



COPPE/UFRJ

INSTRUMENTAÇÃO E CONTROLE DE UM SISTEMA DE CÉLULA A
COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA POLIMÉRICA

Leonardo de Souza Caixeta

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Orientador: Marcos Vicente de Brito Moreira

Rio de Janeiro
Setembro de 2010

INSTRUMENTAÇÃO E CONTROLE DE UM SISTEMA DE CÉLULA A
COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA POLIMÉRICA

Leonardo de Souza Caixeta

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA ELÉTRICA.

Examinada por:

Prof. Marcos Vicente de Brito Moreira, D.Sc.

Prof. Fernando Cesar Lizarralde, D.Sc.

José Geraldo de Melo Furtado, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

SETEMBRO DE 2010

Caixeta, Leonardo de Souza

Instrumentação e Controle de um Sistema de Célula a Combustível de Membrana / Leonardo de Souza Caixeta. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

XII, 89 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Marcos Vicente de Brito Moreira

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Elétrica, 2010.

Referencias Bibliográficas: p. 85-89.

1. Célula a combustível de membrana polimérica. 2. Modelagem. 3. Conversão de Energia. I. Moreira, Marcos Vicente de Brito. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Elétrica. III. Título.

Agradecimentos

Agradeço de todo coração a todas as pessoas que me apoiaram na culminação desta nova etapa da minha vida. Ao professor Marcos Moreira, por ter incentivado e confiado na realização deste trabalho. Ao CNPq pelo suporte financeiro.

A minha família, principalmente minha esposa, pelo suporte, apoio e pela grande paciência, sobretudo nos momentos difíceis.

Um agradecimento especial a Ayr Manoel Portilho Bentes, pois sem ele este trabalho não seria realizado.

Ao laboratório do Núcleo de Catálise (NUCAT) do Programa de Engenharia Química (PEQ) que gentilmente cedeu suas acomodações para abrigar este trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

INSTRUMENTAÇÃO E CONTROLE DE UM SISTEMA DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA POLIMÉRICA

Leonardo de Souza Caixeta

Setembro/2010

Orientador: Marcos Vicente de Brito Moreira

Programa: Engenharia Elétrica

A célula a combustível de membrana polimérica é uma alternativa não poluente e eficiente de conversão de energia, com aplicações em diversas áreas da engenharia. Modelos estáticos e dinâmicos podem ser encontrados na literatura e são desenvolvidos com o objetivo de projetar e analisar o desempenho de sistemas de célula a combustível. Vários desses modelos são semi-empíricos, ou seja, requerem dados experimentais para que os seus parâmetros sejam obtidos por algum método de identificação. Neste trabalho, um sistema de aquisição de dados e controle para uma célula unitária de membrana polimérica é apresentado. O objetivo principal deste sistema é gerar dados suficientes para que os parâmetros de um modelo em regime permanente apropriado para avaliação do desempenho de um sistema de célula a combustível sejam obtidos.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

IMPLEMENTATION AND CONTROL OF A POLYMERIC MEMBRANE FUEL
CELL SYSTEM

Leonardo de Souza Caixeta

September/2010

Advisor: Marcos Vicente de Brito Moreira

Department: Electrical Engineering

The polymer electrolyte membrane fuel cell is a clean and efficient energy conversion device that has several applications on the field of engineering. Static and dynamic mathematical models can be found in the literature and are developed with the view to designing and evaluating the performance of fuel cell systems. Several of these models are semi-empirical, namely, experimental data are necessary in order to compute its parameters by using an identification method. In this work, a data acquisition and control system for a single polymer electrolyte fuel cell is presented. The main objective of this system is to generate sufficient data to obtain the parameters of a model that is suitable for evaluating the performance of the fuel cell system.

Conteúdo

Resumo	v
Abstract	vi
1 Introdução	1
2 Operação Básica de Uma Célula a Combustível	5
2.1 Células a Combustível de Hidrogênio	5
2.2 Taxa de utilização dos gases combustíveis	9
2.2.1 Taxa de utilização de oxigênio e ar	10
2.2.2 Taxa de utilização de hidrogênio	11
2.3 Produção de água	12
2.4 Gerenciamento de água	12
2.4.1 Técnicas de umidificação	13
2.4.2 Quantificação da hidratação da membrana	15
2.5 Interligando células em série	18
2.6 Conclusão	18
3 Modelo Não-Linear de Uma Célula a Combustível Tipo PEM	20
3.1 Potencial de equilíbrio termodinâmico	21
3.1.1 Entalpia	21
3.1.2 Entropia	21
3.1.3 Energia livre de Gibbs	22
3.1.4 Tensão de circuito aberto	22
3.1.5 Equação de Nernst	24
3.1.6 Efeitos da pressão e concentração dos gases	26
3.2 Perdas em uma célula a combustível	28
3.2.1 Perda de ativação	29
3.2.2 Perdas ôhmicas	31
3.2.3 Perdas por concentração	33
3.3 Tensão de saída de uma célula	33
3.4 Conclusão	34

4	Sistema de Aquisição de Dados e Controle	35
4.1	Pressão dos gases reagentes	37
4.2	Controle de vazão dos gases reagentes	40
4.2.1	Calibração do controlador de vazão	43
4.3	Controle de Temperatura	45
4.3.1	Circuito amplificador de termopar tipo K	46
4.3.2	Relação entre tensão eficaz aplicada e temperatura da célula	47
4.3.3	Controlador de temperatura	48
4.4	Umidificação dos gases reagentes	54
4.4.1	Projeto do saturador	56
4.5	Corrente elétrica e tensão	58
4.6	Lista de materiais	60
4.7	Conclusões	62
5	Resultados Experimentais	63
5.1	Pressões e vazões de operação	63
5.2	Controle de temperatura	64
5.2.1	Identificação do modelo de aquecimento e resfriamento	64
5.2.2	Controlador de temperatura	67
5.2.3	Rejeição de perturbação	71
5.3	Curvas de polarização	74
5.4	Controle da umidade relativa	76
5.5	Identificação do modelo	77
5.6	Conclusão	81
6	Conclusões e Propostas Para Trabalhos Futuros	82
	Referências Bibliográficas	85

Lista de figuras

Figura 2.1 – Experimento de Grove: (a) Pequena corrente passando por uma carga externa. (b) Processo revertido, eletrólise da água	6
Figura 2.2 – Reações em uma célula a combustível.....	7
Figura 2.3 - Membrana típica de uma célula tipo PEM.....	8
Figura 4.1 – Célula a Combustível unitária tipo PEM <i>FC25-IGH</i> fabricada pela Electrocell.....	36
Figura 4.2 – Diagrama da linha de distribuição de gases com controle de umidade utilizando banho termostático.....	37
Figura 4.3 – Diagrama elétrico do sistema de controle de temperatura e aquisição de sinais	38
Figura 4.4 – Quadro de distribuição de Gases.....	39
Figura 4.5 – Válvula micrométrica Hoke modelo <i>ss200</i> e manômetro Norgren modelo <i>18-013-214</i>	40
Figura 4.6 – MFM Brookes modelo <i>5850S</i>	42
Figura 4.7 – Válvula controladora de vazão <i>5850S/BC Brookes</i>	42
Figura 4.8 – Medidor de vazão de bolha de sabão	43
Figura 4.9 (a) – Referência do MFM pela vazão real medida de H_2 ; (b) – Referência do MFM pela vazão real medida de ar	44
Figura 4.10 – Resistência para aquecimento	45
Figura 4.11 – Circuito amplificador utilizando AD595 para termopar tipo <i>K</i>	46
Figura 4.12 – Comparação entre curva obtida com medidor padrão e valores práticos medidos de temperatura.....	47
Figura 4.13 – Controlador <i>on/off</i> implementado no simulink	50
Figura 4.14 – Bloco gerador de sinal PWM	51
Figura 4.15 – Geração de um sinal de PWM.....	52
Figura 4.16 – Bloco de saída do controlador.....	53
Figura 4.17 – Circuito do <i>driver</i> de corrente para relé de estado sólido	53
Figura 4.18 – Saturador adiabático em operação	55
Figura 4.19 – Banho termostático modelo TBC2 fabricado pela SBS.....	56
Figura 4.20 – Dimensões do saturador adiabático utilizado.....	58

Figura 4.21 – Carga Eletrônica.....	59
Figura 4.22 – Instrumentação da célula FC25-1GH.....	61
Figura 5.1 – Curvas de aquecimento identificadas: (a) degrau de tensão de $49V_{rms}$ para $52,5V_{rms}$; (b) degrau de tensão de $49V_{rms}$ para $55V_{rms}$; (c) degrau de tensão de $49V_{rms}$ para $58V_{rms}$	65
Figura 5. 2– Curvas de Resfriamento: (a) degrau de tensão de $52,5V_{rms}$ para $49V_{rms}$; (b) degrau de tensão de $55V_{rms}$ para $49V_{rms}$; (c) degrau de tensão $58V_{rms}$ para $49V_{rms}$	66
Figura 5.3 – Controlador <i>on/off</i> com $4^{\circ}C$ de intervalo diferencial: (a) curva de temperatura ($^{\circ}C$) versus tempo (s); (b) Erro ($^{\circ}C$) versus tempo(s); (c) tensão de chaveamento do relé de estado sólido; (d) Tensão eficaz (V_{RMS}) aplicados na resistência de aquecimento.	68
Figura 5.4:(a) Resposta do controlador <i>on/off</i> com temperatura de referência de $65^{\circ}C$ e intervalo diferencial de $1^{\circ}C$; (b) Erro ($^{\circ}C$) versus tempo(s); (c) tensão de chaveamento do relé de estado sólido; (d) Tensão eficaz (V_{RMS}) aplicada na resistência de aquecimento.	69
Figura 5.5 – (a) detalhamento do sinal de controle entre 50s e 100s; (b) detalhamento do sinal de controle entre 1600s e 1800s.....	70
Figura 5.6 – (a) Resposta do controlador <i>on/off</i> com temperatura de referência de $60^{\circ}C$ e intervalo diferencial de $1^{\circ}C$; (b) Erro ($^{\circ}C$) versus tempo(s); (c) tensão de chaveamento do relé de estado sólido; (d) Tensão eficaz (V_{RMS}) aplicados na resistência de aquecimento.	70
Figura 5.7 – (a) Resposta do controlador <i>on/off</i> com temperatura de referência de $55^{\circ}C$ e intervalo diferencial de $1^{\circ}C$; (b) Erro ($^{\circ}C$) versus tempo(s); (c) tensão de chaveamento do relé de estado sólido; (d) Tensão eficaz (V_{RMS}) aplicados na resistência de aquecimento.	71
Figura 5.8 – Gráfico de temperatura para um degrau de corrente de $15A$ aplicado em 60 segundos com sistema em malha aberta.	72
Figura 5.9 – Gráfico de temperatura para um degrau de corrente de $19A$ aplicado em 60 segundos no sistema com controle realimentado.	73
Figura 5.10 – Curva de polarização para pressão nos canais do anodo e catodo de $1,5 atm$	74
Figura 5.11 – Curva de polarização para pressão nos canais do anodo e catodo de $2 atm$	75

Figura 5.12 – Curva de polarização para pressão nos canais do anodo e catodo de 2,5 <i>atm.</i>	75
Figura 5.13 – Curva da temperatura dos gases reagentes.....	78
Figura 5.14 – Dados experimentais obtidos para pressões $P_{ca}=P_{an}=1,5atm.$	80
Figura 5.15 – Dados experimentais obtidos para pressões $P_{ca}=P_{an}=2atm.$	80
Figura 5.16 – Dados experimentais obtidos para pressões $P_{ca}=P_{an}=2,5atm.$	81

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 - $\Delta\bar{g}$ para a reação $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$ para varias temperaturas	23
Tabela 4.1 - Relação entre tensão (V_{rms}) e temperatura em regime da célula ($^{\circ}C$)	48
Tabela 4.2 - Relação entre V_{rms} , temperatura ($^{\circ}C$) e $t_a(s)$	50
Tabela 4.3– Listagem de material utilizado na linha de distribuição de gases.....	60
Tabela 4.4 – Listagem de Material Eletro-eletrônico	61
Tabela 5.1 – Vazões de fornecimento dos gases reagentes	63
Tabela 5.2– - Parâmetros do modelo da célula FC25- GH.....	79

Capítulo 1

Introdução

O acelerado processo de crescimento econômico e industrial, juntamente com o franco crescimento da população mundial vem impulsionando um significativo aumento na demanda energética mundial.

A atual malha de geração energética mundial baseia-se na utilização de combustíveis fósseis, que são finitos e vem sendo consumidos de forma acelerada. Além disso, sua utilização em larga escala vem causando graves problemas ambientais, pois o produto de sua combustão gera gases que causam o efeito estufa e contêm metais pesados.

Neste cenário, a busca por tecnologias e fontes de energia renováveis e não poluentes se torna cada vez mais importante e vem crescendo rapidamente.

Uma célula a combustível é um dispositivo eletroquímico que combina oxigênio e hidrogênio com a ajuda de catalisadores para produzir eletricidade (LEE e LALK, 1998). Entre os diversos tipos de células a combustível existentes, a célula a combustível com membrana trocadora de prótons, também conhecida como célula a combustível de membrana polimérica (PEM – do inglês *Polymer Electrolyte Membrane*) é atualmente um dos mais desenvolvidos. A célula a combustível do tipo PEM vem se destacando por possuir alta confiabilidade, eficiência energética elevada (entre 40% e 45% - superior aos 32% típicos do motor de combustão interna), alta densidade de potência (na faixa de $0,8 \text{ W/cm}^2$), capacidade de gerar calor, ou seja, além de produzir eletricidade gera igualmente vapor de água quente, opera a baixas temperaturas (inferiores a 100°C), não possuem partes móveis (sem paragens bruscas devido a atrito ou falhas das partes móveis durante operação), funcionamento silencioso em comparação com outras formas de geração de energia equivalente, além de ser não poluente. Todas essas características tornam a célula do tipo PEM à alternativa tecnológica mais promissora para aplicações como eletrônicos portáteis, geração distribuída de energia e aplicações veiculares (US DEPARTMENT OF ENERGY, 2002).

Ao longo dos anos, diversos modelos matemáticos para uma célula a combustível do tipo PEM foram propostos. Esses modelos, de forma geral, podem ser divididos em dois grupos: modelos teóricos (AMPHLETT *et al.*, 1995a, HARALDSSON e WIPKE 2004, SPRINGER *et al.*, 1991, US DEPARTMENT OF ENERGY, 2002, , YI e NGUYEN, 1999) e modelos semi-empíricos (AL-BAGHDADI, 2005, AMPHLETT *et al.*, 1995b, CHU *et al.*, 2000, CORREA *et al.*, 2004, FOWLER *et al.*, 2002, LARMINE e DICKS, 2003, LEE e LALK, 1998, MANN *et al.*, 2000, MOREIRA e DA SILVA, 2009, WANG *et al.*, 2005).

Os modelos teóricos apresentam alto nível de detalhamento e baseiam-se em equações eletroquímicas, termodinâmicas e de mecânica dos fluidos. Porém, possuem a dificuldade de necessitarem do conhecimento de parâmetros que são de difícil obtenção, como, por exemplo, níveis de umidade, coeficientes de transferência, e espessura da camada catalítica ativa.

Os modelos semi-empíricos, por outro lado, são mais simples de serem obtidos e podem ser utilizados para prever satisfatoriamente o desempenho de uma célula a combustível em aplicações de engenharia (MOREIRA e DA SILVA, 2009). Esses modelos necessitam de dados experimentais para que seja possível a obtenção dos parâmetros do modelo da célula através da utilização de algum método de identificação.

Nos últimos anos, diversos modelos semi-empíricos foram propostos. Em AMPHLETT *et al.* (1995b), um modelo semi-empírico para uma célula *Ballard Mark IV* produzida pela *Ballard Power System Inc* é proposto. Este utiliza o modelo teórico exposto em AMPHLETT *et al.* (1995a) e utiliza uma técnica de regressão linear para determinação dos parâmetros do modelo. Em MANN *et al.* (2000), é proposto um modelo semi-empírico generalizado chamado GSSEM (do inglês *Generalized Steady-State Electrochemical Model*), onde foram considerados os dados experimentais de resistência da membrana polimérica *DuPont Nafion 117*[®] obtidos por BÜCHI e SCHERER (1996), além da modelagem teórica proposta em AMPHLETT *et al.* (1995b) e SPRINGER *et al.* (1991). Contudo, a utilização do modelo generalizado fica comprometida visto ao fato da existência no mercado de células que não utilizam especificamente a membrana *DuPont Nafion 117*, possuindo, assim, características diferentes das encontradas por MANN *et al.* (2000).

Em del REAL *et al.* (2007) é proposto um modelo para tensão de uma célula a combustível que depende somente de onze parâmetros sendo estes obtidos a partir de

dados experimentais, com exceção do parâmetro relacionado à massa de água líquida no canal do anodo, que é estimado através de considerações teóricas. O resultado obtido por del REAL *et al.* (2007), mostra que o modelo se ajusta muito bem aos dados experimentais obtidos, porém o somatório da ausência de uma base teórica com as condições limitadas para alguns parâmetros do modelo geram dúvidas sobre a sua validade para diferentes células a combustíveis e condições de operação diversas das propostas.

Já em MOREIRA e DA SILVA (2009) é apresentado um novo modelo semi-empírico, estático que requer menos esforço computacional que os outros modelos propostos na literatura. Esse novo modelo estático consiste em uma única equação não linear obtida a partir das equações semi-empíricas apresentadas em AMPHLETT *et al.* (1995a) e AMPHLETT *et al.* (1995b). Ainda em MOREIRA e DA SILVA (2009), é demonstrado que essa única equação possui graus de liberdade suficientes para prever o desempenho de uma célula em diversas condições para as principais variáveis do processo: temperatura da célula, umidade dos gases na entrada da célula, vazão dos gases reagentes, pressão nos canais (catodo e anodo) e corrente elétrica.

O objetivo principal deste trabalho é a implementação de um sistema de aquisição de dados e controle para uma célula a combustível do tipo PEM. Para isso, os parâmetros controlados e monitorados por este sistema devem ser determinados pelo estudo do modelo semi-empírico proposto em MOREIRA e DA SILVA (2009). Assim, após a implementação deste sistema, será possível a obtenção de dados experimentais, através dos quais o modelo estático de uma célula a combustível do tipo PEM e seus respectivos parâmetros serão identificados, utilizando o método dos mínimos quadrados, e validados por comparação com os dados experimentais obtidos.

Este trabalho está estruturado da seguinte forma: no capítulo 2 é apresentado o funcionamento básico de uma célula a combustível. No capítulo 3 é apresentado um modelo estático não-linear semi-empírico de uma célula a combustível baseado no modelo proposto por MOREIRA e DA SILVA (2009). O capítulo 4 apresenta o sistema de aquisição de dados e controle construído e projetado a partir do estudo das variáveis do modelo proposto, para uma célula a combustível unitária do tipo PEM, mostrando os materiais utilizados e a metodologia empregada no processo. O capítulo 5 contém os resultados obtidos, juntamente com a apresentação e validação dos parâmetros do

modelo identificado através dos dados experimentais obtidos. Finalmente, no capítulo 6 são apresentadas as conclusões e sugestões para os trabalhos futuros.

Capítulo 2

Operação Básica de Uma Célula a Combustível

Uma célula a combustível do tipo PEM é composta basicamente por dois eletrodos porosos, aos quais são adicionados catalisadores, separados entre si por um eletrólito sólido. Este eletrólito é formado por uma membrana composta por um polímero condutor de íons.

Neste capítulo, será apresentado o funcionamento básico de uma célula a combustível do tipo PEM e os componentes que a constituem.

2.1 Células a Combustível de Hidrogênio

A partir de um experimento simples em 1839, William Grove, descobriu que a eletrólise da água em ácido sulfúrico diluído era reversível. Para isso utilizou dois eletrodos de platina parcialmente mergulhados numa solução aquosa ácida, separados por dois reservatórios contendo oxigênio e hidrogênio. Através desse experimento, ele verificou que o sistema fazia fluir uma pequena corrente para uma carga externa.

O experimento de Grove descreve, de forma simplificada, o funcionamento básico de uma célula a combustível a hidrogênio, onde os gases combustíveis são consumidos, porém ao invés de energia ser liberada na forma de calor através da combustão, ela produzirá energia elétrica (LARMINE e DICKS, 2003).

Neste processo, no lado do anodo, um gás combustível rico em hidrogênio é fornecido sob uma determinada pressão. Então, este atravessa o eletrodo poroso até alcançar a camada catalítica do anodo onde reage formando íons, ou seja, ocorre uma reação em que elétrons são liberados e há formação de íons H^+ (ou prótons) segundo a semi-reação:



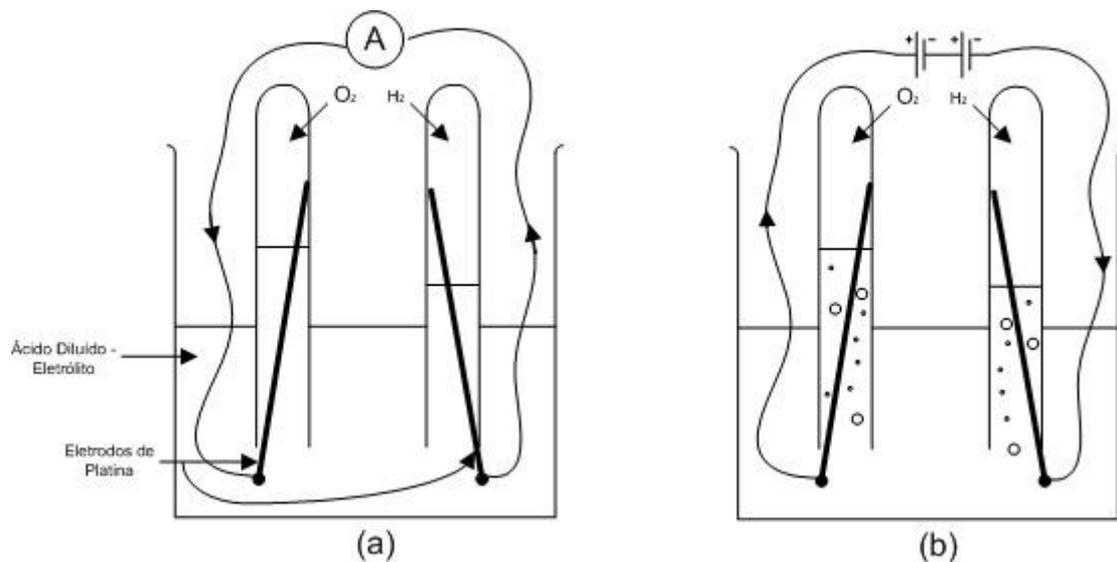


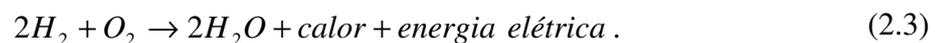
Figura 2.1 – Experimento de Grove: (a) Pequena corrente passando por uma carga externa. (b) Processo revertido, eletrólise da água

Os elétrons liberados na semi-reação (2.1) são transferidos através de um circuito externo para o lado do catodo, onde ao mesmo tempo, dois íons H⁺ fluem através do eletrólito (membrana) também para o lado do catodo.

No lado do catodo, por sua vez, um gás oxidante (gás rico em oxigênio, geralmente ar) é fornecido sob uma determinada pressão. Quando o oxigênio alcança a camada catalítica do catodo, ele reage com os elétrons provenientes do eletrodo juntamente com os íons H⁺ do eletrólito formando água e gerando calor, conforme a semi-reação abaixo:



Dessa forma, a reação total que descreve o funcionamento de uma célula a combustível do tipo PEM, considerando as semi-reações (2.1) e (2.2), pode ser descrita por:



A figura 2.2, ilustra as reações descritas em seus respectivos locais de realização em uma célula a combustível a hidrogênio.

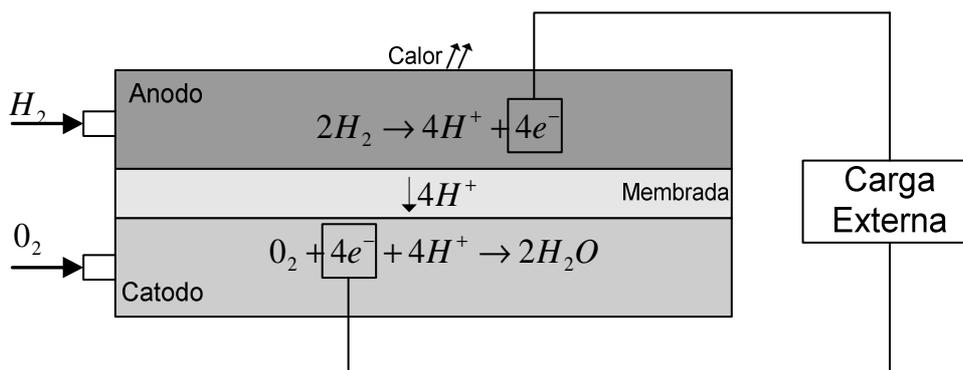


Figura 2.2 – Reações em uma célula a combustível

Ao cálculo das quantidades das substâncias envolvidas numa reação química denominamos de estequiometria (do grego *stoikheion*, que significa partes mais simples, e *metria*, que significa medida (FELTRE, 2004)). Em resumo, a estequiometria é a medida certa das relações entre as substâncias para que uma determinada reação ocorra. Na estequiometria exata da reação (2.3), verifica-se que sempre serão necessárias proporções fixas de 2 moléculas de H_2 juntamente com uma de O_2 para produção de duas moléculas de H_2O com a liberação de calor e 4 elétrons.

Contudo, o simples fato das reações descritas serem possíveis e energia elétrica ser liberada, não quer dizer que elas possam ocorrer sob qualquer condição. Para que as reações ocorram, é preciso que uma barreira de ativação de energia mínima seja rompida. Se a probabilidade de uma molécula possuir energia suficiente para ultrapassar a barreira de ativação for pequena, logo a reação irá ocorrer em ritmo lento (LARMINE e DICKS, 2003). Esse fato justifica a utilização de catalisadores que visam acelerar as reações. É considerada uma substância catalisadora qualquer substância que acelera uma reação, diminuindo a energia de ativação, sem que esta seja consumida durante o processo (FELTRE, 2004). O elemento mais comumente utilizado como catalisador nas células a combustível modernas é a platina. Outra forma comumente utilizada em reações químicas para acelerar a taxa das reações, cujo princípio também é empregado em células a combustível, é a elevação da temperatura de operação.

Porém, em células a combustível há um terceiro fator que influencia o desempenho que deve ser destacado. A reação que envolve o combustível H_2 e a formação dos íons H^+ deve ocorrer preferencialmente na superfície do eletrodo para que os elétrons produzidos possam ser mais facilmente removidos para um circuito externo. A relação

que envolve o gás combustível, o eletrólito e o eletrodo é comumente conhecida como *contato de três fases*. Assim, torna-se nítido que quanto maior a área de contato entre o gás combustível, o eletrólito e o eletrodo, melhor o desempenho da célula. Além disso, para facilitar o fluxo entre o eletrólito e os gases combustíveis, a estrutura do eletrodo é construída de forma a ser altamente porosa.

Além da constituição (porosa) e da área ativa dos eletrodos, outro fator importante que influencia diretamente no desempenho de uma célula a combustível, é a distância existente entre os eletrodos. Visando solucionar esse problema, o eletrólito é constituído somente por uma fina camada no formato de uma membrana. Essas membranas são constituídas de polímeros condutoras de prótons (daí o nome PEM, do inglês *Proton Exchange Membrane*). Na figura 2.3 é apresentada uma membrana típica de uma célula tipo PEM.



