



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

PROPOSTA DE CONTROLE PARA PROVISÃO DE AR NO CATODO DE UM
MODELO DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA POLIMÉRICA

Danilo do Nascimento Souza

Projeto de Graduação apresentado ao curso de Engenharia Elétrica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientador: Marcos V. B. Moreira, D.Sc.

Rio de Janeiro

Novembro de 2012

PROPOSTA DE CONTROLE PARA PROVISÃO DE AR NO CATODO DE UM
MODELO DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA POLIMÉRICA

Danilo do Nascimento Souza

PROJETO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO ELETRICISTA.

Examinado por:

Prof. Marcos Vicente de Brito Moreira, D.Sc.
(Orientador)

Fernando Rodrigues da Silva Junior, M.Sc.

Prof. Robson Francisco da Silva Dias, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ-BRASIL

NOVEMBRO DE 2012

“Pouco conhecimento faz com que as pessoas se sintam orgulhosas. Muito conhecimento, que se sintam humildes. É assim que as espigas sem grãos erguem desdenhosamente a cabeça para o Céu, enquanto que as cheias as baixam para a terra, sua mãe.”

(Leonardo da Vinci)

Agradecimentos

A Deus, que me proporcionou estímulo e autoconfiança para a realização desse estudo.

Aos meus familiares por todo incentivo, dedicação e carinho que me dispuseram.

Ao ilustre professor Marcos Moreira pela compreensão, paciência, e empenho na orientação desse projeto.

Ao engenheiro Fernando Rodrigues do CEPEL (Centro de Pesquisas de Energia Elétrica) pela infindável ajuda e co-orientação durante todo o período de realização desse trabalho.

Ao engenheiro José Geraldo do CEPEL pela ajuda e contribuição com o seu vasto conhecimento no assunto.

A toda equipe do Laboratório de Célula a Combustível do CEPEL obrigado por toda ajuda, por menor que tenha sido, mas que de alguma forma contribuíram.

Aos grandes amigos: Jardel Cunha, Renato Valadão, Fabricio Bozzi, Renato Ferreira, Pedro Sardella, Vinicius Maia e Tiago Nunes por toda amizade e conhecimentos compartilhados.

Resumo do Projeto Final em Engenharia Elétrica apresentado ao Departamento de Engenharia Elétrica da Escola Politécnica – UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Eletricista

PROPOSTA DE CONTROLE PARA PROVISÃO DE AR NO CATODO DE UM MODELO DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA POLIMÉRICA

Danilo do Nascimento Souza

Novembro de 2012

Orientador: Marcos Vicente de Brito Moreira

Com os atuais problemas da degradação ambiental que tem sido a tônica principal de diversas conferências mundiais sobre o meio ambiente, o desenvolvimento de fontes alternativas de energias que poluam menos a atmosfera vem ganhando notoriedade no cenário global. Nesse contexto, podemos citar as células a combustível como uma solução não-poluente e eficiente de energia.

Uma Célula a Combustível é basicamente um dispositivo que converte a energia química de um combustível e de um oxidante em energia elétrica através de um processo que envolve essencialmente o sistema eletrodo/eletrólito. Entre os diversos tipos de células disponíveis, a célula de membrana trocadora de prótons, PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) é a que se destaca devido à sua eficiência e sua vasta aplicação em dispositivos domésticos e automotivos, e também por operar a baixas temperaturas (60°C a 80°C).

O estudo que será mostrado neste trabalho visa analisar a possibilidade de implementação de um controlador PI para regular a razão de oxigênio em excesso de uma célula a combustível de acordo com a demanda exigida pela carga.

Tal estudo torna-se interessante porque o compressor que fornece ar ao catodo da célula a combustível poderá operar com uma potência variável, ou seja, a quantidade de ar que é injetada na célula variará de acordo com a carga, o que garante a possibilidade de uma melhoria na eficiência energética.

