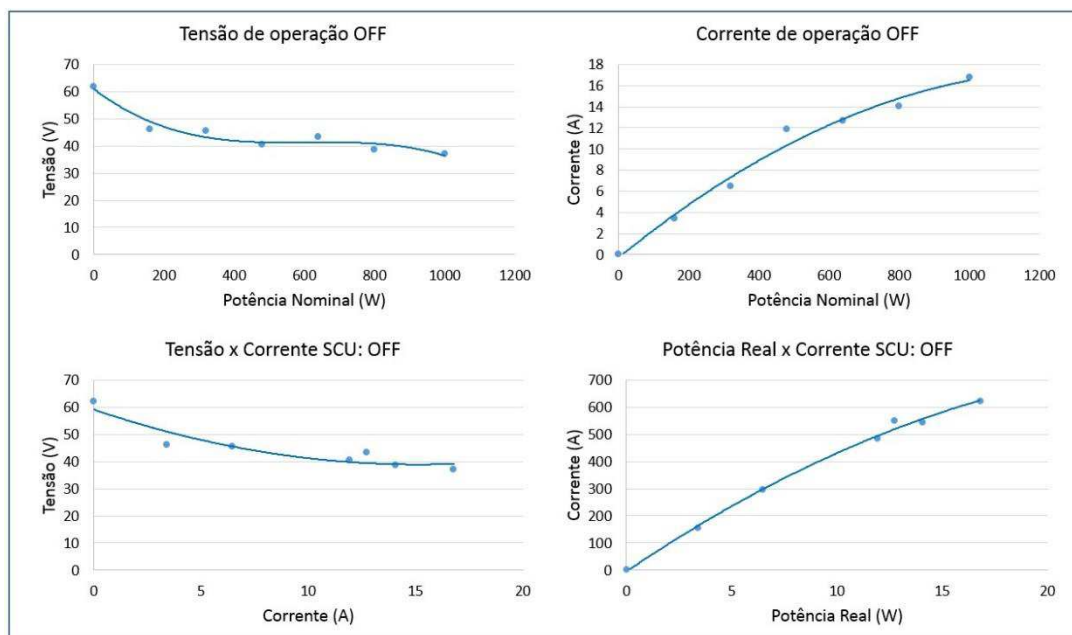


Figura 49: Resultados da célula a combustível com sistema de curto circuito desligado (SCU: OFF)

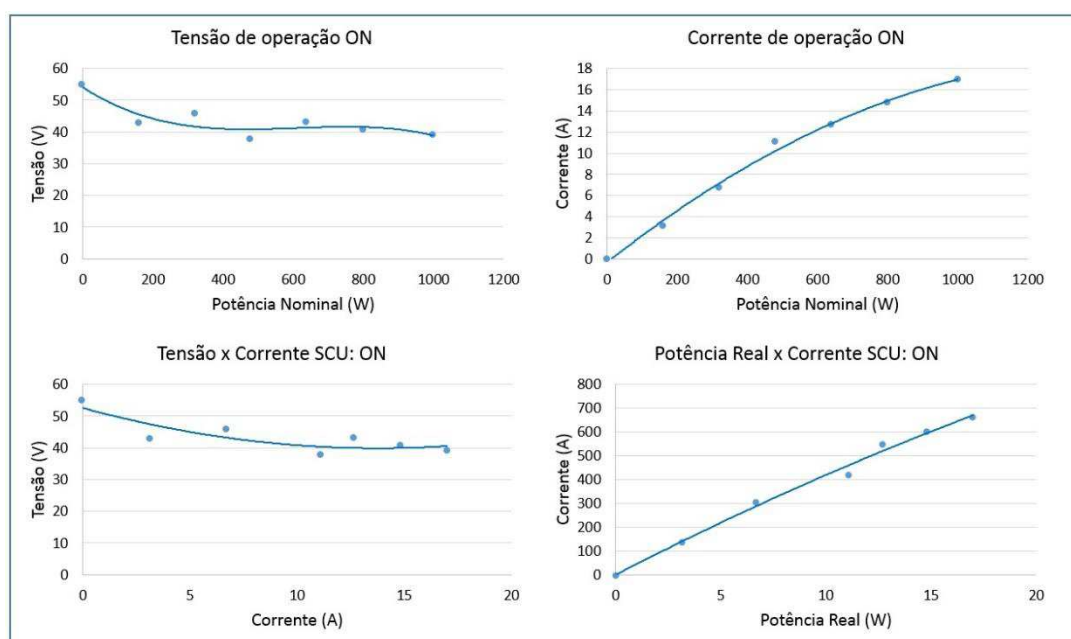


Figura 50: Resultados da célula a combustível com sistema de curto circuito ligado (SCU: ON)

A Tabela 19 apresenta os valores de redução se comparado com os valores fornecidos pelos dois referenciais. Essa redução se dá tanto por alterações nos valores de resistência da célula, provocando assim, um menor desempenho, referente aos parâmetros analisados.

