

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA**

LUCAS QUEIROZ GOMES

**CARACTERIZAÇÃO DE UMA MONOCÉLULA COMBUSTÍVEL DO
TIPO PEMFC**

**VIÇOSA
2013**

LUCAS QUEIROZ GOMES

**CARACTERIZAÇÃO DE UMA MONOCÉLULA COMBUSTÍVEL DO
TIPO PEMFC**

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Elétrica do Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas da Universidade Federal de Viçosa, para a obtenção dos créditos da disciplina ELT 490 – Monografia e Seminário e cumprimento do requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Elétrica. Orientador: Prof. Dr. Tarcísio de Assunção Pizziolo.

**VIÇOSA
2013**

LUCAS QUEIROZ GOMES

**CARACTERIZAÇÃO DE UMA MONOCÉLULA COMBUSTÍVEL DO
TIPO PEMFC**

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Elétrica do Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas da Universidade Federal de Viçosa, para a obtenção dos créditos da disciplina ELT 490 – Monografia e Seminário e cumprimento do requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Elétrica. Orientador: Prof. Dr. Tarcísio Assunção Pizziolo.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Tarcísio de Assunção Pizziolo – Orientador
Universidade Federal de Viçosa

Prof. Dr. Denilson Eduardo Rodrigues - Membro
Universidade Federal de Viçosa

Prof. Dr. Kétia Soares Moreira - Membro
Universidade Federal de Viçosa

“Imagine uma nova história para sua vida e acredite nela.”

Paulo Coelho

Aos meus pais Ely e Maria Helena pelo apoio incondicional, ao meu irmão por toda ajuda e colaboração e, a Lucielen por todo carinho e incentivo.

Agradecimentos

Seu grato antes de tudo a Deus por iluminar meus caminhos nesta árdua caminhada proporcionando vencer todas as dificuldades.

A todos os professores da UFV o meu muito obrigado por compartilhar seu conhecimento agregando muito em minha formação profissional e pessoal.

Em especial ao professor Dr. Denilson Eduardo por acreditar em minha capacidade no desenvolvimento de trabalho de iniciação científica e apoio durante as pesquisas.

A FAPEMIG, sou grato pelo financiamento de projeto de iniciação de estudos.

Ao professor Dr. Tarcisio Assunção Pizziolo minha gratidão pela oportunidade de participar do programa de intercâmbio BRAFITEC do qual agreguei conhecimentos para o desenvolvimento deste trabalho e pela orientação neste trabalho final. E à CAPES meu agradecimento por financiar minha especialização na Escola Superior de Eletricidade e Mecânica de Nancy, França.

À Madame Melika Hinaje, professora da Escola Superior de Eletricidade e Mecânica, a quem devo a realização deste trabalho científico, obrigado por acreditar que fosse possível realizá-lo e pela paciência em ensinar e orientar durante os experimentos.

A todos os meus amigos por proporcionarem momentos inesquecíveis durante este período de graduação. Em especial ao Guilherme, pela colaboração neste trabalho agregando sempre conhecimentos e considerações importantes.

Ao professor Heverton Pereira e todo grupo GESEP por todos os ensinamentos.

A todos os familiares e amigos, fica a eterna gratidão e a certeza de que sem vocês não valeria a pena tanto esforço.

Resumo

O grande aumento nos níveis de consumo de energia elétrica, bem como, a determinação de limitações das reservas dos combustíveis fósseis evidenciados com a crise do petróleo, além de problemas ambientais relacionados com poluição, promovem a busca por novos recursos energéticos tais como recursos renováveis possuindo baixos índices de emissão de poluentes. Perante o cenário atual, as pilhas combustíveis inserem-se neste contexto de desenvolvimento de novas alternativas para geração de energia e têm sido estudadas na última década. O grande interesse reside na eficiência em converter energia química em elétrica. Comparada a outras máquinas de conversão de energia calorífica em mecânica, seu rendimento é cerca de duas vezes superior. Outros fatores como a possibilidade de funcionarem em cogeração, serem silenciosas, reduzirem consideravelmente a contaminação do ar urbano e criar empregos, são motivos para o alto desenvolvimento desta tecnologia.

Entre os diversos tipos de células combustíveis existentes atualmente, um é objeto de destaque e chama atenção por algumas características como: baixa temperatura de trabalho, menor dimensão e alta densidade de corrente. As células PEM, membrana permutadora de prótons, possuem estas características. Apesar da alta eficiência apresentada, após um determinado tempo de utilização esta célula pode apresentar alguns sintomas que determinam a característica de tempo de uso da mesma. Desta forma, realizando alguns experimentos numa monocélula combustível do tipo PEM, é possível evidenciar sintomas de seu mau funcionamento.

Abstract

The large increase in the levels of electricity consumption, as well as the limitations of determining the reserves of fossil fuels evidenced with the oil crisis, and environmental problems related to pollution, promote the search for new energy resources. Such as renewable resources having low levels of emissions. Given the current scenario, fuel cells fit into this context of developing new alternatives for energy generation and have been studied in the last decade. The major interest lies in the efficiency in converting chemical energy into electricity. Compared to some thermal machines, their performance is up to about twice. Other factors such as the possibility to operate in cogeneration, be silent, considerably reducing urban air pollution and create jobs, are aggravating of the reasons for the high demand in developing this technology.

Among the various types of fuel cells currently exist, one is a prominent object and calls attention to some features like: low working temperature, smaller size and high current density. The PEM fuel cells, proton exchange membrane, possess these characteristics. Despite the high efficiency appears, after some time of use this cell can have some symptoms that determine the characteristic "defective" thereof. Thus, some experiments performed in a PEM fuel monolayer, you can show symptoms of malfunction.

Lista de Figuras

Figura 1 - Comparação de eficiência de conversão de energia elétrica de diversas tecnologias.	13
Figura 2 - Esquema do protótipo desenvolvido por Grove para eletrólise da água.....	18
Figura 3 - Pilhas a combustível hydorx utilizadas nas missões Apollo e Gemini respectivamente.	19
Figura 4 - Trator experimental da Allis-Chambers em uma foto de 1959.	20
Figura 5 - Esquemático de funcionamento de uma célula combustível.	26
Figura 6 - Fórmula química e estrutura da membrana do tipo Nafion®.	28
Figure 7 - Placas difusoras/coletoras.....	30
Figura 8 - Fluxograma simplificado de funcionamento de uma célula combustível.....	31
Figura 9 - Curva de Polarização.....	36
Figura 10 - Perdas elétricas em relação a densidade de corrente	40
Figura 11 - Curva de polarização ressaltadas regiões relativas a cada perda de tensão	40
Figura 12 - Circuito equivalente simples para uma célula combustível.....	41
Figura 13 - Circuito para obtenção da curva de polarização.	44
Figure 14 Diagrama de Nyquist para espectroscopia.....	45
Figura 15 - Circuito para realização da espectroscopia de impedância.....	45
Figura 16 - Princípio da espectroscopia de impedância	46
Figure 17 - Curva de Polarização.	47
Figura 18 - Definições de regiões de acordo com perdas relacionadas para célula sadia.	48
Figura 19 - Definições de regiões de acordo com perdas relacionadas para célula usada.	48
Figura 20 - Relação entre a resistência da membrana e a carga em corrente imposta	50
Figura 21 - Espectroscopia à 10 A.	51
Figura 22 - Bancada de testes.....	55
Figura 23 - Sistema de umidificação.....	55
Figura 24 - Célula a combustível PEMFC.	56

Lista de tabela

Tabela 1 - Características de cada tecnologia comparada às células combustíveis.....	14
Tabela 2 - Classificação das pilhas a combustível em função de seu eletrolítico	21
Tabela 3 - Constituintes de uma célula combustível.....	27
Tabela 4 - Energia livre de Gibbs de formação de água	32
Tabela 5 - Energia livre de Gibbs de formação de água versus rendimento	34
Tabela 6 - Características da célula combustível.	42

Sumário

1- INTRODUÇÃO.....	13
1.2 – Objetivos	16
1.2.1 – Objetivo Geral	16
1.2.2 – Objetivos Específicos	16
1.3 – Metodologia	17
1.4 – Organização do texto.....	17
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1 – História das Pilhas a Combustíveis	17
2.2 – Tipos de Pilhas Combustíveis	21
2.2.1 – Pilhas combustíveis Alcalinas (AFC).....	22
2.2.2 – Pilhas Combustíveis a membrana trocadora de prótons (PEMFC)	22
2.2.3 – Pilhas Combustíveis de Metanol Direto (DMFC)	23
2.2.4 – Pilhas Combustíveis de Ácido Fosfórico (PAFC).....	23
2.2.5 – Pilhas combustíveis a Carbonato Fundido (MCFC), e Oxido sólido (SOFC).....	24
2.3 – Princípio de Funcionamento.....	24
2.4 – Pilha a Combustível com Membrana Trocadora de Íons (PEMFC).....	26
2.4 .1– Membrana trocadora de íons e eletrodos.....	27
2.4 .2– Membrana condutora de prótons	28
2.4 .3– Catalisadores	29
2.4 .4 – Camada de difusão Gasosa.....	29
2.4 .5 - Placas difusoras e coletoras.....	30
2.5 – Processo Termodinâmico e Eletroquímico.....	30
2.5.1 – Equação de Nernst	33
2.5.2 – Rendimento e tensão à vazio	34
2.6 – Tensões numa Célula Combustível	35
2.6.1 – Sobretensão de Ativação/ Polarização de Ativação	37
2.6.2 – Sobretensão Ôhmica/Perda Ôhmica	38

2.6.3 – Sobretensão de Concentração.....	38
2.6.4 – Sistema Equivalente de uma célula combustível	40
2.7 – Gestão de Hidrogênio na Célula Combustível	41
3 – METODOLOGIA PARA ANÁLISE EXPERIMENTAL	42
3.1 - Condições de funcionamento e parâmetros escolhidos para os experimentos.....	42
3.2 – Curva de Polarização.....	43
3.3 – Espectroscopia de Impedância	44
4 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS	46
4.1 – Curva de Polarização.....	47
4.2 – Espectroscopia de Impedância a alta frequência.....	49
4.3 – Espectroscopia de Impedância a carga constante.....	50
5 - CONCLUSÃO	52
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53
ANEXO	55

1- INTRODUÇÃO

O grande aumento nos níveis de consumo de energia elétrica, em conjunto às limitações de reservas de combustíveis fósseis evidenciados com a crise do petróleo, além de problemas ambientais relacionados com poluição, promovem a busca por novos recursos energéticos possuindo baixos índices de emissão de poluentes. Perante esse cenário, as pilhas combustíveis inserem-se no contexto de desenvolvimento de novas alternativas para geração de energia e têm sido estudadas a fundo nesta última década.

Uma pilha combustível é um componente no qual, a fabricação de eletricidade se faz graças à oxidação e redução de eletrodos. Trata-se da ação de um eletrodo de combustível redutor, hidrogênio, em conjunto à redução de um eletrodo composto de um combustível oxidante, tal como o oxigênio existente no ar. [18]

O grande interesse reside na eficiência em converter energia química em elétrica. Silenciosas e mais eficientes para a obtenção de energia que a queima de combustíveis fósseis, se destacam perante suas concorrentes geradoras. Algumas apresentam eficiência de até 60% e, com adaptações tecnológicas, poderiam se aproximar de 100%. Para fins de comparação, as turbinas têm uma eficiência de cerca de 40-50%, e motores de combustão interna, de 20-40% [6]. Outros fatores como a possibilidade de funcionarem em cogeração ou, reduzirem consideravelmente a contaminação do ar urbano são agravantes motivos para a alta procura em desenvolvimento desta tecnologia.

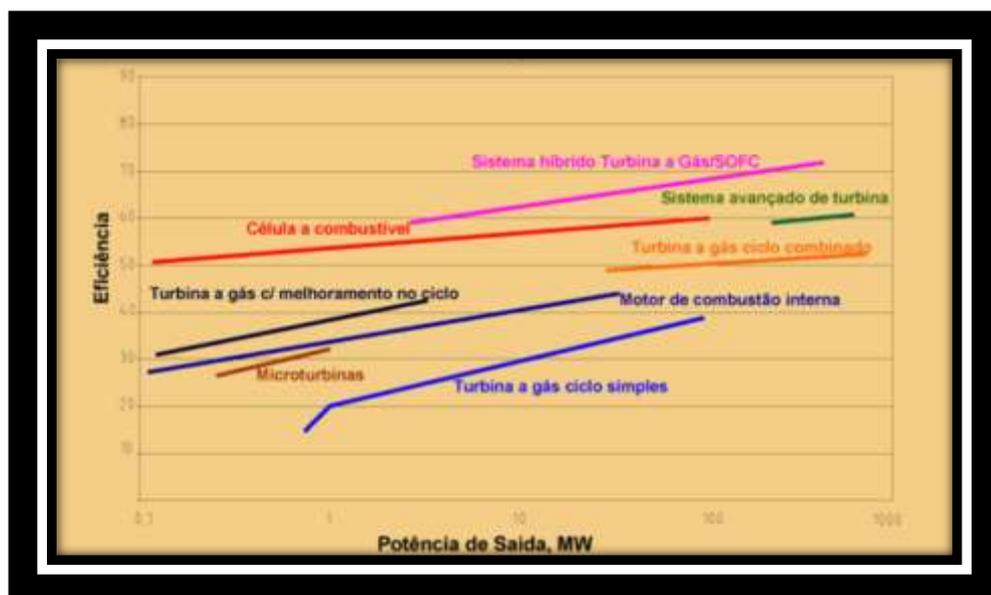


Figura 1 - Comparação de eficiência de conversão de energia elétrica de diversas tecnologias.

