

Estudo do Desempenho de uma Célula de Combustível de Membrana de Permuta Iónica com Eléctrodos de Cobre - Grafite

Patricia Fernández Pérez

Bolseira do Programa Alβan

Licenciada em Engenharia Química pelo
Instituto Superior Politécnico “José Antonio Echeverría”, Ciudad de La Habana, Cuba.

Dissertação submetida para satisfação parcial dos requisitos do grau de mestre em
Fundamentos e Aplicações da Mecânica dos Fluidos

Dissertação realizada sob orientação dos
Professores Carlos Manuel Coutinho Tavares de Pinho e José Duarte Ribeiro Marafona,
Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial da FEUP



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP



Instituto de Engenharia
Mecânica e Gestão Industrial

Porto, Outubro de 2009

“Aquele que deseje filosofar deve antes de mais duvidar de todas as coisas. Não pode tomar parte num debate antes de ter escutado as diversas opiniões, nem antes de avaliar e comparar as diversas opiniões, nem antes de avaliar e comparar as razões contrárias e a favor. Jamais deve julgar ou censurar um enunciado apenas pelo que ouviu, pela opinião da maioria, pela idade pelo mérito ou pelo prestígio do orador, devendo por consequência agir de acordo com uma doutrina orgânica que se mantém fiel ao real e uma verdade que pode ser entendida à luz da razão.”

Giordano Bruno: O Filósofo Maldito

Agradecimentos

Ao Professor Carlos Pinho pela sua excelente orientação, dedicação, fé em mim, continuo seguimento, paciência, disponibilidade e sobre tudo por me ter dado a oportunidade de trabalhar com ele.

Ao INEGI pela cedência das instalações e pela flexibilidade que me proporcionaram para realização deste trabalho.

Aos colegas de trabalho; já amigos Vítor, Silvina, Nicola, Ricardo, Daniela Silva, Daniela Falcão, Carlos Eduardo pelo incentivo, troca de ideias, sugestões e ajuda assim como a todos aqueles que de alguma forma colaboraram na execução deste trabalho.

Agradeço também ao Programa AlBan que me financiou o Mestrado e me deu a oportunidade de me graduar como mestre na FEUP.

Dedico esta tese aos meus Pais

Abstract

The main objective of this work was the study the performance of a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) with copper/graphite electrodes (INEGI_3).

The PEMFC tests were conducted at INEGI's facilities, in a laboratory scale bench suited to the evaluation of low power fuel cells.

Firstly, the fuel cell was initialized according to a protocol referred in a previous work. Secondly the experimental study was realized. The performance of the cell was measured by taking into account several operating parameters, namely cell temperature, humidification temperature and the flow of the reacting gases.

It was verified that the controlled increase of the cell operating temperature as well as provide adequate humidification to the gases improved the cell performance. The best performance of the cell was detected by operating it at 50 °C and for the gas humidification temperature of 55 °C and 60 °C, respectively for hydrogen and air. The humidification of both gases flow leads to the best performance when compared to single gas flow humidification.

There was an optimum value for the hydrogen (0,3 l/min) and the air (3,0 l/min) flow supply, although the air flow is the most important for the cell performance.

Resumo

“Estudo do desempenho de uma célula de combustível de membrana de permuta iónica e posterior comparação com uma célula de combustível semelhante anteriormente testada” é um trabalho que teve como objectivo geral testar a célula de combustível INEGI_3 usando eléctrodos mais baratos de cobre-grafite permitindo desta maneira a realização de ensaios sob diversas circunstâncias para otimizar a eficiência deste conversor energético.

Todos os testes foram realizados numa instalação laboratorial, existente no INEGI, adequada à avaliação de células de baixa potência.

Primeiramente procedeu-se à inicialização da célula de combustível segundo um protocolo, referido num trabalho anterior, para este tipo de células de combustível. Seguidamente passou-se ao estudo experimental da mesma. Avaliou-se o seu desempenho alterando diversos parâmetros de operação, nomeadamente a temperatura da célula e a da humedificação e os caudais dos gases reagentes.

Com base nas experiências realizadas pode-se concluir que o aumento controlado da temperatura da célula produz um efeito positivo no desempenho da mesma sempre que acompanhado de uma humedificação adequada.

O melhor desempenho da INEGI_3 foi obtido nas seguintes condições: $T(\text{célula}) = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{Thum}(\text{Ar}) = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{Thum}(\text{H}_2) = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os caudais óptimos foram utilizados: $Q(\text{Ar}) = 3,0\text{ l/min}$ e $Q(\text{H}_2) = 0,3\text{ l/min}$.

Prefácio

Como resultado de uma pesquisa bibliográfica sobre células de combustível de membrana de permuta iónica (PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), tendo em atenção a possibilidade de se utilizarem materiais diferentes da grafite nos eléctrodos e havendo a disponibilidade de se utilizarem “eléctrodos de cobre/grafite” desenvolveu-se o presente trabalho.

Depois de ser analisada toda a informação técnica e científica concluiu-se que até ao momento não foram estudadas células que utilizassem eléctrodos de cobre/grafite, fazendo, por esta razão, todo o sentido o seu estudo. O uso de eléctrodos de cobre/grafite em células de combustível do tipo PEM é uma ideia inovadora e se o desempenho termodinâmico da célula não for muito penalizado, comparativamente ao caso do uso exclusivo da grafite nos eléctrodos, a sua viabilidade em termos económicos será relevante.

Para além da análise da bibliografia consultada foi contactada directamente uma empresa cuja actividade fundamental é a produção e comercialização de placas de grafite, a SGL CARBON GROUP. A empresa ficou interessada no tema dos eléctrodos de cobre/grafite porque viram nestes uma oportunidade de negócio até à data inexistente. Este último aspecto confirmou o que já se tinha percebido acerca do facto dos eléctrodos de cobre/grafite serem uma aplicação inovadora em células de combustível.

Esta inovação representa sem dúvida a principal mais-valia deste trabalho de investigação, abrindo novas linhas orientadoras para futuras investigações neste campo.

Na actualidade, o consumo global de energia eléctrica é de 14 triliões de kWh, prevendo-se que no ano 2020 deverá atingir os 22 triliões (Santos e Santos, 2004). Existem diversos métodos de gerar energia eléctrica, contudo na sua maioria não são amigos do ambiente. Por outro lado, o recurso a formas de geração de energia não poluentes ainda não é económica ou tecnicamente viável.

Os combustíveis fósseis são um bem escasso, na posse apenas de alguns países, que cada vez se vão tornando mais caros e a sua utilização liberta poluentes. Tendo em consideração este cenário, torna-se essencial procurar fontes de energia alternativas que possam, eventualmente, vir a substituir progressivamente os combustíveis fósseis.

Neste contexto é necessário trabalhar na implementação de formas alternativas para produzir energia eléctrica, que minimizem a produção de poluentes e que num futuro próximo sejam menos dependentes de combustíveis fósseis recorrendo a transportadores energéticos alternativos aos frequentemente mais comuns, como por exemplo o hidrogénio. As células de combustível enquadram-se nesta condição, mas como actualmente ainda necessitam de materiais bastante dispendiosos interessará procurar alternativas credíveis em termos de materiais economicamente mais acessíveis, tal como poderá ser a aplicação de eléctrodos de cobre/grafite.

Este trabalho foi desenvolvido com o intuito de contribuir para a melhoria desta situação tendo como precedente um estudo anterior sobre desempenho de células de combustível de membrana de permuta iónica (Guimarães, 2006) levado a cabo nas instalações laboratoriais do INEGI – Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial.

Com este trabalho pretendeu-se testar o desempenho de uma célula de combustível, designada INEGI_3, que na sua constituição usa eléctrodos de cobre/grafite, através da realização de ensaios sob diversas condições de forma a otimizar a eficiência deste conversor energético. O desempenho desta célula foi comparado com o de outra em tudo idêntica e designada por INEGI_1, a menos de um pequeno pormenor, esta última célula usava eléctrodos em grafite ao passo que a célula INEGI_3 tem os eléctrodos em cobre/grafite.

A ideia de tornar a célula de combustível mais económica conduziu à construção de eléctrodos de cobre/grafite, os quais são significativamente mais baratos que os de grafite pura, célula INEGI_1. Esta célula, INEGI_1, foi previamente testada por Guimarães (2006).

Caso o desempenho da célula INEGI_3 seja razoável, ainda que inferior ao da INEGI_1, poderá levantar-se a hipótese da sua utilização trazer vantagens económicas associada ao menor custo dos eléctrodos, superando as desvantagens em termos de desempenho energético, passando o uso de eléctrodos de cobre/grafite a ser uma mais-valia tecnológica.

Índice

1	Introdução	31
1.1	Situação energética mundial	31
1.2	Hidrogénio	32
1.2.1	Métodos de produção	32
1.2.2	Armazenamento	34
1.3	Células de combustível	38
1.3.1	Perspectiva histórica	38
1.3.2	Alternativa à situação energética e ambiental a nível mundial	39
1.3.3	Fundamentos teóricos das células de combustível	40
1.3.4	Tipos de células de combustível	43
1.3.5	Vantagens	49
1.3.6	Desvantagens	50
1.3.7	Aplicação das células de combustível	51
2	Célula de Combustível com Membrana de Permuta Iónica.....	55
2.1	A célula combustível de membrana de permuta de iónica (CCMPI).....	55
2.2	Aspectos construtivos de uma célula de combustível.....	58
2.2.1	A membrana	58
2.2.2	Os eléctrodos.....	60
2.2.3	Os canais interdigitais.....	61
2.2.4	Desenho das placas de carbono (grafite - cobre)	64
2.2.5	Placas colectoras	66
2.2.6	Placas de fecho	67
2.2.7	O funcionamento da CCMPI	68
2.2.8	Aspectos do funcionamento e desempenho de uma célula de combustível CCMPI	69

2.2.9	Rendimento da Célula	72
2.2.10	Comportamento de uma Célula de Combustível.....	78
2.2.11	Perdas por activação.....	80
2.2.12	Perdas óhmicas.....	81
2.2.13	Perdas por concentração.....	83
2.2.14	Perdas por Fugas.....	85
2.2.15	Efeito e controlo da humidade na célula.....	86
2.2.16	Humidificação ou não da célula.....	91
2.2.17	Evaporação do ar e da água.....	94
2.2.18	Humidificação do ar.....	95
2.2.19	Arrefecimento e Fornecimento de ar	98
2.2.20	Vantagens e desvantagens das CCMPI	99
3	Descrição Técnica e Discussão dos Resultados	103
3.1	Instalação laboratorial	103
3.2	Descrição técnica	104
3.2.1	Parte do comburentes	104
3.2.2	Parte do combustível.....	106
3.2.3	Características da banca de ensaios	107
3.3	Células testadas	114
3.3.1	INEGI_3.....	114
3.3.2	Descrição dos componentes da célula	114
3.4	Medições na instalação laboratorial	116
3.4.1	Procedimento experimental.....	116
3.5	Resultados e Discussão	116
3.5.1	Ensaio iniciais.....	117
3.5.2	Rendimento da célula combustível	126
3.5.3	Ensaio comparativo entre as células INEGI_3 e INEGI_1.....	127
4	Conclusões e Sugestões para trabalhos futuros.....	129

5	Bibliografia.....	131
5.1	Sites consultados	133
6	Anexos	135
6.1	Anexo A – Equações úteis	135
6.1.1	A.1 Consumo do ar e do oxigénio.....	135
6.1.2	A.2 Caudal de ar de saída	136
6.1.3	A.3 Consumo do hidrogénio	137
6.1.4	A.4 Produção de água.....	137
6.1.5	A.5 Produção de calor	137
6.2	Anexo B – Calibração dos Rotâmetros e respectivas incertezas.....	138
6.2.1	B.1 Calibração dos rotâmetros de ar	138
6.2.2	B.2 Calibração do rotâmetro de hidrogénio	142
6.3	Anexo C - Análise de Incertezas das Medições	146
6.3.1	C.1 Intensidade de corrente da célula de combustível	146
6.3.2	C.2 Tensão da célula de combustível.....	146
6.3.3	C.3 Temperaturas de humidificação.....	148

Lista de Figuras

Figura 1 Compressão do átomo de hidrogénio a 200 bar (esquerda) e a 700 bar (direita).....	35
Figura 2 Volume ocupado por 4 kg de hidrogénio armazenado a 200 bar, como líquido, em hidretos metálicos (Mg_2NiH_4 ; $LaNi_5H_6$), relativo ao tamanho do veículo.	38
Figura 3 O processo inverso da electrólise foi descoberto por William Grove	38
Figura 4 Evolução inicial das células de combustível [Garcia - Conde 2005]	39
Figura 5 Esquema representativo do princípio básico de funcionamento de uma célula de combustível [Guimarães, 2006]	41
Figura 6 Esquema de uma PEM.....	45
Figura 7 (a) Autocarro movido a hidrogénio; (b) Automóvel movido a hidrogénio.....	52
Figura 8 Avião Boeing durante voo de ensaio.....	52
Figura 9 ChargeBox, da BoxBrands.	53
Figura 10 Quadro sumário das aplicações e principais vantagens dos diferentes tipos de células de combustível [Larminie e Dicks, 2003]......	54
Figura 11 Aplicações com CCADM.	56
Figura 12 Scooter Yamaha “FC06 Proto” equipada com CCADM.	57
Figura 13 Esquema pormenorizado da MEA.....	58
Figura 14 (a) MEA S25 – 7L; (b) MEA com vedantes.	60
Figura 15 Sistema paralelo.....	62
Figura 16 Sistema de serpentina.....	62
Figura 17 Sistema de serpentinas paralelas.....	63
Figura 18 Sistema de malha.	63
Figura 19 Desenho da placa de carbono da célula INEGI_3 e algumas dimensões (mm).....	65
Figura 20 Esquema da forma como o hidrogénio e o ar podem entrar na célula de combustível: (a)- Paralelo; (b) - Série.	65
Figura 21 Placas de carbono (cobre - grafite).	66
Figura 22 Placas colectoras.	66
Figura 23 Isolamento eléctrico de borracha	66
Figura 24 Placa de fecho.	67

Figura 25 CCMPI INEGI_3.....	67
Figura 26 Esquema representativo do princípio básico de funcionamento de uma CCMPI.....	68
Figura 27 Reacção no eléctrodo e direcção do escoamento das cargas para uma célula de combustível com um electrólito ácido.....	69
Figura 28 Rendimento de uma célula de combustível a funcionar à pressão atmosférica (1 atm), com referência para valores de temperaturas mais elevadas. O limite de Carnot é mostrado para comparação.....	76
Figura 29 Perdas inerentes ao funcionamento da célula.....	77
Figura 30 Curva esquemática do comportamento de uma célula de combustível de funcionamento a baixa pressão e temperatura. É apresentada uma recta com a tensão ideal.....	79
Figura 31 Curva tensão/fluxo de carga, assumindo apenas perdas por activação.....	81
Figura 32 Curva tensão/fluxo de carga, assumindo apenas perdas óhmicas.....	82
Figura 33 Curva tensão/fluxo de carga, assumindo apenas perdas por concentração.....	84
Figura 34 Efeito do fluxo de carga de fuga na curva tensão/fluxo de carga.....	85
Figura 35 Descrição teórica do funcionamento de um electrolisador convencional.....	87
Figura 36 Representação dos três mecanismos de transporte da água dentro da membrana da célula de combustível.....	88
Figura 37 Circulação da água com cruzamento de fluxos de ar e hidrogénio (Büchi e Srinivasan, 1997).....	92
Figura 38 Humidificação dos gases reagentes através dos gases de escape (Büchi e Srinivasan, 1997).....	94
Figura 39 Instalação laboratorial.....	103
Figura 40 Esquema da instalação laboratorial.....	105
Figura 41 Imagem da garrafa que fornece o ar comprimida á instalação.....	105
Figura 42 Imagem da curva de calibração do rotâmetro do Ar KDG-Mobrey 2 – D-150 B2S.....	106
Figura 43 Imagem da curva de calibração do rotâmetro KDG-Mobrey 2-A-150 B2G.....	106
Figura 44 Rotâmetros, válvulas e matrizes).....	109
Figura 45 Matrizes de Humidificação e Célula de combustível INEGI_3.....	109
Figura 46 (a) Medidor VAISALA. (b) Controlador de temperatura da Célula de combustível.....	110
Figura 47 Controladores de temperatura, pressão e humidade (Ar / H ₂).....	110
Figura 48 (a) Célula de Combustível não isolada (INEGI_3). (b) Sistema de exaustão.....	110
Figura 49 (a) Unidade de entrada/saída de instrumentação. (b) Sistema de tubagens N ₂ /H ₂	111

Figura 50 (a) Carga. Sistema de medição e controlo. (b) Sistema de aquisição de dados.	111
Figura 51 Fotografia da célula de combustível INEGI_3 isolada.	112
Figura 52 Curvas de polarização à temperatura ambiente e com humidificação das correntes reagentes.	117
Figura 53 Curvas de polarização para $T_{celula}=60^{\circ}C$, $Thum(H_2)=75^{\circ}C$, $Thum(Ar)=65^{\circ}C$, $Q(H_2)=0,3$ l/min e $Q(Ar)=3,0$ l/min.	118
Tabela 4 Valores de Potência Máxima ao longo do tempo correspondentes às curvas da Figura 53.	119
Figura 54 Curvas de polarização para diferentes caudais da corrente gasosa de Ar, $Q(H_2)=0,3$ l/min, $T_{cel}=30^{\circ}C$ e $Thum(H_2)=Thum(Ar)=60^{\circ}C$	119
Figura 55 Curvas de polarização para diferentes caudais da corrente de H_2 , $Q(Ar) = 3$ l/min, $T_{cel}=50^{\circ}C$, $Thum(H_2)= 55^{\circ}C$ e $Thum(Ar)= 60^{\circ}C$	120
Figura 56 Curvas de polarização para diferentes temperaturas da célula, $Thum(H_2)=Thum(Ar)=60^{\circ}C$, $Q(H_2)=0,3$ l/min e $Q(Ar)=3,0$ l/min.	122
Figura 57 Curvas de polarização para diferentes temperaturas de humidificação da corrente de ar com $T_{cel}=60^{\circ}C$, $Q(Ar)=3$ l/min e $Q(H_2)=0,3$ l/min.	123
Figura 58 Curvas de polarização para diferentes temperaturas de humidificação da corrente de H_2 com $T_{cel}=60^{\circ}C$, $Q(Ar)=3$ l/min e $Q(H_2)=0,3$ l/min.	124
Figura 59 Curvas de polarização para diferentes temperaturas de humidificação das correntes reagentes, $T_{cel}=60^{\circ}C$, $Q(Ar)=3$ l/min e $Q(H_2)=0,3$ l/min..	124
Figura 60 Curvas de polarização para $Thum=40^{\circ}C$, $T_{cel}=50^{\circ}C$, $Q(Ar)=3$ l/min e $Q(H_2)=0,3$ l/min.	126
Figura 61 Rendimentos da célula para a temperatura de $27^{\circ}C$ e humidificação do H_2 , do Ar e de ambos a $60^{\circ}C$	126
Figura B. 1 – Representação esquemática da instalação necessária à calibração de medidores dos caudais de gás.	138
Figura B. 2 – Curva de calibração de ar 2D150 S, com ar à pressão relativa de 1 bar	139
Figura B. 3 – Incerteza do caudal mássico de ar para cada posição do rotâmetro 2D150S.	142
Figura B. 4 – Curva de calibração do rotâmetro de hidrogénio	143
Figura B. 5 – Incerteza do caudal mássico de hidrogénio para cada posição do rotâmetro.	145
Figura C. 1 – Curva das incertezas relativas da densidade de corrente	146
Figura C. 2 – Incertezas na leitura da tensão da célula de combustível.	148
Figura C. 3 – Incertezas relativas para cada temperatura de humidificação	149

Lista de Tabelas

TABELA 1 MÉTODOS DE ARMAZENAMENTO DE HIDROGÉNIO E A SUA CAPACIDADE ENERGÉTICA E DE ARMAZENAMENTO.....	37
TABELA 2 FEM MÁXIMA E RENDIMENTO DE PRIMEIRA LEI MÁXIMO PARA AS CCMPI.....	75
TABELA 3 VALORES DE POTÊNCIA MÁXIMA CORRESPONDENTES ÀS CURVAS DA FIGURA ANTERIOR.	118
TABELA 4 VALORES DE POTÊNCIA MÁXIMA AO LONGO DO TEMPO CORRESPONDENTES ÀS CURVAS DA FIGURA 53.....	119
TABELA 5 ENSAIOS REALIZADOS COM O SISTEMA A TEMPERATURA AMBIENTE, COM HUMIDIFICAÇÃO DAS CORRENTES GASOSAS E PARA $Q(H_2) = 0.3$ L/MIN.	120
TABELA 6 ENSAIOS REALIZADOS PARA $Q(AR) = 3,0$ L/MIN CONSTANTE.....	121
TABELA 7 VALORES DE POTÊNCIA MÁXIMA CORRESPONDENTES ÀS DIFERENTES TEMPERATURAS DE OPERAÇÃO DA CÉLULA.....	122
TABELA 8 VALORES DE POTÊNCIA MÁXIMA CORRESPONDENTES ÀS TRÊS FIGURAS ANTERIORES.....	125
TABELA 9 RESULTADOS COMPARATIVOS ENTRE INEGI_1 (GUIMARÃES, 2006).E INEGI_3.	127

Nomenclatura

Variável	Descrição	Unidade
B_x	Incerteza sistemática associada à medição da grandeza x	
$B_{A/D}$	Incerteza sistemática introduzida pela placa analógica/digital	V
B_{m_h}	Incerteza sistemática associada à medição da massa de água	Kg
B_{T_a}	Incerteza sistemática associada à medição da temperatura ambiente	°C
$B_{V_{BV}}$	Incerteza sistemática associada à medição do volume do balão volumétrico	ml
$B_{V_{MT}}$	Incerteza sistemática associada à medição do volume do medidor de bolha de sabão de triplo estágio	ml
$B_{V_{MG}}$	Incerteza sistemática associada à medição do volume do medidor de bolha de sabão graduado	ml
$B_{V_{PV}}$	Incerteza sistemática associada à medição do volume dado pela pipeta volumétrica	ml
$B_{Tensão}$	Incerteza sistemática associada à medição da tensão	V
$B_{Tensão_{exact}}$	Incerteza sistemática associada à exactidão do medidor de tensão (voltímetro)	V
$B_{Tensão_{lei}}$	Incerteza sistemática associada à leitura da tensão	V
$B_{\Delta P}$	Incerteza sistemática associada à medição da variação da pressão	Pa
$B_{\Delta t}$	Incerteza sistemática associada à medição do tempo	S
B_{ρ_h}	Incerteza sistemática associada à medição da massa volúmica da água	kg/m ³
$B_{\rho_{H_2}}$	Incerteza sistemática associada à medição da massa volúmica do hidrogénio	kg/m ³
E	Carga de um electrão	
E	Força electromotriz	V
E_0	Força electromotriz em circuito aberto	V
F	Constante de Faraday	C/mol
FEM máx	Força electromotriz máxima da célula de combustível	V
\bar{g}_f	Energia livre de formação de Gibbs por mole	J/mol
$(\bar{g}_f)_x$	Energia livre de formação de Gibbs por mole da substância x	J/mol

I	Intensidade de corrente	A
Ma	Massa de ar seco	Kg
\dot{m}_g	Caudal mássico de gás	kg/s
m_h	Massa da água	Kg
\dot{n}_w	Número de moles de água deixadas na célula por segundo	mol
\dot{n}_{O_2}	Número de moles de oxigénio deixadas na célula por segundo	mol
\dot{n}_{rest}	Número de moles dos componentes “não oxigénio” no ar por segundo	mol
N	Número de Avogrado	
Np	Número de pontos utilizados na regressão	
P	Potência	W
Pa	Pressão atmosférica	Pa
PCI	Poder calorífico inferior	J/kg
PCS	Poder calorífico superior	J/kg
Pe	Potência	W
Pexit	Pressão total de ar à saída da célula	Pa
Pin	Pressão total de entrada de ar	Pa
Pent Máx (rel)	Pressão relativa de entrada do redutor máxima	Pa
Prel	Pressão relativa	Pa
Psat	Pressão de vapor de água saturado	Pa
Pw	Pressão parcial de vapor de água	Pa
Pwin	Pressão de vapor de água à entrada	Pa
Px	Incerteza aleatória associada à medição da grandeza x	
Qent	Caudal volumétrico de hidrogénio fornecido à célula	l/min
Qreag	Caudal volumétrico de hidrogénio reagido na célula	l/min
Qsai	Caudal volumétrico de hidrogénio de saída da célula	l/min
R	Resistência	Ω
\bar{R}	Constante universal de gases	J/(mol.K)

$S_{\Delta t_{leitura}}$	Desvio padrão da amostra das leituras do intervalo de tempo	s
S_{V_M}	Desvio padrão da amostra das leituras do volume do medidor de bolha de sabão	ml
T	Distribuição t (Student)	
Ta	Temperatura ambiente	°C
T	Tensão	V
Tcel	Temperatura de operação da célula	°C
Tcel inic	Temperatura da célula inicial	°C
Tcel final	Temperatura da célula final	°C
Thumd	Temperatura de humificação	°C
UI/área	Incerteza total associada à medição da densidade de corrente	A/cm ²
$U_{Q_{ent}}$	Incerteza total associada à medição do caudal de hidrogénio fornecido à célula	l/min
$U_{Q_{reag}}$	Incerteza total associada à medição do caudal de hidrogénio reagido na célula	l/min
$U_{Q_{sai}}$	Incerteza total associada à medição do caudal de hidrogénio de saída da célula	l/min
UT	Incerteza total associada à medição da tensão	V
UThumd	Incerteza total associada à medição da temperatura de humificação	°C
Ux	Incerteza total associada à medição da grandeza x	
V	Tensão	V
VBV	Volume do balão volumétrico	ml
Vc	Tensão média de uma célula na pilha de combustível	V
VM	Volume do medidor de bolha de sabão	ml
VMG	Volume do medidor de bolha de sabão graduado	ml
VMT	Volume do medidor de bolha de sabão de triplo estágio	ml
VPV	Volume da pipeta volumétrica	ml
$\overline{\Delta g_f}$	Varição da energia de Gibbs molar	J/mol
$\overline{\Delta h_f}$	Varição da entalpia de formação molar	J/mol
ΔP	Varição da pressão	atm

Δt	Intervalo de tempo	S
ϕ	Humidade relativa	
η	Rendimento eléctrico	
λ	Razão de caudais	
μ_f	Coeficiente de utilização do combustível	
θ	Derivada parcial	
ρ_h	Massa volúmica da água	kg/m ³
ρ_{H_2}	Massa volúmica do hidrogénio	kg/m ³
ψ	Coeficiente	
ω	Taxa de humedificação	kgH ₂ O/kgar

Abreviaturas

AFC	Alkaline fuel cell
BRIC	Sigla (Brasil, Rússia, Índia, China)
CCA	Células de combustível alcalinas
CCAF	Células de ácido fosfórico
CCCF	Células de combustível de carbonato de potássio e de lítio
CCMPI	Células de combustível de permuta iónica
CCOS	Células de combustível de óxido de sódio
CHP	Ciclos combinados de geração de calor e de energia (combined heat and power)
CUTE	Clean Urban Transport in Europe
DEQ	Departamento de Engenharia Química
INEGI	Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial
INETI	Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação
MCFC	Molten carbonate fuel cell
MEA	Membrane Electrode Assembly
NASA	National Aeronautics and Space Administration
PAFC	Phosphoric acid fuel cell
PEMFC	Proton exchange membrane fuel cell
PID	Proporcional, integral, diferencial
PWM	Saída em pulso com modulação
SOFC	Solid oxide fuel cell
STCP	Sociedade de Transportes Colectivos do Porto
UEA	Unidades de energia auxiliar
WETO	World Energy Technology and Climate Outlook

1 Introdução

1.1 Situação energética mundial

Desde épocas remotas o Homem tem-se preocupado com a obtenção e produção de formas de energia que melhor se adequem às suas actividades. Com o avanço do tempo foram descobertas novas formas de obtenção de energia e isto tem sido um factor constante na história da humanidade e da sua evolução social e tecnológica.

A energia é vital na economia global. Praticamente todas as actividades requerem energia. Ao longo da era industrial, incluindo a era da informação, a energia tem servido como motor do progresso humano. Embora existam outras fontes de energia primárias, a principal no século XX e neste início do século XXI foi e é o petróleo, a qual é finita e não renovável. Por este motivo, é preciso procurar outras vias para obtenção de energia.

Embora ainda faltem algumas “décadas” para que acabem as jazidas de petróleo, torna-se a cada dia mais importante encontrar uma alternativa conveniente de combate à actual crise mundial do clima.

Actualmente as alterações climáticas mais preocupantes são aquelas associadas ao aquecimento global, o chamado efeito estufa. O nível do mar é afectado por factores tão diversos como o aumento da temperatura dos oceanos, as alterações nos padrões atmosféricos, ou o degelo de glaciares e das calotes polares da Gronelândia e Antárctica. Tendo em conta que uma fracção muito significativa da população mundial está concentrada em zonas costeiras, a subida do nível do mar como resultado do degelo terá um profundo impacto económico, social e ambiental.

As exigências de redução/eliminação de emissões gasosas que contribuem para o efeito de estufa (como CO₂), põem em causa as actuais plataformas energéticas e obrigam à procura de novas soluções de abastecimento de energia não dependentes de combustíveis fósseis, criando-se assim um novo modelo energético.

A indústria energética responde a estas questões com uma panóplia de estratégias de negócio, tais como: preço flexível para os grandes consumidores, separação dos activos de produção, transmissão e distribuição, esforços agressivos de contenção de custos e diversificação das fontes energéticas (Barbosa *et al.*, 2007).

O hidrogénio poderá ser um combustível ou vector energético atractivo do ponto de vista ambiental já que deixaria de haver emissões de CO₂ associadas ao seu consumo. Contudo, actualmente, a sua produção é sobretudo baseada no recurso a combustíveis fósseis (18 % petróleo, 30 % carvão e 48 % gás natural (Duigou *et al.*, 2005)) sendo por isso a vantagem que daí advém escassa ou mesmo inexistente, tornando-se necessário caminhar no sentido de se procurarem outras alternativas para a sua produção, nomeadamente a partir de fontes renováveis de energia ou a partir da energia nuclear.

Muitos acreditam que o hidrogénio será a próxima grande revolução no mercado da energia (Crosbie e Chapin, 2003), não existindo actualmente, contudo, nenhum processo em larga escala, economicamente eficiente e atractivo do ponto de vista ambiental, para a sua produção (Brown *et al.*, 2002), para além de todos os problemas ainda por solucionar relativos à logística do hidrogénio, sobretudo nas questões que se prendem com o seu armazenamento e transporte/distribuição.

1.2 Hidrogénio

O hidrogénio está presente em todo o lado, contudo é difícil encontrá-lo como um elemento isolado. Em vez disso, está principalmente associado ao oxigénio na água (representando mais de 70 % da superfície da Terra), ou em combinação com o carbono numa vasta gama de hidrocarbonetos, nas plantas e nos animais ou noutras formas de vida.

Uma vez extraído, este elemento é incolor, inodoro, e insípido, tornando-se útil numa vasta diversidade de actividades industriais e num potencial combustível capaz de fornecer energia para os sectores industrial, residencial e dos transportes (Dunn, 2002).

1.2.1 Métodos de produção

O hidrogénio pode ser produzido usando uma variedade de recursos energéticos: combustíveis fósseis (como o carvão e o gás natural, com sequestro de CO₂); biomassa; energias renováveis (incluindo solar, eólica, geotérmica, e hidráulica); e energia nuclear.

A escolha do melhor método de produção do hidrogénio depende da quantidade que se quer produzir e do grau de pureza desejado. Os dois métodos mais comumente usados para a

produção de hidrogénio são a reformação de hidrocarbonetos com vapor de água, na presença de um catalisador, e a electrólise da água.

No entanto, para além destes dois métodos existem outras tecnologias de produção do hidrogénio, entre as quais se salientam a oxidação parcial, a gasificação, a fotossíntese, os ciclos termoquímicos, a decomposição da biomassa e os processos combinados de electrólise ou outros suportados por energias de fontes renováveis tais como via fotobiológica. Ainda assim, em qualquer uma destas tecnologias é necessária a aplicação de energia sobre alguma forma, como calor, luz ou electricidade, para que se inicie e se desenvolva o processo produtivo (Barbosa *et al.*, 2007).

A reformação com vapor de água do metano é o método de produção de hidrogénio mais usual e, também, o mais económico. Este processo envolve o aquecimento do metano (CH_4), constituinte maioritário do gás natural, num reactor catalítico promovendo a separação do hidrogénio presente na molécula de metano. No processo, é adicionado vapor de água para que se liberte mais hidrogénio, sendo que o dióxido de carbono está presente como subproduto. Cerca de 48 % da produção mundial de hidrogénio provém deste processo de produção (Dunn, 2002).

O hidrogénio pode também ser extraído do petróleo, gasolina ou metanol através da sua reformação por meio de um processo de oxidação parcial. Este é, igualmente, um processo já em fase comercial, que requer o uso de oxigénio puro, é menos eficiente e emite mais dióxido de carbono, quando comparado com o processo de reformação de gás natural com vapor (Dunn, 2002).

Considerando um período de tempo alargado, a electrólise poderá ser um método promissor para a produção de hidrogénio, que envolve o uso de electricidade para quebrar a molécula de água em átomos de hidrogénio e oxigénio. Actualmente, entre 3 a 4 % do hidrogénio produzido à escala mundial provém da electrólise da água. Este processo é economicamente viável para produção de hidrogénio puro em pequenas quantidades, tornando-se, no entanto, dispendioso quando se utiliza para produção de hidrogénio numa escala maior, principalmente devido ao custo associado à electricidade necessária para o processo. Os custos iniciais são também um obstáculo: na produção de hidrogénio a partir de um sistema fotovoltaico, 85 % do preço é referente aos componentes do sistema (Dunn, 2002).

Para além da electrólise, existe um outro processo de produção de hidrogénio por quebra da molécula de água, a termólise. Também neste caso, o recurso a fontes renováveis de energia para a realização do processo origina um ciclo de produção limpo.

O processo de termólise envolve a decomposição térmica directa da molécula de água. É um processo reversível, sendo por este motivo necessário prevenir a recombinação dos produtos e consequente formação de água. Em alternativa à termólise existem processos de quebra da molécula da água através de ciclos termoquímicos que atingem o mesmo resultado global, mas recorrendo a temperaturas consideravelmente inferiores (Barbosa *et al.*, 2007).

A biomassa pode igualmente ser utilizada para produzir hidrogénio, através de dois métodos: gasificação ou pirólise, processos em que a biomassa é decomposta por acção do calor de modo a formar um óleo o qual é, então, reformado com vapor. Ambos são, no entanto, relativamente sensíveis ao tipo de matéria-prima e à distância que esta necessita percorrer, desde a fonte até ao local de produção do hidrogénio. Porém, se os resíduos de biomassa se encontrarem disponíveis, o custo do hidrogénio produzido por este método pode ser competitivo, nomeadamente em regiões rurais do mundo em desenvolvimento onde a biomassa é um recurso abundante, já que a utilização deste tipo de resíduos é muito limitada em termos de quantidades (Barbosa *et al.*, 2007).

Para além dos processos anteriormente referidos, a produção fotobiológica do hidrogénio é, actualmente, um dos processos mais populares que recorre a energias renováveis. Conforme discutido no recente relatório nacional do conselho de pesquisa dos Estados Unidos da América, a pesquisa de métodos fotobiológicos para a produção de hidrogénio em grande escala necessita de ser fortemente empreendida. De facto, o hidrogénio pode ser produzido por organismos fotossintéticos, e a pesquisa realizada com o objectivo de obter um processo comercializável tem sido desenvolvida nas últimas três décadas. Não obstante, o sucesso tem sido relativo (Prince e Khashgi, 2005).

1.2.2 Armazenamento

Se o hidrogénio for usado extensamente como o transportador energético futuro, o seu armazenamento terá de satisfazer as necessidades ao longo do tempo como é o caso do gás natural e da gasolina nos dias de hoje. Isto inclui o armazenamento em larga escala, à escala

intermédia para garantir o amortecimento nos picos de consumo e numa pequena escala para pontos de consumo imediatos, como por exemplo o armazenamento de gasolina em veículos.

As tecnologias de armazenamento estacionário usadas comercialmente nos dias de hoje pelos fornecedores de gases industriais como o hidrogénio são aplicáveis em futuros sistemas energéticos de hidrogénio. Estão a ser desenvolvidos sistemas de armazenamento de hidrogénio em veículos e outros relativos ao armazenamento em média e grande escala.

Os métodos de interesse incluem a liquefacção, compressão, hidretos metálicos e químicos.