Sumário

Introdução Geral	1
1 Capítulo I.....	2
1.1 Histórico.....	2
1.2 Princípio Básico de Operação.....	3
1.3 Comparação com a bateria	4
1.4 Conexão de Células a Combustível	4
1.5 O Hidrogênio	5
1.5.1 A reforma do gás natural.....	5
1.5.2 Eletrólise	6
1.6 Vantagens e Desvantagens	6
2 Capítulo II.....	8
2.1 Célula a Combustível – Modelo dos Componentes Auxiliares	8
2.1.1 Modelo do Motor de Corrente Contínua	8
2.1.1.1 Operação do Motor CC de Excitação Independente.....	10
2.1.1.2 Controle de Velocidade	11
2.1.2 Modelo do Compressor Centrífugo	12
2.1.2.1 Potência do Compressor.....	16
2.1.3 Modelo da Câmara de Distribuição de Entrada.....	17
2.1.4 Modelo da Câmara de Distribuição de Saída	18
2.1.5 Revisão sobre mistura de Gases.....	20
2.1.6 Modelo do Cooler (Estático)	22
2.1.7 Modelo do Umidificador (Estático).....	23
3 Capítulo III.....	26
3.1 Modelo da Célula	26
3.1.1 Modelo da Tensão na Célula.....	27
3.1.1.1 Tensão de Circuito Aberto	27
3.1.1.2 Perdas por Ativação.....	31
3.1.1.3 Perdas Ohmicas	32
3.1.1.4 Perdas por Concentração	33

3.1.1.5	Tensão Terminal da Célula.....	33
3.1.2	Modelo do Catodo.....	37
3.1.3	Modelo do Anodo.....	43
3.1.4	Modelo da Hidratação da Membrana.....	44
4	Capítulo V.....	49
4.1	Proposta de Controle.....	49
4.2	Diagrama de Blocos.....	51
4.3	Identificação dos Parâmetros.....	53
4.3.1	Método da Tangente.....	53
4.3.2	Determinação da Planta G(s).....	54
4.3.2.1	Cálculo do Ganho.....	54
4.3.2.2	Cálculo da Constante de Tempo.....	56
4.3.3	Determinação da Função de Transferência da Perturbação D(s).....	58
4.3.3.1	Determinação do Ganho.....	58
4.4	Controlador PI.....	60
4.4.1	Tempo de Regulação.....	60
4.4.2	Cálculo dos Parâmetros do Controlador.....	63
4.4.2.1	Restrições.....	63
4.4.3	Efeito do zero na resposta do sistema.....	64
4.5	Discussão dos Resultados.....	65
	CONCLUSÃO GERAL.....	71
	Bibliografia.....	72
A.1	Apêndice.....	74
B.1	Apêndice.....	76
a.	Modelo do Motor - Compressor.....	76
b.	Modelo da Câmara de Distribuição de Entrada.....	78
c.	Modelo do Cooler (Estático).....	79
d.	Modelo do Umidificador (Estático).....	79
e.	Modelo da Câmara de Distribuição de Saída.....	80
C.1	Modelo da Célula.....	81

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Célula de Grove[1].....	2
Figura 1.2 - Célula a Combustível.....	3
Figura 2.1 – Diagrama de Blocos para o Sistema	8
Figura 2.4 - Modelo para o Motor de Corrente Contínua [16]	9
Figura 2.2 - Diagrama do Compressor	12
Figura 2.3 – Mapa do Compressor	15
Figura 2.5 – Diagrama de Bloco da Câmara de Distribuição de Entrada	18
Figura 2.6 – Diagrama de Blocos da câmara de distribuição de saída.....	19
Figura 2.7 – Diagrama para o Cooler	22
Figura 2.8 – Diagrama do Umidificador	23
Figura 3.1 – Diagrama de blocos para o modelo da célula	26
Figura 3.2 – Fluxo pela Célula	27
Figura 3.3 – Curva Típica de uma Célula a Combustível [12].....	30
Figura 3.4 – Principais Perdas da Célula – (a) Perdas por Ativação (b) Perdas Ohmicas (c) Perdas por Concentração (d) Perdas Totais [12].....	30
Figura 3.5 – Queda de Tensão somente para perdas por ativação: linha cheia para equação (3-10), linha tracejada para equação (3-11).....	31
Figura 3.6 – Curva de Polarização para 94 °C variando a pressão de 1 a 4 bar	35
Figura 3.7 – Perdas por Ativação para 80 °C com a pressão variando de 1 a 4 bar.....	35
Figura 3.8 – Perdas Ohmicas para 80 °C com a pressão variando de 1 a 4 bar	35
Figura 3.9 – Perdas por Concentração para 80 °C com a pressão variando de 1 a 4 bar	36
Figura 3.10 – Diagrama de Blocos para o modelo da Tensão na Célula	36
Figura 3.11 – Fluxo de Massa no Catodo	37
Figura 3.12 – Modelo do Catodo (adaptado de [12])	38
Figura 3.13 – Fluxo de Massa no Anodo	43
Figura 3.14 – Modelo do Anodo	44
Figura 3.15 – Modelo de Hidratação da Membrana.....	44
Figura 4.1 Potência líquida em função do oxigênio em excesso para diferentes correntes	50
Figura 4.2 – Curva para a Variação da tensão do motor em função da razão de oxigênio em excesso.....	50
Figura 4.3 – Curva para a Variação da Carga em função da Razão de Oxigênio em Excesso	51
Figura 4.4 - Diagrama de Blocos do Modelo Linear	52
Figura 4.5 – Método da Tangente.....	54
Figura 4.6 – Determinação da constante de tempo, τ , pelo método da tangente	56
Figura 4.7 – Razão de Oxigênio em Excesso em função do tempo para os modelos linear e não-linear para a planta G(s).....	57
Figura 4.8 – Razão de Oxigênio em excesso para os modelos linear e não-linear em função do tempo para a planta D(s).....	59
Figura 4.9 – Par de pólos complexos no plano-s.....	61
Figura 4.10 – Resposta ao Impulso da equação (4-11).....	62

