



Avaliação de modelos semi-empíricos para
descrição do comportamento de células a
combustível tipo PEM

Felipo Doval Rojas Soares

Monografia em Engenharia Química

Orientadora

Ana Maria Rocco, Doutora em engenharia química

Agosto de 2014

Avaliação de modelo semi-empírico para descrição do comportamento de células a combustível tipo PEM

Felipo Doval Rojas Soares

Monografia em Engenharia química submetida ao corpo docente da Escola de Química, como parte dos requisitos à obtenção do grau em engenharia química

Aprovado por:

Taisa Eva Fuziger Gutierrez, CEPEL

Ladimir José de Carvalho, D.Sc.

Wilma Clemente de Lima Pinto, D.Sc

Orientado por:

Ana Maria Rocco, D.Sc

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Agosto de 2014

Soares, Felipo Doval Rojas.

Avaliação de modelo semi-empírico para descrição do comportamento de células a combustível tipo PEM/ Felipo Doval Rojas Soares Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2014. liv, 47 p.; Il.

(Monografia) - -Universidade federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2014.

Orientadora: Ana Maria Rocco

1. Célula a Combustível, 2. PEM, 3. Modelagem, 4. Monografia (Graduação EQ-UFRJ), 5. Ana Maria Rocco I. Avaliação de modelo semi-empírico para descrição do comportamento de células a combustível tipo PEM

Agradecimentos

Agradeço a minha família e meus amigos a todo o apoio que me deram todos esses anos. Tudo isso não seria possível sem vocês. Tudo que eu sou hoje é graças a vocês

Muito obrigado também ao CNPq e ao programa Ciências sem Fronteiras, que me permitiu ver um mundo maior do que eu conhecia, Eu também sou grato ao Canadá e a University of Ottawa pela hospitalidade e suporte

Agradeço ao Centro de Pesquisa em Energia Elétrica e o meu orientador Geraldo de Melo Furtado pela oportunidade de estágio e pela autorização de uso dos dados presentes nesse trabalho

Também agradeço à UFRJ e a Escola de Química por tudo que me ensinaram e me permitiram viver aqui, os amigos que eu fiz e as coisas que vivi aqui.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Avaliação de modelos semi-empíricos para descrição do comportamento de células a combustível tipo PEM

Felipo Doval Rojas Soares
Agosto de 2014

Orientadora: Prof. Ana Maria Rocco, D.Sc

A busca de novas fontes de energia tem sido e deverá ser um dos grandes motores da pesquisa científica no mundo. O gás hidrogênio é uma das maiores apostas nessa busca, pois pode ser usado na produção direta de eletricidade sem passar por intermediários térmicos e mecânicos. Para isso são usadas células a combustível. A tecnologia de célula a combustível existe há mais de 50 anos, porém ainda precisa ser melhorada. Um ponto que precisa ser aprimorado é o controle e a operação de empilhamento das células. Como esse dispositivo produz uma corrente contínua de potencial variável, exige cuidados especiais para se adequar à transmissão em corrente alternada da rede elétrica pública, como o uso de inversores de frequência. Para isso existem sistemas de apoio baseados em modelos de funcionamento de células a combustível. Apesar dos vários modelos matemáticos desenvolvidos ao longo das décadas de pesquisa, estes não podem ser utilizados apenas por terem uma formulação lógica. Precisam ser implementados, testados e analisados em simuladores computacionais com dados experimentais para confirmar a sua viabilidade.

Neste trabalho, foram estudados dois modelos matemáticos de célula a combustível propostos na literatura, o modelo de Pukrushpan e o modelo de Passos e Ticianelli, para compará-los e comprovar sua eficácia na predição da curva de polarização de uma célula a combustível. Isso foi feito empregando-se curvas de polarização obtidas experimentalmente.

Ambos os modelos testados apresentaram resultados satisfatórios na modelagem da curva de polarização. Os erros encontrados foram pequenos, em torno de 13 mV e provenientes de ruído intrínseco ao procedimento experimental, havendo redução quanto maior o número de medidas utilizadas na construção de cada curva. Os resultados são comparáveis aos resultados da literatura. O modelo de Pukrushpan mostrou-se mais útil para se estudar e comparar as propriedades da célula, por ter parâmetros facilmente interpretáveis.

Abstract of the Final Project presented to the Escola de Química/UFRJ in partial fulfillment of the requirements for the degree of Chemical Engineering

Semi-empirical model evaluation for behaviour description of PEM fuel cell

Felipo Doval Rojas Soares
August, 2014

Supervisor: Prof. Ana Maria Rocco, D.Sc

The search for new energy sources is and will be one of the major driving forces of scientific research. Hydrogen gas is one of the most promising sources, because it can be used on direct electricity production without the passing by thermal and mechanical stages. To produce that electricity fuel cells are used. Modern fuel cell technology exists for the past 50 years, but still needs improvement. One thing that needs improvement is the control and operation of fuel cell stacks. As these devices generate a direct current with variable potential they demand special treatment to be compatible with the alternate current of the public grid. To achieve proper use of the fuel cell stacks there are support systems based on performance and behavior models of fuel cells. Several models have been developed on decades of research; however simple logical and mathematical formulation is not sufficient requirement for them to be used. They need to be tested and analyzed against experimental data to confirm or deny their validity.

In this work two fuel cell models proposed by literature have been tested, Pukrushpan and Passos and Ticianelli models, to compare them and to prove their efficiency in the polarization curve prediction. The efficiency of the models were tested using polarization curves obtained on laboratory.

Both tested models can be used on polarization curve modeling. The found errors were very small, around 13 mV and generated by the noise characteristic of the experimental procedure. It was reduced by increasing the number of measurements and they are comparable to literature results. Pukrushpan model showed the most useful to study and compare the cell properties, since it had easily interpretable parameters.

ÍNDICE

I) INTRODUÇÃO	1
I.A) OBJETIVO.....	1
II) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
II.A) CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	2
II.B) TIPOS DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL	7
II.C) PEMFC:	11
III) MODELOS SEMI-EMPÍRICOS	14
III.A) MODELOS PARA A CURVA DE POLARIZAÇÃO DE UMA CÉLULA PEM	15
IV) MATERIAIS E MÉTODOS	20
IV.A) AQUISIÇÃO DE DADOS E ARRANJO EXPERIMENTAL	20
IV.B) VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL	22
V) RESULTADOS E DISCUSSÕES	24
V.A) CURVAS DE POLARIZAÇÃO.....	24
V.B) RESULTADOS ANALÍTICOS DA REGRESSÃO	27
V.C) PARÂMETROS OBTIDOS.....	30
V.D) CORRELAÇÕES ENTRE PARÂMETROS	35
V.E) ANÁLISE DE RESÍDUOS.....	37
V.F) DENSIDADE DE POTÊNCIA DA CÉLULA	43
VI) CONCLUSÃO.....	47
VII) PERSPECTIVAS FUTURAS.....	47
VIII) REFERÊNCIAS.....	48

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.1. Desenho esquemático de uma célula PEMFC	03
Figura II.2. Curva potencial (a) e densidade de potência (b) vs densidade de corrente	06
Figura II.3: Estrutura química do Nafion	11
Figura II.4. Quantidade de unidades de PEMFC instaladas por setor	12
Figura IV.1. Sistema de bancada de testes e ensaios de CaC de baixa potência do Laboratório de Células a Combustível do CEPTEL, célula a combustível (PEMFC) unitária e seus componentes principais	20
Figura V.1) curva de polarização para célula sem controle de temperatura, com as duas equações regredidas e intervalo de confiança de 95%	24
Figura V.2.1) curva de polarização para célula em diferentes temperaturas	25
Figura V.2.2) curva de polarização para célula em diferentes espessuras de eletrólitos	25
Figura V.3.1) Exemplos de regressões de ambos os modelos para diferentes temperaturas	33
Figura V.3.2) Exemplos de regressões de ambos os modelos para diferentes espessuras de eletrólito	34
Figura V.4) perda de carga separada por efeito em separado	34
Figura V.5.1) Exemplos de resíduos da regressão de Passos a partir de diversos conjuntos de dados do experimento de temperatura controlada	37

Figura V.5.2) Exemplos de resíduos da regressão Pukrushpan a partir de diferentes conjuntos de dados do experimento de espessura de eletrólito controlado	37
Figura V.6.1) Distribuição acumulada de resíduos comparada à função distribuição acumulada normal de igual média e desvio padrão. Célula a 50 °C resíduo proveniente da regressão de Pukrushpan	39
Figura V.6.2) Distribuição acumulada de resíduos comparada à função distribuição acumulada normal de igual média e desvio padrão. Corresponde a célula com 80 μm de espessura de eletrólito proveniente da regressão de Passos	40
Figura V.7.1) gráfico quantil-quantil dos resíduos da regressão da equação de Passos para a célula com espessura de eletrólito de 60 μm	40
Figura V.7.2) gráfico quantil-quantil dos resíduos da regressão da equação de Pukrushpan para a célula a 30°C	41
Figura V.8) curvas de potência para diferentes temperaturas	43
Figura V.9) comparação da aproximação linear e a aproximação quadrática para a curva de polarização e a curva de potência respectivamente	44
Figura V.10) regressão da função densidade de potência para a célula sem controle	46

Índice de tabelas

Tabela 1: Tipos de CaC e suas principais características	10
Tabela 2: Modelos originais e os usados nas regressões	19
Tabela 3: Variáveis criadas para as regressões	19
Tabela 4: Resultados da regressão célula sem controle	28
Tabela 5: Resultados da regressão para testes com temperatura variada	28
Tabela 6: Resultados da regressão para testes com espessura variável	29
Tabela 7: parâmetros encontrados para a regressão com a equação Passos	30
Tabela 8: Parâmetros encontrados para a equação de Pukrushpan	32
Tabela 9: faixa de 95% de confiabilidade para os parâmetros encontrados na célula sem controle	33
Tabela 10: Rank de Spearman entre os parâmetros e as variáveis do processo no modelo de Passos	36
Tabela 11: Rank de Spearman entre os parâmetros e as variáveis do processo no modelo de Passos	36
Tabela 12: dados estatísticos dos conjuntos de resíduos	38
Tabela 13: valor-p dos teste estatísticos de normalidade	42
Tabela 14: comparação entre a densidade de potência máxima e densidade de corrente correspondente obtida pelos modelos e a experimental	45

Índice de abreviações

ΔG	Diferença de energia livre de Gibbs
n	Número de elétrons
F	Número de Faraday
U_0	Potencial de reação reversível
CaC	Célula a combustível
atm	Atmosfera
K	Kelvin
atm	Atmosfera
V	Volts
S	Siemens
PEM	Polimer exchange membrane
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
DMFC	Direct methanol fuel cell
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
AFC	Alkaline Fuel Cell
$\varepsilon^{\text{térmico}}$	Eficiência térmica
T_2	Temperatura da fonte quente
T_1	Temperatura da fonte fria
ε	Eficiência termodinâmica

T	Tempreatura
ΔS	Variação da entropia
ΔH	Variação da entalpia
$\varepsilon^{\text{eletroquim}}$	Eficiência elétrica
U_{cel}	Potencial da célula
H_{ads}	Hidrogênio adsorvido
e	Elétron
W	Watts
R	Resistência Ohmica
I	Corrente
j	Densidade de corrente
b	Inclinação de Tafel
J_w^1	Densidade de corrente de referência
U^{ca}	Potencial de curto circuito
η_a	Sobrepotencial de ativação
U^r	Potencial reversível da célula
CEE	Conjunto eletrodo eletrólito
MEA	Membrane electrode Assembly
L	Espessura
σ	Condutividade
D_w	Difusividade da água

C_w^0	a solubilidade da água
n_d^0	o coeficiente de arraste de água na membrana
P	Potência
EQM	Erro quadrático médio
R^2	Coefficiente de correlação
λ	Umidificação do Nafion

I) Introdução

A busca de novas fontes de energia tem sido um dos grandes motores da pesquisa científica nos últimos 40 anos [20]. O aumento do preço, futura escassez de combustíveis fósseis, o alto nível de poluição atmosférica e seus efeitos climáticos associados tornam cada vez mais urgentes a busca por novas fontes de energia limpa e renovável.

O hidrogênio é uma das maiores apostas nessa busca. É um gás inflamável, leve e reativo, que pode ser usado na produção direta de eletricidade sem passar por intermediários térmicos e mecânicos. Sua oxidação gera como sub-produto somente água. Para o uso eficiente do hidrogênio como vetor energético são usadas células a combustível.

Células a combustíveis precisam ser aprimoradas. Elas ainda exigem catalisadores caros para a construção dos eletrodos e operam muitas vezes de forma sub-ótima. O mercado de células a combustível exige subsídios governamentais para existir, pois elas ainda não compensam em termos de custo/benefício um gerador a combustível fóssil [21].

Outro ponto que precisa ser aprimorado é o controle e a operação de empilhamento de células a combustível. Como ele produz uma corrente contínua de potencial variável ele exige cuidados especiais para se adequar a transmissão em corrente alternada da rede elétrica pública, como o uso de inversores de frequência. Além disso, os empilhamentos exigem cuidados especiais para evitar danos irreversíveis às células, como controle de corrente máxima produzida e de umidificação do empilhamento. Para isso existem sistemas de apoio baseados em modelos de funcionamentos de células a combustível.

I.a) Objetivo

O objetivo desse trabalho é estudar dois modelos de célula a combustível propostos disponíveis na literatura, o modelo de Pukrushpan [12] e o de Passos e Ticianelli [9], compará-los e comprovar sua eficácia na predição de curvas de polarização obtidas experimentalmente. Os modelos serão avaliados comparativamente com a validação e capacidade de predição de propriedades.

II) Revisão bibliográfica

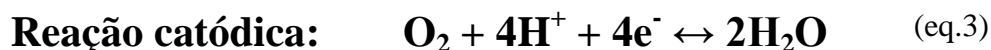
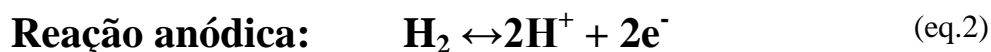
II.a) Células a Combustível

Células a Combustível (CaC) são células galvânicas usadas para gerar energia elétrica a partir de combustíveis sem o uso de intermediários térmico-mecânicos. Nelas a energia livre de Gibbs da reação correspondente é convertida em energia elétrica, representado na equação 1 [1]:

$$\Delta G = -n * F * U_0 \quad (\text{eq.1})$$

Onde n é o número de elétrons envolvido na reação, F é o número de Faraday e U_0 é potencial de equilíbrio em circuito aberto. A 1 atm e 25°C o potencial é de 1,229V para oxidação de hidrogênio utilizando e oxigênio e hidrogênio puros. A principal diferença entre CaC e baterias é que nas baterias a reserva de energia química é fixa no sistema, sendo usada e regenerada. Nas CaC a reserva de energia química é o combustível que é constantemente alimentado ao sistema [4].