De facto uma das opções mais comuns para armazenamento do hidrogénio consiste na utilização de gás comprimido a elevadas pressões. As tecnologias actuais que recorrem à utilização de materiais compósitos para os depósitos de armazenamento, permitem atingir 5 a 10 % em peso de H_2 . No entanto, a baixa eficiência volumétrica torna-se crítica.

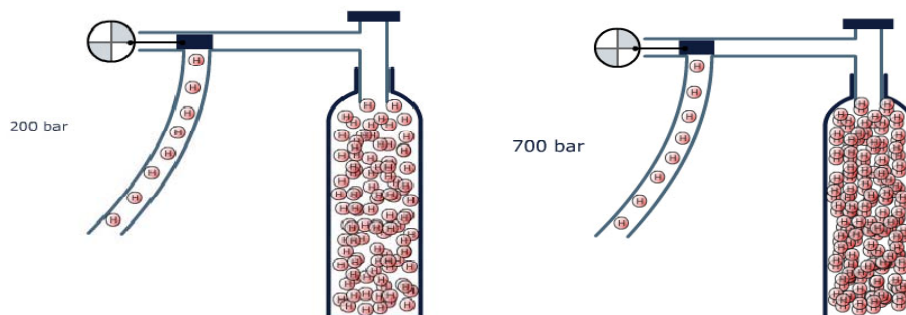


Figura 1 Compressão do átomo de hidrogénio a 200 bar (esquerda) e a 700 bar (direita).

O hidrogénio pode também ser armazenado como um líquido em tanques criogénicos. Deste modo é possível alcançar-se um valor de armazenamento por unidade de volume mais elevado do que no caso da compressão. No entanto, o hidrogénio liquefaz-se a uma temperatura muito baixa ($-253\text{ }^{\circ}\text{C}$) com elevado consumo energético e custo do sistema. Por outro lado, ocorrem perdas significativas por evaporação o que implica que seja necessário um elevado grau de isolamento térmico, o que por sua vez, conduz também a um aumento do custo como também do peso dos depósitos de armazenamento. O custo energético do armazenamento por esta via chega a cerca de 28 % (Hottinen, 2001) da energia armazenada. O hidrogénio pode também ser armazenado em compostos químicos contendo hidrogénio, os mais comuns sendo o amoníaco (NH_3), o metanol (CH_3OH) com capacidades de armazenamento de 15,1 % (m/m) e 8,9 % (m/m)

respectivamente (Hottinen, 2001). Uma das principais vantagens deste método é que os compostos são líquidos à temperatura ambiente podendo ser utilizadas as infra-estruturas existentes para os combustíveis fósseis, para o seu transporte e armazenamento.

Como grande desvantagem está o facto do método de produção de hidrogénio baseado nestes compostos não ser reversível, o que implica captura e reciclagem dos produtos da conversão os quais podem incluir dióxido de carbono entre outros.

Metais dos grupos 1, 2 e 3 como o B, Li, Al e o Mg formam uma grande quantidade de complexos com o hidrogénio. Estes têm grande interesse para armazenamento de hidrogénio, uma vez que são elementos leves e onde o número de átomos de hidrogénio por cada átomo de metal é de 2 ou 4. Os complexos mais utilizados são o borohidreto de sódio, NaBH_4 e o alanato de sódio, NaAlH_4 . O LiBH_4 apesar de apresentar elevada capacidade de armazenamento, 18 % (m/m), necessita de elevadas temperaturas para libertar o hidrogénio. A grande desvantagem deste método é a necessidade de catalisadores com custos elevados.

Neste grupo de hidretos¹ químicos, o borohidreto de sódio está presentemente em estudo para utilização como meio de armazenamento de hidrogénio com excelente capacidade gravimétrica e volumétrica. Um dos problemas encontrados reside na sua estabilidade em soluções aquosas. Relativamente à produção de hidrogénio apresenta-se crucial o desenvolvimento de novos catalisadores alternativos aos actualmente existentes (materiais nobres) e ainda uma redução de custos nos métodos de reciclagem dos produtos de reacção, de modo a que a aplicação desta opção de armazenamento se torne viável para aplicação em células de combustível.

O hidrogénio pode ainda ser armazenado como um sólido sob a forma de hidretos metálicos. Neste caso, é necessário calor para que ocorra a libertação de hidrogénio. Estes sistemas são compactos, ocupando um terço do volume ocupado nos tanques de elevadas pressões, no entanto, são muito pesados: num sistema com hidretos metálicos com 4 kg de hidrogénio pode pesar cerca de 300 kg, não cumprindo especificações para aplicações de transporte (T-Raissi, Banerjee e Sheinkopf, 1996). A Figura 1 apresenta o volume ocupado por 4 kg de hidrogénio armazenado a 200 bar em comparação com o volume ocupado como líquido

¹ Os **hidretos** são compostos inorgânicos hidrogenados, que apresentam o hidrogénio como o elemento mais electronegativo, ou seja, como anião de estado de oxidação -1 (H^{-1}).

e em hidretos metálicos (Mg_2NiH_4 ; $LaNi_5H_6$), relativo ao tamanho do veículo. Esta opção de armazenamento está associada aos avanços na investigação de novos materiais e à utilização em sistemas estacionários onde o peso do sistema de armazenamento não seja crítico. A nível de segurança é de notar que as pressões de trabalho são substancialmente mais baixas no caso dos hidretos metálicos. Na Tabela 1 apresenta-se um resumo dos métodos disponíveis de armazenamento de hidrogénio indicando a sua capacidade gravimétrica e energética incluindo os nano tubos de carbono (Hottinen, 2001).

Tabela 1 Métodos de armazenamento de hidrogénio e a sua capacidade energética e de armazenamento.

Método de Armazenamento	Capacidade de armazenamento de hidrogénio (% m/m)	Capacidade energética (kW/kg)
Compressão	11,3	5,0
Liquefacção	25,9	13,8
Hidrogénio quimicamente armazenado (NH_3 , CH_3OH , etc.)	8,9-15,1	3,8-7,0
Nanotubos de carbono	4,2-7	1,7-3,0
Hidretos químicos	7,5-18,5	3,2-8,5
Hidretos metálicos	0,7-5,5	0,8-2,3

De acordo com o Departamento de Energia dos Estados Unidos da América, aproximadamente 400 mil milhões de metros cúbicos de hidrogénio são produzidos mundialmente por ano, sendo que a maior parte do hidrogénio é produzida em refinarias de petróleo ou pela indústria química, onde predomina a reformação do gás natural com vapor de água. O hidrogénio produzido é normalmente consumido localmente e não vendido no mercado, sendo utilizado predominantemente para o fabrico de amoníaco, adubos, plásticos, solventes e outros produtos industriais. De facto, apenas 5 % do hidrogénio produzido é comercializado e entregue noutros locais sob a forma líquida ou gasosa por intermédio de camiões ou gasodutos, quantidade esta que seria suficiente para alimentar cerca de 2-3 milhões de veículos a operar a pilhas de combustível (Dunn, 2002).



Figura 2 Volume ocupado por 4 kg de hidrogénio armazenado a 200 bar, como líquido, em hidretos metálicos (Mg_2NiH_4 ; $LaNi_5H_6$), relativo ao tamanho do veículo.

1.3 Células de combustível

1.3.1 Perspectiva histórica

O conceito de células de combustível existe há mais de 150 anos, sendo atribuída a paternidade a William Grove. Ele teve a ideia durante suas experiências sobre electrólise de água, quando imaginou como seria o processo inverso, ou seja reagir hidrogénio com oxigénio para gerar electricidade. O termo célula de combustível surgiu em 1889, criado por Ludwig Mond e Charles Langer (Lopes Vilas, Luiz Henrique, 2003).



Figura 3 O processo inverso da electrólise foi descoberto por William Grove

Já no século XX, em 1932, Francis Bacon constrói a célula de combustível. Mas, só passados aproximadamente 120 anos as células de combustível tiveram a sua primeira aplicação. Nessa

altura, as células de combustível alcalinas passaram a ser usadas em voos espaciais do programa americano: *National Aeronautics and Space Administration – NASA* (Almeida e Martins, 2001). Cronologicamente, Missão Gemini (1962), Missão Apollo (1967) e Missão Shuttle (1981).

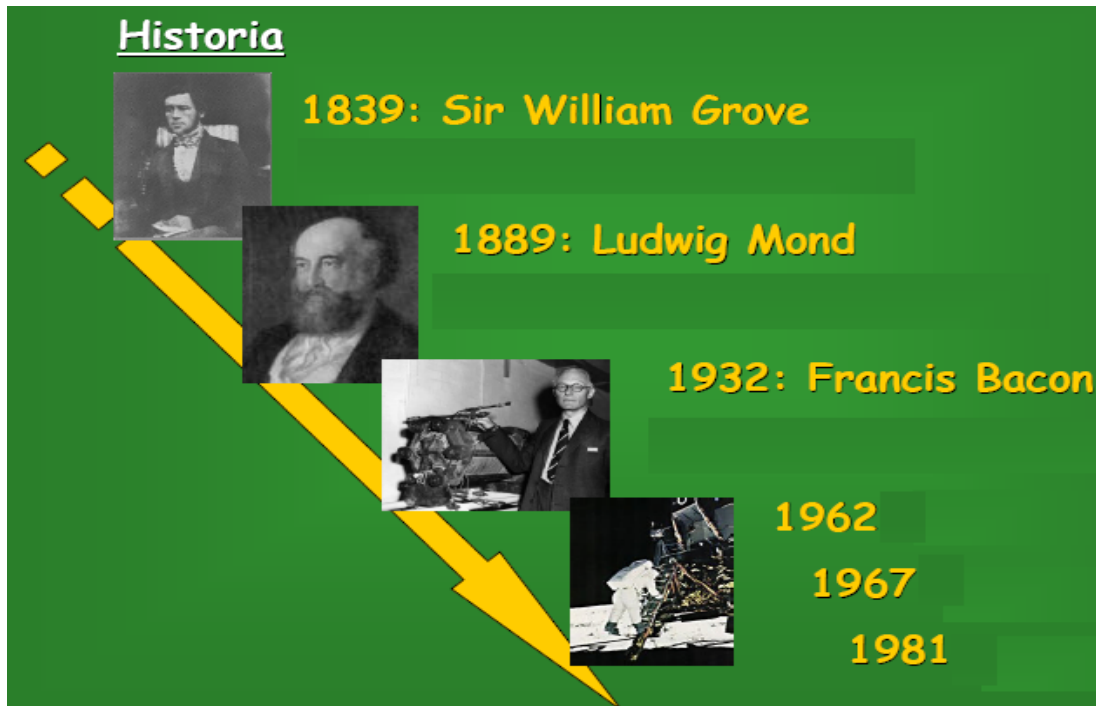


Figura 4 Evolução inicial das células de combustível [Garcia - Conde² 2005]

1.3.2 Alternativa à situação energética e ambiental a nível mundial

Os recursos energéticos têm sido e são causa de alguns dos principais conflitos na era moderna.

Se o custo do petróleo voltar a subir, as fontes de energia alternativa tornar-se-ão novamente economicamente mais viáveis. Essas alternativas cobrem toda a gama; desde o carvão à energia nuclear, passando pela energia solar, cada uma dela com as suas vantagens e desvantagens.

No contexto do desenvolvimento e exploração a curto prazo, o transporte de energia através do hidrogénio poderá ser a próxima grande aposta da humanidade. Atendendo ao facto

² Presidente de la Asociación Española del Hidrógeno, Director Departamento Aerodinámica y Propulsión – INTA. “Las energías Renovables en España: Estado actual y perspectivas de futuro”. Madrid, 11 de junio de 2008

de que as células de combustível alimentadas a hidrogénio oferecem um grande potencial devido ao seu maior rendimento de conversão energética, se houver um apetite crescente por conversores de energia alimentados a hidrogénio, a produção, contenção e distribuição de hidrogénio tornar-se-á muito importante.

Na década de 1950, os cientistas americanos Thomas Grubb e Leonard Niedrach melhoraram o desempenho da célula de combustível utilizando o hidrogénio como combustível incorporando-lhe uma membrana de permuta iónica que funcionava como electrólito. Desde que a NASA começou a usar células combustíveis alcalinas, na década de 60, progrediu-se, consideravelmente, no que se refere à redução das suas dimensões e ao aumento da sua capacidade de produzir energia eléctrica utilizável. Actualmente, as células de combustível têm dimensões que variam desde micro instrumentos a grandes unidades de apoio e suporte da rede de energia eléctrica. O futuro reserva-lhes ainda maior eficiência e mais utilidade (Cook, 2001).

1.3.3 Fundamentos teóricos das células de combustível

As células de combustível usam reacções electroquímicas para converterem directamente a energia química em energia eléctrica. A sua estrutura básica ou a construção assenta numa camada electrolítica em contacto de ambos os lados com um ânodo e um cátodo. Os eléctrodos podem ser porosos ou não. Na figura seguinte é apresentado um esquema representativo de uma célula de combustível, com indicação dos percursos dos gases reagentes e produtos da reacção electroquímica e a direcção do fluxo dos iões condutores através da célula (Guimarães, 2006).

Numa célula de combustível típica, o combustível gasoso é alimentado continuamente ao ânodo, enquanto o oxidante é alimentado ao cátodo. A reacção electroquímica acontece nos eléctrodos produzindo-se corrente eléctrica. A célula de combustível, embora tenha componentes e características semelhantes a uma bateria típica, difere desta em muitos aspectos. A bateria é um dispositivo de armazenamento de energia, cuja máxima energia disponível é determinada pela quantidade de reagente químico armazenado no seu interior. A bateria pode deixar de produzir energia eléctrica quando o reagente for consumido (isto é, quando ficar descarregada). Para além disso, na bateria os reagentes são regenerados pela recarga, ou seja, quando se introduz energia na bateria através de uma fonte externa.

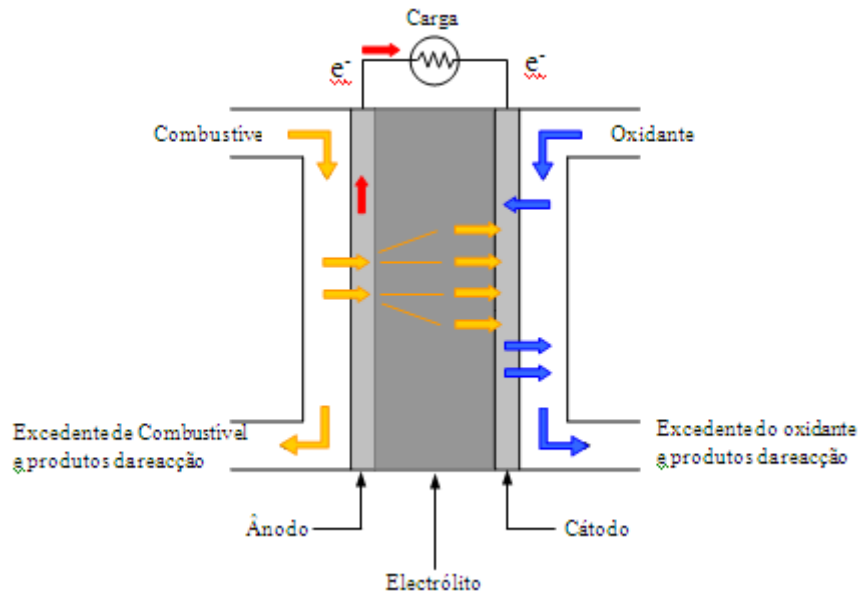


Figura 5 Esquema representativo do princípio básico de funcionamento de uma célula de combustível [Guimarães, 2006]

A célula de combustível, pelo contrário, é um dispositivo de conversão de energia, que, teoricamente, tem a capacidade de produzir energia eléctrica enquanto o combustível e o oxidante estiverem a ser abastecidos aos eléctrodos. Na realidade, a degradação, principalmente por corrosão, ou o mau funcionamento dos componentes, limita o tempo de vida da célula de combustível (Appleby e Foulkes, 1989).

É de salientar que, a espécie iónica e a sua direcção de transporte podem diferir e influenciar o lugar de produção e de remoção da água. O ião pode ser positivo ou negativo, significando que os iões podem transportar cargas negativas ou cargas positivas. O combustível e o gás oxidante fluem para eléctrodos opostos, ânodo e cátodo respectivamente, e geram energia eléctrica pela reacção de oxidação electroquímica do combustível (usualmente hidrogénio), e pela reacção de redução do oxidante (normalmente oxigénio).

Appleby e Foulkes (1989) verificaram que, em teoria, qualquer substância capaz de sofrer uma oxidação química, fornecida continuamente, pode ser queimada galvanicamente como combustível no ânodo. Similarmente, o oxidante pode ser qualquer fluido que sofra uma reacção de redução a uma taxa suficiente.

O hidrogénio é o combustível escolhido para a maioria das aplicações, devido à sua elevada reactividade quando usados catalisadores adequados, à sua capacidade de ser produzido a

partir de hidrocarbonetos para aplicações terrestres e à sua elevada densidade energética quando armazenado criogenicamente para aplicações em ambientes fechados, tais como aplicações espaciais.

O oxidante mais comum é o oxigénio, que está pronto e economicamente disponível através do ar para aplicações terrestres, sendo ainda facilmente armazenado em ambientes fechados (Appleby e Foulkes, 2000)

Uma interface trifásica é estabelecida entre os reagentes, o electrólito, e o catalisador na região do eléctrodo poroso. A natureza desta interface representa um papel crítico no desempenho electroquímico da célula de combustível, particularmente nas células de combustível com electrólitos líquidos. Nestas células, os gases reagentes difundem-se através de uma fina membrana electrolítica, molhando porções do eléctrodo poroso e reagindo electroquimicamente na respectiva superfície do eléctrodo. Se o eléctrodo poroso contiver uma quantidade excessiva de electrólito, pode ficar encharcado e assim restringir o transporte de espécies gasosas da fase electrolítica para os locais da reacção. A consequência é a redução do desempenho electroquímico do eléctrodo poroso. Assim, deve ser mantido o equilíbrio entre o eléctrodo, electrólito e entre os reagentes gasosos na estrutura do eléctrodo poroso. Muitos dos recentes esforços no desenvolvimento da tecnologia das células de combustível foram dedicados à redução da espessura dos componentes das células, refinando e melhorando a estrutura do eléctrodo e do electrólito, com o objectivo de se obter maior estabilidade no desempenho electroquímico com um baixo custo (Appleby e Foulkes, 2000).

O electrólito, não só transporta reagentes dissolvidos para o eléctrodo, mas também carrega iões condutores entre os eléctrodos, e assim completa o circuito eléctrico da célula, como é ilustrado na Figura 5. Funciona também como uma barreira física para impedir que os fluxos gasosos (combustível e oxidante) se misturem.

As funções dos eléctrodos na célula de combustível são: assegurar o local onde ocorre a ionização ou desionização do gás/líquido, conduzir iões para fora ou para dentro da interface trifásica onde estes foram formados (assim o eléctrodo tem que ser feito de materiais que possuam boas características de condutibilidade eléctrica) e promover uma barreira física que separe a fase gasosa do electrólito. Foi demonstrado que de maneira a aumentar a taxa de reacção do processo de ionização, o material do eléctrodo deve ser catalítico, como também condutor e poroso. A função do catalisador é mais importante para baixas temperaturas da

célula de combustível do que para altas temperaturas, porque a taxa da reacção de ionização aumenta com a temperatura. Também foi demonstrado que, o eléctrodo poroso deve ser permeável para o electrólito e para os gases, mas não em demasiado, de modo a não ser facilmente encharcado pelo electrólito ou seco pelos gases (Appleby e Foulkes, 2000)

1.3.4 Tipos de células de combustível

Os diferentes tipos de células combustíveis podem ser denominados de acordo com o tipo de meio para separar o hidrogénio do oxigénio.

Nos pontos seguintes descrevem-se, com algum detalhe, os diferentes tipos de células combustíveis (Larminie e Dicks, 2003):

Células de Combustível Alcalinas (CCA)

Este tipo de células de combustível foram descritas pela primeira vez em 1902³, mas a sua viabilidade foi apenas demonstrada por F.T. Bacon, em Cambridge, nas décadas de 40/50. Foi através destas células que o programa Apollo foi impulsionado e que o Homem chegou pela primeira vez à Lua. O seu bom desempenho nesta aplicação deu espaço a toda uma série de experiências e explorações nesse sentido durante os anos 60 e inícios de 70 (Larminie e Dicks, 2003).

Foi o êxito das CCAs que permitiu que esta tecnologia permanecesse e originasse investigações subsequentes nessa área, sendo actualmente um dos ramos de maior importância.

De modo geral, pode-se dizer que numa célula deste tipo, as reacções que ocorrem são:



Os electrões libertados nesta reacção passam através do circuito externo, chegando ao cátodo onde tem lugar a reacção química que origina os iões OH^- .

³ J.H. Reid, US patent no. 736 016 017 (1902)



O electrólito é, obviamente, uma solução alcalina. As soluções mais comuns são: hidróxido de potássio e hidróxido de sódio, por serem os mais baratos, com elevada solubilidade e não muito corrosivas.

Entre algumas das vantagens das CCAs pode-se citar o facto de conseguirem operar com valores de tensão por volta dos 0,875 V; outra vantagem é o seu baixo custo, no caso dos eléctrodos não são necessários materiais preciosos ou exóticos; para além disso as CCAs não precisam de placas bipolares o que contribui para o menor valor final da célula (Larminie e Dicks, 2003).

Como desvantagens pode-se mencionar a capacidade de adsorção de CO₂ pelos electrólitos alcalinos usados (NaOH e KOH), que eventualmente reduzem a sua condutividade. Isto implica que para se usar hidrogénio, como combustível, é necessário usá-lo puro, verificando-se o mesmo para o oxidante (ar) cujas impurezas (CO₂) devem ser removidas antes de ser alimentado à célula de combustível. Outro problema que apresentam resultante das baixas temperaturas de operação são as suas reduzidas velocidades reacção, que podem ser superadas usando eléctrodos porosos contendo platina e operando a pressões elevadas (Guimarães, 2006)

Célula de Combustível de Membrana de Permuta Iónica (CCMPI).

As Células de Combustível de Membrana de Permuta Iónica (CCMPI) possuem este nome devido à membrana polimérica especial usada como electrólito. O combustível mais usado nestes casos é hidrogénio puro (Kordeschetd *et al.*, 1996). Estas células podem usar combustíveis alternativos, que são previamente convertidos em hidrogénio, nomeadamente o metanol, etanol, metano, entre outros (Cappadonia *et al.*, 2002).

A célula de combustível, de modo geral, compõe-se de um ânodo (o pólo negativo) e de um cátodo (o pólo positivo). No lado do ânodo o hidrogénio flui para o catalisador onde é dissociado em protões e electrões. Os protões são conduzidos para o cátodo através de uma membrana electrolítica isolada electronicamente que separa o ânodo do cátodo e os electrões são forçados a percorrer um circuito externo para serem usados como electricidade. A membrana mais usada é constituída por Nafion, que quando humidificada conduz protões do

ânodo para o cátodo. Em cada lado há um eléctrodo de lâmina de carbono revestido com um catalisador normalmente de platina. O catalisador facilita a reacção química. O oxigénio é bombeado do lado do cátodo, reagindo com os electrões que chegam pelo circuito externo para formar água.

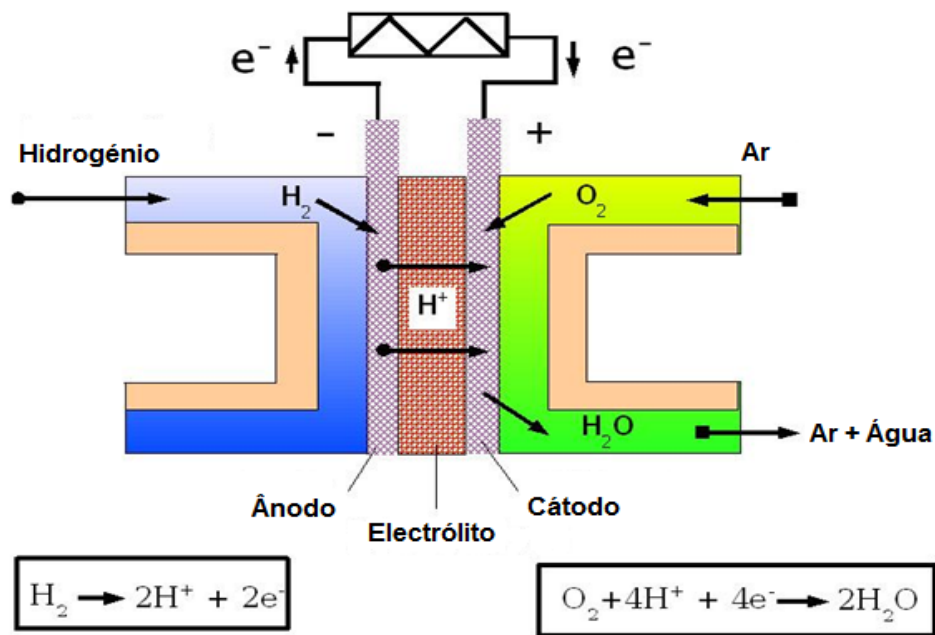


Figura 6 Esquema de uma PEM.

Devido à exigência de humedificação as temperaturas de operação deste tipo de células são relativamente baixas (inferiores a 100 °C), mesmo trabalhando sob pressão (Hoogers, 2003).

Como as temperaturas de operação são baixas, é necessário o uso de um catalisador para aumentar a velocidade da reacção. O catalisador usado é a platina, em pequenas quantidades, representando o seu custo uma pequena parte do custo total da célula. A platina usada para estas temperaturas é altamente sensível ao envenenamento pelo CO, porém tolera o CO₂ (Joon, 1998).

A quantidade de electricidade que a célula combustível produz depende do tamanho da pilha assim como da taxa de fluxo do hidrogénio. A reacção química entre o hidrogénio e o ar produz electricidade, água e calor. Este último, é produzido em pequenas quantidades, se comparado com o libertado por outras fontes de energia, tais como combustíveis fósseis.

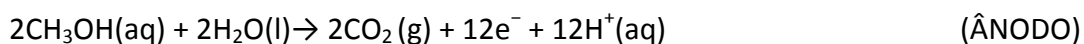
Este tipo de células não tem problemas de corrosão, tem um processo de fabrico simples e permitem trabalhar a elevadas densidades de corrente (Guimarães, 2006)

Em seguida, apresentam-se as reacções que se dão no ânodo e no cátodo para as CCMPI:



Existe uma variante deste tipo de células, que são as células de alimentação directa de metanol (CCADM). Em termos de transporte e armazenamento, este combustível apresenta grandes vantagens sobre o hidrogénio: é líquido à temperatura ambiente, podendo ser facilmente transportável e armazenado (Hirshenhofer *et al.*, 1998). Os principais problemas desta célula são o facto do metanol se difundir através da membrana do ânodo para o cátodo e as perdas electroquímicas no ânodo. Estes dois factores diminuem a eficiência da célula. Inconvenientes que poderão ser ultrapassados através de uma investigação mais profunda sobre este assunto, tornando-se esta célula particularmente útil para aplicações portáteis e meios de transporte (Larminie, 2002).

As reacções que a seguir se apresentam ocorrem, respectivamente, no ânodo e no cátodo das CCADM:



Células de Combustível de Ácido Fosfórico (CCAF)

Estas células foram desenvolvidas para o mercado de geração de energia de média escala. Foram as primeiras produzidas comercialmente, existindo muitas unidades de 200 kW instaladas na Europa e nos Estados Unidos (Guimarães, 2006)

As CCAF operam a temperaturas de 200 °C usando como electrólito o ácido fosfórico (H₃PO₄) fundido. Este electrólito é relativamente estável nessa gama de temperaturas, quando comparado com outros ácidos comuns, podendo assim, produzir energia eléctrica a temperaturas elevadas. Além disso, o uso de um ácido concentrado facilita a gestão da água na célula, uma vez que minimiza a pressão de vapor da água. O suporte utilizado para o ácido é o carboneto de silício e o catalisador é a platina (Kordesch *et al.*, 1996).

Porém, em comparação com as duas células de combustível que operam a baixas temperaturas (CCA e CCMPi), as CCAF apenas atingem densidades de corrente moderadas (Guimarães, 2006). Estas células também são sensíveis ao envenenamento pelo CO (como as CCMPi), mas são tolerantes no que diz respeito ao CO₂ (Joon, 1998).

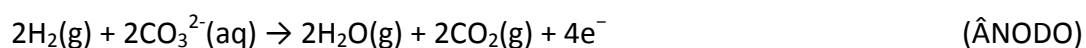
Em seguida apresentam-se as reacções químicas que se dão no ânodo e no cátodo, respectivamente:



Células de Combustível de Carbonato Fundido (CCCF)

As células de combustível de carbonato fundido (CCCF) funcionam na gama de temperaturas de 600-700 °C e utilizam como electrólito uma combinação de carbonatos alcalinos (Na, K e Li) estabilizados num suporte de LiAlO₂. A altas temperaturas, os carbonatos alcalinos formam um sal que possui uma alta condutividade de iões carbonato. Como catalisador pode-se usar o níquel no ânodo e óxido de níquel no cátodo, não sendo necessário o uso de metais nobres (Hirschenhofer *et al.*, 1998). Apesar desta aparente simplicidade e funcionalidade, o problema reside na natureza do electrólito, que é extremamente corrosivo.

Abaixo, apresentam-se as reacções que se dão no ânodo e no cátodo, respectivamente:





Células de Combustível de Óxido Sólido (CCOS)

As células de combustível de óxido sólido (CCOS) operam na gama de temperaturas de 600-1000 °C e utilizam como electrólito um metal óxido sólido e não poroso, usualmente Y_2O_3 estabilizado em ZrO_2 . Tipicamente o ânodo é Co-ZrO_2 ou Ni-ZrO_2 e o cátodo é Sr-LaMnO_3 .

Em seguida, apresentam-se as reacções que se dão no ânodo e no cátodo respectivamente:



Estes dois tipos de células de combustível (CCCF e CCOS), que funcionam a altas temperaturas, são principalmente utilizados para uma potência elevada (da ordem dos MW), para geração de energia em sistemas estacionários. Nestes sistemas o electrólito consiste em materiais de transporte de aniões como O^{2-} e CO_3^{2-} que são os portadores de carga.

Quer se trate das CCCF quer das CCOS, ambas têm duas vantagens fundamentais sobre as células de baixa temperatura. A primeira é a de poderem alcançar altos rendimentos energéticos, cerca de 60 % dos protótipos alcançam rendimentos superiores aos 45 %. Isto torna-as particularmente atractivas para a geração eficiente de energia estacionária (Hoogers, 2003).

A segunda vantagem é as altas temperaturas de operação, que permitem o uso de combustíveis com misturas de H_2/CO , de modo que o necessário processo de conversão do combustível pode acontecer na própria célula.

Isto reduz a complexidade destes sistemas quando comparados com os operam a baixas temperaturas e requerem a geração de hidrogénio como um passo prévio adicional. Existe também a possibilidade de integração destas células em turbinas a vapor ou a gás (Guimarães, 2006).

O facto das células de combustível a altas temperaturas não poderem ser facilmente desligadas é aceitável para o sector estacionário, mas provavelmente só aplicável para este tipo de sectores (Hoogers, 2003).

1.3.5 Vantagens

Quando é usado hidrogénio puro como combustível a água é o único produto da reacção, o que significa que a pilha de combustível pode ser vista como tendo “zero emissões”. Mesmo quando se usam combustíveis fósseis os níveis de poluição são consideravelmente mais baixos (relativamente às tecnologias tradicionais) devido ao elevado rendimento deste tipo de tecnologia que permite reduções no consumo destes combustíveis.

As células de combustível têm a vantagem de poderem ser construídas em pequenas unidades modulares, em grandes quantidades, sendo facilmente transportáveis e instaladas num determinado local, num intervalo de tempo muito reduzido. Se, por qualquer motivo deixarem de ser necessárias nesse local, poderão ser rapidamente deslocadas para outro onde exista défice de energia (Santos e Santos, 2003).

Toda a transformação energética tem perdas associadas. Assim, quanto menor for o número de transformações, maior será o rendimento. Uma vez que nas células de combustível existe uma transformação directa da energia química em eléctrica, esta é também uma vantagem face as tecnologias convencionais para produção de energia eléctrica. O seu rendimento é, por essa razão, elevado (da ordem dos 50 a 60%). Como não dispõem de órgãos mecânicos, o que reduz os custos de manutenção, não produzem vibrações e são silenciosas

A conversão directa da energia e a inexistência de movimento mecânico no interior da pilha pode conduzir a sistemas altamente seguros e de longa duração.

Permitem aumentar ou diminuir a potência de operação (capacidade de regulação) respondendo rapidamente à carga; colocando as células em série é possível obter a tensão desejada, podendo com a área da célula dimensionar-se a intensidade de corrente (Garcia – Conde, 2005) e são versáteis quanto fontes na alimentação.

Para além do anteriormente dito, é de lembrar que esta é uma tecnologia revolucionária por apresentar elevados índices de qualidade de energia, bem como por permitir um funcionamento contínuo durante um número de horas bastante superior ao das tecnologias tradicionais. Estas características permitem-lhes serem usadas em equipamentos sensíveis a variações de corrente e tensão, nomeadamente hospitais, centros de tratamentos de dados, e qualquer outro tipo de instalações com missões importantes, servindo por vezes de gerador de emergência para que a carga básica seja alimentada.

Do processo de funcionamento normal das pilhas gera-se uma quantidade significativa de calor que pode ser aproveitado para produzir vapor ou água quente. Esta optimização permite que haja um aumento da eficiência do sistema. As instalações poderão fazer uso efectivo desse calor gerado, usando a energia que se liberta aumentando a eficiência do sistema. Desse modo, alguns dos tipos de pilhas de células de combustível podem fornecer a oportunidade para fazer a transição dos combustíveis fósseis, como gás natural, metano, e hidrocarbonetos líquidos, para o que muitos consideram ser o combustível do futuro: hidrogénio (Santos e Santos, 2003).

1.3.6 Desvantagens

Os actuais custos das pilhas de combustível encontram-se entre os US\$ 3.000 a 4.000 por kW, não estando pois acessíveis a todos, o que se torna a principal barreira para a sua implementação. Estima-se que o custo de instalação (custos de investigação, dos materiais usados na produção e nos processos de fabrico) de uma pilha de células de combustível terá que diminuir até US\$ 1.500 por kW, para que passem a ser usadas em larga escala na maioria das aplicações. Outra das barreiras apontada é a falta de experiência em termos de durabilidade da maior parte das tecnologias de pilhas de células de combustível e a necessidade de se estabelecer uma infra-estrutura para apoiar esta tecnologia. A sua viabilidade, segundo especialistas da área, poderá ser alcançada dentro de 2 a 3 anos (Santos, e Santos, 2003).

Outra questão prende-se com a produção do hidrogénio que recorre ao uso intensivo de energia e muitas vezes deriva de combustíveis fósseis.

O combustível, consoante o tipo de célula em questão, necessita de estar livre de determinados contaminantes, caso contrário as células de combustível podem ver o seu desempenho reduzido, podendo, em casos extremos, deixarem de funcionar.

A falta de infra-estruturas para produção, transporte e armazenamento do combustível hidrogénio limita a sua divulgação e utilização e as poucas existentes estão direccionadas para a indústria química em geral.

A necessidade de sistemas auxiliares de apoio a pilhas de células de combustível tem componentes sujeitos a avarias, cuja falha poderá comprometer todo o processo de geração de energia. Logicamente, estes sistemas aumentam também a quantidade de manutenções a realizar.

Sistemas auxiliares

Os sistemas auxiliares requeridos dependem em grande parte do tipo de pilha de célula de combustível e do combustível usado. Em todas elas, excepto nas de menores dimensões, o ar e o combustível precisam de circular pelos canais das células com a ajuda de insufladores ou bombas. No caso de ser necessário instalar bombas são obrigatórios motores eléctricos, responsáveis pela colocação em funcionamento destas.

As células de combustível produzem energia em corrente contínua (CC), com uma variação de tensão considerável conforme a potência solicitada, o que raramente será satisfatório para ligação directa a uma carga eléctrica, e assim algum tipo de condicionamento da saída de potência é quase sempre necessário. Este pode ser feito por um simples regulador da tensão ou por um conversor CC/CC.

No caso de se pretender fornecer a carga em corrente alternada (CA) é necessário um inversor de CC para CA o que representa uma parte significativa dos custos do sistema.

Um conjunto variado de outros sistemas de apoio, como os relacionados com o armazenamento do combustível e do oxidante, sistemas de purificação do combustível, sistemas de controlo e gestão em tempo real, entre outros, podem fazer parte de um sistema de pilha de células de combustível (Santos e Santos, 2003).

1.3.7 Aplicação das células de combustível

É no sector dos transportes, aplicações portáteis e sistemas de geração de energia estacionários que as células de combustível têm uma aplicação mais significativa.