Fonte: DOE, 2000.

A figura 1 destaca os níveis de eficiência entre os mais utilizados tipos de conversão de energia elétrica, comparando-os à célula a combustível (CaC) [4]. Fica claro, perante essa ilustração, o destaque das CaCs comparadas aos convencionais métodos de conversão de energia. Um fato interessante a ser considerado é a capacidade de manter a eficiência mesmo aumentando-se a potência gerada.

Fatores como custo, capacidade em kW, área ocupada entre outros, são fatores a serem considerados na utilização de uma dada tecnologia. Como apresentado por Elis, 2002, as células a combustível têm um caminho a percorrer para que se alcancem níveis de custo e desenvolvimento das demais tecnologias. [5]

Tabela 1 - Características de cada tecnologia comparada às células combustíveis. [5]

Característica	Célula à Combustível PEMFC	Célula à Combustível PAFC	Gerador Motor de Combustão Interna	Gerador Microturbina	Turbina a Gas	Gerador Turbina a Vapor
Capacidade kWe	1 - 250	100 - 1000	25 - 5000	25 -100	500 - 25000	25 - 25000
Entrada prevista no mercado	Disponível	Disponível	Disponível	Disponível	Disponível	Disponível
Custo projetado (2005) \$/kWe	1000 - 2000	3000	300 - 1300	700 - 1300	700 - 900	800 - 1000
Área ocupada pela planta m ² /kWe	0,05 - 0,37		0,02 - 0,03	0,01 - 0,14	0,002 - 0,06	< 0,01
Eficiência elétrica a plena carga %	40	45	25 - 45	25 - 30	25 - 40 Ciclo Combinado: 40 - 60	30 - 42
Eficiência elétrica a meia carga %	40	45	23 - 40	20 - 25	20 - 35	28 - 40
Saída de calor, % de entrada	40	35	35 - 45	50 - 55	40 - 55	Baixo Valor
Temperatura de trabalho	50 - 90	140 - 200	80 - 480	200 - 340	260 - 600	Baixo Valor
Tempo de partida	Minutos	Horas	Segundos	Minutos	Minutos	Horas

Os primeiros estudos sobre as pilhas combustíveis começaram no século XIX. No ano de aproximadamente 1839, Christian Schönbein descobriu o efeito “pilha combustível”. De fato Schönbein realizava experimentos de eletrólise da água possibilitando a separação de hidrogênio e oxigênio. William R. Grove desenvolveu o primeiro modelo de laboratório de uma pilha combustível. Após longo tempo sem registro de novos estudos na área, Francis T.

Bacon recomeça os estudos sobre pilha combustível. Através de suas pesquisas foi capaz de construir o primeiro protótipo de pilha, com potência equivalente a 1kW durante o ano de 1953, aumentando a potência de seus protótipos para 5kW no ano de 1959. Este protótipo foi de grande valia para a construção dos modelos de pilhas combustíveis utilizadas nas missões espaciais Apollo. [18]

Como ressaltado no artigo da SEED (Schlumberger Excellence in Educational Development), o hidrogênio necessário para abastecer as células combustíveis deve vir de algum lugar. Uma fonte de hidrogênio são os combustíveis fósseis significando que, algumas emissões serão geradas no processo de obtenção do gás. O que se tem, no entanto é uma fonte de energia não sendo completamente limpa. [6]

Em um cenário nacional, pesquisas direcionadas ao desenvolvimento da tecnologia de células a combustível ainda encontram-se estagnadas. Como observado por Lorenzi e Novaes, a rede de células combustíveis não conseguiu, por enquanto, uma articulação sólida entre pesquisa, o mercado e o governo brasileiro. Em 2002 o Ministério de Ciência e Tecnologia lança um programa voltado para a pesquisa em células a combustível, o PROCaC (Programa Brasileiro de Sistemas de Células a Combustível), com o objetivo de organizar uma rede de pesquisas e promover ações integradas e cooperadas, que viabilizem o desenvolvimento nacional da tecnologia de sistemas célula combustível (MCT, Portaria nº 731, de 14/11/2002). [1]

Pouco tempo depois ocorrera a mudança de denominação do programa para que englobasse o hidrogênio como combustível. Passara a chamar Programa de Ciência, Tecnologia e Inovação para a Economia do Hidrogênio (ProH2). O ProH2 era estruturado da seguinte forma:

- Rede de Células a Combustível tipo membrana trocadora de Prótons;
- Rede de Células a Combustível de Óxido Sólido (SOFC)
- Redes de Combustíveis e Hidrogênio;
- Rede de Integração e Sistemas;
- Rede de Usuários.[1]

Como ressaltado por Lorenzi e Novaes os principais objetivos do ProH2 são a criação, operação e troca de informações das redes cooperativas, melhoria da infraestrutura de pesquisa para o hidrogênio e CaC, fomento à formação de recursos humanos, implantação de projetos de demonstração, estabelecimento de normas e padrões.[1]

As pesquisas e desenvolvimento, no Brasil, se concentram essencialmente em células a combustível de membrana condutora de prótons (PEMFC), células a combustível de óxido sólido (SOFC), na reforma do etanol para produção de hidrogênio e catalisadores. Até o ano de 2007, em torno de 290 projetos de pesquisa em células combustível e hidrogênio já foram ou estão sendo realizados. [1]

No ano de 2010, graças ao trabalho árduo de pesquisadores da UFRJ, começou a rodar nas ruas da cidade maravilhosa um ônibus nacional que não polui usando hidrogênio e o oxigênio do ar como combustível. [2]

Na visão de Neto[3], as células a combustível terão importância em diversos ramos tecnológicos. Na área automobilística por ter tradicionalmente uma imagem de grande consumidora de combustíveis fósseis, e uma das responsáveis pela emissão de grandes quantidades de CO₂, o vilão do efeito estufa que ocasiona o aquecimento da atmosfera terrestre. Já em equipamentos eletrônicos, possibilitará que várias funções como vídeo, áudio, armazenamento e transmissão de dados sem fio sejam agregados num equipamento apenas, devido à maior quantidade de energia e potência que as CaCs oferecem, além de substituírem as baterias convencionais nocivas ao meio ambiente.

1.2 – Objetivos

1.2.1 – Objetivo Geral

Caracterizar uma célula combustível do tipo PEMFC baseando-se nos conceitos eletroquímicos e descrição das partes constituintes da mesma.

1.2.2 – Objetivos Específicos

O objetivo deste trabalho é extrair a partir de medições numa monocélula combustível do tipo PEMFC sintomas específicos de defeitos em um ou mais dos constituintes da célula.

1.3 – Metodologia

A metodologia empregada neste trabalho consiste na prévia análise teórica de todos os constituintes de uma célula combustível bem como de seu princípio básico de funcionamento. Em seguida, são realizados testes levantando curvas características levando em conta variação de tensão ao aumentar-se a carga (corrente), espectroscopias de impedância ressaltando os valores de resistência e níveis de perdas na célula.

1.4 – Organização do texto

A organização deste trabalho foi realizada de forma a ser dividida em 5 capítulos. No capítulo 2 é realizada toda a revisão bibliográfica buscando reforçar todos os conceitos para desenvolvimento do trabalho. No capítulo 3 é apresentada toda metodologia utilizada para realização dos experimentos na célula combustível. No capítulo 4 são apresentados todos os resultados obtidos através dos experimentos propostos sendo apresentadas algumas discussões sobre defeitos na célula. Por fim, no capítulo 5 são realizadas as considerações finais e conclusões com base nos resultados bem como a sugestão de trabalhos futuros no âmbito de pilhas combustíveis.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – História das Pilhas a Combustíveis

Os primeiros registros concretos de estudos sobre pilhas combustíveis estão diretamente ligados ao advogado britânico M. William Robert Grove. Como químico amador, William inventou uma das primeiras pilhas elétricas a dois líquidos. Por volta do ano de 1839 viera a descobrir verdadeiramente o efeito das pilhas a combustível, baseando seus estudos no

trabalho de seu amigo Christian Friedrich Schoenbein. Grove também foi responsável pela concepção de uma bateria composta por cinquenta células com capacidade de produzir oxigênio e hidrogênio a partir de água e corrente elétrica. Este pesquisador realizou os primeiros estudos da eletrólise da água. [7]

Através da eletrólise de ácido sulfúrico diluído entre eletrodos de platina dissociando água em hidrogênio e oxigênio, descobriu que o processo de dissociação era reversível. Reagindo hidrogênio e oxigênio para produzir água, ao passo que, os dois gases se combinavam e da reação fornecia-se uma corrente elétrica. [7] A figura 2 mostra o esquema utilizado por Grove para realização da eletrólise.

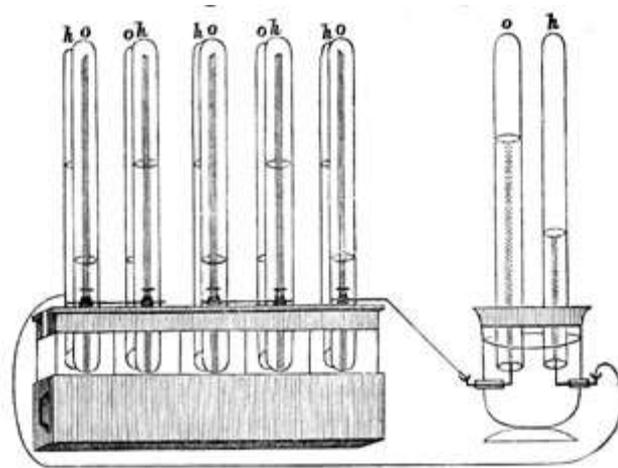


Figura 2 - Esquema do protótipo desenvolvido por Grove para eletrólise da água.

Fonte: Royal Society, Museu Nacional de História Natural

A célula de Grove era limitada pela baixa densidade de corrente que era produzida dada a pequena área superficial dos eletrodos de platina. No ano de 1889 que então Ludwig Mond e Carl Langer aumentaram a superfície de trabalho e com isso a densidade de corrente elevou-se devido a possuírem uma estrutura de eletrodos porosos que podiam ser colocados lado a lado. Estas células operavam com hidrogênio e oxigênio fornecendo uma diferença de potencial de 0,73V e densidade de corrente de $3,5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. [7]

Em continuidade aos estudos Francis T. Bacon obteve um grande progresso. No ano de 1953, ele construiu um modelo de pilha hidrogênio-oxigênio composto de um material eletrolítico alcalino e de eletrodos porosos de níquel e óxidos de níquel. Eletrodos porosos aumentam a superfície em que as reações entre o eletrodo, o eletrólito e combustível ocorrem. Bacon também utilizava gases pressurizados para evitar que o eletrólito se difundisse para dentro dos poros dos eletrodos.[7]

O modelo funcionava a temperaturas entre 80°C e 200°C submetido a uma pressão de 40 atm. Este primeiro modelo real desenvolvido serviu de base para estudos realizados com pilhas combustíveis nos programas espaciais. As pilhas utilizadas possuíam potência de alguns kW apresentando uma densidade de corrente de 1A/cm² capazes de manter um nível de tensão em torno de 0,8V. Bacon desenvolveu pilhas utilizadas nas expedições lunares da NASA Apollo 13 no ano de 1968, fato este que apesar da explosão e fracasso da expedição Apollo, fortaleceu a utilização da tecnologia das células combustíveis. Ainda no segmento espacial, pilhas combustíveis serviram de geradores de eletricidade para o veículo espacial habitado Gemini no ano de 1963. [1] Na figura 3 ilustram-se os projetos de pilhas desenvolvidos nos projetos espaciais.



Figura 3 - Pilhas a combustível hydorx utilizadas nas missões Apollo e Gemini respectivamente.

Fonte: Instituição Smithsonian.

O desenvolvimento e investimento em pesquisas sobre pilhas combustíveis cresceram com a primeira crise de petróleo de 1973. Graças à dúvida sobre os limites naturais de petróleo no planeta, pesquisadores voltaram suas atenções para novas fontes de geração de energia. Desta forma, neste período, partes constituintes das pilhas sejam membrana, eletrodo e eletrolítico, bem como os periféricos, compressores, trocadores e, sistemas de estocagem, distribuição e produção de hidrogênio se desenvolveram de forma considerável. [1]

Os estudos e pesquisas caminhavam para o desenvolvimento da tecnologia na indústria automobilística. Os primeiros veículos com pilhas embarcadas aparecem nos Estados Unidos. Uma pilha AFC (Alkaline Fuel Cell) com potência de 15 kW, que será estudada no decorrer deste trabalho, fora utilizada como fonte de energia para um trator

elétrico das indústrias Allis-Chalmers Manufacturing Company como visto na figura 4. Usava 1.008 células combustíveis para obter energia. O combustível era uma mistura de gases, principalmente propano, e oxigênio. Esta mesma companhia adaptara em um Austin A40 dos anos 60, uma pilha AFC de 6 kW em conjunto com baterias de chumbo/ácido, capazes de proporcionar uma autonomia de 300km ao veículo. [6]



Figura 4 - Trator experimental da Allis-Chambers em uma foto de 1959.