A reação no anodo é a oxidação do combustível, geralmente hidrogênio, embora outras substâncias como o etanol e metanol, possam ser empregadas. A reação no catodo é a redução do oxigênio, geralmente vindo do ar, mas também pode ser empregado O_2 puro, principalmente em pesquisas, ou misturas de O_2 e N_2 . As reações eletroquímicas que ocorrem na CaC a hidrogênio são [2]:



As reações são teoricamente reversíveis, sendo algumas células eletroquímicas similares, especialmente do tipo PEM, usadas para a produção de hidrogênio pela eletrólise da água [22], porém esse não é o foco das CaC. O funcionamento de todas as CaCs é parecida (Fig. II.1): Dois eletrodos são conectados a um circuito elétrico externo e são separados por um eletrólito. O sistema gera uma diferença de potencial quando exposto ao combustível e ao oxidante. Os eletrodos devem possuir uma porosidade para os fluidos poderem entrar, sendo usualmente utilizada uma matriz porosa condutora como grafite impregnado com o catalisador. Os prótons gerados pela oxidação de

hidrogênio percolam a membrana e reduzem o oxigênio produzindo água. Caso seja usado um eletrodo permeável a oxigênio ou carbonato, para células tipo MCFC, a formação de água ocorre no anodo, como será explicado na seção II.b [3].

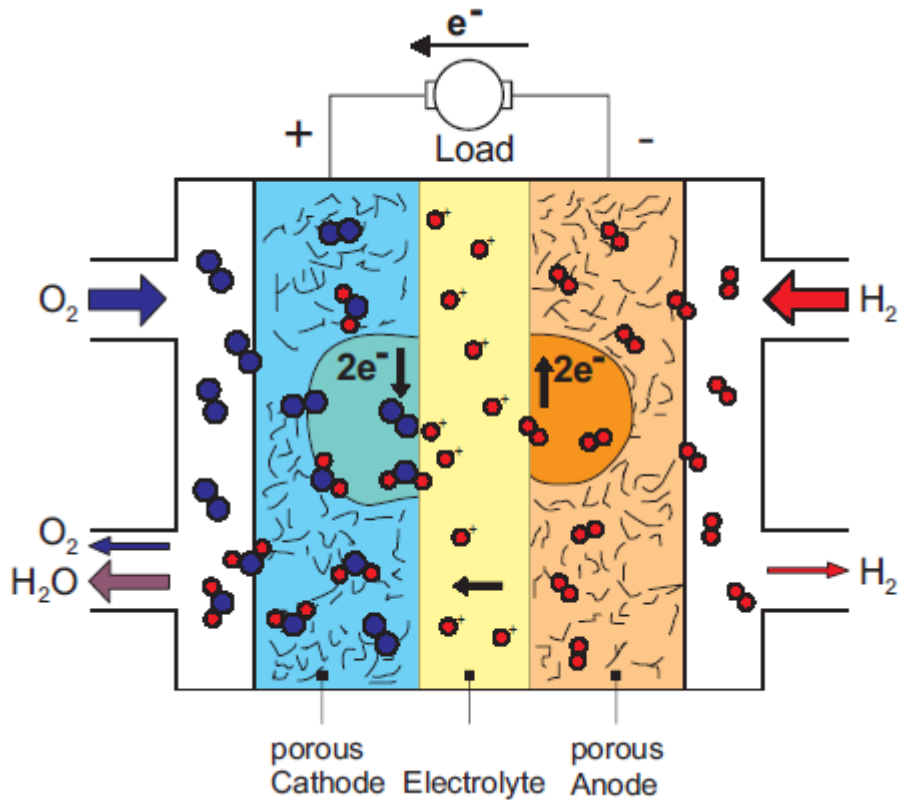
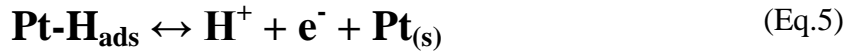
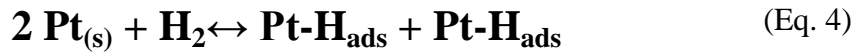


Figura II.1) Desenho esquemático de uma célula PEMFC (Carrette *et al*, 2001)

Nos eletrodos são usados catalisadores para executar as reações a uma velocidade viável. Os catalisadores mais usados são baseados em platina, como Pt-C ou ligas com um metal secundário como, por exemplo, PtRu-C. A reação para a oxidação de hidrogênio catalisada por platina é descrita nas equações 4 e 5. As reações ocorrem na região da tripla fase, onde coexistem o catalisador, o eletrodo e o gás



A maior parte da pesquisa recente feita em CaC é direcionada para a criação de novos catalisadores que não utilizem metais nobres, como catalisadores a base de paládio ou ferro [4]. CaCs que operam à altas temperaturas não dependem de catalisadores a metais nobres, podendo usar outros catalisadores como Ni [4], porém as células a combustível de membrana polimérica operam à baixas temperaturas, mantendo-se a dependência da platina. Neste caso tenta-se formular catalisadores bi e trimetálicos com Pt para diminuir a concentração desta [22].

Células a Combustível não atuam sozinhas em aplicações comerciais, e sim em empilhamentos (*stacks* em inglês), contendo várias CaCs em série.. Isso ocorre devido ao baixo potencial produzido por uma célula unitária (em torno de 1,2 a 0,4 V) e da baixa potência produzida (em torno de 21 W) [23]. Na construção de empilhamentos é analisada qual a corrente e o potencial desejado. Quanto maior o potencial desejado, maior é o número de células no empilhamento e, quanto maior a corrente desejada, maior a área ativa das células. A construção do empilhamento depende da aplicação, do tipo de célula usada e da potência desejada; a definição desses parâmetros é função de cálculos de engenharia elétrica [2].

A principal vantagem das CaCs é que elas possuem eficiência maior do que os métodos usuais de conversão de energia química para energia elétrica, em especial motores a combustão interna. Os métodos usuais são limitados pela eficiência de Carnot, uma vez que funcionam como máquinas térmicas (Eq. 6). Os melhores motores a vapor funcionam com eficiência em torno de 50% [5].

$$\epsilon^{\text{térmico}} = 1 - T_2/T_1 \quad (\text{Eq. 6})$$

Em uma CaC a energia química pode ser em teoria completamente convertida em energia elétrica, com eficiência termodinâmica de até 100% (Eq.7). Porém, geralmente a eficiência é menor que 100% devido aos sobrepotenciais, resistências e

irreversibilidades existentes na célula. Normalmente a eficiência da célula é medida em termos da eficiência eletroquímica (Eq.8) mais do que em termos da eficiência termodinâmica (Eq.7). A eficiência atual de CaCs disponíveis comercialmente é em torno de 60% [1].

$$\varepsilon^{\text{Cel}} = 1 - T\Delta S / \Delta H \quad (\text{Eq. 7})$$

$$\varepsilon^{\text{eletroquim}} = U_{\text{cel}} / U_0 \quad (\text{Eq.8})$$

A variação de potencial em função da densidade de corrente gera uma curva conhecida (Fig. II.2) denominada curva de polarização. É separada didaticamente em três partes. A primeira parte, a região de baixa densidade corrente, é devido à perda pelos sobrepotenciais de ativação da célula. A segunda parte, a região de densidade de corrente intermediária, é devido às perdas ôhmicas relacionadas à resistência elétrica da célula. A terceira parte, a região de densidade de corrente alta, está relacionada à difusividade dos gases nos eletrodos e diluição do oxigênio na água produzida. É mais acentuada no final, pois quanto maior a densidade de corrente maior a exigência de combustível. Quando perdas por transporte de gás ocorrem é recomendado reduzir a carga sobre a célula, pois pode haver danos à célula e perda de potência gerada [2].

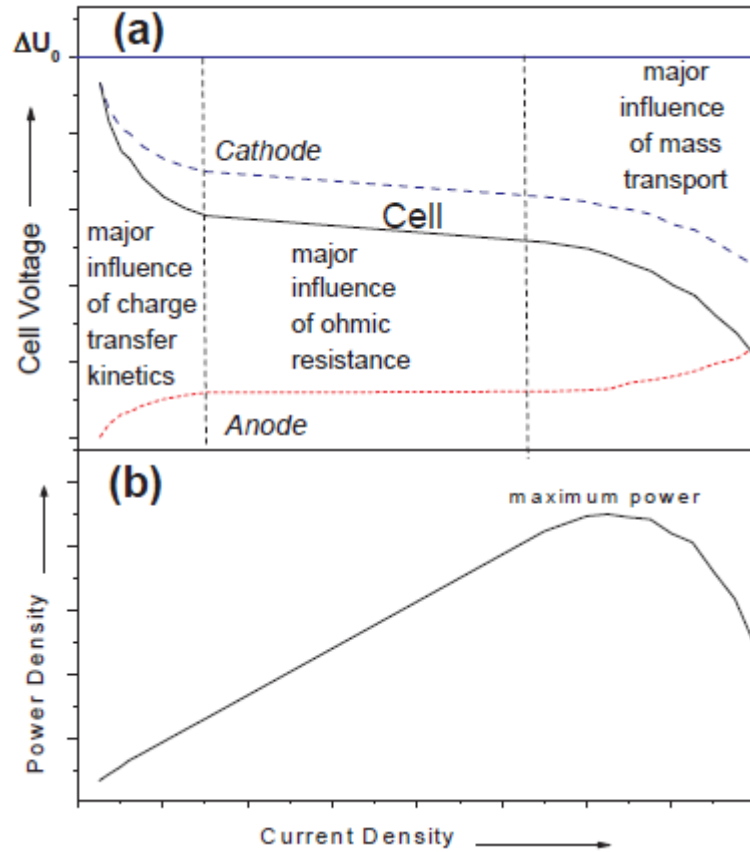


Figura II.2) Curva potencial (a) e densidade de potência (b) vs densidade de corrente
(Hart, 2000)

Todavia, o maior aumento de eficiência de combustível para empilhamentos comerciais vem da cogeração de calor, que pode ser reaproveitada diferentemente de outros métodos de geração de energia elétrica. A eficiência de uma CaC facilmente chega a 80 ou 90% dessa maneira. Isso é muito útil, por exemplo, em geração para edifícios, em que o empilhamento provê eletricidade e água quente [1].

II.b) Tipos de célula a combustível

Existem 6 tipos principais de células a combustível. Com exceção da célula a metanol todas são classificadas em função do tipo de eletrólito que separa os dois eletrodos. Paralelamente as células também podem ser divididas em células que operam a baixa (40-220 °C) e células que operam em alta temperatura (600-1000 °C). A principal vantagem das células de baixa temperatura é a durabilidade maior de seus componentes e menor tempo de *start-up*, uma característica muito importante em sistemas de geração de emergência. A vantagem principal das CaC de alta temperatura é a possibilidade de uso de catalisadores mais baratos, já que a alta temperatura privilegia a cinética e proteção contra envenenamento do catalisador por CO, presente no hidrogênio obtido por reforma de combustível fóssil.

Os tipos de células de baixa temperatura são: Membrana de Troca Protônica, também conhecido como Membrana de Eletrólito Polimérico (PEMFC), Alcalina (AFC), Ácido Fosfórico (PAFC) e Metanol Direto (DMFC). Os tipos de célula de alta temperatura são de Carbonato Fundido (MCFC) e de Óxido Sólido (SOFC).

PEMFC usa uma membrana polimérica que permite a passagem de prótons, geralmente Nafion[®]. Essa célula necessita estar sempre hidratada para permitir a passagem efetiva dos prótons, portanto, a maioria dos sistemas possui um umidificador na fonte de hidrogênio para evitar o ressecamento da célula. É o tipo de CaC mais estudado, tendo inúmeras aplicações e será o foco nesse estudo.

AFC usa eletrólito alcalino, geralmente KOH 30-45% p/p e possui a vantagem da reação de redução do O₂ ser mais rápida em solução alcalina, o que permite o uso de catalisadores mais baratos como de Ni [1]. Essa célula alcança alta eficiência elétrica, em torno de 70 %. Porém esse tipo de célula é muito suscetível a envenenamento por combustível ou ar impuro, principalmente CO₂ que causa a formação de carbonato de potássio (K₂CO₃).

Para combater esse efeito existem diversas técnicas empregadas para reverter um retardar o envenenamento, como troca do eletrólito ou adicionar carbonato aos poros do eletrodo. Está sendo pesquisado o uso de um álcali sólido, conhecido como membrana

de troca aniônica alcalina; reduzindo assim problemas de envenenamento. As reações em meio alcalino estão explicitadas nas Equações 9 e 10[24].



PAFC usa uma solução concentrada de ácido fosfórico em uma matriz de carbetto de silício (SiC) como eletrólito, podendo ser quase 100% ácido fosfórico. Por atuar em temperaturas de 150 a 200 °C pode ser usada para produzir vapor para geração de mais eletricidade. Ela não opera a temperaturas menores uma vez que o ácido fosfórico é um mal condutor de íons aumentando a resistência ôhmica do empilhamento. É o tipo de célula mais usada comercialmente por ser barata e mais resistente a envenenamento.

Por apresentar melhor resistência ao envenenamento, podendo tolerar uma concentração de CO de até 1,5 %, é possível utilizar vários combustíveis como fonte de hidrogênio além do gás natural em sistemas integrados de reformador e empilhamento, podendo ser necessária a remoção de enxofre dependendo do combustível utilizado.

DMFC é o único tipo de CaC mostrada aqui a não usar hidrogênio. Ela usa um eletrólito PEM e uma solução de metanol 1M como combustível, pois em concentrações maiores o metanol difunde sem reagir causando perda na eficiência. Tem sido pesquisada devido à alta razão de energia por volume do metanol quando comparado ao hidrogênio, por ser líquido na temperatura de operação. É mais usada em aplicações portáteis [2].

Dada a exigência de uma concentração conhecida sensores de metanol são importantes para garantir a operação da célula. Metanol é tóxico podendo causar danos ambientais caso ele seja descartado. A oxidação do metanol não é tão rápida quanto à oxidação de hidrogênio, sendo o desenvolvimento de melhores catalisadores uma parte essencial para o desenvolvimento futuro da DMFC. A reação de oxidação do metanol é descrita na Equação 11.



MCFC usa um sal de carbonato fundido, geralmente de LiK ou LiNa estabilizado por eletrólito sólido de beta-alumina. Por operar em alta temperatura, entre 600 °C e 800 °C, utiliza catalisadores mais baratos como Ni. Essa célula é conhecida por sua alta eficiência elétrica devido ao reaproveitamento do calor gerado em turbinas a vapor e a cinética melhor de redução do O₂. Outro fator de redução do custo é a possibilidade de reforma interna devido à alta temperatura, o que permite que o sistema receba diretamente combustíveis como gás natural sem passar por reforma.

A maior desvantagem desse tipo de CaC é a baixa durabilidade devido à alta temperatura e ao eletrólito ser corrosivo. A pesquisa na área atualmente se concentra em procurar melhores materiais para a construção da célula [2].

SOFC usa como eletrólito um óxido sólido ou uma cerâmica. É um dos tipos de célula mais estudados devido ao custo menor de produção [24], já que pode usar catalisadores mais baratos e produzir alta eficiência elétrica. Ele opera entre 500 °C a 1000°C. Também é estudado por possuir maior flexibilidade estrutural, sendo muitas vezes projetadas de forma tubular. Os problemas desta célula são praticamente os mesmos do MCFC, durabilidade e longo período de *start-up*.