Transportes

Neste sector, as células de combustível são provavelmente os concorrentes mais directos dos motores de combustão interna, uma vez que estas, não sendo uma máquina térmica, não estão condicionadas pelas limitações inerentes a este tipo de dispositivos, consignadas na Segunda Lei da Termodinâmica, ou seja; o seu rendimento térmico não fica limitado superiormente pelo Rendimento de Carnot. Em consequência disso as células de combustível podem ajudar a reduzir o consumo das energias fósseis e as emissões de CO₂.

O factor mais atractivo para a indústria dos transportes é essa a ausência de emissões. Um veículo motorizado que utilize o hidrogénio como combustível não emite qualquer poluente para a atmosfera. Com outros combustíveis, o sistema de células de combustível utiliza um processador para convertê-los a hidrogénio. É por este motivo que as companhias automóveis e outras indústrias se têm empenhado em desenvolver carros e autocarros movidos por células de combustível (Guimarães, 2006).

Como exemplos de transportes movidos a hidrogénio existem os autocarros, como os que foram postos em circulação pelos STCP em Portugal, em Janeiro de 2004 (Figura 7a), ou o primeiro automóvel teste comercializado e desenvolvido pela Federal Express Corporation e pela General Motors Corporation no Japão (Figura 7b). A Boeing, durante os meses de Fevereiro e Março de 2008, efectuou ensaios com um avião propulsionado com energia proveniente de uma célula de combustível alimentada a hidrogénio (Figura 8).



(a)



(b)

Figura 7 (a) Autocarro movido a hidrogénio; (b) Automóvel movido a hidrogénio.



Figura 8 Avião Boeing durante voo de ensaio.

Sistema de energia estacionários

Os sistemas de energia foram vistos como um importante mercado para a utilização da tecnologia das células de combustível (Hoogers, 2003). A redução das emissões de CO₂ é um excelente argumento para a sua aplicação em pequenos sistemas estacionários de geração de energia, particularmente em ciclos combinados de geração de calor e energia (CHP – *Combined Heat and Power* ou *sistemas de cogeração*).

Outra vantagem de extrema importância é o facto de o seu tamanho não exercer praticamente nenhuma influência sobre a eficiência, isto significa que podem ser desenvolvidas centrais de produção eléctrica pequenas, com elevadas eficiências, evitando custos excessivos envolvidos no desenvolvimento das centrais eléctricas convencionais. Relativamente às centrais de produção de energia eléctrica com células de combustível, pode-se dizer que têm como grande benefício o facto de poderem ser implementadas nas proximidades do ponto de utilização. Um sistema típico produz uma potência eléctrica inferior a 30 MW, cujas emissões de poluentes podem ser consideradas desprezáveis, comparativamente com as dos sistemas tradicionais de combustão (Hirshenhofer *et al.*, 1998).

Um exemplo prático é o da empresa britânica BoxBrands que criou o ChargeBox, uma máquina que permite recarregar dispositivos, tais como telefones portáteis, ipods e palms dentro de um compartimento seguro, onde há várias conexões para diferentes aparelhos⁴



Figura 9 ChargeBox, da BoxBrands.

⁴ <http://www.chargebox.com/page.php?ID=2> (Consultada 21 de Junho de 2008)

Aplicações portáteis

Esta forma de conversão de energia encontra também potencial em sistemas de geração de energia portáteis, de um 1 kW, como por exemplo os suplementos de fornecimento de energia para automóveis, que se designam por unidades de energia auxiliar [UEA - APUs] (Hoogers, 2003).

Os combustíveis mais utilizados nas aplicações portáteis são o metanol e o etanol, devido à sua facilidade de armazenamento e abastecimento, sendo as células de combustível alcalinas e as de membrana de permuta iónica as mais usuais, uma vez que são aquelas que apresentam uma maior independência do desempenho face às suas dimensões (Hirshenhofer *et al.*, 1998).

As células de combustível, quando usadas para aplicações portáteis, permitirão um fornecimento de energia durante períodos de tempo muito superiores aos conseguidos pelas actuais pilhas. Poder-se-á, por exemplo, utilizar um telemóvel durante um mês sem a necessidade de recarga eléctrica.

Dentro das aplicações portáteis são de referir telemóveis, computadores portáteis, máquinas de filmar, agendas electrónicas, televisores portáteis ou leitores de DVD.

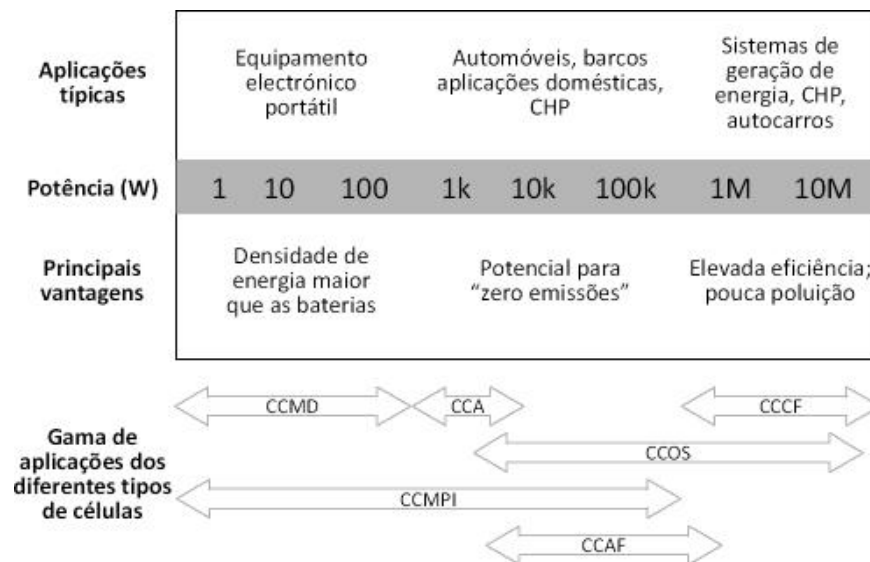


Figura 10 Quadro sumário das aplicações e principais vantagens dos diferentes tipos de células de combustível [Larminie e Dicks, 2003].

2 Célula de Combustível com Membrana de Permuta Iónica

2.1 A célula combustível de membrana de permuta de iónica (CCMPI)

As CCMPI ou também conhecidas como células de combustível de polímero sólido têm como característica distintiva o facto de que usam uma membrana de permuta iónica como electrólito. O material que constitui dita membrana é uma variante do Teflon chamada Nafion. Esta membrana imobilizada simplifica o processo de produção, reduz a corrosão e promove o aumento do tempo de vida para as células e pilhas de combustíveis. Para o seu funcionamento é preciso de uma correcta humedificação para que ocorra o transporte de protões do ânodo para o cátodo. Devido à necessidade de humedificação da membrana, a temperatura de funcionamento da célula é baixa, inferior a 100 °C, obrigando por isso ao uso de um catalisador; normalmente platina para promover a reacção electroquímica, o qual constitui uma das principais desvantagens deste tipo de células.

O catalisador de platina é sensível ao monóxido de carbono (CO) pois este liga-se aos locais de platina para temperaturas inferiores a 150 °C, reduzindo assim os locais disponíveis para a adsorção química e oxidação do hidrogénio. Dado o CO afectar o ânodo, apenas pequenas quantidades deste gás podem ser toleráveis com o catalisador de platina. No caso em que for efectuada a reforma de hidrocarbonetos para a produção de hidrogénio, uma vez que os produtos da reforma contêm uma certa percentagem de CO, é necessário um mecanismo para reduzir o nível de CO no gás combustível (Guimarães, 2006).

Apesar do principal combustível deste tipo de célula ser hidrogénio puro, esta pode usar hidrocarbonetos que serão previamente reformados⁵ em hidrogénio, facilitando por isso o armazenamento e transporte do combustível. Usualmente o oxidante utilizado é o ar pois esta célula não necessita de utilizar oxigénio puro. Uma das vantagens do uso do ar é a contribuição

⁵ Apesar de na literatura se encontrar com frequência os termos “reformar” e “reformular” associados ao mesmo significado, deve no entanto ficar esclarecido, que o termo correcto será “reformular”, pois o que ocorre é uma reformulação do combustível.

deste na humidificação da membrana, estando o uso de oxigénio puro limitado a utilizações em ambientes fechados, tais como submarinos e veículos espaciais, verificando-se melhores rendimentos quando se utiliza oxigénio e hidrogénio puros. Outra das vantagens do uso de reagentes puros é a não existência de produtos corrosivos (Moreira, 2007).

Considerando a possibilidade de estas células puderem usar hidrocarbonetos como combustível, podendo ser necessário em alguns casos o uso de um reformador (já que o metanol pode ser usado directamente). As células que usam metanol como combustível são chamadas Células de Combustível com Alimentação Directa de Metanol (CCADM) e são vistas como uma das maiores promessas das células de combustível. Estas permitem o uso de combustível líquido, não havendo necessidade de utilizar um depósito de hidrogénio pressurizado, permitindo poupar uma grande quantidade da energia necessária, tanto na pressurização como no transporte do hidrogénio.

As células de metanol directo têm como mercado alvo as aplicações móveis com baixas potências, tais como telemóveis, equipamento digital portátil e computadores portáteis (Larminie e Dicks, 2003). Existem já alguns equipamentos em comercialização: a Toshiba produz telemóveis e leitores de MP3, e existem vários fabricantes de computadores portáteis com unidades a funcionarem com este tipo de células.



Figura 11 Aplicações com CCADM.

Devido ao sucesso alcançado e às elevadas possibilidades de aplicações, esta vertente das células de membrana de permuta iónica é já considerada por alguns como um novo tipo de célula de combustível. Este tipo de célula começa a ser vista como uma possibilidade para veículos de transporte, havendo já um protótipo de “scooter” fabricado pela Yamaha que foi testado em vias públicas (Moreira, 2007).



Figura 12 Scooter Yamaha "FC06 Proto" equipada com CCADM.

Por outro lado o facto deste tipo de células operarem a baixas temperaturas, pode ser também um aspecto positivo. A operação a baixas temperaturas é vantajosa porque as células podem começar a funcionar rapidamente à temperatura ambiente, o que permite respostas imediatas a solicitações de mudança de potência (os arranques são mais rápidos do que em outros tipos de células).

As CCMPI são capazes de fornecer potências específicas superficiais elevadas, oferecendo um baixo peso, custo e volume, para além de que podem funcionar em qualquer posição. Estes são alguns dos motivos pelos quais o sistema das CCMPI é visto como o sistema preferido para o uso em veículos e aplicações portáteis. Outras utilizações que se poderiam mencionar têm a ver com o desenvolvimento de unidades para a produção combinada de calor e electricidade (Larminie e Dicks, 2003).

A quantidade de electricidade que a célula combustível produz depende do tamanho da pilha assim como do caudal de hidrogénio fornecido. A reacção química entre o hidrogénio e o ar produz electricidade, água e calor.

Podemos também referir o elevado rendimento eléctrico e a possibilidade de implementar sistemas de aproveitamento de calor e de turbinas de vapor, aumentando assim o rendimento global do sistema, também conhecido como *Factor de Utilização de Energia* (FEU) na literatura técnica e científica sobre cogeração, a diversidade de vertentes existentes, cada uma mais indicada para determinadas aplicações, e a elevada fiabilidade expectável, pois não possuem partes móveis.

2.2 Aspectos construtivos de uma célula de combustível

Uma célula individual tem como máxima tensão cerca de 1 V, mas podem ser obtidas tensões e potências significativas por conexão de várias células electricamente em série, formando uma pilha de combustível. Diferentes projectos de pilhas de combustível usam células em quantidades variáveis e com dimensões diferentes (Guimarães, 2006).

Fisicamente, cada célula de combustível consiste num conjunto membrana/eléctrodo (Figura 13), materializando o ânodo, cátodo, electrólito e catalisador inserido entre duas placas fabricadas com grafite. Os canais por onde escoam o ar e o combustível encontram-se gravados nas placas de grafite.

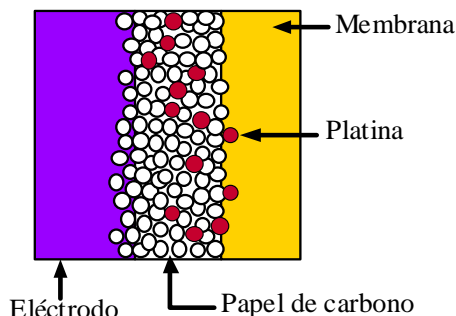


Figura 13 Esquema pormenorizado da MEA.

2.2.1 A membrana

A membrana deste tipo de células pode ser caracterizada como um electrólito acidificado, no qual os iões negativos são imobilizados numa matriz polimérica. Um bom material para uma membrana para CCMPI deve ter alta condutividade iónica (principalmente H^+), boa estabilidade química e mecânica, baixa permeabilidade à água e baixo custo. Além disso possui propriedades únicas, que tornam possível a sua utilização, permitindo a passagem dos iões de hidrogénio (H^+) e água, mas não permitindo a passagem das moléculas de hidrogénio e de oxigénio.

Cada fabricante de membranas usa um processo de fabrico diferente, sendo que o mais conhecido e melhor implementado no mercado é o Nafion, marca registada da Dupont (Larminie e Dicks, 2003). Este material requer humedificação para ser condutor de protões. Devido a esta exigência de humedificação as temperaturas de operação deste tipo de células são relativamente baixas, uma vez que a água não deve evaporar, garantindo-se a humedificação da membrana.

O Nafion é obtido através de um processo de tratamento químico ao polietileno. À molécula inicial de polietileno são substituídos os átomos de hidrogénio por átomos de flúor, obtendo-se assim politetrafluoretileno (usualmente denominado por PTFE). Para se obter o Nafion é necessário mais um tratamento que consiste na sulfonização (adição do ácido sulfónico SO_3H^+) do PTFE, obtendo-se assim uma estrutura que possui numa das pontas um ião SO_3^- , resultando numa molécula que é altamente hidrofóbica. Vai ser nas zonas onde este comportamento hidrofóbico se manifesta que os iões H^+ vão ser movidos, sendo por isso importante que a quantidade destas zonas seja a maior possível, não podendo no entanto ser demasiado grande correndo o risco de encharcar a célula (Moreira, 2007).

As principais propriedades do Nafion são:

- Boa resistência química;
- Boas características mecânicas permitindo o fabrico de filmes finos, até 50 μm ;
- Podem absorver grandes quantidades de água;
- Quando bem hidratados os iões H^+ podem mover-se com relativa facilidade.

A membrana é encaixada entre camadas porosas de difusão de gases. O propósito destas camadas é formar um contacto eléctrico e térmico entre os eléctrodos e as placas e proporcionar vias de transporte para os gases (reagentes e a água). As propriedades desejadas para os materiais destas camadas são: alta condutividade eléctrica e térmica, alta porosidade, uma combinação óptima de propriedades hidrófobas e hidrofílicas, boa durabilidade química e mecânica assim como um baixo custo. Os materiais típicos usados são papéis baseados em carbono, feltros e roupagens. A espessura típica encontra-se na gama de 300-400 μm (Guimarães, 2006).

Para a realização desta tese, a MEA foi comprada à DuPont Fuel Cells. Esta membrana para células de combustível de permuta iónica é adequada ao uso de hidrogénio e de oxigénio/ar. A membrana é constituída por uma combinação simbiótica, na própria coexiste o electrólito (PFSA incorporando 1-mil Nafion) e o catalisador. A área activa da membrana é de 25 cm^2 (5 $\text{cm} \times 5 \text{ cm}$). Foram também comprados à DuPont vedantes para efectuar a vedação entre a MEA e as placas de carbono.

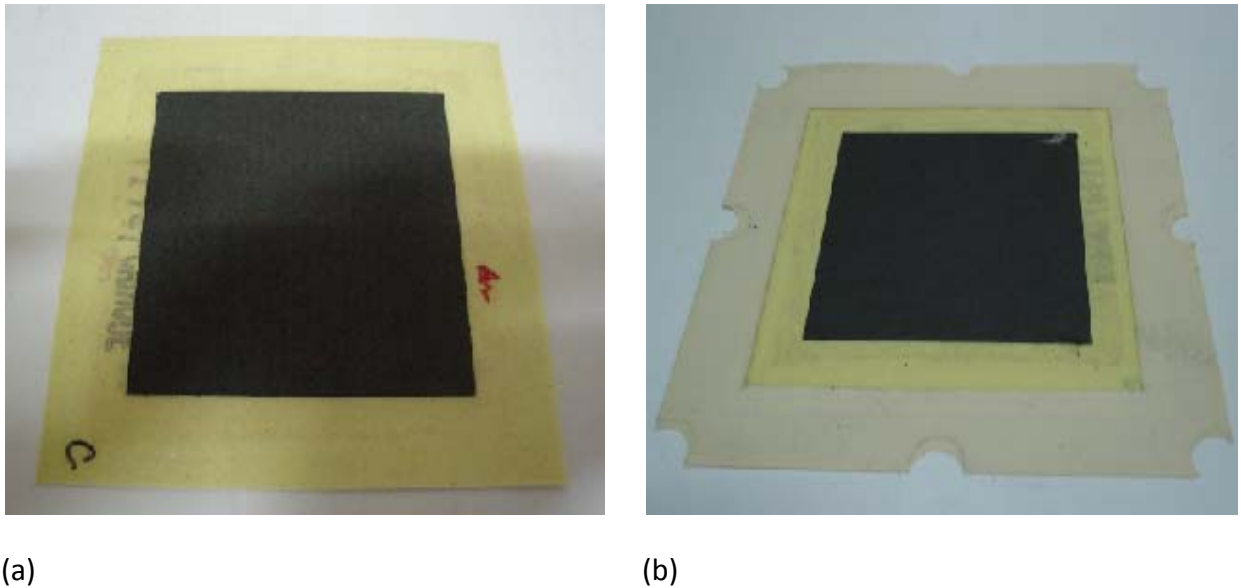


Figura 14 (a) MEA S25 – 7L; (b) MEA com vedantes.

2.2.2 Os eléctrodos

Os eléctrodos típicos de uma CCMPI contêm catalisadores de metais nobres (por exemplo: platina), com o intuito de garantir uma velocidade de reacção suficientemente elevada mesmo a baixas temperaturas. Quando é usado hidrogénio puro como combustível, a platina tem o melhor desempenho, mas a adição de outros metais nobres aumenta a tolerância do catalisador contra as impurezas do combustível. O ruténio é frequentemente usado com este propósito (Guimarães, 2006).

Devido ao custo elevado dos metais nobres é necessário que os eléctrodos contenham um teor baixo dos mesmos. Uma boa solução é usar eléctrodos de filme fino. Estes eléctrodos são camadas porosas que consistem numa fase de condução de protões e partículas de negro de fumo com grande área superficial intrínseca e semeado com partículas micrométricas de platina. A espessura destes eléctrodos é da ordem dos micrómetros e o conteúdo em platina é na gama de $0,1 - 0,4 \text{ mg/cm}^2$. O eléctrodo é formado na superfície da membrana por espalhamento ou outro método de manufactura (Guimarães, 2006).

Para obter altas corrente específicas superficiais, os eléctrodos necessitam de uma área reactiva maior que a área geométrica, e tal é conseguida aumentando a sua porosidade. De modo a atingir o rendimento máximo as partículas de catalisador devem estar localizadas de maneira a formar um limite trifásico, ou seja, estão em contacto com os condutores iónicos e

eléctricos, existindo passagens para o reagente atingir o local catalítico e para o transporte da água. A fase condutora de iões contida na região do eléctrodo deve ser hidratada, tal como a membrana.

A membrana e as camadas de difusão de gases são normalmente colocadas entre as placas, que têm canais nas superfícies de interface com as camadas de difusão de gases. Os canais proporcionam a passagem para a distribuição dos reagentes nos eléctrodos e a remoção da água.

2.2.3 Os canais interdigitais

No caso das pilhas; estas são construídas por conjuntos de células. As placas de grafite (ou placas de carbono) são na maioria das vezes bipolares (placas bipolares), garantindo-se assim uma disposição mais compacta. Estas placas criam métodos para fornecer os reagentes e também actuam como separadores dos reagentes, formam a conexão eléctrica entre as células, participam no arrefecimento da célula e funcionam como estrutura de suporte da mesma. Para tais estas deverão ter boas propriedades mecânicas e serem boas condutoras eléctricas e térmicas, razões pelas quais constituem uma grande proporção do preço e do volume das pilhas de combustível.

A geometria dos canais afecta significativamente a eficácia do transporte de massa dentro da célula. A geometria óptima dos canais deve ser diferente nos dois lados da célula. A escolha da geometria é mais crítica no lado do cátodo porque a água é aqui produzida e porque a difusibilidade do oxigénio é significativamente menor que a do hidrogénio. De modo a otimizar a geometria dos canais deve-se ter em conta vários tipos de requisitos, em que alguns deles entram em conflito. Um exemplo do referido é que os canais devem distribuir os gases reagentes efectivamente para a região activa do eléctrodo, enquanto a placa deve oferecer suporte mecânico à montagem e proporcionar passagens para a corrente eléctrica e para o calor.

Existem diversas variantes das placas, nomeadamente no desenho dos canais de fornecimento dos gases reagentes, não havendo um consenso de qual é o melhor e mais eficiente.

Alguns exemplos das formas em que se poderiam desenhar os canais são (Larminie e Dicks, 2003):

- Sistema em paralelo: neste tipo de sistema quando usada água ou algum outro reagente impuro como por exemplo o azoto ocorre cumulação destes num dos canais. O gás reagente poderá escoar rapidamente através dos outros canais mas o problema não estará resolvido; ficando uma região do eléctrodo sem ser fornecida dos reagentes;

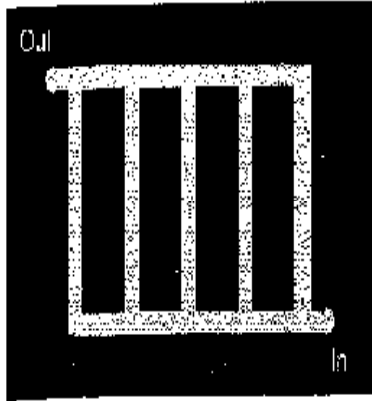


Figura 15 Sistema paralelo.

- Sistema de serpentina: resulta do problema ocorrido no sistema em paralelo. Neste caso é garantido que sempre que os fluidos estejam a escoar conseguirão eliminar qualquer bloqueio que se possa formar. Os inconvenientes deste sistema são o comprimento da serpentina e o grande número de voltas. Isto implica um consumo maior para impulsionar os gases através do sistema;

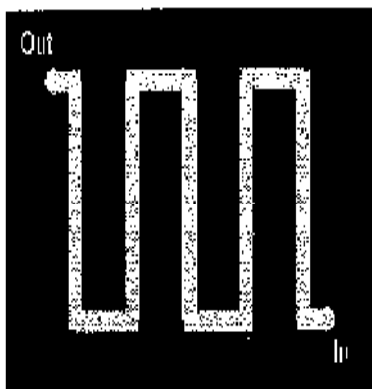


Figura 16 Sistema de serpentina.

- Sistema de serpentina paralelas: este sistema é praticamente igual do que o sistema em serpentina e o seu uso requer duma análise mais profunda;

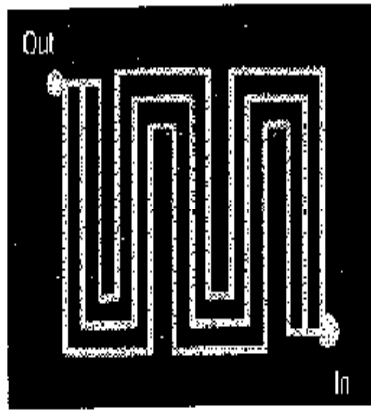


Figura 17 Sistema de serpentinhas paralelas.

- Sistema em forma de malha. Os gases evoluem em escoamento turbulento através de toda a superfície do eléctrodo de modo que qualquer bolsa de gás impuro seja empurrada pelos turbilhões do escoamento transiente do gás através do sistema. Não obstante, existe a hipótese de se formarem gotas ou bolhas de água difíceis eliminar e que por isso irão obstruir o escoamento gasosos. Os sulcos do campo de fluxo são geralmente um pouco mais pequenos do que 1 mm de altura e de largura. Com o fim de evitar que as gotas de água não se formem e se fixem aos canais, o sistema deve de ser desenhado de tal forma que a queda de pressão ao longo de cada canal seja maior do que a tensão superficial que fixa a gota nesse local. Desta forma, se fluxo de gás for interrompido a pressão deve ser suficiente para mover as gotas de água e colocar novamente o gás em movimento;

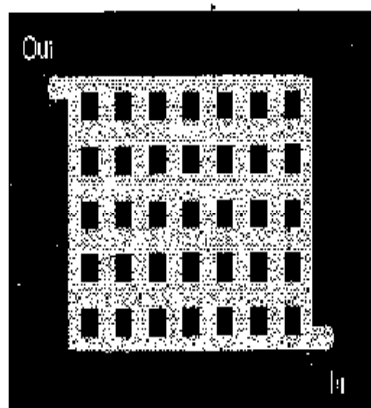


Figura 18 Sistema de malha.

- Sistema de paralelas longas: este sistema tem um padrão de fluxo diferente, em vez de ser quadrado, neste caso é rectangular; onde a largura é várias vezes a altura. O

padrão de fluxo consiste em linhas longas e rectas, este tipo de sistema devido ao seu desenho recto e longo evita perdas já que não existem zonas de viragem, e desta forma consegue ter uma mudança na queda de pressão de água.

Existem vários métodos de fabrico das placas bipolares, sendo apenas referidos os mais utilizados. Um dos mais utilizados é a maquinagem de uma folha ou placa de grafite, devido à sua relativa facilidade de produção, tendo como desvantagem uma baixa cadência de produção causada pela fragilidade da grafite. Entre os vários processos de moldação os que se apresentam com futuros mais promissores são os de molde comprimidos e os de moldação com fibras de carbono (Moreira, 2007).

Além dos moldes à base de carbono, existe a possibilidade de fabricar as placas em metal, tendo estas placas excelente condução eléctrica e térmica sofrendo contudo corrosão e tendo uma elevada densidade. Uma das soluções que tem obtido sucesso é a utilização de um metal perfurado ou poroso (Murphy *et al.*, 1998), obtendo-se assim uma densidade mais baixa.

Têm sido sugeridos outros materiais e processos de fabrico mas nenhum satisfaz todos os requisitos indicados anteriormente, não havendo por isso nenhum material ou processo que seja claramente superior aos demais.

2.2.4 Desenho das placas de carbono (grafite - cobre)

No caso presente as placas foram concebidas e fabricadas numa liga de grafite e com pó de cobre (38%), o que lhe conferirá boa condutividade eléctrica e térmica, um baixo peso e um custo inferior ao de uma placa totalmente em grafite.

As placas de carbono foram projectadas com a configuração de canais em serpentina da Figura 19.

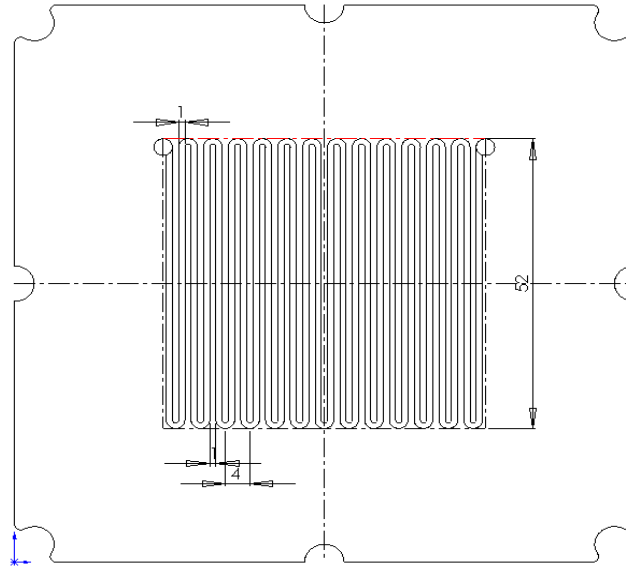


Figura 19 Desenho da placa de carbono da célula INEGI_3 e algumas dimensões (mm).

A configuração em serpentina é igual para a placa de carbono tanto da parte do ar como para a parte do hidrogénio; as dimensões de atravancamento são 100 x 100 x 3,5 mm, só se diferenciam na profundidade dos canais, sendo 0,7 mm para o lado do hidrogénio e 1,5 mm para o lado do ar. O canal de hidrogénio foi colocado com a mesma orientação que o canal do ar.

Na figura seguinte encontram-se representados esquemas elucidativos da forma como os canais podem estar ligados. Os canais podem estar em série ou em paralelo.

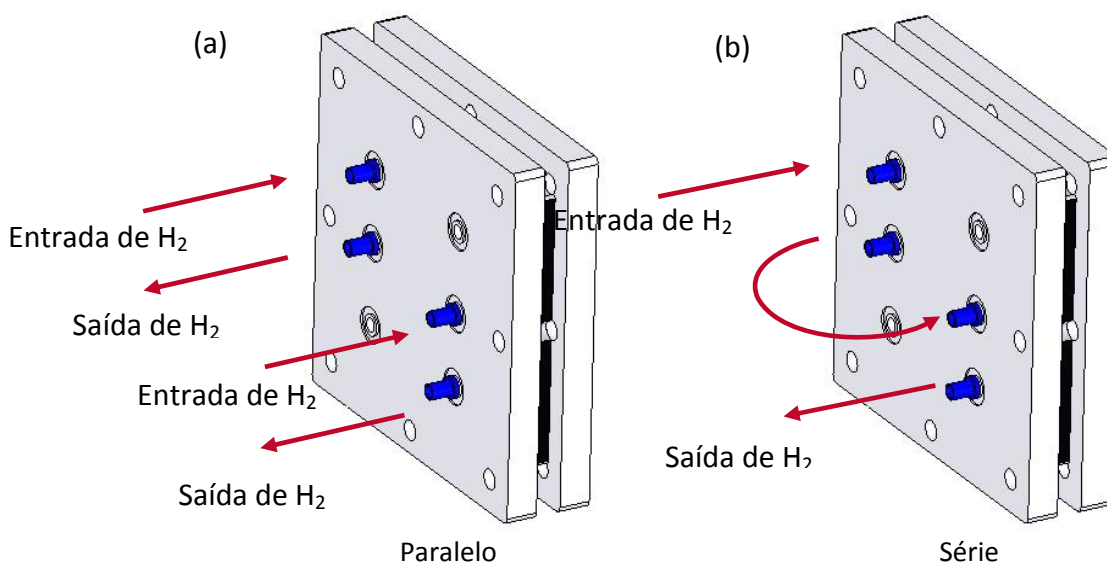


Figura 20 Esquema da forma como o hidrogénio e o ar podem entrar na célula de combustível: (a)- Paralelo; (b) - Série.

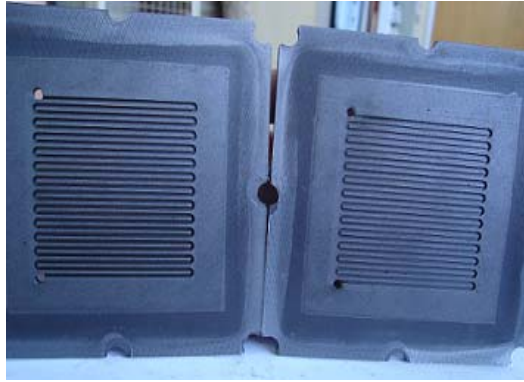


Figura 21 Placas de carbono (cobre - grafite).

2.2.5 Placas colectoras

Entre as placas de topo de grafite e as placas de fecho deverá ser colocada uma placa colectora e um isolante eléctrico. Como o nome indica, a placa colectora vai retirar a corrente eléctrica gerada na pilha de combustível, devendo por isso estar montada juntamente à placa de topo de grafite e o isolante, que irá impedir que as “tampas de fecho” recebam corrente eléctrica. As placas de fecho são colocadas nas pontas da pilha e servirão para dar apoio e aperto às placas de grafite.

As placas colectoras de electrões são de cobre, banhadas a ouro. As suas dimensões são de $100 \times 100 \times 0,6$ mm. Para se garantir o isolamento eléctrico, necessário ao funcionamento da célula, colocou-se uma borracha com as mesmas dimensões que as placas de carbono entre as placas colectoras e de fecho, em cada um dos lados. As placas terão o mesmo número de furos que as placas de topo.



Figura 22 Placas colectoras.



Figura 23 Isolamento eléctrico de borracha

2.2.6 Placas de fecho

As placas de fecho são de alumínio de 10 mm de espessura, com as dimensões de atravancamento 115×115 mm. A placa possui 6 furos de 5 mm de diâmetro, de modo a ser possível alterar os locais de entrada/saída do combustível e do oxidante. Os oito furos de 6,5 mm de diâmetro servem para o aperto de parafusos necessários ao fecho da célula.



Figura 24 Placa de fecho.

De modo a vedar os canais de hidrogénio e ar, as placas serão apertadas por 8 parafusos e a força de aperto foi de 4 N/cm² em cada um. Este valor foi obtido após consulta de literatura (Furukawa *et al.*, 2006).



Figura 25 CCMPI INEGI_3.

2.2.7 O funcionamento da CCMPI

O princípio de funcionamento das referidas células é traduzido pela seguinte figura.

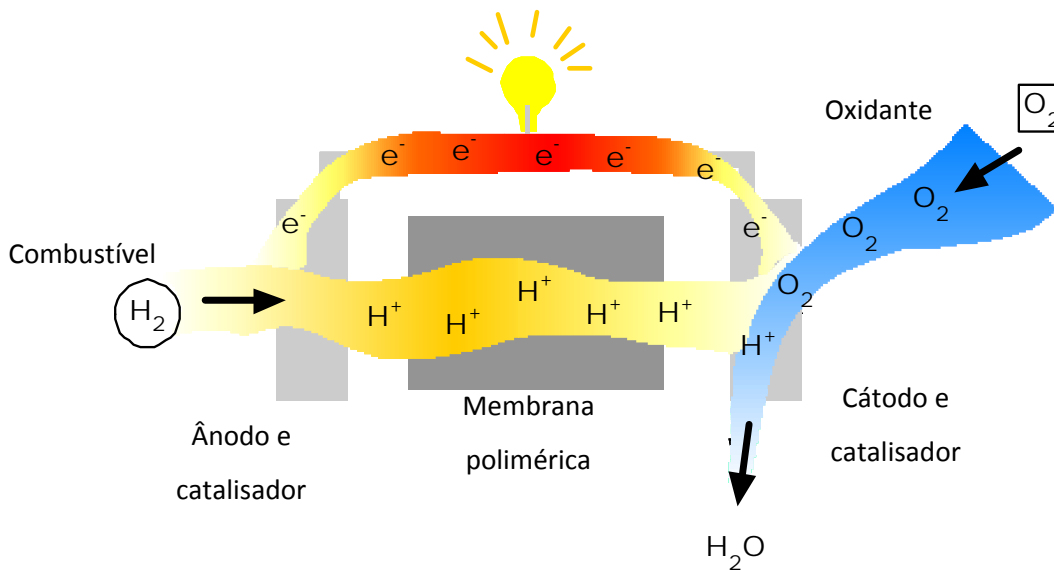


Figura 26 Esquema representativo do princípio básico de funcionamento de uma CCMPI.

Nas células de combustível a química da reacção define a tensão de circuito aberto. No caso das células de membrana de permuta iónica as reacções químicas ocorrem numa camada catalítica localizada entre o papel de carbono; na presença de um catalisador; libertando electrões e formando dois protões de hidrogénio. A reacção química que se desenrola no interior da célula encontra-se descrita anteriormente.

Os protões libertados migram para o cátodo através da membrana. Os electrões migram também para o cátodo, mas através de uma corrente externa, gerando energia eléctrica durante o processo. A água dissolvida dentro da membrana facilita a passagem dos protões, através desta.

No cátodo, o catalisador de platina impulsiona a reacção do oxigénio com os iões H^+ e com os electrões, formando água. A reacção que ocorre foi referida no capítulo anterior.

Além da energia eléctrica e da água formada, as células de combustível libertam também calor. A energia térmica resultante pode ser usada para outras aplicações.

Finalmente verifica-se que são necessárias duas moléculas de hidrogénio para cada molécula de oxigénio, para o sistema ser mantido em equilíbrio, como pode ser visualizado através da figura seguinte.