Figura 2.3 - Membrana típica de uma célula tipo PEM

Outro componente de grande importância na construção e desempenho em células a combustível modernas é camada difusora de gás (GDL, do inglês *Gás Diffusion Layer*). Os GDLs são um material composto constituído de camada difusora e catalítica, formadas por pó de carbono, platina e polímeros - PTFE (politetrafluoretileno) e *Nafion* - depositados sobre um substrato (papel ou tecido de carbono). Essas camadas apresentam superfícies rugosas e porosas, de caracterização complexa. Possuem

características hidrofóbicas (não se une a moléculas de água) e sua instalação se dá entre os canais de distribuição dos gases reagentes e os eletrodos. Tem por função realizar a distribuição dos gases reagentes, colaborar no gerenciamento de água, conectar eletricamente a camada catalítica ao circuito externo além de atuar como suporte mecânico para o eletrodo. Ao conjunto constituído pelos eletrodos, pela membrana trocadora de prótons e GDLs, dá-se o nome de MEA (do inglês *Membrane Electrode Assembly*).

É importante ressaltar também que a hidratação da membrana é fator crucial para o bom desempenho, para a integridade e durabilidade da membrana e, conseqüentemente, da célula. Para isso, a membrana deve possuir um nível adequado de água no intuito de garantir uma boa condutividade iônica, uma vez que os íons H^+ se movem através da membrana polimérica cercados por moléculas de água. O transporte de H^+ se dá através da formação do íon hidrônio, H^3O^+ ($H^+ + H_2O$) (BRADY e HUMISTON, 1996). Este assunto será tratado de forma mais aprofundada na seção 2.4.

2.2 Taxa de utilização dos gases combustíveis

Para que uma célula a combustível seja capaz de operar corretamente, sendo capaz de atender as demandas de carga solicitadas, é necessário que os gases reagentes sejam fornecidos a vazões adequadas ao longo da operação.

A reação envolvida na operação de uma célula a combustível do tipo PEM é definida por (2.3), que demonstra que para cada *mol* de oxigênio utilizado, 2 *moles* de hidrogênio devem ser fornecidos.

Da mesma forma, para cada *mol* de hidrogênio fornecido 2 *mol* de elétrons são transferidos. Como na reação em questão 2 *moles* de hidrogênio são utilizados, logo 4 elétrons serão liberados e conseqüentemente uma carga de $4F$ produzida, sendo F a constante de *Faraday* (obtido pela relação $F=N \times e$, sendo $N=6,02 \times 10^{23}$, representado a constante de Avogrado, e e a carga de um *mol* elétron, que é de aproximadamente $1,602 \times 10^{-19} C$), expressa por:

$$F = 96485 C . \quad (2.4)$$

Assim, se todos os gases reagentes forem fornecimento na medida exata, ou seja, sem sobras, pode-se dizer que as suas razões entre os valores fornecidos e consumidos

seria igual a I . Contudo, os gases podem ser fornecidos a proporções diferentes da razão exata. A esta proporção, damos o nome de razão de reagentes em excesso, que quando expressa como uma variável é designada pela letra λ .

Na prática, as vazões de oxigênio e hidrogênio são sempre fornecidas uma razão de reagente em excesso superior a I , principalmente quando o oxigênio for suprido na forma de ar. Se ar for fornecido na razão exata, então o oxigênio será totalmente consumido e o ar que deixará a célula será totalmente desprovido de oxigênio (LARMINE e DICKS, 2003). Essa situação levará a perdas de concentração que diminuirão o desempenho da célula. As perdas em uma célula a combustível serão tratadas no capítulo 3.

2.2.1 Taxa de utilização de oxigênio e ar

A partir da semi-reação (2.2), observa-se que para cada *mol* de oxigênio presente, quatro elétrons são utilizados. Portanto, a vazão molar de O_2 utilizada na semi-reação no catodo depende da corrente, i , requerida pela carga (C_E) e pode ser calculada através da simples relação (LARMINE e DICKS, 2003):

$$C_E = 4F \times \text{quantidade de } O_2, \quad (2.5)$$

Derivando a equação (2.5) e reagrupando, é obtida a vazão molar de oxigênio (\dot{n}_{O_2}), em *moles/s*, gasto na semi-reação (2.2) (LARMINE e DICKS, 2003):

$$\dot{n}_{O_2} = \frac{i}{4F} (\text{moles} / s) \quad (2.6)$$

Ainda, utilizando a relação da massa molar de oxigênio ($16g/mol$) em (2.6) é possível obter uma nova relação para utilização de oxigênio em uma unidade mais prática de trabalho, *Kg/s*. Inserindo também valor da constante de Faraday, verifica-se que a vazão mássica é dada por:

$$\dot{m}_{O_2} = 8,29 \times 10^{-8} i \text{ (kg} / s\text{)}. \quad (2.7)$$

Porém, se o gás oxidante a ser utilizado for ar seco, a expressão da vazão mássica deve ser obtida considerando a massa molar (igual a $28,97 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$) e a fração molar de O_2 no ar seco (21%) na expressão (2.6), logo:

$$\dot{m}_{ar} = \frac{28,97 \times 10^{-3} i}{0,21 \times 4F} = 3,57 \times 10^{-7} i \text{ (kg / s)}. \quad (2.8)$$

Como a vazão de ar não pode ser fornecida na quantidade exata que será consumida na reação do catodo, é inserida na equação (2.9) a variável relacionada razão de reagente em excesso, λ_{ar} . Com isso, a equação (2.8) fica modificada tal que:

$$\dot{m}_{ar} = 3,57 \times 10^{-7} \lambda_{ar} i \text{ (kg / s)}. \quad (2.9)$$

De acordo com PUKRUSHPAN *et al.* (2004), a mínima razão de reagente em excesso a ser empregada para obtenção de um bom desempenho da célula é igual a 2.

Na prática, a utilização da unidade em kg s^{-1} também não é muito usual na medição de vazões. Uma unidade mais comumente utilizada em sistemas de medição e controladores de vazão comerciais é a relação em ml s^{-1} . Para tal, basta converter a equação (2.9) utilizando a densidade (massa volumétrica) do ar (igual a $1,2928 \text{ kg/m}^3$), e realizar a conversão da escala de tempo. A equação a seguir é resultado dessas conversões:

$$\dot{m}_{ar} = 18,207 \times \lambda_{ar} i \text{ (ml / min)} \quad (2.10)$$

2.2.2 Taxa de utilização de hidrogênio

O raciocínio para estabelecer uma equação que determine o consumo de hidrogênio ao longo da operação de uma célula a combustível é análogo ao realizado para o oxigênio. A cada *mol* de hidrogênio utilizado, apenas dois *moles* de elétrons são liberados, logo:

$$\dot{n}_{H_2} = \frac{i}{2F} \text{ (moles / s)}. \quad (2.11)$$

A massa molar de hidrogênio é igual a $2,02 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$ e sua densidade é igual a $0,084 \text{ kg/m}^3$. Logo, utilizando essas relações na equação (2.11), obtém-se que:

$$\dot{m}_{H_2} = 1,05 \times 10^{-8} \lambda_{H_2} i \text{ (kg / s)}, \quad (2.12)$$

ou

$$\dot{m}_{H_2} = 7,05 \lambda_{H_2} i \text{ (ml / min)}, \quad (2.13)$$

em que λ_{H_2} denota a razão de reagente em excesso de H_2 .

2.3 Produção de água

O cálculo para água produzida na semi-reação (2.3) é similar ao realizado para o consumo de oxigênio/ar e hidrogênio. Para cada dois elétrons liberados, um mol de água é formado, logo:

$$\dot{n}_{H_2O} = \frac{i}{2F} \text{ (mol / s)}. \quad (2.14)$$

Considerando que a massa molecular de água é de $18,02 \times 10^{-3} \text{ kg.moles}^{-1}$, tem-se que:

$$\dot{m}_{H_2O} = 9,34 \times 10^{-8} i \text{ (kg / s)}. \quad (2.15)$$

2.4 Gerenciamento de água

Durante a operação de uma célula a combustível, os íons H^+ “carregam” de uma até cinco moléculas de água quando são transferidos do anodo para o catodo. Este processo é conhecido por arrasto eletro-osmótico (LARMINE e DICKS, 2003). Com isso, fica claro que a mobilidade dos prótons através da membrana, e conseqüentemente o bom desempenho de uma célula, é fortemente dependente do nível de hidratação da mesma (NGUYEN e WHITE, 1993).

A desidratação da membrana leva a um aumento da resistência ao fluxo de prótons, principalmente quando altas correntes são requeridas pela carga. Por outro lado, um excesso de umidificação (principalmente no catodo onde há formação de água) leva a um “alagamento” ou entupimento no canal dos gases combustíveis, bloqueando parcialmente a difusão de oxigênio pelo eletrodo poroso.

Como a relação existente entre temperatura e razão estequiométrica exerce grande importância no gerenciamento de água em uma célula a combustível, em WILLIAMS *et al.* (2004) é demonstrado que se ar seco for fornecido para uma célula operando a 60°C , ele sempre secará os eletrodos mais rápido do que a água é produzida pela reação global da célula a combustível. Em contrapartida, esse mesmo ar é quase que exclusivamente o responsável por retirar qualquer excesso de água existente no catodo evitando assim a criação da barreira que dificultaria a difusão de oxigênio.

Em LARMINE e DICKS (2003) é proposto que a umidade relativa do ar que deixa a célula a combustível deve estar entre 80% a 100% para que a mesma possua boa condutividade de prótons e conseqüentemente um bom desempenho. Assim, quando necessário, o ar e/ou o hidrogênio devem ser umidificados antes de serem fornecidos à célula. As técnicas para se manter uma apropriada taxa de umidificação em células a combustível será discutida a seguir.

2.4.1 Técnicas de umidificação

A escolha do método a ser utilizado para controle de umidificação é de grande importância no desempenho de uma célula a combustível, pois eles tendem a aumentar a complexidade e o custo do sistema. Normalmente, componentes externos a célula são utilizados no intuito de manter os gases reagentes e, conseqüentemente, a membrana polimérica umidificados para as mais diversas condições de operação. Outra técnica de umidificação que pode ser empregada é a escolha de valores específicos de operação, o que restringe as aplicações possíveis das células a combustível.

Dentre as diversas possibilidades existentes para umidificação externa, dois métodos se destacam para utilização em células a combustível: o método do borbulhamento e a injeção direta de água utilizando spray. A escolha do método a ser utilizado é de grande importância, pois eles podem aumentar a complexidade, possuir gastos operacionais para o seu funcionamento, e elevar o custo do sistema.

No método via borbulhamento, os gases antes de serem inseridos nos canais do anodo e do catodo, borbulham em um recipiente contendo água destilada. Ao fazer isso, os gases carregam moléculas de água aumentando assim o seu “grau de hidratação”.

O método via injeção direta de água com spray, consiste na utilização de compressores ou bombas para pressurizar e borrifar a água diretamente nos canais de fornecimento dos gases reagentes. Neste caso, também é necessário a utilização de uma válvula solenóide para abrir e fechar o injetor.

Em ambos os métodos, muitas vezes faz-se necessário controlar a temperatura e as vazões dos gases envolvidos no processo.

Segundo WILLIAMS *et al.* (2004), o método via borbulhamento apresenta vantagens em relação ao spray direto pela maior facilidade de implementação e pelo

menor custo, porém a sua utilização fica restrita a sistemas de baixas vazões (inferiores a 4 l/min). O sistema via spray direto é mais indicado para sistemas com vazões mais altas, pela sua capacidade superior de fornecer volumes maiores de água por unidade de tempo, além de possuir maior autonomia por não necessitar de um recipiente para armazenamento da água que será fornecida. Contudo, o método de injeção direta de água utilizando spray apresenta um custo mais elevado, além de um consumo extra de potência para acionar o compressor e a válvula solenóide.

Além das técnicas de umidificação externas, uma outra alternativa seria o uso de membranas com características autoumidificantes. Neste caso, o eletrólito é modificado para que água seja produzida e retida na membrana. A capacidade de retenção de água é aumentada ao se impregnar no eletrólito partículas de sílica e titânio na forma de dióxido de sílica (SiO_2) e dióxido de titânio (TiO_2), respectivamente. Essas partículas são altamente higroscópicas, aumentando a capacidade de retenção de água. Além disso, o eletrólito também é impregnado com nanocristais de platina. Como uma pequena parte do hidrogênio e oxigênio sofre difusão através do eletrólito¹, esses gases reagem devido ao efeito catalítico da platina, produzindo água. Essa técnica é comum em sistemas de célula a combustível onde se quer diminuir a complexidade dos módulos externos.

Além disso, sob certas condições de temperatura e razões de reagentes em excesso, é possível operar uma célula a combustível sem a necessidade de umidificação externa ou auto-umidificação. Em WILLIAMS *et al.* (2004) dados experimentais são apresentados provando a possibilidade de se operar uma célula a combustível sem utilizar nenhuma técnica de umidificação, utilizando para umidificação da membrana apenas a própria água gerada na reação do catodo, com um desempenho satisfatório em comparação quando ambos os canais são umidificados externamente. Neste método, a água produzida na semi-reação do catodo deve ser suficiente para hidratar apropriadamente a membrana. Devido à diferença nos gradientes de concentração de água nos canais do catodo e do anodo aliada a pequena espessura da membrana, ocorrerá difusão da água gerada. A esse processo dá-se o nome de difusão reversa (ou em inglês *back diffusion*).

¹ Essa difusão representa uma conhecida perda denominada cruzamento de combustível, em que uma parte dos gases oxidantes fornecidos não reagem de forma apropriada e conseqüentemente não disponibilizam energia.

Analisando os dados de LARMINE e DICKS (2003) e WILLIAMS *et al.* (2004), a limitação para essa técnica se dá pelo fato das temperaturas não poderem ser superiores a 60°C ou será provocado o ressecamento da membrana e, conseqüentemente, quedas significativas no desempenho devido ao aumento da resistência ao fluxo de prótons, além da elevação do risco de danos a membrana. Como será visto nas seções que se seguem, o desempenho de uma célula tende a ser superior em temperaturas mais elevadas, logo nem sempre é atrativo se operar a baixas temperaturas. Outro problema reside no fato de que a taxa de reagentes em excesso deve ser mantida sempre pequena, nunca superior a três, a fim de evitar o ressecamento da membrana.

2.4.2 Quantificação da hidratação da membrana

Conforme mencionado anteriormente, para que a membrana possua boa condutividade de prótons, o ar na saída do catodo deve possuir umidade relativa entre 80% e 100% .

Entende-se por umidade relativa como a razão entre a pressão parcial de água e a pressão de vapor saturado da água². De forma qualitativa, a umidade relativa relaciona a quantidade de água presente em um gás com a quantidade máxima que poderia haver na mesma temperatura sem que haja condensação da mesma, sendo que em uma mistura de gases, a pressão total do sistema corresponde à soma das pressões exercidas por cada um dos componentes da mistura.

Para uma mistura composta por n diferentes gases, tem-se que:

$$P_{total} = P_{gas_1} + P_{gas_2} + \dots + P_{gas_n} \quad (2.16)$$

sendo P_{gas_j} , com $j=1, \dots, n$, as respectivas pressões dos gases contidos na mistura.

Assim, a medida de umidade relativa pode variar de 0 até 1 ou ainda pode ser apresentada na forma percentual:

² A pressão de vapor saturado relaciona o máximo valor que a pressão de vapor de água pode assumir para que haja equilíbrio em uma dada temperatura. Se a pressão de vapor de água é maior que a pressão de vapor saturado, ocorrerá condensação de água.

$$\text{umidade relativa, } \phi = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^{sat}} (100\%), \quad (2.17)$$

sendo P_{H_2O} a pressão parcial de vapor de água e $P_{H_2O}^{sat}$ a pressão de vapor saturado da água.

A expressão empírica que representa $P_{H_2O}^{sat}$ em relação à temperatura (em K) é apresentada em AL-BAGHDADI (2005), LEE *et al.*, (2008) e MOREIRA e DA SILVA (2009):

$$\begin{aligned} \log_{10} P_{H_2O}^{sat} = & -2,1794 + 0,02953(T - 273,15) - \\ & - 9,1837 \times 10^{-5} (T - 273,15)^2 + 1,4454 \times 10^{-7} (T - 273,15)^3 . \end{aligned} \quad (2.18)$$

Uma forma de dimensionar a quantidade de vapor de água no ar é analisar a pressão parcial de vapor de água em sua mistura gasosa³. Analisando a saída do catodo, considerando que a pressão parcial é proporcional a fração molar da mistura de gases, temos:

$$\frac{P_{H_2O}}{P_{saida}} = \frac{\text{número de moles de água}}{\text{numero total de moles}} = \frac{\dot{n}_{H_2O}}{\dot{n}_{H_2O} + \dot{n}_{O_2} + \dot{n}_{resto}}, \quad (2.19)$$

sendo, P_{saida} é a pressão total na saída da célula, \dot{n}_{H_2O} a vazão molar de água, \dot{n}_{O_2} a vazão molar de oxigênio, \dot{n}_{resto} a vazão molar dos demais gases que compõem o ar.

A taxa de utilização de oxigênio pode ser representada por:

$$\dot{n}_{O_2} = \text{taxa de } O_2 \text{ fornecida} - \text{taxa de } O_2 \text{ utilizada}. \quad (2.20)$$

Agora, supondo que toda água produzida no catodo seja removida pelo ar fornecido, substituindo a expressão (2.6), que representa a taxa de oxigênio utilizado, em (2.20), obtêm-se a relação:

³ É importante ressaltar que existe uma grande diferença entre gás e vapor. Vapor é a designação dada à matéria no estado gasoso, quando é capaz de existir em equilíbrio com o líquido ou com o sólido correspondente, podendo sofrer liquefação pelo simples abaixamento de temperatura ou aumento da pressão. Já o gás é o estado fluido da matéria, impossível de ser liquefeito só por um aumento de pressão ou só por uma diminuição de temperatura, o que o diferencia do vapor (WYLEN *et al.*, 2003).

$$\dot{n}_{O_2} = (\lambda_{ar} - 1) \frac{i}{4F} \text{ (moles / s)}. \quad (2.21)$$

Para a reação global em células a combustível, os componentes presentes no ar diferentes de oxigênio são inertes para a reação. Logo, a taxa de entrada e saída desses gases na célula é a mesma. Considerando que o percentual dos gases inertes ao processo contido no ar em relação ao oxigênio ocorre na proporção de 79% para 21%, respectivamente, pode-se dizer que:

$$\dot{n}_{resto} = \frac{0,21}{0,79} \times \lambda_{ar} \times \frac{i}{4F} = 3,79 \times \frac{\lambda_{ar} i}{4F} \text{ (moles / s)}. \quad (2.22)$$

Substituindo (2.13), (2.21) e (2.22) em (2.19), obtemos:

$$P_{H_2O} = \frac{0,42}{\lambda + 0,21} P_{saída} \quad (2.23)$$

Esta fórmula simples demonstra que a pressão de vapor de água na saída depende simplesmente da razão de fornecimento em excesso do ar e da sua pressão de saída. É importante ressaltar que as equações apresentadas ignoram qualquer vapor de água no canal de entrada da célula, ou seja, quando ar seco é utilizado como gás reagente. Considerando que o ar na entrada possua uma quantidade significativa de vapor de água, a pressão total na entrada é dada pela expressão:

$$P_{entrada} = P_{ar\ seco} + P_{H_2O}, \quad (2.24)$$

sendo que $P_{ar\ seco}$ denota a pressão parcial de ar seco na entrada do catodo.

Refazendo os passos de (2.17) até (2.23) levando em consideração o proposto em (2.24), chega-se a expressão para a pressão de vapor de água no canal de saída considerando que o ar fornecido na entrada contenha quantidade significativa de vapor de água:

$$P_{H_2O\ saída} = \frac{(0,42 + \psi\lambda)P_{saída}}{(1 + \psi)\lambda + 0,21} \quad (2.25)$$

em que ψ é um fator de correção que relaciona a proporção entre pressão de vapor de água e a pressão de ar seco na mistura gasosa na entrada segundo a relação das pressões parciais (2.24), tal que:

$$\psi = \frac{P_{H_2O\ entrada}}{P_{entrada} - P_{H_2O\ entrada}} \quad (2.26)$$

2.5 Interligando células em série

A tensão gerada por uma célula unitária é bem pequena (tensões úteis inferiores a $1V$) como será mostrado nos capítulos que seguem. A tensão útil para operação (considerando uma densidade de corrente de $0,5 A/cm^2$) é em média de $0,7V$ (LARMINE e DICKS, 2003). Como a maior parte dos dispositivos eletro-eletrônicos não operam em um nível de tensão tão reduzida, a solução adotada é a conexão de várias células unitárias em série.

A forma mais usual de realizar essa conexão é utilizando as chamadas placas bipolares. As placas bipolares conectam a superfície de um catodo ao anodo da célula imediatamente ao lado, além de servirem como vias de alimentação de oxigênio para o catodo e hidrogênio para o anodo, provendo a todas as células quantidades homogêneas e suficientes de ambos os gases, sem realizar com isso interconexão entre as vias de alimentação.

As placas bipolares são compostas por excelentes condutores para diminuir as resistências parasitas, visto o fato de se trabalhar a altas correntes com baixas tensões, tornando as perdas por resistências parasitas extremamente significativas.

Ao conjunto de duas ou mais células a combustível, interligadas em série dá-se o nome de empilhamento (em inglês *stack*).

Logo, a tensão de um empilhamento genérico, formada por n células conectadas em série é dada pela expressão:

$$V_{pilha} = nV_{célula} \quad (2.26)$$

em que n representa o número de células unitárias ligadas em série, $V_{célula}$ a tensão de uma única célula

2.6 Conclusão

Neste capítulo foi apresentado o funcionamento básico de uma célula a combustível do tipo PEM e os principais componentes que a constituem. Além disso, as equações para o cálculo das taxas de utilização dos gases reagentes e de produção de água foram apresentadas.

Outro t3pico importante discutido neste cap3tulo foi 3 determinac3o dos valores adequados de hidratac3o da membrana polim3rica para otimiza3o do desempenho e opera3o segura de uma c3lula a combust3vel, al3m da apresenta3o das principais t3cnicas de umidifica3o externas utilizadas para garantir estes valores.

Capítulo 3

Modelo Não-Linear de Uma Célula a Combustível Tipo PEM

Se toda a energia química dos gases reagentes em uma célula a combustível fosse convertida em trabalho para mover elétrons para um circuito externo, então a sua tensão de saída seria igual ao potencial de equilíbrio termodinâmico. Contudo, quando uma célula a combustível é colocada em operação, verifica-se a existência de perdas consideráveis que são dependentes das suas condições de operação (LARMINE e DICKS, 2003). Assim, para prever o desempenho de uma célula a combustível em diferentes condições de operação, considerando suas perdas, são propostos modelos matemáticos fundamentados em equações eletroquímicas, termodinâmicas e de mecânica dos fluidos (AL-BAGHDADI, 2005, AMPHLETT *et al.*, 1995a, AMPHLETT *et al.*, 1995b, CORREA *et al.*, 2004, CHU *et al.*, 2000, FOWLER *et al.*, 2002, HARALDSSON e WIPKE, 2004, LARMINE e DICKS, 2003, LEE e LALK, 1998, MANN *et al.*, 2000, MOREIRA e DA SILVA, 2009, SPRINGER *et al.*, 1991, US DEPARTMENT OF ENERGY, 2002, WANG *et al.*, 2005, YI e NGUYEN, 1999).

Neste capítulo, é proposto um modelo semi-empírico não-linear que possui uma única equação de 10 (dez) parâmetros, baseado no modelo proposto em MOREIRA e DA SILVA (2009) que visa prever o desempenho estático de uma célula a combustível do tipo PEM. Esse modelo possui graus de liberdade suficientes para prever o desempenho de uma célula, sendo mais simples e apresentando menor esforço computacional do que outros modelos encontrados na literatura (AL-BAGHDADI, 2005; AMPHLETT *et al.*, 1995b; BORDONS *et al.* 2007; LEE e LALK, 1998; MANN *et al.*, 2000).

3.1 Potencial de equilíbrio termodinâmico

A determinação da “energia química” que será liberada em uma determinada reação e convertida em trabalho externo não é simples de se dimensionar. No caso de células a combustível do tipo PEM, seria como avaliar a “energia química” que seria liberada na reação principal que envolve a utilização de H_2 e O_2 produzindo H_2O . Para isso, são comumente utilizados os conceitos termodinâmicos de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs (LARMINE e DICKS, 2003).

3.1.1 Entalpia

Define-se entalpia, H , como a quantidade de energia contida em uma determinada substância que sofre reação (WYLEN *et al.*, 2003), ou seja, em uma reação, cada substância apresenta certa quantidade de energia que é liberada no momento em que os reagentes são transformadas nos produtos.

Devido à dificuldade em se determinar a entalpia de uma substância em uma reação, na prática o que é medido é a sua variação (ΔH) durante o processo. Essa variação corresponde à quantidade de energia que é liberada ou absorvida durante o processo.

O cálculo da variação da entalpia é dado pela expressão:

$$\Delta H = H_{\text{produtos}} - H_{\text{reagentes}} \quad (3.1)$$

Utiliza-se o termo entalpia de formação, H_f , ao se adotar a convenção, para elementos puros, do ponto de referência ou energia zero nas condições padrões de temperatura e pressão (273,15K e 0,1MPa, respectivamente).

Da mesma forma, utiliza-se a simbologia \bar{h}^0 para representar a entalpia por *mol* ou molar.

3.1.2 Entropia

A entropia (S) é uma grandeza termodinâmica associada ao grau de desordem de um sistema. A entropia é relacionada com a parte de energia que não pode ser transformada em trabalho durante transformações termodinâmicas (WYLEN *et al.*, 2003).

Assim como a entalpia, o que é normalmente medido em uma reação é variação da entropia (ΔS):

$$\Delta S = S_{\text{produtos}} - S_{\text{reagentes}} . \quad (3.2)$$

Os conceitos de entropia de formação S_f e entropia molar \bar{s}^0 se aplicam de forma similar à entalpia.

3.1.3 Energia livre de Gibbs

Com o entendimento dos conceitos de entalpia e entropia, torna-se possível definir a energia livre de Gibbs.

Entende-se por energia livre de Gibbs como a energia disponível para que o sistema realize trabalho útil. A energia livre foi inicialmente proposta na década de 1870 pelo físico e matemático Willard Gibbs (ATKINS *et al.*, 2001).

A energia livre de Gibbs (G) é descrita pela equação:

$$G = H - TS . \quad (3.3)$$

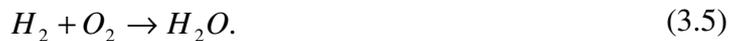
Assim como a entalpia e a entropia, o valor medido na prática em uma reação é a variação da energia livre de Gibbs (ΔG).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = G_{\text{produtos}} - G_{\text{reagentes}} . \quad (3.4)$$

Mantendo a mesma simbologia estabelecida para entalpia e entropia, a energia livre de Gibbs de formação é representada por G_f e o valor por mol \bar{g}^0 .