Dado que o eletrólito é sólido, SOFCs permitem o uso de geometrias diferentes de a planar utilizada pelos outros tipos de CaC. Por isso muitas SOFC são cilíndricas, o que facilita a separação do ar e do combustível da célula. A eficiência desse tipo de célula chega a 70% com co-geração [2].

A Tabela 1 mostra resumidamente os tipos de células e suas principais características:

Tabela 1: Tipos de Células a Combustível e sua características (SERRA *et al.*,2005).

Tipo	AFC	PAFC	PEMFC	DMFC	MCFC	SOFC
Eletrólito	Hidróxido de potássio	Ácido ortofosfórico	Ácido sulfônico em polímero	Ácido sulfônico e sulfúrico em polímero	Mistura de carbonatos de lítio e potássio	Zircônia estabilizada com ytria
Íons de transporte	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Temperatura (°C)	50-120	180-210	60-110	45-100	600-800	500-1000
Eficiência elétrica típica (%)	45-65	40-50	35-55	40-50	50-65	50-65
Reforma do combustível	Externa	Externa	Externa	Não se aplica	Externa ou interna	Externa ou interna
Combustível	H ₂	H ₂ ou gás natural	H ₂	Metanol	Gás natural ou gás de síntese	H ₂ , gás natural ou gás de síntese
Desnsidade de potência (W.cm ⁻²)	0,08-0,10	0,17-0,30	0,80-1,00	0,06-0,20	0,10-0,50	0,20-0,50
Observações	Intolerante ao CO ₂ (50ppm)	Moderadamente tolerante ao CO (~2%)	Intolerante ao CO (~10ppm)	Intolerante ao CO (~20ppm)	Totalmente tolerante ao CO (~2%)	Totalmente tolerante ao CO (~2%)

II.c) PEMFC:

A PEM é um dos tipos de CaC mais antigos conhecidos, tendo sido usada no programa Gemini para produzir energia e água potável para os astronautas. A grande melhora no desempenho da PEM surgiu com o desenvolvimento da membrana de Nafion © pela Dupont, ainda hoje uma das membranas mais usadas [1].

Nafion© é um polímero baseado em tetrafluoroetileno sulfonado, como pode ser visto na Figura II.3. Ela é altamente condutora para prótons dada a umidificação adequada. Outras membranas baseadas em fluorocarbonos sulfonados das empresas Dow, Gore e Asahi Chemical também são usadas em PEM. Melhoras na condutividade e na permissividade a gases têm sido obtidas criando compósitos ou reforçando a membrana [25].

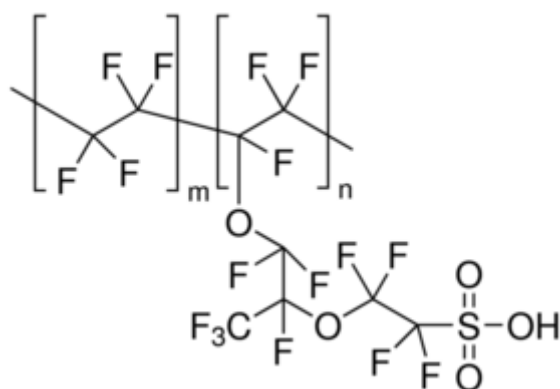


Figura II.3): Estrutura química do Nafion

A maior dificuldade da construção de um empilhamento tipo PEM é o gerenciamento hídrico. Pouca água na membrana reduz a condutividade, uma vez que o arraste eletrosmótico responsável pelo transporte protônico é similar ao de solução aquosa; muita água prejudica o eletrodo, pois causa alagamento e o contra-arraste eletrosmótico de água prejudica a eficiência da célula, ambos os casos resultando em perda de energia. O controle da água é realizado via umidificação dos reagentes e/ou pela geração de água na célula. [7]

A PEMFC é um dos tipos de célula a combustível mais usado no mundo, principalmente para pequenos consumidores fora da grade de distribuição regular, como fazendeiros e torres de telefonia celular. A PEM é relativamente compacta e de fácil operação, sem exigir manutenção constante e controle restrito de temperatura, podendo ter um *start-up* de 30 s. O custo da célula também tem se reduzido ao longo dos anos, de 275 \$/kW em 2002 a 61\$/kW em 2009, sendo estimado o custo de 30\$/kW em 2015 [1].

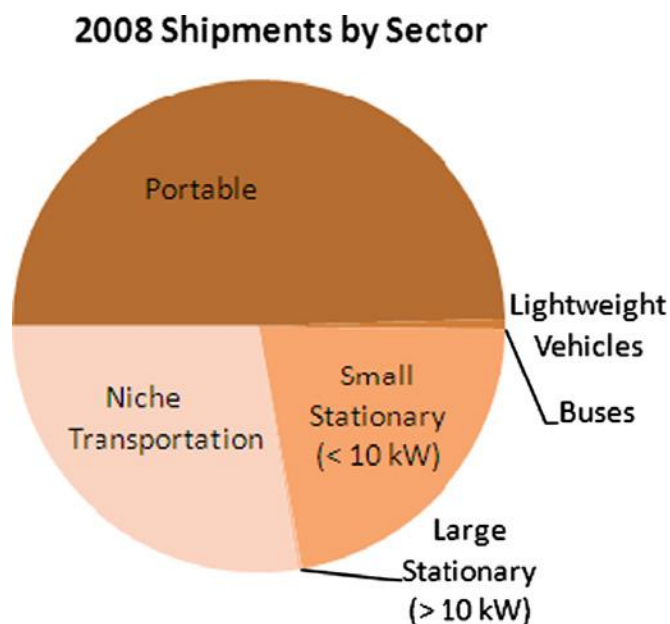


Figura II.4. Quantidade de unidades de PEMFC instaladas por setor (Wang et al, 2011)

Outro aspecto importante da PEM é a alta razão potência/volume, que é essencial para aplicações em veículos. A maioria dos veículos a hidrogênio usa células tipo PEM, incluindo o ônibus a hidrogênio desenvolvido pela COPPE [8].

Existem muitos desafios a serem superados para a devida aplicação comercial desse tipo de CaC. A vida útil ainda é muito curta, em especial para aplicações móveis. A vida útil desejada para um empilhamento em automóveis é de 5.000 horas e de 40.000 horas em aplicações estáticas. Empilhamentos atuais possuem vida útil de 7.300 horas em condições de ciclagem. Os custos do sistema são elevados devido ao uso de metais nobres e preço do combustível, hidrogênio de alta pureza. As pesquisas são focadas em redução da quantidade de platina, no desenvolvimento de novos catalisadores mais baratos e no aumento da resistência do catalisador a CO.

Outro problema recente é a futura retirada de incentivos do governo norte americano, o que pode ser fatal para a indústria. Algumas empresas de células a combustível só começaram a registrar lucro em 2013, enquanto a maioria registra prejuízo em toda a sua história. As companhias de mercado aberto tiveram uma forte desvalorização de suas ações nos anos 2000 [3].

O maior uso de células PEM em veículos é no uso em empilhadeiras, já que elas são usadas no mesmo local e já são produzidas com motores elétricos a bateria. PEMFCs também são usados em ônibus, devido ao seu itinerário fixo e em alguns iates como fonte de energia auxiliar. Veículos pessoais estão em fase de testes.

III) Modelos semi-empíricos

Modelos semi-empíricos são modelos matemáticos correlacionando duas ou mais propriedades de sistemas. São baseados em uma mistura de observação experimental, análise teórica. Modelos semi-empíricos são úteis quando os fenômenos envolvendo o sistema são muito complexos e uma fórmula matemática simples é desejada para os mecanismos de controle [9]. Esses modelos são muito usados em química quântica, transferência de massa e meteorologia entre outros [23].

No caso de PEMFC, o potencial de operação depende de três fatores principais: taxa de reação, resistência ôhmica e transporte de gás. Cada um desses fatores depende de uma série de equações diferenciais de transporte de massa, energia e equações de consumo de reagentes para cada seção da célula e cada reagente e produto, além de pressão e temperatura. Isso torna a modelagem teórica da PEMFC e a implementação desse tipo de modelagem em sistemas de controle impossível altamente complexa.

Existem diversos fatores que influenciam o uso de modelos em empilhamentos. Por exemplo, gradientes de temperatura são comuns, o que afeta as propriedades das células individuais. Mas o potencial final do empilhamento é o somatório de cada célula e variações individuais são amortizadas. A curva de polarização de empilhamentos costuma ser mais suave que o de células individuais [26].

Sistemas de geração de eletricidade baseados em PEMFC precisam de uma modelagem do potencial em função da corrente para um controle de consumo de combustível e de temperatura, além de ser necessária para a implementação de um sistema inversão apropriada.

O consumo de combustível é diretamente proporcional à corrente do sistema, porém, a potência, corrente vezes potencial, que é o requerido pela rede elétrica é não-linearmente dependente com a corrente. Isso torna o modelo essencial para o controle de combustível, principalmente quando o sistema está conectado a um reformador de gás natural ou usa excesso de combustível. A perda de potencial também está ligada a geração de calor na célula, portanto, um sistema de arrefecimento ou reaproveitamento de calor precisa conhecer o potencial gerado.

III.a) modelos para a curva de polarização de uma célula PEM

Os primeiros modelos de célula PEM foram publicados na década de 1990 e tratavam de descrever a curva de polarização obtida no estado estacionário. Os modelos eram baseados primariamente em certas simplificações verdadeiras para células unitárias: isotérmico, isobárico, umidificado e variações unidimensionais [25].

Atualmente a maioria dos modelos desenvolvidos é voltada para a construção e operação de empilhamentos de células a combustível. Boa parte dos modelos usa diferentes equações para cada sessão do empilhamento, sendo usados para otimização de cada parte em separado e em seguida do conjunto completo.

De acordo com Weber et Newman [15] modelos atuais podem ser representados por cinco tipos de equações Leis de conservação de massa, energia, momento, espécie e carga; relações entre os diversos fluxos; equações de cinéticas química; relações de equilíbrio e relações auxiliares incluindo definição de variáveis. Geralmente elas são pareadas entre si através de propriedade materiais, equações empíricas e dados experimentais. Modelos mais complexos contêm centenas de equações.

Os modelos atuais são multivariáveis, as variáveis incluem temperatura e gradiente de temperatura, umidificação, pressão parcial de hidrogênio e oxigênio, queda de pressão ao longo do empilhamento, constantes de tempo dos componentes e parâmetros eletroquímicos e termodinâmicos dos catalisadores.

Em modelos mais avançados é contabilizado o envelhecimento da célula e análise de custo, além de operação transiente [26]. Como a indústria está transitando da etapa de inovação para comercialização a construção de células mais duráveis e baratas se torna prioridade. Antes do desenvolvimento desses modelos a construção de empilhamentos se baseava em tentativa e erro, o que era demorado e custoso, além de gerar configurações sub-ótimas.

A maioria dos modelos semi-empíricos usam diferentes termos para descrever diferentes fontes de perda de potencial. Muitos se baseiam na equação de Tafel (Equação 12) que descreve o sobrepotencial de ativação. Alguns usam Butler-Volmer (Equação 13), porém dado a sua maior complexidade, este é mais usado em modelagem de funcionamento interno da célula [10]

$$v = a \cdot \ln(j/j_0) \quad (\text{Eq. 12})$$

$$U = U^0 - R \cdot T / \alpha_c \cdot F \cdot \ln(I/i_{0,c} \cdot (c_{o,ref} / (c_o(\text{channel}) - \delta \cdot I)))^{\epsilon_c} - I / \sigma_m \quad (\text{Eq. 13})$$

A vantagem de modelos baseados em Tafel é a facilidade de relacionar os dados obtidos com propriedades elétricas e termodinâmicas da célula, como resistividade e taxa de reação. Em pesquisa analisando suportes, eletrólitos e catalisadores, esses dados permitem uma boa comparação [15].

Quase todos os modelos usam a lei de Ohm (Eq. 14) para descrever as perdas de resistência, geralmente usando também um modelo teórico baseado na resolução de alguma equação simplificada para descrever a resistência em função de outros fatores como umidade e espessura do eletrólito, embora isso aumente a capacidade da equação, adiciona-se complexidade. [10]

$$U = R \cdot I \quad (\text{Eq. 14})$$

Escrito em termos da densidade de corrente

$$U = R \cdot j \quad (\text{Eq. 15})$$

Alguns modelos não descrevem as perdas por transporte de massa, porque a maioria dos sistemas evita chegar à região de densidade de corrente em que esse efeito se torna proeminente. Porém é normalmente descrito com um termo exponencial ou uma potência devido ao súbito decréscimo de potencial. As equações teóricas que regem esse efeito são diferenciais muito complexas, envolvendo 5 domínios (camadas de difusão de combustível e oxidante, eletrodos catódico e anódico e eletrólito) com equações e condições de contorno diferentes.

Um dos modelos escolhidos para esse trabalho é o usado por Pukrushpan [12]. Esse modelo é descrito na Equação 16

$$U^{cel} = U^0 - [v_0 + v_a \cdot (1 - e^{-c_1 \cdot j}) + j \cdot R + j \cdot (c_2 \cdot j / j_{max})^{c_3}] \quad (\text{eq.16})$$

Para a regressão não-linear, o seguinte formato (Eq.17) foi usado, para remover os fatores linearmente dependentes e acelerar a convergência do problema.

$$U^{cel} = U^{Ca} - [v_a \cdot (1 - e^{-c_1 \cdot j}) + j \cdot R + c_2 (j / j_{max})^{c_3 + 1}] \quad (\text{eq.17})$$

U^{Ca} é o potencial de circuito aberto e j_{max} é o maior valor de densidade de corrente utilizado.

O termo $v_0 + v_a \cdot (1 - e^{-c_1 \cdot j})$ se refere a perda de ativação. Esse modelo é preferido em relação aos modelos de Tafel porque tal modelo é limitado a $j > j_0$ sendo incapaz de prever a corrente de circuito aberto. Esse termo foi obtido a partir de uma aproximação da equação de Tafel.

R , resistência ôhmica, não será modelado, pois desconhecemos certas propriedades das células como umidificação e temperatura, necessárias para a sua modelagem, sendo, portanto, obtido apenas como uma constante.

j_{max} é a corrente máxima que causa queda brusca de corrente. Como j_{max} é linearmente dependente de c_2 sua ter seu valor fixado não afeta a simulação. Matematicamente não há diferença no termo c_2 estar dentro ou fora da potência, porém esse formato facilita a convergência da matriz jacobiana.

A principal vantagem desse modelo é que ele é empiricamente exato, sendo que seu gráfico gera uma curva similar à curva de polarização para toda a região de operação da célula. Para facilitar a compreensão chamaremos a Equação 17 de modelo ou equação Pukrushpan.