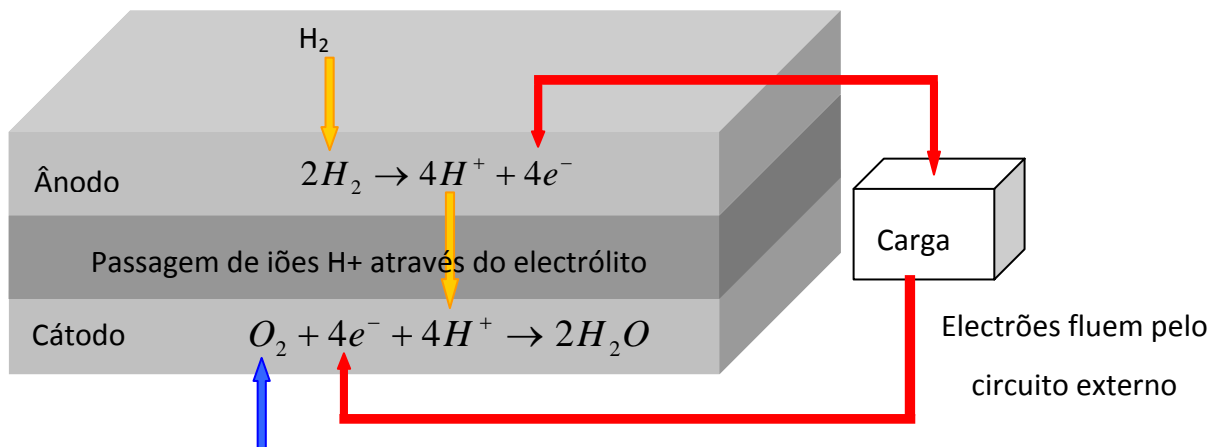


Figura 27 Reacção no eléctrodo e direcção do escoamento das cargas para uma célula de combustível com um electrólito ácido.

2.2.8 Aspectos do funcionamento e desempenho de uma célula de combustível CCMPI

Para se determinar o desempenho de uma CCMPI é necessário perceber a operação química e termodinâmica das células de combustível, isto é, de que modo as condições de operação afectam o desempenho de uma célula de combustível. O impacto de variáveis, como temperatura e pressão, no desempenho da célula de combustível, necessita de ser avaliado para prever como as células interagem com o sistema de energia que o suporta. A melhor compreensão do impacto dessas variáveis permite o estudo e análise de sistemas para aplicações específicas de células de combustível.

O desempenho ideal das células de combustível depende das reacções electroquímicas que ocorrem com diferentes combustíveis e oxidantes. No caso das CCMPI considera-se a equação total (referir $\frac{1}{2}O_2 + H_2 \rightarrow H_2O$).

Durante a reacção química que se leva a cabo na célula de combustível produz-se energia sob duas formas, uma é energia eléctrica e outra é energia calorífica.

A *Energia Livre de Gibbs* é uma variável muito importante. A energia livre identifica-se com a letra G maiúscula, mas o maior interesse não radica propriamente na função pontualmente, mas na sua variação (ΔG).

Conceptualmente define-se ΔG como a fracção da variação total de energia que é capaz de efectuar trabalho na medida que o sistema tende ao equilíbrio, a P e T constantes⁶.

$$\Delta G_f = \Delta G_f(\text{dos productos}) - \Delta G_f(\text{dos reagentes}) \quad (1)$$

ΔG_f – Energia livre de formação.

No caso das condições operacionais do sistema coincidirem com as condições padrão então $\Delta G_f \rightarrow \Delta \bar{g}_f$. Onde $\Delta \bar{g}_f$ não é mais que a energia livre de formação de referência ou padrão. Estes valores aparecem tabelados.

O produto da reacção total é uma mole de H₂O e os reagentes são uma mole de H₂ e meia mole de O₂. Assim a variação da Energia Livre de Gibbs de formação standard é dada por:

$$\Delta \bar{g}_f = \bar{g}_{f p} - \bar{g}_{f r} \quad (2)$$

Isto é:

$$\Delta \bar{g}_f = (\bar{g}_f)_{H_2O} - (\bar{g}_f)_{H_2} - \frac{1}{2}(\bar{g}_f)_{O_2} \quad (3)$$

Apesar de esta equação ser bastante simples a energia de Gibbs não é constante, pois varia com a temperatura e a fase dos componentes envolvidos (líquido ou gás). Se não ocorrerem perdas nas células de combustível e se o processo for reversível, então toda esta energia de Gibbs é convertida principalmente em energia eléctrica, havendo uma pequena parte convertida em calor.

Como já foi referido, nestas células dois electrões percorrem um circuito externo por cada molécula de água produzida e por cada molécula de hidrogénio formada.

Logo por cada mole de hidrogénio usado 2N electrões passam através do circuito externo (N – Número de Avogadro, $N = 6,022 \times 10^{23}$). Se (-e) é a carga de um electrão, assim a carga que passa é dada pela seguinte equação:

⁶ www.metalurgia.uda.cl/apuntes/Jchamorro/termodinamica/Energía%20Libre.pdf (21 de Junho de 2008)

$$-2 \cdot N \cdot e = -2 \cdot F \text{ Coulomb} \quad (4)$$

F a constante de Faraday.

Se E é a tensão da célula de combustível, então o trabalho eléctrico realizado para mover esta carga através do circuito é igual

$$\text{Trabalho eléctrico} = \text{carga} \times \text{tensão} \Leftrightarrow W = -2 \cdot F \cdot E \text{ Joule} \quad (5)$$

Se o sistema é reversível o trabalho eléctrico realizado será igual à energia de Gibbs libertada ($\overline{\Delta g_f}$). Assim e tendo em conta a convenção de sinais ($\overline{\Delta g_f}$ é negativa quando é libertada),

$$\text{Trabalho eléctrico} = \Delta \overline{g_f} = -2 \cdot F \cdot E \quad (6)$$

Tendo finalmente que:

$$E = -\frac{\overline{\Delta g_f}}{2 \cdot F} \quad (7)$$

Com a equação acima apresentada pode-se determinar o valor da tensão à saída da célula.

Por exemplo:

Para T = 25 °C a água durante a reacção é produzida na forma líquida (estes casos são mesmo poucos), temos que $\Delta \overline{g_f}^7 = -237,2 \text{ kJ / mol}$.

$$E_{\text{liq}} = \frac{-(-237,2)}{2 * 96,495} = 1,229 \text{ V} \quad (8)$$

⁷ Os valores para efectuar os cálculos foram tomados da Tabela 2.1 de “Fuel Cell Systems Explained”

Para $T = 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a água durante a reacção é produzida na forma de vapor (caso mais comum), temos que $\Delta\bar{g}_f^{\circ} = -226,1 \text{ kJ / mol}$.

$$E_{\text{liq}} = \frac{-(-226,1)}{2 * 96,495} = 1,172 \text{ V} \quad (9)$$

A diferença entre estes valores de tensão e a tensão real da célula representa a energia que não foi convertida em electricidade e por tanto; que foi perdida em forma de calor dissipado. O presente trabalho centra-se no caso em que a água produzida é na forma de vapor.

Numa célula com uma corrente I , o calor gerado é traduzido pela seguinte expressão:

$$\text{Potência Térmica Gerada} = \eta * I * (1,25 - V_c) \text{ W} \quad (10)$$

2.2.9 Rendimento da Célula

Todos aqueles processos em que exista conversão de energia estarão sujeitos às leis da termodinâmica. Tanto as células de combustível como os motores de combustão interna convertem energia química em trabalho ou calor, seguindo as referidas leis.

Portanto, o rendimento da célula pode ser calculado segundo duas definições. A primeira definição é a baseada na primeira lei termodinâmica referente ao balanço de energia, que define que apesar da forma da energia mudar, a quantidade da energia mantém-se. Desta maneira pode-se comparar o trabalho produzido na célula com o poder calorífico do combustível.

A segunda definição é baseada na segunda lei da termodinâmica e estabelece a direcção da reacção, a qualidade da energia e um limite teórico para o rendimento de conversão de uma forma de energia noutra. Para além disto compara o desempenho real com o máximo trabalho que poderia ser produzido pela célula. Em termos de motores térmicos tal equivale à comparação entre o rendimento térmico actual do motor e o respectivo rendimento de Carnot.

⁸ Os valores para efectuar os cálculos foram tomados da Tabela 2.1 de “Fuel Cell Systems Explained”

O rendimento calculado de acordo com a primeira definição designa-se genericamente por rendimento de primeira lei, se bem que na literatura das células de combustível seja igualmente conhecido como rendimento eléctrico. Quando se usa a segunda definição ter-se-á logicamente um rendimento de segunda lei.

Através destas duas leis podem-se definir rendimentos que servirão para analisar o comportamento das células.

Rendimento de primeira lei

Nas células de combustível a energia química da reacção é libertada sob forma de trabalho e calor. Pode por isso comparar-se a energia libertada sob a forma de trabalho com a energia que seria libertada através da queima do combustível, hidrogénio no caso das células. Esta energia é usualmente chamada entalpia de formação ($\overline{\Delta h_f}$). Tendo em atenção a convenção de sinais, $\overline{\Delta h_f}$ é negativo quando a energia é libertada.

Este rendimento permite comparar o desempenho das células com o de outras tecnologias que recorrem à energia química de um combustível para obtenção de energia mecânica, como por exemplo, os motores térmicos. Portanto este rendimento tem para as células de combustível a mesma função que o rendimento térmico para as máquinas térmicas. Para uniformizar a nomenclatura com as noções termodinâmicas, este rendimento vai ser designado por rendimento de primeira lei ou rendimento eléctrico, definido como:

$$\eta_{1ra\ Lei} = \frac{\text{Energia eléctrica produzida por mole de combustível}}{-\overline{\Delta h_f}} \quad (11)$$

O $\overline{\Delta h_f}$ tem dois valores distintos, dependendo da água, formada na combustão, condensar ou não. Para a queima do hidrogénio o $\overline{\Delta h_f} = -241,83 \text{ kJ/mol}$ (vapor). Se o vapor de água for condensado a água volta ao estado líquido e tem-se que $\overline{\Delta h_f} = -285,84 \text{ kJ/mol}$. A diferença destes dois valores designa-se por entalpia de vaporização da água (calor latente de vaporização/condensação da água). O valor absoluto mais elevado é chamado *poder calorífico*

superior (PCS) e o valor absoluto mais baixo *poder calorífico inferior* (PCI). Conforme é facilmente visível, a escolha do poder calorífico a utilizar vai influenciar directamente o valor do rendimento da célula.

Existe na literatura técnica e científica alguma discussão acerca do melhor valor de poder calorífico a ser utilizado. A utilização do poder calorífico superior conduz a valores mais imparciais e reais, enquanto a utilização do poder calorífico inferior conduz a valores mais elevados (Moreira, 2007).

Conforme foi visto anteriormente, para uma célula de combustível a energia máxima disponível para realizar trabalho eléctrico, é dada pela energia livre de Gibbs e portanto fica imediatamente definido o rendimento máximo que se pode obter a partir de:

$$\eta_{1ra\ Lei\ máx} = \frac{\Delta\bar{g}_f}{\Delta\bar{h}_f} * 100\% \quad (12)$$

Este rendimento eléctrico máximo é muitas vezes denominado na literatura por rendimento termodinâmico. É necessário não esquecer que em termos mais gerais se usa a designação de rendimento termodinâmico para o rendimento de primeira lei.

Este valor máximo é equivalente ao conceito de rendimento de Carnot aplicado aos motores térmicos, o qual é também o valor máximo do rendimento térmico a ser obtido pelo motor em função das temperaturas extremas envolvidas no processo.

A tabela seguinte representa os valores do rendimento máximo, tanto para a base PCS, como para a PCI, para uma CCMPI. A máxima tensão é determinada pela equação:

$$E = - \frac{\Delta\bar{g}_f}{2 * F} \quad (13)$$

Tabela 2 FEM máxima e rendimento de primeira lei máximo para as CCMPI

Fase da água produzida	Temperatura °C	$\overline{\Delta g_f}$ kJ/mol	FEM Máx V	$\eta_{1^a \text{ lei máx}}$ % (base PCS)	$\eta_{1^a \text{ lei máx}}$ % (base PCI)
Líquida	25	-237,2	1,23	83	98
Líquida	80	-228,2	1,18	80	94
Gasosa (vapor)	100	-225,2	1,17	79	93
Gasosa (vapor)	200	-220,4	1,14	77	91
Gasosa (vapor)	400	-210,3	1,09	74	87
Gasosa (vapor)	600	-199,6	1,04	70	83
Gasosa (vapor)	800	-188,6	0,98	66	78
Gasosa (vapor)	1000	-177,4	0,92	62	73

Através da tabela anterior nota-se que existe uma relação entre a FEM (força electromotriz) das células e o seu rendimento de primeira lei máximo. Se toda a energia do combustível hidrogénio, ou seja, a sua entalpia de formação ou valor calorífico, for transformada em energia eléctrica, então a FEM da célula pode ser calculada a partir de

$$E_0 = - \frac{\Delta \overline{h_f}}{2 * F} \quad (14)$$

Como já foi referido anteriormente $\Delta \overline{h_f}$ tem dois valores distintos, dependendo da água, formada na combustão, condensar ou não, o que está directamente relacionado com a temperatura de funcionamento. Deste modo, para temperaturas menos elevadas o valor da tensão máxima (E_0) é de 1,25 e para temperaturas elevadas é de 1,48. Estes valores são obtidos para um rendimento eléctrico do sistema de 100 %.

O gráfico seguinte demonstra que para baixas temperaturas o rendimento das células de combustível é superior aos dos motores de combustão interna, sendo que para temperaturas superiores os motores térmicos superam as células. É importante realçar que as perdas de tensão são menores a altas temperaturas, sendo que por isso normalmente as tensões a altas temperaturas são superiores, e que o calor libertado pelas pilhas é mais útil quando estas funcionam a temperaturas superiores, aumentando o rendimento global da instalação (ou

Factor de Utilização de Energia) quando esta incorpora sistemas combinados para aproveitamento calor (Moreira, 2007).

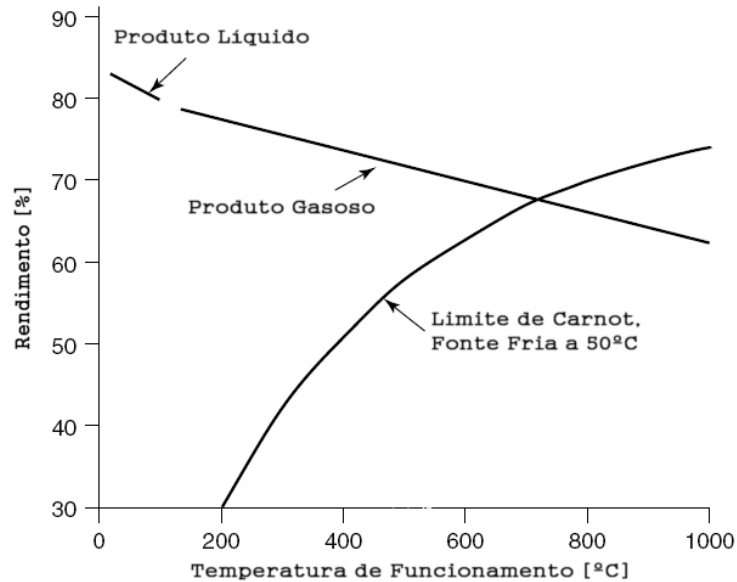


Figura 28 Rendimento de uma célula de combustível a funcionar à pressão atmosférica (1 atm), com referência para valores de temperaturas mais elevadas. O limite de Carnot é mostrado para comparação.

Rendimento de segunda lei

O rendimento de segunda lei ($\eta_{2^a\ lei}$) de um sistema de conversão de energia indica o grau de reversibilidade, comparando o trabalho real com o máximo trabalho possível. Assim:

$$\eta_{2da\ Lei} = \frac{W_{real}}{W_{m\acute{a}x}} \quad (15)$$

em que W_{real} é o trabalho real e $W_{m\acute{a}x}$ é o trabalho máximo possível.

Assim o rendimento eléctrico de segunda lei das células é então a tensão real a dividir pelo máximo possível se a célula funcionar na perfeição.

$$\eta_{2da Lei} = \frac{-2 * F * E}{-2 * F * E_0} = \frac{E}{E_0} \quad (16)$$

Segundo Hoogers (2003), este rendimento quantifica as perdas por irreversibilidades inerentes ao funcionamento da célula (Figura 29). Tais perdas devem-se a três tipos de fenómenos, que serão apresentados com mais detalhe posteriormente, concretamente perdas inerentes à reacção electroquímica, perdas óhmicas e perdas inerentes à transferência de massa, que fazem com que exista um diferencial notável entre a tensão máxima teórica e a tensão realmente obtida.

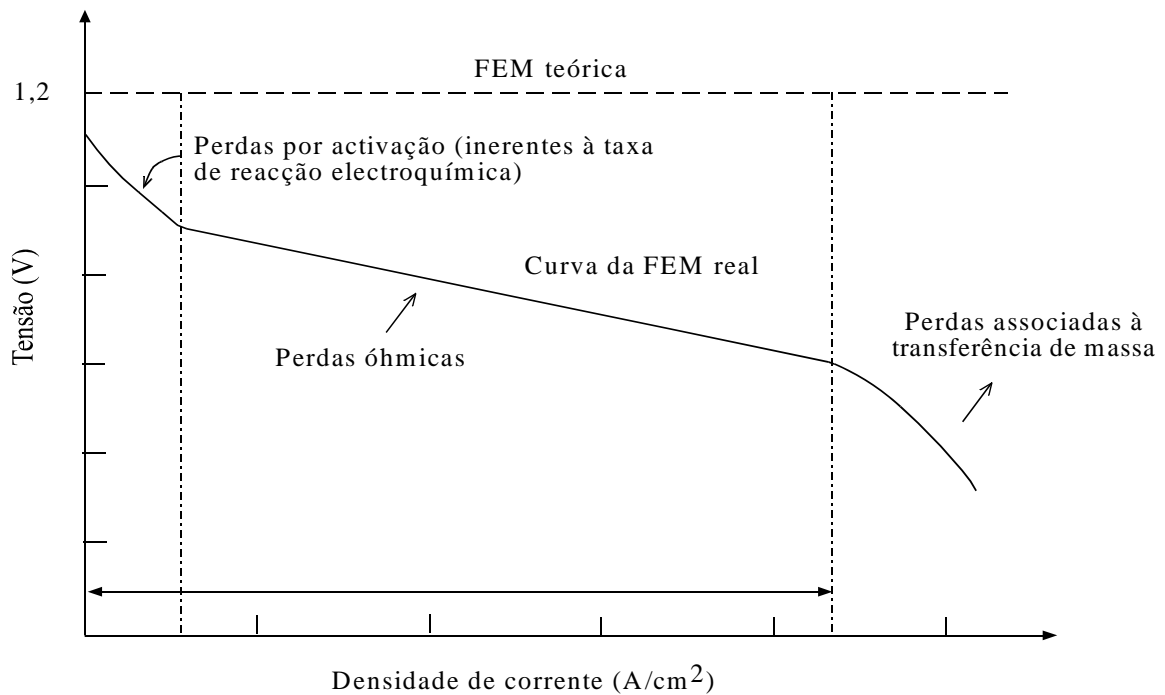


Figura 29 Perdas inerentes ao funcionamento da célula.

Usando a nomenclatura de Larminie e Dicks (2003) tem-se:

$$\eta_{2da Lei} = \frac{V_c}{E_0} \quad (17)$$

V_c é a tensão de uma célula.

Estes autores referem que como na prática não é usado todo o combustível que alimenta a célula, algum combustível que atravessa a célula não reage, é necessário considerar um coeficiente de utilização do combustível, que é dado por:

$$\mu_f = \frac{\text{massa de combustível que reage}}{\text{massa de combustível fornecido}} \quad (18)$$

Isto é equivalente à razão entre a intensidade de corrente das células de combustível e a intensidade de corrente que seria obtida se o combustível (H_2) tivesse reagido. O rendimento de segunda lei de uma célula de combustível é então dado por:

$$\eta_{2da\ Lei} = \mu_f * \frac{V_c}{E_0} \quad (19)$$

Uma boa estimativa para o valor do coeficiente de utilização de combustível é o valor de 0,95 o qual permite a obtenção do valor do rendimento da célula muito aproximado do real.

2.2.10 Comportamento de uma Célula de Combustível

O comportamento de uma célula de combustível pode ser definido através de um gráfico fluxo de carga – tensão ou também conhecida curva de polarização (Figura 30).

O potencial de circuito aberto de uma célula de H_2/O_2 à temperatura de 25 °C e pressão de 1 atm é de 1,23 V (valor calculado com base na equação: $E = -\frac{\overline{\Delta g_f}}{2 \cdot F}$), assumindo que a água é formada no estado líquido. O potencial de circuito aberto, na prática, é menor. Depende da actividade dos reagentes e portanto é menor quando é usado ar em vez de oxigénio puro. Como consequência o potencial típico de uma CCMPI encontra-se na gama de $0,90 \pm 0,05$ V (Guimarães, 2006).

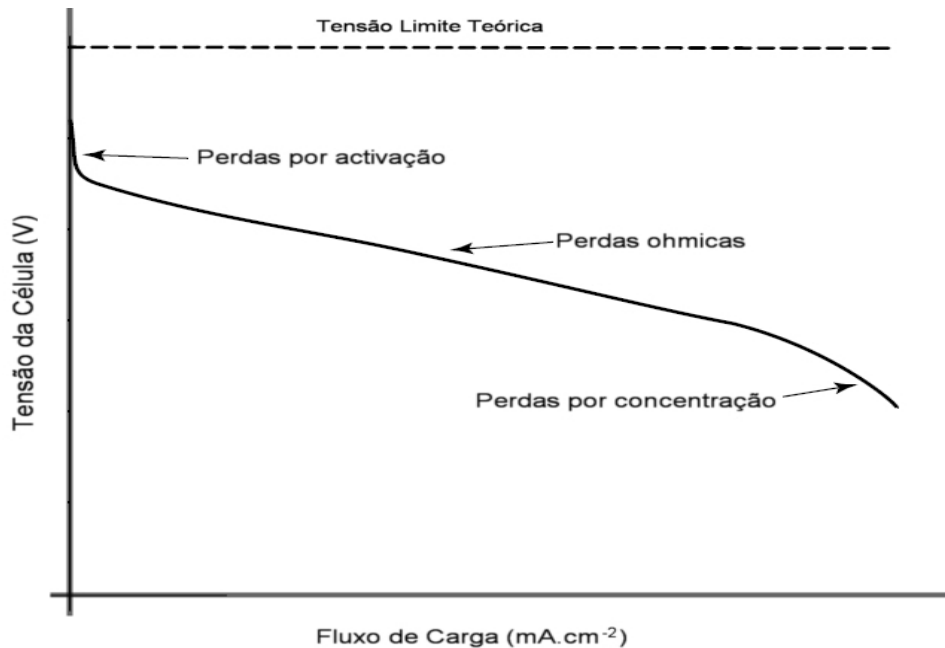


Figura 30 Curva esquemática do comportamento de uma célula de combustível de funcionamento a baixa pressão e temperatura. É apresentada uma recta com a tensão ideal.

A curva de polarização da Figura 30 descreve a relação entre a corrente específica superficial ou fluxo de carga e a tensão da célula. Contudo, é possível existir uma variação significativa da corrente específica local na área activa, assim a medida de distribuição de corrente é uma importante ferramenta para analisar condições locais dentro da célula.

A corrente específica superficial ou fluxo de carga alcançável que cobre a curva de polarização depende fortemente das condições de operação, da escolha dos materiais e do projecto das células.

A potência eléctrica é o produto da tensão pela corrente ($P = V \cdot I$). A curva de polarização de uma célula de combustível indica a relação entre tensão e a corrente para todas as condições de operação, podendo então ser usada para obter a respectiva curva de potência.

Quando uma corrente é extraída da célula aparecem várias perdas de eficiência. No caso das células de combustível, o efeito das perdas é a redução da tensão de operação. As perdas nas células de combustível são normalmente classificadas em três tipos:

Perdas por Activação (η_{Act}): causada pela lentidão da reacção que ocorre na superfície dos eléctrodos. Inerentes à cinética da reacção;

Perdas Óhmicas (η_{ohm}): tem origem na resistividade dos materiais, ligações e fluxo de iões que atravessam o electrólito. Devido a perdas de resistência na célula;

Perdas por Concentração (η_{conc}): resulta da variação das concentrações dos reagentes na superfície dos eléctrodos. Perdas inerentes à transferência de massa, causados pelas limitações no transporte de massa das espécies electroactivas;

Perdas por Fugas (η_{fugas}): este termo contabiliza as perdas causadas pelo combustível que não reage, cruzamento de gás e reacções que ocorrem em locais indesejados.

Seguidamente serão explicados os fenómenos causadores de cada uma das perdas e métodos para diminuir a sua influência.

2.2.11 Perdas por activação

Para baixas gamas de intensidade de corrente, a forma da curva é principalmente influenciada pelas perdas devidas à activação. Quando a cinética de reacção é lenta uma parte do potencial é perdida. Mesmo uma reacção tão simples como a reacção de oxidação/redução é composta por uma série de diferentes passos, e será o passo mais lento da reacção que irá limitar a velocidade de reacção. No caso das células de combustível que usam hidrogénio e oxigénio, será a reacção de redução que ocorre no cátodo a limitar a cinética da reacção. A diferença entre as perdas originadas no ânodo; reacção de oxidação, e as perdas originárias no cátodo; reacção de redução, é tão elevada que se pode desprezar a perda causada pela reacção de oxidação, pelo que a principal fonte de perda acontece no cátodo. Quando o hidrogénio puro é usado como combustível e a célula é bem humidificada, as perdas por activação no ânodo são desprezáveis. Tal acontece porque a taxa da reacção de oxidação do hidrogénio é mais elevada do que a taxa de reacção no cátodo. Estas perdas podem ser reduzidas aumentando a temperatura de reacção, a área activa de superfície dos eléctrodos ou a actividade dos eléctrodos através do uso de catalisadores.

Na figura seguinte é representado a curva tensão/fluxo de carga afectada unicamente pela perda de reacção.

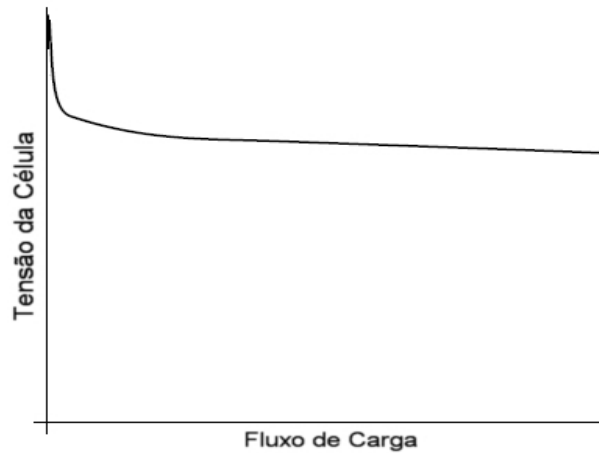


Figura 31 Curva tensão/fluxo de carga, assumindo apenas perdas por activação

2.2.12 Perdas óhmicas

Quando a densidade de corrente aumenta, a curva torna-se aproximadamente linear, reflectindo apenas as perdas óhmicas. As perdas óhmicas, também chamadas Perdas de Transporte de Carga, ocorrem devido à resistência que o electrólito oferece ao fluxo de iões (iónicas), à resistência oferecida pelo material dos eléctrodos (electrónicas e iónicas), e à resistência das conexões terminais da célula (electrónicas). Desde que as placas da pilha e o electrólito obedeçam à Lei de Ohm ($V = I \cdot R$), a queda de tensão para forçar a condução varia linearmente ao longo desta camada; ou seja é directamente proporcional à corrente.

Pode-se então definir a perda óhmica, $\eta_{\text{óhmica}}$, através da equação:

$$\eta_{\text{óhmica}} = i * R_{\text{óhmica}} = i * (R_{\text{elétrica}} + R_{\text{iónica}}) \quad (20)$$

Várias investigações revelam que na maioria das células de combustível a resistência é principalmente causada pelo electrólito, devido ao facto da condutividade iónica ser muitíssimo inferior à condutividade eléctrica. Razão pela qual o melhoramento do rendimento das células passa pelo desenvolvimento de materiais com melhores condutividades iónicas (O'Hayre *et al.*, 2006).

Uma vez que a resistência das células de combustível aumenta com a espessura e com área dos condutores, as perdas óhmicas podem ser minimizadas através do fabrico de eléctrodos o mais finos possível e da utilização de materiais altamente condutivos. Para se poder comparar

células de combustível de diferentes tamanhos é usada a resistência por unidade de área normalizada (denominada em inglês por *area-specific resistance* ou *ASR*) que é calculada através da equação:

$$ASR_{Ohmica} = A_{célula\ combustível} * R_{Ohmica} \quad (21)$$

Na figura seguinte é representada a curva tensão/fluxo de carga afectada unicamente pelas perdas óhmicas.

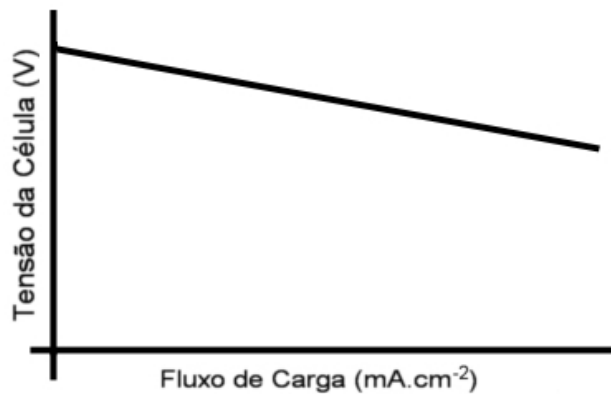


Figura 32 Curva tensão/fluxo de carga, assumindo apenas perdas óhmicas

Apesar da membrana de Nafion ser um polímero, apresenta uma condutividade semelhante à dos electrólitos líquidos, desde que correctamente humidificada. Para se determinar correctamente a condutividade da membrana de Nafion, é necessário determinar a quantidade de água existente na membrana. Através das condições de funcionamento da célula, humidade dos reagentes e fluxo de carga, pode-se estimar a quantidade de água presente na membrana, a condutividade iónica da membrana é determinada através da humidade da mesma. Por este método pode-se então quantificar as perdas óhmicas numa célula de combustível de membrana de permuta iónica.

Conforme dito anteriormente, a maioria das perdas óhmicas verificam-se no electrólito, por isso este é fabricado com a menor espessura possível. Contudo esta espessura está limitada por aspectos de integridade mecânica e eléctrica. Se o electrólito for demasiado fino poderão ocorrer defeitos construtivos, fugas de gases reagentes que irão diminuir a eficiência da célula, ou mesmo curto-circuito entre os eléctrodos.

2.2.13 Perdas por concentração

Quando a densidade de corrente é aumentada significativamente, provoca uma queda brusca da tensão, devido às limitações da disponibilidade dos reagentes à superfície do catalisador, ou seja, existem restrições de transferência de massa. Sempre que um reagente é consumido, junto do eléctrodo por uma reacção electroquímica, as células de combustível sofrem uma queda de tensão devido à incapacidade da vizinhança do meio em manter a concentração inicial.

Gera-se assim uma polarização por concentração, devido a um gradiente de concentração. As perdas por concentração, também conhecidas como perdas por transporte de massa, são resultado da diminuição da concentração de gases reagentes, e do aumento da concentração dos produtos de reacção na camada de catalisador. Contribuem para este fenómeno diferentes factores: difusão lenta da fase gasosa para o interior dos poros dos eléctrodos, dissolução dos reagentes ou produtos para dentro ou para fora do electrólito e difusão dos reagentes ou produtos através do electrólito, ou na direcção dos locais electroquimicamente activos, existentes à superfície dos eléctrodos.

As perdas por concentração podem ser divididas em duas partes: a perda que ocorre nos eléctrodos e a perda que ocorre nos canais da célula de combustível. Esta divisão pode ser feita pois há uma diferença no tamanho de escala. Nos canais das células as dimensões são da ordem dos milímetros, muitas vezes centímetros, por isso o transporte dos gases é dominado por fenómenos convectivos. Em comparação, nos eléctrodos a estrutura e a porosidade existente é da ordem de micrómetros, muitas vezes nanómetros. Devido à sua geometria, o eléctrodo isola as moléculas dos gases existentes do fluxo de gás dos canais, por isso o transporte de massa é feito por fenómenos de difusão (O'Hayre *et al.*, 2006).

A falta de reagentes, e consequente acumulação de produtos, afecta o comportamento de dois modos:

Perdas de Nernst: a tensão limite vai diminuir como previsto pela equação de Nernst, uma vez que a concentração de reagentes na camada de catalisador diminui comparativamente à concentração do escoamento, e aumenta a concentração de produtos na camada de catalisador;

Perdas de Reacção: as perdas por activação vão aumentar devido ao mesmo motivo.

A combinação destas duas perdas é referida como sendo as perdas por concentração.

A concentração de reagente na camada de catalisador é inferior à do caudal de alimentação e depende do fluxo de carga da célula, da espessura da camada difusora e da difusibilidade efectiva do reagente no catalisador. Através do conhecimento do caudal de gás fornecido à célula é possível determinar o fluxo de carga máximo à qual esta pode funcionar, este fluxo de carga é conhecido como “*fluxo de carga limite*”, usualmente denominado por j_L , e pode ser definido como o fluxo de carga que causa que a concentração dos reagentes na camada de catalisador seja nula (O’Hayre *et al.*, 2006).

Na figura seguinte é representado a curva tensão/fluxo de carga afectada unicamente pelas perdas por concentração. É facilmente perceptível o surgimento do fluxo de carga limite, causando a rápida queda da tensão de funcionamento da célula, quando o valor de funcionamento da célula se aproxima deste limite.



Figura 33 Curva tensão/fluxo de carga, assumindo apenas perdas por concentração.

Um dos processos mais eficazes para diminuir as perdas por concentração, e melhorar o potencial das células, é o aumento do fluxo de carga limite, sendo o processo mais simples a alteração da espessura da camada difusora ou da difusibilidade dos gases reagentes.

Nas células reais, as perdas por concentração são diminuídas através da criação de canais de transporte dos gases reagentes mais elaborados. Estes canais mantêm um caudal constante ao longo de toda a célula, obtendo assim uma convecção e uma mistura mais uniformes e distribuição de reagentes mais uniforme. Outra vantagem do uso de canais mais elaborados é o fornecimento de mais locais de recolha de corrente eléctrica. Em contrapartida estes canais

aumentam a perda de carga do escoamento, contudo este aumento é mais significativo no lado do hidrogénio que, uma vez que é fornecido em recipientes pressurizados, não é muito relevante.

2.2.14 Perdas por Fugas

Esta perda está associada a perdas parasitas causadas pela fuga de corrente, cruzamento de gás reagente e reacções em locais indesejados. Muitos autores incluem esta perda nas de activação ou nas óhmicas. Em quase todas as células de combustível alguma corrente é perdida devido a estas perdas parasitas.

A consequência desta perda, é um deslocamento da curva característica fluxo de carga/tensão da célula para o lado esquerdo, obrigando a célula a gerar mais corrente eléctrica para compensar estas perdas.

Na figura seguinte é representada uma curva tensão/fluxo de carga afectada por todas as perdas referidas anteriormente, e outra curva afectada por todas as perdas anteriores e pela perda por fugas.

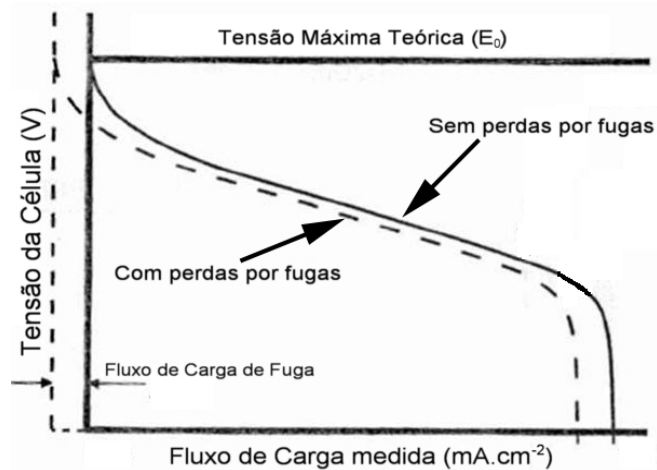


Figura 34 Efeito do fluxo de carga de fuga na curva tensão/fluxo de carga.

Geralmente esta perda não tem grande importância, contudo nas células de baixa temperatura causam um efeito bastante acentuado na tensão de circuito aberto. Nas células de altas temperaturas esta perda tem uma importância inferior, pois o fluxo de carga de permuta dos reagentes é muito superior.

2.2.15 Efeito e controlo da humidade na célula

O controlo da humidade da célula é de muita importância, como foi dito anteriormente; é preciso manter uma certa quantidade de água no electrólito, para assegurar uma alta condutibilidade iónica. Este controlo da humidade é de elevado grau de dificuldade, pois é necessário controlar vários factores. Assim é necessária a hidratação da membrana para promover a passagem dos protões através desta.