3.1.4 Tensão de circuito aberto

A reação básica de uma célula a combustível é dada por:



Assim, a variação molar da energia livre Gibbs pode ser descrita utilizando a equação (3.4) na forma:

$$\Delta \bar{g}_f^0 = \bar{g}_{f \text{ produtos}}^0 - \bar{g}_{f \text{ reagentes}}^0 = (\bar{g}_f^0)_{H_2O} - (\bar{g}_f^0)_{H_2} - 0.5(\bar{g}_f^0)_{O_2} . \quad (3.6)$$

Os valores de $\Delta \bar{g}_f^0$ para diversos valores de temperatura de varias substâncias podem ser encontrados em tabelas padrão de termodinâmicas. A tabela 3.1 apresenta

alguns valores da energia livre de Gibbs para a reação (3.5), à pressão padrão, para diferentes valores de temperaturas de operação levando em consideração o estado (líquido ou gasoso) da água produzida.

O índice negativo dos valores de $\Delta\bar{g}_f$ indica que há liberação de energia na reação.

Tabela 3.1 - $\Delta\bar{g}_f$ para a reação $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$ para várias temperaturas

Estado da água produzida	Temperatura (°C)	$\Delta\bar{g}$ (KJ / mol ⁻¹)
Líquida	25	-237,2
Líquida	80	-228,2
Gás	80	-226,1
Gás	100	-225,2
Gás	400	-210,3
Gás	800	-188,6
Gás	1000	-177,4

Considerando que para cada molécula de H_2 utilizada, uma molécula de água é formada e dois elétrons são liberados, então, para um mol de hidrogênio $2N$ elétrons são liberados, em que N denota o número de Avogadro. Com isso, pode-se afirmar que a carga que flui é equivalente a (LARMINE e DICKS, 2003):

$$-2Ne = -2F, \quad (3.7)$$

sendo e a carga de um elétron e F a constante de Faraday.

Com isso, o trabalho elétrico, W_e , para mover um *mol* de elétrons através de um circuito externo, considerando E como a tensão da célula, é descrito por:

$$W_e = -2FE \text{ (Joules)}. \quad (3.8)$$

Se considerarmos que o sistema não possui perdas, ou seja, é reversível, então o trabalho elétrico a ser realizado é equivalente a energia livre de Gibbs liberada. Logo,

$$\Delta\bar{g} = -2FE. \quad (3.9)$$

Rearranjando para colocar a expressão (3.9) em função da tensão, obtêm-se:

$$E = -\frac{\Delta\bar{g}_f}{2F}. \quad (3.10)$$

Se a reação ocorrer em condições padrões de temperatura e pressão:

$$E^0 = -\frac{\Delta\bar{g}_f^0}{2F}. \quad (3.11)$$

3.1.5 Equação de Nernst

Para uma reação genérica



a variação da energia livre de Gibbs pode ser definida por (LARMINE e DICKS, 2003):

$$\Delta\bar{g}_f = \Delta\bar{g}_f^0 + RT \ln \left(\frac{a_J^j a_K^k}{a_L^l a_M^m} \right), \quad (3.13)$$

sendo $\Delta\bar{g}_f^0$ a variação molar da energia livre de Gibbs de formação a pressão padrão, R a constante universal dos gases perfeitos ($R = 8,31 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T a temperatura de operação e os parâmetros a_X^y representam a atividade de y moles de X em uma reação. Define-se por atividade como a medida do quanto às interações entre moléculas numa solução ou num gás não-ideal desviam da idealidade.

A constante universal dos gases perfeitos é uma constante física que relaciona o número de moléculas de um gás com a sua pressão e temperatura segundo a relação formulada por Benoît Paul-Émile Clapeyron conhecida como Equação de Estado dos Gases Perfeitos (FELTRE, 2004):

$$\frac{PV}{T} = nR. \quad (3.14)$$

Qualquer gás que obedeça a essa lei será considerado um gás perfeito ou ideal. Em condições ambientais normais, tais como as próximas da temperatura e pressão padrões, a maioria dos gases reais comportam-se qualitativamente como um gás ideal.

Para gases que se comportem como gases ideais a atividade, a , pode ser descrita por (LARMINE e DICKS, 2003):

$$a = \frac{P}{P^0}, \quad (3.15)$$

sendo P a pressão parcial do gás em questão e P^0 a pressão padrão de $0,1 \text{ MPa}$.

Utilizando a aproximação proposta e, assim, aplicando (3.15) em (3.13), obtêm-se:

$$\Delta\bar{g}_f = \Delta\bar{g}_f^0 - RT \ln \left(\frac{\frac{P_{H_2}}{P^0} \left(\frac{P_{O_2}}{P^0} \right)^{\frac{1}{2}}}{\frac{P_{H_2O}}{P^0}}} \right). \quad (3.16)$$

Se a unidade de pressão utilizada for *atm* e considerando que *1atm* é aproximadamente igual a *0,1MPa*, obtêm-se mais uma simplificação em (3.16) tal que:

$$\Delta\bar{g}_f = \Delta\bar{g}_f^0 - RT \ln \left(\frac{P_{H_2} (P_{O_2})^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \right). \quad (3.17)$$

Ainda, substituindo (3.9) em (3.17), obtêm-se uma nova relação em função da tensão:

$$E = -\frac{\Delta\bar{g}_f^0}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} (P_{O_2})^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \right). \quad (3.18)$$

Considerando a equação (3.11), que exprime a relação para E^0 , e a inserindo em (3.18), obtêm-se:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} (P_{O_2})^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \right). \quad (3.19)$$

Além disso, supondo que a água formada estará na forma líquida e não em uma mistura de gases, a pressão parcial de água será igual a *1* (LARMINE e DICKS, 2003). Logo,

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(P_{H_2} (P_{O_2})^{\frac{1}{2}} \right). \quad (3.20)$$

Esta equação foi observada inicialmente por Walther Hermann Nernst, ficando assim conhecida como equação de Nernst. O valor de E^0 corresponde à tensão de circuito aberto a pressão padrão e varia conforme a temperatura T (K) (tabela 1) segundo a relação (MOREIRA e DA SILVA, 2009):

$$E^0 = 1,229 - 0,85 \times 10^{-3} (T - 298,15). \quad (3.21)$$

3.1.6 Efeitos da pressão e concentração dos gases

Os gases reagentes podem ser fornecidos puros ou sob a forma de uma mistura gasosa. No lado do catodo particularmente, o oxigênio muitas vezes é fornecido na forma de ar, cuja composição é quase que na sua totalidade uma mistura de oxigênio e nitrogênio, saturada com vapor de água na temperatura de operação da célula.

Considerando a lei de Dalton das pressões parciais descrita na equação (2.16), para o canal do catodo tem-se que:

$$P_{ca} = P_{O_2} + P_{N_2} + P_{H_2O}, \quad (3.22)$$

em que P_{ca} representa a pressão no catodo, P_{O_2} , P_{N_2} e P_{H_2O} denotam, respectivamente, as pressões parciais de oxigênio, nitrogênio e vapor de água no catodo.

Colocando em termos de fração molar, a equação (3.22) pode ser reescrita segundo a relação:

$$x_{O_2} + x_{N_2} + x_{H_2O}^{ca} = 1, \quad (3.23)$$

sendo x_{O_2} , x_{N_2} e $x_{H_2O}^{ca}$ as frações molares de oxigênio, nitrogênio e a fração molar de vapor de água no catodo, respectivamente.

Em AMPHLETT *et al.* (1995a) é demonstrado através de equações de mecânica dos fluidos, análise de dados empíricos e aproximações simplificadoras que, para uma mistura de oxigênio e nitrogênio saturados com vapor de água na temperatura de operação da célula além de considera a pressão total no canal do catodo constante, a pressão parcial de oxigênio pode ser descrita pela expressão:

$$P_{O_2} = P_{ca} \left[1 - x_{H_2O}^{ca} - x_{N_2} \exp\left(\frac{0.291I}{T^{0.832}}\right) \right], \quad (3.24)$$

em que I denota a densidade de corrente em A/cm^2 . Analisando a expressão (3.22), é possível verificar que o termo exponencial sempre será muito próximo de 1 (um) mesmo ao se trabalhar no caso crítico de altas densidades de corrente com baixas temperaturas. Por exemplo, para uma densidade de corrente de $0,8 A/cm^2$ e temperaturas de $298K$, o termo exponencial seria igual a $1,002$. Portanto, visando simplificar a expressão (3.20), o termo exponencial pode ser desprezado sem perda significativa (MOREIRA e DA SILVA, 2009). Logo:

$$P_{O_2} = P_{ca} [1 - x_{H_2O}^{ca} - x_{N_2}]. \quad (3.25)$$

Em AMPHLETT *et al.* (1995a) e WANG *et al.* (2005) é proposto que a pressão efetiva de água no catodo é igual à pressão de vapor saturado de água a temperatura T , $P_{H_2O}^{sat}$. Assim,

$$x_{H_2O}^{ca} = \frac{P_{H_2O}^{sat}}{P_{ca}}. \quad (3.26)$$

Supondo também que haja uma boa circulação do gás oxidante no canal catodo, a relação entre a fração molar de oxigênio, x_{O_2} , e a fração molar de nitrogênio, x_{N_2} , será constante:

$$x_{N_2} = \beta x_{O_2}, \quad (3.27)$$

sendo β uma constante.

Substituindo (3.26) e (3.27) em (3.25), chega-se à seguinte expressão para pressão parcial de oxigênio no catodo

$$P_{O_2} = \gamma (P_{ca} - P_{H_2O}^{sat}), \quad (3.28)$$

em que,

$$\gamma = \frac{1}{1 + \beta}. \quad (3.29)$$

No lado do anodo, se o gás reagente for hidrogênio puro saturado com vapor de água e assumindo que a pressão efetiva de água no anodo seja igual a 50% da pressão de vapor saturado (AMPHLETT *et al.*, 1995, PUKRUSHPAN *et al.*, 2005), então a pressão parcial de hidrogênio, P_{H_2} , pode ser descrita por:

$$P_{H_2} = (0.5 P_{H_2O}^{sat}) \left[\frac{1}{\exp\left(\frac{1,653I}{T^{1,334}}\right) x_{H_2O}^{an}} - 1 \right]. \quad (3.30)$$

Assim como na expressão (3.24), o termo exponencial pode ser desprezado mesmo ao se trabalhar nos casos críticos de altas densidades de correntes e baixas temperaturas. Logo (3.30) pode ser simplificada, obtendo:

$$P_{H_2} = (0.5 P_{H_2O}^{sat}) \left[\frac{1}{x_{H_2O}^{an}} - 1 \right]. \quad (3.31)$$

Supondo que a pressão efetiva de água no anodo é igual pressão de vapor saturado de água a temperatura T , $P_{H_2O}^{sat}$, obtêm-se:

$$x_{H_2O}^{an} = 0,5 \frac{P_{H_2O}^{sat}}{P_{an}}, \quad (3.32)$$

sendo P_{an} a pressão total no anodo. Substituindo (3.32) em (3.31), conclui-se que:

$$P_{H_2} = P_{an} - 0,5P_{H_2O}^{sat}. \quad (3.33)$$

Assim, substituindo (3.21), (3.28) e (3.33) em (3.20), chega-se à seguinte expressão para o potencial de equilíbrio termodinâmico de uma célula do tipo PEM:

$$E = 1,229 - 0,85 \times 10^{-3} (T - 298,15) + 4,31 \times 10^{-5} T \times \left[\ln(P_{an} - 0,5P_{H_2O}^{sat}) + 0,5 \ln(\gamma(P_{ca} - P_{H_2O}^{sat})) \right]. \quad (3.34)$$

É possível reescrever a equação (3.34) para se obter o potencial de equilíbrio termodinâmico na forma:

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 T + \varepsilon_3 T \ln(P_{an} - 0,5P_{H_2O}^{sat}) + \varepsilon_4 \ln(P_{ca} - P_{H_2O}^{sat}), \quad (3.35)$$

em que:

$$\varepsilon_1 = 1,4833, \quad (3.36)$$

$$\varepsilon_2 = -0,85 \times 10^{-3} + 2,155 \times 10^{-5} \ln \gamma, \quad (3.37)$$

$$\varepsilon_3 = 4,31 \times 10^{-5}, \quad (3.38)$$

$$\varepsilon_4 = 2,155 \times 10^{-5}. \quad (3.39)$$

3.2 Perdas em uma célula a combustível

As perdas representam o processo irreversível nas reações que envolvem células a combustível, sendo responsáveis em causar quedas no potencial elétrico disponível para um circuito externo.

Existem três principais perdas em se tratando de células a combustível: as perdas de ativação, perdas ôhmicas e perdas de concentração.

3.2.1 Perda de ativação

A perda de ativação (η_{act}) é decorrente das reações químicas que ocorrem na superfície dos eletrodos, em que devido ao fenômeno cinético, as taxas de reações podem ocorrer de forma lenta e, assim, uma proporção da tensão gerada será perdida durante o processo de se transferir os elétrons entre os eletrodos. As perdas de ativação são mais significativas ao se trabalhar com baixas correntes e possuem característica altamente não-linear.

Em AMPHLETT *et al.* (1995b), é proposta uma equação para modelar a perda de ativação para uma célula tipo PEM *Ballard Mark IV* fabricada pela *Nexa*:

$$\eta_{act} = \xi_1 + \xi_2 T + \xi_3 T \ln(C_{O_2}^*) + \xi_4 \ln(i), \quad (3.40)$$

sendo os coeficientes ξ_1 , ξ_2 , ξ_3 e ξ_4 constantes obtidas através dos dados experimentais, $i(A)$ a corrente fornecida pela célula e $C_{O_2}^*$ representa a concentração efetiva de oxigênio na interface catalítica. Segundo AMPHLETT *et al.* (1995b), $C_{O_2}^*$ pode ser relacionado com a pressão parcial de oxigênio na interface catalítica e a temperatura de operação da célula conforme a relação:

$$C_{O_2}^* = \frac{P_{O_2}}{5,08 \times 10^6 \exp\left(\frac{-498}{T}\right)}. \quad (3.41)$$

Visando obter um modelo generalizado que não fosse restrito as células *Ballard Mark IV*, em MANN *et al.* (2000) são propostas faixas de valores para os parâmetros da equação (3.41), obtidos empiricamente, em que:

$$\xi_1 \in [-0,952, -0,944], \quad (3.42)$$

$$\xi_3 \in [7,4 \times 10^{-5}, 7,8 \times 10^{-5}], \quad (3.43)$$

$$\xi_4 \in [-1,98 \times 10^{-4}, -1,88 \times 10^{-4}], \quad (3.44)$$

ξ_2 é uma variável que depende da área ativa da célula, $A(cm^2)$, e da concentração efetiva de hidrogênio na interface catalítica, $C_{H_2}^*$, sendo dada por:

$$\xi_2 = 0,00286 + 0,002 \ln(A) + 4,3 \times 10^{-5} \ln C_{H_2}^*. \quad (3.45)$$

Uma expressão para $C_{H_2}^*$ é obtida em AMPHLETT *et al.* (1995a), descrita por:

$$C_{H_2}^* = \frac{P_{H_2}}{1,09 \times 10^6 \exp\left(\frac{-77}{T}\right)}. \quad (3.46)$$

Neste ponto é importante ressaltar que as concentrações efetivas de oxigênio e hidrogênio expostas em (3.41) e (3.46), respectivamente, são determinadas através da lei de Henry. Diferentes valores para a constante de Henry podem ser encontrados na literatura (MANN *et al.*, 2006), porém somente as formas das equações são importantes, uma vez que os coeficientes da equação da tensão da célula a combustível serão encontrados utilizando técnicas de regressão linear nos dados experimentais obtidos, como será mostrado nos capítulos que se seguem.

Substituindo (3.41) e (3.46) em (3.40) e considerando as equações propostas para P_{H_2} e P_{O_2} em (3.30) e (3.25), respectivamente, obtêm-se o seguinte equacionamento para a perda de ativação:

$$\eta_{act} = \alpha_1 + \alpha_2 T + \alpha_3 T \ln(P_{an} - 0,5 P_{H_2O}^{sat}) + \alpha_4 T \ln(P_{ca} - P_{H_2O}^{sat}) + \alpha_5 T \ln(i), \quad (3.47)$$

em que

$$\alpha_1 = \xi_1 - 0,0033 + 498 \xi_3, \quad (3.48)$$

$$\alpha_2 = 0,0023 + 0,002 \ln(A) + (\ln \gamma - 15,4408) \xi_3, \quad (3.49)$$

$$\alpha_3 = 4,3 \times 10^{-5}, \quad (3.50)$$

$$\alpha_4 = \xi_3, \quad (3.51)$$

$$\alpha_5 = \xi_4. \quad (3.52)$$

Ao se comparar as equações (3.35) e (3.47), nota-se que todos os termos do lado direito da equação (3.47), exceto o termo associado a α_5 , tem a mesma forma dos termos da equação (3.35). Portanto, a equação de perdas por ativação pode ser vista como uma correção nos termos da equação (3.35) para levar em consideração as perdas na célula sem carga, mais um termo que é dependente da temperatura de operação da célula multiplicado pelo logaritmo da corrente. Essa abordagem é diferente das usuais, (AL-BAGHDADI, 2005, AMPHLETT *et al.*, 1995b, CORREA *et al.*, 2004, MANN *et al.*, 2000) para a previsão da tensão de saída de uma célula a combustível, levando a menos parâmetros a serem identificados e conseqüentemente a um esforço computacional menor.

3.2.2 Perdas ôhmicas

As perdas ôhmicas são resultantes da resistência ao fluxo de elétrons através dos eletrodos, da resistência ao fluxo de prótons através da membrana e devido à resistência de contato entre o eletrodo e o circuito externo.

A resistência ôhmica depende do material utilizado na fabricação dos eletrodos e das condições de operação da célula como, por exemplo, de temperatura, densidade de corrente e umidade da membrana.

Em AMPHLETT *et al.* (1995a) a perda ôhmica, η_{ohm} , é modela por:

$$\eta_{ohm} = -R^{int} i, \quad (3.53)$$

sendo

$$R^{int} = r_1 + r_2 T + r_3 i + r_4 T^2 + r_5 i^2 + r_6 T i, \quad (3.54)$$

com os parâmetros r_j , para $j=1, \dots, 6$, obtidos através de uma técnica de regressão linear de dados experimentais. Ainda em AMPHLETT *et al.* (1995b), é demonstrado que os parâmetros relacionados à T^2 , Ti e i^2 não influenciam significativamente no valor da resistência interna, R^{int} , podendo este ser representado, sem perda significativa, pela expressão reduzida:

$$R^{int} = r_1 + r_2 T + r_3 i. \quad (3.55)$$

Em MANN *et al.* (2000), baseado nas equações teóricas propostas por SPRINGER *et al.*, (1991) e nos dados experimentais obtidos por BÜCHI e SCHERER (1996), é proposto uma modelagem empírica para a resistência ao fluxo de prótons através da membrana, segundo a qual:

$$R^{proton} = \frac{\rho_m l}{A}, \quad (3.56)$$

em que l representa a espessura da membrana em cm , A a área ativa da célula em cm^2 e ρ_m a resistência específica da célula ao fluxo de prótons hidratados, medidos em $\Omega \times cm$, dada por:

$$\rho_m = \frac{181,6 \left[1 + 0,03 \left(\frac{i}{A} \right) + 0,062 \left(\frac{T}{303} \right)^2 \left(\frac{i}{A} \right)^{2,5} \right]}{\left[\tau - 0,634 - 3 \left(\frac{i}{A} \right) \right] \exp \left(4,18 \left[\frac{T - 303}{T} \right] \right)}, \quad (3.57)$$

sendo τ um parâmetro empírico que pode ser ajustado até um valor máximo igual a 23 (vinte e três).

O parâmetro empírico τ é influenciado por vários fatores como o procedimento de preparo da membrana, pela umidade relativa, pela razão de reagente em excesso e também pelo tempo de operação da membrana. Tudo isso o torna difícil de ser ajustado através de considerações teóricas, sendo portanto realizado através de dados experimentais. Em resumo, pode-se dizer que τ é um parâmetro de ajuste utilizado para adequar a equação (3.57) aos dados experimentais obtidos.

Outra observação importante a ser feita com relação à equação (3.57) é que ela foi obtida especificamente para uma membrana *Nafion 117*, sob condições específicas de operação. Em BÜCHI e SCHERER (1996), é demonstrado que os valores de resistência podem variar significativamente em relação aos valores apresentados em MANN *et al.* (2000), o que demonstra a sua forte dependência com relação à constituição dos canais de suprimento dos gases reagentes e também pela natureza dos eletrodos utilizados. Com isso, não há garantias de que a equação (3.57) possa ser utilizada com sucesso para prever a resistência da membrana para diferentes células com diferentes construções.

Contudo, a equação (3.57) pode ser útil na obtenção de uma equação mais simples para a resistência ao fluxo de prótons. Em MOREIRA e DA SILVA (2009) é demonstrado que para valores apropriados de τ , a expressão (3.57) fornece valores para resistividade da membrana aproximadamente iguais aos fornecidos por (3.54). Para isso, defini-se

$$\rho^{\text{int}} = \bar{\rho}_1 + \bar{\rho}_2 T + \bar{\rho}_3 i + \bar{\rho}_4 T^2 + \bar{\rho}_5 i^2 + \bar{\rho}_6 Ti. \quad (3.58)$$

como a resistividade da membrana da célula associada R^{int} de (3.54), e utiliza-se (3.57) para o cálculo a resistividade da membrana, ρ_m , para variações da densidade de corrente entre 0.1 à 0.8 A/cm^2 e de temperatura entre 290 K até 360 K . Assim, utilizando os dados obtidos, os valores dos coeficientes de (3.58) podem ser calculados através da utilizando o método dos mínimos quadrados (STRANG, 1988). Ainda em MOREIRA e DA SILVA (2009), é demonstrado que os valores de resistência calculados através de (3.57), considerando $\tau = 14$, e através de (3.58) possuem um desvio máximo de 5,5%.

Ao analisar os dados obtidos com (3.58) percebe-se que os termos relacionados a i^2 e Ti podem ser negligenciados sem perdas significativas para ρ^{int} , tal que:

$$\rho^{int} = \bar{\rho}_1 + \bar{\rho}_2 T + \bar{\rho}_3 i + \bar{\rho}_4 T^2. \quad (3.59)$$

Assim, como as perdas ôhmicas associadas à resistência no eletrodo são usualmente modeladas como uma constante multiplicada pela corrente, a seguinte equação é proposta para modelar a resistência associada ao fluxo de prótons através da membrana e a resistência do eletrodo:

$$R_{eq} = \tilde{r}_1 + \tilde{r}_2 T + \tilde{r}_3 i + \tilde{r}_4 T^2. \quad (3.60)$$

Assim, a perda ôhmica total é dada por:

$$\eta_{ohm} = -R_{eq} i. \quad (3.61)$$

3.2.3 Perdas por concentração

As perdas por concentração, também conhecidas como perdas por transporte de massa, são resultantes da variação da concentração efetiva dos gases reagentes na superfície dos eletrodos durante a operação da célula a combustível, sendo mais relevantes ao se trabalhar com altas densidades de corrente.

Se ar é utilizado como oxidante e não for bem circulado, ao se requerer altas correntes, o nitrogênio pode se acumular no catodo e bloquear o suprimento de oxigênio. Além disso, as perdas de concentração também podem ser causadas pelo aumento da formação de água líquida resultante da reação química no catodo.

Em LARMINE e DICKS (2003), uma equação empírica para as perdas por concentração é apresentada:

$$\eta_{conc} = m \exp(ni), \quad (3.62)$$

sendo n e m são constantes.

3.3 Tensão de saída de uma célula

A combinação do potencial de equilíbrio termodinâmico, E , mais as irreversibilidades relacionadas às perdas de ativação, η_{act} , perdas ôhmicas, η_{ohm} , e perdas de concentração, η_{conc} , dadas pelas equações (3.35), (3.47), (3.61) e (3.62), respectivamente, definem a tensão de saída para uma célula unitária como:

$$V_{cell} = E + \eta_{act} + \eta_{ohm} + \eta_{conc} \quad (3.63)$$

Substituindo (3.35), (3.47), (3.61) e (3.62) em (3.63), obtêm-se:

$$V_{cell} = \psi_1 + \psi_2 T + \psi_3 T \ln(P_{an} - 0,5 P_{H_2O}^{sat}) + \psi_4 T \ln(P_{ca} - P_{H_2O}^{sat}) + \psi_5 T \ln(i) + \psi_6 i + \psi_7 T i + \psi_8 i^2 + \psi_9 T^2 i + m \exp(ni) , \quad (3.64)$$

em que $\psi_1 = \varepsilon_1 + \alpha_1$, $\psi_2 = \varepsilon_2 + \alpha_2$, $\psi_3 = \varepsilon_3 + \alpha_3$, $\psi_4 = \varepsilon_4 + \alpha_4$, $\psi_5 = \alpha_5$, $\psi_6 = -r_1$, $\psi_7 = -r_2$, $\psi_8 = -r_3$ e $\psi_9 = -r_4$.

3.4 Conclusão

Neste capítulo, foi proposto um modelo semi-empírico não-linear simplificado, composto por uma única equação de 10 (dez) parâmetros, baseado no modelo proposto por MOREIRA e DA SILVA (2009), com o objetivo de prever o desempenho estático de uma célula a combustível genérica do tipo PEM sob diferentes condições de operação.

Neste modelo, foram apresentadas as equações para determinação do valor de tensão de circuito aberto e das perdas existentes na operação de uma célula tipo PEM: perda de ativação, perda ôhmica e perda de concentração.

Através deste modelo, torna-se possível identificar as variáveis a serem controladas durante a operação de uma célula a combustível e, assim, determinar os materiais e métodos necessários para a instrumentação de um sistema de aquisição de dados e controle para uma célula a combustível do tipo PEM. Com isso, será possível gerar dados experimentais que permitam a identificação do modelo proposto utilizando uma técnica de regressão linear.

Capítulo 4

Sistema de Aquisição de Dados e Controle

Os parâmetros da equação (3.64), ψ_j para $j = 1, \dots, 9$, m e n , podem ser obtidos através da regressão linear de dados experimentais utilizando o método de mínimos quadrados. Para tanto, torna-se necessário implementar um sistema que permita a aquisição das variáveis envolvidas e também realize o seu controle durante a operação.

A célula a combustível escolhida para o experimento foi à célula unitária *FC25-IGH*, fabricada pela Electrocell. Essa célula tem fabricação nacional, possuindo membrana com área ativa de 25 cm^2 , placas em compósito de grafite de baixíssima porosidade com espessura de 8 mm , resistência para aquecimento embutida de $60W$ (127 VAC), entrada prevista para sensor de temperatura, pressão absoluta máxima de operação de até 3 atm (com máxima diferença entre canais de $0,3 \text{ atm}$), temperatura nominal de operação de 60°C e opera com gases hidrogênio e oxigênio ou ar umidificados a 100% .

A figura 4.1 mostra a célula a combustível unitária *FC25-IGH*, fabricada pela Electrocell.

Para o fornecimento dos gases é necessário a implementação de uma rede de distribuição de gases que atenda as especificações da norma ABNT 15358 (ABNT NBR 101:5358, 1994). Devido à complexidade de implementação e ao custo elevado, optou-se por utilizar o laboratório do Núcleo de Catálise (NUCAT) do Instituto de Macromoléculas (IMA) do Programa de Engenharia Química (PEQ), visto que o mesmo já possui uma estrutura montada que atende a todas as especificações necessárias.