Fonte: Acervo de Imagens Históricas do Serviço de Ciências

Uma única célula combustível não produz eletricidade suficiente para a maioria das necessidades. Para produzir um volume de energia suficientemente adequado, as células combustíveis são dispostas em pilhas. O tamanho da pilha depende da demanda de potência necessária para a situação pretendida, o tipo de célula combustível, o tamanho da célula combustível, a temperatura operacional e a pressão dos gases envolvidos. [6]

Alguns sistemas de célula combustível utilizam hidrogênio não purificado, ou hidrocarbonetos como metanol, gasolina ou diesel. Moléculas como sulfeto de hidrogênio e sulfeto de carbonila estão presentes nestes combustíveis provocando em alguns casos “envenenamento” da célula combustível, reduzindo consideravelmente sua eficácia. Este tipo de célula com hidrocarbonetos ou hidrogênio não purificado, exige um processador de combustível. O processador, ou filtro, converte um combustível rico em hidrogênio em uma forma que possa ser usada pela célula combustível. [6]

Pilhas combustíveis possuem em sua essência funcional baixa emissão de poluentes. Ao utilizar-se o hidrogênio puro, os resíduos são praticamente nulos e comparados

às tecnologias concorrentes. Além disso, o rendimento, como mostrado na figura 1, deste tipo de gerador é no mínimo duas vezes maior.

2.2 – Tipos de Pilhas Combustíveis

Os tipos de pilhas combustíveis se caracterizam pela particularidade construtiva de suas membranas, temperatura de trabalho e o tipo de combustível utilizado responsável por conduzir a reação eletroquímica. Cada variedade de pilha a combustível apresenta aplicações diferentes. Desta forma a escolha do melhor tipo de pilha a ser utilizado depende diretamente do objetivo almejado e das condições essenciais a serem obedecidas.[8]

A tabela 2 apresenta a classificação das pilhas a combustível em função do eletrolítico que são compostas, a temperatura de funcionamento e o condutor iônico.

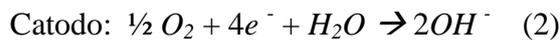
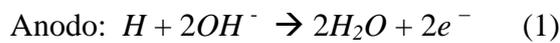
Tabela 2 - Classificação das pilhas a combustível em função de seu eletrolítico. [8]

Tipo de Célula	Temperatura de Operação	Eletrolítico	Condutor Iônico	Eficiência Elétrica	Aplicação industrial
Alcalina (AFC)	65 – 220	Hidróxido de Potássio	OH^-	35 - 45	Espaçonave Submarino
Polímero Eletrolítico (PEMFC e DMFC)	30 – 120	Membrana de Polímeros	H^+	35 – 55	Transporte Energia Celulares
Ácido Fosfórico (PAFC)	150 – 220	Gel liquido de ácido fosfórico	H^+	40	Co-geração
Carbonato Fundido (MCFC)	650	Gel liquido de carbonato fundido, potássio lítio	CO_3^-	50	Co-geração
Oxido Sólido (SOFC)	600 - 1000	Cerâmica (Oxido zircônio e oxido ítrico)	O^{2-}	50	Co-geração

2.2.1 – Pilhas combustíveis Alcalinas (AFC)

Objeto de grande valor científico, eletrolítico não tolera CO₂ devido a sensibilidade da membrana a este gás. Membrana com facilidade de contaminação. A degradação do eletrolítico dada à contaminação, é revelado pela perda de desempenho apresentado pela célula. Sua utilização é limitada a ambientes internos devido a não poder entrar em contato com dióxido de carbono. [8]

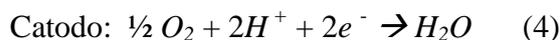
As reações simplificadas são: [7]



2.2.2 – Pilhas Combustíveis à membrana trocadora de prótons (PEMFC)

São capazes de produzir maior densidade de corrente em relação às outras, são mais compactas, leves e transportáveis. Células que trabalham em temperaturas mais baixas e permitem partida mais rápida até atingirem o pico de desempenho. Estas características indicam este tipo de pilha como melhor candidata para a utilização das indústrias automobilísticas. Sua principal limitação é a incapacidade de ser usada para cogeração devido a sua baixa temperatura de funcionamento. [8]

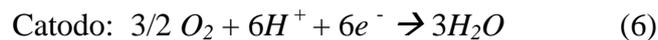
As reações simplificadas são: [7]



2.2.3 – Pilhas Combustíveis de Metanol Direto (DMFC)

Possuem membranas similares à PEMFC apesar de se tratar de uma tecnologia mais recente de membrana. Possuem baixa densidade de corrente e menor eficiência em relação a PEMFC, porém o combustível que alimenta a reação eletroquímica apresenta uma característica interessante. O metanol é um álcool, e para sua produção é necessária uma quantidade menor de energia comparado à gasta para a obtenção do hidrogênio. Graças a essa particularidade sua utilização é compensada pelo ponto de vista financeiro. [8]

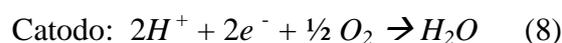
As reações simplificadas são: [7]



2.2.4 – Pilhas Combustíveis de Ácido Fosfórico (PAFC)

Funcionam num regime de temperatura superior aos citados anteriormente para os demais tipos de pilha. Sua utilização abrange a cogeração, produção combinada de calor e de eletricidade. Sua membrana eletrolítica apresenta uma boa resistência à presença de dióxido de carbono. O combustível utilizado pode ser derivado de hidrocarbonetos, como metano e etano. Produz uma baixa densidade de corrente. [8]

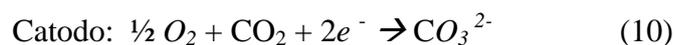
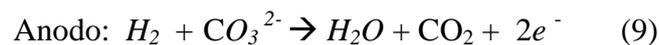
As reações simplificadas são: [7]



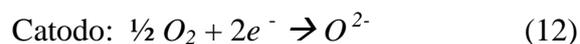
2.2.5 – Pilhas combustíveis a Carbonato Fundido (MCFC), e Óxido sólido (SOFC)

São capazes de funcionar a temperaturas elevadas. Trabalhando em cogeração entregam uma eficiência entre 80 e 85%. Devido à utilização de materiais não nobres como combustíveis, acarreta uma considerável redução no custo de produção das membranas eletrolíticas. Algumas de suas limitações estão na necessidade de proteção apropriada e vedações devido ao trabalho em altas temperaturas, não possuem mobilidade e necessitam constantemente de intervenções de manutenção graças aos altos índices de temperatura impostos aos constituintes. [8]

As reações simplificadas para MCFC são: [7]



As reações simplificadas para SOFC são: [10]



2.3 – Princípio de Funcionamento

Numa definição simples e sucinta, uma pilha a combustível nada mais é do que um gerador eletroquímico de energia que permite transformar diretamente energia química de um combustível (hidrogênio, hidrocarbonetos, alcoóis e etc.) em energia elétrica sem gerar perdas devido a processos termodinâmicos (Ciclo de Carnot, Otto, Diesel, Stirling) ou perdas mecânicas por atrito por energia térmica. Isso significa que as perdas térmicas são praticamente nulas. [9]

A célula combustível movida a hidrogênio por exemplo, funciona de forma inversa à eletrólise da água. Alimenta-se com oxigênio e hidrogênio promovendo a geração de

tensão elétrica entre os dois eletrodos. O dispositivo se tornará então um gerador que funcionará desde que seja alimentado com os combustíveis. A separação existente entre eles é preenchida por um material que bloqueia a passagem de elétrons e promove a passagem/circulação de íons, denominado eletrolítico. [9]

Nas pilhas a combustível (PACs) as temperaturas de trabalho são muito menores comparadas às temperaturas de funcionamento de turbinas ou motores à combustão por exemplo. Este fenômeno permite entre outras coisas, evitar a formação de NO_x . No entanto, trabalhando em níveis baixos de temperatura, combustíveis carbonados tradicionais são muito pouco reativos tornando-se não aplicáveis. O funcionamento à baixa temperatura se torna possível somente ao serem utilizados combustíveis altamente reativos como o hidrogênio. O metanol também pode ser utilizado nas PACs diretas à metanol porém o seu desempenho nestas pilhas ainda é inferior as células movidas a hidrogênio. Para utilizar combustíveis do tipo do metanol ou outros alcoóis é necessário o funcionamento em altos níveis de temperatura algo entre 800 à 1000°C. [13]

Uma pilha combustível é constituída normalmente por três elementos. Dois eletrodos e um eletrolítico. A figura 5 mostrada abaixo torna mais clara a compreensão de funcionamento e características de funcionamento.

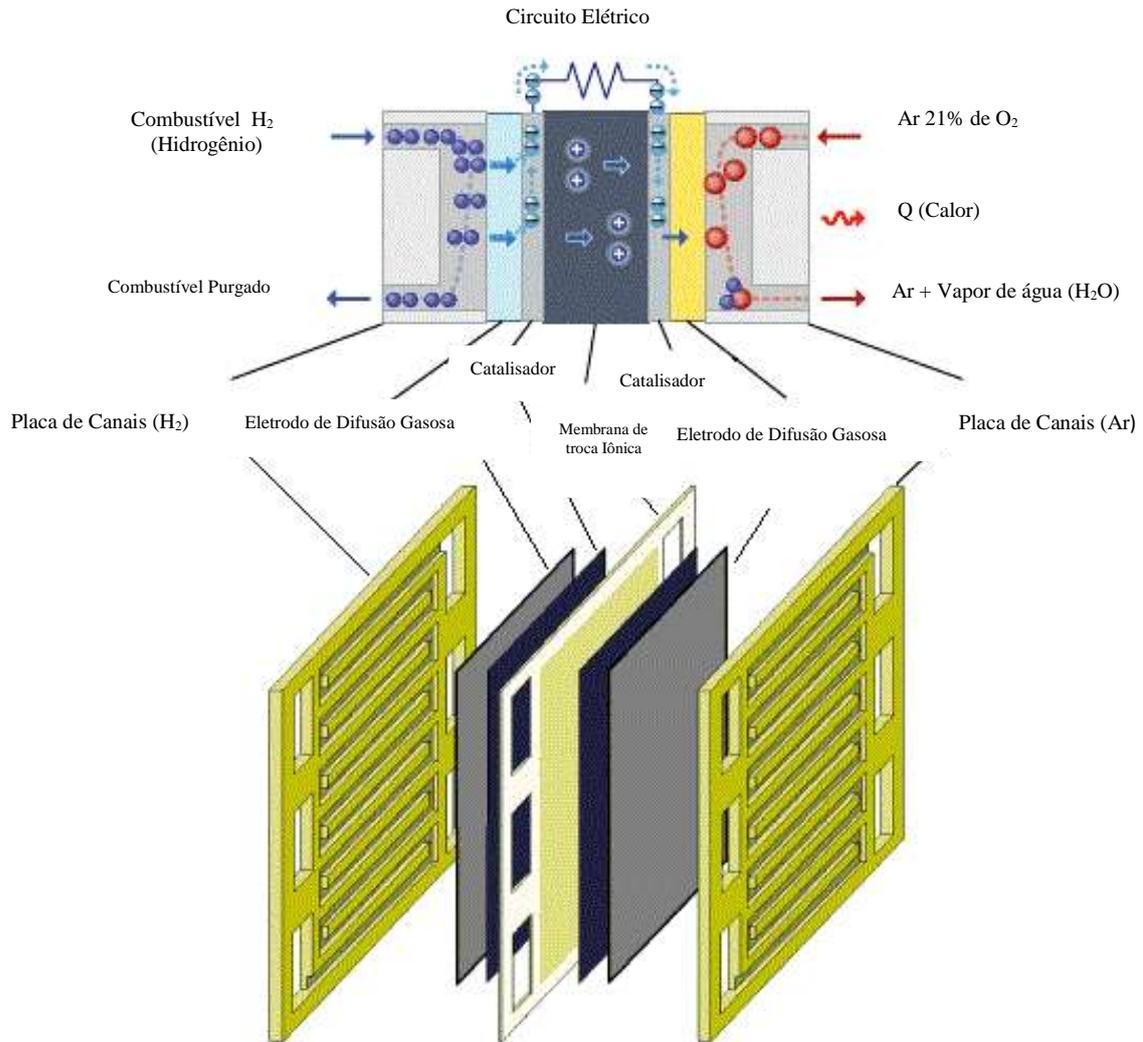


Figura 5 - Esquemático de funcionamento de uma célula combustível. [11]

2.4 – Pilha à Combustível com Membrana Trocadora de Íons (PEMFC)

O conjunto formado pela membrana trocadora de íons e eletrodos (MEA), que compõe o núcleo da célula combustível, pode ser dividido em cinco camadas: uma membrana polimérica trocadora de íons (PEM), duas camadas de difusão de gás (CDG), uma em cada lado da membrana, e por fim, dois catalisadores situados de forma a fazer interface da CDG e PEM. A subunidade é composta por uma camada de catalisador em conjunto com sua CDG correspondente. Este conjunto é denominado difusores de gás. [13,17]

A tabela 3 mostra os principais elementos constituintes de uma célula destacando sua função principal e material normalmente utilizada para sua construção.