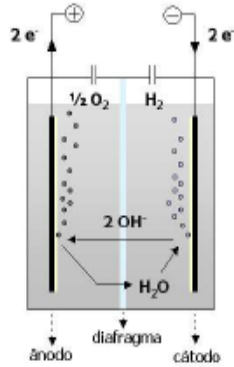
Outro grande problema é o efeito de secagem que o ar e o hidrogénio têm nas células, especialmente a temperaturas mais elevadas. A 60 °C o ar retira mais água da célula do que aquela que a reacção produz, sendo por isso necessária a humedificação dos gases reagentes para prevenir que a membrana seque e que as células funcionem a temperaturas superiores a 60 °C.

A humidade relativa do ar da célula de combustível deve ser cuidadosamente controlada e deve ter valores entre 80 e 100% de modo a evitar, respectivamente, a secagem excessiva e a existência de água no estado líquido (Moreira, 2007).

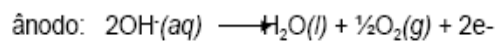
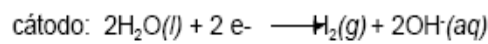
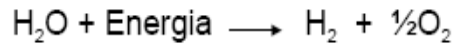
Contudo, se a água entra na célula de combustível em excesso, os sítios ativos do catalisador são inundados, inibindo a reacção electroquímica. Esta inundação pode dar origem a um fenómeno conhecido como célula reversível, onde as células afectadas produzem tensões zero ou negativas. Se se produzirem tensões negativas suficientemente elevadas, as células começam a funcionar como eletrolisador (Figura 34), produzindo muito calor e provocando a sua destruição. Nos sistemas comerciais são instalados, por vezes, sistemas de monitorização, para detectar fenómenos de célula reversível antes da anomalia ocorrer.

A condutibilidade iónica no electrólito é mais elevada quando a membrana está completamente saturada, o que conduz a baixas resistências para fluxos de corrente e aumentos globais da eficiência. A quantidade da água nas células de combustível é determinada pelo balanço de água ou pelo seu transporte durante a reacção. O transporte da água é função da corrente das células e das características da membrana e dos eléctrodos. O balanço da humedificação no electrólito deve ser uniforme em toda a célula, mas na prática, algumas zonas podem estar bem humedificadas, outras secas e outras encharcadas. O ar pode entrar perfeitamente seco e ao passar nos eléctrodos obter um grau de humidade correcto. Porém, quando este atingir a saída pode ficar saturado e então a célula possuir excesso de

água. Obviamente, este problema é aumentado quando se têm células e pilhas de maiores dimensões (Guimarães, 2006).



Células electrolíticas



Pilha de células: electrolisador

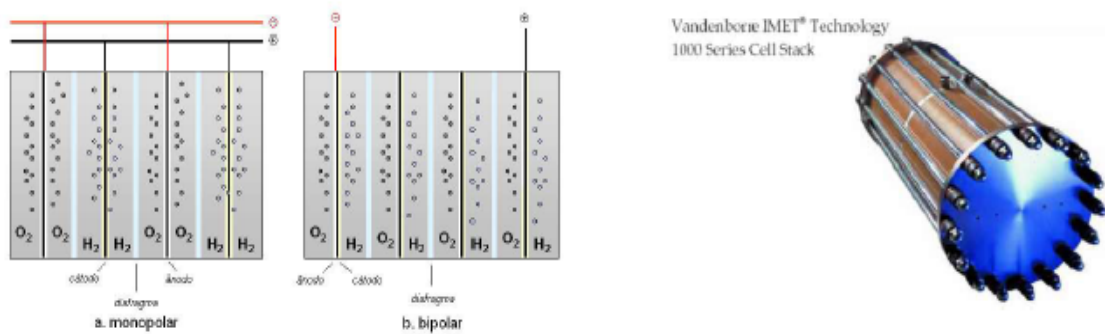


Figura 35 Descrição teórica do funcionamento de um electrolisador convencional.

A água é transportada na membrana de três formas: arrastamento por electro-osmose (ou arrasto electro-osmótico) que consiste no arrastamento de moléculas do ânodo para o cátodo por parte do ião H^+ ; o retorno da água do cátodo para o ânodo vai depender da espessura do electrólito e da humidade relativa de cada lado, difusão inversa devido a diferentes gradientes de concentração do ânodo para o cátodo (ou vice-versa em casos limitados), e transferência por convecção devido a diferentes gradientes de pressão dentro da pilha. Uma representação básica destes três fenômenos de transporte encontra-se na Figura 36.

Gradientes de pressão entre os dois canais de escoamentos dos gases podem ser também usados para dirigir a água ou para o cátodo ou para o ânodo. Contudo, mantendo elevados gradientes de pressão dentro de uma pilha de combustível aumenta a ocorrência de fugas de

gás. Morner e Klein (2001), na sua investigação usando hidrogénio pressurizado e ar à pressão atmosférica, observaram fugas de hidrogénio dentro da membrana ou através desta, que resultaram numa reacção do hidrogénio e do oxigénio dentro desta, em vez de reagir nos eléctrodos. O electrão livre libertado pelo hidrogénio durante a reacção não passou pelas placas coletoras. Por esta razão, em vez de produzir corrente e calor, a reacção produz somente calor. O excesso de calor produzido pela reacção faz a temperatura da pilha subir mais 8 °C quando é usado hidrogénio pressurizado. Para prevenir tais fugas, muitos fabricantes especificam o máximo gradiente de pressão permitido entre os dois canais de escoamento. Assim, quaisquer potenciais benefícios obtidos do uso de elevados gradientes de pressão para dirigir a água para qualquer eléctrodo são prejudiciais ao incrementarem as fugas e a degradação da pilha devido às elevadas temperaturas que se obterão (Guimarães, 2006).

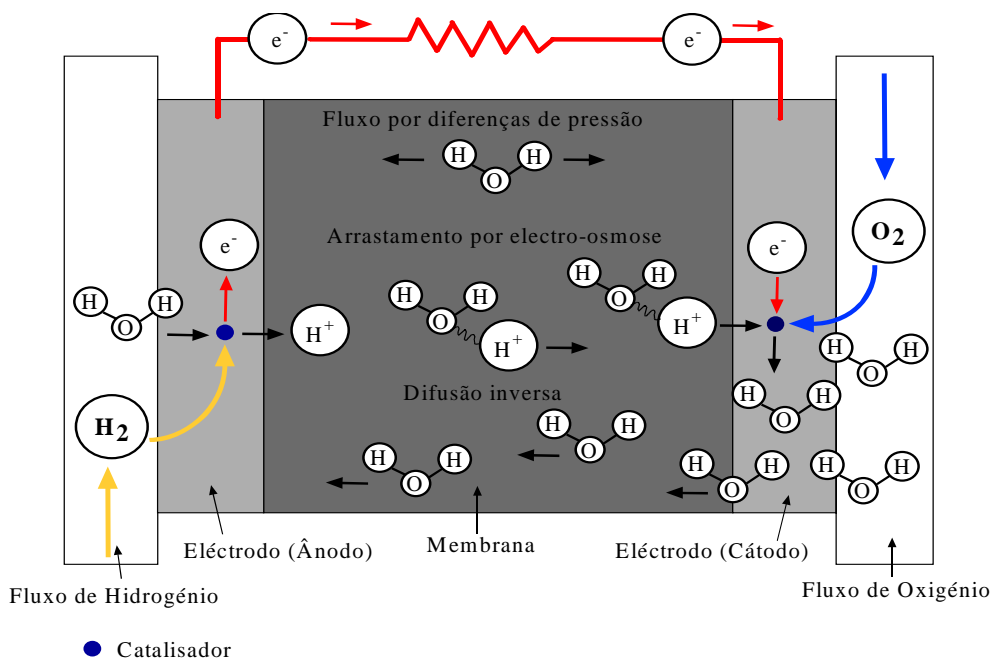


Figura 36 Representação dos três mecanismos de transporte da água dentro da membrana da célula de combustível.

Em contraste com o fluxo por diferenças de pressão, o transporte de água pelos fenómenos dominantes de arrastamento por electro-osmose e difusão é frequentemente função da temperatura da célula de combustível, da densidade de corrente, e da quantidade de água na membrana. No processo chamado arrastamento por electro-osmose os prótons de hidrogénio movem-se do ânodo

para o cátodo, arrastando com eles as moléculas de água. O número de moléculas de água transportado por cada protão varia com a quantidade de água na membrana, e são tipicamente entre 0,5 e 1,5 moléculas por protão (Springer *et al.*, 1991). Este efeito faz diminuir a quantidade de humidade no hidrogénio ao longo do canal. A baixas densidades de corrente há apenas uma ligeira mudança no conteúdo da água ao longo da membrana. Isto deve-se ao baixo arrastamento por electro-osmose e ao facto da actividade da água no cátodo e no ânodo ser idênticas. Quando a densidade de corrente aumenta o perfil de água começa a diferenciar-se, o ânodo desidrata e o conteúdo de água no cátodo aumenta, pois é produzida água no cátodo pela reacção de redução do oxigénio. Esta água começa a difundir-se através da membrana do cátodo para o ânodo, este efeito é chamado de difusão inversa. O balanço entre estes dois efeitos, arrastamento por electro-osmose e difusão inversa, é o ponto-chave para determinar a hidratação da membrana.

Nos modelos das CCMPI bidimensionais, Nguyen e White (1993) demonstraram que quando existe uma elevada corrente específica, o transporte a partir do ânodo por arrastamento por electro-osmose excede o transporte para o ânodo por difusão inversa no cátodo, provocando uma secagem da membrana. À medida que as membranas ficam desidratadas, os poros da membrana encolhem, limitando a difusão inversa de água. Por esta razão estes autores concluíram que o transporte da água devido à difusão inversa não é suficiente para prevenir a desidratação da membrana (Guimarães, 2006).

Yi e Nguyen (1998) verificaram estes resultados num modelo ao longo do canal das células de combustível, descobrindo que à medida que hidrogénio se move ao longo do canal, a quantidade de humidade do ânodo diminui. Esta redução de quantidade de humidade deve-se ao transporte de água do ânodo para o cátodo, que eventualmente causa a secagem da célula. Estes autores concluíram que o fluxo de água líquida do ânodo para o cátodo é directamente proporcional à densidade de corrente. Sridhar *et al.* (2001), confirmaram experimentalmente estes resultados nos seus estudos do método de humificação interno e externo na pilha de combustível. Para elevadas densidades de corrente, o transporte no ânodo devido ao arrastamento por electro-osmose é bastante grande, o que causa a secagem do ânodo e o encharcamento do cátodo, assim descobriram que a cinética das reacções de redução no cátodo eram adversamente afectadas pelo aumento da quantidade de água no cátodo. Logo, à medida que aumenta o encharcamento do cátodo, a tensão das células diminui.

Springer *et al.* (1991) mostraram também que a tensão da célula pode também ser reduzida quando a quantidade de água na membrana é baixa, devido à desidratação do ânodo. Os autores concluíram que mantendo o fluxo de água elevado do cátodo para o ânodo reduz-se a resistência da membrana, aumentando a tensão da célula. Para manter fluxos elevados de água na membrana, são frequentemente manipuladas as condições dos gases de entrada. Utilizando um microscópio de dispersão de neutrões de pequeno ângulo, numa célula de combustível de $4,5 \text{ cm}^2$, Mosdale *et al.* (1996) determinaram o perfil de água dentro da membrana, à medida que as condições de entrada eram modificadas. Quando ambos os gases estavam secos, o perfil de água aparecia como uma frente deslocando-se desde o ânodo até ao cátodo. Além disso, os mesmos autores notaram que o hidrogénio seco levou três vezes e meio mais moléculas para o ânodo que o ar levou para o cátodo. Assim, o ânodo estava a perder água para ambos, devido à evaporação no hidrogénio inutilizado e ao arrastamento por electro-osmose no lado do cátodo.

Quando o hidrogénio fica completamente saturado ou encharcado, aparece um perfil parabólico entre os dois eléctrodos. O ponto mais baixo do perfil encontra-se no centro da membrana. Quando ambos os gases são humidificados, o perfil de água mais uniforme era observado entre os dois eléctrodos. Então, a humidificação dos gases de entrada ajuda a equilibrar os efeitos dos dois fenómenos dominantes do transporte de água na quantidade de água da membrana. Como resultado, a resistência da membrana baixa, podendo ser atingidas elevadas tensões nas células.

You e Liu (2005) referem que a fracção mássica de oxigénio diminui ao longo do canal devido ao consumo de oxigénio na camada catalítica. A fracção mássica de vapor de água aumenta ao longo do canal devido à evaporação da água líquida na camada catalítica e consequente difusão para o canal. Quando o ar atinge o estado de saturação, a água líquida não pode ser evaporada e permanece no estado líquido. A uma dada densidade de corrente, aumentar a concentração de oxigénio e diminuir as perdas de redução do mesmo é favorável à diminuição da região inactiva. A baixas densidades de corrente não existe água líquida no cátodo, por isso a actividade da água no cátodo é menor que a do ânodo. Assim, a difusão da água é no mesmo sentido do fluxo electro-osmótico. A altas densidades de corrente, é produzida mais água no cátodo e forma-se água líquida. Assim, a actividade da água é maior no cátodo que no ânodo, tendo a difusão da água o sentido oposto ao fluxo electro-osmótico.

De maneira resumida se tem que: a elevadas densidades de corrente, os iões H^+ que se movem do ânodo para o cátodo arrastam mais moléculas de água consigo (maior arrastamento por electro-osmose), podendo o ânodo ficar seco, mesmo se o hidrogénio for bem humidificado. Outro problema é o efeito de secagem do ar a altas temperaturas de operação; a temperatura acima de aproximadamente 60 °C, o ar seca nos eléctrodos mais rápido do que a água produzida pela reacção. Tal como foi referido anteriormente, uma forma de resolver este problema é a humidificação externa dos gases ou através da escolha dos parâmetros de funcionamento da mesma. Wang *et al.* (2003) referem mesmo, que quando a temperatura de humidificação é inferior à temperatura de operação, o desempenho da célula diminui, principalmente nas baixas densidades de corrente. Assim a temperatura de humidificação do ânodo tem efeitos consideráveis no desempenho da célula. Na gama de baixas densidades de corrente um baixo grau de humidificação do ânodo diminui o desempenho da célula. A altas densidades de corrente o efeito da humidificação do ânodo não é tão significativo.

2.2.16 Humidificação ou não da célula

Células sem humidificação exterior

É possível utilizar uma célula de combustível sem humidificação exterior, para isso é necessária uma selecção correcta das condições de serviço. A combinação correcta da temperatura e do caudal de referência permite um funcionamento contínuo da célula sem que ocorra qualquer dano da mesma.

Uma das soluções para funcionar sem a humidificação exterior é seleccionar um caudal de referência que permita obter uma humidade relativa de aproximadamente 100% e projectar a célula de modo a que a água gerada se mantenha no interior da mesma. Uma das hipóteses que tem sido aplicada é o cruzamento dos escoamentos de oxidante e combustível, criando-se uma maior quantidade de zonas onde existe diferença de humidades, levando a que haja maior circulação de água através da membrana. O esquema deste tipo de funcionamento pode ser visto na figura seguinte.

É então claro que o parâmetro chave da utilização deste tipo de funcionamento é a escolha do caudal de ar a fornecer à célula. Este caudal poderá ser aumentado através da utilização de

ventiladores eléctricos exteriores, que poderão ser alimentados a partir da tensão gerada pela própria célula.

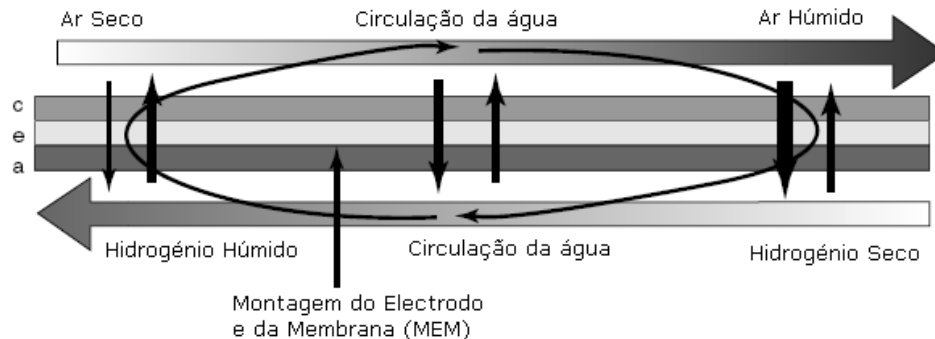


Figura 37 Circulação da água com cruzamento de fluxos de ar e hidrogénio (Büchi e Srinivasan, 1997).

Este tipo de controlo tem como desvantagem o facto de poderem existir zonas da célula que estejam sem a humidade necessária e outras que terão excesso de água, mesmo que o balanço da água existente na célula esteja correcto.

Verificou-se que, para a mesma potência, uma célula sem humedificação e com o caudal de referência e temperatura correctamente seleccionados apresenta um comportamento inferior ao de uma célula a funcionar com humedificação exterior (Büchi e Srinivasan, 1997).

Apesar do facto de, com este método, se tornar o sistema mais simples e de reduzir substancialmente a complexidade, custo e tamanho do sistema, a maioria das células usa humedificação exterior. Verificou-se que para temperaturas de funcionamento superiores a 60 °C, a célula terá de ter humedificação exterior (Büchi e Srinivasan, 1997). Contudo, é sabido que o rendimento da célula aumenta com o aumento da temperatura, razão pela qual a escolha da temperatura de funcionamento deve ser bem ponderada na altura de projecto, de modo a verificar se o aumento de custo e da complexidade vai ser superado pelo melhoramento do comportamento da célula.

Células com humedificação exterior

Conforme foi dito anteriormente, é desejável a utilização de temperaturas de funcionamento elevadas uma vez que se verifica um aumento do rendimento das células. Este aumento é significativamente mais importante nas células de maior dimensão, uma vez que

estas geram maior quantidade de energia eléctrica, havendo por isso interesse em utilizar os mecanismos de humidificação exterior.

Existem várias maneiras de humidificar o ar, sendo que para já nenhuma tem a preferência dos fabricantes. De seguida enumeram-se vários métodos utilizados assim como as principais características de cada um.

Um dos métodos mais usados em laboratório é o de borbulhamento, que consiste em fazer passar os gases reagentes por água a temperatura controlada. Este processo apesar de ser relativamente simples é mais utilizado em laboratórios e raramente se encontra em aplicações reais.

Uma das hipóteses mais simples é a adição de água finamente pulverizada ou atomizada, criando-se uma nebulização da corrente gasosa. Uma das vantagens deste processo é o arrefecimento do fluído, muito importante quando o ar for comprimido ou o combustível tiver necessidade de ser reformado, sendo no entanto dispendioso devido ao material necessário, solenóides e bombas, e destes componentes terem um consumo de energia elevado.

Outra hipótese é a injeção de água directamente na célula que, através de canais criados na placa bipolar, irá ser transportada para toda a célula através dos gases reagentes. Esta hipótese tem obtido bons resultados apesar da energia dispendida no processo não ser totalmente conhecida, assim como o efeito a longo prazo no comportamento e nos eléctrodos, devido à necessidade de pressurizar os gases.

Todos os métodos descritos anteriormente necessitam de água no estado líquido, que terá de ser obtida através do tratamento dos gases de escape, tratamento esse que obriga a mecanismos de grande porte e de custo elevado. Existem no entanto métodos que não necessitam de água líquida, um dos quais consiste na utilização de um material que absorve a humidade dos gases de escape, sendo esta posteriormente transferida para os gases de admissão através da rotação do material. Apesar de simples, não é muito utilizado devido a ter um atravancamento elevado e não ser fácil de controlar.

Mais recentemente, foi demonstrado um método simples mas eficaz que consiste no cruzamento de fluxos dos gases de escape e de admissão. Estes estão separados por uma membrana permeável, que poderá ser do mesmo material que a de permuta iónica. Neste processo, o ar quente de escape vai sendo arrefecido pelo ar de entrada, havendo condensação

de água que irá ser transportada no ar de admissão da célula. Este processo não possui peças móveis e, devido à sua simplicidade, não é possível controlar o mecanismo. Este processo foi desenvolvido e demonstrado por engenheiros do Instituto Paul Scherrer da Suíça (Larminie e Dicks, 2003).

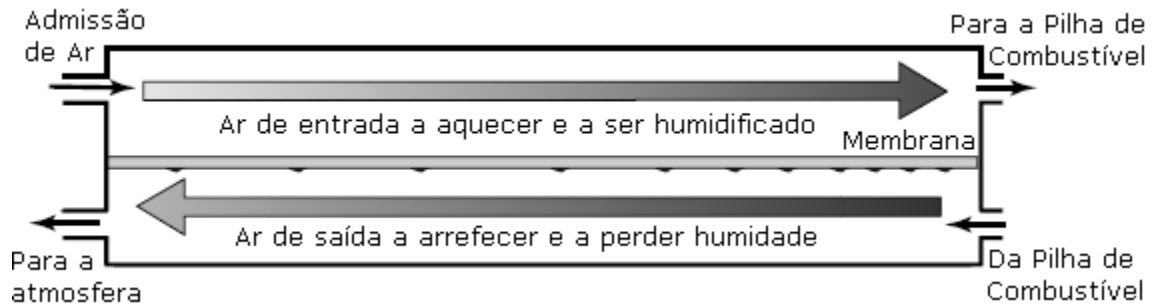


Figura 38 Humidificação dos gases reagentes através dos gases de escape (Büchi e Srinivasan, 1997).

Ao contrário dos processos apresentados até agora, que obtêm água dos gases de saída, o método de auto-humidificação proposto por Watanabe (1996) retém e produz água. O electrólito é impregnado com partículas de óxido de silício (SiO_2) e de óxido de titânio (TiO_2) que, devido ao seu comportamento higroscópico, retêm água. Juntamente com a sílica e o óxido de titânio, o electrólito é impregnado com nano cristais de platina que irão causar a reacção do oxigénio e hidrogénio que são feitos passar pela membrana. Obviamente que este hidrogénio será uma perda de combustível, mas o aumento de rendimento conseguido justifica essa perda.

Conforme se pode verificar, a escolha do processo de humidificação depende da dimensão da pilha de combustível e requer muita atenção por parte do projectista.

2.2.17 Evaporação do ar e da água

Nas CCMPI é prática universal usar o ar em vez do oxigénio, dado ser mais económico e permitir utilizar o excesso desejado, para que o escoamento deste remova a água. O ar será sempre alimentado em maior quantidade do que é necessário para alimentar a célula com oxigénio. Se este fosse alimentado exactamente à taxa necessária, existiriam muitas perdas por concentração, devido ao esgotamento do oxigénio. A quantidade de ar necessária é calculada pela equação (A.9) que se encontra no anexo A.

Surgem também problemas devido ao efeito de secagem do ar ser não linear com a temperatura. Para compreender tal facto, é necessário considerar os efeitos quantitativos da humidade relativa, quantidade de água e pressão de vapor saturado.

A quantidade de vapor de água no ar é dada pela humidade absoluta, definida como:

$$\omega = \frac{m_w}{m_a} \quad (22)$$

m_w é a massa de água presente no ar e m_a é a massa de ar seco.

A massa total é dada por m_w+m_a . Contudo esta humidade absoluta não dá uma ideia correcta dos efeitos de secagem. O ar quente com elevadas quantidades de água, pode na realidade ter um elevado efeito de secagem. E por outro lado, ar frio com baixas quantidades de água pode conter uma elevada humidade. Isto é devido à mudança da pressão de saturação do vapor de água.

Uma outra forma de definir a quantidade de humidificação pode ser dada pela humidade relativa, dada pela razão de pressões.

$$\phi = \frac{P_w}{P_{sat}} \quad (23)$$

P_w é a pressão parcial de vapor de água e P_{sat} a pressão de vapor de água saturado à temperatura a que se encontra o ar húmido.

2.2.18 Humidificação do ar

A humidade do ar nas CCMPI tem que ser cuidadosamente controlada. O ar tem de ser seco o suficiente para captar a água produzida e evaporada, mas não muito seco, para que mesmo captando toda a água formada não fique com a humidade relativa baixa. É essencial ainda que a membrana retenha uma elevada quantidade de água. Teoricamente a humidade relativa do ar deve estar acima dos 80 % para prevenir a secagem e abaixo dos 100 %, para a água líquida não encharcar os eléctrodos. Elevados caudais de ar reduzem a humidificação, mas aumentam

a concentração de oxigénio necessária para a reacção. Assim, é necessário um compromisso entre estes dois factores.

Para verificar as condições requeridas para obter tal compromisso é necessário calcular a humidificação à saída da célula de combustível.

A pressão parcial do gás é proporcional ao número de moles do gás na mistura (fracção molar). Se se considerar a saída de gás da célula de combustível, então podemos dizer que:

$$\frac{P_w}{P_{exit}} = \frac{\text{número de moles de água}}{\text{número total de moles}} \quad (24)$$

Assim

$$\frac{P_w}{P_{exit}} = \frac{n_w}{n_w + n_{O_2} + n_{rest}} \quad (25)$$

n_w – número de moles de água que deixam a célula por segundo;

n_w – número de moles de água que deixam a célula por segundo;

n_{O_2} – número de moles de oxigénio que deixam a célula por segundo;

n_{rest} – número de moles dos componentes “não oxigénio” no ar por segundo;

P_w – pressão parcial de vapor de água;

P_{exit} – pressão total de ar à saída da célula.

Pode-se assumir que a água produzida é removida pelo ar fornecido ao cátodo. Não existe normalmente outra forma para remover a água. Então pode-se utilizar a equação (A.11) do Anexo A,

$$n_w = \frac{P_e}{2 * V_c * F} \quad (26)$$

A equação (A.6) do Anexo A , que dá a taxa de oxigénio. Neste caso pode dizer-se que:

$$n_{O_2} = \text{Taxa de fornecimento de } O_2 - \text{Taxa de utilização de } O_2 \quad (27)$$

Então:

$$n_{O_2} = (\lambda - 1) \frac{P_e}{4 * V_C * F} \quad (28)$$

λ é a razão entre o caudal fornecido e o caudal padrão do ar.

A taxa de saída dos componentes “não oxigénio” do ar é a mesma que na entrada, estes apenas passam através da célula. São então 79 % (v/v) do ar. Então:

$$n_{rest} = 3,76 * \lambda * \frac{P_e}{4 * V_C * F} \quad (29)$$

Substituindo as equações tem-se:

$$P_w = \frac{0,420 * P_{exit}}{\lambda + 0,210} \quad (30)$$

Esta expressão mostra que a pressão de vapor de água à saída depende da razão entre o caudal fornecido e o caudal de referência do ar e da pressão do ar à saída. Nesta dedução, ignorou-se qualquer vapor de água inicialmente existente no ar, então esta equação dá a pior situação, relativamente à possível secagem do ar na célula.

Se a quantidade de água na entrada não é desprezável, a pressão de vapor de água à saída é dada pela seguinte equação:

$$P_w = \frac{[0,420 + (\psi * \lambda)] * P_{exit}}{[(1 + \psi) * \lambda] + 0,210} \quad (31)$$

ψ é um coeficiente, cujo valor é dado pela seguinte equação:

$$\psi = \frac{P_{Win}}{P_{in} - P_{Win}} \quad (32)$$

P_{in} é a pressão total de entrada do ar e P_{Win} é a pressão de vapor de água à entrada.

Sem humidificação extra do ar

Por norma é necessária humidificação extra, mas escolhendo a temperatura de operação e o caudal de ar apropriado, é possível que a célula funcione de forma a não ficar demasiadamente seca sem qualquer humidificação.

Para elevados caudais tem-se uma humidificação mais baixa, o mesmo acontece quando se têm elevadas temperaturas, assim não se deve operar a célula para estas duas combinações, pois poderá ocorrer secagem da membrana. Ao contrário, para baixos caudais de água e temperaturas baixas, a humidificação é demasiado elevada causando encharcamento na célula. O equilíbrio entre estas duas situações extremas suscita uma estreita banda de condições óptimas de funcionamento da célula. Assim para se obter um bom funcionamento da célula a trabalhar sem humidificação é necessário fixar o caudal de ar de modo a que a humidade relativa do ar à saída seja cerca de 100 %. É igualmente importante que se tenha um projecto dos canais adequados para a gestão da água no interior da célula.

Mas Büchi e Srinivasan (1997) mostraram que mesmo que o caudal de ar e a temperatura sejam os adequados, as células sem humidificação dos gases têm um desempenho cerca de 40 % inferior ao de uma célula alimentada com gases humidificados. Isto porque, embora todo o balanço de água seja correcto, haverá áreas dentro da célula, especialmente perto das entradas dos gases, que estão pouco humidificadas e estas heterogeneidades de humidificação condicionam negativamente o seu desempenho. Assim, apesar dos sistemas sem humidificação dos gases reduzirem a complexidade, o tamanho e o custo, não é muito habitual não ser usada humidificação extra nas CCMPI.

2.2.19 Arrefecimento e Fornecimento de ar

Conforme seria de esperar, a célula de combustível não converte toda a energia em electricidade. Cerca de 50% da energia será libertada sob a forma de calor, obrigando por isso a um correcto arrefecimento da mesma.

Dependendo da dimensão da pilha de combustível o arrefecimento poderá ser efectuado por convecção, natural ou forçada de ar, ou por meio de água. Em células de pequenas dimensões e de baixas potências, até 100 W, o arrefecimento poderá ser conseguido por convecção natural e por radiação, bastando para isso que o ar fornecido à pilha seja suficiente para evaporar toda a água gerada e que a construção da mesma permita uma fácil circulação

de ar. No caso de haver necessidade de uma construção compacta, bastará a aplicação de um ventilador eléctrico para que esta funcione correctamente.

Para potências superiores a 100 W torna-se necessária a separação do ar de arrefecimento e do de reacção. Para potências inferiores a 1000 W é normalmente indicado que o arrefecimento seja efectuado através da criação de canais extra nas placas bipolares, por onde irá circular ar com a finalidade de arrefecer a pilha. Este ar poderá circular por convecção natural ou forçada, dependendo da potência da pilha (Larminie e Dicks, 2003). O arrefecimento através só do escoamento de ar de reacção é apenas aconselhado para potências até 2 kW. Para valores superiores, o arrefecimento terá de ser efectuado através de um caudal adicional de ar de arrefecimento ou por água. O arrefecimento com água aumentará o consumo de energia dos equipamentos auxiliares, criando no entanto a possibilidade de aproveitamento do calor retirado à pilha para outras aplicações, o que não é tão fácil de conseguir com o ar.

Pode-se então verificar que através da correcta escolha do processo de arrefecimento da célula pode-se conseguir aumentos do rendimento global da célula (ou melhor, do Factor de Utilização de Energia), bastando para isso o aproveitamento da energia contida nos fluidos de arrefecimento da célula.

2.2.20 Vantagens e desvantagens das CCMPI

Uma das grandes promessas actuais das células de combustível é as de membrana de permuta iónica, também conhecidas como células de combustível de polímero sólido. Isto deve-se às características deste tipo de células serem as mais aconselhadas para um sector crítico a nível de consumo de combustíveis fósseis, o sector dos transportes rodoviários. Entre as várias características podemos enumerar:

- Baixa temperatura de funcionamento, entre 50 e 90 °C, que, conforme se verá de seguida, tem as suas vantagens e desvantagens;
- Não tem produtos de reacção corrosivos;
- Pode funcionar em qualquer posição.

Conforme foi dito anteriormente, o facto da célula de combustível funcionar a baixas temperaturas tem vantagens e desvantagens. As principais vantagens são um rápido arranque e

uma boa resposta a alterações de solicitação de potência. Contudo existem desvantagens na utilização de baixas temperaturas, principalmente a necessidade da utilização de um catalisador, o que aumenta o custo de utilização da célula. Neste tipo de célula, o catalisador normalmente utilizado é a platina e, devido aos avanços alcançados nos últimos anos, a quantidade necessária tem vindo a diminuir (Larminie e Dicks, 2003). Actualmente obtém-se cerca de 1 A/cm^2 , conseguindo-se em alguns casos ultrapassar este valor, e utiliza-se cerca de $0,2 \text{ mg/cm}^2$ de platina, contra 28 mg/cm^2 utilizados há poucos anos atrás (Larminie e Dicks, 2003).

O funcionamento desta célula de combustível é relativamente simples e ocorre através da reacção do hidrogénio no ânodo, devido à presença do catalisador. Nessa reacção o hidrogénio vai libertar 2 electrões (oxidação do hidrogénio) que irão ser conduzidos para o cátodo através de um circuito eléctrico, onde irão gerar electricidade nessa passagem, e chegam ao cátodo onde se dá a reacção de redução do oxigénio.

A membrana polimérica é apenas permeável a iões, neste caso protões H^+ , que no cátodo reagem com o oxigénio e com os electrões que se libertaram anteriormente da molécula de H_2 , dando origem a água através dessa reacção de redução.

As equações do ânodo e do cátodo são, respectivamente as seguintes:



Pode-se concluir que, no caso da utilização de hidrogénio e oxigénio puros, a equação da reacção global é a seguinte:



O funcionamento da célula de combustível pode ser visualizado na Figura 26, apresentada anteriormente.

Como principal vantagem da sua utilização podemos realçar a baixa emissão de gases poluentes, podendo mesmo ser nula dependendo do combustível utilizado. Aliada a esta vantagem podemos também referir o seu elevado rendimento eléctrico e a possibilidade de implementar sistemas de

aproveitamento de calor e de turbinas, aumentando assim o rendimento global do sistema, também conhecido como *Factor de Utilização de Energia* na literatura técnica e científica sobre cogeração, a diversidade de vertentes existentes, cada uma mais indicada para determinadas aplicações, e a elevada fiabilidade expectável, pois não possuem partes móveis.

As principais desvantagens das células de combustível são a inexistência do hidrogénio no estado puro na natureza e a dificuldade de armazenamento deste gás. A não existência do hidrogénio no estado puro obriga à sua obtenção através de outras tecnologias, enunciadas anteriormente, o que implica um aumento do custo de utilização. Além do custo de obtenção do hidrogénio existe a dificuldade no transporte do mesmo. É necessário pressurizá-lo a elevadas pressões, normalmente entre 200 a 700 bar, ou armazená-lo em baixíssimas temperaturas (abaixo dos $-252\text{ }^{\circ}\text{C}$). O hidrogénio à pressão atmosférica encontra-se no estado líquido a temperaturas próximas dos $252\text{ }^{\circ}\text{C}$ negativos.

O hidrogénio pode ainda ser transportado em esponjas de hidrogénio (hidretos metálicos), mas neste caso a percentagem de retenção de hidrogénio à temperatura ambiente anda pelos 2%, ou seja para se transportar 20 kg de hidrogénio é necessário uma massa de 1000 kg de hidretos metálicos.

Os hidretos químicos obrigam à descarga dos reagentes usados, para serem regenerados aumentando assim a complexidade do sistema de distribuição de combustível (Scientific American, Setember 2006).

Hoje em dia desenvolvem-se trabalhos de investigação de ciclos de reacções químicas destinadas a quebrar a molécula de água que têm a particularidade de necessitarem de energia térmica a temperaturas não muito elevadas, no máximo $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Recentemente foi sugerida a hipótese da obtenção do hidrogénio através de algas geneticamente modificadas, mas esta técnica encontra-se num estado de conhecimento muito incipiente não sendo, para já, economicamente viável.

Pode assim concluir-se que, apesar das células de combustível serem uma alternativa muito viável às máquinas térmicas, esta técnica de conversão energética carece de bastante investigação a fim de resolver alguns dos problemas inerentes ao seu uso, não sendo por isso de esperar que aplicações que recorram a células de combustível entrem em produção em série e em comercialização num futuro próximo.

3 Descrição Técnica e Discussão dos Resultados

3.1 Instalação laboratorial

A instalação experimental utilizada (Figura 39) para testar o desempenho das células de combustível com eléctrodos de cobre/grafite, encontra-se dividida em duas partes. Uma delas foi montada para transportar o combustível, hidrogénio no estudo em causa. A outra serve para transportar o comburente à pilha, que neste caso é o ar seco.

Para além dessas partes, existe ainda um circuito alternativo por onde pode passar azoto no caso de se querer realizar uma limpeza ou purga ao sistema.



Figura 39 Instalação laboratorial.

3.2 Descrição técnica

3.2.1 Parte do comburentes

O ar que entra na instalação é fornecido por uma garrafa (Figura 41), onde se encontra comprimido a uma pressão relativa de 200 bar, pressão esta que se vai reduzindo à medida que o ar é consumido. À saída da garrafa é efectuada uma redução da pressão para um valor de 2 bar relativos. De seguida passa por um segundo mano redutor (MR), onde é sujeito a uma nova redução até 1 bar (valor da pressão relativa de calibração do rotâmetro). A jusante deste manoredutor encontra-se uma válvula de corte que permite ou não a passagem do ar para o restante ramal.