Como gases reagentes da célula a combustível foram utilizados ar seco e hidrogênio a $99,9999\%$ de pureza. O hidrogênio utilizado foi fornecido por um cilindro de alta pressão com capacidade para 40 litros , segundo a norma ABNT 12274 (ABNT NBR 12274:2010, 2010). Já para o fornecimento de ar seco foi utilizado um sistema de compressor que fornecia ar seco a uma pressão controlada. O valor de umidade relativa do ar seco utilizado foi verificado utilizando o sensor de umidade *HIH-4000-001* da Honeywell em diferentes horários e dias. Este sensor tem por característica fornecer uma saída de tensão proporcional ao valor de umidade relativa do ambiente em que

esteja posicionado. Assim, o sensor *HIH-4000-001* foi inserido na saída da linha de distribuição de ar seco, sendo os respectivos valores associados de umidade relativa medidos em ensaios individuais realizados nos períodos da manhã e a tarde durante três dias consecutivos. Os resultados obtidos apresentaram sempre valores de umidade relativa inferiores a 10%, confirmando assim o baixo nível de hidratação do ar utilizado.



Figura 4.1 – Célula a Combustível unitária tipo PEM *FC25-1GH* fabricada pela Electrocell.

A aquisição dos dados foi realizada utilizando-se a placa *PCI-1711* fabricada pela *Advantech* e um computador *Pentium IV*, 1,7 GHz. Esta placa de aquisição possui 16 canais de entrada analógicos, 2 canais de saída analógicos, 16 canais de entrada digitais e 2 canais de saída digitais. O software utilizado no controle e aquisição de dados foi o *SIMULINK* do *Matlab R2009a*, fornecido pela *Mathworks*, através da ferramenta *Real-Time Windows Target* (MATHWORKS, 1996).

Para o controle e monitoramento das variáveis envolvidas no processo, foi implementado um sistema integrado que pode ser dividido em módulos segundo aos parâmetros que estes controlam e monitoram: pressão, vazão, temperatura, umidade, corrente elétrica e tensão.

O diagrama representado na figura 4.2 descreve a montagem da linha de distribuição de gases com o controle de pressão, vazão e umidade e a carga eletrônica.

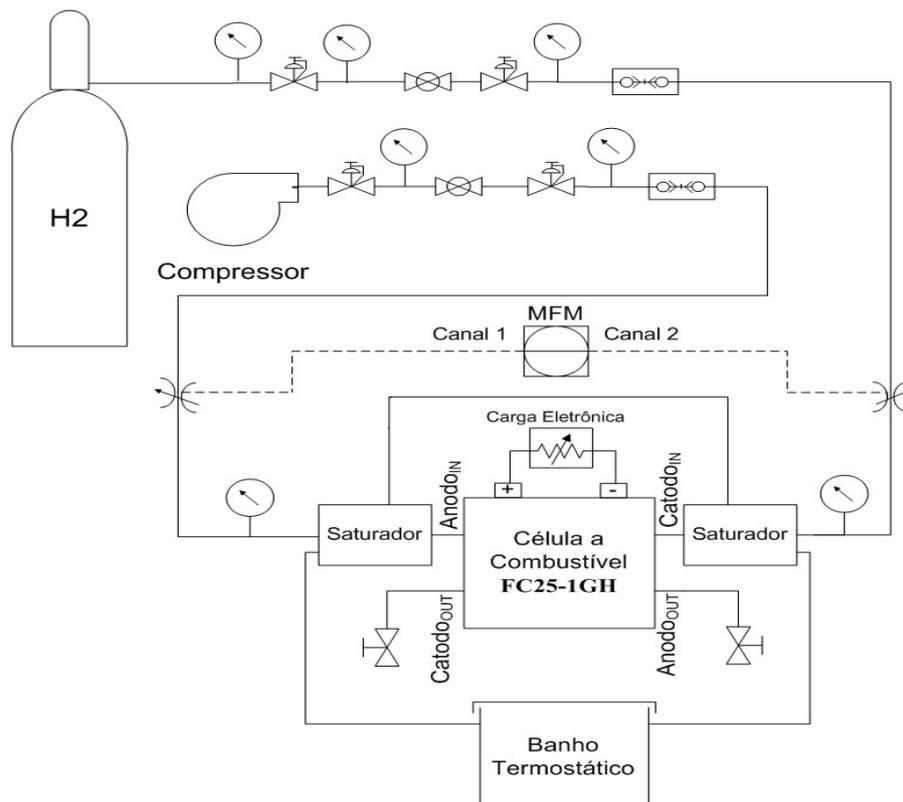


Figura 4.2 – Diagrama da linha de distribuição de gases com controle de umidade utilizando banho termostático

Na figura 4.3, são apresentadas as ligações elétricas que realizam o controle de temperatura, a verificação da tensão da célula e a variação da corrente solicitada.

4.1 Pressão dos gases reagentes

A célula FC25-1GH opera com pressão manométrica máxima⁴ de 3 atm , sendo a pressão diferencial máxima permitida entre os canais do anodo e catodo de $0,3 \text{ atm}$.

⁴ Em função da referência, a medição de pressão pode ser classificada como: manométrica, absoluta e diferencial ou relativa (FELTRE, 2004). A pressão absoluta é aquela medida em relação ao vácuo perfeito. Já a pressão manométrica é aquela medida em relação à pressão do ambiente, ou seja, em relação à atmosfera, enquanto a pressão diferencial verifica a diferença de pressão medida entre dois pontos sendo a referência diferente do vácuo ou atmosfera.

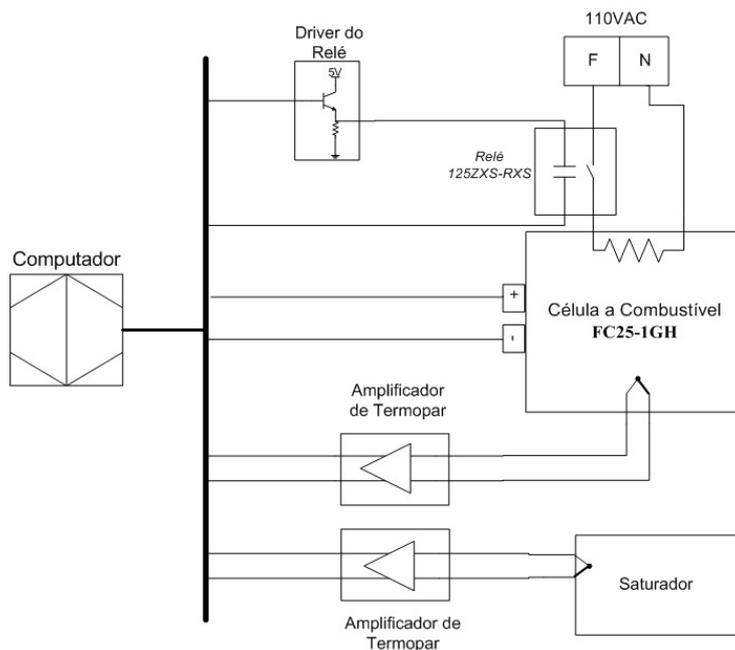


Figura 4.3 – Diagrama elétrico do sistema de controle de temperatura e aquisição de sinais

Como o hidrogênio é fornecido por um cilindro, faz-se necessário regular a pressão de saída do mesmo através de uma válvula reguladora de pressão de duplo estágio. Este tipo de válvula é utilizado para manter a pressão de saída constante em aproximadamente 15 atm , independentemente da pressão do gás no interior do cilindro. Este tipo de válvula possui um manômetro para indicar a pressão dentro do cilindro e outro para indicar pressão de saída já regulada.

Já para o fornecimento de ar para o catodo, o sistema do compressor possui pressão de fornecimento controlada por uma válvula reguladora de pressão associada a um manômetro para indicação da pressão na linha.

Para liberar ou bloquear o fornecimento dos gases a célula, são utilizadas duas válvulas tipo esfera Swegelok de $1/8''$ modelo *SS-41S2*, uma para cada gás. Esse tipo de válvula possui somente 2 estágios de operação: bloqueio ou liberado. Essas válvulas são de extrema importância para segurança de operação, visto que através delas é possível bloquear manualmente todo o fluxo dos gases caso necessário.

Após a válvula de bloqueio, foram instaladas duas válvulas reguladoras de baixa pressão Norgren, modelo *07-200-RNKA*, associadas a dois manômetros de escala de aproximadamente 11 atm também Norgren, modelo *18-013-212*. Com esta redução, a pressão é ajustada para aproximadamente 5 atm , visto que esta é a pressão de entrada

necessária para o funcionamento do controlador de vazão que será tratado no próximo tópico. A figura 4.4 mostra a instalação do conjunto formado pelas válvulas de bloqueio e de regulação de pressão juntamente com os seus respectivos manômetros no quadro de distribuição de gases.

Como a pressão de saída nominal do módulo controlador de vazão é igual à pressão atmosférica (1 atm), são instaladas duas válvulas micrométricas, marca Hoke modelo *ss200*, uma em cada canal de saída da célula. A escolha da válvula micrométrica tem como objetivo permitir um ajuste manual mais preciso da pressão nos canais de entrada da célula a combustível, visto a sua precisão superior de regulação, com passo menor, em comparação com as válvulas reguladoras de pressão convencionais. A verificação da pressão nos canais de entrada é realizada através de 2 manômetros de baixa pressão, marca *Norgren* modelo *18-013-214*, limite de escala de 40 psi (aproximadamente $2,7 \text{ atm}$), localizados imediatamente antes dos canais de entrada da célula. Assim, as pressões nos canais do anodo e catodo da célula foram mantidas aproximadamente iguais, sendo controladas manualmente através das duas válvulas micrométricas.

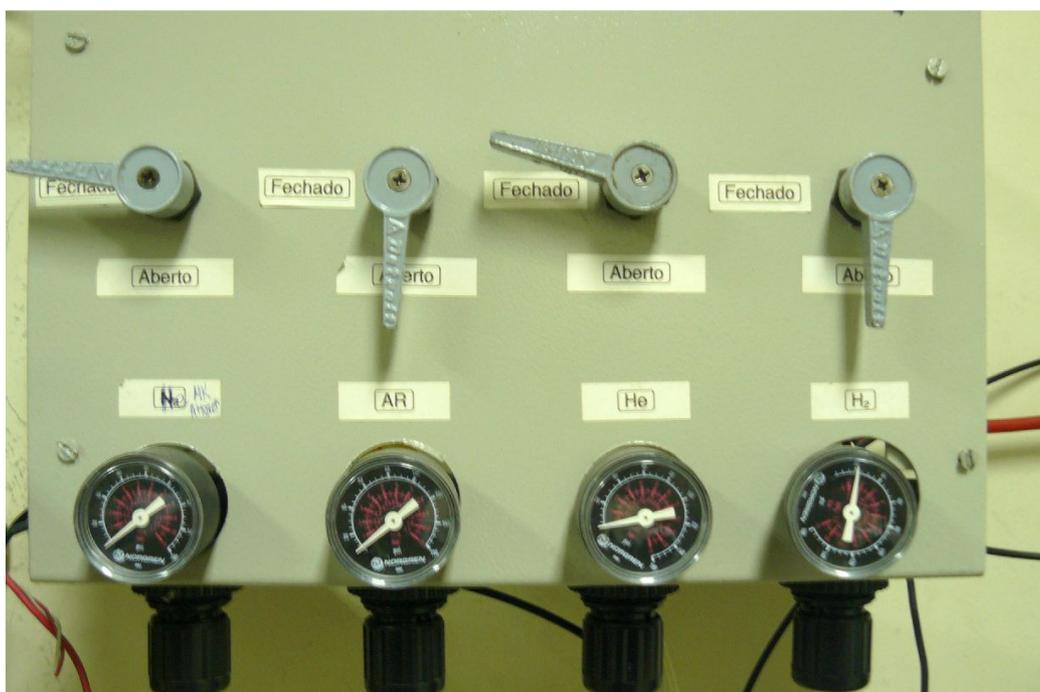


Figura 4.4 – Quadro de distribuição de Gases

A figura 4.5 mostra o conjunto montado na linha de distribuição de gases, no canal do anodo, de uma válvula micrométrica e do respectivo manômetro utilizado para verificação da pressão.



Figura 4.5 – Válvula micrométrica Hoke modelo *ss200* e manômetro Norgren modelo *18-013-214*

Os valores escolhidos para as pressões no canal do catodo, P_{ca} , e no canal do anodo, P_{an} , nos experimentos foram: $1,5 atm$; $2 atm$; e $2,5 atm$.

4.2 Controle de vazão dos gases reagentes

As vazões de operação dos gases reagentes, ar e hidrogênio, podem ser calculadas através das equações (2.10) e (2.13), respectivamente. Segundo dados do fabricante, para a célula unitária FC25-1GH, as razões em excesso dos gases reagentes a serem utilizadas são de no mínimo $\lambda_{ar}=2,5$ e $\lambda_{H_2}=1,2$. Assim, visando trabalhar com uma margem de segurança, foram utilizadas para as razões em excesso os valores de $\lambda_{ar} = 3$ e $\lambda_{H_2} = 3$. Estes valores foram escolhidos segundo sugestão para condições de operação em segurança também fornecidas pelo fabricante da célula. Além disso, utilizando ar

como oxidante, a estimativa para corrente máxima de operação segura, ou seja, sem risco de causar danos a membrana, é de 22A.

Assim, substituindo $\lambda_{ar} = \lambda_{H_2} = 3$ e $i = 22A$ em (2.10) e (2.13), obtêm-se os valores para as vazões mássicas de H_2 e ar de aproximadamente $\dot{m}_{H_2} = 500 \text{ ml/min}$ e $\dot{m}_{ar} = 1200 \text{ ml/min}$.

Levando em conta os valores de vazão obtidos, o controle de vazão foi implementado utilizando o conjunto composto por um medidor de fluxo de massa (MFM, do inglês *Mass Flow Meter*) modelo 5850S, que possui dois canais de controle independentes, fabricado pela *Brookes*, juntamente com duas válvulas controladoras, uma para cada canal de gás, da série 5850S/BC do mesmo fabricante. A série 5850S possui como principais características de operação a faixa de controle de fluxo de gás de 8 ml/min até 10 l/min , precisão de 0,7%, pressão de entrada mínima requerida dos gases a serem controlados de 5 atm , suportando linhas de distribuição pressurizadas de até 300 atm , além de possuir três modos selecionáveis de atuação: bloqueio, totalmente aberto (para regulagem manual) ou controlado. O controle de vazão utilizando um medidor de fluxo de massa é comumente utilizado em aplicações químicas onde se exige precisão das vazões mássicas fornecidas. Este sistema possui a vantagem de ser uma solução integrada, de simples instalação, para controle em malha fechada do fluxo de gases em uma linha de distribuição.

A figura 4.6 apresenta o controlador de fluxo de massa *Brookes* modelo 5850S.

Já na figura 4.7 é possível visualizar uma válvula de controle da série 5850S/BC também fabricadas pela *Brookes*.

Devido ao fato das válvulas controladoras utilizadas não serem específicas para hidrogênio e ar (no caso foram utilizadas duas válvulas genéricas de nitrogênio), faz-se necessário realizar a calibração das mesmas, verificando para cada valor de referência inserido no controlador a vazão controlada obtida, considerando as pressões de trabalho previamente estabelecidas ($1,5 \text{ atm}$, 2 atm e $2,5 \text{ atm}$).

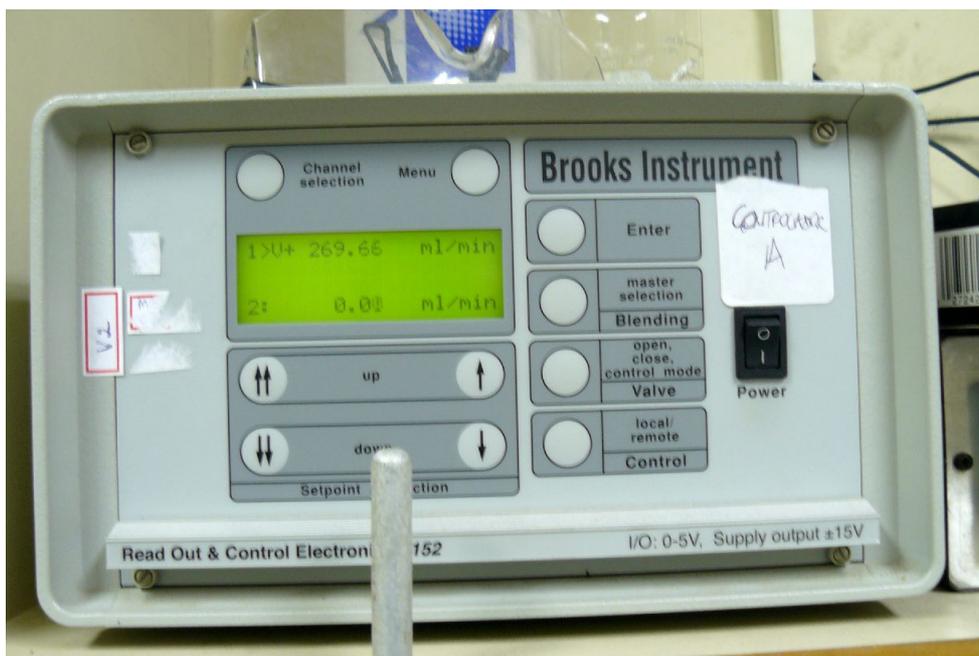


Figura 4.6 – MFM Brookes modelo 5850S



Figura 4.7 – Válvula controladora de vazão 5850S/BC Brookes

4.2.1 Calibração do controlador de vazão

Na calibração, foi utilizado um medidor de volume de bolha de sabão (conhecido comumente como “bolhômetro”) com escala de *50 ml* e um cronômetro. Basicamente, o gás ao passar pelo tubo do medidor arrasta com ele bolhas de sabão que percorrem um determinado volume conhecido em um dado tempo. Logo, ao se cronometrar esse tempo, torna-se possível estabelecer uma relação para a vazão mássica do gás. A figura 4.6 mostra o medidor de vazão por bolha de sabão.



Figura 4.8 – Medidor de vazão de bolha de sabão

Assim, foram levantadas as curvas de ajuste que relacionam para os diferentes valores de referência selecionados no controlador de vazão a real vazão obtida para todas as pressões de operação desejadas.

A figura 4.9a mostra a curva ajuste para o lado do anodo, enquanto a figura 4.9b mostra a mesma relação para o lado do catodo.

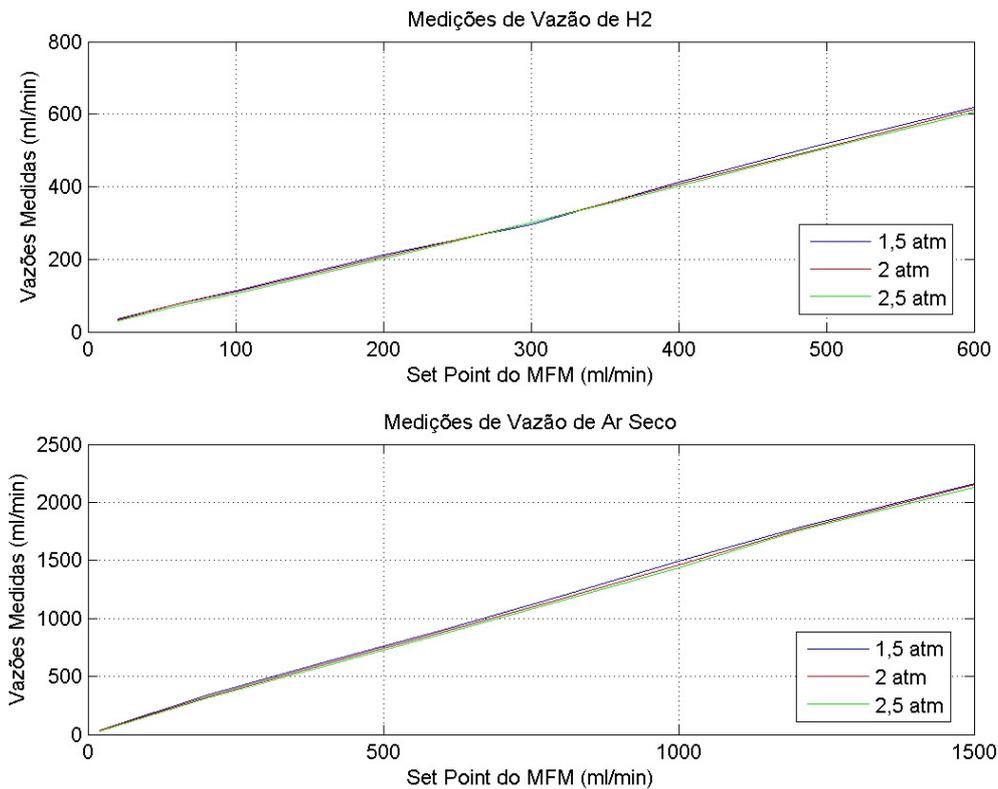


Figura 4.9 (a) – Referência do MFM pela vazão real medida de H_2 ; (b) – Referência do MFM pela vazão real medida de ar

As curvas apresentaram uma relação linear entre o valor de referência de vazão programada no controlador e o valor real medido. Além disso, foi possível verificar que com o aumento da pressão há um pequeno deslocamento das curvas para baixo. Para fins de trabalho, em ambos os canais foram considerados os valores para pressão de $1,5 atm$, visto estes serem os casos crítico para operação. Com isso, com uma simples verificação das figuras 4.9a e 4.9b é possível obter o valor a ser inserido no controlador para obtenção das vazões mínimas desejadas. Para o canal do catodo deve ser inserida a referência de $835 ml/min$ enquanto que no canal do anodo deve ser utilizada a vazão de $495 ml/min$.

Além disso, as linhas de distribuição dos gases antes de serem inseridas nas respectivas válvulas controladoras de vazão possuem uma ligação tipo engate rápido. Esta ligação visa possibilitar a inserção de um gás inerte para realização da purgagem dos canais da célula. A purgagem utilizando um gás inerte é uma recomendação da

Electrocell, fabricante da célula *FC25-1GH*, que visa à limpeza dos canais do anodo e catodo da célula.

4.3 Controle de Temperatura

A temperatura da célula é um fator de extrema importância para seu desempenho. Conforme visto no capítulo 3, baixas temperaturas causam redução na eficiência da célula. Por outro lado, ao se elevar excessivamente a temperatura, pode ocorrer uma desidratação da membrana que geraria um aumento na resistência ao fluxo de prótons e, conseqüentemente, uma redução da tensão de saída de célula. Logo, existe uma faixa de temperaturas para operação da célula que otimiza o seu desempenho. De acordo com o fabricante, o valor ótimo para a célula *FC25-1GH* é 60°C .

A célula *FC25-1GH* possui, nas laterais de suas placas de distribuição de gases, canais para instalação de uma resistência de 60W (127V) para aquecimento da mesma. A figura 4.10 mostra a instalação dessa resistência na célula *FC25-1GH*.

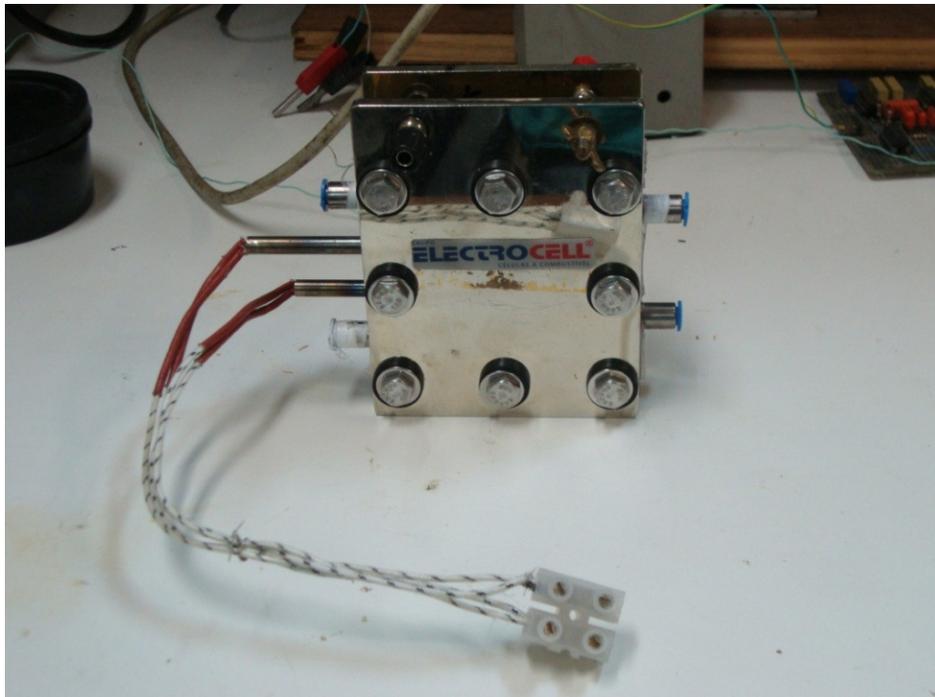


Figura 4.10 – Resistência para aquecimento

Além disso, para medição da temperatura, a célula *FC25-1GH* possui entradas para sensores de temperatura: termopar ou *PT100*. No projeto do sistema, optou-se pela utilização um termopar tipo *K*, que tem por característica o seu uso genérico, baixo custo, faixa de medição de $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $1370\text{ }^{\circ}\text{C}$, com sensibilidade de aproximadamente $41\text{ }\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$, com tensão produzida de $-6,458\text{ mV}$ a $48,838\text{ mV}$ (FRADEN, 2003).

Como as células tipo PEM trabalham com temperatura inferior a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, faz-se necessário a amplificação do sinal do termopar.

4.3.1 Circuito amplificador de termopar tipo K

Para condicionamento do sinal do termopar, foi utilizado o amplificador AD595 da Analog Device, que fornece uma saída de tensão proporcional a temperatura na razão de $10\text{ mV}/^{\circ}\text{C}$ com precisão de $\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ao se utilizar um termopar tipo *K*. O circuito integrado AD595 ainda possui a vantagem de realizar automaticamente a compensação de junta fria do termopar.

A configuração do circuito projetado para amplificação do sinal de um termopar tipo *K* utilizando o circuito integrado AD595 é mostrado na figura 4.11.

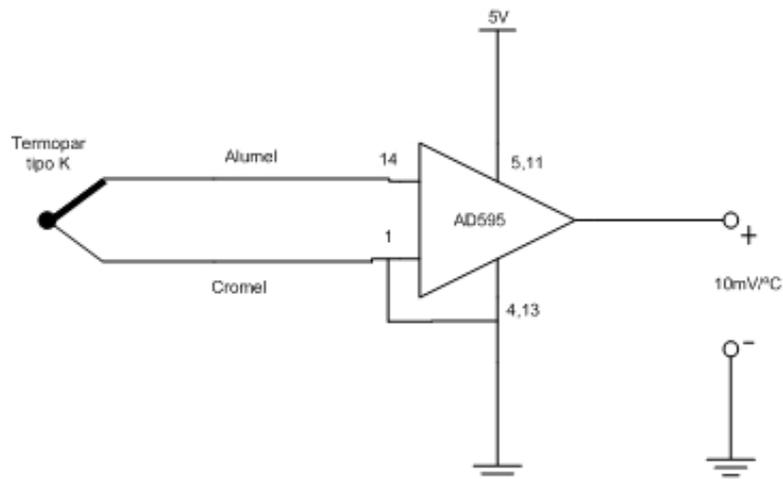


Figura 4.11 – Circuito amplificador utilizando AD595 para termopar tipo *K*

Para validação das medições de temperatura utilizando o conjunto termopar tipo *K* mais o amplificador projetado, foram levantados dados comparativos entre medições

simultâneas utilizando o circuito montado e as obtidas utilizando um medidor de referência. O resultado obtido é apresentado na figura 4.12.