Outro modelo muito usado é descrito por Passos e Ticianelli [10] que será avaliado no estudo dos dados no presente trabalho.

$$U = U^0 - b \cdot \log(j) - R \cdot j \quad (\text{Eq. 18})$$

tal que

$$U^0 = U^r + b \cdot \log(j_0) \quad (\text{Eq. 19})$$

$$R = j_w^{-1} / j \cdot L / \sigma \cdot [\exp(j / j_w) - 1] \quad (\text{Eq. 20})$$

$$j_w^1 = F * D_w * C_w^0 / (n_d^0 * L) \quad (\text{Eq. 21}) \quad [10]$$

Esses modelos foram baseados no modelo semi-empírico proposto por Kim *et Chamberlin* [28](Equação 22), que não será empregado neste projeto.

$$U = U^0 - b * \log(j) - R * j - m * \exp(n * j) \quad (\text{Eq.22}) \quad [9]$$

Na Equação 22, U^0 é o potencial ideal, não podendo ser confundida com o potencial de circuito aberto. b é a inclinação de Tafel e R é a contribuição de todos os fatores de polarização linear. Na Equação 19 U^f é o potencial reversível da célula e j_o é a densidade de corrente de troca para a reação de redução de oxigênio, um análogo à constante de reação para reações eletroquímicas. Na Equação 20 j_w^1 é uma corrente de referência dependente da transferência de água dentro da membrana, L é a espessura da membrana, σ é a condutividade da membrana. Na Equação 21 D_w é a difusividade, C_w^0 é a solubilidade da água e n_d^0 é o coeficiente de arraste de água na membrana.

A Equação 19 não será estudada uma vez que não é possível calcular j_o , porém os valores de j_o ficam na ordem de 500 MA/cm² [10]. As equações 19 e 20 foram criadas a partir da solução de um modelo simplificado para a resistência da membrana. Assumiu-se que não ocorresse alagamento da célula, que o sobrepotencial da reação de oxidação do hidrogênio fosse desprezível e que os gases utilizados fossem puros, o que geralmente é verdade para os testes utilizados nesse trabalho. A Equação 21 depende de constantes que não são possíveis de estimar, portanto, não será estudada.

O modelo falha ao descrever potencial de circuito aberto, devido ao termo logarítmico tender ao infinito, e não descrever o decaimento exponencial observado em altas densidades de corrente. Ele também adiciona um termo para R o que aumenta a sua complexidade. No lugar de L/σ foi usada a variável **phi**, pois L/σ é linearmente dependente na regressão. Para facilitar a compreensão chamaremos de Equação 23 de modelo ou equação de Passos.

$$U^{cel} = U^0 - b * \log(j) - (j_w^1 / j * \text{phi} * [\exp(j / j_w^1) - 1]) * j \quad (\text{Eq.23})$$

Tabela 2: Modelos originais e os usados nas regressões

Nome do modelo	Equação original	Equação utilizada na regressão
Passos	$U = U^0 - b \cdot \log(j) - R \cdot j$ <p>Tal que</p> $U^0 = U^r + b \cdot \log(j_0)$ $R = j_w^1 / j \cdot L / \sigma \cdot [\exp(j / j_w^1) - 1]$ $j_w^1 = F \cdot D_w \cdot C_w^0 / (n_d^0 \cdot L)$	$U = U^0 - b \cdot \log(j) - \{j_w^1 / j \cdot \phi \cdot [\exp(j / j_w^1) - 1]\} \cdot j$
Pukrushpan	$U^{cel} = U^0 - [v_0 + v_a \cdot (1 - e^{-c \cdot j}) + j \cdot R + j \cdot (c_2 \cdot j / j_{max})^{c_3}]$	$U^{cel} = U^{Ca} - [v_a \cdot (1 - e^{-c_1 \cdot j}) + j \cdot R + c_2 \cdot (j / j_{max})^{(c_3 + 1)}]$

Tabela 3: Variáveis criadas para as regressões

Variáveis criadas	Interpretação
phi	Um tipo de resistência elétrica, espessura dividido por condutividade. Criado pois L e σ são linearmente dependentes
U^{ca}	Potencial de circuito aberto Criado pois U^0 e v_0 são linearmente dependentes

IV) Materiais e métodos

IV.a) Aquisição de dados e arranjo experimental

Para a realização dos experimentos foi utilizada uma PEMFC de bancada fornecida pela empresa Electrocell e disponível no LabCelComb, conforme ilustrado na Figura IV.1. O conjunto eletrodos eletrólito (membrana de Nafion) - CEE - foi disposto entre folhas (camadas difusoras de gases) de papel carbono com 25cm^2 de área (a mesma área efetiva da CaC) e o catalisador consistia em platina dispersa sobre carbono nas concentrações de $0,4\text{ mg/cm}^2$ no lado referente ao anodo e $0,6\text{ mg/cm}^2$ no lado referente ao catodo (valores típicos da literatura e prática industrial). Por sua vez, o CEE foi disposto entre placas bipolares de grafite e placas metálicas fechavam o conjunto sobre uma base isolante (Figura IV.1). A coleta de dados foi realizada variando-se a corrente solicitada à CaC (mediante a variação da carga resistiva imposta à CaC) e observando-se a variação de potencial eletroquímico resultante.

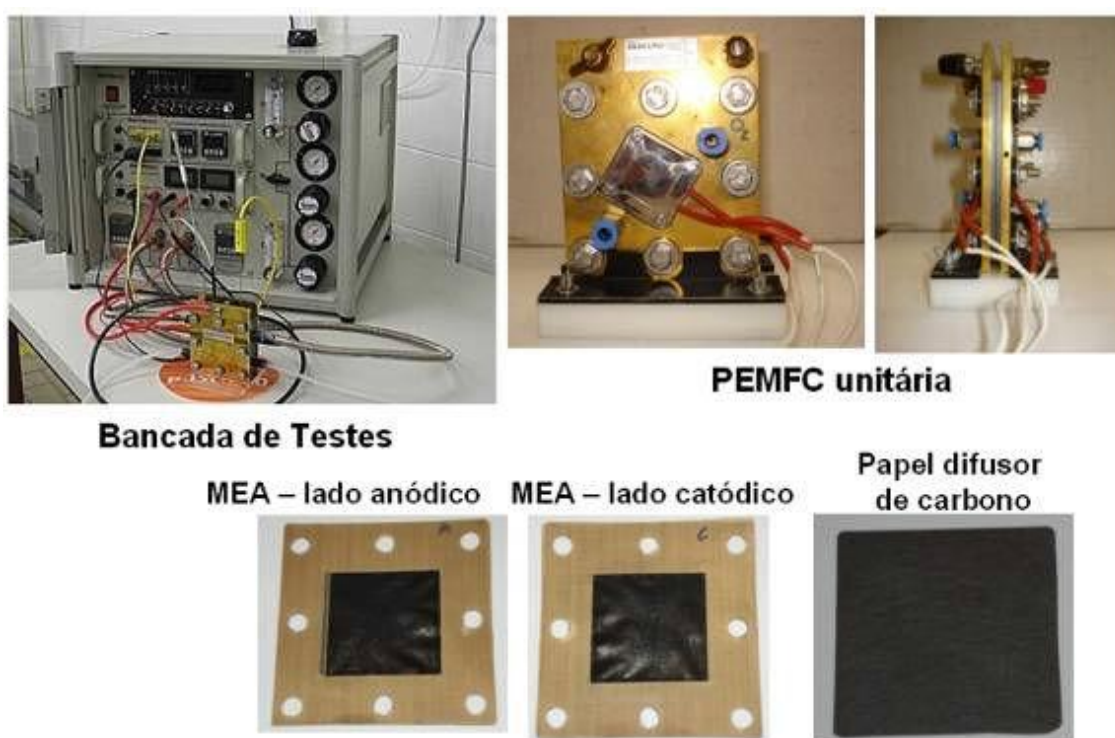


Figura IV.1. Sistema de bancada de testes e ensaios de CaC de baixa potência do Laboratório de Células a Combustível do CEPTEL, célula a combustível (PEMFC) unitária e seus componentes principais

A pressão dos reagentes foi mantida em 0,5 barg e as temperaturas de umidificação dos gases hidrogênio e oxigênio foram mantidas constantes e iguais a 75°C no anodo e 83°C no catodo. Com o objetivo de avaliar a influência da temperatura na membrana sobre o comportamento eletroquímico da PEMFC, as vazões de reagentes utilizadas foram de excesso, 39,7 l/h de H₂ e 59,7 l/h de O₂. Os dados foram obtidos sob condições estáveis de operação (trinta segundos em potencial fixo). Primeiramente foram feitas quatro medições sem controle de temperatura, com um intervalo de corrente elétrica de 0,5A, sob condições estáveis. Depois 2 medições foram realizadas nas temperaturas de 30, 40, 50, 60, 70 e 80°C cada, sendo resultado final a média das medidas. Nesse experimento foi usada a membrana fornecida pela Eletrocell, não sendo possível saber sua espessura. Posteriormente fez-se a mesma análise com células com espessura de eletrólito diferente, de 51, 60, 70, 80, 88, 110, 127, 156, 173, 183, 200, 254 µm [11].

Primeiramente usou-se Microsoft Excel para se obter uma estimativa dos parâmetros da regressão e para uma primeira análise dos resíduos. Criou-se uma coluna em Excel contendo os dados obtidos, devidamente convertidos para as unidades adequadas, Corrente para densidade de corrente. Depois foi criada outra coluna, contendo os valores obtidos através das equações 17 e 18.

Criou-se então uma coluna resíduo, contendo a diferença entre o obtido experimentalmente e o obtido utilizando-se a equação. O quadrado desses resíduos foi somado e minimizado pelo Solver embutido no Excel. Assim implementou-se uma regressão através do método de mínimos quadrados no Excel.

Posteriormente foi realizada regressão e análise estatística em MatLab usando o Curve Fitting Toolbox para a obtenção de mais resultados, sendo os resultados do Excel usados como chute inicial. Outra análise utilizada do Matlab é o Rank de Spearman, que avalia o quanto um parâmetro se relaciona de outro. Quanto mais próximo de 1 ou de -1 for o rank, mais as variáveis se correlacionam positiva ou negativamente; Rank zero significa sem relação entre si. Esse teste é importante, pois mostra quais as dependências do sistema e pode servir como base para uma modelagem futura mais aprofundada, apesar de ter limitações como apenas observar variações monotônicas.

Um programa adicional usado foi o R, um freeware estatístico com uma grande base de testes para normalidade e ferramentas. Em especial o teste Kolmogorov-Smirnov (teste K-S), o teste Shapiro-Wilk (teste S-W) e gráfico quantil-quantil (gráfico Q-Q).

IV.b) Validação experimental

Validação experimental é o uso de análise estatística para discutir se o resultado experimental confirma ou refuta o modelo. Existem determinados parâmetros para se avaliar nessa análise. Nesse trabalho foram analisados os seguintes aspectos: proximidade numérica dos modelos com os dados experimentais, magnitude e desvio padrão dos resíduos e normalidade dos resíduos.

Essa análise estatística se baseia principalmente nos resíduos; o resíduo de um bom modelo é randômico, devido a interferências aleatórias no experimento. Por isso os resíduos devem ser randômicos, ter média próxima de zero e seguir distribuição normal. Para testar a normalidade são usados testes estatísticos. Os mais recomendados para conjuntos de dados pequenos, menos de 50 pontos, são os testes Kolmogorov-Smirnov e Shapiro-Wilk.

O parâmetro mais básico a ser analisado é o coeficiente de correlação, R^2 . R^2 -ajustado é esse valor ajustado para o excesso de parâmetros. Quanto mais próximo de 1 forem os valores, melhor o ajuste das equações. O R^2 pode ser interpretado como o quanto a variável independente pode ser explicada pelo modelo e o R^2 ajustado é esse valor ajustado para o excesso de parâmetros. R^2 ajustado permite comparar entre os dois modelos, pois compensa o aumento do R^2 pelo aumento de parâmetros. Em uma boa regressão de fenômeno físico em condições controladas o R^2 deve ser no mínimo 0.98. Vale lembrar que a interpretação usual do coeficiente de correlação como a fração exata do fenômeno que é explicada deterministicamente pelo modelo não é válida para regressões não lineares.

Outro parâmetro é o erro quadrático médio (EQM), que dá uma idéia da magnitude média dos resíduos. Em regressões não lineares ele é melhor para definir a acurácia do modelo que R^2 . EQM produz um valor nas mesmas unidades da variável dependente e é próximo ao desvio padrão dos resíduos.

Análise descritiva também é útil. Muitas regressões geram picos e assíntotas incompatíveis com o comportamento das variáveis estudadas, mesmo quando a regressão retorna resultados numéricos compatíveis com o esperado, principalmente quando muitas variáveis não-lineares estão envolvidas. O gráfico Q-Q é usado nessa análise. O gráfico Q-Q é um gráfico em que as abcissas são os quantis teóricos para uma distribuição normal e as ordenadas são os quantis reais do conjunto de dados. Em uma distribuição normal esse gráfico é uma reta

Além da validação experimental foram testados como os parâmetros se comportam em temperaturas de operação e espessura de eletrólitos variáveis, a fim de se avaliar se os parâmetros se alteram como esperado pela literatura. Também foi avaliada a interferência matemática entre os parâmetros, que pode ocorrer devido ao caráter não linear das equações e dos poucos pontos nas extremidades.

V) Resultados e discussões

V.a) Curvas de Polarização

Para obter curvas razoáveis certas restrições foram adicionadas. c_3 maior que 8 e todas as variáveis tem que ser positivas.

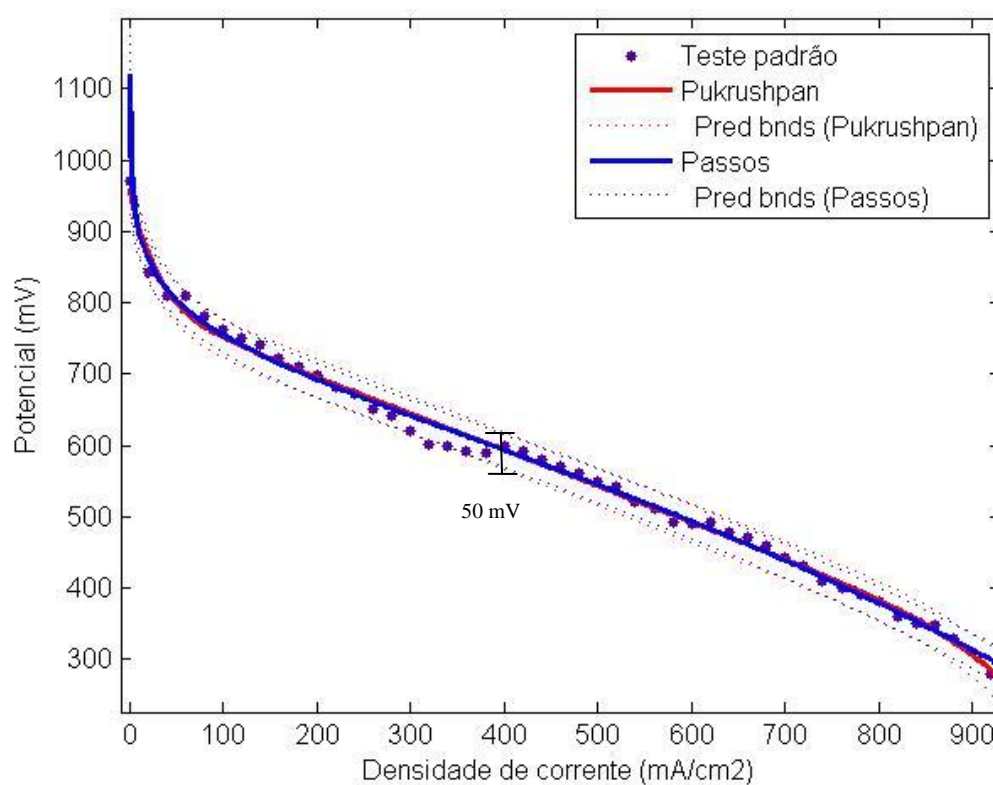


Figura V.1) Curva de polarização para célula sem controle de temperatura, com as duas equações, Passos e Pukrushpan, regredidas e intervalo de confiança de 95%.