Após a passagem por essa válvula, o ar atravessa um rotâmetro (R), cuja referência é KDG-Mobrey 2 – D-150 B2S, o qual foi utilizado para caudais mais baixos na gama de 0,75 a 3,14 l/min e previamente calibrado para uma pressão relativa do gás de 1 bar e temperatura de 30 °C. O caudal é regulado com o auxílio de uma válvula de agulha colocada posteriormente.

Neste ponto a tubagem divide-se em duas partes. Numa delas o gás não sofre qualquer humidificação, enquanto na outra parte o gás é humidificado ao passar por um matraz cónico que contém água destilada (MH). Após a humidificação, é efectuada a leitura da respectiva humidade com auxílio de uma sonda de humidade Testo 445 (LH) colocada num segundo matraz. Em ambos os matrizes é efectuada o controlo da temperatura através de termopares (T), do tipo K, colocados no seu interior. Parte destes estão ligados a um computador para a aquisição dos seus valores e outros estão ligados a controladores de temperatura, que por sua vez controlam o aquecimento.

Após a passagem pelo balão de humidificação (MH), que contém a sonda de humidade, o ar escoará para o interior da célula. A temperatura do ar na entrada e saída da célula é controlada e registada. Para manter a temperatura de humidificação ao longo da tubagem foi colocada uma resistência em redor dos tubos de aço inox até a entrada da célula, essa resistência foi isolada com uma manta da marca Armaflex.

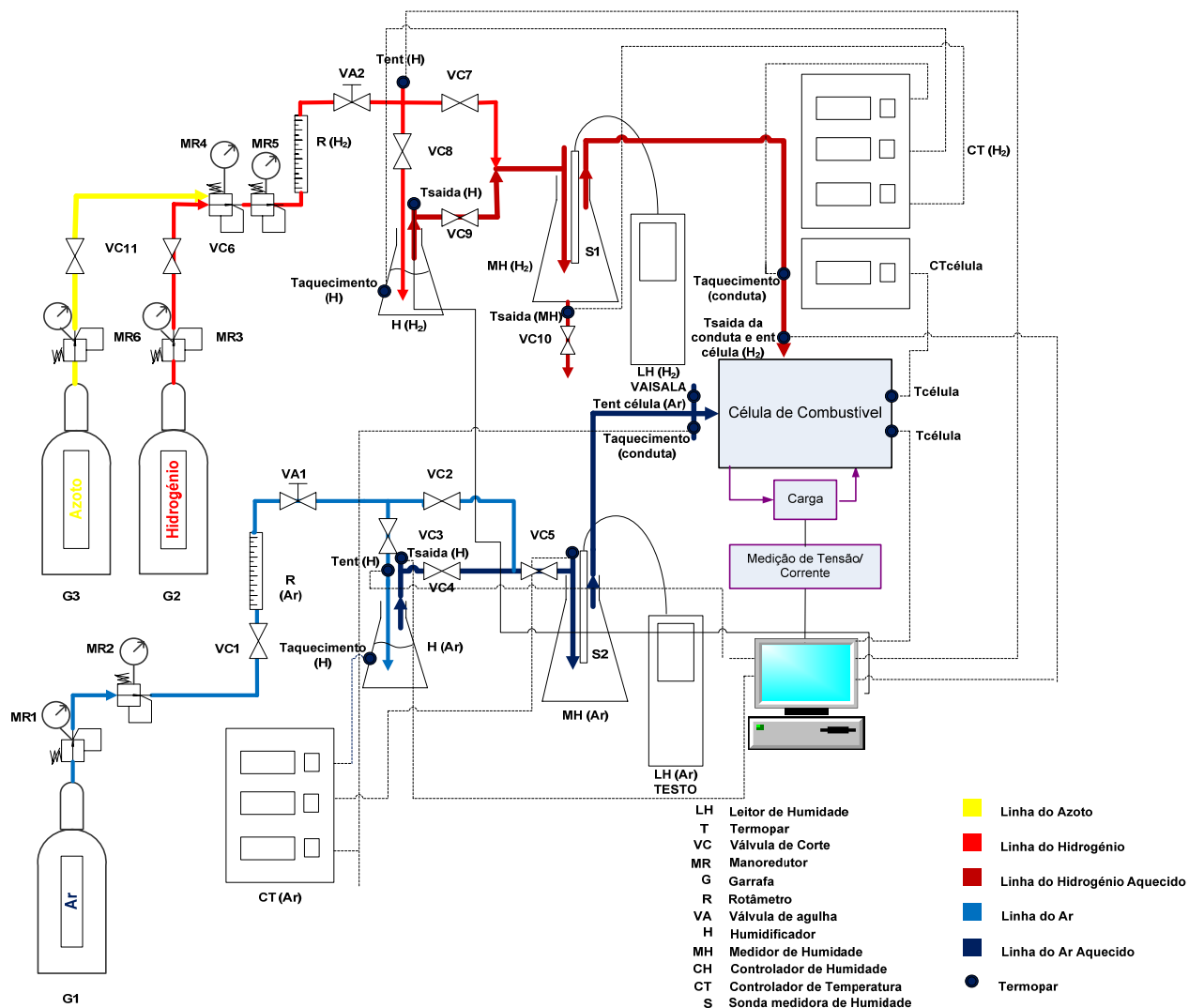


Figura 40 Esquema da instalação laboratorial



Figura 41 Imagem da garrafa que fornece o ar comprimida á instalação

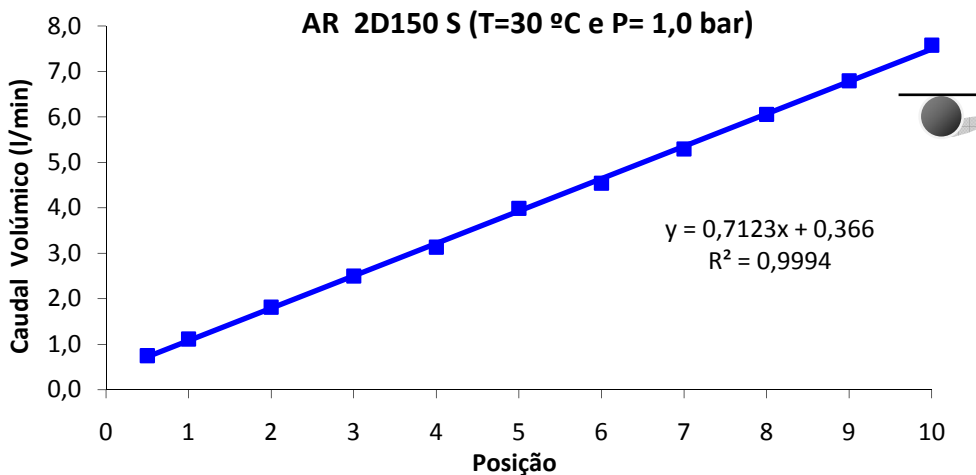


Figura 42 Imagem da curva de calibração do rotâmetro do Ar KDG-Mobrey 2 – D-150 B2S

3.2.2 Parte do combustível

O hidrogénio (engarrafado a uma pressão relativa de 200 bar), mas já a uma pressão mais baixa obtida no redutor de pressão da garrafa, entra na instalação onde sofre uma segunda redução até 2 bar absolutos (1 bar relativo - pressão de calibração do rotâmetro) através de um segundo manoredutor (MR). Após essa redução da pressão o combustível passa por um rotâmetro (R), KDG-Mobrey 2-A-150 B2G, calibrado para uma pressão relativa do gás de 1 bar e temperatura de 30 °C e para a medição do caudal volúmico numa gama de 0,088 a 1,019 l/min. Este caudal é regulado através de uma válvula de agulha (VA).

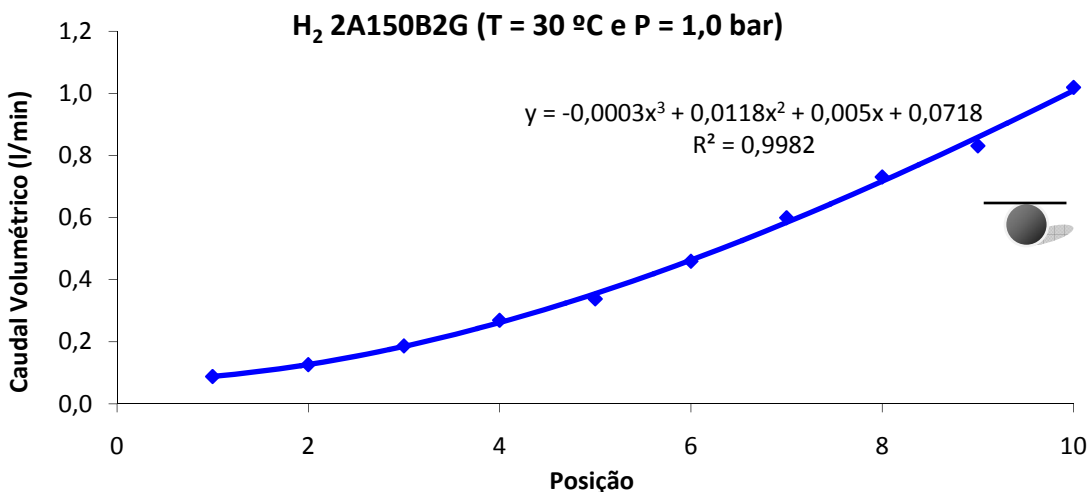


Figura 43 Imagem da curva de calibração do rotâmetro KDG-Mobrey 2-A-150 B2G.

A partir daqui a tubagem divide-se em dois ramais, num dos ramais não há humidificação, enquanto no outro se efectua a humidificação do hidrogénio através da passagem deste por um matraz (H) que contém água destilada. Neste matraz é efectuado o controlo da temperatura através de um termopar, tipo K, que está ligado a um controlador de temperaturas que actuará sobre uma resistência eléctrica colocada em redor do matraz e isolada com lã de vidro. Após a sua humidificação o hidrogénio é conduzido para o recipiente (MH) onde se efectua a leitura da sua humidade e temperatura.

A medição da humidade é efectuada através de um medidor de humidade VAISALA Modelo HUMICAP HM T337 (LH). A leitura das temperaturas é efectuada por termopares, tipo K, que estão conectados ao computador e ligados a um controlador. Após o conhecimento da humidade do hidrogénio este escoará para interior da célula. As temperaturas de entrada e de saída são igualmente monitorizadas. As tubagens desde a humidificação até à entrada da célula são aquecidas de modo a manter a temperatura de humificação. Esse aquecimento é efectuado através de uma resistência colocada em redor destas tubagens e isoladas através de um isolamento Armaflex.

As células de combustível testadas foram aquecidas através de uma resistência colocada em redor destas e a sua temperatura foi controlada e registada com o auxílio de termopares, de tipo K.

No início e no final de cada ensaio faz-se escoar azoto, durante 10 minutos, pela instalação com o objectivo de a limpar.

3.2.3 Características da banca de ensaios

A instalação pode ser dividida em quatro unidades: medição de caudais, sistema de humidificação, sistema de carga e actuação sobre a célula e sistema de aquisição de dados.

Com o sistema de medição de caudais regulam-se os caudais dos gases reagentes que passam pelo sistema de humidificação. No sistema de humidificação promove-se o borbulhamento dos gases regentes em água, saindo estes com um teor de humidade em função da temperatura imposta à corrente gasosa. De seguida, os gases humidificados entram na célula combustível ocorrendo uma reacção química e produzindo uma carga que é armazenada no sistema de carga. Cada parâmetro operacional é monitorizado através de

painéis de controlo mediante o uso de um programa adequado (DASYLab 9.0). O sistema de aquisição de dados faz a leitura de todos os instrumentos a ele ligados, através de painéis de controlo do programa, já referido.

3.2.3.1 Sistema de medição de caudais.

A função deste sistema é controlar os caudais dos gases reagentes, que neste caso são o hidrogénio e o ar.

No sistema de medição de caudal foram utilizados rotâmetros tanto para o ar como para o hidrogénio. A montante de cada rotâmetro foi instalado um redutor de pressão que permite a regulação da pressão para o valor à qual foi efectuada a calibração dos rotâmetros. Para a regulação dos caudais das correntes gasosas usaram-se duas válvulas de agulha da marca Hooke, instaladas a jusante dos rotâmetros.

A descrição da calibração dos rotâmetros aparece no Anexo B, assim como as respectivas curvas de calibração e cálculos pertinentes.

3.2.3.2 Sistema de humificação

Os gases reagentes são humidificados através de uma fonte externa. Para tal é aplicado o método comumente utilizado da *humificação de ponto de orvalho* (Evans, 2003), que consiste na passagem do gás através de um matraz com água desionizada aquecida onde borbulhará. O principal problema dos métodos de humificação, também verificado no método de humificação de ponto de orvalho, é que se o gás arrefece, após sair do humidificador, o excesso de água condensa e entra na célula sob a forma de gotas. Por este motivo, se os testes forem realizados à temperatura ambiente ou se o gás for transportado por uma tubagem, deverá ser previamente aquecido a fim de evitar a sua condensação.

Para materializar o método de humificação do ponto de orvalho e evitar a condensação da água, procedeu-se ao enrolamento de uma resistência de aquecimento, com uma potência de 50 W/m, ao longo das tubagens transportadoras dos gases húmidos e nos matrizes Erlenmeyer, de 250 mL, usados como humidificadores. A resistência de aquecimento está ligada a um regulador electrónico-digital de temperatura, PT100 (OSAKA Ok31 - 312), e o próprio regulador encontra-se ligado a uma sonda cujo termopar é do tipo J ($\varnothing = 3$ mm).

A medição da humidade relativa e da temperatura de humidificação foi igualmente efectuada através de dispositivos electrónico-digitais. No caso do hidrogénio usou-se um analisador VAISALA (HUMICAP HM T337) enquanto para o ar se utilizou um analisador TESTO 445. Em ambos os casos, os dispositivos estavam ligados a sondas colocadas imediatamente antes da entrada da célula com termopares do tipo acima referido.

Para além destes pontos de controlo, no sistema encontram-se termopares também noutros locais para leitura de temperatura. Os termopares usados para a medição da temperatura foram do tipo T.

No caso dos ensaios em que não se pretendia humidificar os gases reagentes, estes eram forçados a passar pelos mesmos ramais mas eram fechadas as válvulas que permitiam o passo para o sistema de humidificação, ligando-se directamente o caudal que sai do rotâmetro à entrada da célula de combustível.

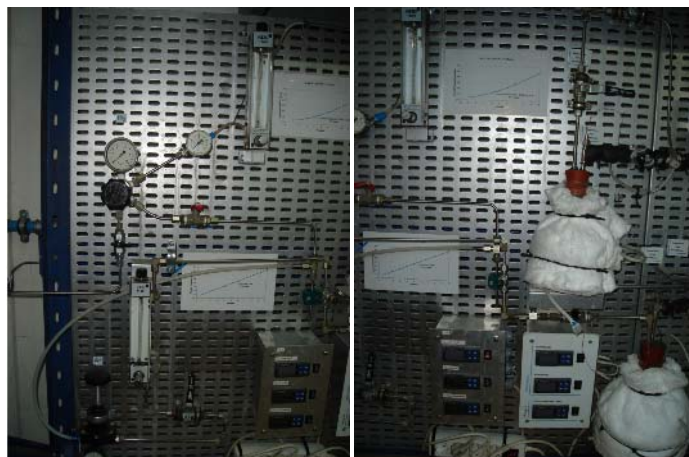


Figura 44 Rotâmetros, válvulas e matrazes)



Figura 45 Matrizes de Humidificação e Célula de combustível INEGI_3



(a)

(b)

Figura 46 (a) Medidor VAISALA. (b) Controlador de temperatura da Célula de combustível



Figura 47 Controladores de temperatura, pressão e humidade (Ar / H₂)



(a)



(b)

Figura 48 (a) Célula de Combustível não isolada (INEGI_3). (b) Sistema de exaustão.

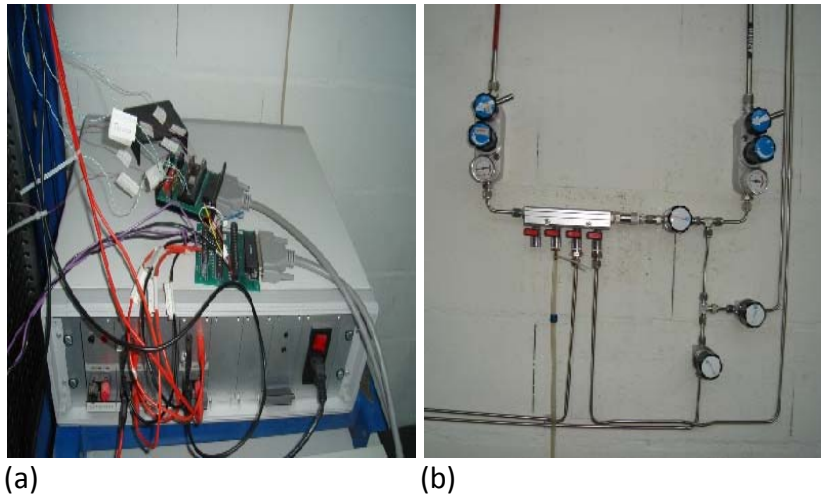


Figura 49 (a) Unidade de entrada/saída de instrumentação. (b) Sistema de tubagens N_2/H_2

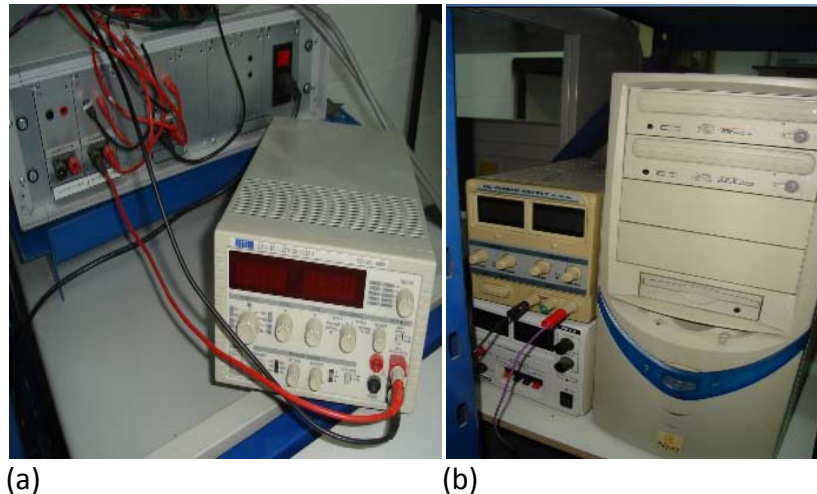


Figura 50 (a) Carga. Sistema de medição e controlo. (b) Sistema de aquisição de dados.

3.2.3.3 Sistema de controlo da temperatura de operação da célula de combustível

Considerando quão importante são as perdas de calor numa célula de combustível, as células testadas são enroladas com uma resistência de aquecimento de potência 50 W/m. Esta resistência é também controlada por um regulador electrónico-digital de temperatura (OSAKA Ok31 - 312) ligado a um termopar, tipo K, colocado através do canal de saída do ar e em contacto directo com a membrana. Uma vez colocada a resistência, a célula de combustível é completamente isolada, com manta Armaflex, a modo de evitar eventuais perdas de calor.

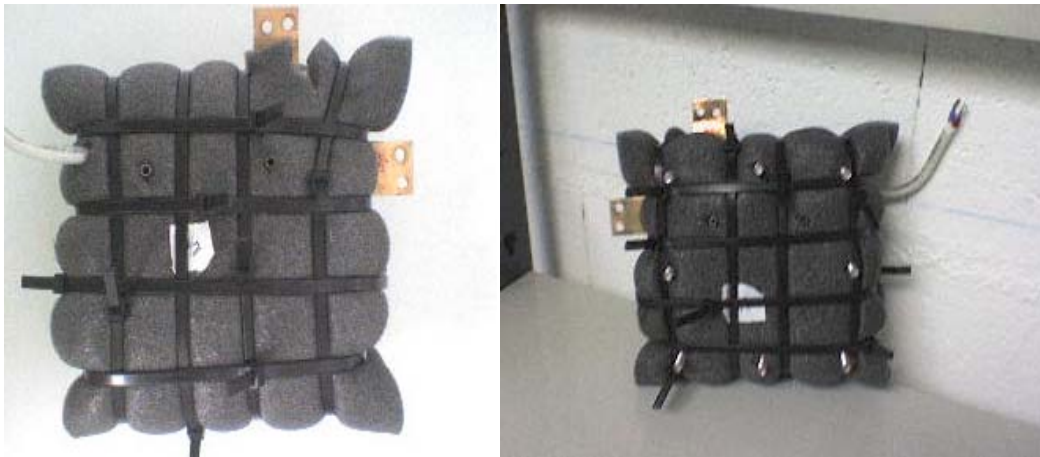


Figura 51 Fotografia da célula de combustível INEGI_3 isolada.

3.2.3.4 Sistema de medição e controlo da célula e sistema de aquisição de dados.

O sistema de medição da instalação laboratorial utilizada é constituído por uma carga Electronic Load da TTI (LD300 300W DC) e por um computador com duas placas de aquisição de dados ligadas a uma placa interna.

A carga tem 5 modos diferentes de operação, sendo cada um deles seleccionado através do interruptor marcado como LOAD MODE. De seguida são dadas mais informações sobre os diferentes modos de funcionamento da carga usada:

Modo corrente constante. A corrente pode ser imposta em duas gamas diferentes:

- De 0 a 8 A, com 1 mA de resolução;
- De 0 a 80 A, com 10 mA de resolução.

A precisão neste caso é de $\pm 0,2\% + 20 \text{ mA}$.

Modo tensão constante. A tensão pode ser imposta em duas gamas diferentes:

- De $V_{\text{min.}}$ a 8 V, com 1 mV de resolução;
- De $V_{\text{min.}}$ a 80 V, com 10 mV de resolução.

A voltagem mínima ($V_{\text{min.}}$) depende da corrente: 10 mV para baixas potências e até 2 V para 80 A. A precisão neste caso é de $\pm 0,2\% + 2$ dígitos.

Modo potência constante. A gama de potência que se pode impor é de 0 até 320 W com uma precisão de $0,5\% + 2 \text{ W}$.

Modo condutância constante. A condutância pode ser imposta em duas gamas diferentes:

- De 0,01 até 1 A/V, com 1 A/V de resolução;
- De 0,2 até 40 A/V, com 0,01 A/V de resolução.

A precisão neste caso é de $\pm 0,5\% + 2$ dígitos.

Modo resistência constante. A resistência pode ser imposta em duas gamas diferentes:

- De 0,04 até 10 Ω , com 0,01 Ω de resolução;
- De 2 até 40 Ω , com 0,1 Ω de resolução.

A precisão neste caso é de $\pm 0,5\% + 2$ dígitos.

A carga possui uma lâmpada multicolor que indica o estado de funcionamento mediante um código a cores de acordo com as seguintes condições:

- Lâmpada desligada → entrada desactivada;
- Lâmpada verde → entrada activada e funcionamento normal;
- Lâmpada laranja → entrada activada, mas as fases de energia estão saturadas. Ocorre a ligação desta luz quando se encontra desconectada ou quando o valor de corrente se encontra abaixo do pedido;
- Lâmpada vermelha → quando surge uma falha ou quando a entrada tiver sido desactivada.

A carga mantém-se ligada a um aparelho (construído pelo Prof. Gomes de Almeida do DEMEGI da FEUP) o qual é encarregue de tornar possível a leitura dos valores de tensão e de intensidade de corrente no sistema de aquisição de dados. Este aparelho contém dois amperímetros (um de amperagem nominal de 5 A e outro de amperagem nominal de 15 A) e um voltímetro com várias gamas de funcionamento, tendo sido utilizada a de 0 a 2 V.

O computador tem duas placas de aquisição de dados ligadas a uma placa interna. Todas as placas são da Advantech. Uma das placas de aquisição é usada para as leituras de temperaturas e a outra é para as leituras provenientes da carga. A placa de aquisição de temperaturas é uma placa do tipo PCLC – 789D de 16 canais com compensação de junta fria para termopares. O programa utilizado foi o DASyLab 9.0.

3.3 Células testadas

O trabalho experimental, realizado com a célula INEGI_3, foi levado a cabo nos laboratórios do INEGI – Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial, célula em tudo semelhante à célula INEGI_1.

Ambas as células têm o mesmo desenho e os mesmos materiais, diferindo apenas na composição dos seus eléctrodos que, no caso da INEGI_1 são de carbono puro (grafite) enquanto os da INEGI_3 são de grafite com 38 % de cobre.

Fez-se durante este trabalho uma análise do desempenho obtido com a célula INEGI_1, análise esta que serviu de ponto de partida e referência para se ter uma noção sobre o modo de proceder com a célula INEGI_3, assim como para avaliar comparativamente as vantagens decorrentes da utilização de cobre no eléctrodo.

Estas células contam ainda com um conjunto membrana-eléctrodos (MEA - Membrane Electrode Assembly). A membrana destas células é do tipo MEA S25 – 7L e é composta pelo polímero Nafion 112, com uma área activa de 25 cm².

O escoamento do hidrogénio no interior da célula é efectuado de um modo paralelo à MEA.

3.3.1 INEGI_3

Esta célula foi projectada e construída no INEGI. Todos os componentes da mesma, excepto a MEA, foram fabricados no referido instituto. A célula é constituída por:

- Duas placas de fecho;
- Duas placas colectoras de electrões;
- Duas placas de carbono;
- Uma MEA (adquirida a um fabricante).

Detalhes sobre o procedimento de construção e montagem desta célula podem ser consultados em Guimarães (2006).

3.3.2 Descrição dos componentes da célula

Neste projecto aplicou-se o material compósito (cobre/grafite) na produção das placas para pilhas de hidrogénio. Antes de mais, deve ser salientado o facto de o cobre ter sido usado como

matriz metálica para a confecção das placas simplesmente por ter sido já comprovado que materiais à base de cobre/grafite têm uma potencialidade de utilização muito superior àquela que actualmente se considera para outras aplicações industriais (Branquinho, 2006). Para além disto, é sabido que o custo de aquisição de uma placa de cobre/grafite é inferior ao das actualmente usadas. Por outro lado, a incorporação deste elemento (cobre) na placa de grafite faz com que se incremente o índice de maquinabilidade da placa sendo o mesmo superior ao de materiais já utilizados e contribuindo para uma diminuição dos custos de obtenção das placas. Devido às razões apresentadas decidiu-se explorar esta possibilidade com o fim de verificar se efectivamente, no caso concreto das pilhas de combustível alimentadas a hidrogénio, faz sentido usar este tipo de placas e ao mesmo tempo obter um desempenho parecido com o obtido quando se usa placas só de grafite.

Salienta-se o facto de esta experiência ser inovadora do ponto de vista da sua aplicação em células de combustível alimentadas a hidrogénio. É neste aspecto que versa a maior importância e o maior contributo deste trabalho.

A geometria da parte activa da placa bipolar compreende uma superfície planar, em que o campo de fluxo se desenvolve tanto do combustível, como do oxidante. A placa conta ainda com uma rede de passagens para fornecimento e recolha do combustível e oxidante, antes e depois da passagem na parte activa, respectivamente.

A escolha desta geometria deveu-se à tentativa de comparar o desempenho da nova célula de combustível (INEGI_3) com outra já existente e testada num outro trabalho, INEGI_1 (Guimarães, 2006). Ao manter a geometria, as duas células diferem apenas no material em que são construídos as placas, cobre/grafite e grafite pura, respectivamente. Desse modo, será possível estabelecer uma desejada análise comparativa no que respeita apenas ao material dos eléctrodos, sem que haja a interferência de outros parâmetros.

Tradicionalmente, o material mais usado nas placas bipolares é a grafite natural ou sintética. Esse uso é devido à sua excelente estabilidade química e à resistência ao ambiente hostil da célula de combustível. Tem como problemas os custos elevados, resistência mecânica baixa e a necessidade de maquinagem das geometrias activas (aumento dos custos de produção) (Makkus *et al.*, 2000).

3.4 Medições na instalação laboratorial

3.4.1 Procedimento experimental

O procedimento de ensaio na instalação laboratorial foi o seguinte:

- Regulação dos caudais volúmicos dos gases reagentes (Ar/H₂);
- Regulação da temperatura de humidificação dos gases reagentes e da temperatura de operação da célula de combustível para os valores pretendidos;
- Introdução de uma purga de azoto no ânodo e no cátodo, mantendo-se ligados os sistemas de aquecimento, até à obtenção das temperaturas de operação requeridas (temperatura de humidificação dos gases reagentes e temperatura de operação da célula de combustível);
- Quando as temperaturas requeridas são atingidas, substituição do azoto por hidrogénio e ar no ânodo e no cátodo respectivamente;
- Aumento da intensidade de corrente até se atingir a intensidade máxima possível (momento em que a lâmpada multicolor do sistema controlador da carga dá o sinal laranja), em incrementos iguais de 0,2 A até 1,0 A e de 0,5 A até ao final do ensaio, deixando estabilizar cada valor durante dois minutos;
- Medição, para cada valor de intensidade de corrente, do valor da tensão;
- Medição da temperatura de entrada e saída de hidrogénio e do interior da célula durante todo o ensaio;
- No final de ensaio efectua-se novamente uma purga de azoto durante 10 minutos.

3.5 Resultados e Discussão

Como se tinha dito anteriormente; a célula de combustível INEGI_3 é muito similar à célula de combustível INEGI_1, diferendo só na composição das placas. Por tal motivo foi realizada uma série de ensaios bem mais restrita do que aquela que teve lugar quando do estudo da pilha INEGI_1.

O nosso maior objectivo foi determinar quais as condições sob as que se obtinha o melhor desempenho da célula de combustível INEGI_3. No procedimento experimental variamos um parâmetro enquanto fixávamos o resto ficando determinado o óptimo em cada caso. Finalmente juntamos os óptimos e verificamos se em conjunto se conseguia o melhor resultado.

Partimos do suposto que era necessário humidificar ambas correntes gasosas assim como aquecer e fornecer o sistema com caudais suficientes.

3.5.1 Ensaios iniciais.

Como já é conhecido do trabalho anterior Guimarães (2006), a temperatura da operação da célula não deve de ser nem demasiado baixa (inferior à temperatura ambiente) nem muito elevada (80 °C é temperatura máxima de trabalho da membrana dada pelo fabricante) já que tanto num caso como no outro o rendimento da pilha baixa, ou por razões cinéticas ou devido à desumidificação da membrana. Considerando isto, os ensaios efectuados encontram-se maioritariamente dentro da gama de valores de temperatura que vai dos 30 °C e até os 60 °C.

O desempenho da célula de combustível melhora com a sua utilização para as mesmas condições de operação. Isto pode ser observado na figura que se segue, a qual corresponde a cinco ensaios realizados em dias diferentes nas seguintes condições: célula à temperatura ambiente, com humidificação das correntes gasosas também à temperatura ambiente e $Q(H_2)=0,3$ l/min e $Q(Ar)=3,0$ l/min (as condições de pressão e temperatura referentes às medições dos caudais estão no Anexo B).

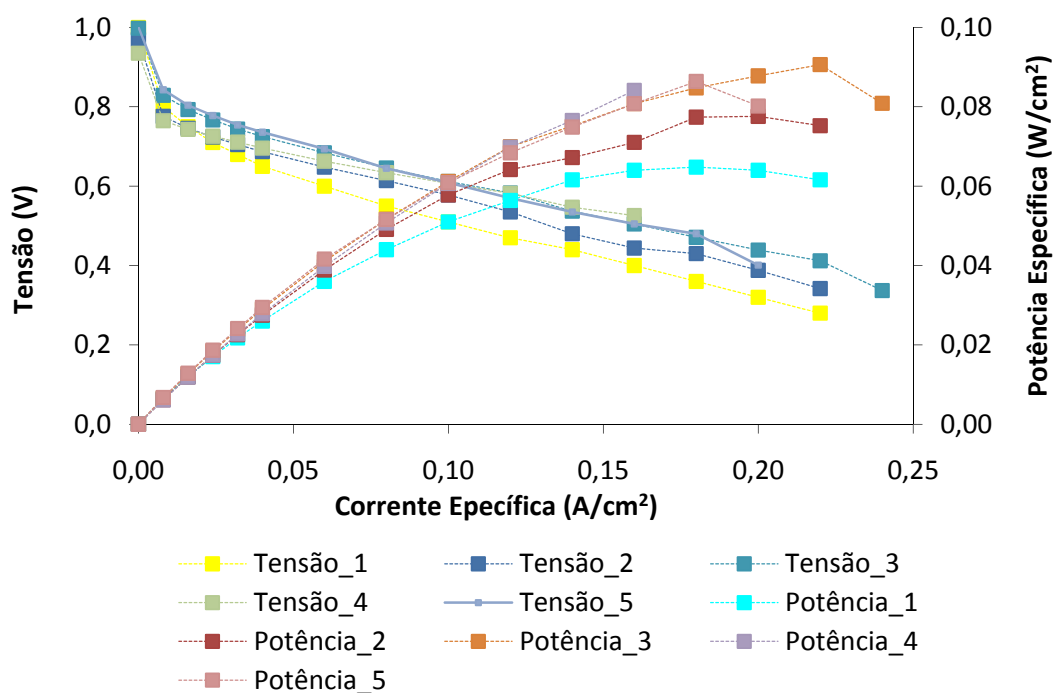


Figura 52 Curvas de polarização à temperatura ambiente e com humidificação das correntes reagentes.

Tabela 3 Valores de Potência Máxima correspondentes às curvas da figura anterior.

Ensaio	Potência Máxima (W)
1	1,70
2	1,93
3	2,27
4	2,10
5	2,16

Com o decorrer dos ensaios verificou-se que a célula ia melhorando o seu desempenho com a sua utilização e com o aumento sucessivo da temperatura de operação da célula. Mesmo que as condições de operação não fossem óptimas, quanto mais uso se dava a célula melhor era o seu desempenho até este estabilizar em torno de uma curva limite.

A figura que se segue mostra curvas de polarização para temperaturas de humidificação dos reagentes superiores a 60°C, operando a célula à mesma temperatura.

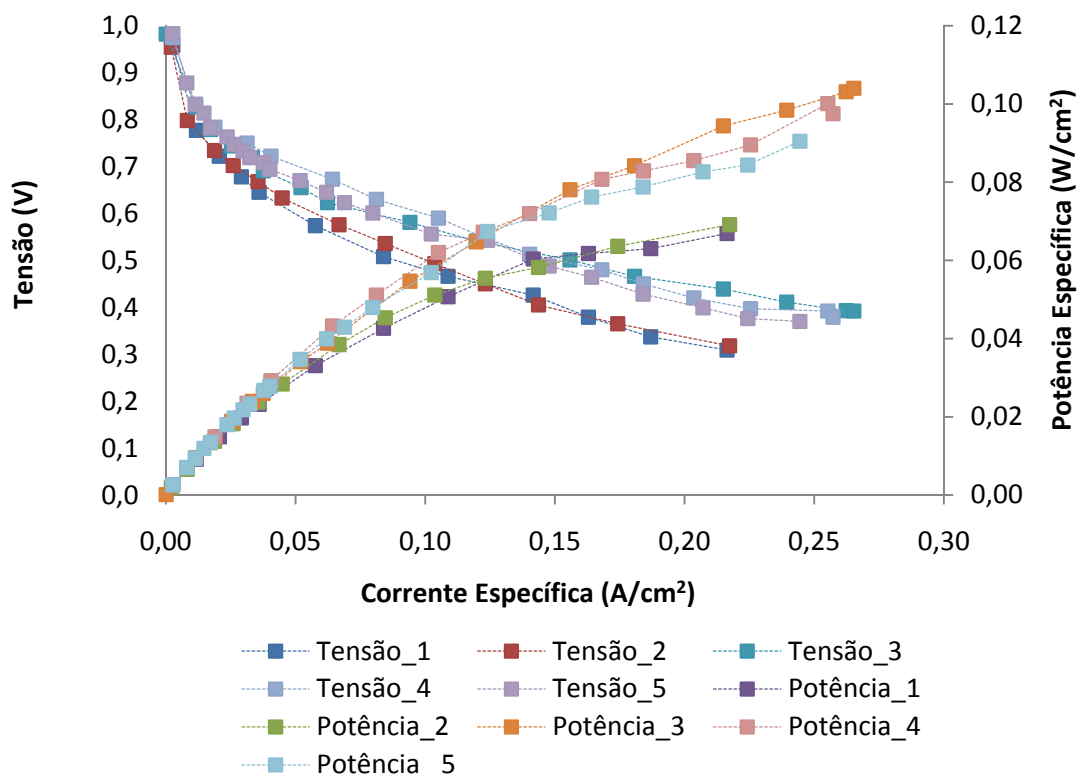


Figura 53 Curvas de polarização para $T_{celula}=60^{\circ}C$, $Thum(H_2)=75^{\circ}C$, $Thum(Ar)=65^{\circ}C$, $Q(H_2)=0,3$ l/min e $Q(Ar)=3,0$ l/min.