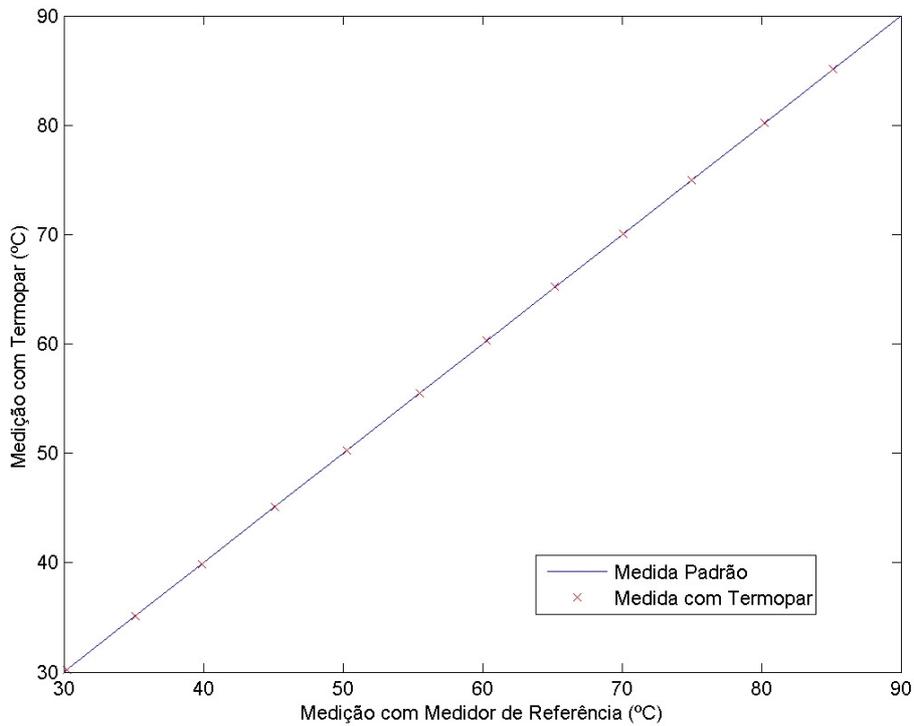


Figura 4.12 – Comparação entre curva obtida com medidor padrão e valores práticos medidos de temperatura

O erro máximo obtido foi de 2,2%, demonstrando um resultado bastante satisfatório. Logo, optou-se por não utilizar uma curva de ajuste para os valores de temperatura fornecidos pelo circuito amplificador projetado.

Dessa forma, tornou-se possível identificar a resposta em temperatura da célula à aplicação de diferentes valores de tensão eficaz na resistência de aquecimento.

4.3.2 Relação entre tensão eficaz aplicada e temperatura da célula

Com o objetivo de identificar os valores de tensão eficaz a serem aplicados na resistência de aquecimento para obtenção da temperatura de operação nominal da célula

e dos pontos no seu entorno, utilizou-se inicialmente um autotransformador variável (Variac) ligado à rede elétrica convencional como fonte tensão. Assim, foram aplicados diferentes valores de tensão eficaz na resistência de aquecimento até que a temperatura da célula atingisse o seu respectivo valor de regime. Na tabela 4.1 são mostrados os resultados obtidos.

Tabela 4.1 - Relação entre tensão (V_{rms}) e temperatura em regime da célula ($^{\circ}C$)

Tensão (V_{rms})	Temperatura Aproximada ($^{\circ}C$)
45,5	55
49	60
52,5	65
55	70
58	75
61	80

Assim, utilizando os dados da tabela 4.1 e uma das entradas analógicas da placa de aquisição de dados, foram verificadas as curvas no tempo relacionadas à aplicação de diferentes degraus de tensão, considerando como condição inicial a temperatura nominal ($60^{\circ}C$, obtidos por uma tensão de $49V_{rms}$). Inicialmente, foram medidas as curvas de aquecimento sendo aplicados os degraus a partir de $49V_{rms}$ para os valores de $52,5V_{rms}$, $55V_{rms}$ e $58V_{rms}$, obtendo assim os valores de temperatura em regime de $65^{\circ}C$, $70^{\circ}C$ e $75^{\circ}C$, respectivamente. Então, os valores de tensão eficaz aplicados foram invertidos para a obtenção das respectivas curvas de resfriamento.

Devido à simplicidade do modelo, em que o valor da temperatura em regime somente é estabelecido em aproximadamente duas horas para os degraus de temperatura propostos, além do fato adicional de que para obtenção do modelo estático de uma célula a combustível só os valores em regime de temperatura serem importantes, optou-se pela implementação de um simples controlador *on/off* com histerese de $\pm 0,5^{\circ}C$.

4.3.3 Controlador de temperatura

O controlador foi implementado digitalmente utilizando o *simulink* do *Matlab* e a ferramenta *Real-Time Windows Target*. Os valores de tensão eficaz especificados foram gerados através da técnica de Modulação por Largura de Pulso (*PWM* do inglês *Pulse Width Modulation*), utilizando o relé de estado sólido *LOTI 125ZXS-RXS* para o

chaveamento da tensão, sendo o sinal de controle extraído de uma das saídas analógicas da placa de aquisição de sinais PCI-1711.

O *PWM* é uma forma de reproduzir digitalmente sinais analógicos, podendo, assim, ser empregado na construção de reguladores de tensão eficaz (MOHAN *et al*, 2002). Considerando uma tensão alternada senoidal, a tensão eficaz fornecida, em um dado período T_r , pode ser calculada por:

$$V_{ef}^2 = \frac{1}{T_r} \int_0^{T_r} [A \text{sen}(2\pi ft)]^2 dt, \quad (4.1)$$

sendo, A a amplitude da onda senoidal e ω a sua frequência .

Considerando que a alimentação será fornecida pela rede elétrica convencional, que possui amplitude de pico de $110\sqrt{2}V$ e frequência de $60Hz$, a tensão eficaz para um determinado intervalo de chaveamento, t_a , durante um período inteiro T_r , é expressa por:

$$V_{ef}^2 = \frac{1}{T_r} \int_0^{t_a} [110\sqrt{2} \text{sen}(377t)]^2 dt. \quad (4.2)$$

Em BASÍLIO *et al*. (2002) é proposta a hipótese simplificadora de que se a frequência da fonte de tensão aplicada (no caso $60Hz$) for muito maior que o período de resposta do sistema (na escala de horas no caso do aquecimento da célula), t_a pode ser relacionado a um número inteiro ciclos. Assim, resolvendo à integral (4.2), obtêm-se:

$$V_{ef}^2 = \frac{t_a}{T_r} 110^2. \quad (4.3)$$

Como a célula possui uma resposta muito lenta, convencionou-se adotar um período de chaveamento $T_r = 2s$. Assim, a expressão (4.3) pode ser reescrita em função do tempo de abertura por:

$$t_a = \frac{2V_{ef}^2}{110^2}. \quad (4.4)$$

Utilizando a equação (4.4) e os valores apresentados na tabela (4.1), os tempos de chaveamento, tensões eficazes e temperaturas de regime são mostradas na tabela (4.2).

Com isso, o controlador *on/off* foi implementado no *simulink*, segundo a figura 4.13.

Tabela 4.2 - Relação entre V_{rms} , temperatura ($^{\circ}C$) e $t_a(s)$

Tensão (V_{rms})	Tempo de Abertura, t_a , (s)	Temperatura ($^{\circ}C$)
45,5	0,34	55
49	0,40	60
52,5	0,46	65
55	0,50	70
58	0,56	75
61	0,62	80

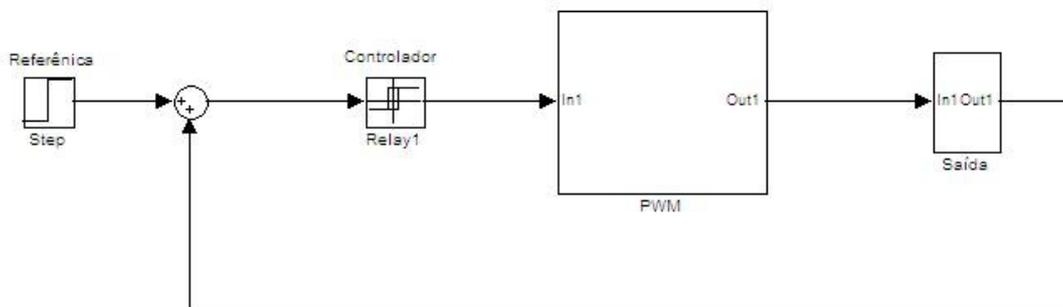


Figura 4.13 – Controlador *on/off* implementado no simulink

A temperatura de referência desejada deve ser inserida, em graus Celcius ($^{\circ}C$), no bloco de referência que é composto unicamente por uma fonte de degrau.

O controlador é composto por um relé com histerese de $\pm 0,5^{\circ}C$, sendo $0,5^{\circ}C$ o valor superior da histerese (relé ativado) e $-0,5^{\circ}C$ (relé desativado) o valor inferior da histerese. Para valores correspondentes a chaveamento *on*, o relé fornece ao bloco PWM como saída o estado lógico 1, enquanto que para os valores correspondentes a chaveamento *off* o relé apresenta para o bloco PWM como saída o estado lógico 0.

O bloco PWM é apresentado na figura 4.14. Neste bloco, o gerador de sinal dente de serra possui uma variação de amplitude de 0 a 2, com um período de 2 segundos. A escala de 2 segundos é relacionada ao período de chaveamento previamente estabelecido. O conjunto formado pelos dois geradores de degrau, pelo comparador e pelo relé (sem histerese) fornece uma saída em nível 5 durante o período em que o valor do sinal dente de serra for menor que a diferença entre os dois degraus e fornece uma saída em nível 0 quando o valor do sinal dente de serra for maior que essa diferença.

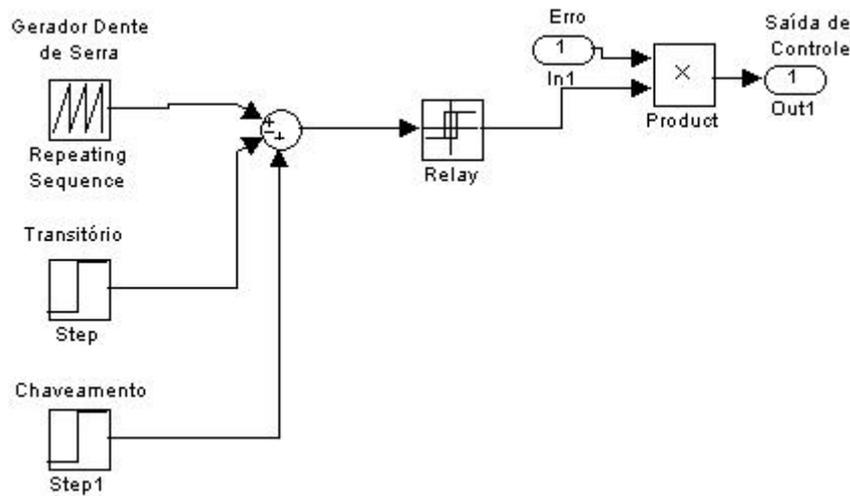


Figura 4.14 – Bloco gerador de sinal PWM

Essa relação é mostrada na figura 4.15.

Assim, foi inicialmente estabelecido um período de *800 segundos* para realizar a transição do valor de temperatura até o valor de referência. Durante este período, enquanto a temperatura medida da célula for inferior a temperatura de referência, somente o gerador de degrau *transitório* estará em atividade, fornecendo um degrau com amplitude de *0,62* (valor do tempo de chaveamento para obtenção de *80°C* em regime). Assim, ao fornecer uma tensão eficaz superior a necessária para se obter a temperatura desejada, haverá uma diminuição no tempo necessário para se atingir o valor da temperatura de referência (que é na escala de *2 horas*).

Após o período estabelecido como transitório, o segundo gerador de degrau (*chaveamento* na figura 4.14) entra em atividade, fornecendo uma saída com o valor de *0,12*. Esse valor será subtraído do sinal fornecido pelo gerador *transitório* pelo do comparador como mostra a figura 4.14. Assim, o novo valor a ser comparado com o sinal dente de serra será equivalente a:

$$t_a = 0,62 - 0,12 = 0,5. \quad (4.5)$$

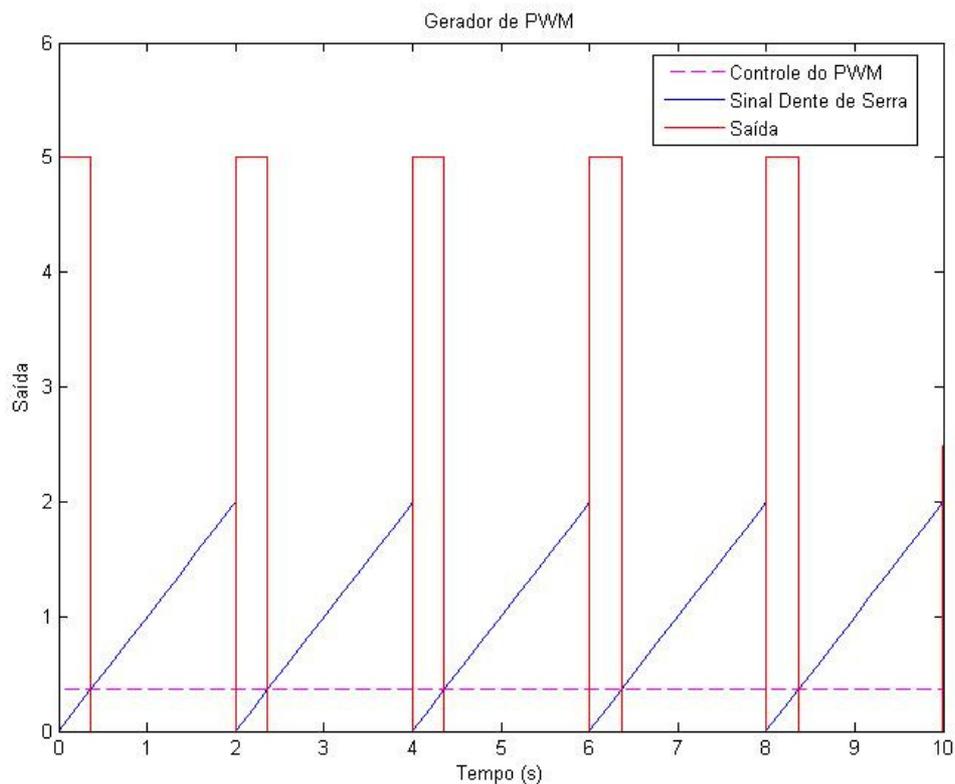


Figura 4.15 – Geração de um sinal de PWM

Com o tempo de chaveamento de $0,5$ segundos é obtida a temperatura em regime de 70°C , a maior temperatura a ser utilizada neste trabalho. Completando o bloco de *PWM*, é realizado pelo bloco do *simulink* “*product*” o produto entre o sinal de controle *on/off* (valor 1 para chaveamento *on* e 0 para chaveamento *off*) e o sinal de saída do relé do bloco de *PWM*. Com isso, a saída do bloco *PWM* vai chavear o fornecimento da tensão eficaz, com $t_a = 0,5$ segundos, dependendo do erro de temperatura presente, ou seja, se o valor do erro calculado (temperatura medida menor que a temperatura de referência mais histerese) for maior $-0,5^{\circ}\text{C}$, o sinal de controle permitirá a aplicação da tensão eficaz, caso contrário (temperatura medida maior que a temperatura de referência mais histerese) ele bloqueará este sinal.

Completando o controlador de temperatura, o sub-bloco denominado “*saída*” na figura 4.13 é apresentado na figura 4.16. Nesse bloco o sinal de controle primeiramente passa por um saturador com limite inferior igual a 0 e superiores de 5 , limitando por segurança a faixa de valores a ser enviada para o relé de estado sólido LOTI 125ZXS-

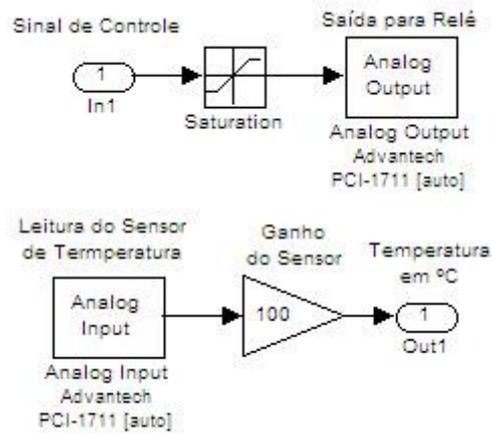


Figura 4.16 – Bloco de saída do controlador

RXS através da saída analógica da placa de aquisição de dados.

Devido ao fato da placa de aquisição de dados PCI-1711 só ter capacidade de fornecimento de corrente até 3 mA e o relé 125ZXS-RXS necessitar de 13 mA para sua polarização, faz-se necessário a utilização de um circuito eletrônico para servir de *driver* de corrente. O circuito construído é mostrado na figura 4.17.

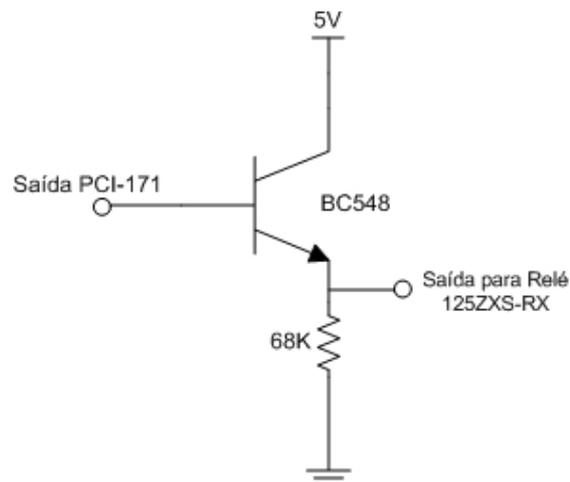


Figura 4.17 – Circuito do *driver* de corrente para relé de estado sólido

O circuito é constituído de um transistor BC548 que funciona como uma chave que será polarizada através do sinal de controle fornecido pela placa PCI-1711 consumindo uma corrente máxima de aproximadamente $0,07\text{ mA}$. Além disso, neste bloco também é realizada a aquisição dos valores de temperatura fornecidos pelo conjunto termopar tipo *K* e pelo seu amplificador. O valor de tensão registrado é então multiplicado por 100

para a sua leitura em °C, visto que o circuito amplificador fornece uma saída de tensão proporcional a $10\text{ mV}/^{\circ}\text{C}$.

4.4 Umidificação dos gases reagentes

Conforme mencionado nas seções anteriores, a hidratação da membrana deve ser mantida em um nível adequado para o bom desempenho da célula. Logo, para que o desempenho da célula seja otimizado, além de evitar danos à membrana pela formação de *hot spots* (PUKRUSHPAN *et al.*, 2006) , é necessário que a saída de gás do catodo apresente um valor de umidade relativa entre 80% e 100%.

Segundo dados do Laboratório de Células a Combustíveis do Centro de Pesquisas da Eletrobrás (CEPEL), os gases oxidantes devem ser fornecidos umidificados a 100%, sendo os valores de temperatura ótimos para fornecimento de 78°C e 82°C para o lado do anodo e catodo, respectivamente. Para que os gases reagentes sejam fornecidos segundo estas especificações, é necessária a adição de componentes externos à célula. Como se optou por trabalhar com uma célula unitária, com membrana sem autoumidificação, temperatura nominal de 60°C e vazões dos gases reagentes inferiores a 4 litros/min, optou-se pelo método de umidificação externa por borbulhamento pelas análises dessas condições de acordo com o apresentado na seção 2.4.3.

Para isso, os gases são umidificados através de dois saturadores adiabáticos, que são comumente utilizados para realização da técnica de umidificação via borbulhamento, possuindo vantagem adicional de permitir a medição e controle da temperatura de saída do gás envolvido no processo, sem com isso variar sua pressão. Cada saturador possui dois recipientes com canais de entrada e saída isolados entre si, sendo um mais interno e outro mais externo. O recipiente interno possui comunicação com o canal de distribuição de gás, sendo preenchido com água destilada pela qual os gases reagentes borbulham carregando assim moléculas de água. Simultaneamente, o recipiente mais externo foi conectado a um banho termostático, fabricado pela SBS modelo TBC22, que faz circular continuamente pelo mesmo um fluido contendo 30% de etileno e 70% de água⁵, com temperatura controlada. Os dois saturadores possuem os

⁵ A utilização de etileno serve para evitar a evaporação de água com aquecimento gerado pelo banho termostático.

recipientes mais externos conectados entre si. Com a circulação contínua do fluido através de ambos os recipientes, após um determinado tempo, a temperatura dos gases na entrada da célula e do fluido se equilibram permitindo assim o controle da temperatura dos gases de entrada. A figura 4.18 mostra um saturador adiabático em operação em que é possível verificar o borbulhamento do gás e a figura 4.19 mostra o banho termostático utilizado.

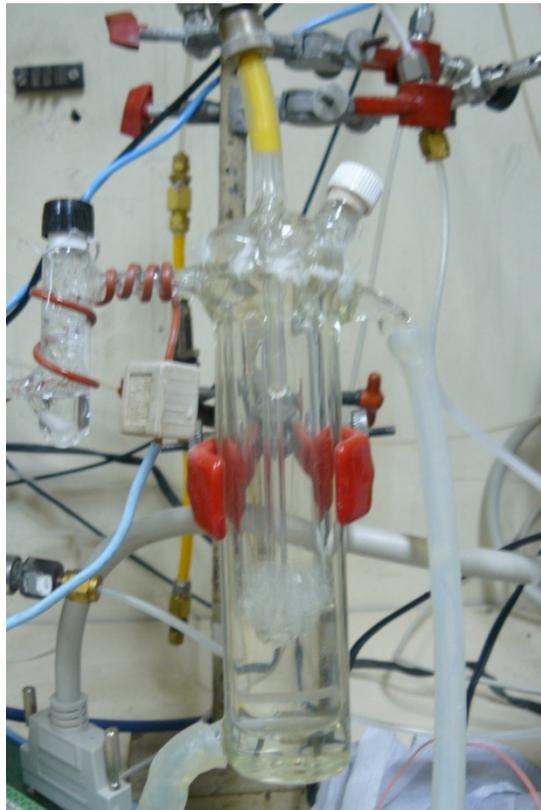


Figura 4.18 – Saturador adiabático em operação

Com relação ao projeto das dimensões do saturador, ele deve possuir o tamanho suficiente para conter todo o volume de água que deve ser fornecido aos gases reagentes durante o tempo de operação previsto para a célula. Esse projeto é apresentado a seguir.



Figura 4.19 – Banho termostático modelo TBC2 fabricado pela SBS.

4.4.1 Projeto do saturador

Em LARMINE e DICKS (2003) é demonstrado que a vazão mássica de água presente no gás de entrada é dada pela relação:

$$\dot{m}_{H_2O} = 0,622 \frac{P_{H_2O}}{P - P_{H_2O}} \dot{m}_{ar}, \quad (4.6)$$

sendo P a pressão total e \dot{m}_{ar} a vazão mássica de ar seco.

Considerando os gases reagentes umidificados a 100% na temperatura de 80°C (média aritmética dos valores ótimos fornecidos pelo CEPTEL), utilizando as equações (2.17) e (2.18) obtêm-se:

$$P_{H_2O} = 47,39kPa . \quad (4.7)$$

Analisando a equação (4.6), pode-se concluir que quanto menor a pressão total, maior será a vazão mássica de água necessária. Como a menor pressão de operação definida foi 1,5atm (aproximadamente 150kPa) temos que:

$$P = 150kPa . \quad (4.8)$$

O valor de \dot{m}_{ar} pode ser obtido pela equação (2.9). Considerando que a taxa de reagente em excesso foi estipulada em 3 e que a corrente máxima prevista é de 22 A, chega-se a:

$$\dot{m}_{ar} = 2,35 \times 10^{-5} \text{ kg / s .} \quad (4.9)$$

Substituindo (4.7), (4.8) e (4.9) em (4.6), obtém-se a vazão mássica de água a ser adicionada ao ar para obter as condições desejadas:

$$\dot{m}_{H_2O} = 1,0882 \times 10^{-5} \text{ kg / s .} \quad (4.10)$$

Convertendo para *ml* e mudando a escala de tempo para minutos, obtém-se:

$$\dot{m}_{H_2O} \cong 0,68 \text{ ml / min .} \quad (4.11)$$

Logo, considerando que toda a água produzida pela reação básica da célula será retirada pelo ar fornecido para o catodo, em um período de trabalho de 10 horas são necessários aproximadamente 400 ml ou $4 \times 10^{-4} \text{ m}^3$.

Considerando o formato cilíndrico do recipiente do saturador, as dimensões necessárias para conter o volume de água previsto foram escolhidas para possuir um raio de 3cm e uma altura de 15cm, totalizando assim um volume de 420ml. Já o recipiente mais externo deve possuir o volume necessário para uma boa circulação do fluído de aquecimento e conter o recipiente mais interno. Logo, suas dimensões foram projetadas para possuir 5cm de raio e 20cm de altura. Como o lado do catodo representa o caso crítico em termos de vazão mássica de água para umidificação, no lado do anodo foram utilizadas as mesmas dimensões para o saturador.

A conexão do saturador com a linha de gases é realizada por um conector especial, chamado conexão vidro-metal, modelo *Torr* fabricado pela Swagelock. Os saturadores foram isolados termicamente do ambiente através de uma manta de lã de vidro para melhor controle de sua temperatura interna.

O desenho de projeto dos saturadores é apresentado na figura 4.20.

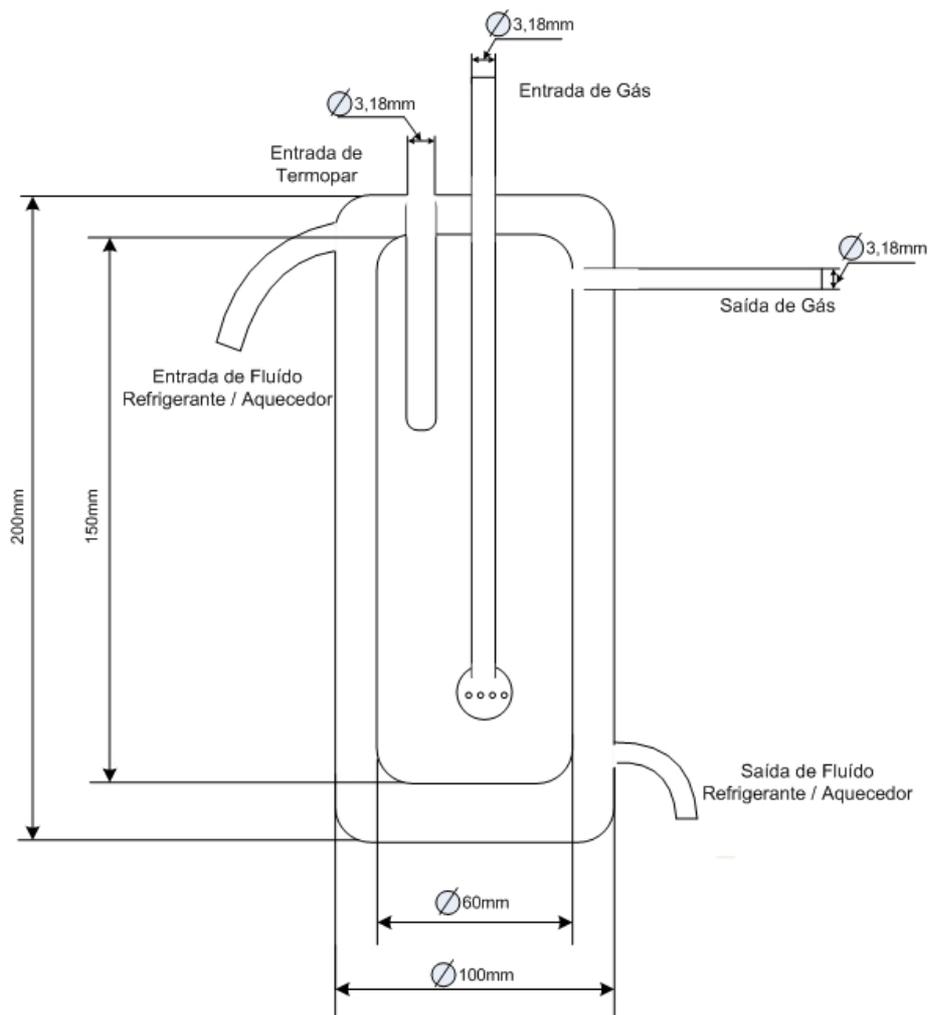


Figura 4.20 – Dimensões do saturador adiabático utilizado.