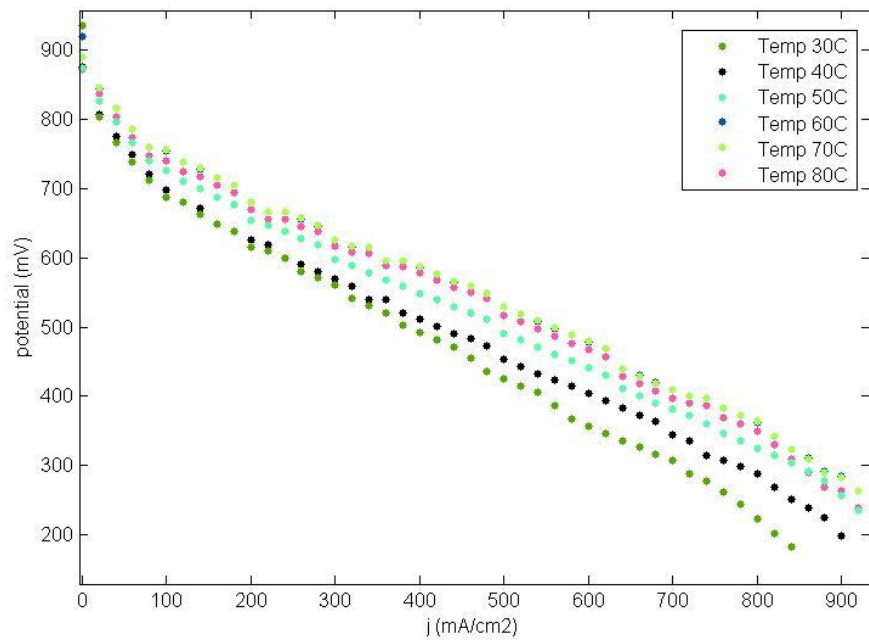


Figura V.2.1) Curva de polarização para célula em diferentes temperaturas

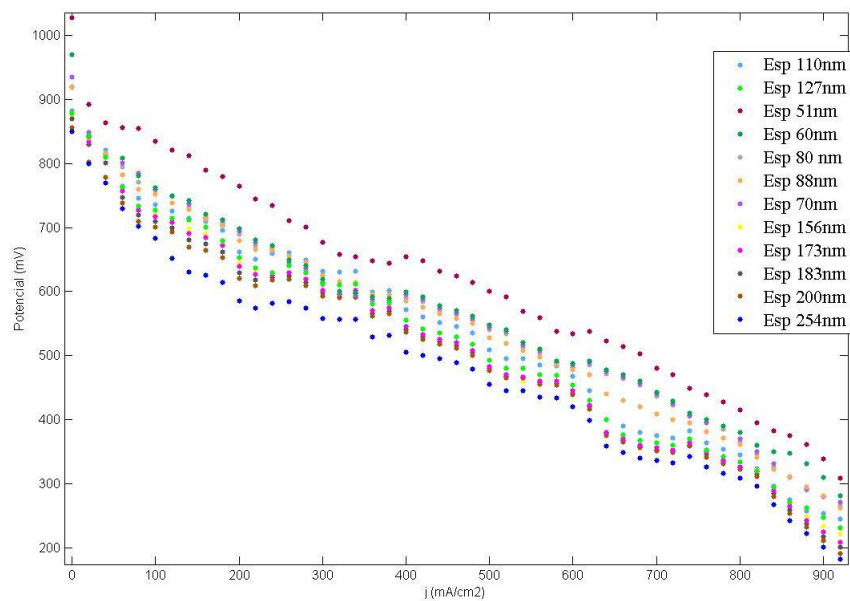


Figura V.2.2) Curva de polarização para célula em diferentes espessuras de eletrólitos

Como pode se observar da Figura V.1 a primeira curva de polarização, feita a partir da média de 4 medições, apresenta menos flutuações que a Figura V.2.1, feita a partir da média de 2 medições e de que a Figura V.2.1, feita a partir de uma medição. Na Figura V.1 é mostrada a regressão de ambas as equações. O intervalo de confiança

de 95% é em torno de 50 mV na região média da Figura V.1, aumentando nos limites da regressão. Esse é um comportamento esperado em regressões numéricas.

A Figura V.2.1 mostra as curvas de polarização para diferentes temperaturas da célula, apresentando um máximo de potencial em torno de 60-70 °C. O aumento do potencial com o aumento da temperatura pode ser atribuído à melhora na condutividade protônica da membrana PEM e à redução dos sobrepotenciais de ativação, enquanto a redução da atividade a 80 °C pode ser atribuída à redução da umidificação da célula.

A Figura V.2.2 mostra as curvas de polarização para eletrólitos de espessura diferente. Por ser composta de medidas de apenas uma varredura apresenta muito ruído e sua regressão apresenta em média 3 vezes mais resíduos do que as outras regressões, observado nas tabelas 4, 5 e 6. Ocorre um declínio dos potenciais com o aumento da espessura do eletrólito como esperado.

V.b) Resultados analíticos da regressão

Os resultados analíticos das regressões se encontram nas Tabelas 4, 5 e 6. Pela análise destas conclui-se que geraram bons indicadores. Os coeficientes de correlação foram maiores que 0.99. Os somatórios de resíduos geram resultados ligeiramente menores para o modelo de Pukrushpan na Tabela 5 e menores para o modelo de Passos na Tabela 6, porém, esses resíduos variam mais entre os grupos de dados do que entre os modelos; podendo ser atribuídos mais aos ruídos do que a qualidade do modelo.

Os resíduos são menores quando é usada a equação de Pukrushpan, mas isso é esperado pelo aumento na quantidade de parâmetros a serem regredidos. O R^2 ajustado é ligeiramente menor nas regressões da equação de Passos, o que indica que a melhora na regressão não é resultado apenas do aumento do número de parâmetros.

O erro quadrático médio permite uma noção da confiabilidade das regressões em aplicações práticas. O maior erro encontrado foi de 14,4 mV, em uma célula que deve operar entre 250 e 800 mV, erro bem menor que 5%, sendo que o padrão na literatura para predições experimentais em células unitárias é de 10% [16].

Tomando o empilhamento comercial FCS-C5000 da Horizon como exemplo, tal empilhamento possui 120 células, e o ruído tende a diminuir proporcionalmente à raiz quadrada do número de variáveis observadas. Portanto, o erro esperado seria de $14.4/\sqrt{120}=1.315$ mV, ou 157 mV para o empilhamento inteiro. A recomendação do fabricante é operar tal empilhamento a no mínimo 72 V, resultando em um erro de no máximo 0.23%. Tal resultado é excelente para controle.

Os resultados analíticos sugerem que ambos os modelos são válidos para prever matematicamente os resultados, porém são incapazes de afirmar qual o mais adequado ou se correspondem com o fenômeno físico.

Tabela 4: Resultados da regressão célula sem controle de temperatura ou espessura

Célula sem parâmetros controlados				
Modelo	Soma dos resíduos	R2	R2 ajustado	Erro quadrático médio
Pukrushpan	6696.11374	0.994217979	0.993512854	12.77966538
Passos	5322.348687	0.994625178	0.994241262	11.25711276

Tabela 5: Resultados da regressão para testes com temperatura variada

Modelo usado	Temperatura da célula (°C)	Soma dos resíduos	R2	R2 ajustado	Erro quadrático médio
Pukrushpan	30	947.8315	0.9993	0.9992	5.0613
Passos	30	1116.3205	0.9990	0.9989	5.4200
Pukrushpan	40	542.7605	0.9996	0.9995	3.6836
Passos	40	874.0899	0.9992	0.9992	4.6173
Pukrushpan	50	414.3318	0.9997	0.9996	3.1789
Passos	50	648.3667	0.9994	0.9994	3.9290
Pukrushpan	60	1577.5358	0.9987	0.9986	6.1287
Passos	60	1395.0462	0.9987	0.9986	5.7633
Pukrushpan	70	1640.9559	0.9987	0.9985	6.2506
Passos	70	1528.1004	0.9986	0.9985	6.0319
Pukrushpan	80	1848.0584	0.9985	0.9984	6.6334
Passos	80	1726.3773	0.9985	0.9984	6.4113

Tabela 6: Resultados da regressão para testes com membranas de espessura variável

Modelo usado	Espessura (µm)	Soma dos resíduos	R2	R2 ajustado	Erro quadrático médio
Pukrushpan	51	7449.367	0.994	0.994	13.479
Passos	51	7183.368	0.994	0.993	13.078
Pukrushpan	60	6759.457	0.994	0.993	12.840
Passos	60	5346.845	0.995	0.994	11.283
Pukrushpan	70	5280.084	0.996	0.995	11.212
Passos	70	5719.355	0.995	0.994	11.669
Pukrushpan	80	4996.514	0.996	0.995	10.907
Passos	80	4023.927	0.996	0.996	9.907
Pukrushpan	88	1576.891	0.999	0.999	6.127
Passos	88	1384.349	0.999	0.999	5.741
Pukrushpan	110	8716.067	0.993	0.993	14.406
Passos	110	8385.859	0.993	0.993	14.130
Pukrushpan	127	6492.469	0.995	0.994	12.584
Passos	127	6129.930	0.995	0.994	12.379
Pukrushpan	156	6973.011	0.995	0.994	13.041
Passos	156	7583.649	0.994	0.993	13.437
Pukrushpan	173	7050.527	0.995	0.994	13.114
Passos	173	6835.042	0.994	0.994	13.072
Pukrushpan	183	7365.344	0.994	0.994	13.403
Passos	183	8080.839	0.993	0.993	13.871
Pukrushpan	200	7147.454	0.994	0.994	13.203
Passos	200	7967.082	0.993	0.993	13.773
Pukrushpan	254	7133.634	0.994	0.993	13.191
Passos	254	7696.360	0.993	0.992	13.537

V.c) Parâmetros obtidos

Algumas complicações foram encontradas durante os cálculos. Como em muitos casos não foram feitas medidas até correntes mais altas foram obtidos poucos pontos a prover às variáveis c_2 e c_3 valores significativos, tendo sido as mesmas muito suscetíveis aos ruídos, resultando em uma alta faixa de confiabilidade nas regiões de maior densidade de corrente. Um problema similar ocorreu na variável U^0 da equação de Passos, uma vez que não foi possível usar o ponto $j=0$.

A partir dos parâmetros obtidos, mostrados nas Tabelas 7 e 8 foi possível adquirir algumas informações sobre as propriedades da célula. O sobrepotencial de ativação fica entre 174-85 mV. A condutividade iônica do Nafion® completamente hidratado a 25°C é da ordem de 0,1 S/cm [13]. Springer *et al* [14] deduziram um modelo empírico para a condutividade do Nafion® em função da quantidade de água e da temperatura a partir de dados experimentais, Equação 24.

$$\sigma = (0.005139 * \lambda - 0.00326) * \exp(1268 * (1/303 - 1/T)) \quad (\text{Eq. 24})$$

A condutividade obtida nos experimentos de espessura diferente variou entre 0.01 e 0.05 S/cm, correspondente a valores de condutividade do Nafion® à baixa umidade estimada usando a equação 24.

O resultado das regressões, mostrado nas Tabelas 7 e 8, com diferentes temperaturas retornou dados interessantes. η_a , o sobrepotencial de ativação demonstrou o comportamento esperado, reduzindo-se com o aumento da temperatura devido ao aumento da cinética de reação. A resistência ôhmica R também apresentou uma boa queda como o esperado pela Equação 23. O mesmo pode ser visto na variável ϕ da equação de Passos, que possui dimensão de resistência.

Por outro lado a resistência, representada pela variável R , não aumentou com o aumento da espessura, reforçando que por ser um condutor iônico não segue estritamente as leis da condutividade elétrica, o mesmo pode ser observado no parâmetro ϕ . O parâmetro b , inclinação de Tafel, também não demonstrou aumento com o aumento da temperatura como esperado, mas isso pode ser atribuído à remoção

do ponto de circuito aberto da otimização que aumentou a faixa de confiabilidade da regressão.

Tabela 7: Parâmetros encontrados para a regressão com a equação Passos

Espessura (μm)	U^0(mV)	b (mV/dec)	Jwl (mA/cm²)	phi (Ohm*cm²)
51	1405	88.6	1191	0.8574
60	1210	123.2	855.2	0.5916
70	1145	154.5	518.6	0.3713
80	1135	152.9	512.5	0.3657
88	1246	103.7	974.8	0.7281
110	1276	93.9	1028	0.8224
127	1311	111.9	1097	0.7973
156	1356	124.3	1182	0.9973
173	1223	127	874	0.684
183	1167	135.3	729.4	0.5823
200	1120	117	723.6	0.5972
254	1100	176.2	488.9	0.3251
Temperatura (K)	U^0 (mV)	b (mV/dec)	Jwl (mA/cm²)	phi (Ohm*cm²)
303	1483	109.2	1393	1.036
313	1260	136.9	994.1	0.7125
323	1446	106.9	1470	0.8721
333	1245	107.3	960.5	0.7158
343	1238	108.5	934.5	0.7052
353	1166	115.7	759.9	0.616
Célula sem controle	U^0 (mV)	b (mV/dec)	Jwl (mA/cm²)	phi (Ohm*cm²)
	1200	54.38	818.3	0.573

Tabela 8: Parâmetros encontrados para a equação de Pukrushpan

Espessura (μm)	R ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$)	U^{ca} (mV)	c1 (cm^2/mA)	c2 (mV)	c3	va (mV)
51	0.4674	1026	0.07866	41.71	13.61	154.4
60	0.5093	960.2	0.03521	41.02	11.71	164
70	0.4683	915.8	0.01493	89.9	8	143.8
80	0.4115	902.6	0.015	89.05	8	136.9
88	0.5269	915.3	0.03151	39.93	8	118.8
110	0.5739	888.3	0.03124	37.11	8	88.7
127	0.5578	886	0.02644	28.48	15.7	102.5
156	0.5702	884.1	0.02198	30.43	8	112.7
173	0.5645	883.8	0.02468	48.4	18.17	113.5
183	0.5541	877.5	0.0244	57.18	16.13	116.1
200	0.55453	858.5	0.02863	66.07	15.08	105.1
254	0.4958	855.8	0.01882	69.83	12.08	151.1
Temperatura (K)	R ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$)	U^{ca} (mV)	c1 (cm^2/mA)	c2 (mV)	c3	va (mV)
303	0.6491	931.8	0.04254	312.5	10.064	174
313	0.5506	869.9	0.01905	60.5	11.7	136.6
323	0.5531	874	0.02121	25.32	11.2	104.5
333	0.537	916.9	0.03027	316.1	8	120.7
343	0.5343	890.9	0.02303	42.86	8	95.97
353	0.5318	875.2	0.02278	57.17	8	91.39
Célula sem controle	R ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$)	U^{ca} (mV)	c1 (cm^2/mA)	c2 (mV)	c3	va (mV)
	0.5081	960.9	0.03451	43.81	11.57	164.5

Observa-se da Tabela 9 que os parâmetros com maior faixa de confiabilidade são afetados pelos extremos da curva de polarização, devido a pouca ocorrência de pontos que afetem significativamente esses parâmetros. Isso torna pouco confiável as informações obtidas a partir dos parâmetros c2 e c3 relativos à perda de potencial por transferência de massa. Jwl , e ϕ , ambos altamente dependentes da quantidade de água na célula, também apresentam uma ampla de faixa de confiabilidade.