Tabela 4 Valores de Potência Máxima ao longo do tempo correspondentes às curvas da Figura 53.

Ensaio	Potência Máxima (W)
1	1,67
2	1,73
3	2,60
4	2,50
5	2,26

Relativamente à análise da Figura 53 e da Tabela 4 nota-se que os desempenhos não são os esperados. Isto deve-se ao facto de a temperatura das correntes gasosas humidificadas baixar quando entram na célula, uma vez que esta se encontra a uma temperatura inferior, provocando condensação do vapor de água, afectando assim o funcionamento normal da célula. Este fenómeno foi observado visualmente durante os ensaios, em que ocorria um borbulhamento na saída célula.

Pode-se então constatar que a gama óptima de temperaturas de trabalho deverá estar algures entre uma temperatura superior à temperatura ambiente e inferior aos valores acima apresentados.

3.5.1.1 Caudal

Nestes ensaios foram fixados todos os parâmetros exceptuando os caudais que foram variados em cada caso de acordo com o necessário.

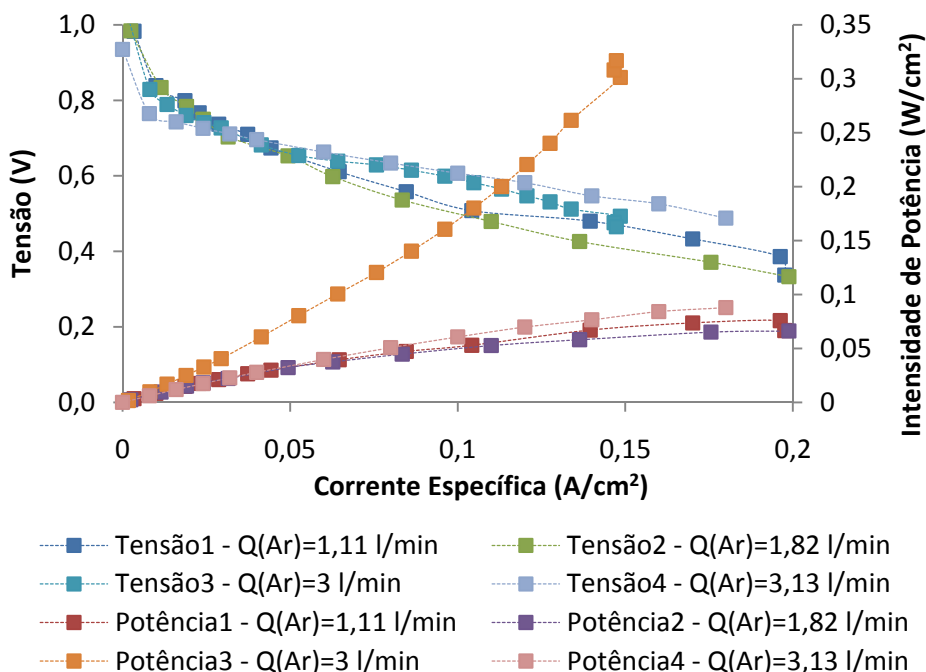


Figura 54 Curvas de polarização para diferentes caudais da corrente gasosa de Ar, Q(H2)=0,3 l/min, Tcel=30 °C e Thum(H2)=Thum(Ar)=60 °C.

Tabela 5 Ensaio realizados com o sistema a temperatura ambiente, com humidificação das correntes gasosas e para $Q(H_2) = 0.3 \text{ l/min}$.

Ensaio	Q(Ar) (l/min)	Potência Máxima (W)
1	1,11	1,89
2	1,82	1,63
3	3,00	3,71
4	3,13	2,20

Verifica-se que o desempenho da célula de combustível aumenta à medida que se aumenta o caudal de alimentação do ar desde 1,11 l/min até 3,00 l/min, baixando de desempenho para o caudal de ar de 3,13 l/min.

A diminuição de desempenho da célula para o caudal de ar mais elevado pode ser explicada se se tiver em conta que maiores caudais de ar à entrada limitam o desempenho do sistema de humidificação adoptado, levando a que o ar fornecido à célula não fique tão húmido. Por outro lado um maior caudal de ar equivale a maior velocidade média do seu escoamento nos canais do interior da célula, levando a um maior arrastamento de água. O resultado prático destes dois efeitos é a secagem da célula.

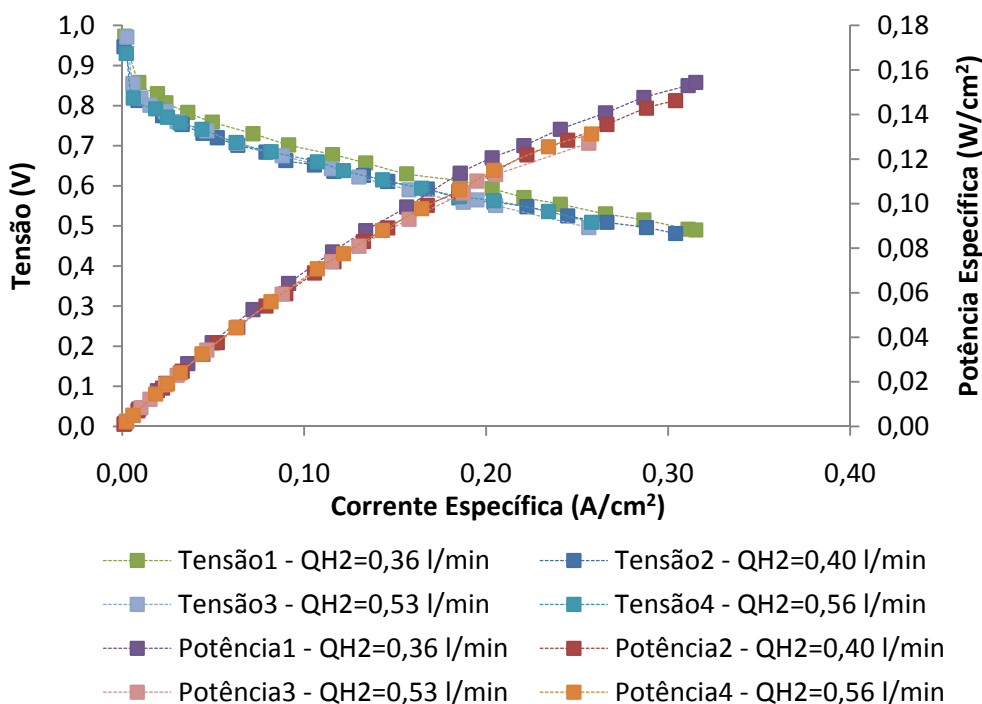


Figura 55 Curvas de polarização para diferentes caudais da corrente de H₂, $Q(Ar) = 3 \text{ l/min}$, $T_{cel}=50 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{hum}(H_2)= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{mu}(Ar)= 60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabela 6 Ensaios realizados para $Q(\text{Ar}) = 3,0 \text{ l/min}$ constante.

Ensaio	Q_{H_2} (l/min)	Potência Máxima (W)
1	0,36	3,86
2	0,40	3,66
3	0,53	3,18
4	0,56	3,28

Verifica-se que o desempenho da célula de combustível diminui à medida que se aumenta o caudal de alimentação do hidrogénio desde 0,36 l/min até 0,53 l/min.

Segundo o trabalho de Guimarães (2006) o desempenho da célula INEGI_1 aumenta até o caudal de hidrogénio de 0,4 l/min, a partir de este valor começa a baixar. Para verificarmos isto, mas agora para a célula INEGI_3, seria necessário obter as curvas para uma gama de caudais de hidrogénio inferior aos 0,36 l/min. Como o objectivo era comparar a célula INEGI_3 com a célula INEGI_1, nem todas as condições testadas por Guimarães (2006) foram agora repetidas.

3.5.1.2 Temperatura

A fim de se verificar a influência das diversas temperaturas no desempenho da célula realizaram-se alguns ensaios, tendo sempre em conta que mediante as temperaturas da célula será necessário uma humedificação das correntes de reagentes de modo a que a membrana não seque, evitando-se assim o seu deterioramento e consequentemente uma redução do desempenho da célula.

3.5.1.2.1 Temperatura da célula

A figura seguinte representa o comportamento da célula mediante a variação da temperatura desta.

Por observação da Figura 56 constata-se que o desempenho da célula aumenta com o aumento da temperatura até 50 °C e após este valor começa a piorar, devendo-se ao facto da temperatura da célula se aproximar da temperatura de humedificação das correntes de reagentes provocando a secagem da membrana e consequentemente a diminuição da potência máxima. Estes resultados estão comprovados na tabela 7 pelo cálculo da potência máxima, podendo-se então concluir que para as condições consideradas a temperatura óptima de trabalho para a célula INEGI_3 é de 50°C. Esta afirmação deve ser encarada no contexto dos

ensaios efectuados. Será certamente mais correcto dizer-se que a temperatura ideal ande pelos 50 °C, havendo necessidade de estudos futuros se analisar melhor esta gama de temperaturas.

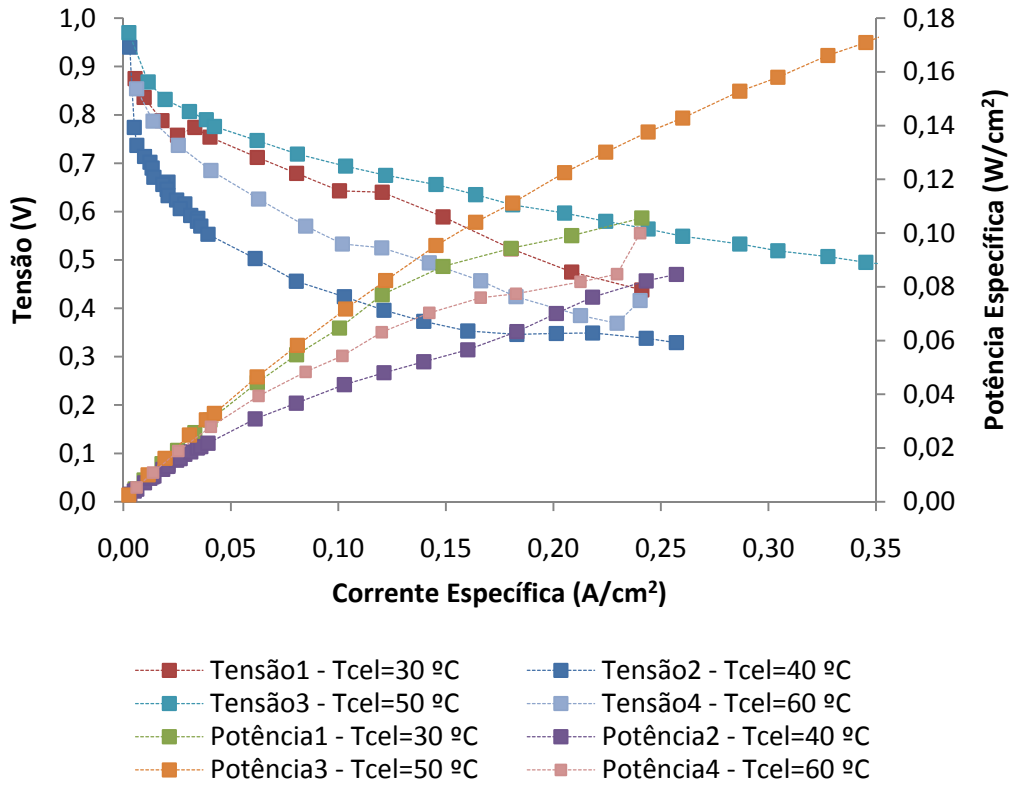


Figura 56 Curvas de polarização para diferentes temperaturas da célula, $Thum(H_2)=Thum(Ar)=60^\circ C$, $Q(H_2)=0,3 \text{ l/min}$ e $Q(Ar)=3,0 \text{ l/min}$.

Tabela 7 Valores de Potência Máxima correspondentes às diferentes temperaturas de operação da célula.

Ensaio	Tcel (°C)	Potência Máxima (W)
1	30	2,64
2	40	2,11
3	50	4,36
4	60	2,50

3.5.1.2.2 Temperatura de humidificação das correntes gasosas

A figura seguinte representa o comportamento da célula mediante a variação da temperatura de humidificação do ar para uma temperatura da célula de 60 °C e sem humidificação da corrente de hidrogénio.

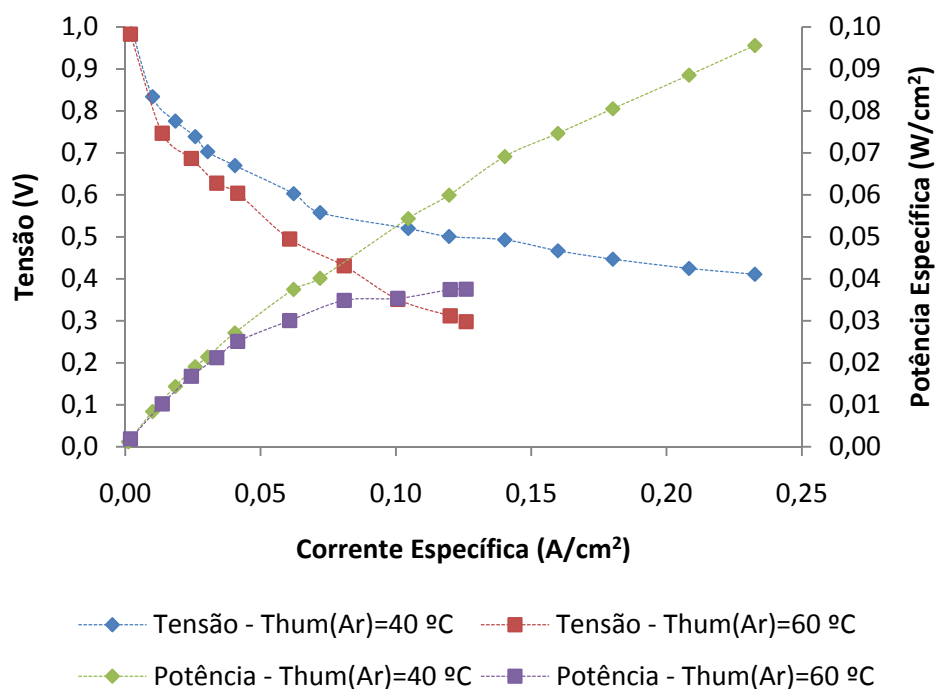


Figura 57 Curvas de polarização para diferentes temperaturas de humidificação da corrente de ar com $T_{cel}=60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Q(\text{Ar})=3\text{ l/min}$ e $Q(\text{H}_2)=0,3\text{ l/min}$.

Analisando a Figura 57 verifica-se que à medida que se aumenta a temperatura de humidificação do ar, o valor da potência diminui. Este facto pode estar relacionado com uma produção excessiva de água no lado do cátodo levando a uma obstrução dos canais e consequentemente uma diminuição do desempenho da célula para esta temperatura.

Analisando agora apenas a humidificação da corrente de hidrogénio (Figura 58) verifica-se que, também nesta situação, o melhor desempenho da célula é para uma temperatura de humidificação mais baixa do que a temperatura de operação da célula (60°C). Verifica-se ainda que para uma temperatura de humidificação de 60 °C a curva de polarização sofre grandes oscilações, não se obtendo um bom desempenho.

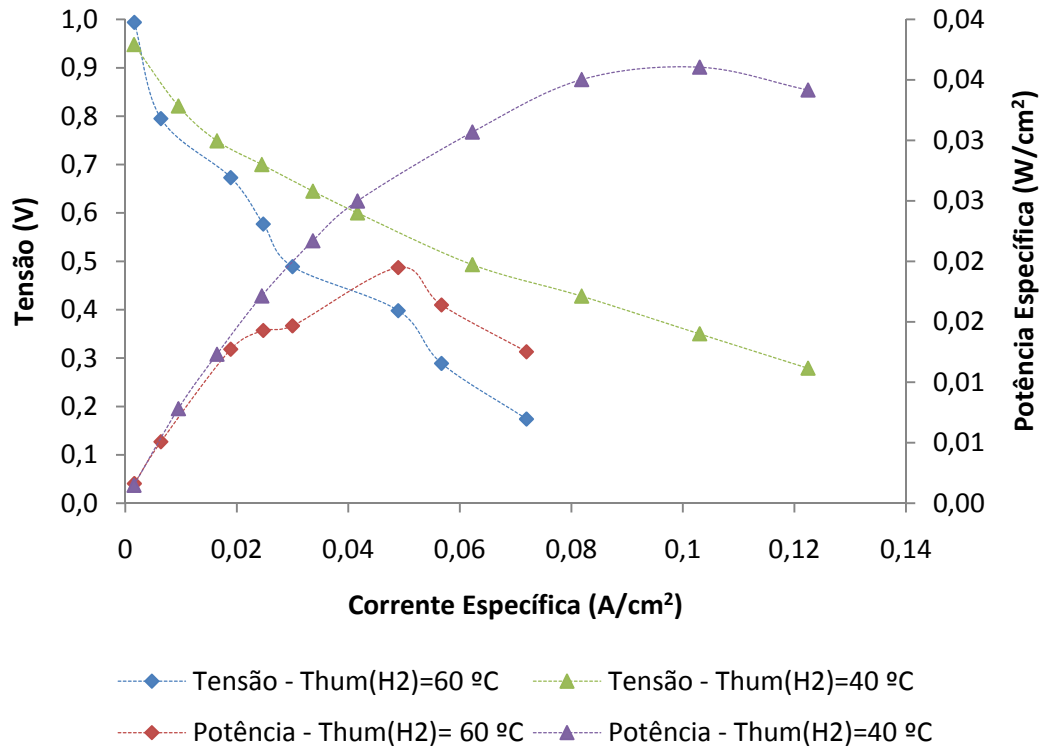


Figura 58 Curvas de polarização para diferentes temperaturas de humidificação da corrente de H₂ com T_{cel}=60 °C, Q(Ar)=3 l/min e Q(H₂)=0,3 l/min.

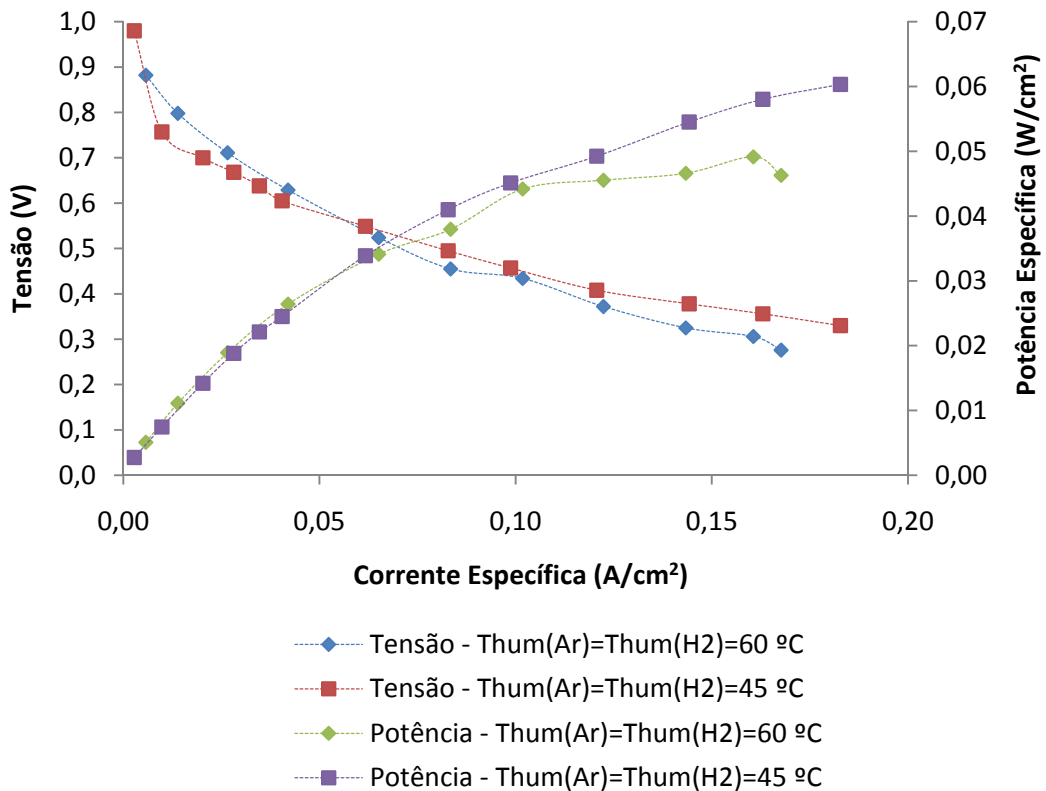


Figura 59 Curvas de polarização para diferentes temperaturas de humidificação das correntes reagentes, T_{cel}=60 °C, Q(Ar)=3 l/min e Q(H₂)=0,3 l/min..

Mais uma vez, se pode comprovar mediante a análise das Figuras 58 e 59, que esta célula apresenta melhores desempenho para humidificação das correntes gasosas a temperaturas mais baixas do que a temperatura de funcionamento da célula. Ainda assim, pode-se dizer que o melhor resultado é aquele em que apenas se humidifica a corrente do ar a 40 °C, operando a célula à mesma temperatura, como se pode constatar pela análise da tabela seguinte.

Tabela 8 Valores de Potência Máxima correspondentes às três figuras anteriores.

Tcélula (°C)	Thum (Ar) (°C)	Thum(H₂) (°C)	Potência Máximo (W)
60	40	-	2,39
60	60	-	0,94
60	-	40	0,90
60	-	60	0,49
60	45	45	1,51
60	60	60	1,23

Para temperaturas baixas da célula e humidificação, constata-se que o efeito de humidificação da corrente de ar é mais relevante que a do hidrogénio, devendo-se ao facto de o aumento da humidade relativa do ar incrementar a transferência da água por difusão do cátodo para o ânodo.

Para as condições óptimas estabelecidas anteriormente ($T_{\text{célula}} = 50 \text{ °C}$, $Q(\text{ar}) = 3 \text{ l/min}$ e $Q(\text{H}_2) = 0,3 \text{ l/min}$) realizaram-se ensaios com humidificação das correntes gasosas alternadamente e para ambas, a 40°C, obtendo-se os resultados mostrados na Figura 60.

Analisando a Figura 60 verifica-se a célula tem um desempenho superior comparativamente com os resultados anteriores e este desempenho é ainda melhor quando ambas as correntes são humidificadas e a temperatura de humidificação deverá ser inferior à temperatura de operação de célula.

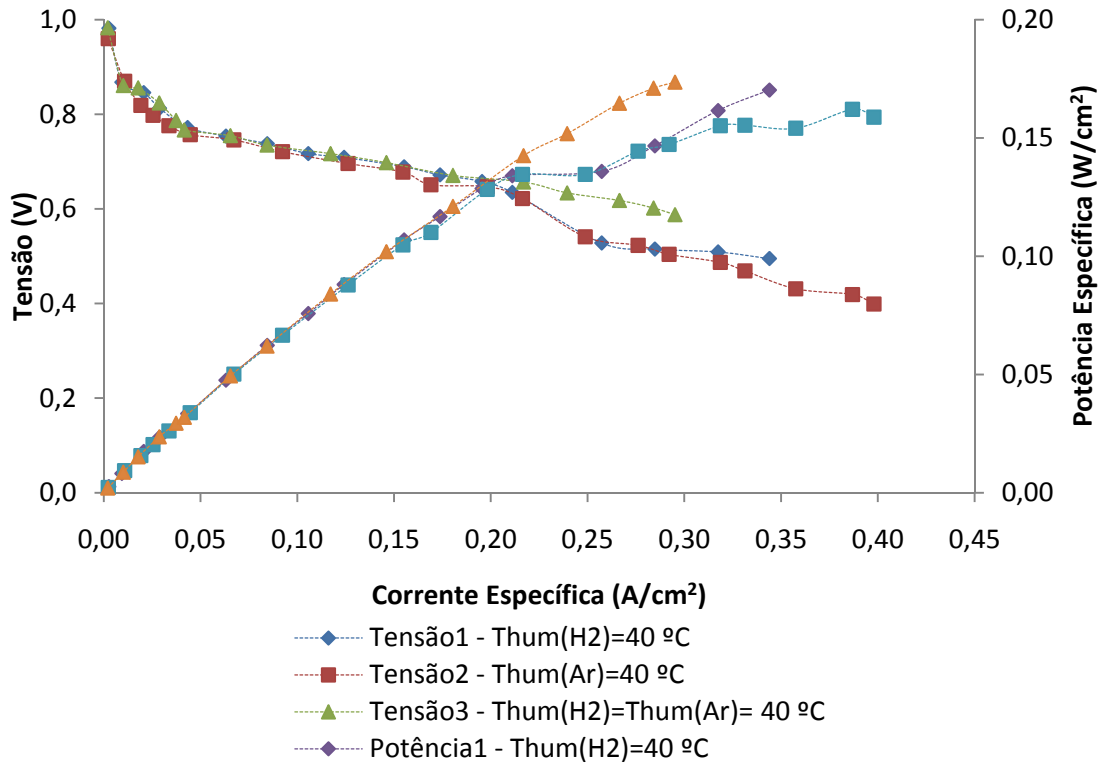


Figura 60 Curvas de polarização para Thum=40 °C, Tcel=50 °C, Q(Ar)=3 l/min e Q(H₂)=0,3 l/min.

3.5.2 Rendimento da célula combustível

O rendimento da célula de combustível foi calculado da mesma forma que no trabalho de Guimarães (2006), através da expressão de cálculo do rendimento de segunda lei segundo Hoogers (2003).

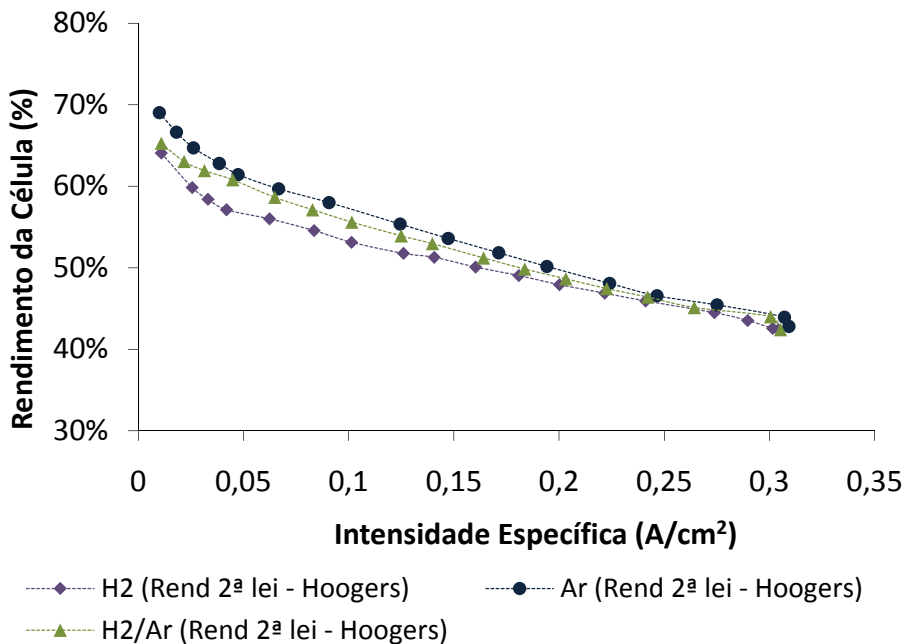


Figura 61 Rendimentos da célula para a temperatura de 27 °C e humificação do H₂, do Ar e de ambos a 60 °C.

Segundo o gráfico anterior consegue-se ver que a célula obtém um maior rendimento apenas quando há humedificação do ar, enquanto o menor rendimento é verificado quando apenas o H₂ está humedificado.

O rendimento de segunda lei calculado pela forma clássica, Hoogers (2003), desce dos 70 % até aproximadamente aos 50 % à medida que se aumenta a corrente específica, para as três formas de humedificação adoptadas. Este rendimento segue a tendência da curva de polarização, uma vez que só depende da tensão obtida na célula, constatando-se pois o incremento das perdas na célula com o aumento da corrente específica solicitada (ver Figura 29).

3.5.3 Ensaio comparativo entre as células INEGI_3 e INEGI_1

Considerando todos os parâmetros anteriormente citados, a seguir apresentam-se os melhores resultados obtidos com a célula de combustível INEGI_3. Estes ensaios foram realizados com humedificação de ambas as correntes de reagentes, para a uma gama de temperaturas superior à temperatura ambiente e inferior aos 80 °C. Usamos caudais de reagentes muito mais elevados quando comparados com os mínimos necessários para desta forma garantir não haver restrições na transferência de massa.

Para estes ensaios, que se comparam na Tabela 9 $Q(H_2) = 0,3$ l/min e $Q(Ar) = 3$ l/min, a diferença nos valores de potência para estas condições operacionais pode dever-se à natureza dos materiais dos eléctrodos, já que o resto dos parâmetros é idêntico. De facto, numa altura em que se abriu a pilha para efectuar uma troca de membranas constatou-se a oxidação dos eléctrodos de grafite-cobre, querendo isto indiciar que as resistências superficiais às trocas de cargas eléctricas, mais concretamente electrões, serão claramente diferentes. Da comparação do desempenho obtido pelas células INEGI_1 e INEGI_3 é notória a menor potência da segunda célula.

Tabela 9 Resultados comparativos entre INEGI_1 (Guimarães, 2006).e INEGI_3.

Ensaio	INEGI_1	INEGI_3	INEGI_1	INEGI_3
T _{cel}	40 °C	40 °C	60 °C	60 °C
Thum (Ar)	40 °C	40 °C	60 °C	60 °C
Thum (H ₂)	40 °C	40 °C	60 °C	60 °C
Desempenho	6,63 W	4,11 W	6,18 W	3,37

4 Conclusões e Sugestões para trabalhos futuros

Relativamente à instalação laboratorial, o trabalho realizado nesta teve como principal objectivo caracterizar o desempenho da célula de combustível INEGI_3, para diferentes parâmetros de funcionamento, tais como temperaturas da célula, humidificação dos gases reagentes (humidificação do hidrogénio, do ar e de ambos) e caudais de hidrogénio e ar, tendo principalmente como referência a célula INEGI_1 (Guimarães, 2006).

Para qualquer temperatura de operação da célula o desempenho da célula INEGI_3 aumenta à medida que se aumenta a temperatura de humidificação do hidrogénio, do ar ou de ambos os gases, pois uma boa humidificação favorece a condutibilidade da membrana. A maior temperatura de humidificação acaba também por ter alguma influência na temperatura de operação da célula, resultado daí um benefício cinético. No entanto acima dos 60 °C o efeito da secagem da membrana começa a ser preponderante.

A humidificação de ambos os gases favorece um melhor desempenho quando comparada com as humidificações de somente um gás (hidrogénio ou ar). Isto deve-se ao facto da humidificação dos dois gases limitar a possibilidade de secagem da célula, tanto no ânodo como no cátodo, conduzindo a uma melhor hidratação da membrana. No entanto há casos em que a humidificação das duas correntes leva a um encharcamento da membrana. Por isso a solução mais segura, isto é menos sujeita a imprevistos é quando se humidifica apenas a corrente de ar.

Quando se humidifica só uma corrente gasosa verifica-se que, para a mesma temperatura de humidificação, à medida que se aumenta a temperatura de operação, o desempenho da célula decresce, devido à humidificação insuficiente; pois a pressão de saturação do vapor de água aumenta de forma exponencial com o aumento da temperatura.

Se for efectuada humidificação de ambos os gases aumenta-se o desempenho da célula com o aumento da temperatura de operação, mas apenas quando a humidificação for suficiente.

Verificou-se também que existe um valor óptimo, tanto para o caudal de ar como de hidrogénio. O desempenho aumenta com o aumento do caudal de hidrogénio e de ar até um certo valor, diminuindo com maiores caudais. Nestes caudais elevados começa a aparecer a secagem da membrana.

O rendimento de segunda lei proposto por Hoogers (2003) segue a tendência da curva de polarização, uma vez que só depende da tensão obtida na célula.

A utilização de uma mistura grafite-cobre nos eléctrodos penalizou claramente o desempenho da célula. Falta averiguar se as vantagens económicas superam as desvantagens de desempenho. Faria sentido testar-se a utilização de massas ou revestimentos, bons condutores de electrões, a serem aplicadas no revestimento dos eléctrodos e que ao mesmo tempo limitassem a oxidação do cobre.

Para uma continuação do trabalho há todo o interesse em fazer um estudo de células de combustível, abrangendo uma maior diversidade de parâmetros de estudo necessários para avaliar o desempenho destas assim como aprofundar mais na influência dos parâmetros já estudados.

Pode-se também trabalhar em modo de fonte de pressão ou montar um dispositivo de recirculação do hidrogénio, para minimizar o seu consumo. Evoluir no sentido de adaptar a actual disposição da configuração da célula INEGI_3, ou outra baseada nesta, de forma a optimizá-la para a construção de pilhas usando placas cobre/grafite. É também importante desenvolver estudos na área da transferência de massa e quantidade de movimento neste tipo de células (CCMPI), dando particular ênfase às condições de escoamento (gás-líquido) e à quantificação do efeito da oxidação do cobre nos mecanismos de transferência de cargas eléctricas

5 Bibliografia

- Appleby, A.J., Foulkes, F.R., 1989, *Fuel Cell Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, NY.
- Appleby, A. J., Foulkes, F. R., 2000, *Fuel Cell Handbook*, Fifth Edition, EG&G Services Parsons, Inc., Science Applications International Corporation, Virginia.
- Barbosa, R., Guimarães, S., Magalhães, A. e Silva, D. (2007), O papel do hidrogénio no novo paradigma energético - o desenvolvimento da economia do hidrogénio. *Tecnometal*, 173 (Novembro/Dezembro): 5 - 14.
- Brown, L.C., Besenbruch, G.E., Schultz, K.R., Showalter, S.K., Marshall, A.C., Pickard, P.S. e Funk, J.F. (2002), High efficiency generation of hydrogen fuels using thermochemical cycles and nuclear power. D.O.E., General Atomics Project 30047.
- Büchi, F., M., Srinivasan, S., 1997, Operating proton exchange membrane fuel cell without extranal humidification of the reactants gases. *Fundamental aspects, J. of the Electrochemical Society*, 144 (8), 2767-2772.
- Cappadonia, M., Stimmins, U., Kordesch, K., Oliveira, J.C., 2002, *Fuel Cells*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, John Wiley & Sons, Inc.
- Cook, B. (2001). An introduction to fuel cells and hydrogen technology. Heliocentrics, Canada.
- Crosbie, L. M. e Chapin, D. (2003), Hydrogen Production by nuclear heat, GENES 4/ANP 2003. Kyoto, Japão.
- Duigou, A., Borgard, J., Larrouse, B., Doizi, D., Eysseric, C., Allen, R., Ewan, B. C., Priestman, G., Elder, R., Cerri, G., Salvini, C., Giovannelli, A., De Maria, G., Roeb, M., Monnerie, N., Schmitz, M., Sattler, C., Buenaventura, A., De Lorenzo, D., Dechelotte, S. e Baudouin, O. (2005), HYTHEC: a search for long term massive hydrogen production route, International Hydrogen Energy Congress and Exhibition (IHEC) 2005. Istanbul, Turkey, doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.10.047.
- Dunn, S. (2002), Hydrogen futures: toward a sustainable energy system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27 (3): 235-264.
- Evans, J. P., 2003, Experimental Evaluation of Effect of Inlet Gas Humidification on Fuel Cell Performance, Thesis, Mechanical Engineering Department, Virginia Tech.

- Furukawa et al., 2006. Design principle and prototyping of a direct photosynthetic/metabolic biofuel cell (DPMFC). *Journal of Micromechanics and Microengineering*. v16. S220-S225.
- Guimarães, S. M. A. L. , 2006, Estudo do desempenho de células de combustível de membrana de permuta iónica, Tese de Mestrado em Fundamentos e Aplicações da Mecânica dos Fluidos, FEUP.
- Hirschenhofer, J. H., Stauffer, D. B., Engleman, R. R., Klett, M. G., 1998, *Fuel Cells Handbook (revision 4)*, Morgantown West Virginia, US DOE.
- Hoogers, G., 2003, *Fuel Cell Technology Handbook*, CRC Press LLC.
- Hotinen, T., 2001, Technical Review and Economic Aspects of Hydrogen Storage Technologies, Master's thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science in Technology, Supervisor: Professor Peter Lund, Instructor: Jukka Paatero, MSc, Helsinki University of Technology, Finland.
- Joon, K., 1998, *Fuel cells- a 21st century power system*, *Journal of Power Sources*, 71 12-18.
- Kordesch, K., Simader, G., 1996, *Fuel cells and their applications*, VCH Publishers.
- Larminie, J., 2002, *Fuel Cells*, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc.
- Larminie, J., Dicks, A., 2003, *Fuel Cell Systems Explained*, Second Edition, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England.
- Lopes Vilas, L.H., 2003, Células de Combustível. Sua importância em geração de energia eléctrica e redução de impactos ambientais, Monografia para obtenção do título de Especialista em Fontes Alternativas de Energia, Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais.
- Mamede dos Santos, F. A.C., Mamede dos Santos, F.M.S, *Células de combustível* (<http://www.ipv.pt/millennium/Millennium29/21.pdf>).
- Moreira, R. e Brandão, N., 2007. Projecto de uma Célula de Combustível de Membrana de Permuta Iónica, Projecto Final de Curso DEMGI, FEUP.
- Morner, S. O., Klein, S. A., 2001, *Experimental Evaluation of the Dynamic Behavior of an Air-Breathing Fuel Cell Stack*, *J. of Solar Energy Eng.*, Vol.123, No.8, pp.225-231.
- Mosdale, R., Gebel, G., Pineri, M., 1996, Water and Heat Management Model for Proton-Exchange Membrane Fuel Cell Using Small-Angle Neutron Scattering, *J. of Membrane*

Science, Vol.118, pp.269-277.