4.5 Corrente elétrica e tensão

Após todo o aparato configurado e operando dentro dos valores projetados, os gases reagentes foram ligados aos seus respectivos canais e uma carga externa foi conectada aos terminais da célula.

O ajuste da corrente fornecida pela célula foi realizado utilizando-se uma carga eletrônica. A figura 4.21 mostra o circuito da carga eletrônica projetada.

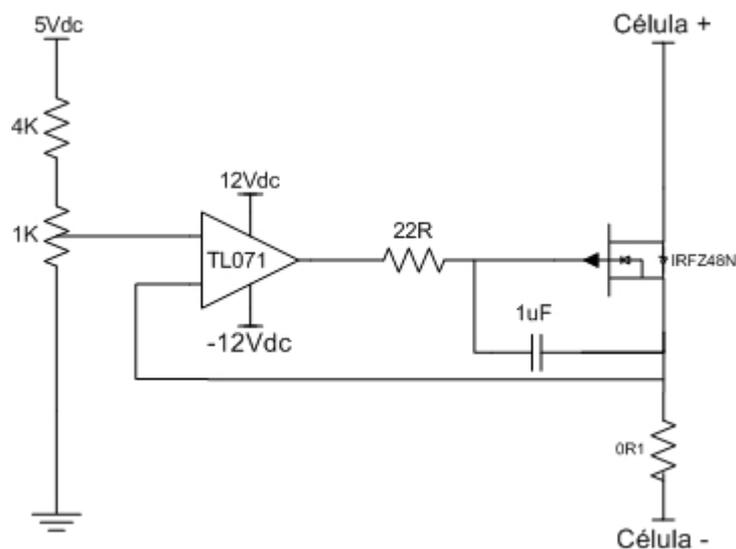


Figura 4.21 – Carga Eletrônica

O conjunto formado pela carga eletrônica e pela célula a combustível opera como uma fonte de corrente controlada por tensão. Neste caso, o divisor resistivo formado pela resistência de $4k\Omega$ e pelo potenciômetro de $1k\Omega$ fornece ao pino 3 (entrada positiva) do amplificador *TL071* uma determinada tensão. Como no princípio de funcionamento de um amplificador operacional não há diferença de potencial entre os seus pinos de entrada positiva e negativa, o *TL071* polariza o MOSFET *IRFZ48N* para que a tensão fornecida pelo divisor resistivo seja espelhada no resistor de $0,1\Omega$, visto que o pino negativo é ligado a este resistor. A corrente proporcional a tensão no resistor de $0,1\Omega$ é fornecida pela célula a combustível segundo a malha fechada pela célula, o *IRFZ48N* e o resistor de $0,1\Omega$.

Para correntes inferiores a $3A$, o ajuste da corrente fornecida pela célula foi realizado utilizando-se a carga eletrônica sendo medido através do multímetro (como amperímetro ligado em série com a carga) Wavetek modelo *23XT*. Já para correntes até $10A$, foi necessário introduzir resistores de potência ($5W$ com 5% de precisão) em paralelo com a carga eletrônica para ajustar a corrente fornecida pela célula. Contudo, para correntes superiores a $10A$ foram utilizadas somente associações de resistores de potência para ajuste da carga solicitada, sendo o valor de corrente calculado através da lei de Ohm.

Os valores de tensão foram verificados utilizando um canal de entrada analógico da placa de aquisição de dados. Caso valores inferiores a $250mV$ fossem medidos, a carga era retirada imediatamente da célula por segurança.

As relações entre as tensões e suas equivalentes correntes, juntamente com os respectivos valores de operação, foram anotadas para levantamento das curvas de polarização da célula e serão apresentadas no capítulo 5.

4.6 Lista de materiais

O material utilizado na construção da linha de distribuição de gases é listado na tabela 4.4.

Tabela 4.2– Listagem do material utilizado na linha de distribuição de gases.

Item	Descrição	Modelo	Fabricante	Qtd.
1	Válvulas de controle de vazão de Ar	5850S/BC/BA1 AA0CA1A1	Brooks	1
2	Válvulas de controle de vazão de H ₂	5850S/BC/1CA 1BA0CA1B1		1
3	Controlador de vazão	5850S		1
4	Válvula Micrométrica	ss200	Hoke	2
5	Conexão vidro-metal (torr) de 1/8"	SS-4UT-A4	Swagelok	4
6	União para tubos reta de 1/8"	SS-200-6		2
7	Tees em cobre de 1/8"	SS-200-3		2
8	Válvula esfera de bloqueio de 1/8"	SS-41S2		2
9	Conexões de latão npt 1/8" x 1/8"	B-200-1-2		10
10	Válvula Reguladora de pressão	R07-200-RNKA	Norgren	2
12	Manômetro de baixa pressão	40 psi		2
13	Tubos de cobre de 1/8"	-	-	5 m
14	Saturador adiabático	-	-	2
15	Cilindro de H ₂ (40 litros)	99,999% de pureza	Linde	1

O material elétrico e os equipamentos utilizados são apresentados na tabela 4.5. A figura 4.22 mostra todo o aparato de controle e aquisição de dados montados.

Tabela 4.3 – Lista dos equipamentos e materiais utilizados no sistema de aquisição e controle da célula a combustível.

Item	Descrição	Modelo	Fabricante	Qtd.
1	Célula a combustível unitária	FC25-1GH	Electrocell	1
2	Placa de aquisição de dados	PCI-171	Advantech	1
3	Multímetro	23XT	Wavetek	1
4	Fonte de Alimentação	MPL-3303	Minipa	1
5	Transformador variável	M-2407	Auje	1
6	Termopar tipo K bitola 1,5dmm	CRAL	Pirométrica	2
7	Amplificador de termopar	AD595	Analog Device	1
8	Relé de estado sólido	125ZXS-RXS	LOTI	1
9	Transistor NPN	BC548	Fairchild	1
10	Resistor 68K Ω 1/4W	-	-	1
11	N-Channel Mosfet	IRFZ48N	Philips	1
12	Amplificador Operacional	TL071	Texas Instruments	1
13	Resistor 1K Ω 1/4W	-	-	2
14	Trimpot 1K	-	-	10
16	Capacitor 1 μ F	-	-	2
17	Resistor 0,1 Ω 5W	-	-	10
18	Matlab	R2009	Mathworks	1

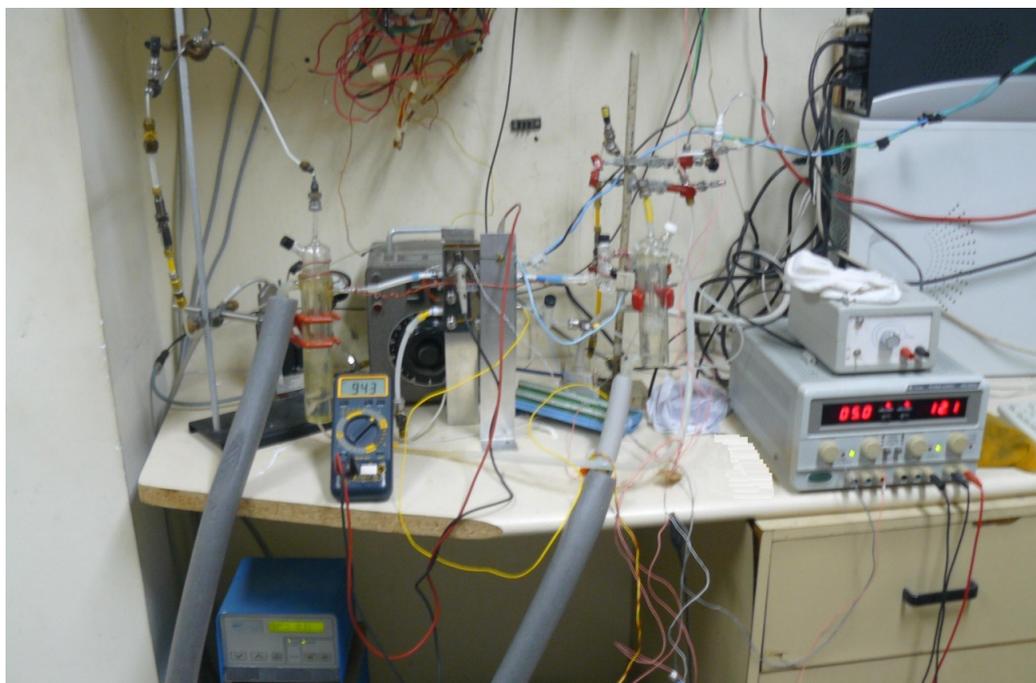


Figura 4.22 – Instrumentação da célula FC25-1GH.

4.7 Conclusões

Neste capítulo foram apresentados os materiais e métodos utilizados para construção do sistema de aquisição de dados e controle para a célula a combustível *FC25-IGH* fabricada pela Electrocell.

O sistema de controle foi dividido em módulos que foram testados individualmente, sendo integrados após aprovação de todos os conjuntos. Uma vez construído o sistema, foram obtidos dados experimentais relacionados à operação da célula. Os dados experimentais obtidos serão mostrados no capítulo a seguir.

Capítulo 5

Resultados Experimentais

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos com o sistema de aquisição de dados e controle apresentado no capítulo 4. Esses dados serão utilizados para identificação do modelo proposto no capítulo 3 através da utilização do método dos mínimos quadrados.

5.1 Pressões e vazões de operação

A célula foi operada com pressões no canal do catodo e do anodo sempre iguais de $1,5atm$, $2atm$ e $2,5atm$. A regulação de pressão utilizando as válvulas micrométricas se mostrou eficaz, sobretudo devido ao pequeno passo de regulação deste tipo especial de válvula, que evitou que diferenças de pressões superiores a $0,3atm$ fossem exercidas entre os canais da célula e, conseqüentemente, danos fossem causados à membrana.

As vazões de fornecimento dos gases reagentes controladas pelo conjunto formado pelo controlador de vazão (com entrada de referência de vazões de $835 ml/min$ no canal do catodo e $495 ml/min$ no canal do anodo) e pelas válvulas de controle, foram verificadas utilizando o medidor de bolhas de sabão imediatamente antes dos canais de entrada da célula para as pressões de operação de $1,5atm$, $2atm$ e $2,5atm$. O resultado obtido é mostrado na tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Vazões de fornecimento dos gases reagentes.

Pressao (atm)	Vazão de H2 Medida (ml/min)	Vazão de Ar Medida (ml/min)
1,5	515	1208
2	509	1220
2,5	502	1246

Os resultados mostram que para todos os valores de pressão previstos, a calibração utilizada no controlador de vazão descrita na seção 4.2.1 é suficiente para manter o fornecimento controlado das vazões dos gases reagentes com valores superiores aos valores mínimos calculados de 500 ml/min e 1200 ml/min para os canais do anodo e catodo, respectivamente.

5.2 Controle de temperatura

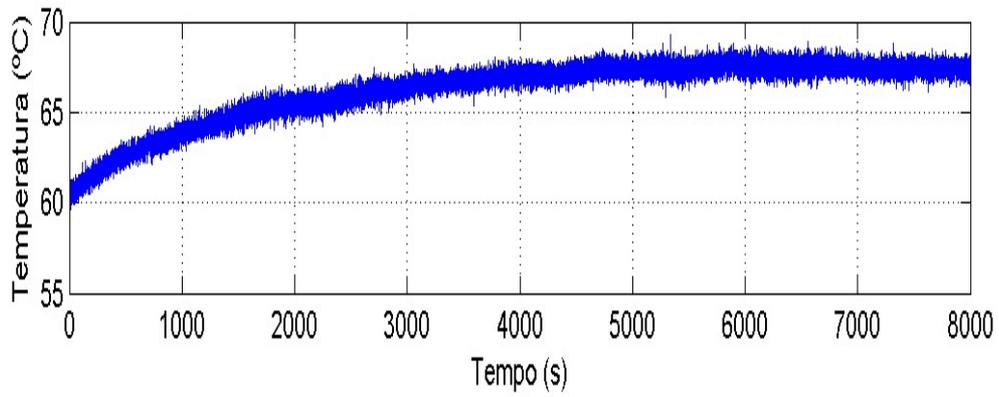
5.2.1 Identificação do modelo de aquecimento e resfriamento

Com o objetivo de identificar os parâmetros da função de transferência para o aquecimento e resfriamento da célula tendo com entrada tensão e saída temperatura, foram aplicados degraus de tensão eficaz a partir dos valores apresentados na tabela 4.1 para obtenção da resposta de temperatura no entorno da temperatura nominal de 60°C , com as respectivas curvas de variação de temperatura capturadas utilizando a placa de aquisição de dados. A condição inicial em regime de $49V_{rms}$ (para obtenção da temperatura de 60°C) foi considerada para variações de tensão eficaz nos valores de $52,5V_{rms}$ (para obtenção da temperatura de 65°C), $55V_{rms}$ (para obtenção da temperatura de 70°C) e $58V_{rms}$ (para obtenção da temperatura de 75°C). Logo após o regime de temperatura ser atingido, as condições eram invertidas para obtenção das curvas de resfriamento. As figuras 5.1 e 5.2 mostram as respostas obtidas para o aquecimento e resfriamento, respectivamente.

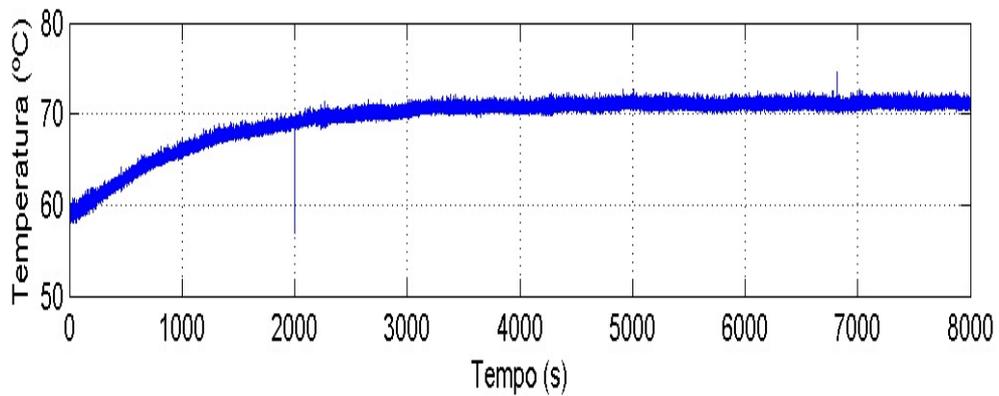
Analisando os resultados obtidos, é possível concluir que tanto a função de transferência para o aquecimento quanto para o resfriamento podem ser modelados como um sistema de primeira ordem, tal que:

$$G(s) = \frac{K}{\tau s + 1}, \quad (5.1)$$

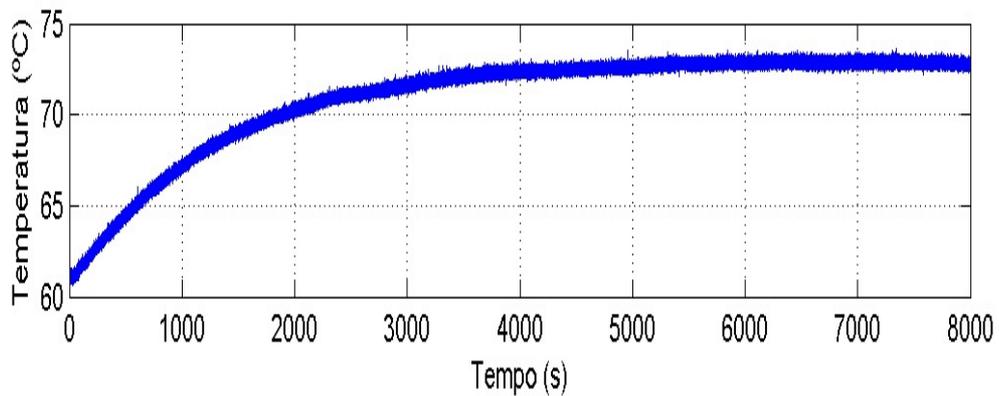
sendo K o ganho DC e τ a constante de tempo do sistema. Analisando as figuras 5.1 e 5.2, verifica-se que o tempo de acomodação do sistema é alcançado na faixa de 3000 segundos a 5000 segundos.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.1 – Curvas de aquecimento identificadas: (a) degrau de tensão de $49V_{rms}$ para $52,5V_{rms}$; (b) degrau de tensão de $49V_{rms}$ para $55V_{rms}$; (c) degrau de tensão de $49V_{rms}$ para $58V_{rms}$.

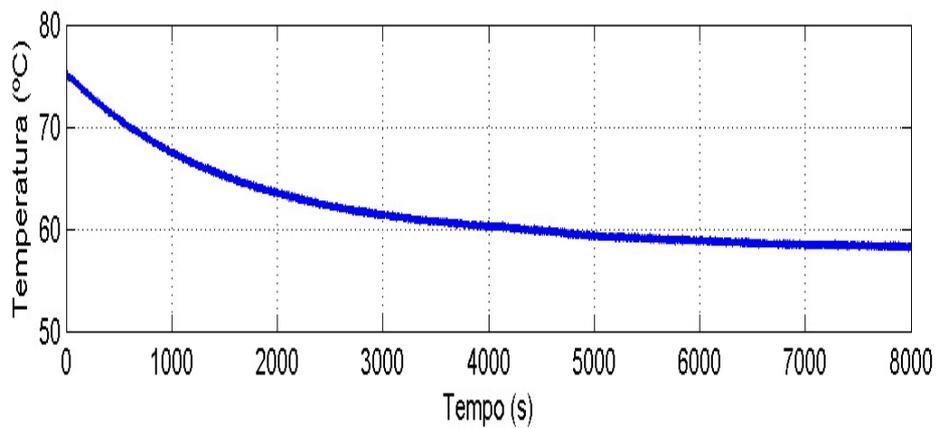
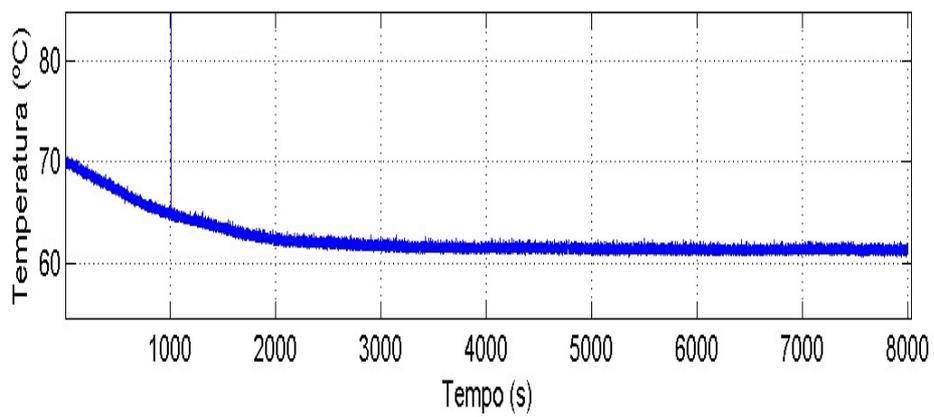
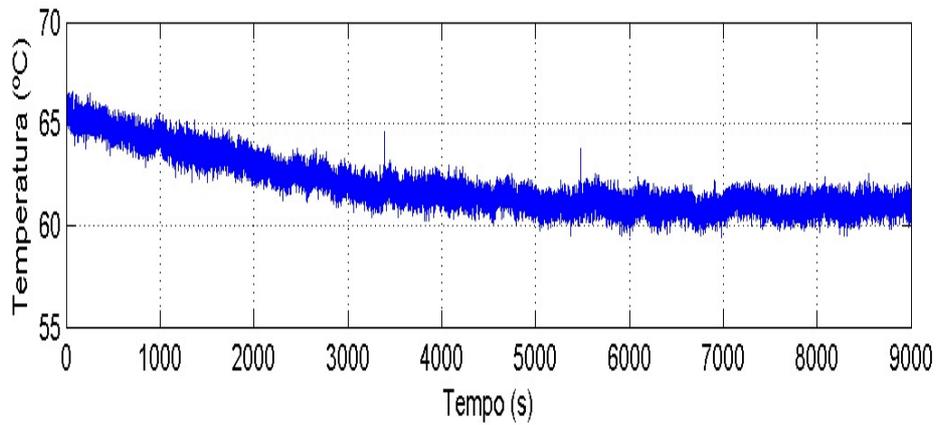


Figura 5. 2– Curvas de Resfriamento: (a) degrau de tensão de 52,5Vrms para 49Vrms; (b) degrau de tensão de 55Vrms para 49Vrms; (c) degrau de tensão 58Vrms para 49Vrms.

5.2.2 Controlador de temperatura

O controlador de temperatura projetado deve ser capaz de rastrear o valor de referência de temperatura estabelecido e rejeitar as perturbações envolvidas. Devido à simplicidade da função de transferência obtida para o aquecimento e resfriamento da célula, que possui um valor médio de aproximadamente 4000 segundos para a constante de tempo, e também pelo fato de que para obtenção do modelo estático de uma célula a combustível só os valores em regime permanente de temperatura serem considerados, optou-se pela implementação de um controlador *on/off*.

Inicialmente, o controlador *on/off* utilizado foi projetado com uma histerese de $\pm 2^{\circ}\text{C}$. A figura 5.3 mostra a resposta da temperatura para uma entrada de referência de 65°C , o sinal de erro e o sinal de controle.

Apesar deste controlador ter mostrado boa capacidade em rastrear a temperatura de referência, a resposta apresenta grandes oscilações, com picos de temperatura de $68,3^{\circ}\text{C}$ no limite superior e de $62,8^{\circ}\text{C}$ no limite inferior, em um período médio de 3 minutos. Analisando a equação (3.64), conclui-se que o valor da temperatura influencia diretamente no valor da tensão de saída de uma célula a combustível, e caso duas medidas consecutivas fosse realizadas em ambos os picos, superior e inferior, elas apresentariam uma diferença de temperatura de $5,4^{\circ}\text{C}$ entre cada medida. Tal fato geraria dados experimentais com discrepâncias que dificultariam a identificação de um modelo preciso para a célula.

Assim, foi implementado um novo controlador *on/off* com intervalo diferencial de 1°C . A figura 5.4 mostra a resposta do sistema com esse controlador para uma entrada de referência de 65°C .

O controlador em questão também foi capaz de rastrear a temperatura de referência, estabelecendo o valor de regime em aproximadamente 850 segundos, porém agora com picos de temperatura de $65,8^{\circ}\text{C}$ para o limite superior e de $64,3^{\circ}\text{C}$ para o limite inferior, gerando uma defasagem máxima de $1,5^{\circ}\text{C}$, valor este bem inferior ao apresentado para um intervalo diferencial de 4°C . A desvantagem de se utilizar este valor de histerese no controlador reside no fato de ser necessário um esforço maior do sinal de controle para manutenção da temperatura em regime, sendo que muitas vezes simplesmente o ruído de medição é suficiente para mudar o estado de chaveamento do relé.

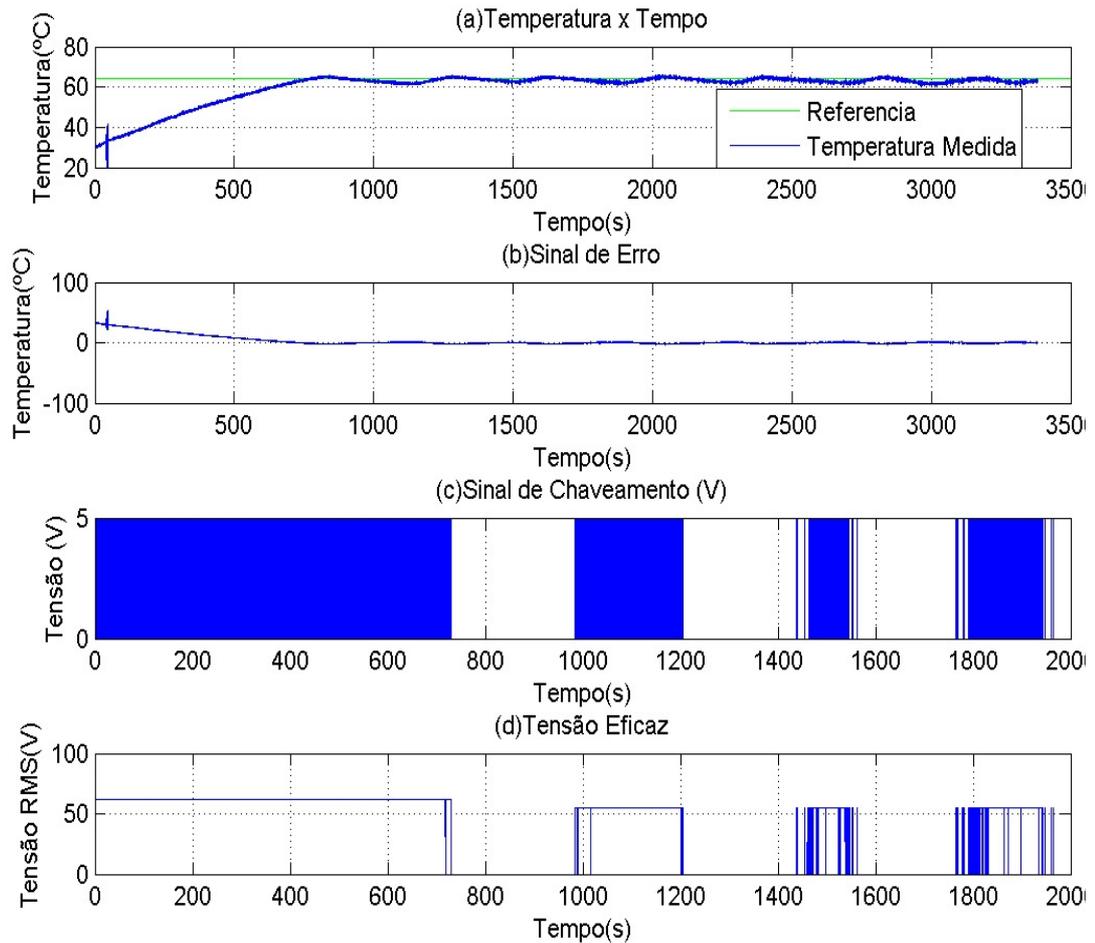


Figura 5.3 – Controlador *on/off* com 4°C de intervalo diferencial: (a) curva de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) versus tempo (s); (b) Erro ($^{\circ}\text{C}$) versus tempo(s); (c) tensão de chaveamento do relé de estado sólido; (d) Tensão eficaz (V_{RMS}) aplicados na resistência de aquecimento.