Tabela 19: Redução em relação aos referenciais, Santos (2013) e o Manual do fabricante da H-1000.

Redução de parâmetros segundo dados referenciais		
Referenciais	SCU: OFF	SCU: ON

	Manual Fabricante	Santos, 2013	Obtido	Red. Manual (%)	Red. Santos (%)	Obtido	Red. Manual (%)	Red. Santos (%)
Potência (W)	1000	900	622,21	37,72	30,81	664,14	33,52	26,12
Tensão (V)	43,2	45,0	37,12	14,33	17,84	39,10	9,54	13,15
Corrente (A)	23,0	20,0	16,84	27,01	16,11	17,05	26,02	15,03

Segundo a Tabela 19, e tomando para base de cálculos apenas a potência máxima da célula (1000 W), é possível observar uma queda nos valores das variáveis escolhidas. Baseando-se no manual fornecido pelo fabricante da célula H-1000, a maior redução se concentrou no parâmetro potência. O mesmo ocorreu tomando como base os dados obtidos por SANTOS, 2013, apresentando em ambos os casos redução média de 32,0 %. Para os dados de tensão, pode-se observar que os menores valores de redução foram obtidos quando o sistema de curto circuito se encontra ligado. Os valores de corrente obtidos foram bem menores do que o esperado, conseqüentemente, fazendo com que a célula apresente um menor desempenho.

## ***CONCLUSÕES***

A caracterização da célula a combustível  $H_2/Ar$  do tipo PEM de potência nominal de 1 kW foi feita como o uso de um sistema de carga resistiva. A célula opera com um sistema de curto circuito, SCU. Os seguintes resultados foram obtidos:

- Com o SCU: OFF, a tensão média da célula foi de 37,09 V, com uma corrente média de operação de 16,78 A, o que corresponde a uma densidade de corrente de 209,75 mAcm<sup>-2</sup>. Consequentemente apresentou uma potência média de saída de aproximadamente 623 W. Nestas condições de operação, a célula a combustível alcançou valores de eficiência do sistema em torno de 11,73 %. Assim como é de se esperar, a eficiência da célula aumentou gradativamente com o aumento da potência da célula a combustível, sendo mais eficiente ao trabalhar com potências nominais mais altas.
- Para o SCU: ON, a tensão média da célula 39,10 V, o valor de corrente média de 17,81 A, atingindo uma densidade de corrente de 22,62 mAcm<sup>-2</sup>, com a potência média de saída em torno de 663 W. Além de uma eficiência relativamente maior do que quando operando com o SCU: OFF (eficiência global de 13,20 %) a célula apresentou uma maior estabilidade.
- O sistema controlado de carga variável se mostrou apropriado para caracterizar a célula a combustível, alcançando as potências definidas, principalmente as médias e altas potências onde o desvio apresentado foi inferior a 20 %.
- A curva de polarização tanto para SCU: OFF quanto para o SCU: ON apresentou um perfil clássico para células a combustível  $H_2/Ar$  do tipo PEM em que a célula apresenta perdas por ativação em baixos valores de densidade de corrente, perda por queda ôhmica em valores de densidade de corrente intermediária graças à resistência do eletrólito e do sistema como um todo, e, em altos valores de densidade de corrente, é possível analisar as limitações devido à perda por concentração ou transferência de massa.
- O fluxo de gás hidrogênio foi maior do que esperado. Isto se deu pelo aumento da pressão de operação do gás na célula a

combustível, contribuindo para que o consumo de combustível seja muito maior do que a quantidade necessária para produção de energia. Quando a célula a combustível opera com o SCU: OFF, o consumo da quantidade de hidrogênio é menor do que quando a célula opera com o SCU: ON, isso porque a válvula de purga responsável pela retirada da água produzida e acionada à cada 10 s, injeta mais gás hidrogênio na célula, e conseqüentemente maior é o desperdício deste insumo.

Mesmo após 6 anos de vida, a célula a combustível consegue produzir energia, porém fica comprovado que a sua produção não é mais tão eficiente no aproveitamento do combustível (66%), apresentando um grande desperdício.

***REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS***

ANDRADE, A. B.; **Desenvolvimento de conjuntos de eletrodo-membrana-eletrodo para células a combustível a membrana trocadora de prótons (PEM) por impressão à tela**, Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – Autarquia associada a Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

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

APPLEBY A.J; FOULKES F.R. **A Fuel Cell Handbook**, 2nd ed.; p. 22, Kreiger Publishing Co., p. 22, 1993

BARBIR, F. **PEM Fuel Cells – Theory and Practice**. Elsevier Academic Press, California, 2005.