Tabela 3 - Constituintes de uma célula combustível. [11]

Elemento	Função	Material
Placas Terminais	Estabilidade estrutural	Aço Inox
Placas Bipolares (Eletrodos)	Distribuir o combustível e o oxidante e coletar a corrente elétrica	Grafite, Aço Inox, Titânio
Catalisador	Baixar a energia de ativação da oxidação do combustível em prótons e elétrons e redução do oxigênio	Platina suportada em carbono
Membrana de Troca Protônica	Permuta de prótons entre o ânodo e o catodo. É eletricamente isolante e separa os gases entre eletrodos	Nafion

2.4 .1– Membrana trocadora de íons e eletrodos[11]

O transporte de produtos e reagentes em excesso na célula é realizado pela MEA. Este processo existe para que seja coletado toda corrente. A figura 5 mostra o conjunto membrana-eletrodo (MEA) localizado entre as placas bipolares de canais de ar e hidrogênio. A corrente elétrica produzida é direcionada para fora da célula através das placas coletoras sendo submetida a uma baixa resistência.

No eletrdo negativo, anodo, o hidrogênio é convertido em prótons rejeitando elétrons. Estes elétrons rejeitados viajam pelo circuito no qual encontram uma menor resistência, ou seja, placas bipolares. Seguem então, pelos coletores de corrente ligados diretamente ao circuito elétrico ou carga elétrica. Prótons $2H^+$ atravessam a MEA no sentido do catodo, eletrdo positivo. Em conjunto aos elétrons que atravessam o circuito elétrico, os prótons reduzem o oxigênio proporcionando a formação de água.

A MEA possui três funções: condução de prótons do anodo para catodo, isolamento elétrico entre os eletrodos e funciona como barreira de gás entre as placas bipolares.

2.4.2– Membrana condutora de prótons [11]

Em sua estruturação mais comum apresenta uma espessura de 25 a 200 μm . Desempenha três tarefas em seu funcionamento: condução de prótons do anodo para o catodo, isolamento elétrico entre eletrodos e servindo de barreira gasosa entre placas bipolares.

A membrana condutora de prótons deve estar saturada em água para que seja garantida boa condutividade iônica da mesma. Diretamente ligado a isso é fácil observar em seu funcionamento que, ao partirmos uma célula que esteve parada, e por consequência apresenta sua membrana desumidificada, esta funcionará melhor após certo tempo de utilização graças à água produzida na região do catodo que promove a hidratação da membrana.

Nas células PEM a MEA é normalmente constituída de um polímero flúor-sulfonado [3] conhecido por Nafion[®] (Dupont). Este polímero sintético com propriedades iônicas possui estrutura semelhante ao Teflon[®] (politetrafluoretileno). A condução protótica ocorre devido à incorporação de ácido sulfônico ($-\text{HSO}_3$) na estrutura do Nafion[®] [13]

A figura 6 mostra a incorporação de moléculas de água na membrana.



Figura 6 - Formula química e estrutura da membrana do tipo Nafion[®]. [18]

O transporte de íons pela membrana pode ocorrer apenas de duas formas. Por difusão direcionando o próton por meio do condutor H_3O^+ , normalmente com membrana

pouco umidificada ou por ligações de hidrogênio. A reorganização contínua e simultânea dos prótons envolvidos pelas moléculas de água promove uma migração contínua dos prótons, mecanismo de Grotthuss. Reorganização nada mais é do que a reorientação dos dipolos de água. Normalmente os prótons realizam este processo. Independentemente do método de transporte de prótons, o aumento da temperatura favorece o processo de transferência, ou seja, a condutividade da membrana aumenta. Vale lembrar que a boa condutividade da membrana está mais vinculada à hidratação da mesma do que com os níveis de temperatura empregados.

2.4 .3– Catalisadores

As PACs necessitam em geral de um revestimento catalítico com o intuito de reduzir os níveis de energia de ativação em catodo e anodo. A platina está entre os melhores catalisadores a serem utilizados, seja para oxidações ou reduções. Isto devido à elevada dispersão em que os átomos de platina se encontram no catalisador tornando a área da superfície reativa muito elevada. Uma mistura de hidrogênio e oxigênio entrará em ignição na presença de platina como se tivesse sido submetida a uma faísca, uma vez que o metal é capaz de catalisar a combustão do hidrogênio. [12]

O catalisador se localiza de forma a estar sempre em contato com os reagentes, membrana e CDG, sendo a última também ligada às placas bipolares (Figura 5). No conjunto o catalisador é fixado à membrana através de uma solução responsável pelo contato com prótons e condução de elétrons. A morfologia e estrutura da membrana determinam o máximo nível de potência com menor gasto de material catalisador possível. Para maximizar o desempenho deve-se aumentar a superfície ativa do catalisador no eletrodo respeitando o limite de espessura no qual ocorre perda progressiva de transferência de massa. [11]

2.4 .4 – Camada de difusão Gasosa [11]

A CDG se localiza entre a camada de catalisador e a placa de canais. Sua função básica principal é facilitar a passagem de reagentes e produtos através dos canais mantendo o

contato com a placa bipolar. A CDG garante que os elétrons se movam do catalisador às placas de canais.

2.4 .5 - Placas difusoras e coletoras [11]

Finalizando a descrição detalhada dos componentes de uma pilha têm-se as placas difusoras/coletoras. Funcionam a fim de distribuir os reagentes pela zona ativa além de captar a corrente ao longo da CDG, favorecendo assim, a eliminação do excesso de água. É neste componente que define a gestão de temperatura da célula bem como separação dos reagentes e ligação de células individuais em série.

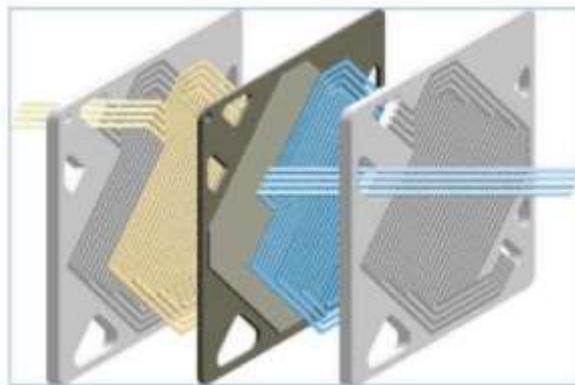
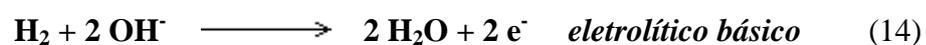
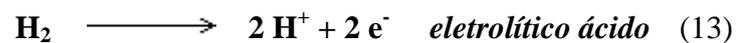


Figure 7 - Placas difusoras/coletoras. [11]

2.5 – Processo Termodinâmico e Eletroquímico [10, 11]

Para o estudo de pilhas que utilizam hidrogênio-oxigênio como combustível descrevem-se suas equações de oxidação do hidrogênio no anodo como:



O átomo de hidrogênio reage liberando dois elétrons. Estes dois elétrons circulam no circuito elétrico que interliga o anodo e o catodo diretamente.

Por outro lado, no catodo, pode-se observar a redução catódica do oxigênio, catalisado de forma semelhante à oxidação do hidrogênio.



Como resultado tem-se:



Figura 8 - Fluxograma simplificado de funcionamento de uma célula combustível.

Baseado na transformação direta de energia química dos gases em energia elétrica e química, a potência elétrica é calculada por tensão e corrente presente na pilha. A energia térmica é facilmente determinada pelos fluxos de calor. Contudo, toda a energia química presente no sistema não é tão facilmente mensurável.

Utiliza-se normalmente o conceito de energia livre de Gibbs. Esta energia está disponível para trabalho externo desconsiderando os efeitos de sobrecarga de volume e pressão. Trabalho ligado ao movimento dos elétrons por um circuito exterior.

$$\Delta g_f = g_f(\textit{produtos}) - g_f(\textit{reagentes}) \quad (18)$$

Dada a equação (15) tem-se um mol de água resultando de um mol de hidrogênio reagindo com meio mol de oxigênio. O número de elétrons trocados nesta reação é de dois mols. A carga elétrica envolvida vem da relação abaixo.

$$q = 2 \cdot NA \cdot e \quad (19)$$

Onde,

q : Carga elétrica

NA : Número de avogadro ($6,22 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

e : carga do elétron ($-1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)

Para a reação química que ocorre na pilha temos a seguinte relação de energia de Gibbs:

$$\Delta g_f = g_f(H_2O) - g_f(H) - g_f(O) \quad (20)$$

O sistema é reversível se toda energia livre de Gibbs de formação é transformada em energia elétrica. Utiliza-se esse sistema base para que se determine a tensão a vazio na célula. Desta forma, seja o sistema reversível (sem perdas), o trabalho elétrico necessário para movimentar os elétrons em um circuito externo é exatamente igual ao valor dado para energia livre de Gibbs.

$$\Delta g_f = \text{Trabalho} = \text{Carga} \cdot \text{Tensão} = -2 \cdot F \cdot E \quad (21)$$

Onde, E equivale a tensão e F a constante de faraday ($NA \cdot e$).

Isolando a tensão E na equação 22 obtém-se o valor da tensão termodinâmica, ou tensão reversível da pilha.

$$E = \frac{-\Delta g_f}{2F} \quad (22)$$

Através dos dados referentes a valores de energia livre baseado na temperatura e estado físico da água podemos calcular o valor da tensão na pilha dada uma temperatura de 25° C , equação 23.

Tabela 4 - Energia livre de Gibbs de formação de água. [18]

Estado da água produzida	Temperatura (°C)	Δg_f (kJ/mol)
Líquido	25	-237,2

Líquido	80	-228,2
Gás	80	-226,1
Gás	100	-225,2
Gás	200	-220,4
Gás	400	-210,13
Gás	600	-199,6
Gás	800	-188,6
Gás	1000	-177,4

$$E = \frac{-(-237200)}{2 \times 96485} = 1,23V \quad (23)$$

2.5.1 – Equação de Nernst [14, 18]

Níveis de pressão dos gases utilizados para a alimentação de uma célula combustível interferem no funcionamento da mesma. Variando-se a pressão ocorre também a variação da energia de Gibbs produzida. Desta forma ocorre a variação do potencial elétrico produzido no sistema da célula. A equação de Nernst permite calcular o valor da tensão reversível dado um nível de pressão e temperatura . [13]

Seja a equação 24 a variação da energia de Gibbs baseando-se na variação de pressão.

$$\Delta G = \Delta G_0 + R.T. \ln \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{H_2}^{0,5}} \right) \quad (24)$$

Levando (22) na equação de tensão reversível (20) chegamos a equação de Nernst.

$$E = E^0 + \frac{R.T}{2F} \cdot \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{H_2}^{0,5}}{P_{H_2O}} \right) \quad (25)$$

Deve ser considerado que estas equações encontradas são válidas somente para reagentes em estado gasoso. Quanto maior for a pressão dos reagentes mais elevado será o potencial na pilha.

2.5.2 – Rendimento e tensão a vazio

O cálculo do rendimento numa pilha deriva-se da relação entre energia liberada na combustão dos reagentes (Entalpia de formação Δh) e energia livre de Gibbs de formação convertidas em energia elétrica. Considerando que toda energia de Gibbs fora transformada em energia elétrica consegue-se a energia máximo disponível e conseqüentemente o máximo rendimento na pilha. [11]

$$\eta_{max} = \frac{\Delta g_f}{\Delta h} \quad (26)$$

A tabela 5 relaciona o rendimento com a temperatura e energia de Gibbs.