Figura 4.11 – Resposta ao Impulso	65
Figura 4.12 – Modelo Linear Simulado em Simulink.....	66
Figura 4.13 – Perturbação de Corrente para o Modelo Linear	66
Figura 4.14 – Variação da Razão de Oxigênio em Excesso para o Controle Linear	66
Figura 4.15 – Variação da Tensão nos Terminais do Motor para o modelo Linear	67
Figura 4.16 – Diagrama de Blocos para o Modelo Não-Linear simulado no Matlab/Simulink.....	67
Figura 4.17 – Perturbações de Corrente para o Modelo Não-Linear	68
Figura 4.18 – Razão de Oxigênio em Excesso para o Modelo Não-Linear	68
Figura 4.19 – Tensão no Motor para o Modelo Não-Linear	68
Figura 4.20 – Superposição da Razão de Oxigênio em Excesso para ambos os Modelos Linear e Não-Linear	69
Figura 4.21 – Tensão na Célula	69
Figura 4.22 – Potência do Compressor	70
Figura a.1 – Modelo do Motor Compressor	76
Figura b.1 – Modelo da Câmara de Distribuição de Entrada	78
Figura c.1 – Modelo do Cooler	79
Figura d.1 – Modelo do Umidificador	79
Figura e.1 – Modelo da Câmara de Distribuição de Saída	80
Figura C.1 – Modelo da Célula a Combustível	81

Lista de Tabelas

Tabela 2-1 Parâmetros do Mapa do Compressor	14
Tabela 2-2 Coeficientes do Mapa do Compressor	14
Tabela 2-3 Parâmetros do motor-compressor [12]	16
Tabela 3-1 – Variação na Energia Livre de Gibbs para várias temperaturas [3]	28
Tabela 3-2 – Constantes Termodinâmicas usadas no Modelo [12]	47
Tabela 3-3 - Parâmetros utilizados nas simulações [12]	48
Tabela 4-1 – Tensão no motor em função da razão de oxigênio em excesso	55
Tabela 4-2 – Corrente da Carga em função da razão de oxigênio em excesso	58

Introdução Geral

A energia durante o transcorrer da humanidade se tornou base para o desenvolvimento das civilizações. A demanda energética ao longo dos anos tem cada vez mais sido empregada na produção de bens de consumo, serviço e produção para o progresso econômico de uma nação. Aliado a isso, o acelerado crescimento econômico com o aumento da população mundial vem estimulando um expressivo acréscimo da demanda energética no mundo.

A atual conjuntura da sociedade moderna possui a sua malha energética baseada no emprego de combustíveis fósseis, que além de serem finitos possuem a problemática da degradação ambiental. Além disso, existem as dificuldades de construção de usinas hidrelétricas, termelétricas e nucleares.