A figura 5.5(a) mostra o detalhamento do sinal de controle entre no intervalo de $50s$ a $100s$, quando a curva se encontra na fase transitória, enquanto que na figura 5.5(b) é mostrado o detalhamento do sinal de controle no intervalo de $1600s$ e $1800s$, sendo possível observar rápidas transições do sinal de controle quando a temperatura já se encontra no entorno de seu valor de referência.

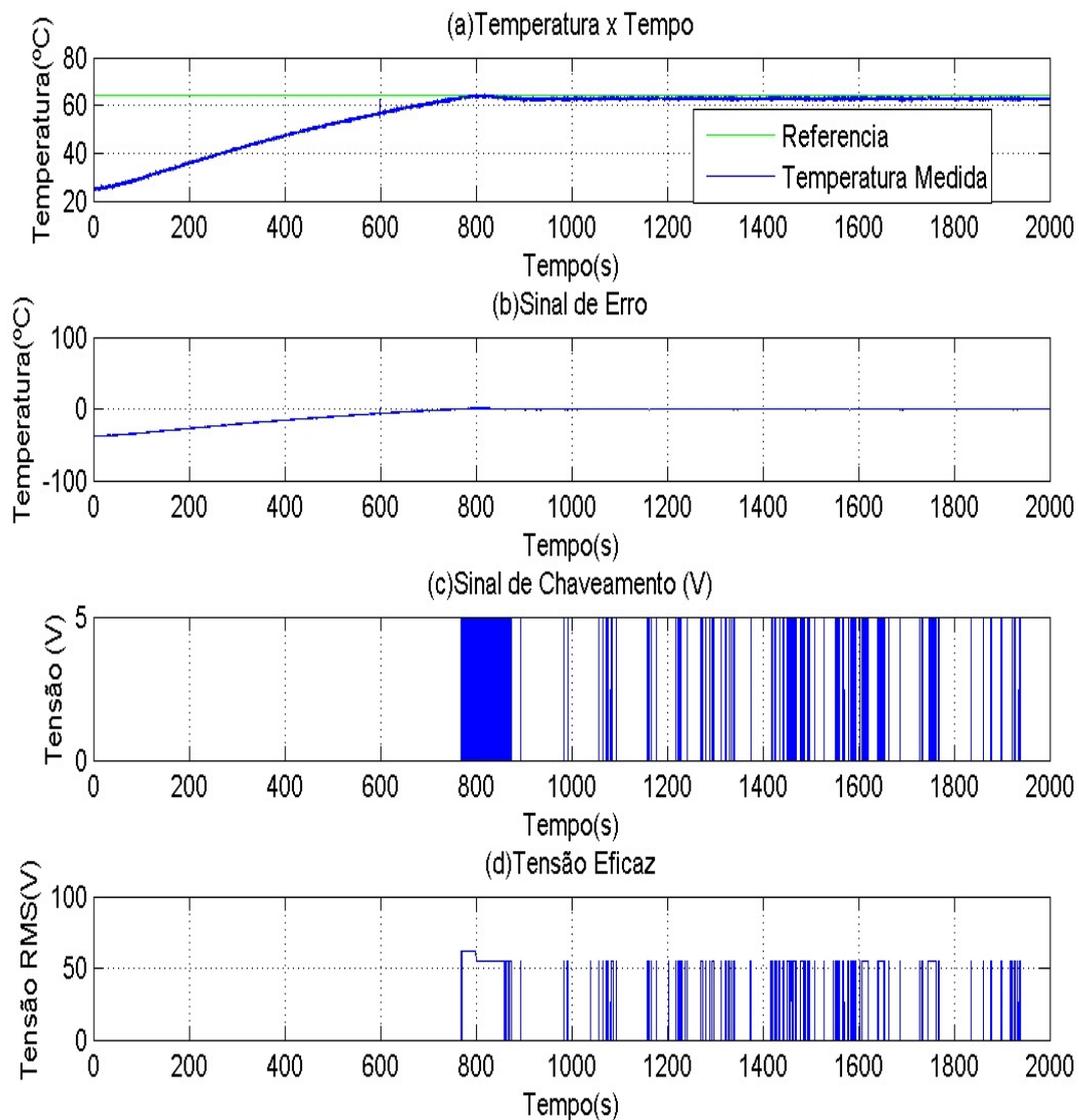


Figura 5.4:(a) Resposta do controlador *on/off* com temperatura de referência de 65°C e intervalo diferencial de 1°C ; (b) Erro ($^{\circ}\text{C}$) versus tempo(s); (c) tensão de chaveamento do relé de estado sólido; (d) Tensão eficaz (V_{RMS}) aplicada na resistência de aquecimento.

As figuras 5.6 e 5.7 mostram às curvas de aquecimento, os sinais de erro, às tensões de chaveamento fornecidas ao relé de controle e as tensões eficazes aplicadas à resistência de aquecimento para as referências de temperatura de 55°C e 60°C , respectivamente, para o intervalo diferencial de 1°C .

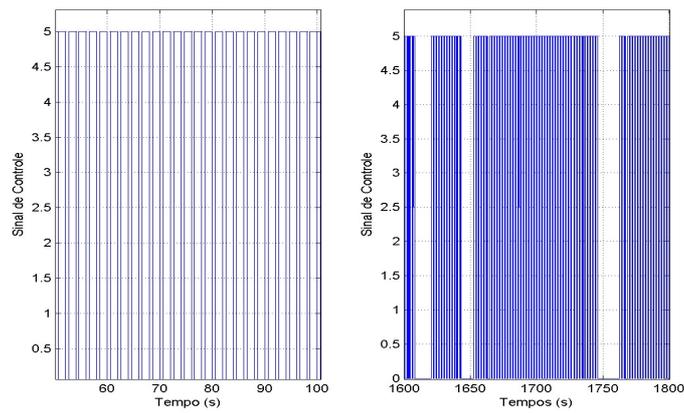


Figura 5.5 – (a) detalhamento do sinal de controle entre 50s e 100s; (b) detalhamento do sinal de controle entre 1600s e 1800s

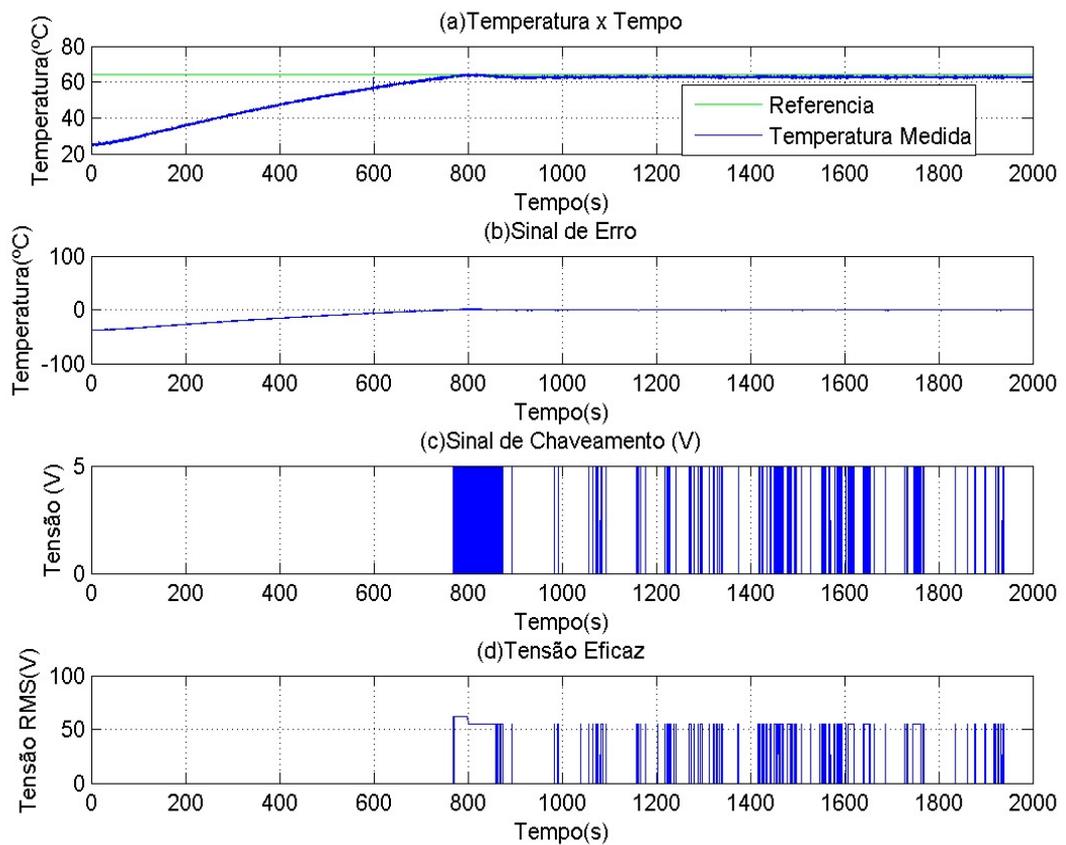


Figura 5.6 – (a) Resposta do controlador *on/off* com temperatura de referência de 60°C e intervalo diferencial de 1°C ; (b) Erro ($^{\circ}\text{C}$) versus tempo(s); (c) tensão de chaveamento do relé de estado sólido; (d) Tensão eficaz (V_{RMS}) aplicados na resistência de aquecimento

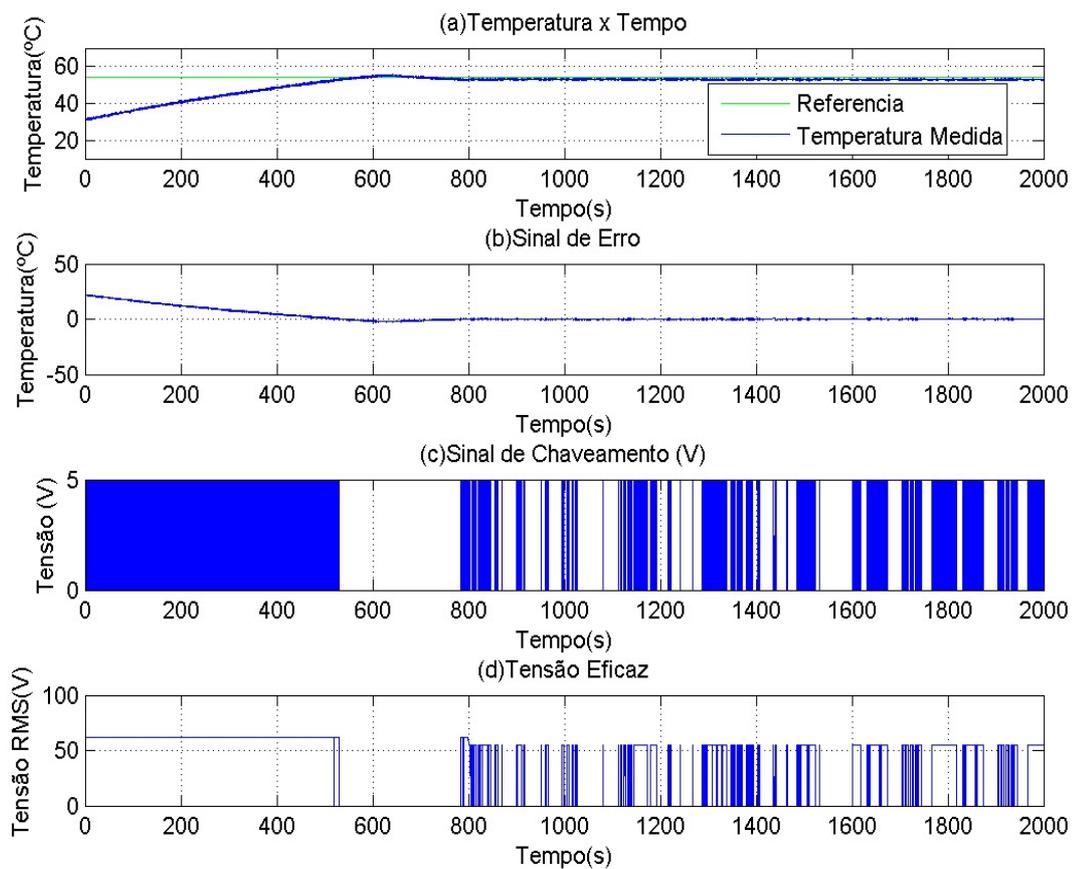


Figura 5.7 – (a) Resposta do controlador *on/off* com temperatura de referência de 55°C e intervalo diferencial de 1°C ; (b) Erro ($^{\circ}\text{C}$) versus tempo(s); (c) tensão de chaveamento do relé de estado sólido; (d) Tensão eficaz (V_{RMS}) aplicados na resistência de aquecimento.

5.2.3 Rejeição de perturbação

Além de rastrear a temperatura de referência, o controlador também deve ser capaz de rejeitar as perturbações externas, principalmente as que se relacionam ao aquecimento da célula devido aos gases reagentes, visto que eles são mantidos a uma

temperatura superior (80°C) às previstas para operação da célula, e por efeito Joule da corrente fornecida pela célula⁶.

A figura 5.8 mostra a variação de temperatura para um degrau de corrente de 15A aplicado em 60 segundos, com o sistema sem controle realimentado, mantido inicialmente a aproximadamente 65°C pela aplicação de uma tensão de $52,5\text{Vrms}$, com pressão nos canais do catodo e anodo iguais a $1,5\text{atm}$ e gases combustíveis aquecidos a 80°C .

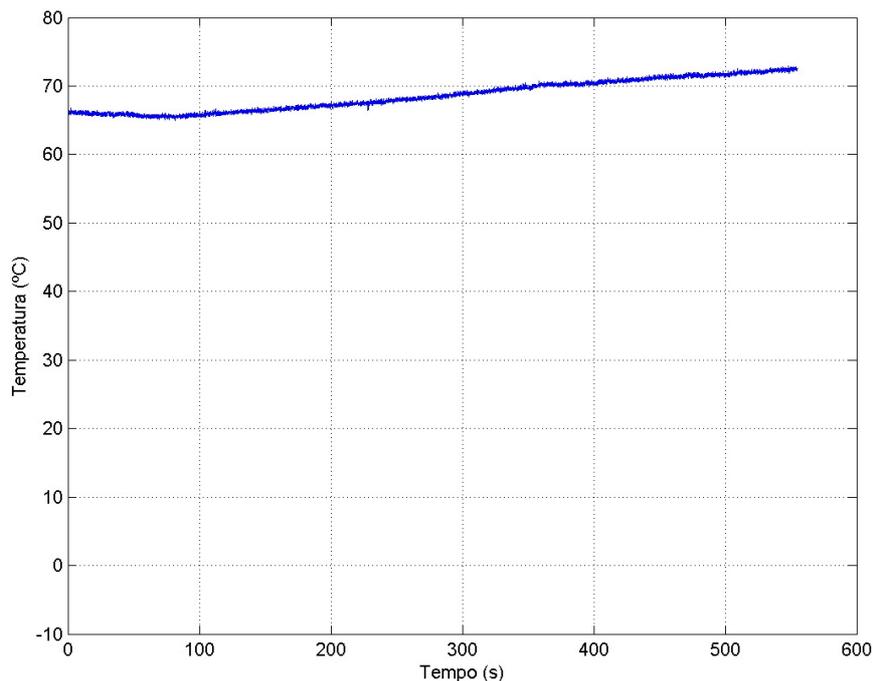


Figura 5.8 – Gráfico de temperatura para um degrau de corrente de 15A aplicado em 60 segundos com sistema em malha aberta.

Como pode ser visto na figura 5.8, com a corrente elétrica de 15A requerida pela carga, a temperatura da célula cresce com o tempo alcançando aproximadamente 72°C em 550 segundos. Esse valor de temperatura é demasiadamente elevado para a célula FC25-GH1 levando a uma queda de tensão significativa (a tensão em 550 segundos

⁶ A temperatura ambiente também é uma perturbação externa, porém como ela é mantida controlada pelo sistema de refrigeração do laboratório em 23°C a sua influência pôde ser desprezada.

alcançou aproximadamente $0,250V$) e a necessidade de se desligar o sistema por segurança. Após isso, o sistema foi realimentado e o controlador *on/off* com intervalo diferencial de $1^{\circ}C$ proposto foi ativado, sendo solicitado agora um degrau de corrente de $19A$ após 60 segundos de teste. Todas as demais condições foram mantidas idênticas ao teste realizado em malha aberta. O gráfico da temperatura e os sinais de erro e de controle são mostrados na figura 5.9.

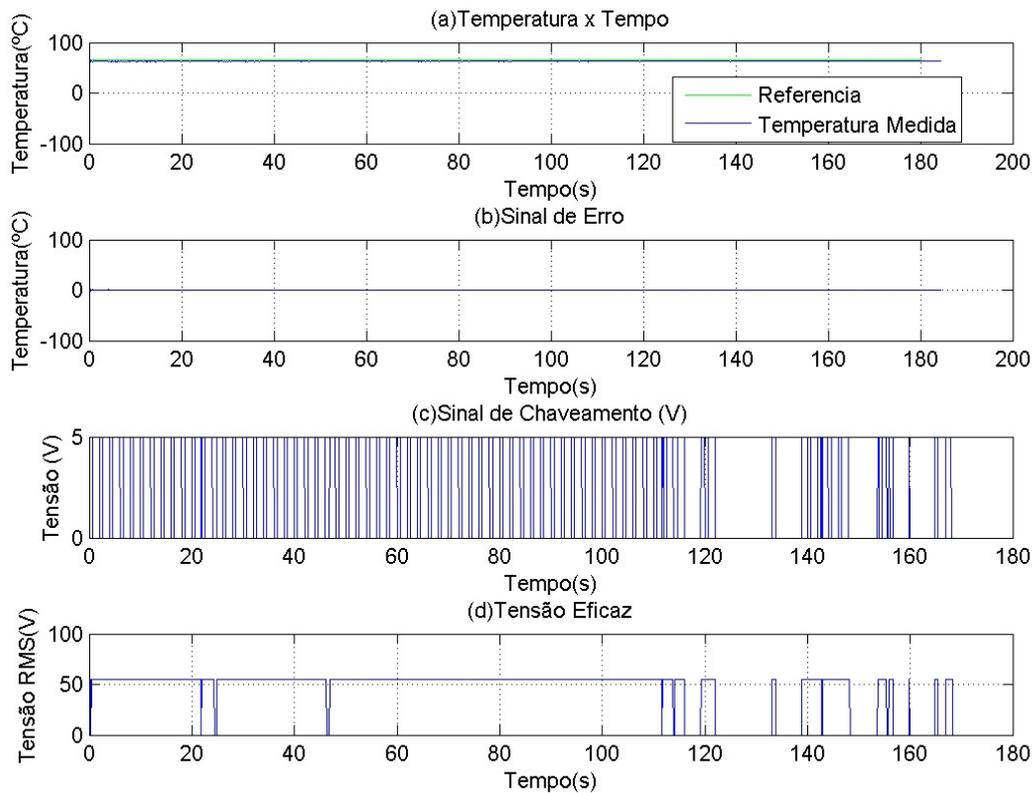


Figura 5.9 – Gráfico de temperatura para um degrau de corrente de $19A$ aplicado em 60 segundos no sistema com controle realimentado.

É possível verificar que o sistema rejeitou a perturbação causada pelo degrau de corrente conforme desejado, demonstrando a eficácia do sistema de controle de temperatura empregado. É importante ressaltar que a partir de 110 segundos há uma diminuição dos pulsos de controle e conseqüentemente a diminuição da tensão eficaz aplicada neste período. Isto se deve ao fato do calor gerado pela reação básica da célula (que é proporcional à corrente de operação) suprir parte da energia necessária para manutenção da temperatura de referência, ou seja, quanto maior a corrente de operação

da célula, menor será a potência gasta por uma fonte externa para manutenção da temperatura⁷.

5.3 Curvas de polarização

Visando encontrar os parâmetros do modelo de uma célula a combustível tipo PEM, dado pela equação (3.64), foram obtidas curvas de polarização para diferentes pontos de operação. Para tanto, associado a cada um dos três valores de pressão nos canais do anodo e catodo, definidos nos valores de $1,5 \text{ atm}$, 2 atm e $2,5 \text{ atm}$, foram obtidas as curvas de polarização para as temperaturas da célula de $55 \text{ }^\circ\text{C}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$, $65 \text{ }^\circ\text{C}$ e $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Os gases foram fornecidos 100% umidificados e aquecidos a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ em ambos os canais. Nas figuras 5.10, 5.11 e 5.12 são mostradas as curvas de polarização obtidas para as pressões de $1,5 \text{ atm}$, 2 atm e $2,5 \text{ atm}$, respectivamente.

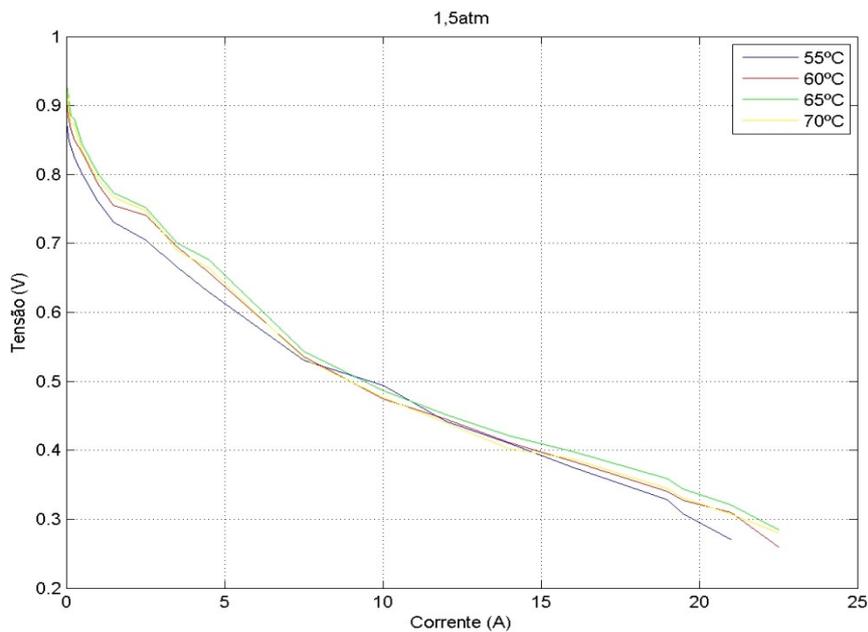


Figura 5.10 – Curva de polarização para pressão nos canais do anodo e catodo de $1,5 \text{ atm}$.

⁷ Empilhamentos de células a combustível em geral devem ser refrigeradas ao invés de aquecidas para manutenção da temperatura nominal.

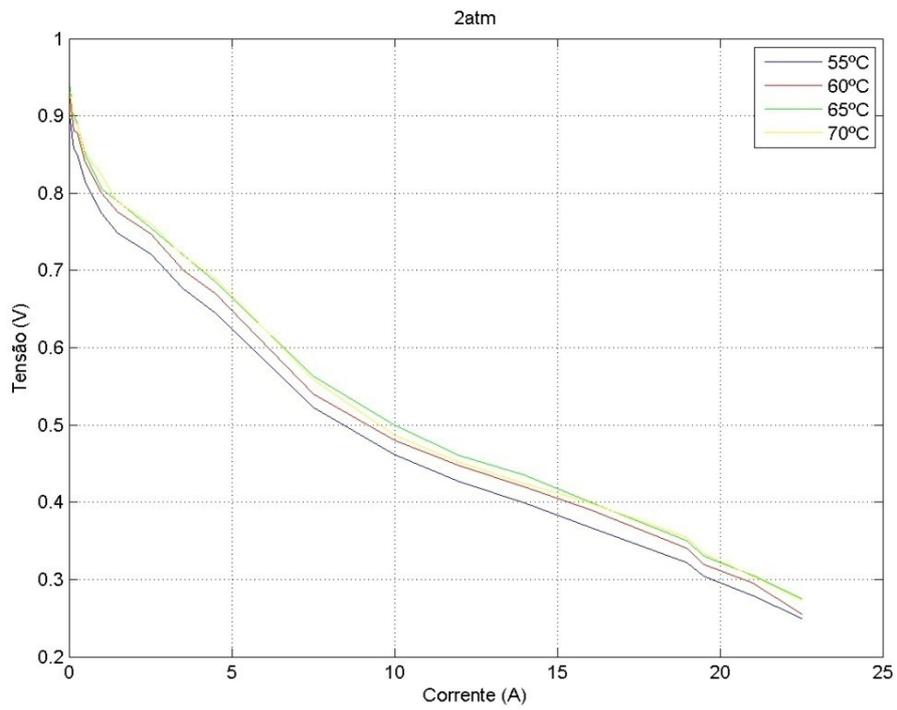


Figura 5.11 – Curva de polarização para pressão nos canais do anodo e catodo de 2 atm.

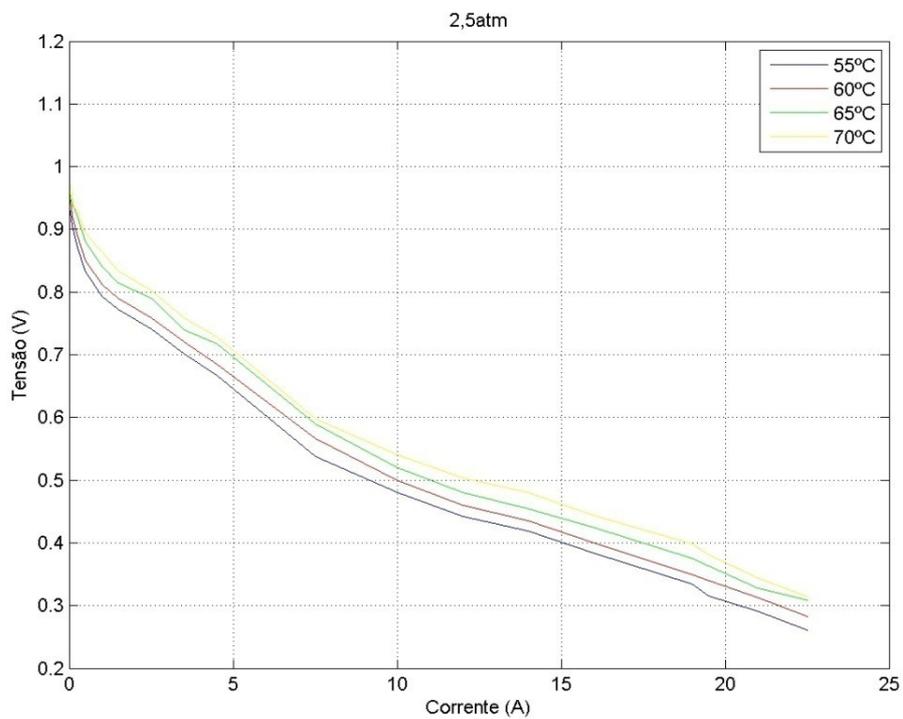


Figura 5.12 – Curva de polarização para pressão nos canais do anodo e catodo de 2,5 atm.

Os valores obtidos mostraram possuir as características típicas esperadas para uma curva de polarização de uma célula a combustível do tipo PEM, que pode ser divididas em três partes distintas. Na primeira parte, em que se trabalha com baixas correntes, apresentam uma característica altamente não linear, com uma queda brusca dos valores de tensão, a partir do valor de circuito aberto, mesmo para pequenas demandas de corrente, com predominância para as perdas de ativação. Já na segunda parte, que representa a faixa de operação útil da célula, possui característica aproximadamente linear com predominância para as perdas ôhmicas. Na terceira parte, para operações com altas correntes pode-se perceber os efeitos da perda por concentração com uma queda brusca dos valores de tensão medidos com o aumento da corrente.