Tabela 5 - Energia livre de Gibbs de formação de água versus rendimento. [18]

Estado da água produzida	Temperatura (°C)	Δg_f (kJ/mol)	E (V)	η_{max} (%)
Líquido	25	-237,2	1,23	83
Líquido	80	-228,2	1,18	80
Gás	100	-225,2	1,17	79
Gás	200	-220,4	1,14	77
Gás	400	-210,13	1,09	74
Gás	600	-199,6	1,04	70
Gás	800	-188,6	0,98	66
Gás	1000	-177,4	0,92	62

A tensão a vazio máxima em teoria, considerando a formação de água como produto da reação, será dado pela equação (27).

$$E_{max} = \frac{-\Delta g_f(H_2O)}{2F} = 1,23V \quad (27)$$

2.6 – Tensões numa Célula Combustível

Em condições reais de trabalho devem ser consideradas todas as perdas relativas ao funcionamento do sistema como todo. Estas perdas são evidenciadas através da análise do sistema em circuito aberto, do inglês Open Circuit Voltage (OCV), ou tensão de circuito aberto. O procedimento normalmente consiste em aplicar um determinado nível de corrente sobre cada célula. O efeito seguinte é a diminuição dos valores de tensão na célula diretamente ligada à existência de perdas irreversíveis afetando de forma a reduzir a performance de cada célula. Podem ainda ser chamadas de sobretensões ou polarização da célula. [18]

O somatório de sobretensões determina a tensão real da célula em questão que deve ser sempre menor que o valor determinado de tensão reversível. Reações parasitas de difusão do hidrogênio que fica sem reagir através da membrana protónica e a presença de impurezas na mesma, são responsáveis pela diferença entre tensão reversível e a tensão em circuito aberto. Para o caso ideal os dois níveis de tensão devem ser naturalmente iguais. Em se tratando de sobretensões existentes num funcionamento real de uma célula tem-se: sobretensão de ativação (η_{ativ}), sobretensão ôhmica (η_{ohm}) e sobretensão de concentração (η_{con}). [13]

Como forma de ilustrar e facilitar a compreensão, a figura 9 mostra uma curva de polarização de uma célula combustível, a qual representa suas performances relacionando tensão e corrente na célula.

Com o auxílio da curva de polarização determina-se a densidade de corrente da célula e torna possível a comparação entre o comportamento de células diferentes pela introdução de corrente na mesma.

Numa breve descrição da curva de polarização inicia-se pelo intervalo que compreende valores de sobretensão de ativação. Ocorre nesta parte, forte diminuição de tensão ao ser demandado baixos níveis de densidade de corrente. A segunda zona apresenta um comportamento linear onde as densidades de corrente apresentam valores intermediários considerada zona de sobretensão ôhmica. Por fim a terceira e última zona que compõe a curva de polarização descreve uma diminuição acentuada. Pode-se então traçar uma assíntota vertical que será predominantemente o valor de sobretensão de concentração.

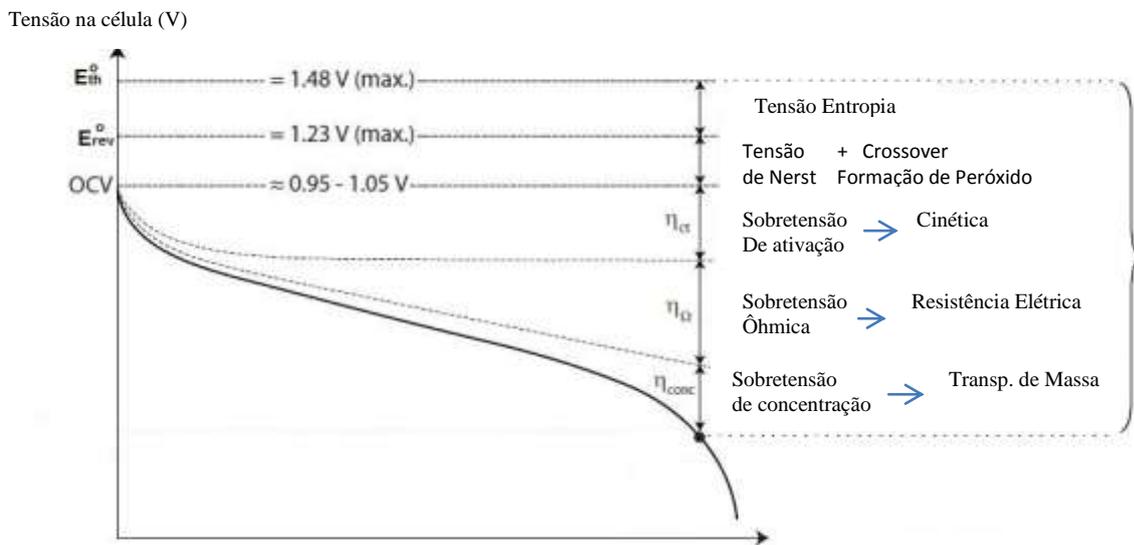


Figura 9 - Curva de Polarização. [13]

Em termos gerais a equação que define a tensão sobre uma célula combustível é dada pela equação (24). [13]

$$U = E(T, P) - \eta_{ativ_anodo} - |\eta_{ativ_catodo}| - \eta_{ohm} - \eta_{con_anodo} - |\eta_{con_catodo}| - \eta_{parasita} \quad (27)$$

Onde,

$E(T, P)$: tensão de Nernst

η_{ativ_anodo} : sobretensão de ativação no anodo

η_{ativ_catodo} : sobretensão de ativação no catodo

η_{ohm} : sobretensão ôhmica

η_{con_anodo} : sobretensão de concentração no anodo

$\eta_{\text{con_catodo}}$: sobretensão de concentração no catodo

η_{parasita} : perdas parasitas

2.6.1 – Sobretensão de Ativação/ Polarização de Ativação [13, 14, 15]

Caracterizada pela reação eletroquímica após ser ultrapassada a barreira de energia inicial. Dependente total e diretamente do tipo de catalisador disponível. A baixa velocidade de reação sobre a superfície dos eletrodos designa a forte queda de tensão.

Pode ser descrita pelo conjunto de equações de 28 a 29, denominadas equações de Tafel :

$$\eta_{\text{ativ}} = \frac{RT}{\alpha n_e F} \ln \left[\frac{j}{j_0} \right] \quad (28)$$

$$\eta_{\text{ativ}} = a + b \ln[j] \quad (29)$$

$$a = \frac{2.3}{(1-\alpha)nF} \log(j_0) \quad (30)$$

Onde α é o coeficiente de transferência de carga do anodo ou catodo. Geralmente possui valor de 0,5. A constante a , varia proporcionalmente com a velocidade da reação e b nada mais é que o coeficiente de Tafel. O j_0 é a densidade de corrente de troca total no equilíbrio e j densidade de corrente no eletrodo anodo ou catodo.

Ao desenvolver a equação 28.

$$j = j_0 e^{\left[\frac{n_e \alpha F \eta_{\text{ativ}}}{RT} \right]} \quad (31)$$

As perdas por ativação representam a energia inicial para vencer a dupla camada nos eletrodos, gerando assim a queda de tensão nos terminais da mesma.

O oxigênio é o fator limitante, logo a influência da perda de ativação é mais perceptível no lado do catodo.

$$\eta_{\text{ativ}} = \eta_{\text{ativ_catodo}} \quad (32)$$

Os níveis de sobretensão de ativação podem ser minimizados ao se aumentar a temperatura, melhorar a umidificação das membranas das células, utilizando bons catalisadores, aumento da área catalítica e aumento da pressão.

2.6.2 – Sobretensão Ôhmica/Perda Ôhmica [13, 14, 15]

Resistências elétricas e iônicas são fatores numa PAC que delimitam a região ôhmica. A resistência elétrica é a resistência oferecida pela passagem de fluxo de corrente pelos materiais, a força iônica por sua vez se cria da resistência da membrana à passagem de prótons.

Esta relação pode ser mais bem compreendida através de análise sobre a equação 33.

$$\eta_{ohm} = jAR_e \quad (33)$$

Onde j é a densidade de corrente ($A.cm^2$), a superfície da membrana dada por A (cm^2) e a resistência total das células R_e (Ω).

A região ôhmica pode ser menos evidenciada através da utilização de materiais com características adequadas. Fatores como temperatura de operação e umidade contida na célula para condução protônica também colaboram nestas perdas. É recomendado o uso de material menos resistivo e bom condutor seja nos eletrodos ou nas placas difusoras/coletoras.

2.6.3 – Sobretensão de Concentração[13, 14, 15]

O grande fluxo de densidade de corrente proporciona uma produção excessiva de água. Dependendo do nível de produção, se muito elevado, aumenta o consumo de reagentes.

Desta forma exige-se um maior transporte de ar e hidrogênio pelos canais de placas alimentadoras aumentando com isso a pressão nos mesmos e na membrana protótica. Como consequência pode ser observado um transporte insuficiente de massa. Associa-se a este fenômeno a limitação construtiva dos reagentes ou remoção de água ineficiente nos eletrodos. A equação de Fick descreve o transporte de massa, conhecida também como Lei de difusão de Fick.

$$j = \frac{n_e F D (C_g - C_s)}{\delta} \quad (34)$$

Onde D representa o coeficiente de difusão dado em $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, δ descreve a espessura da camada de difusão gasosa (m), C_s concentração de reagentes sobre a superfície do catalisador ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$), C_g a concentração de reagentes em meio gasoso adjacente ao catalisador.

O limite de corrente relaciona-se com nível insuficiente de reagentes na reação. Em consequência obtém-se um decréscimo no nível de tensão até que seja atingido zero. Neste ponto trabalha-se com o valor máximo de densidade de corrente.

$$j_L = \frac{n_e F D C_g}{\delta} \quad (35)$$

A sobretensão de concentração pode ser encontrada considerando a variação linear dos reagentes em relação à densidade de corrente.

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{\alpha n_e F} \ln \left[1 - \frac{j}{j_L} \right] \quad (36)$$

Cada perda citada tem sua contribuição para a redução dos níveis de tensão da célula combustível. Como mostrado na figura 10 a principal responsável por queda de tensão na célula são as perdas por ativação.

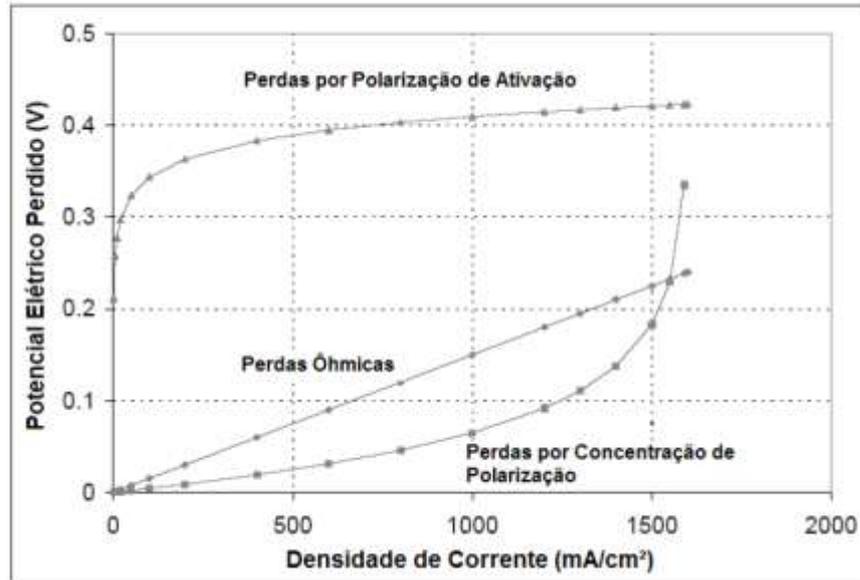


Figura 10 - Perdas elétricas em relação à densidade de corrente. [14]

Definidas todas as principais perdas tem-se o comportamento detalhado do potencial elétrico gerado pela célula, figura 11.

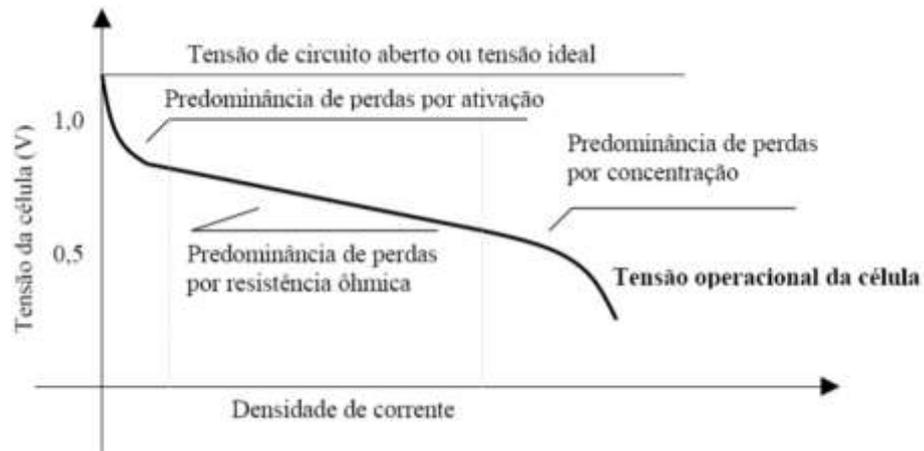


Figura 11 - Curva de polarização ressaltadas regiões relativas a cada perda de tensão. [14]

2.6.4 – Sistema Equivalente de uma célula combustível [18]

A figura 12 representa o circuito equivalente para uma célula combustível. O resistor R_f modela as perdas ôhmicas. Mudança na corrente muda diretamente a queda de tensão no

resistor. O resistor R_a modela as perdas por ativação e o capacitor C suaviza quedas no resistor. As perdas por concentração são incluídas neste resistor também.