Nguyen, T. V., White, R. E., 1993, A Water and Heat Management Model for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells, J. Electrochem. Soc., Vol.140, No.8, pp.2178-2186.

Prince, R. C. e Ksheshgi, H. S. (2005), The photobiological production of hydrogen: potential efficiency and effectiveness as a renewable fuel. Critical Reviews in Microbiology, , 31 (1): 19–31.

Scientific American, Setembro 2006

Springer, T. E., Zawodzinski, T. A., Gottesfeld, S., 1991., *Polymer Electrolyte Fuel Cell Model*, J. Electrochem. Soc., Vol.138, No.8, pp.2334-2341.

Sridhar, P., Perumal, R., Rajalakshmi, Rajá, M., Dhathathreyan, K. S., 2001, *Humidification Studies on Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*, J. Power Sources, Vol.101, No.1, pp.72-78.

Wang, L., Husar, A., Tianhong Z., Hongtan, L., 2003, *A parametric study of PEM fuel cell performances*, International Journal of Hydrogen Energy, Vol.28, pp. 1263-1272.

Yi, J.,S., Nguyen, T., V., 2001, *An Along-the-Channel Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, J. of Power Sources, Vol.94, No. 1, pp.40-50.

You, L., Liu, H., 2005, *A two-phase and transport model for PEMFC*, Journal of Power Sources.

5.1 Sites consultados

<http://celulasdecombustivel.planetaclix.pt/aplicacoes.html>

<http://www.herelectricvehicle.com/gmhydrogen3.html>

http://seminarios.ist.utl.pt/04-05/des/material/tfarias_mob.pdf

<http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010115031008>

6 Anexos

6.1 Anexo A – Equações úteis

Neste anexo apresentam-se as fórmulas utilizadas para o cálculo de diversos parâmetros influentes no sistema.

6.1.1 A.1 Consumo do ar e do oxigénio

Através da operação básica de uma célula de combustível sabe-se que por cada mole de oxigénio são transferidos quatro electrões. Então

$$\text{Carga} = 4 \cdot F \cdot \text{quantidade de } O_2 \quad (\text{A.1})$$

Dividindo pelo tempo e rearranjando, tem-se o consumo de Oxigénio é igual a

$$\dot{n}_{O_2} = \frac{I}{4 \cdot F} \quad \text{mol} / \text{s} \quad (\text{A.2})$$

Esta equação é para uma única célula. Se uma pilha tiver n células

$$\dot{n}_{O_2} = \frac{I \cdot n}{4 \cdot F} \quad \text{mol} / \text{s} \quad (\text{A.3})$$

Se a tensão de uma célula é V_c , então a potência é dada por

$$P_e = V_c \cdot I \cdot n \quad (\text{A.4})$$

Então

$$I = \frac{P_e}{V_c \cdot n} \quad (\text{A.5})$$

Substituindo esta equação na equação (A.3) tem-se que

$$\dot{n}_{O_2} = \frac{P_e}{4 \cdot V_c \cdot F} \quad \text{mol/s} \quad (\text{A.6})$$

Mudando de mol/s para kg/s tem-se

$$\dot{m}_{O_2} = \frac{32 \times 10^{-3} P_e}{4 \cdot V_c \cdot F} = 8,29 \times 10^{-8} \cdot \frac{P_e}{V_c} \quad \text{kg/s} \quad (\text{A.7})$$

No entanto, grande parte das vezes é utilizado ar, por isso temos que adaptar a equação a este caso. A proporção molar de oxigénio no ar é 0,21 e a massa molar do ar é $28,97 \times 10^{-3}$ kg/mol. Assim

$$\dot{m}_{ar} = \frac{28,97 \times 10^{-3} P_e}{0,21 \cdot 4 \cdot V_c \cdot F} = 3,57 \times 10^{-7} \cdot \frac{P_e}{V_c} \quad \text{kg/s} \quad (\text{A.8})$$

Contudo, se o ar for usado a esta taxa, deixa a célula sem nenhum oxigénio – todo seria consumido. Isto é impraticável e na prática o caudal de ar é bem acima do caudal padrão, tipicamente o dobro.

6.1.2 A.2 Caudal de ar de saída

O caudal de gás que sai é o que entra mas sem o oxigénio que foi consumido. Assim

$$\dot{m}_{ar} = 3,57 \times 10^{-7} \cdot \lambda \cdot \frac{P_e}{V_c} - 8,29 \times 10^{-8} \cdot \frac{P_e}{V_c} \quad \text{kg/s} = (3,57 \times 10^{-7} \cdot \lambda - 8,29 \times 10^{-8}) \cdot \frac{P_e}{V_c} \quad \text{kg/s} \quad (\text{A.9})$$

6.1.3 A.3 Consumo do hidrogénio

A taxa de consumo do hidrogénio é obtida de forma semelhante à do oxigénio, residindo a diferença no facto de apenas serem transferidos dois electrões por mole de hidrogénio. Assim

$$\dot{m}_{H_2} = \frac{2,02 \times 10^{-3} P_e}{2 \cdot V_c \cdot F} = 1,05 \times 10^{-8} \cdot \frac{P_e}{V_c} \text{ kg/s} \quad (\text{A.10})$$

6.1.4 A.4 Produção de água

A água é produzida na razão de uma mole por cada dois electrões. Assim

$$\dot{n}_w = \frac{P_e}{2 \cdot V_c \cdot F} \text{ mol/s} \quad (\text{A.11})$$

Sendo a massa molecular da água 18,02 kg/mol, temos:

$$\dot{m}_w = 9,34 \times 10^{-8} \cdot \frac{P_e}{V_c} \text{ kg/s} \quad (\text{A.12})$$

6.1.5 A.5 Produção de calor

O calor é produzido durante a operação das células de combustível. Se toda a entalpia da reacção de uma célula fosse convertida em energia eléctrica então a tensão de saída seria

- 1,48 V se a água for produzida na forma líquida
- 1,25 V se a água for produzida na forma de vapor

A diferença entre esta tensão e a tensão actual da célula representa a energia que não foi convertida em electricidade – esta energia foi convertida em calor instantâneo.

Os casos em que a água é produzida sob a forma líquida são tão poucas que não vão ser consideradas. Vamos restringir-nos ao caso em que a água sai sob a forma de vapor. Para uma pilha com n células a uma corrente I , o calor gerado é traduzido pela seguinte expressão

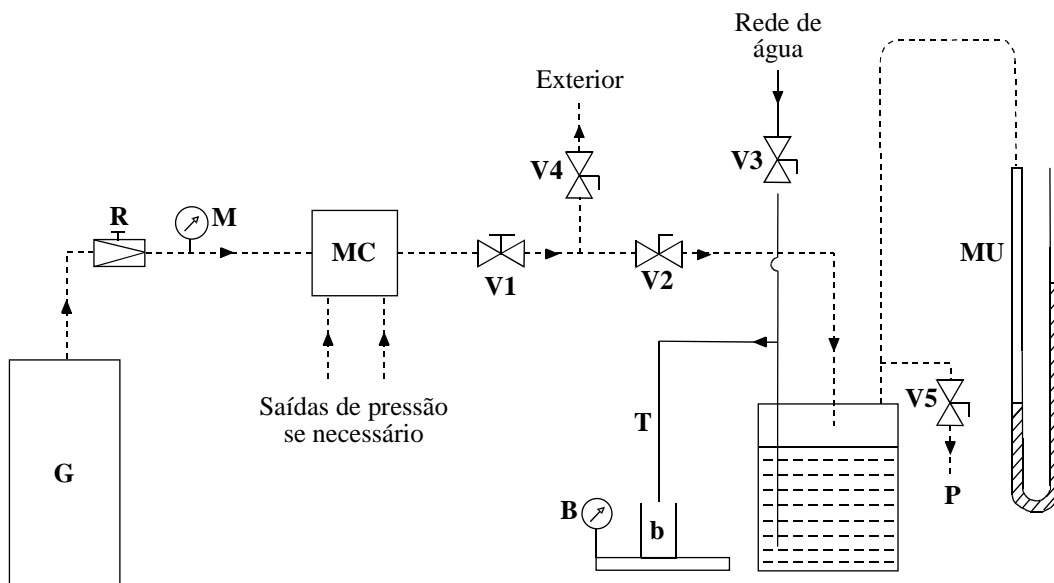
$$\text{Potência termica gerada} = n \cdot I \cdot (1,25 - V_c) \quad W \quad (\text{A.13})$$

6.2 Anexo B – Calibração dos Rotâmetros e respectivas incertezas

6.2.1 B.1 Calibração dos rotâmetros de ar

A calibração de um rotâmetro estabelece uma relação entre a posição do flutuador e o caudal de gás que o atravessa em determinadas condições.

A técnica empregue na calibração foi o Método do Deslocamento Positivo. A aplicação deste método requer uma instalação como representada na figura seguinte.



G - Gás cujo o caudal se pretende medir
 R - Redutor de pressão variável
 M - Manómetro
 MC - Medidor de caudal a calibrar
 V1 - Válvula de regulação de caudal
 MU - Manómetro de água em U

D - Depósito de 220 kg de capacidade
 B - Balança
 b - Balde
 P - Purga
 V2, V3, V4, V5 - Válvulas de corte

Figura B. 1 – Representação esquemática da instalação necessária à calibração de medidores dos caudais de gás

Com esta técnica o caudal de gás, que se pretende conhecer, é introduzido num depósito inicialmente cheio de água. Por força da introdução do gás, a água é empurrada para fora do depósito, sendo medida a massa que sai num dado intervalo de tempo.

Quantificando a massa de água que sai do depósito num dado intervalo de tempo imediatamente se conhece o caudal médio de gás que passou no medidor de caudal e foi introduzido no recipiente.

Assim o caudal mássico pode ser representado pela seguinte expressão:

$$\dot{m}_g = \frac{m_h}{\Delta t \cdot \rho_h} \cdot \frac{M \cdot (\Delta P + P_a)}{\bar{R} \cdot T_a} \quad (\text{B.1})$$

Nas Figuras seguintes estão representados a curva de calibração do rotâmetro de ar (2D150 S) e do rotâmetro de hidrogénio (2A150B2G), que foram efectuadas à pressão relativa de 1 bar.

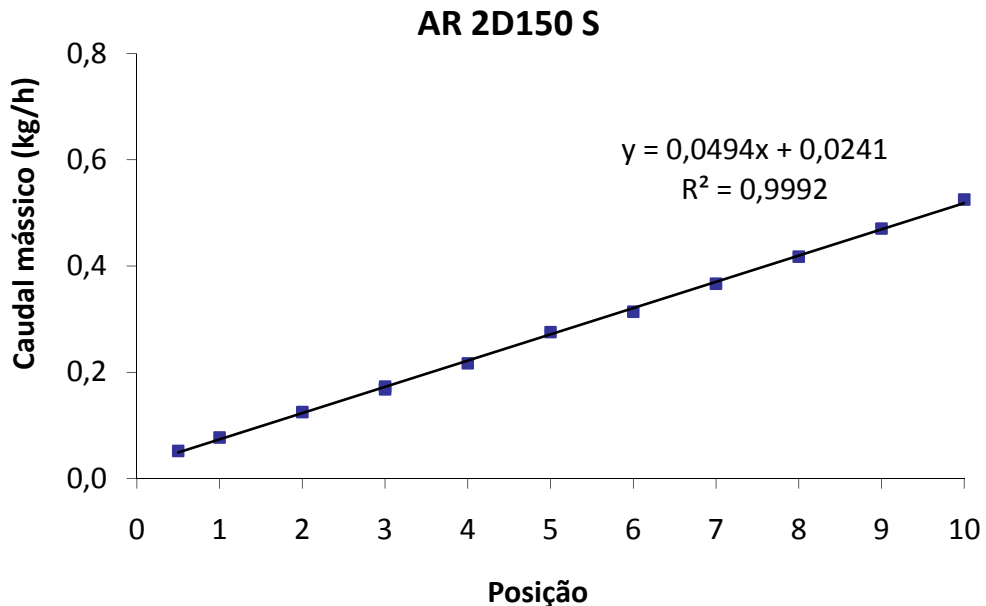


Figura B. 2 – Curva de calibração de ar 2D150 S, com ar à pressão relativa de 1 bar

Para a análise das incertezas das várias variáveis medidas, foi necessário considerar os erros sistemáticos e aleatórios, deste modo a incerteza total é dada por

$$U_x = \sqrt{B_x^2 + P_x^2} \quad (\text{B.2})$$

U_x – incerteza total associada à medição da grandeza x ;

P_x – incerteza aleatória associada à medição da grandeza x ;

B_x – incerteza sistemática associada à medição da grandeza x ;

Assumindo que não existem incertezas sistemáticas e aleatórias correlacionadas

$$B_x^2 = \sum_{i=1}^j \theta_i^2 \cdot B_i^2 + 2 \cdot \sum_{i=1}^{j-1} \sum_{k=i+1}^j \theta_i \cdot \theta_k \cdot B_{ik} \quad (\text{B.3})$$

$$P_x^2 = \sum_{i=1}^j \theta_i^2 \cdot P_i^2 \quad (\text{B.4})$$

B_i e P_i são as incertezas sistemáticas e aleatórias da variável X_i , B_{ik} é uma estimativa para o erro sistemático em X_i e X_k e $\theta_i = \frac{\partial x}{\partial X_i}$.

Assim para o cálculo do caudal mássico de ar a incerteza sistemática é dada por:

$$B_{m_g}^2 = \left(\frac{\partial \dot{m}_g}{\partial \dot{m}_h} \cdot B_{m_h} \right)^2 + \left(\frac{\partial \dot{m}_g}{\partial \Delta t} \cdot B_{\Delta t} \right)^2 + \left(\frac{\partial \dot{m}_g}{\partial \Delta P} \cdot B_{\Delta P} \right)^2 + \left(\frac{\partial \dot{m}_g}{\partial P_a} \cdot B_{P_a} \right)^2 + \left(\frac{\partial \dot{m}_g}{\partial T_a} \cdot B_{T_a} \right)^2 + \left(\frac{\partial \dot{m}_g}{\partial \rho_h} \cdot B_{\rho_h} \right)^2 \quad (\text{B.5})$$

Considerando $B_{(\Delta P + P_a)}$ como um só termo, obtém-se através da equação anterior

$$\left(\frac{B_{m_g}}{\dot{m}_g} \right)^2 = \left(\frac{B_{m_h}}{\dot{m}_h} \right)^2 + \left(\frac{B_{\Delta t}}{\Delta t} \right)^2 + \left(\frac{B_{(\Delta P + P_a)}}{\Delta P + P_a} \right)^2 + \left(\frac{B_{T_a}}{T_a} \right)^2 + \left(\frac{B_{\rho_h}}{\rho_h} \right)^2 \quad (\text{B.6})$$

Em que:

$$B_{\Delta P+Pa} = \sqrt{(B_{\Delta P})^2 + (B_{Pa})^2} \quad (\text{B.7})$$

Os erros sistemáticos que foram identificados são:

- erro da medição da massa de água, sendo está igual a metade da menor divisão da escala utilizada (balança Sartorius)

$$B_{m_h} = \frac{0,01}{2} = 0,005 \text{ kg}$$

- erro da leitura do tempo, e é igual a metade da menor divisão da escala utilizada (cronometro Rucanor)

$$B_{\Delta t} = \frac{0,01}{2} = 0,005 \text{ s}$$

- erro na leitura da diferença de pressão, associado à leitura do manómetro de água, e é igual a metade da menor divisão da escala utilizada (papel milimétrico)

$$B_{\Delta P} = \frac{1}{2} = 0,5 \text{ mmH}_2\text{O}$$

Desprezando a incerteza de ρ_h tem-se

$$B_{\Delta P} = 4893,10 \text{ Pa}$$

- erro na leitura da pressão atmosférica, associado à leitura do barómetro, e é igual metade da menor divisão da escala utilizada

$$B_{\Delta P} = \frac{1}{2} = 0,5 \text{ mmHg} = 66,67 \text{ Pa}$$

- erro na leitura da temperatura, associado à leitura da medidor de temperatura, e é igual metade da menor divisão da escala utilizada

$$B_{T_a} = \frac{1}{2} = 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$$

O erro aleatório considerado foi o associado à regressão linear, utilizada para obter a curva de calibração, que é dado por

$$P_{m_h \text{ regre}} = 2 \cdot \left[\frac{\sum_{i=1}^N (Y_i - m \cdot X_i - b)^2}{N_p - 2} \right]^{0.5} \quad (\text{B.8})$$

N_p é o número de pontos utilizado na regressão, m e b são os coeficientes da recta de ajuste, Y_i é o valor do caudal mássico experimental de ar obtido através do método do deslocamento positivo e X_i o valor da posição do rotâmetro.

Assim as incertezas do caudal mássico de ar obtidas para cada rotâmetro em função da posição do mesmo, estão representadas na figura seguinte.

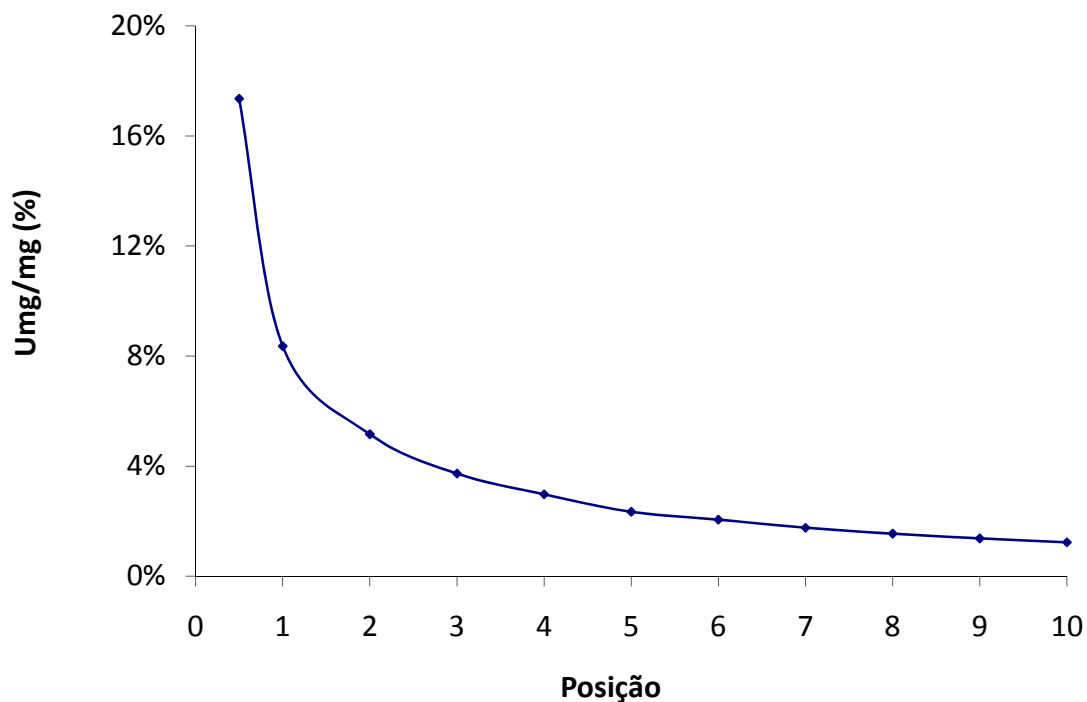


Figura B. 3 – Incerteza do caudal mássico de ar para cada posição do rotâmetro 2D150S

6.2.2 B.2 Calibração do rotâmetro de hidrogénio

O rotâmetro de hidrogénio foi calibrado através do medidor de bolha de sabão. Para cada posição do flutuador do rotâmetro, media-se o tempo que a bolha de hidrogénio levava a atravessar um determinado volume (1, 10 ou 500 ml). Para cada uma das posições do flutuador

foram efectuadas 5 leituras.

O caudal mássico foi obtido através da seguinte equação

$$\dot{m}_{H_2} = \frac{V_M}{\Delta t} \cdot \rho_{H_2} \quad (B.9)$$

V_M o volume atravessado pela bolha de hidrogénio, Δt o tempo que demora a atravessar esse volume e ρ_{H_2} a massa volúmica do hidrogénio.

Obtém-se a curva de calibração representada na Figura B.4.

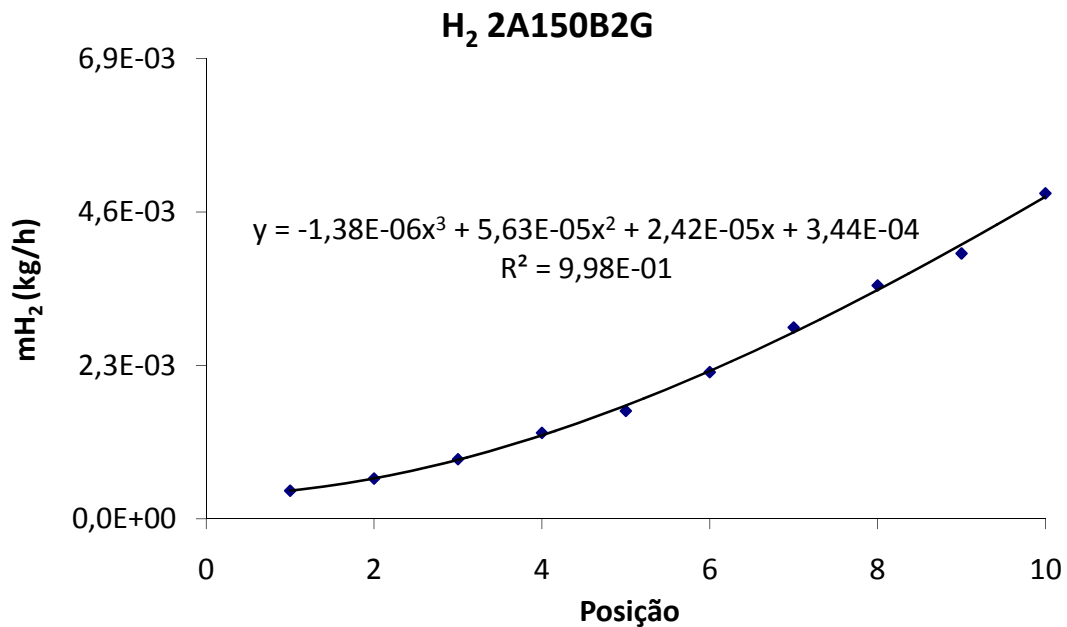


Figura B. 4 – Curva de calibração do rotâmetro de hidrogénio

Para a análise da incerteza da calibração do rotâmetro e hidrogénio foram consideradas também as incertezas sistemáticas e aleatórias.

As incertezas sistemáticas são dadas por

$$\left(\frac{B_{\dot{m}_{H_2}}}{\dot{m}_{H_2}} \right)^2 = \left(\frac{B_{V_M}}{V_M} \right)^2 + \left(\frac{B_{\Delta t}}{\Delta t} \right)^2 + \left(\frac{B_{\rho_{H_2}}}{\rho_{H_2}} \right)^2 \quad (B.10)$$

Sendo

$$\left(\frac{B_{\rho_{H_2}}}{\rho_{H_2}}\right)^2 = \left(\frac{B_{P_a}}{P_a}\right)^2 + \left(\frac{B_{T_a}}{T_a}\right)^2 \quad (\text{B.11})$$

As incertezas dadas pelo tempo, pressão atmosférica e temperatura ambiente são as mesmas que foram consideradas para o cálculo da incerteza dos rotâmetros de ar.

Uma vez que não era fornecida qualquer informação acerca das incertezas do medidor de bolha de sabão, fez-se a calibração deste aparelho para a escala utilizada (500 ml). Essa calibração foi efectuada por um balão volumétrico de 500 ml, cuja a incerteza sistemática associada é de 0,25 ml. Encheu-se o medidor até ao primeiro traço respeitante à escala de 500 ml, procedendo-se de seguida à colocação da água contida no balão volumétrico no medidor. Verificou-se então que o volume indicado no medidor, 500 ml, não era o correspondente a esta capacidade pois faltava para preencher os supostos 500 ml. Para completar o volume referido no medidor utilizou-se uma pipeta graduada de 2 ml, com uma incerteza associada de 0,01 ml. O volume que tinha ficado por encher era exactamente de 2 ml. Conclusão, o medidor de bolha de sabão media efectivamente 502 ml (e não de 500ml) de modo que foi este valor utilizado nas medições de caudal.

Deste modo a incerteza associada ao volume do medidor de bolhão de sabão foi calculada tendo em conta as incertezas dos dois aparelhos de calibração, dada por

$$\left(\frac{B_{V_{MT}}}{V_{MT}}\right)^2 = \left(\frac{B_{V_{BV}}}{V_{BV}}\right)^2 + \left(\frac{B_{V_{PV}}}{V_{PV}}\right)^2 \quad (\text{B.12})$$

As incertezas aleatórias consideradas foram:

- incertezas associadas à resultante das leituras do Δt

A incerteza é dada por

$$P_{\Delta t_{leitura}} = t \cdot \frac{S_{\Delta t_{leitura}}}{\sqrt{N}} \quad (B.13)$$

- incerteza associada à linha de tendência obtida para a curva de calibração, dado por

$$P_{\dot{m}_{H_2 regre}} = 2 \cdot \left[\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - a \cdot X_i^3 - b \cdot X_i^2 - c \cdot X_i - d)^2}{N_p - 2} \right]^{1/2} \quad (B.14)$$

Logo a incerteza aleatória é dada por

$$\left(\frac{P_{\dot{m}_{H_2}}}{\dot{m}_{H_2}} \right)^2 = \left(\frac{P_{\Delta t_{leitura}}}{\Delta t_{leitura}} \right)^2 + \left(\frac{P_{\dot{m}_{H_2 regre}}}{\dot{m}_{H_2 regre}} \right)^2 \quad (B.15)$$

Contabilizando então as duas componentes das incertezas (sistemática e aleatória), obteve-se a seguinte curva da incerteza relativa (**Erro! A origem da referência não foi encontrada.6**).

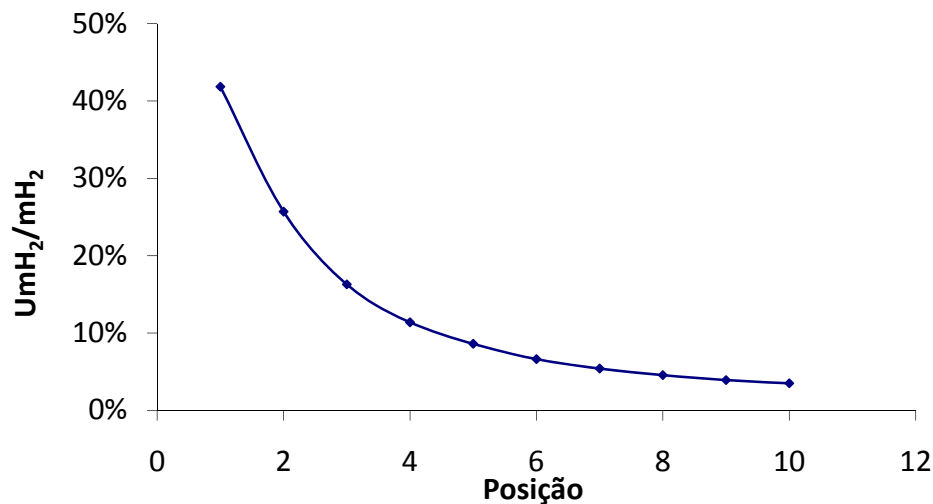


Figura B. 5 – Incerteza do caudal mássico de hidrogénio para cada posição do rotâmetro

6.3 Anexo C - Análise de Incertezas das Medições

6.3.1 C.1 Intensidade de corrente da célula de combustível

A intensidade de corrente foi lida através da carga, assim a incerteza desta medição é dada pela incerteza de exactidão fornecida pelo fornecedor do aparelho (0,2 % + 20 mA) e pelo erro da leitura da medição, que é igual de metade da escala de leitura, ou seja, 0,005 A.

Para este parâmetro não foram consideradas incertezas aleatórias.

A curva das incertezas está representada na figura seguinte.

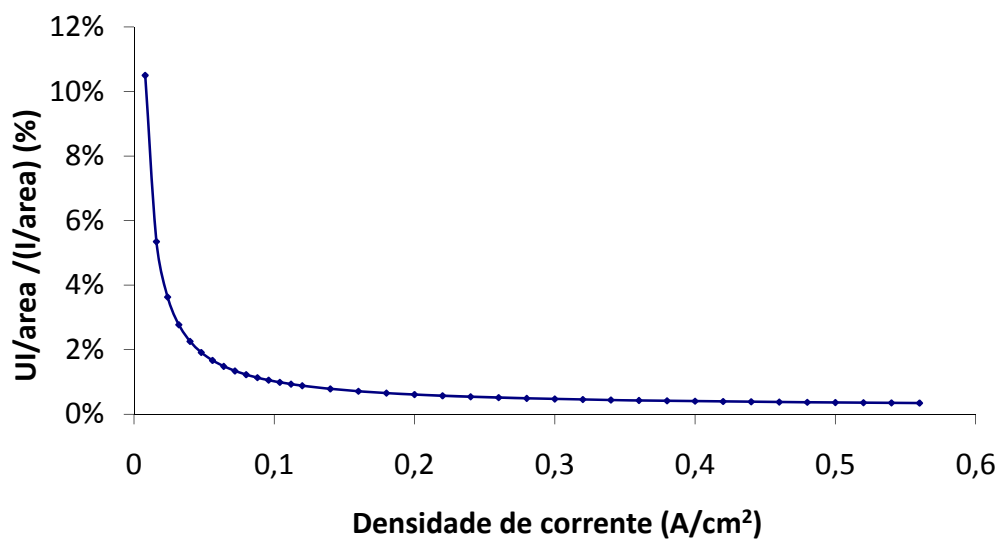


Figura C. 1 – Curva das incertezas relativas da densidade de corrente

6.3.2 C.2 Tensão da célula de combustível

A tensão é lida através de um voltímetro (Analogue Isolator- Weidmuiler W408-00 A2), ligado a uma placa de aquisição de dados, que por sua vez está ligada ao computador.

As incertezas introduzidas por esta cadeia de medida são:

- incerteza de exactidão do aparelho de medida (voltímetro)
- incerteza introduzida pelo sistema de aquisição de dados, que utiliza uma placa analógica/digital (A/D) de 12 bits de resolução, para um sinal de $\pm 5 V$. A incerteza que resulta da digitalização do sinal é igual a metade do menor bit significativo (LSB).

Para uma placa de 12 bits, 1 LSB é igual a:

$$1 LSB = \frac{10}{2^n} = \frac{10}{2^{12}} = 2,44 \times 10^{-3} V \quad (C.1)$$

$$B_{A/D} = \frac{1}{2} \cdot 2,44 \times 10^{-3} = 1,22 \times 10^{-3} V \quad (C.2)$$

- incerteza introduzida pela leitura no programa desenvolvido no software GENIE, dada pela metade da escala de leitura da tensão (0,0005 V)

Logo o erro sistemático é dado por:

$$\left(\frac{B_{Tensão}}{Tensão} \right)^2 = \left(\frac{B_{Tensão_{exact}}}{Tensão} \right)^2 + \left(\frac{B_{A/D}}{Tensão} \right)^2 + \left(\frac{B_{Tensão_{leitura}}}{Tensão_{leitura}} \right)^2 \quad (C.3)$$

Para este parâmetro não foram consideradas incertezas aleatórias. Logo

$$\frac{U_{Tensão}}{Tensão} = \frac{B_{Tensão}}{Tensão} \quad (C4)$$

Representa-se então na figura seguinte a curva das incertezas na leitura da tensão da célula de combustível.

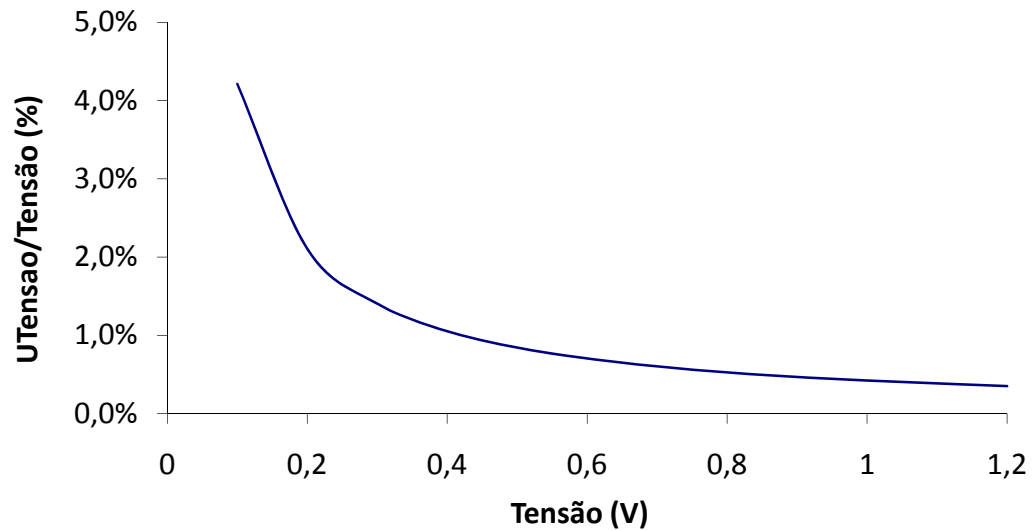


Figura C. 2 – Incertezas na leitura da tensão da célula de combustível.

6.3.3 C.3 Temperaturas de humidificação

As temperaturas de humidificação dos gases eram controladas através dos controladores de temperatura OSAKA. Estes controladores têm uma incerteza de exactidão de $\pm 0,5 \%$ da escala máxima. Utilizou-se uma sonda tipo J, a escala para este tipo de sonda é de 0 a 1000 °C. Logo a incerteza de exactidão é de 5 °C. Foi também considerado o erro da leitura da escala, dado por metade da menor escala de leitura (0,5 °C). Não foram contabilizados incertezas aleatórias. Deste modo, as incertezas obtidas para cada temperatura de humidificação são apresentados na Figura C.3.

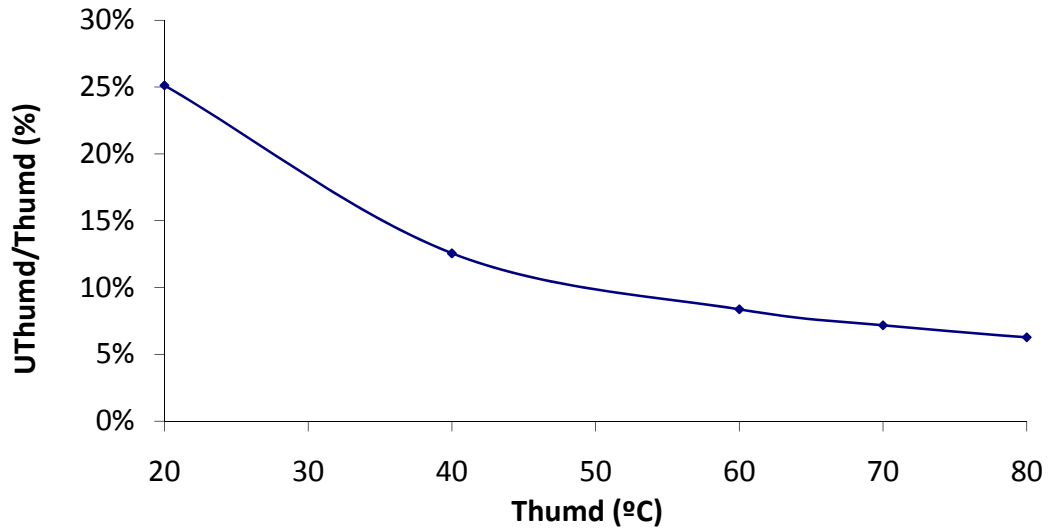


Figura C. 3 – Incertezas relativas para cada temperatura de humificação