Desse modo, a carência de combustíveis fósseis, unida à premência de proteção ao meio ambiente, vem fazendo com o que o homem moderno procure novas possibilidades de geração de energia. Como recurso para reduzir o impacto ambiental, surgem as fontes alternativas de energia.

Uma célula a combustível é um dispositivo eletroquímico que combina o oxigênio do ar e o hidrogênio como combustível para produzir energia elétrica [1]. Existem diversos tipos de células a combustível, entre todos eles existe a célula de membrana trocadora de prótons, PEM (do inglês Proton Exchange Membrane) conhecida como célula a combustível de membrana polimérica que atualmente é uma das mais estudadas e desenvolvidas no mundo [1]. As células do tipo PEM vêm se destacando por possuírem alta confiabilidade, elevada eficiência energética, operam a baixas temperaturas, não possuem partes móveis, funcionamento silencioso, além de não serem poluentes. Todas essas características tornam a célula do tipo PEM uma das mais prósperas em aplicações como eletrônicos portáteis, geração distribuída e veiculares [1].

A idéia principal do estudo que será feito a seguir é propor uma estratégia de controle de forma a regular a vazão de entrada de ar no catodo de uma célula a combustível do tipo PEM com potência nominal de 25 kW de acordo com a demanda exigida pela carga. O objetivo de se fazer isso é garantir que o sistema opere de forma eficiente, ou seja, somente será exigida a quantidade de ar necessária para atender a carga.

Os modelos apresentados no trabalho foram simulados utilizando o software Matlab/Simulink.

1 Capítulo I

1.1 Histórico

Células a combustível são conhecidas da ciência do final do século XIX para o início do século XX e foram extensivamente pesquisadas na segunda metade do século XX. As primeiras pesquisas sobre o assunto foram feitas no ano de 1800 e William Grove o responsável pelo desenvolvimento da primeira célula a combustível no ano de 1839 [1]. Várias teorias sobre o tema foram largamente desenvolvidas durante o século XIX e esses conceitos foram estudados pelos seus resultados práticos durante o século XX. Na década de 60 a NASA iniciou uma considerável pesquisa sobre o assunto e muito vem sendo feito desde então. Durante a última década células a combustível foram extensivamente pesquisadas e atualmente já são comercializadas.

Em 1800, Willian Nicholson e Anthony Carlisle descreveram o processo de utilizar a eletricidade para separar a água em moléculas de hidrogênio e oxigênio. William Grove é conhecido como o primeiro a fazer a demonstração de um experimento sobre célula a combustível em 1839. Grove observou notas de Nicholson e Carlisle e pensou que ele poderia "recompor" a água combinando os eletrodos em série com um dispositivo chamado "bateria a gás", o qual era operado com eletrodos de platina separados em oxigênio e hidrogênio imersos em uma solução eletrolítica de ácido sulfúrico diluído. Os recipientes herméticos continham água e gases e foi observado que o nível de água subia em ambos os tubos à medida que a corrente fluía. A célula de Grove como foi chamada usava um eletrodo de platina imerso em ácido nítrico e um eletrodo de zinco imerso em sulfato de zinco que gerava em torno de 12 A de corrente e cerca de 1,8V de tensão [1] (Figura 1.1) .

Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932), um dos fundadores da físico-química, forneceu recursos teóricos importantes para a compreensão do funcionamento de células a combustível. Em 1893, Ostwald determinou experimentalmente as funções de muitos dos componentes de uma célula a combustível [1].

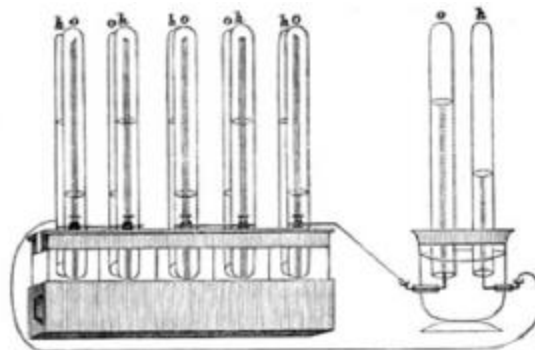


Figura 1.1 – Célula de Grove[1]

Charles R. Alder Wright (1844-1894) e C. Thompson desenvolveram uma célula a combustível similar por volta do mesmo período. Eles tiveram dificuldades em evitar que gases vazassem de uma câmara à outra. Isso e outras causas evitaram que a bateria atingisse tensões superiores a 1 V. Eles imaginavam que se eles tivessem mais recursos, eles poderiam obter uma célula melhor, robusta, que poderia proporcionar eletricidade adequada para muitas aplicações [1].