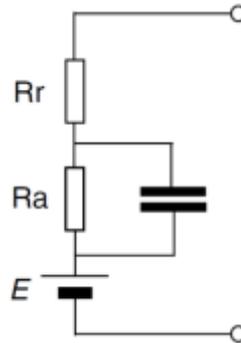


Figura 12 - Circuito equivalente simples para uma célula combustível. [18]

2.7 – Gestão de Hidrogênio na Célula Combustível [16]

O hidrogênio, como fonte principal de energia numa célula, bem como a água responsável pela umidificação da membrana possibilitando trabalho em máximo nível de geração de potência, merecem uma atenção especial e sua forma de obtenção deve ser ressaltada.

O hidrogênio está disponível em quase toda forma de compostos, correspondendo, a cerca de 70 % da superfície do planeta. Sua forma pura, como gás hidrogênio H_2 , não está presente na natureza em quantidades significativas. Para sua utilização, energética ou não, ele deve ser extraído de uma fonte primária na qual seja constituinte.

Pode ser obtido a partir de energia elétrica através da eletrólise da água como descrito anteriormente. Diversas fontes podem ser utilizadas: hidroelétricas, geotérmicas, eólica e solar fotovoltaica, todas geológicas e também da eletricidade de usinas nucleares. Pode ainda ser obtido da energia da biomassa (via reforma catalítica ou gaseificação, seguida de purificação), como: etanol, lixo, rejeitos da agricultura, etc.

As fontes de hidrogênio mais viáveis economicamente são, entretanto, os combustíveis fósseis (via reforma catalítica ou gaseificação, seguida de purificação), como: petróleo, carvão e gás natural. O Brasil direciona-se para a produção de hidrogênio a partir do bioetanol.

3 – METODOLOGIA PARA ANÁLISE EXPERIMENTAL

Para a realização dos testes experimentais na PAC utilizou-se o laboratório de Pilhas Combustíveis da Escola Nacional Superior de Eletricidade e Mecânica (ENSEM), localizada na cidade de Nancy na França. Todos os testes realizados neste trabalho foram feitos sobre uma monocélula combustível do tipo PEMFC. Foram estudadas características de funcionamento e parâmetros como potência elétrica, corrente na célula e tensão entre os eletrodos.

Na manipulação e operação da monocélula foi utilizado um programa desenvolvido em GUIDE, recurso do MatLab, para criação de interface de controle. Através deste programa é possível fornecer e controlar parâmetros químicos como valores de estequiometria de hidrogênio e oxigênio, controlar nível de pressão de entrada dos gases. Dentre outros fatores monitorados como corrente e tensão, por exemplo, um merece destaque especial: a umidificação. O sistema de hidratação da célula garante que a membrana esteja umidificada aumentando assim sua capacidade de transportar prótons e atingir altos níveis de performance. No sistema de controle da pilha é fornecido valores de umidade realtiva da membrana em tempo real. Também é monitorada a temperatura de saída de água da célula. Esta temperatura é chamada de temperatura de trabalho da célula.

3.1 - Condições de funcionamento e parâmetros escolhidos para os experimentos

Tabela 6 - Características da célula combustível.

Pilha à Combustível	PEMFC
Número de células	1
Seção (Área)	100 cm ²
Densidade de corrente máxima	0,5 A/ cm ²
Estequiometria H ₂	2

Estequiometria O ₂	4
P _{H2}	1,05 Bar
P _{O2}	1,05 Bar
T _{ar}	38°C
RH (Umidade Relativa)	80%
T _{H2O}	55°C

Com o intuito de ilustrar e enriquecer o trabalho os componentes utilizados podem ser vistos nas fotos em anexo ao fim deste trabalho.

3.2 – Curva de Polarização

A curva de polarização pode ser obtida utilizando-se a montagem como mostrou-se na figura 12. Neste circuito torna-se necessário a utilização de uma fonte de corrente contínua e fonte de tensão. A fonte de corrente, por ser controlada, possibilita o aumento da corrente de forma a simular um acréscimo de carga para a monocélula. A presença da fonte de tensão é justificada pela necessidade de manter o nível de tensão no circuito prevenindo afundamentos de tensão da célula.

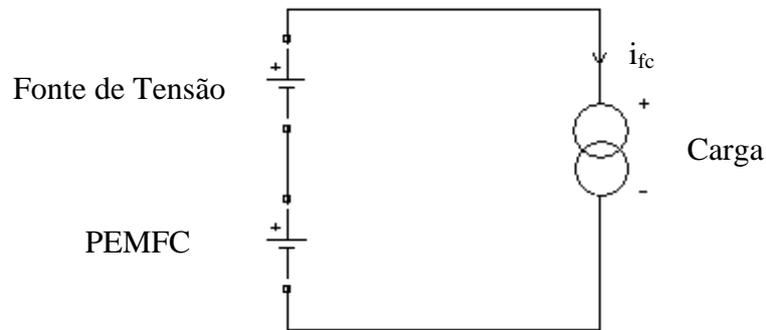


Figura 13 - Circuito para obtenção da curva de polarização.

3.3 – Espectroscopia de Impedância

O resultado para este experimento de espectroscopia é dado no modelo gráfico de Nyquist. Para a criação deste gráfico deve-se variar a frequência da fonte de corrente de um valor máximo a um valor mínimo na casa de mHz, figura 14. O gráfico idealmente deve apresentar três semicírculos. O primeiro semicírculo é destinado a altas frequências e nos mostra o valor da resistência elétrica ou resistência da membrana. O segundo por sua vez, para medias frequências nos traz o valor de ativação ou transferência de cargas. Por fim o terceiro semicírculo está relacionado ao efeito de transporte de massa nos trazendo valor para resistência de difusão.[20]

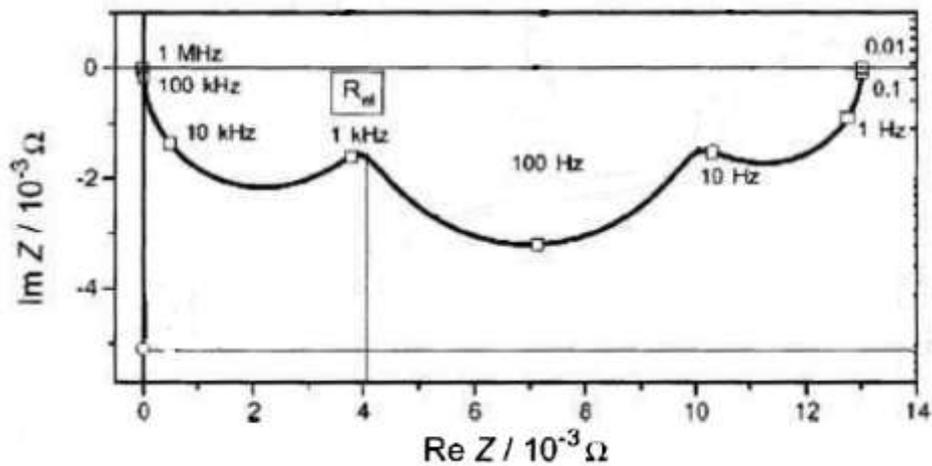


Figure 14 - Diagrama de Nyquist para espectroscopia.[20]

Nesta análise de espectroscopia é necessário adicionar uma fonte de corrente alternada. Desta forma ao variar a frequência da mesma observa-se o comportamento das resistências da membrana e resistência à movimentação de prótons. O sistema montado pode ser visto na figura 15 seguinte. A fonte 1 é responsável por injetar carga na célula como no esquema anterior. A fonte alternada de corrente 2 é inserida em paralelo a 1 fazendo percorrer na célula combustível uma corrente alternada deslocada do valor da corrente contínua imposta em 1. Os valores em amplitude gerados por 2 estão na ordem de grandeza de mA. Para evitar distúrbios na fonte de tensão contínua foi inserido em paralelo com a mesma um capacitor capaz de filtrar o sinal alternado da corrente.

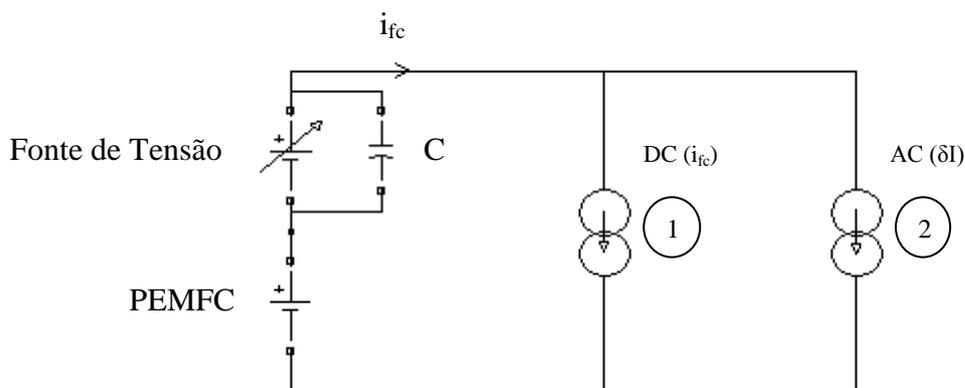


Figura 15 - Circuito para realização da espectroscopia de impedância.

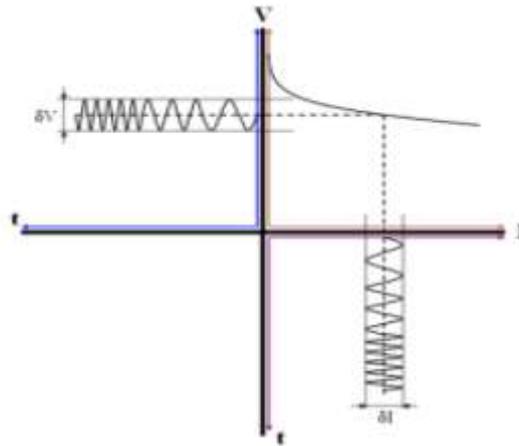


Figura 16 - Princípio da espectroscopia de impedância.[19]

A espectroscopia de impedância tem por objetivo realizar o estudo dinâmico em torno de um ponto de funcionamento. Este estudo devido a sua característica de baixa amplitude de sinal aplicado como visto anteriormente é denominado estudo de “pequenos sinais”. Este nível baixo de excitação garante a linearidade do sistema estudado. O objetivo principal como sugere o título do teste é extrair a impedância da célula. Na figura 16 é mostrado que a inserção de um valor de corrente com amplitude de δ_i tem-se um valor de δ_v correspondente. A impedância é obtida então pela relação entre variação de tensão por variação de corrente.

$$Z = \frac{\delta_v}{\delta_i} \quad (37)$$

4 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Toda análise sobre condições de funcionamento foi feita comparando os resultados obtidos neste trabalho com testes feitos numa célula com as mesmas características quando nova. Desta forma visamos extrair características que evidencie defeitos em algum dos constituintes da célula. Os testes realizados em 16 de dezembro do ano de 2009 são

comparados aos experimentos realizados para execução deste trabalho entre os dias de 2 de fevereiro de 2011 à 19 de fevereiro 2011.

4.1 – Curva de Polarização

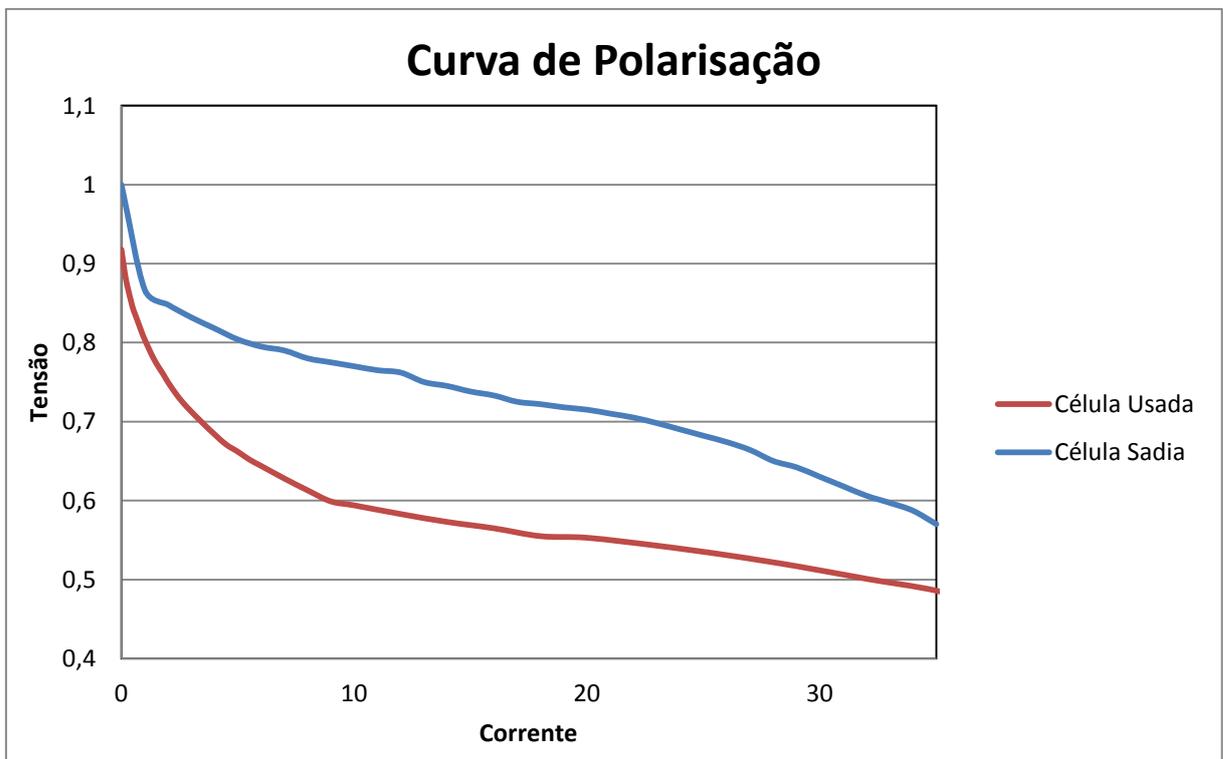


Figure 17 - Curva de Polarização.