Além disso, ao analisar as curvas de polarização obtidas, observa-se que com o aumento da pressão e da temperatura até 65°C , ocorre uma melhora do desempenho da célula. Porém, é importante ressaltar que esta relação não se aplicou para a temperatura de 70°C , e conseqüentemente para valores superiores a este, visto a queda no rendimento esperado para a célula. Uma forma de justificar essa queda de rendimento é pelo aumento da resistência ao fluxo de prótons (perda ôhmica) pela desidratação da membrana que ocorre devido ao aumento elevado da temperatura de operação.

5.4 Controle da umidade relativa

Conforme mencionado na seção 2.4, para que o desempenho da célula seja maximizado e danos a célula sejam evitados, é necessário que a hidratação apropriada da membrana seja mantida. Para isto, como já citado, o ar na saída do catodo deve possuir umidade relativa entre 80% a 100% . Por este motivo, o sistema de umidificação através da técnica de borbulhamento dos gases combustíveis da célula foi implementado conforme descrito na subseção 4.4.

Para determinação dos valores de operação a serem utilizados pelo módulo controlador de umidade, na seção 2.4.2 são propostas equações teóricas para quantificar o grau de hidratação da membrana em células a combustível. Considerando as equações (2.16) até (2.25), o valor proposto para a razão de ar e H_2 em excesso de $\lambda_{ar} = \lambda_{\text{H}_2} = 3$, a corrente máxima obtida de $22,5\text{A}$ e utilizando a hipótese proposta em LARMINE e DICKS (2003) de que a pressão de saída dos gases na célula é 10% inferior a sua

pressão na entrada dos gases, o caso crítico para umidificação ocorreria quando as pressões dos canais do anodo e do catodo fossem iguais a $1,5 \text{ atm}$ e para temperatura de operação de 70°C . Utilizando as equações (2.16) até (2.25), verifica-se que seria necessário que os gases, com umidade relativa na entrada da célula de 100% , fossem fornecidos a uma temperatura de $53,5^\circ\text{C}$ para obtenção do ar na saída do catodo com umidade relativa de $99,94\%$.

Porém, ao analisar as curvas de polarização obtidas, com os gases fornecidos a uma temperatura de 80°C , demonstrou-se que para temperaturas da célula superiores a 70°C houve uma queda no desempenho da célula, principalmente ao se operar com correntes mais elevadas. Tal fato contradiz o valor teórico calculado de $53,5^\circ\text{C}$.

Isso se deve ao fato do conjunto de equações (2.16) até (2.25) utilizarem variáveis que não são fáceis de serem medidas, além de possuir hipóteses simplificadoras e condições ideais onde não são levados em consideração fatores como a perda de concentração, variações de temperatura ao longo do percurso dos gases e a condensação do vapor de água ao longo da linha de distribuição.

Por outro lado, foi possível provar a eficácia do método de umidificação por borbulhamento, utilizando saturadores adiabáticos com gases aquecidos a 80°C , para valores de operação até 65°C , visto que o desempenho nominal da célula (22A) foi atingido, obtendo correntes de até $22,5\text{A}$, sem que houvesse indícios de desidratação da membrana.

A figura 5.13 mostra a curva de aquecimento da temperatura de fornecimento dos gases reagentes, com o rastreamento e manutenção da temperatura de referência em 80°C , realizado através do banho termostático.

5.5 Identificação do modelo

Uma vez obtidos os dados experimentais, apresentados sob a forma de curvas de polarização, tornou-se possível a identificação do modelo estático da célula a combustível.

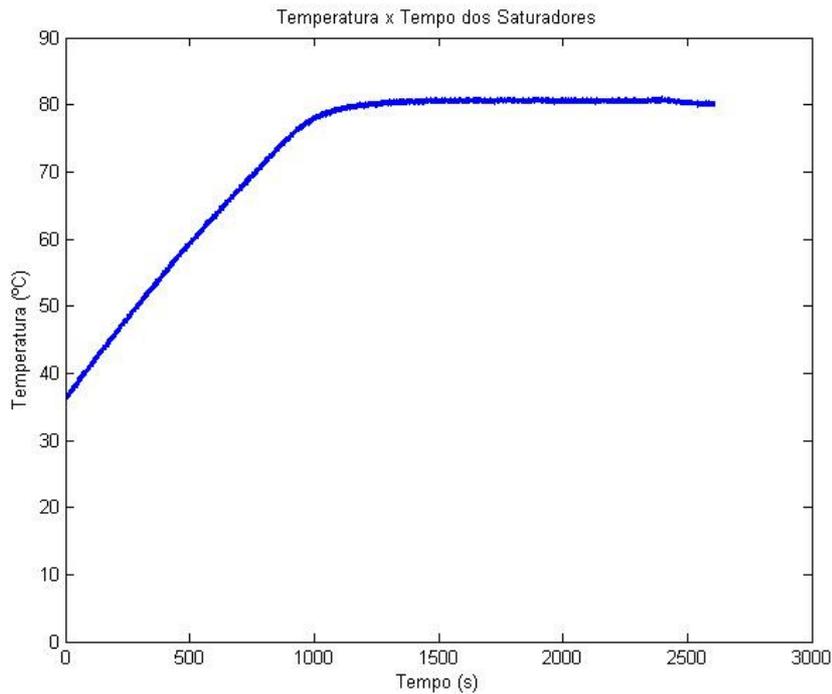


Figura 5.13 – Curva da temperatura dos gases reagentes

Como os valores das curvas de polarização obtidos para temperatura da célula de 70°C apresentaram indício de desidratação da membrana e conseqüentemente queda de rendimento, estas curvas não foram consideradas para identificação dos parâmetros do modelo.

Além disso, para uma variação de temperatura de apenas 10°C é possível verificar, através da característica típica da resistividade de uma membrana polimérica de Nafion (BÜCHI *et al.*, 1996, MANN *et al.*, 2000, MOREIRA e DA SILVA, 2009), que o termo da resistência ôhmica associado ao quadrado da temperatura pode ser desprezado. De fato, esse termo também é desprezado em AMPHLETT *et al.* (1995b) onde é considerada uma variação de 30°C de temperatura. Realizando esta simplificação no modelo da equação (3.64), obtém-se a seguinte expressão para a tensão de uma célula unitária (MOREIRA e DA SILVA, 2009):

$$V_{cell} = \psi_1 + \psi_2 T + \psi_3 T \ln(P_{an} - 0,5 P_{H_2O}^{sat}) + \psi_4 T \ln(P_{ca} - P_{H_2O}^{sat}) + \psi_5 T \ln(i) + \psi_6 i + \psi_7 T i + \psi_8 i^2 + m \exp(ni). \quad (5.7)$$

Um valor típico para n é igual a $0,32 \text{ A}^{-1}$ (LARMINE e DICKS, 2003). Assim, para determinar os valores dos coeficientes de ψ_i , com $i = 1, \dots, 8, n$ e m , um algoritmo de

busca foi adotado. Nele, foi observado que para um valor fixo de n , a equação (5.7) é linear para os coeficientes ψ_i , $i = 1, \dots, 8$ e m . Logo, um algoritmo de busca exaustiva para determinar o valor ótimo de n em torno do valor típico proposto em LARMINE e DICKS (2003) foi realizado, sendo identificados para cada valor de n , os parâmetros do modelo, utilizando o método dos mínimos quadrados (STRANG, 1988), e também o erro médio quadrático resultante. A faixa de valores n utilizada para busca foi de $n \in [0,01:0,99]$. Os valores ótimos obtidos para os parâmetros do modelo são mostrados na tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Parâmetros do modelo da célula FC25- GH.

Parâmetro	Valor
ψ_1	$-1,1322 \times 10^{-2}$
ψ_2	$2,9079 \times 10^{-3}$
ψ_3	$1,4426 \times 10^{-3}$
ψ_4	$-1,1612 \times 10^{-2}$
ψ_5	$-5,5140 \times 10^{-5}$
ψ_6	$-1,2727 \times 10^{-2}$
ψ_7	$-1,3099 \times 10^{-4}$
ψ_8	$2,379 \times 10^{-3}$
m	$-1,8124 \times 10^{-1}$
n	0,08

As figuras 5.14, 5.15 e 5.16 mostram as curvas de polarização previstas utilizando o modelo obtido para a célula FC25- 1GH para as pressões de operação de $1,5atm$, $2atm$ e $2,5atm$ (linhas contínuas), respectivamente, comparadas aos seus equivalentes dados experimentais, utilizando a codificação de (○) para a temperatura de $55^\circ C$, (△) para $60^\circ C$ e (□) para $65^\circ C$.

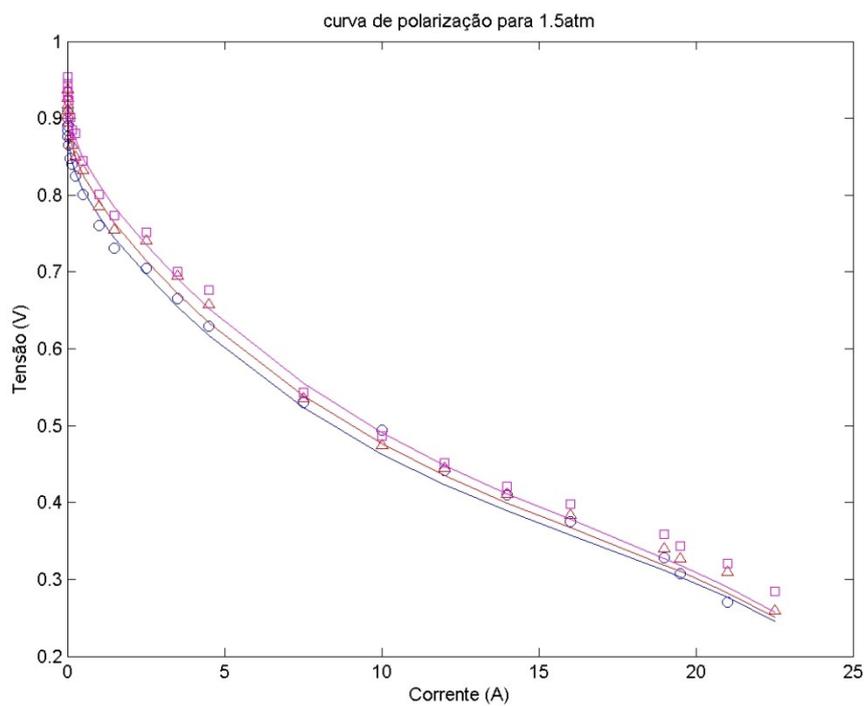


Figura 5.14 – Dados experimentais obtidos para pressões $P_{ca}=P_{an}=1,5atm$.

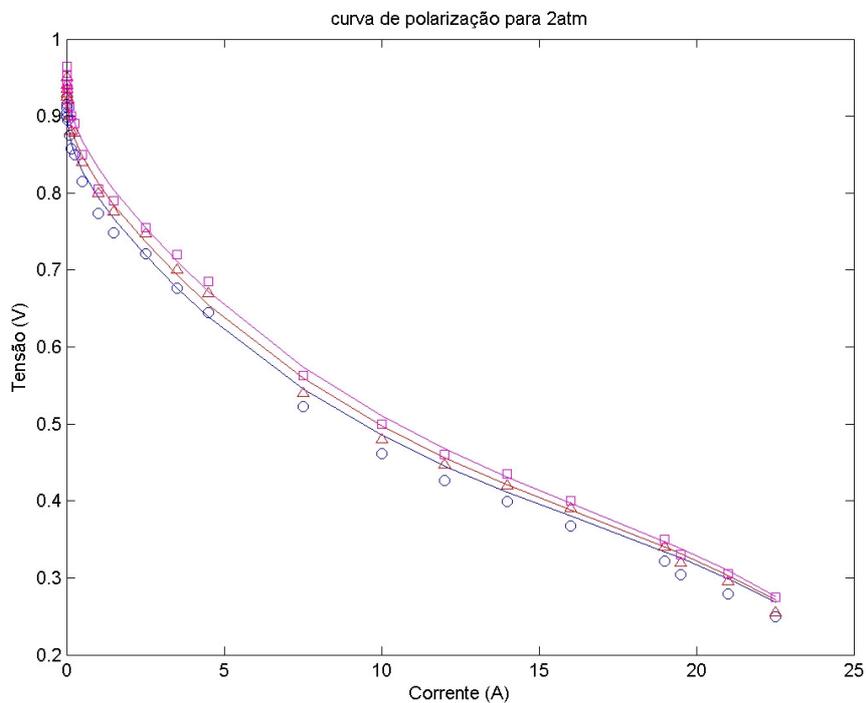


Figura 5.15 – Dados experimentais obtidos para pressões $P_{ca}=P_{an}=2atm$.

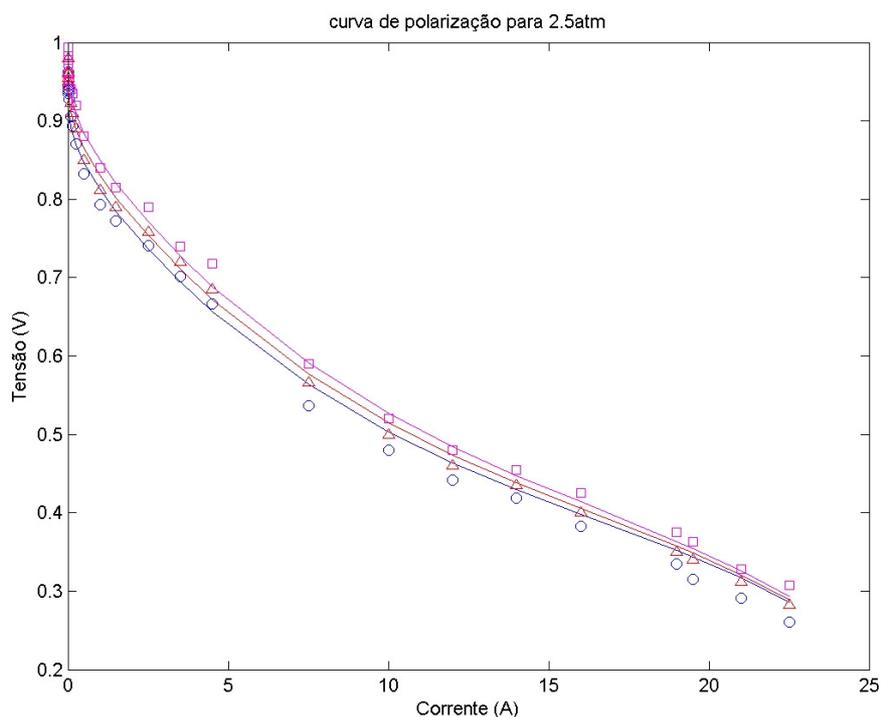


Figura 5.16 – Dados experimentais obtidos para pressões $P_{ca}=P_{an}=2,5atm$.

Comparando os dados experimentais com as curvas simuladas, pode ser visto que há uma boa semelhança entre ambos, com uma máxima diferença percentual entre eles de apenas 6,32%.

5.6 Conclusão

Neste capítulo foram apresentados os resultados obtidos utilizando o sistema de aquisição de dados e controle construído para a célula FC25-1GH fabricada pela Electrocell.

Analisando os resultados mostrados neste capítulo, conclui-se que os módulos controladores de maneira geral apresentaram bom desempenho. Assim, foi possível realizar a aquisição dos dados experimentais permitindo a construção das curvas de polarização. Esses dados experimentais foram utilizados na identificação do modelo proposto para uma célula a combustível unitária do tipo PEM.

Capítulo 6

Conclusões e Propostas Para Trabalhos Futuros

Neste trabalho, o projeto de um sistema de aquisição dados e controle para uma célula a combustível unitária de membrana polimérica *FC25-IGH*, fabricada pela Electrocell foi apresentado. Os parâmetros controlados e monitorados pelo sistema foram determinados através do estudo dos modelos, teóricos e semi-empíricos, existentes na literatura. Assim, através do aparato montado, foi possível o levantamento de dados experimentais que não são facilmente encontrados na literatura.

Através da análise dos dados experimentais obtidos, verificou-se que as equações teóricas propostas na seção 2.2 para o cálculo das taxas de utilização dos gases combustíveis, considerando-se razões de reagentes em excesso iguais a 3, são eficazes para a determinação das vazões mássicas de fornecimento dos gases evitando quedas de concentração dos mesmos (*starvation*). O controle e a manutenção do fornecimento das vazões calculadas foi possível com a utilização de um controlador de vazão e válvulas controladoras.

A regulação da pressão utilizando válvulas micrométricas foi eficaz na obtenção dos valores de operação determinados de *1,5 atm*, *2 atm* e *2,5 atm*. Além disso, as válvulas micrométricas demonstraram a vantagem adicional, se comparadas às válvulas reguladoras de pressão tradicionais, de facilitarem a manutenção da pressão diferencial entre os canais da célula em valores inferiores a *0,3 atm* devido ao seu pequeno passo para regulação.

Apesar da simplicidade, o controlador de temperatura *on/off* com intervalo diferencial de 1°C mostrou ser eficaz no rastreamento das temperaturas de referência e na rejeição das perturbações durante a operação da célula. Além disso, apesar dos dados experimentais para obtenção do modelo estático de uma célula a combustível serem obtidos com valores de temperatura em regime, o controlador projetado possui a vantagem adicional de diminuir o tempo necessário para que a temperatura desejada

seja atingida, que em malha aberta é de aproximadamente 2 horas, passando para o tempo máximo de somente 12 minutos para os valores de temperatura estabelecidos de 55°C, 60°C, 65°C e 70°C.

A técnica de umidificação externa por borbulhamento, utilizando saturadores adiabáticos com gases aquecidos a 80°C, foi eficiente para garantir a hidratação adequada da membrana para todos os valores de temperatura definidos para operação da célula. Não foram identificadas quedas anormais de desempenho devido ao aumento das perdas ôhmicas, com exceção do valor de temperatura de 70°C. Através deste resultado, demonstrou-se que equações teóricas para calcular o grau de hidratação na membrana encontradas na literatura, apresentadas na seção 2.4.2, servem somente como base para quantificar o apropriado grau de hidratação da membrana.

Após todo aparato de aquisição de dados e controle montado, as curvas de polarização associadas aos valores de pressão nos canais do anodo e catodo de 1,5 atm, 2 atm e 2,5atm, foram obtidas para as temperaturas da célula de 55°C, 60°C, 65°C e 70°C. Através dessas curvas de polarização, excetuando-se as curvas associadas a temperatura de 70°C, foram identificados os parâmetros do modelo estático da célula a combustível FC25-IGH utilizando-se o método dos mínimos quadrados. O modelo proposto foi validado através da comparação dos dados experimentais com os valores previstos pelo modelo, sendo demonstrado o seu bom desempenho na determinação da tensão de saída da célula, com um erro máximo percentual de apenas 6,32%.

Como sugestão para trabalhos futuros, tem-se o estudo da resposta dinâmica de uma célula a combustível tipo PEM para variações em degrau da corrente solicitada por uma carga externa. Além da implementação de um novo módulo controlador de vazão, em que o controle do ar fornecido ao catodo seria realizado diretamente pela tensão fornecida ao compressor aliado a uma válvula de controle proporcional para obtenção das vazões desejadas de hidrogênio. Assim, seria possível o estudo de diferentes controladores, bem como de várias técnicas para sua sintonia considerando as aplicações relacionadas a células a combustível.

Outra sugestão de trabalho futuro seria a utilização de um empilhamento de células, ao invés de uma célula unitária, para levantamento dos parâmetros do modelo, devido à dificuldade que foi encontrada em se trabalhar com altas correntes e baixas tensões fornecidas por uma célula unitária. Assim, tornar-se-ia possível o projeto de uma carga

eletrônica mais precisa, que pudesse ser utilizada em todo o processo de aquisição de dados sem necessidade da utilização de resistores de potência em paralelo.

Referências Bibliográficas

ABNT NBR 12274:2010, 2010, *Cilindro de aço para gases comprimidos - Ensaio hidrostático pelo método da expansão direta*, ABNT/CB-04 – Máquinas e equipamentos Mecânicos.

ABNT NBR 15358:2008, 2008, *Rede de distribuição interna para gases combustíveis em instalações industriais - Projeto e execução*, ABNT/CB-09 – Gases Combustíveis.

AL-BAGHDADI, M.A.R.S., 2005, “Modelling of proton exchange membrane fuel cell performance based on semi-empirical equations”, **Renewable Energy** **30**, pp. 1587–99.

AMPHLETT, J. C., BAUMERT, R. M., MANN, R. F., PEPPLEY, B. A., ROBERGE, P. R., 1995, “Performance modeling of the Ballard Mark IV solid polymer electrolyte fuel cell. II – Empirical Model Development”, *Electrochemical Science and Technology* **142**, pp. 9–15.

AMPHLETT, J., BAUMERT, R. M., MANN, R., PEPPLEY, B. and ROBERGE, P., 1995, Performance modeling of the ballard mark IV solid polymer electrolyte fuel cell. - mechanistic model development, *Electrochemical Science and Technology* **142**, pp. 1-8.

ASTROM, K. J., HAGGLUND, T., 1995, *PID controllers: Theory, Design and Tuning*, 2 ed. Instrument Society of America.

ATKINS, P., JONES, L., WHITMIRE, K., 2001, *Princípios de química*, 1 ed. Bookman.

BASÍLIO, J. C., MANHÃES, R. R., ROLIM, L. G. B., 2002, “*Controle de temperatura de um forno elétrico a resistência utilizando a função PID de um controlador lógico programável*”, 2184-2189, Congresso Brasileiro de Automática, Natal, Brasil.

BORDONS, C., ARCE A., del REAL A.J., 2007, “Development and experimental validation of a PEM fuel cell dynamic model”, **Journal of Power Sources** **173**, pp. 310–324.

BUCHI, F. N., SCHERER G. G., 1996, “In-situ resistance measurements of Nafion 117 membranes in polymer electrolyte fuel cells”, **Journal of Electroanalytical Chemistry** **404**, pp. 37–43.

CHU, D., JIANG, R., WALKER, C., 2000, “Analysis of PEM fuel cell stacks using an empirical current-voltage equation”, **Journal of Applied Electrochemistry** **30**, pp. 365–370.

CORREA, J. M., FARRET, F. A., CANHA, L. N., SIMÕES, M. G., 2004, “An Electrochemical-Based Fuel-Cell Model Suitable for Electrical Engineering Automation Approach”, **IEEE Transactions on Industrial Electronics** **51**, pp. 1103–1112.

CORREA, J. M., FARRET, F. A., POPOV, V. A., SIMÕES, M. G., 2005, “Sensitivity analysis of the modeling parameters used in simulations of Proton Exchange Membrane Fuel Cells”, **IEEE Transactions on Energy Conversion** **20**, pp. 211–8.

DEL REAL, A. J., ARCE, A., BORDONS, C., 2007, “Development and experimental validation of a PEM fuel cell dynamic model”, **Journal of Power Sources** **173**, pp. 310–324.

FELTRE, R., 2004, *Fundamentos de Química*, 6 ed, Moderna.

FOWLER, M.W., MANN, R. F, AMPHLETT, J. C, PEPPLEY, B. A, ROBERGE, P. R., 2002, “Incorporation of voltage degradation into a generalised steady state electrochemical model for a PEM fuel cell”. **Journal of Power Sources** **106**, pp. 274–83.

FRADEN, J., 2003, *Hanbook of modern sensors: physics, design and applications*. 3 ed, Springer.

HARALDSSON, K., WIPKE, K., 2004, “Evaluating PEM fuel cell system models”. **Journal of Power Sources** **126**, pp. 88–97.

HOOGERS, G., 2003, *Fuel Cell Technology*, 1 ed, CRC Press.

LARMINIE J., DICKS A., 2003, *Fuel Cell System Explained*, 2 ed, Wiley.

LEE, J., LALK, T., 1998 “Modeling fuel cell stack system”, **Journal of Power Sources** **73**, pp. 229-241.

LEE, P. H., HAN, S. S., HWANG, S. S., 2008, “Three-Dimensional Transport Modeling for Proton Exchange Membrane(PEM) Fuel Cell with Micro Parallel Flow Field”, **Sensors** **8**, pp. 1475-1487.

MANN, R. F., AMPHLETT, J. C., HOOPER, M., JENSEN, H. M., PEPPLEY, B. A., ROBERGE P. R., 2000, “Development and application of a generalised steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell”. **Journal of Power Sources** **86**, pp. 173–180.

MANN, R. F., AMPHLETT, J. C., PEPPLEY, B. A., THURGOOD, C. P., 2006, “Henry’s Law and the solubilities of reactant gases in the modelling of PEM fuel cells”, **Journal of Power Sources** **161**, pp. 768–774.

MATHWORKS, 1996, *Matlab, the language of technical computing*. The Mathworks Inc., Natick, Massachusetts.

MOHAN, N., UNDELAN, T. M., ROBBINS, W. P., 2002, *Power Electronics: convertes, applications and design*, 3 ed, John Wylen.

MOREIRA, M. V., DA SILVA, G. E., 2009, “A practical model for evaluating the performance of proton exchange membrane fuel cells”, *Renewable Energy* **34**, pp. 1734 -1741.

NGUYEN, T. V., WHITE, R. E., 1993, “A Water and Heat Management Model for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells”, *Journal of Electrochemical Society* **140**, pp. 2178–2186.

PUKRUSHPAN, J. T., STEFANOPOULOU, A. G., PENG H., 2002, “Modeling and Control for PEM Fuel Cell Stack System”, 3117-3122, American Control Conference.

PUKRUSHPAN, J. T., STEFANOPOULOU, A. G., PENG H., 2004 “Control of Fuel Cell Breathing”, *IEEE Control Systems Magazine* **24**, pp. 30-44.

SPRINGER, T. E., ZAWODZINSKI, T. A., GOTTESFELD, S., 1991, “Polymer electrolyte fuel cell model”, *Journal of Electrochemical Society* **138**, pp. 2334–2242.

STRANG, G., 1988, *Linear Algebra and Its Applications*, 3 ed, Brooks Cole.

U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, OFFICE OF FOSSIL ENERGY, NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY, EG&G TECHNICAL SERVICES, Inc, 2002, *Fuel Cell Handbook*, Science Application International Corporation.

VASU, G., TANGIRALA, A. K., VISWANATHAN, B., 2008, “Continuous bubble humidification and control of relative humidity of H₂ for a PEMFC system”, *International Journal of Hydrogen Energy* **33**, pp. 4640-4648.

WANG, C., NEHRIR, M. H., SHAW, S. R., 2005, “Dynamic models and model validation for PEM fuel cells using electrical circuits”, *IEEE Transactions on Energy Conversion* **20**, pp. 442– 451.

WILLIAMS, M. V., KUNZ, H. R., FENTON, J. M., 2004, “Operation of Nafion[®]based PEM fuel cells with no external humidification: influence of operating conditions and gas diffusion layers”, *Journal of Power Sources* **135**, pp.122-134.

WYLEN, G. V., SONNTAG, R., BORGNAKKE, E.C., 2003, *Fundamentos da Termodinâmica Clássica*, 4 ed, Edgard Blücher.

YI, J. S., YANG, J. D., KING, C., 2004, “Water Management along the Flow Channels of PEM Fuel Cells”, *AIChE Journal* **50**, nº 10, pp. 2594-2603.

YI, J., NGUYEN, T., 1999, “Multicomponent Transport in Porous Electrodes of Proton Exchange Membrane Fuel Cells Using the Interdigitated Gas Distributors”, *Journal of Electrochemical Society* **146**, pp. 38–45.