Durante o início do século XX, Emil Baur (1873-1944) e muitos de seus alunos conduziram muitos experimentos em diferentes tipos de células a combustível. Seu trabalho incluía alta temperatura dos dispositivos, e uma unidade que utilizava eletrólito sólido de argila e metais óxidos [1].

Em meados do século XX, O. K. Davtyan da União Soviética realizou muitos experimentos para aumentar a condutividade e resistência mecânica do eletrólito em 1940. Muitos dos projetos não renderam os resultados desejados, mas os trabalhos de Davtyan's e Baur contribuíram para as pesquisas preliminares necessárias para as células de carbonato fundido e óxido sólido, SOFC (do inglês Solid Oxide Fuel Cell) de hoje em dia [1].

1.2 Princípio Básico de Operação

A Figura 1.2 ilustra de uma forma simples a célula a combustível. Do lado do catodo a célula é alimentada pelo oxigênio e no lado do anodo pelo combustível, como resultado da reação química no interior da célula é produzido eletricidade para suprir a carga e calor. Os detalhes das reações químicas que ocorrem no interior da célula serão vistos mais adiante no Capítulo 2. O hidrogênio é normalmente o combustível usado, mas hidrocarbonetos como gás natural e alcoóis como metanol também podem ser utilizados.

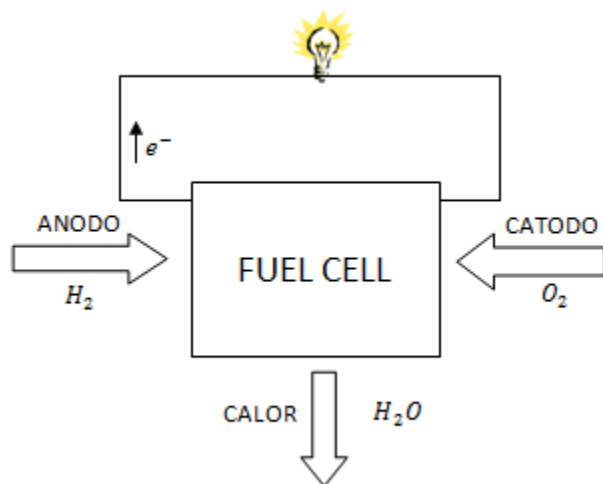


Figura 1.2 - Célula a Combustível

1.3 Comparação com a bateria

Células a combustível têm muito em comum com baterias, mas diferem em alguns aspectos. Ambos são dispositivos eletroquímicos que produzem energia diretamente de uma reação eletroquímica entre o combustível e o oxidante. A bateria é um dispositivo de armazenamento de energia, e a máxima energia disponível é determinada pela quantidade de reagente químico armazenado na mesma. Possui os reagentes produzidos em seu interior, além de ser um dispositivo de conversão de energia. Para baterias recarregáveis, isso significa gerar novamente os reagentes responsáveis pela reação no interior da bateria através da recarga por fonte de energia externa. Uma célula a combustível é um dispositivo de conversão de energia que teoricamente tem a capacidade de produzir energia elétrica enquanto houver suprimento de oxigênio e combustível para os eletrodos.

O tempo de vida útil de uma bateria é determinado pela quantidade de reagentes químicos armazenados no seu interior. Quando essa quantidade se esgota a bateria para de produzir eletricidade. Além disso, quando a bateria não está em uso uma reação química muito lenta ocorre em seu interior, o que diminui o seu tempo de vida útil. O eletrodo da bateria também é usado no processo, portanto a vida útil da bateria é dependente da vida útil do eletrodo.

Em comparação, a célula a combustível é um dispositivo de conversão de energia onde os reagentes são supridos. Os combustíveis são armazenados fora da célula. Uma célula a combustível pode suprir energia elétrica enquanto hidrogênio e oxigênio forem fornecidos à célula. A quantidade de energia produzida teoricamente é ilimitada enquanto houver suprimento de hidrogênio e oxigênio.