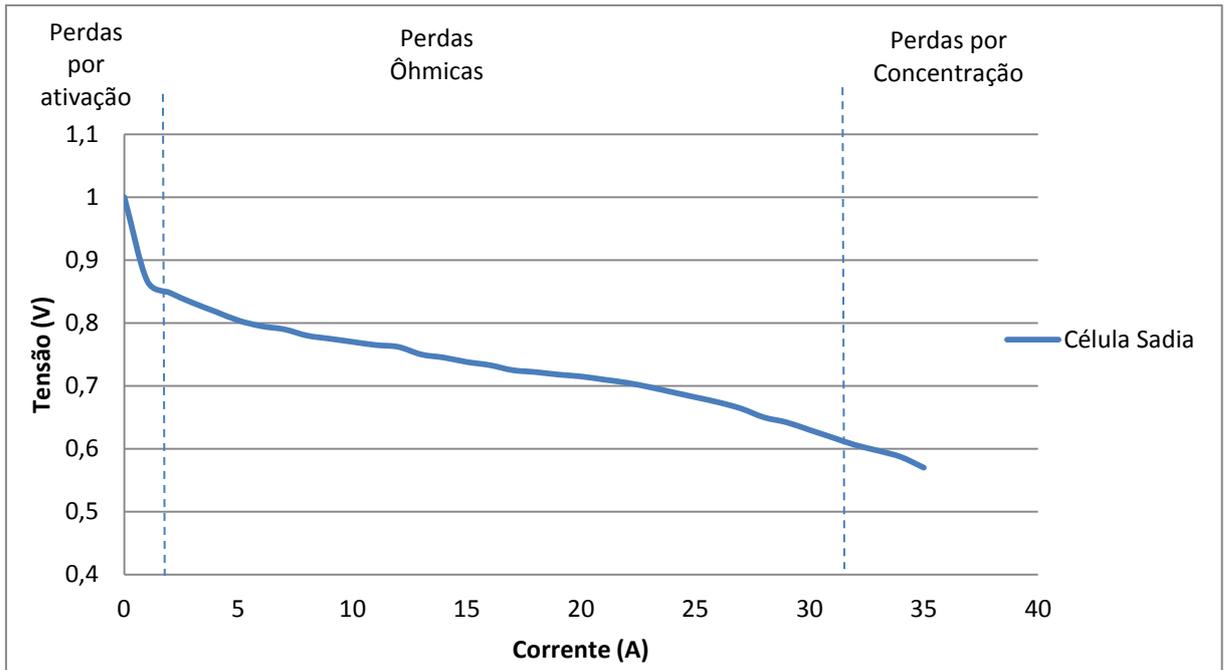


Figura 18 - Definições de regiões de acordo com perdas relacionadas para célula sadia.

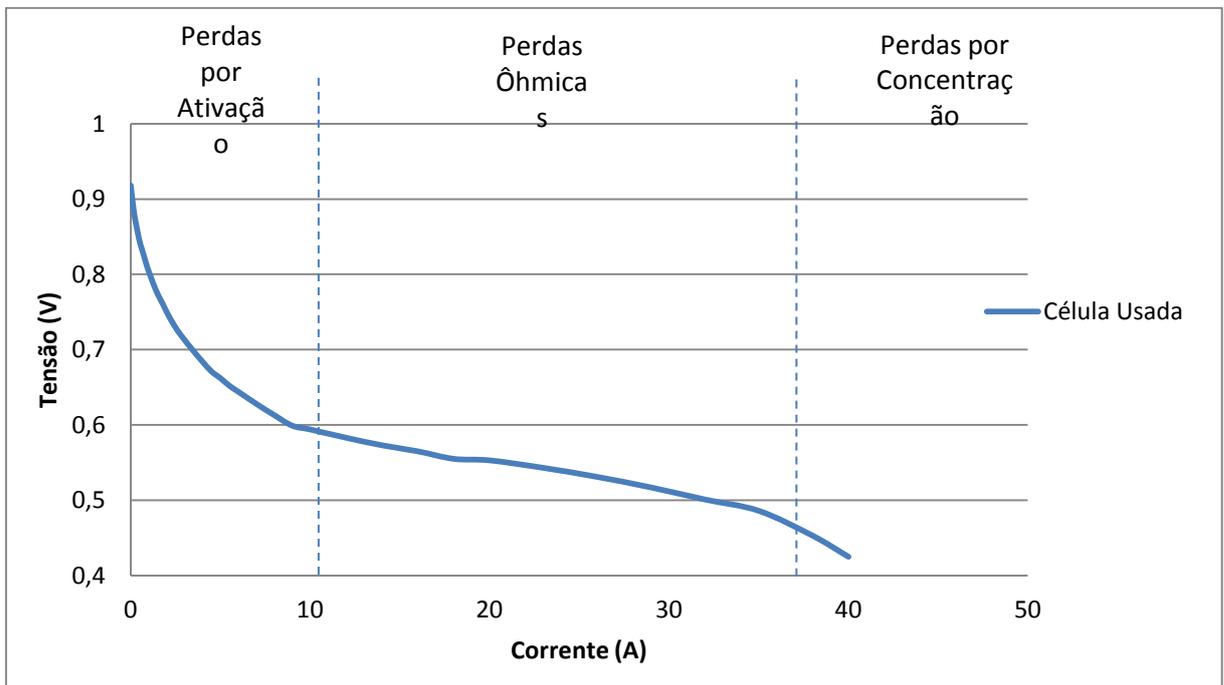


Figura 19 - Definições de regiões de acordo com perdas relacionadas para célula usada.

Não é difícil perceber através das figuras 17, 18 e 19, distorções de comportamento entre os dois estados da célula. Observa-se ao comparar a figura 17 e 18, que as perdas por ativação são muito mais influentes na célula “defeituosa” do que na célula sadia.

Normalmente apenas em posse da curva de polarização de uma célula não se pode tirar grandes conclusões. Porém neste caso vemos uma anomalia típica de distúrbios de ativação ou problemas de perda por ativação. A perda por ativação é caracterizada pela tensão necessária para que seja vencida a dupla camada de eletrodos. Na célula sadia a perda por ativação é estabilizada a baixos níveis de corrente deixando somente a atuação de perdas ôhmicas na célula. As perdas ôhmicas apresentam uma característica linear em ambos os resultados. Nos testes com a célula no estado atual o que se tem é uma atenuação suave da tensão de forma a apresentar grandes efeitos de perdas por ativação proporcionando um elevado potencial elétrico necessário para serem vencidas. Em resumo nos testes a célula necessitou de um potencial muito maior para romper a barreira dos eletrodos reduzindo o nível de tensão de trabalho na célula.

Fatores responsáveis por aumento de perdas por ativação são normalmente baixa umidade na membrana da célula, baixa temperatura ou pressão de entrada de gases e problemas catalíticos. Hipóteses de temperatura, pressão são praticamente desconsiderados, pois os mesmos níveis para cada grandeza foram mantidos de um experimento para outro. A umidade por sua vez deve ser atendida, pois o sistema garante a umidificação considerando uma homogeneidade da membrana como um todo, fato este que não pode ser garantido após anos de uso. O catalisador pode ter grandes influências devido a sua grande importância para a reação nos eletrodos. Este pode estar degradado devido ao tempo de uso e sua área útil não é tão eficiente para acelerar a reação e vencer a barreira de eletrodos a menores valores de corrente e potencial elétrico gasto.

4.2 – Espectroscopia de Impedância à alta frequência

Buscando evidências mais concretas de que a célula não apresenta seu funcionamento normal é realizada a espectroscopia de impedância à alta frequência, neste caso a 10 kHz. A curva encontrada é apresentada na figura 16.

Na espectroscopia é fixado um valor para amplitude do sinal de corrente aplicado denominado δ_i como observado na figura 14. A partir deste valor estipulado é medido através de osciloscópio o valor correspondente a variação de amplitude do sinal de tensão δ_v . Desta forma encontramos o valor da resistência de membrana ao dividirmos o valor de variação de

tensão pelo valor de variação de corrente, figura 20. Determinamos então o valor de R_m , ou resistência de membrana. A partir daí realizamos a análise ao variarmos o valor da corrente contínua que simula a inserção de carga no circuito.

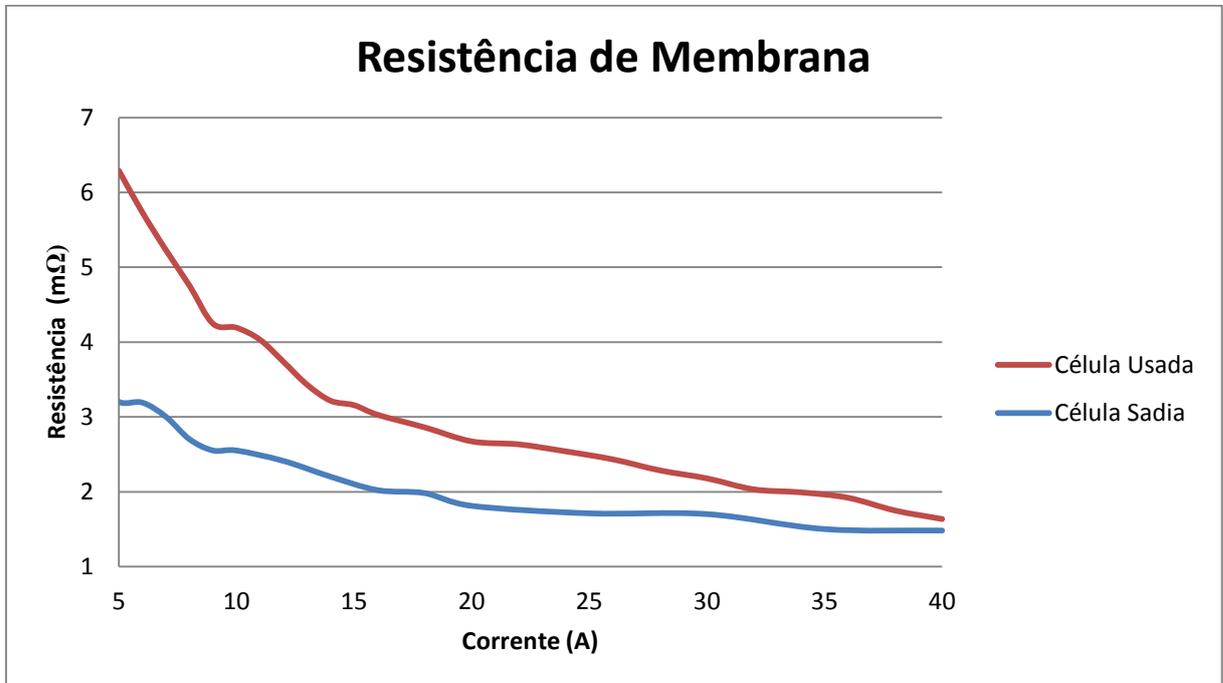


Figura 20 - Relação entre a resistência da membrana e a carga em corrente imposta

Levando em conta os resultados obtidos nos testes em 2009 e 2011 observa-se que os valores de resistência da membrana aumentaram dado o mesmo nível de carga aplicado.

Sabe-se que o valor de R_m representa a resistência interna da pilha, mais especificamente, a resistência da membrana da célula combustível. Este aumento poderia estar ligado à má hidratação da mesma. Porém para este caso específico de testes onde controlamos a umidade relativa da membrana através de um dispositivo dedicado, isso é pouco provável.

O aumento na resistência interna justifica os menores níveis de tensão atingidos pela pilha quando disposta na região de trabalho sujeito aos efeitos de perdas ôhmicas.

4.3 – Espectroscopia de Impedância à carga constante

Para estimar estes valores foi realizado a espectroscopia a um nível de corrente contínua constante, neste caso utilizou-se 10A, variando-se a frequência da fonte de corrente

alternada de um valor máximo de 10kHz à 50mHz. O ponto, na curva de impedância, onde a parte imaginária é igual a zero determina-se a resistência de difusão para a célula. A figura 21 mostrada abaixo nos possibilita encontrar os valores de resistência desejados.