Tabela 9: Faixa de 95% de confiabilidade para os parâmetros encontrados na célula sem controle

	Parâmetro encontrado	Valor mínimo	Valor máximo	faixa de confiabilidade
R (Ohm*cm2)	0.5081	0.478	0.5375	11.71%
U^{ca} (mV)	960.9	935.5	985.7	5.22%
c1 (cm2/mA)	0.03451	0.02215	0.04687	71.63%
c2 (mV)	43.81	19.57	68.05	110.66%
c3	11.57	-3.205	26.35	255.45%
va (mV)	164.5	137.6	191.65	32.86%
U^o (mV)	1200	1102	1247	12.08%
b (mV/dec)	54.38	40.81	67.94	49.89%
Jwl (mA/cm2)	818.3	472.6	1164	84.49%
phi (Ohm*cm2)	0.573	0.3639	0.7822	73.00%

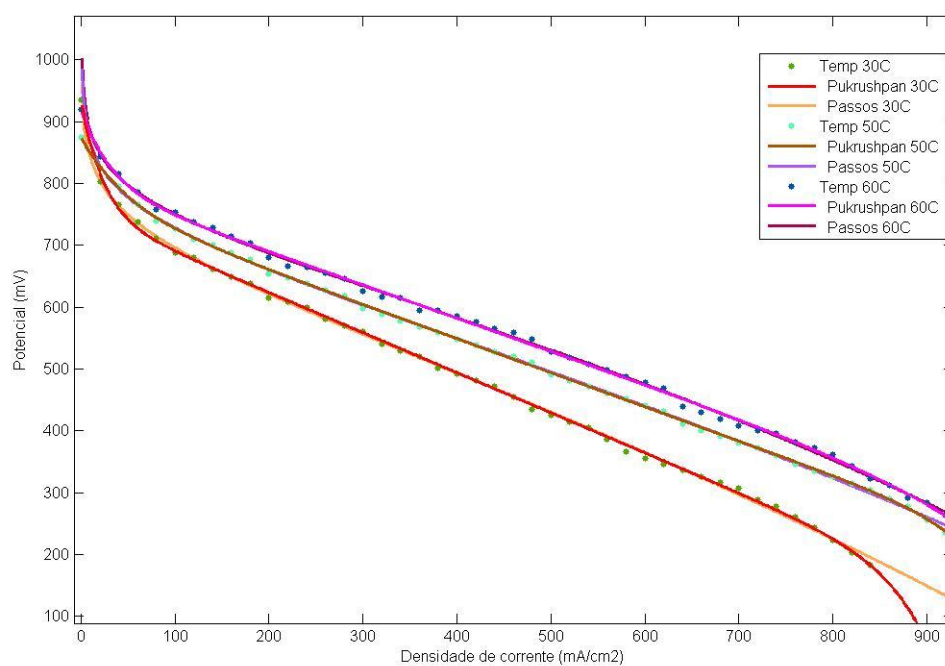


Figura V.3.1) Exemplos de regressões de ambos os modelos para diferentes temperaturas

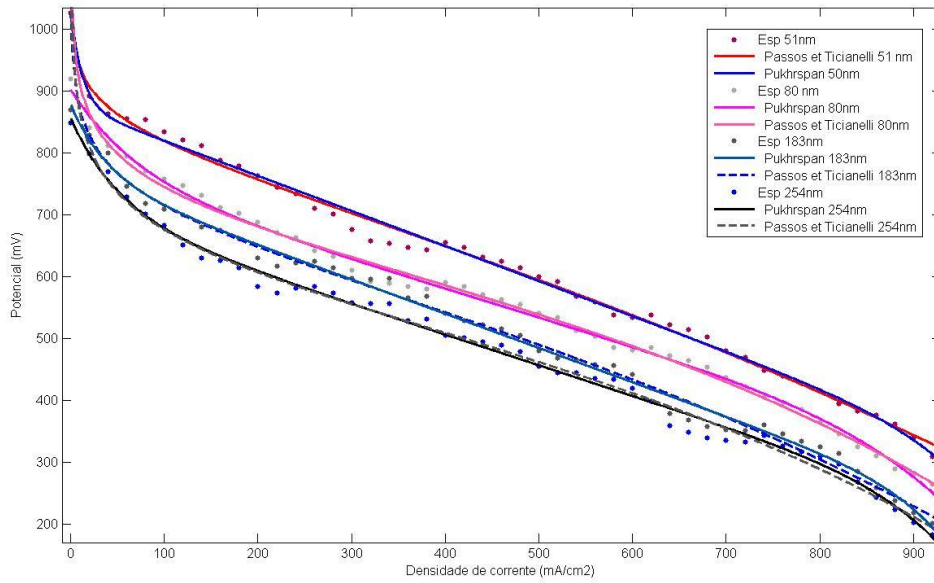


Figura V.3.2) Exemplos de regressões de ambos os modelos para diferentes espessuras de eletrólito.

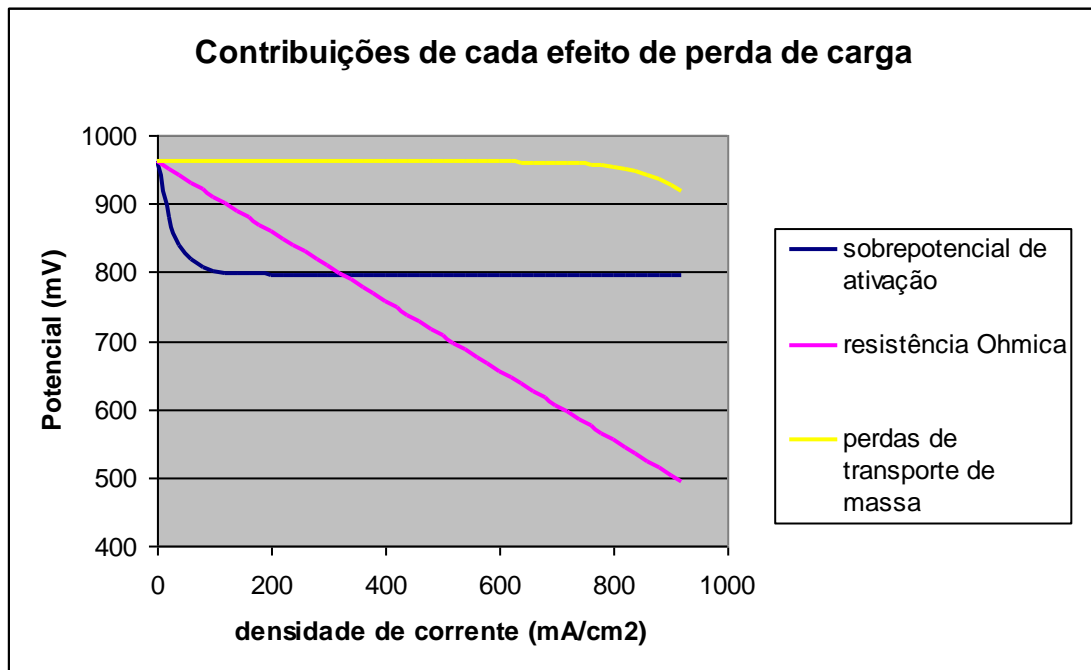


Figura V.4) Perda de carga separada por efeito em separado.

V.d) Correlações entre parâmetros

A análise do Rank de Spearman, mostrado nas Tabelas 10 e 11, permite conclusões interessantes. Com exceção da inclinação de Tafel, todos os parâmetros da equação de Passos se relacionam negativamente com a espessura. Isso confirma os resultados teóricos que afirmam que ϕ e J_w são inversamente proporcionais à espessura do eletrólito.

Para a equação Pukrushpan observa-se que a resistência Ôhmica tende a aumentar com o aumento da espessura e o potencial de circuito aberto tende a diminuir como esperado também.

Para a variação da temperatura também foram encontrados resultados interessantes. Na equação de Passos nenhum fator se correlacionou muito com a temperatura, incluindo os esperados, potencial de circuito aberto e inclinação de Tafel, fatores afetados especialmente pela termodinâmica do processo. Porém, os outros fatores se relacionam muito entre si, indicando interferência matemática interna.

Na equação de Pukrushpan, tanto a resistência ôhmica quanto o sobrepotencial de ativação se reduzem com o aumento de temperatura. Isso é esperado pela equação 19 e pela melhora da cinética do processo. O potencial de circuito aberto também não aumentou com a temperatura tanto quanto esperado, apesar desse resultado já ser esperado pela curva de polarização obtida.

Tabela 10: Rank de Spearman entre os parâmetros e as variáveis do processo no modelo de Passos.

	Espessura (nm)	U⁰ (mV)	b (mV/dec)	Jwl (mA/cm²)	phi (Ohm*cm²)
Espessura (nm)	1.000	-0.943	-0.086	-0.829	-0.829
U⁰ (mV)	-0.943	1.000	-0.200	0.943	0.943
b (mV/dec)	-0.086	-0.200	1.000	-0.371	-0.429
Jwl (mA/cm²)	-0.829	0.943	-0.371	1.000	0.886
phi (Ohm*cm²)	-0.829	0.943	-0.429	0.886	1.000
#N/A					
	Temperatura (K)	U⁰ (mV)	b (mV/dec)	Jwl (mA/cm²)	phi (Ohm*cm²)
Temperatura (K)	1.000	-0.420	0.357	-0.315	-0.266
U⁰ (mV)	-0.420	1.000	-0.720	0.979	0.909
b (mV/dec)	0.357	-0.720	1.000	-0.797	-0.881
Jwl (mA/cm²)	-0.315	0.979	-0.797	1.000	0.958
phi (Ohm*cm²)	-0.266	0.909	-0.881	0.958	1.000

Tabela 11: Rank de Spearman entre os parâmetros e as variáveis do processo no modelo de Pukrushpan.

	Temperatura (K)	R (Ohm*cm²)	U^{ca} (mV)	c1 (cm²/mA)	c2 (mV)	c3	va (mV)
Temperatura (K)	1.000	-0.943	-0.086	-0.086	-0.314	-0.759	-0.943
R (Ohm*cm²)	-0.943	1.000	0.143	0.143	0.143	0.698	0.829
U^{ca} (mV)	-0.086	0.143	1.000	1.000	0.543	-0.577	0.257
c1 (cm²/mA)	-0.086	0.143	1.000	1.000	0.543	-0.577	0.257
c2 (mV)	-0.314	0.143	0.543	0.543	1.000	-0.152	0.600
c3	-0.759	0.698	-0.577	-0.577	-0.152	1.000	0.577
va (mV)	-0.943	0.829	0.257	0.257	0.600	0.577	1.000
	Espessura (nm)	R (Ohm*cm²)	U^{ca} (mV)	c1 (cm²/mA)	c2 (mV)	c3	va (mV)
Espessura (nm)	1.000	0.469	-0.993	-0.343	0.084	0.450	-0.476
R (Ohm*cm²)	0.469	1.000	-0.434	0.161	-0.657	0.181	-0.825
U^{ca} (mV)	-0.993	-0.434	1.000	0.399	-0.133	-0.450	0.469
c1 (cm²/mA)	-0.343	0.161	0.399	1.000	-0.559	0.167	0.035
c2 (mV)	0.084	-0.657	-0.133	-0.559	1.000	0.000	0.462
c3	0.450	0.181	-0.450	0.167	0.000	1.000	-0.123
va (mV)	-0.476	-0.825	0.469	0.035	0.462	-0.123	1.000

V.e) Análise de resíduos

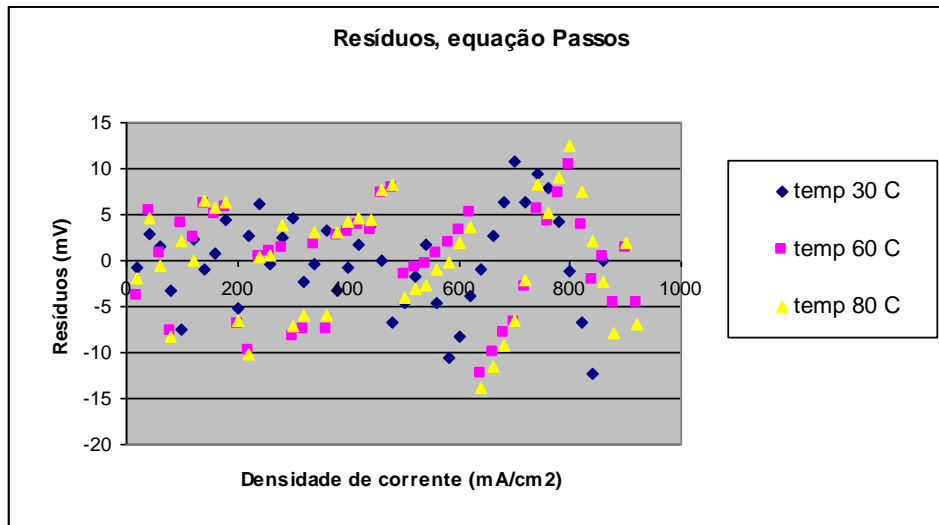


Figura V.5.1) Exemplos de resíduos da regressão de Passos a partir de diversos conjuntos de dados do experimento de temperatura controlada.