BEHLING, N.H.; **Fuel Cells Current Technology Challenges and Future Research Needs**, Elsevier Academic Press, 2013.

BLOOM, H.; CUTMAN, F.; **Electrochemistry**, Plenum Press, p. 121, New York 1981.

BOCKRIS, J. O'M.; READDY, A. K. N.; **Modern Electrochemistry: Ionics**, v.1, 2ª Edição, 1998.

BOOTH, D.; Understanding fuel cells. *Home Power*. USA, n. 35, p. 37-40, 1993.

BRADY, M. P.; **Preferential thermal nitridation to form pin-hole free Cr-nitrides to protect proton exchange membrane fuel cell metallic bipolar plates**, Scripta Materialia, v. 50, p. 1017–1022, 2004.



CINDRELLA, L.; KANNAN, A. M.; SAMINATHAN, K.; HO, Y., LIN, C. W.; WERTZ, J.; ***Gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells – A review***, Journal of Power Sources, v. 194, p. 146–160, 2009.

CORBO, P.; MIGLIARDINI, F.; VENERI, O.; ***Performance investigation of 2.4 kW PEM fuel cell stack in vehicles***, Int. J. Hydrogen Energy v. 32; p. 4340–4349, 2007.

COSTA, A. R.; ***Modelagem computacional e análise do comportamento de células a combustível de membrana polimérica em regime estático e dinâmico de carga***, Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2005.

CUNHA, E. F.; ***Avaliação e aplicação de tecnologias de células a combustível tipo PEM desenvolvidas no IPEN em um módulo de 500 W<sub>e</sub> de potência nominal***. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2009.

DOE; ***Fuel Cell Handbook, Seventh Edition***, EG&G Technical Services, Inc. 2004.

DUBNO, W., GEVING, B.; ***Low Cost, High Efficiency, “High Pressure Hydrogen Storage, DOE 2006 annual Progress Report Part IV”***, p. 521–524 , 2006.

EISENBERG, A.; YEAGER, H. ***Perfluorinated Ionomer Membranes***. ACS Symposium Series 180. pg. 487, 1982.

FARADAY; SCHOEBEING; ***The letters and Schoenbein***. Universidad de California, 1989. Disponível em <http://www.archive.org/stream/lettersoffaraday00fararich>. Acesso em 2014.

GROVE, W. R.; Phil. Mag., 21,417, 1842.

HAMANN, C. H.; HMEMNETT, A.; VIELSTICH, W.; ***Electrochemistry***. Wiley-VHC, 1998.

HANDBOOK OF FUEL CELL. 5 Ed. EG&G Services, Parsons, INC., U.S Department of Energy. Science Applications International Corporation, 2000.

HANDBOOK OF FUEL CELL. Inc. Science Applications International Corporation Fuel Cell Handbook, Sixth Edition Morgantown, West Virginia U. S. Department of Energy, EG&G Technical Service, 2002.

HANDBOOK OF FUEL CELL ***Fundamentals Technology and Applications*** John Wiley & Sons Ltd., v.1, c.5, p.31, 2003.

HUANG, J. H.; BAIRD, D. G.; MCGRATH, J. E.; ***Development of fuel cell bipolar plates from graphite filled wet-lay thermoplastic composite materials***, J. Power Sources, v. 150, p. 110–119, 2005.

KIRUBAKARAN, A. J., 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.

LABORDE, H., M., LEGER, J-M, LAMY, C., ***Etude prospective sur l'état actuel de la connaissance dans le domaine des piles à combustible hydrogène oxygène à électrolyte polymère cationique***. Contrat n° 896/CNES/93/0990, 124 p., 1995.

LARMINIE, J.; ANDREW D.; ***Fuel cell systems explained*** – 2nd ed. John Wiley & Sons Ltd, England, 2003.

LI, X.; SABIR, I.; ***Review of bipolar plates in PEM fuel cells: flow-field designs***, Int. J. Hydrogen Energy, v. 30, p. 359–71, 2005.

LINARDI, M.; ***Introdução a Ciência e Tecnologias da Célula a Combustível***. São Paulo, SP.; ArtLiber Editora, 2010.

MA, Y-L.; ***Conductive of PBI membranes for high-temperature polymer electrolyte fuel cell***, J. Electrochem. Soc., v. 151, p. A8–A16, 2004.

MAHAN, B. H.; ***Química, em curso universitário***. Edgar Blucher Ltda, 1997.

MARCHAND M.; ***Gestion de l'eau dans les piles à combustible***, Ph.D. at the Institute Polytechnique de Grenoble, 2005, consultado através de <http://www.sudoc.abes.fr/LNG=EN/>. Acesso em 2014.

MARTINS, R., KRAJACIC, G., ALVES, L., DUIC, N., TOSTE, A. J., ***Selection and installation of a hydrogen based energy storage***. II Iberian Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries, Vila Real, September 13<sup>th</sup>–17<sup>th</sup> 2009.