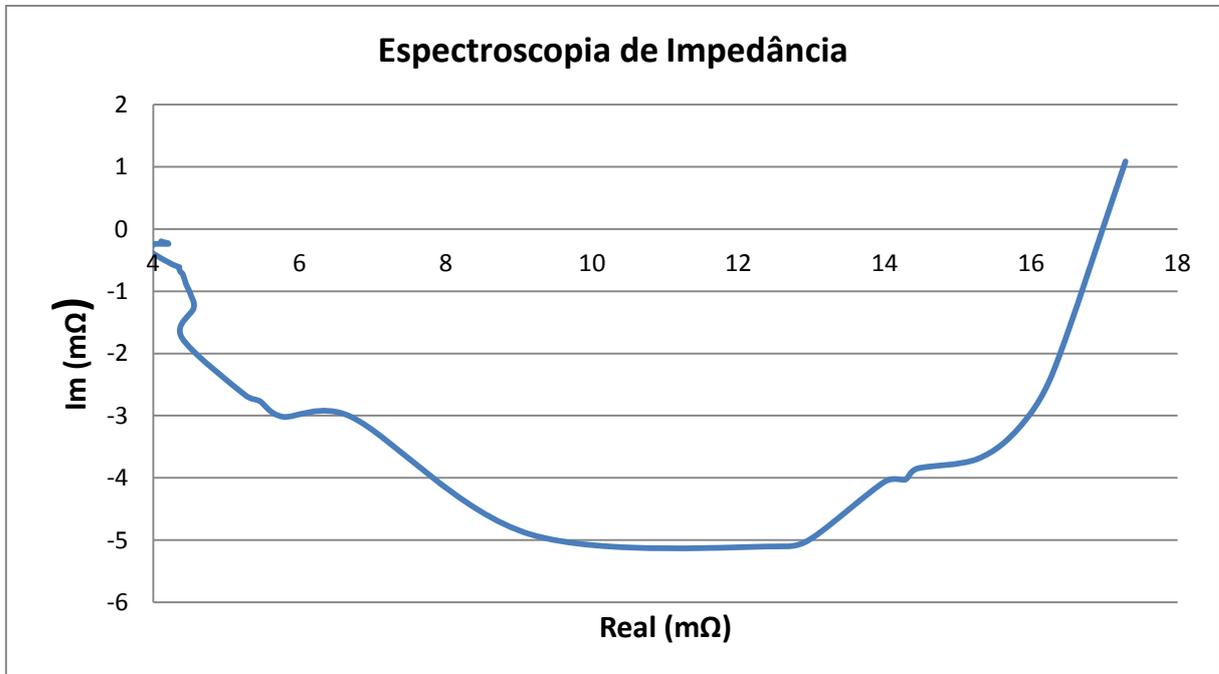


Figura 21 - Espectroscopia à 10 A.

Apesar de não apresentar a forma ideal em semicírculos na figura acima somos capazes de obter os limites de cada semicírculo e determinar o seu respectivo valor de resistência. O valor obtido para a resistência de difusão através de análise gráfica é de 17×10^{-3} ohms. A resistência de difusão é resultado da concentração que se produz quando as reações nos eletrodos são comprometidas pelos efeitos de transferência de massa. Nesta região os reagentes são consumidos a uma taxa elevada de forma que se acumulam numa proporção na qual não podem ser removidos.

Este método vem para nos mostrar outra forma de se obter valores de resistência de cada parte da célula.

Ao levantarmos todas as curvas características e analisarmos os resultados detectamos que nesta célula a característica defeituosa está diretamente ligada a distúrbios na região de ativação.

5 - CONCLUSÃO

Ao fim deste trabalho de monografia fica claro que cedo ou tarde o hidrogênio virá a ser um dos combustíveis mais utilizados em nosso planeta em razão da baixa poluição produzida e grande energia gerada em uso em células combustíveis.

Neste trabalho foram descritos os componentes e reações químicas no processo de geração de energia elétrica numa pilha a combustível. As células combustíveis ocupam uma posição de destaque no cenário energético, pois gera energia através de reação de gases como oxigênio e hidrogênio, por exemplo, obtendo como subproduto água e calor.

Em se tratando da proposta do trabalho foi possível compreender as características de funcionamento de uma célula a combustível do tipo PEMFC bem como a funcionalidade de cada um dos componentes da mesma. Pode-se com os testes realizados levantar hipóteses sobre causa de defeitos que interferem no funcionamento da célula e afetam seus resultados em nível de tensão e potência entregue a uma carga.

O conceito e experimentos de espectroscopia foram utilizados durante os testes práticos e tornou possível a análise mais elaborada do comportamento da célula em relação a suas resistências e perdas de tensão características.

Para que se tenham resultados mais significativos devem ser realizados os mesmos testes para variações de parâmetros como: estequiometria, pressão de entrada de gases, temperatura, umidade de membrana entre outros, buscando uma análise completa de todo o comportamento da célula.

Como trabalhos futuros ficará a expectativa de que se possam fazer experimentos numa pilha combustível como citado anteriormente. É interessante também o aperfeiçoamento de trabalhos buscando o desenvolvimento de modelos matemáticos e computacionais para simulação de uma célula combustível.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LORENZI B. R., ANDRADE T.H. N. “As pesquisas no Brasil em células a combustível: Alguns problemas estruturais” Revista Brasileira de Ciência, tecnologia e sociedade, 2011.
- [2] “Ônibus nacional que não polui usa hidrogênio como combustível“, 26/05/2010, disponível em <http://g1.globo.com/rio-de-janeiro/noticia/2010/05/onibus-nacional-que-nao-polui-usa-hidrogenio-como-combustivel.html> acessado em 04/02/2013.
- [3] Neto R., “*Células de Combustível de Eletrólito Polimérico*”, tese de Doutorado no Instituto Superior Técnico 2006
- [4] DOE - Department of Energy. Fuel Cell Handbook. 5ª edição. EG&G Services Parsons, Inc. Science Applications International Corporation. Morgantown, West Virginia, EUA, 352 p. 2000.
- [5] ELLIS, M. W. F. Fuel Cells for Building Applications. American Society of Heating, Refrigerating and Air - Conditioning Engineers, Inc. Atlanta, Georgia. EUA, 2002, 120 p.
- [6] <http://www.planetseed.com/pt-br/node/15895>
<http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/estrutura-de-um-trabalho-academico/normas-abnt.php>
- [7] ARAKAKI, A. R. Obtenção de cerâmicas de céria - samária – gadolínia para aplicação como eletrólito em células a combustível de óxido sólido (SOFC) São Paulo 2010.
- [8] MENCH M., “*Fuel Cell Engines*”, John Wiley & Sons, 1ª edição, 2008
- [9] LINARDI, M. Hidrogênio e Células a Combustível, UNICAMP 2008
- [10] VILLULLAS, H. M., TICIANELLI, E. A. e GONZÁLEZ, E. R. Células à combustível : Energia Limpa a partir de fontes renováveis. 2002.
- [11] NGUYEN Dinh An, “ Modelisation Dynamique Du Coeur de Pile a Combustible Du Type PEM”, En vue d'obtention du titre de Doctorat de l'INPL, 2010.
- [12] Platina Básico E-Escola Instituto Superior Técnico. Acessado em <http://eescola.ist.utl.pt/topico.asp?id=501&ordem=1>
- [13] NUNES, G. M. F., Caracterização de pilha de combustível de hidrogênio e monitorização de célula individual, 2010
- [14] – BABIR, F. PEM Fuel Cells. Califronia: Elsevier Academic Press, 2005. 433p.
- [15] - Jeferson M. Corrêa, Felix A. Farret, Luciane N. Canha, and Marcelo G. Simões An Electrochemical-Based Fuel-Cell Model Suitable for Electrical Engineering Automation Approach IEEE Transactions on Industrial Electronics, vol. 51, no. 5, October 2004

- [16] - PROH2 - Programa Brasileiro de Células a Combustível e Hidrogênio do MCT (www.mct.gov.br), 2002.
- [17] FRIEDE Wolfgang, “Modélisation e Caractérisation d’une pile à combustible du type PEM” , En vue d'obtention du titre de Doctorat de l’INPL, 2003.
- [18] LARMINIE J., Dicks A., “*Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons”, 2ª edição, 2003.
- [19] RALLIERES, O. Diagnostic de l’état de santé d’une Pile à Combustible H2/air
- [20] SANTOS, A. R. “Análise por Impedância Eletroquímica "on-line" de conjuntos eletrodo/membrana (MEA) de células a combustível a membrana polimérica (PEMFC)”, São Paulo 2007.

ANEXO

Laboratório de pilhas combustíveis ENSEM (Escola Superior de Eletricidade e Mecânica)

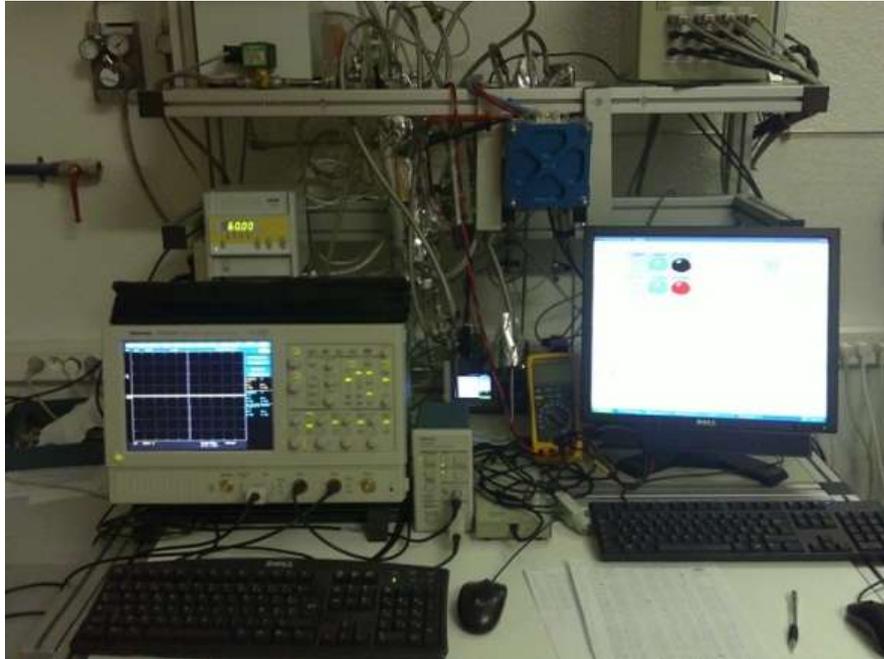


Figura 22 - Bancada de testes.

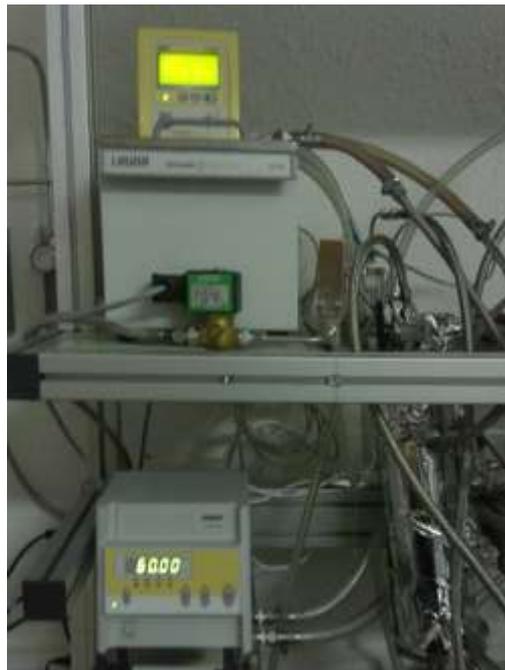


Figura 23 - Sistema de umidificação.

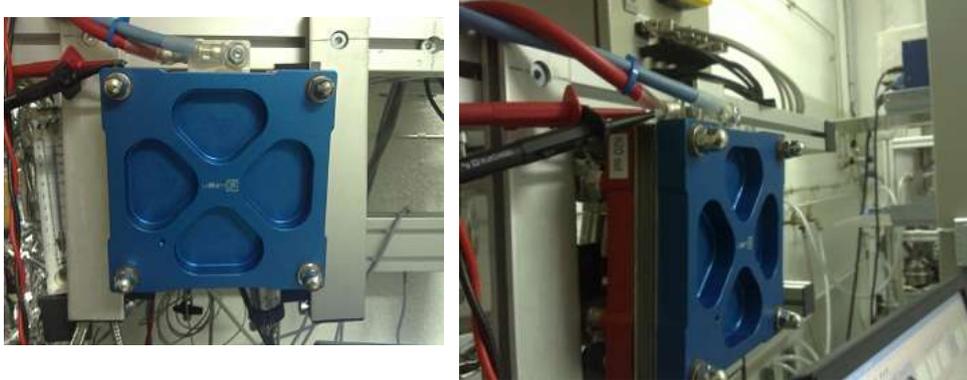


Figura 24 - Célula a combustível PEMFC.