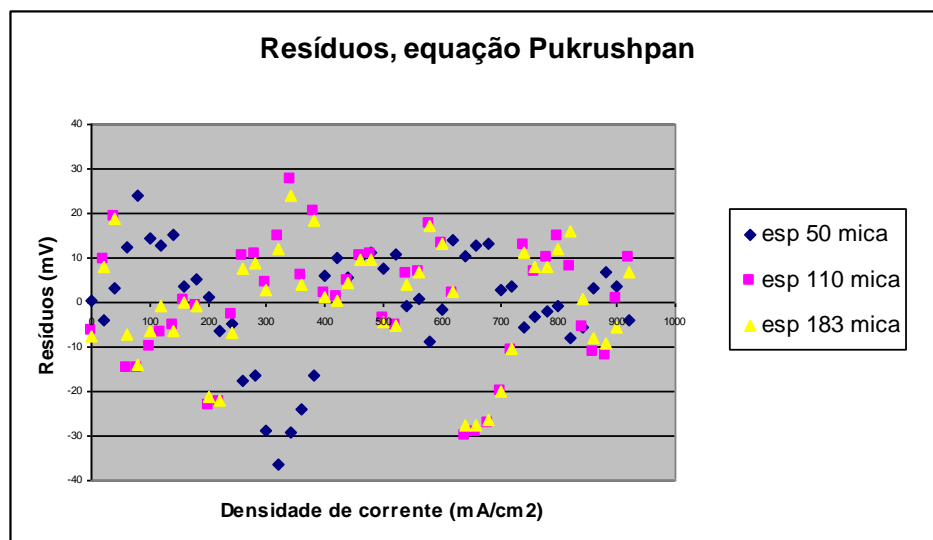


Figura V.5.2) Exemplos de resíduos da regressão Pukrushpan a partir de diferentes conjuntos de dados do experimento de espessura de eletrólito controlado.

Foram feitas as seguintes análises preliminares dos resíduos: média, desvio padrão, mostrados na Tabela 12, e erro quadrático médio, mostrado nas tabelas 4, 5 e 6. A média ficou na ordem de 10^{-4} , indicando que o algoritmo de regressão é funcional. O desvio padrão ficou na faixa de 3-6,5 mV para os testes de temperatura e 5-13,6 para os testes de espessura de eletrólito.

Tabela 12: Dados estatísticos dos conjuntos de resíduos

Medias (mV)						
Espessura (mica)	50	60	70	80	88	110
Passos	2.17E-06	8.26E-05	-2.17E-06	4.35E-06	4.35E-06	1.30E-05
Pukrushpan	2.13E-06	-2.65E-16	-1.91E-05	-6.38E-06	-6.38E-06	-2.34E-05
Espessura (mica)	127	156	173	183	200	254
Passos	4.35E-06	-6.52E-06	8.70E-06	-1.93E-16	-4.35E-06	2.17E-06
Pukrushpan	-1.49E-05	-0.00134	0.001604	-2.13E-06	4.26E-06	-1.06E-05
Temperatura (°C)	30	40	50	60	70	80
Passos	-2.17E-06	1.09E-05	8.70E-06	4.35E-06	4.35E-06	8.70E-06
Pukrushpan	5.11E-05	4.26E-06	2.13E-06	7.66E-05	-4.26E-06	-9.45E-18
Desvios padrões (mV)						
Espessura (mica)	50	60	70	80	88	110
Passos	12.63449	10.90041	11.27371	11.23061	5.546471	13.65109
Pukrushpan	12.72567	12.12208	10.71375	10.42208	5.854934	13.76516
Espessura (mica)	127	156	173	183	200	254
Passos	12.12342	12.98174	13.21927	13.40053	13.30587	13.07785
Pukrushpan	11.88025	12.31207	12.38033	12.6537	12.46513	12.45307
Temperatura (°C)	30	40	50	60	70	80
Passos	4.980676	4.407281	3.795811	5.567858	5.827331	6.19386
Pukrushpan	4.539283	3.434985	3.001203	5.856125	5.972691	6.338387
Célula sem controle	Média	Desvio padrão				
Passos	1.741E-05	10.87540414				
Pukrushpan	-1.241E-06	12.0651436				

Para atestar a normalidade foram usados os testes Kolmogorov-Smirnov e Shapiro-Wilk. Esses testes retornam o valor-p sobre a hipótese nula de que as distribuições são normais. O nível de significância para a rejeição de normalidade usada é de 0.05. Para valor-p acima de 0.95 confirma-se que a distribuição é normal. Entre

esses dois valores, não se confirma nem se rejeita a hipótese nula. Os gráficos Q-Q para distribuição normal também foram analisados para se avaliar a normalidade, em distribuições normais esses gráficos formam uma linha reta.

Os gráficos da Figura V.6 comparam a função probabilidade acumulada normal com a função probabilidade acumulada dos resíduos a fim de demonstrar como ambas se aproximam. O uso da função probabilidade acumulada é preferível à função probabilidade devido à compensação que é produzida sobre desvios individuais.

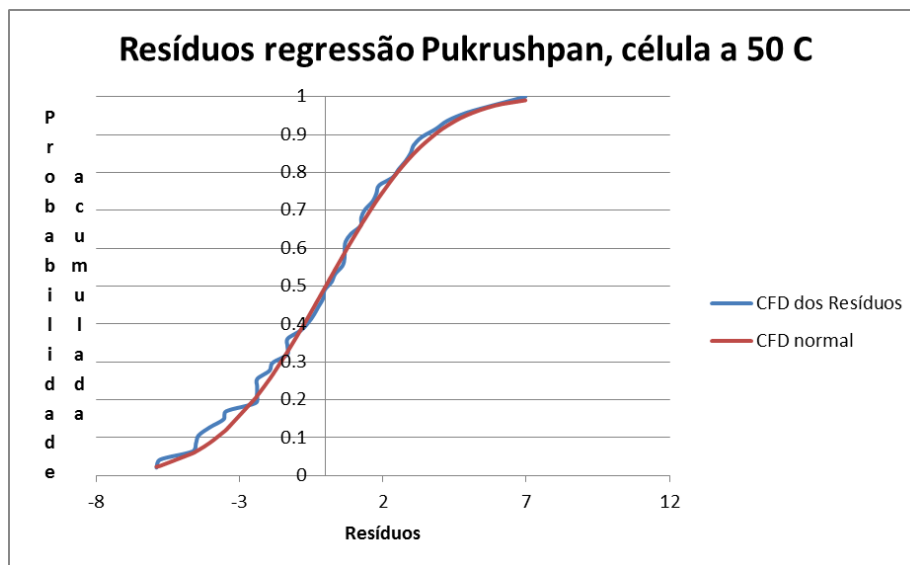


Figura V.6.1) Distribuição acumulada de resíduos comparada à função distribuição acumulada normal de igual média e desvio padrão. Célula a 50 °C, resíduo proveniente da regressão de Pukrushpan.

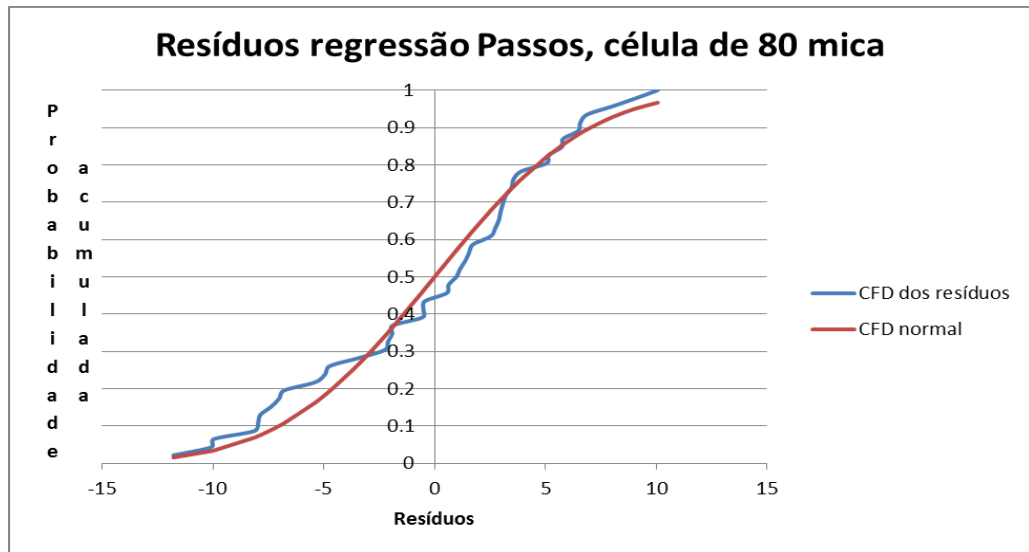


Figura V.6.2) Distribuição acumulada de resíduos comparada à função distribuição acumulada normal de igual média e desvio padrão. Corresponde à célula com 80 μm de espessura de eletrólito proveniente da regressão de Passos.

gráfico Q-Q, Resíduo da regressão Passos, esp. 60 mica

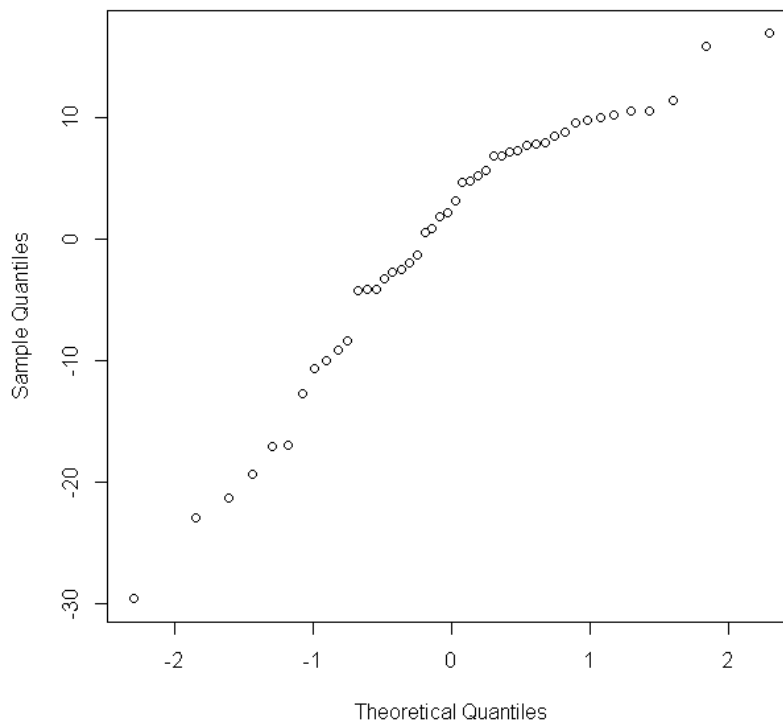


Figura V.7.1) Gráfico quantil-quantil dos resíduos da regressão da equação de Passos para a célula com espessura de eletrólito de 60 μm .

gráfico Q-Q, Resíduo da regressão Pukrushpan, célula a 30 °C

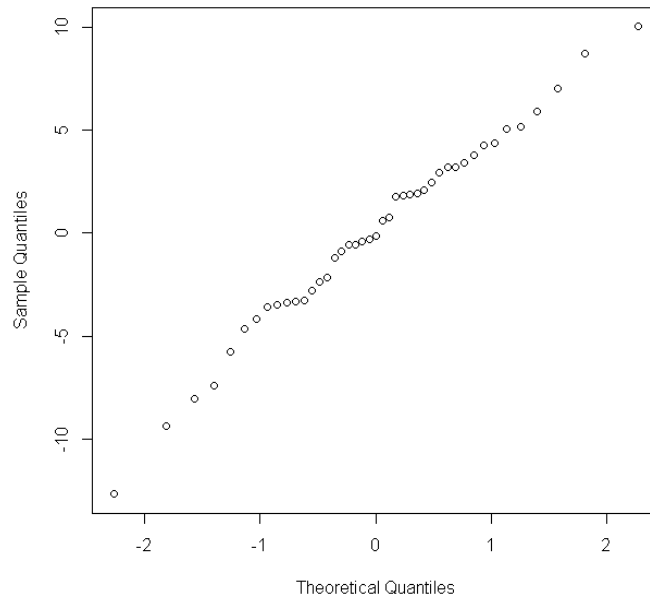


Figura V.7.2) Gráfico quantil-quantil dos resíduos da regressão da equação de Pukrushpan para a célula a 30°C.

A Figura V.7.2 do resíduo para a célula a 30°C mostra uma reta, indicando que a distribuição é normal. A Figura V.7.1 se curva nos quantis superiores, demonstrando que a distribuição não é normal. No geral, em ambos os modelos não foi possível rejeitar a normalidade da maioria dos conjuntos de resíduos pelo gráfico Q-Q.

Na Tabela 13 encontram-se os valores-p dos testes estatísticos de normalidade. A normalidade foi rejeitada para 12 conjuntos de resíduos no teste S-W e confirmadas para duas. No teste K-S a normalidade não foi rejeitada para nenhum conjunto de resíduos e foi confirmada para seis. O teste S-W é conhecido por ter maior sensibilidade a desvios da normalidade em pequenos conjuntos de dados. Junto com a análise visual observa-se que os resíduos são consideravelmente randômicos. Assim conclui-se que os modelos são válidos para representar a curva de polarização.

Tabela 13: Valor-p dos testes estatísticos de normalidade

Teste S-W						
Temperatura (°C)	30	40	50	60	70	80
Passos	96.18%	70.07%	17.88%	6.55%	7.46%	52.19%
Pukrushpan	90.62%	10.00%	95.99%	0.49%	0.61%	13.45%
Espessura (mica)	50	60	70	80	88	110
Passos	2.36%	0.53%	1.06%	1.29%	19.74%	23.76%
Pukrushpan	0.79%	1.87%	8.94%	8.55%	1.88%	20.21%
Espessura (mica)	127	156	173	183	200	254
Passos	26.43%	52.09%	67.61%	65.82%	54.05%	17.47%
Pukrushpan	19.25%	33.10%	22.56%	12.92%	4.37%	0.82%
Teste K-S						
Temperatura (°C)	30	40	50	60	70	80
Passos	89.68%	99.36%	95.13%	37.81%	51.52%	72.77%
Pukrushpan	85.74%	81.57%	99.99%	16.34%	15.61%	58.89%
Espessura (mica)	50	60	70	80	88	110
Passos	35.92%	26.72%	30.95%	32.02%	66.02%	73.27%
Pukrushpan	48.09%	39.14%	61.60%	51.41%	42.73%	75.42%
Espessura (mica)	127	156	173	183	200	254
Passos	71.27%	98.61%	98.95%	98.35%	66.32%	76.78%
Pukrushpan	60.39%	90.51%	69.20%	81.97%	65.78%	54.99%
Primeira regressão	Teste S-W	Teste K-S				
Passos	0.44%	27.83%				
Pukrushpan	2.08%	41.51%				

V.f) Densidade de potência da célula

A predição da potência da célula é uma das funções mais relevantes da curva de polarização. A fórmula da potência de sistemas de geração de energia elétrica é dada pela equação 25:

$$P=U*I \quad (\text{Eq. 25})$$

em termos da densidade de corrente se transforma na equação 26.

$$P=U*j \quad (\text{Eq. 26})$$

A potência do empilhamento em função da corrente é essencial para o desenvolvimento do sistema de geração por célula a combustível, devido ao sistema de condicionamento de tensão e corrente à rede elétrica.

A fórmula da densidade de potência aumenta o ruído encontrado na região de maior densidade de corrente e a reduz na região de menor densidade de corrente, isso pode ser visto mais claramente na Figura V.8. Apesar das regressões feitas a partir dos dados de potencial e dos dados de potência serem matematicamente equivalentes para dados sem ruídos, elas retornam resultados diferentes.