MENCH M.; ***Fuel Cell Engines***. John Wiley & Sons, 1<sup>a</sup> edição, 2008

NETO, R.; ***Células de Combustível de Electrólito Polimérico***, tese de Doutoramento no Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, 2006.

NUNES, G. M. F.; ***Caracterização de pilha de combustível de hidrogênio e monitorização de célula individual***. Dissertação (mestre em Engenharia Mecânica) – Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, 2010.

PAPAGEORGOPOULOS, D. D.; ***Fuel Cell technology program overview and introduction to the fuel cell pre-solicitation workshop***, in *DOE fuel cell pre-solicitation workshop*. Department of Energy, 2010.

PRATER, K., ***The renaissance of the solid polymer fuel cell***, J. Power Sources, v. 29, p. 239–250, 1990.

RAISTRICK, I. D.; ***Electrode assembly for use in a solid polymer electrolyte fuel cell***. US Patente nº 4.876.115, 24 de outubro de 1989.

SANTIS, M.; ***Investigation of current density inhomogeneities in polymer electrolyte fuel cell***. Ph. Thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, 2006.

SANTOS, J. G. N.; ***Elaboração e caracterização de camada de difusão de gás para células a combustível do tipo PEM***. Dissertação (Mestre em Engenharia) – Escola De Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, 2011.

SANTOS, J. E.; ***Controle e automação de um sistema de energia elétrica renovável: avaliação da célula a combustível H<sub>2</sub>/ar tipo PEM***. Tese (doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologias, Campina Grande, 2013.

SASAKI, H.; SOGA, T.; YATAKE, T.; KANO, A.; ***Development of 30 kW class PEFC system with pure hydrogen fuel***, FCDIC Fuel Cell Symp. Proc., v. 9; p. 117–121, 2002.

SILVA, R. F.; ***Surface conductivity and stability of metallic bipolar plate materials for polymer electrolyte fuel cells***, Electrochim. Acta, v. 51, p. 3592–3598, 2006.

SMITHA, B., SRIDHAR, S., KHAN, A. A.; ***Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications – a review***. J. Membrane Sci., v. 259, p. 10–26, 2005.

SMITHSONIAN'S, National Museum of American History, **Alkali Fuel Cell History**, Disponível em: [http://americanhistory.si.edu/fuelcells/images/059\\_020.jpg](http://americanhistory.si.edu/fuelcells/images/059_020.jpg), acesso: 17 de agosto de 2016.

SOUZA, M. M. V.; **Tecnologia do Hidrogênio**. Rio de Janeiro, RJ, Synergia, 2009.

SRIDHAR, P.; **Humidification studies on polymer electrolyte membrane fuel cell**, Fuel Energy Abstracts, p. 43–262, 2002.

STONE, C.; MORRISON, A. E.; **From curiosity to power to chance the world**, Solid State Ionics; v. 152, p. 1–13, 2002.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R.; **Eletroquímica**. EDUSP, 1998.

VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A.; **Handbook of fuel cells – fundamentals, technology and applications**, v. 1. England, John Willey & Sons Ltda, 2003.

VOSS, H. H.; CHOW, C. Y.; **Patent WO 93/06627**, 1993.

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

WANG, Y.; NORTHWOOD, D. O.; **An investigation into TiN-coated 316L stainless steel as a bipolar plate material for PEM fuel cells**, J. Power Sources, v. 165, p. 293–298, 2007.

WANG, Y.; NORTHWOOD, D. O.; **An investigation of the electrochemical properties of PVD TiN-coated SS410 in simulated PEM fuel cell environments**, Int. J. Hydrogen Energy, v. 32, p. 895–902, 2007.

WANG, Y.; CHEN, K. S.; MISHLER, J.; CHO, S. C.; ADROHER, X. C.; **A review of polymer electrolyte membrane fuel cell: Technology, applications, and needs on fundamental research**. Applied Energy, v. 88, p. 981–1007, 2011.

WANG, Z-B.; ZUO, P. J.; CHU, Y-Y.; YIN, G-P.; ***Durability studies on performance degradation of Pt/C catalysts of proton exchange membrane fuel cell.*** Int. J. Hydrogen Energy, v. 34, p. 4387 – 4394, 2009.

WOLF, H.; WILLERT-PORADA, M.; ***Electrically conductive LCP-carbon composite with low carbon content for bipolar plate application in polymer electrolyte membrane fuel cell,*** J. Power Sources, v. 153, p. 41–46, 2006.

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

WOLYNES, S. ***Técnicas eletroquímicas em corrosão.*** EdUSP – Editora da Universidade de São Paulo, p.38–48, 2003.

ZHANG, J.; ***High temperature PEM fuel cells,*** J. Power Sources, v. 160, p. 872–91, 2006.