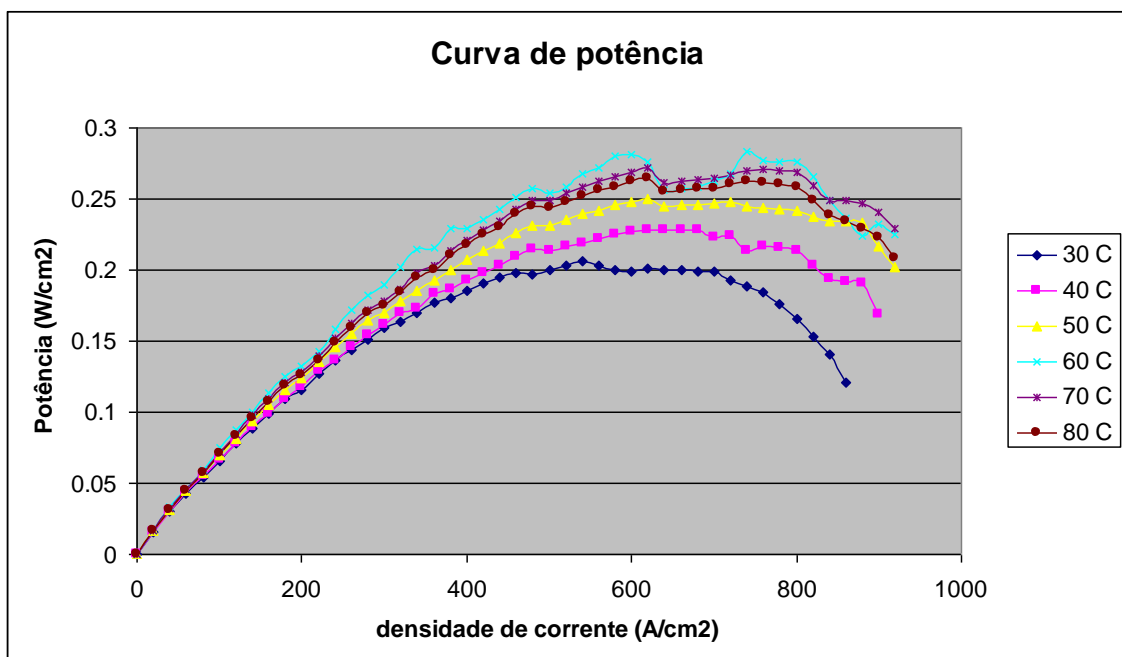


Figura V.8) curvas de potência para diferentes temperaturas

Muitos sistemas comerciais usam uma aproximação para a potência puramente quadrática, mais acurada que a aproximação linear para o potencial, como pode ser visto no gráfico da Figura V.9. Note-se que o coeficiente de correlação é maior para a aproximação quadrática da potência do que para a aproximação linear do potencial apesar de ambas terem o mesmo número de parâmetros.

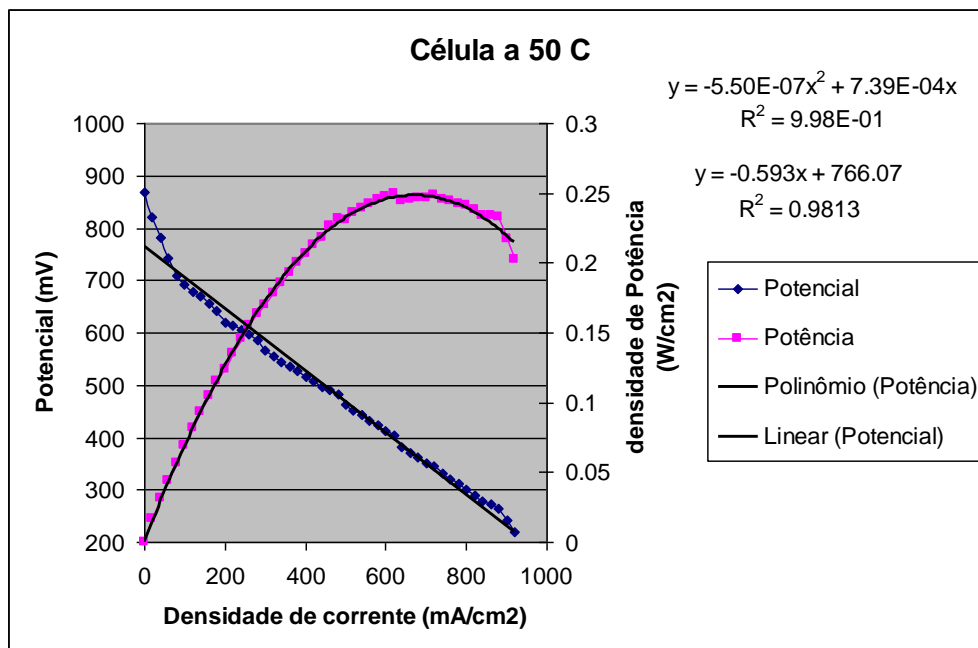


Figura V.9) Comparação da aproximação linear e a aproximação quadrática para a curva de polarização e a curva de potência respectivamente.

Foram usados ambos os modelos para estimar qual a máxima potência da célula e qual a densidade de corrente na qual ela ocorre. Note-se que devido às interferências alguns possuem mais de um pico experimental. O ponto de potência máxima é importante, pois caso a rede elétrica peça uma alta potência e a célula fornecer essa potência em alta corrente, a eficiência é drasticamente reduzida. Também permite comparar entre diversos tipos de células qual a mais potente e econômica.

Na Tabela 14 são mostradas as comparações entre a densidade de potência máxima e as densidades de corrente correspondentes obtidas pelos modelos e para os dados experimentais. A diferença entre as densidades de corrente se encontra na faixa de 4,5%, porém, a diferença entre as potências é em torno de 2%, indicando que mesmo com uma pequena discordância entre as densidades de corrente exatas, os sistemas conseguem prever uma boa densidade de potência. No caso de diferentes temperaturas, o comportamento de ambas indica uma temperatura ótima de operação de 70 °C.

Foi feita uma regressão para uma função potência usando como base o modelo Pukrushpan, a qual é mostrada na Figura V.10. Observou-se um intervalo de confiança demasiadamente alto para valores elevados de densidade de corrente. Isso é devido à ampliação dos erros na região de alta densidade de corrente.

Tabela 14: Comparação entre a densidade de potência máxima e densidade de corrente correspondente obtida pelos modelos e para os dados experimentais.

Espessura (nm)	j_{max} (mA/cm²) Passos	P (W/cm²) Passos	j_{max} (mA/cm²) Pukrushpan	P (W/cm²) Pukrushpan	j_{max} (mA/cm²) Experimental	P (W/cm²) Experimental
51	726.436356	0.334273	814.6197	0.394108	680	0.34204
60	725.8386473	0.306762	744.3107	0.308403	680	0.3128
70	698.0549003	0.302572	719.3599	0.305948	680	0.31076
80	696.9372934	0.300848	752.6784	0.332196	680	0.30872
88	690.9964606	0.290958	716.0977	0.297181	740	0.29304
110	659.9875423	0.277342	676.355	0.276705	740	0.28342
127	664.3070884	0.269454	697.8405	0.274923	740	0.27454
156	516.5868162	0.179461	662.5288	0.259738	760	0.26752
173	652.5081819	0.262021	679.677	0.262679	740	0.26936
183	654.527838	0.263585	681.5718	0.261318	740	0.26714
200	649.4492474	0.260356	672.6901	0.255584	740	0.26566
254	657.98343	0.249255	688.3531	0.249076	740	0.25382
Temperatura (K)						
303	575.6014738	0.21818	569.366	0.220162	540	0.2057
313	640.6974845	0.243067	655.7023	0.243561	680	0.2285
323	680.973359	0.268053	687.0487	0.267107	620	0.2499
333	691.5196821	0.290915	635.6833	0.28192	740	0.2834
343	690.6388711	0.291654	706.5986	0.292114	620	0.2716
353	673.7617349	0.283524	694.2743	0.284692	620	0.2647

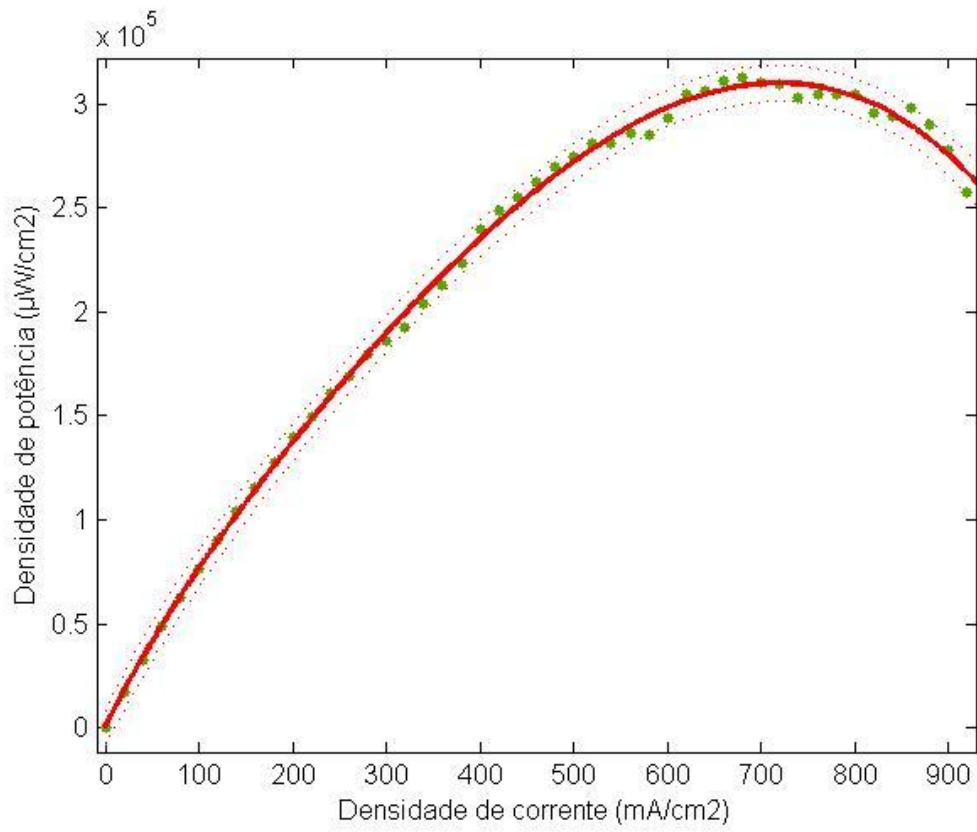


Figura V.10) Regressão da função densidade de potência para a célula sem controle.

VI) Conclusão

Ambos os modelos testados podem ser utilizados na modelagem da curva de polarização. Os erros encontrados são muito pequenos, em torno de 13 mV e provenientes de ruído intrínseco ao procedimento experimental, havendo redução dos erros quanto maior o número de medidas utilizadas. Os resultados obtidos neste estudo são comparáveis aos resultados da literatura. O modelo de Pukrushpan mostrou-se mais adequado para se estudar e comparar as propriedades da célula, por ter parâmetros facilmente interpretáveis.

Os modelos funcionaram muito bem para a predição da potência máxima da célula e para a densidade de corrente em que ela ocorre, o que é essencial para o planejamento do sistema de condicionamento de corrente alternada, com erro de 2% quando comparado ao valor experimental de potência.

VII) Perspectivas Futuras

Trabalhos futuros poderiam incluir um controle da umidificação da célula, análise do estado transiente e projeção de consumo de reagentes. Seria importante obter um número maior de corridas nas mesmas condições e usar a média desse número de valores nos cálculos para reduzir ruídos. Igualmente importante seria buscar um maior número de pontos nos extremos da curva de polarização para reduzir a faixa de confiabilidade da regressão.

Outro trabalho importante seria a simulação de um sistema de suporte à célula usando um perfil de carga residencial e analisar a resposta do sistema ao longo do tempo, com o propósito de ver como o modelo se comporta em um caso real. Se possível obter e comparar com um sistema comercial.

VIII) Referências

- [1] L. Carrette; K. A. Friedrich; U. Stimming. FUEL CELLS 2001, 1, No. 1
- [2] Fuel Cells – Green Power; Thomas, S.; Zalowitz, M. Los Alamos National Laboratory.
- [3] D. Hart, J. Power Sources 2000, 86, 23.
- [4] Ch. Borroni-Bird, J. Power Sources 1996, 61, 33.
- [5] A. Bauen and D. Hart, Journal of Power Sources 2000, 86, 482.
- [6] L. Carrette, K. A. Friedrich and U. Stimming, Chem. PhysChem 2000, 1, 162.
- [7] Y. Wang et al. / Applied Energy 88 (2011) 981–1007.
- [8] <http://www.onibush2.coppe.ufrj.br/> Acessado 31/04/2014.
- [9] Passos, R.R.; Ticianelli E.A. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 13, No. 4, 483-489, 2002.
- [10] Sena, D. R. et al. : Journal of Electroanalytical Chemistry 477 (1999) 164–170.
- [11] Furtado, J. G. M. Serra, E. T. Neto, A.C. Caracterização eletroquímica de células a combustível de membrana polimérica trocadora de prótons. CEPTEL, 2008.
- [12] Pukrushpan, J.T Modelling and Control of Fuel Cell Systems and Fuel Processors, University of Michigan.
- [13] DuPont[™] Nafion ® PFSA Membranes, Dupont Fuel Cells
- [14] Springer, T. E., T. A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, Polymer Electrolyte Fuel Cell Model, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 138, No. 8, 1991, pp. 2334 - 2342.
- [15] A. Z. Weber, J. Newman / Chem. Rev. 2004, 104, 4679–4726
- [16] C. Siegel / Energy 33 (2008) 1331–1352
- [17] W. Gong, Z. Cai / Energy 59 (2013) 356-364
- [18] M. Miller, A. Bazylak / Journal of Power Sources 196 (2011) 601–613
- [19] M. Secanell et al. / Journal of Power Sources 196 (2011) 3690–3704

- [20] J.J. Hwang, Y.J. Chen, J.K. Kuo / international journal of hydrogen energy 37 (2012) 4476 e4489
- [21] A. Chandan et al. / Journal of Power Sources 231 (2013) 264-278
- [22] K. Latha , S. Vidhya, B. Umamaheswari, N. Rajalakshmi, K.S. Dhathathreyan / International journal of hydrogen energy 38 (2013) 2370 e2386
- [23] Y. Shan, S.-Y. Choe / Journal of Power Sources 145 (2005) 30–39
- [24] M.W. Fowler et al. Journal of Power Sources 106 (2002) 274-283
- [25] L. Wang et al. / International Journal of Hydrogen Energy 28 (2003) 1263 – 1272
- [26] C.-Y. Wang Chem. Rev. 2004, 104, 4727–4766
- [27] A. Bıyıkoglu / International Journal of Hydrogen Energy 30 (2005) 1181 – 1212
- [28] J. Kim, S.-M. Lee, S. Srinivasan, C.E. Chamberlin / J. Electrochem. Soc., 142 (8) (1995), pp. 2670–2674
- [29] Serra, E.T. Células Combustíveis a Etanol para Geração Distribuída: Uma Análise Técnico-Econômica. Eletricidade Moderna, Brasil, v. 313, p. 126, 2000.