1.4 Conexão de Células a Combustível

Como será visto mais adiante no Capítulo 2 a tensão disponível nos terminais da célula a combustível é pequena, em torno de 0,7 V com corrente nominal. Isso significa que para produzir uma tensão razoável, ou seja, um valor de tensão em que a célula possa atender às suas aplicações, é necessário que várias células sejam conectadas em série. A isso se dá o nome de pilha. A maneira mais simples de se conectar essas células é ligar a extremidade do catodo de uma célula ao anodo de outra e assim por diante.

O problema com esse método é o fato de a corrente ter de percorrer toda a superfície do eletrodo até chegar ao ponto de conexão da próxima célula, ocasionando assim quedas de tensão que são significativas para uma tensão de operação de 0,7 V mesmo para eletrodos que são bons condutores.

Como forma de contornar esse problema, o método que se utiliza para se conectar as células é o das placas bipolares, que consiste na conexão de toda a superfície do catodo de uma célula à superfície do anodo da outra célula adjacente. As placas

bipolares funcionam como meio de fornecer oxigênio para o catodo e combustível para o anodo das células.

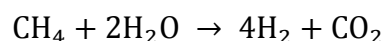
Com o objetivo de se obter a menor queda de tensão possível, as placas bipolares devem ser projetadas de forma a serem o mais fina possível de modo a minimizar a resistência elétrica e volume. Todavia, os canais de transporte de oxigênio e combustível também são diminuídos à medida que se diminui a espessura da placa, tornando-os insuficiente para deslocar a quantidade de gás exigida. Dessa forma, a espessura da placa deve se escolhida de modo que possibilite a redução da resistência e do volume sem que haja o comprometimento da passagem dos gases pelos dutos.

1.5 O Hidrogênio

O hidrogênio é o elemento químico mais abundante do planeta. Foi identificado pela primeira vez pelo cientista britânico Henry Cavendish em 1776 com o codinome de “ar inflamável” [2]. O gás somente está disponível na natureza na forma de compostos sendo, portanto, um armazenador de energia [1]. Para sua utilização energética ele deve ser obtido de uma fonte primária que o contenha. O seu processo de obtenção é uma das características mais interessantes devido a sua flexibilidade. O gás pode ser obtido a partir da eletrólise da água, pelas fontes hidrelétricas, geotérmicas, eólica, fotovoltaica e também de usinas nucleares. Pode eventualmente ainda ser obtido da energia da biomassa (via reforma catalítica ou gaseificação, seguida de purificação) tal como o etanol. Economicamente, as fontes de hidrogênio mais viáveis são os combustíveis fósseis como: petróleo, carvão e gás natural. Essa flexibilidade em relação à obtenção do hidrogênio permite que cada país escolha a melhor maneira de produzir o hidrogênio de acordo com as suas disponibilidades.

1.5.1 A reforma do gás natural

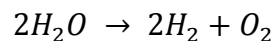
Trata-se de um método mais barato e mais utilizado nas indústrias atualmente para obtenção do hidrogênio. Neste método, o gás natural reage com o vapor d’água em temperatura e pressão elevadas, liberando o hidrogênio e dióxido de carbono segundo a reação abaixo:



Ainda que o produto da reação produza gases poluentes como, por exemplo, o dióxido de carbono, a liberação desse gás ocorre de forma controlada se comparado a fumaça emitida por veículos automotores.

1.5.2 Eletrólise

A eletrólise é um processo eficiente e não poluente para a obtenção de hidrogênio a partir da água e consiste na passagem de corrente contínua através da água empregando-se energia oriunda de fontes renováveis, como solar e eólica para que haja a dissociação em hidrogênio e oxigênio (elementos básicos).



Ainda que os métodos de reforma do gás natural e eletrólise apresentem uma eficiência elevada no tocante à extração do hidrogênio, muito ainda há que ser desenvolvido. No Brasil existem estudos para a obtenção do hidrogênio a partir da cana de açúcar [1].

Existem ainda outras propostas para obtenção do hidrogênio a partir de meios biológicos:

- Gaseificação e Pirólise de Biomassa – envolve a utilização de bactérias, que são organismos singulares que habitam os vulcões. Como esses microorganismos se utilizam de glicose para produzir hidrogênio, passou-se a utilizar a biomassa como madeiras e restos agrícolas como fonte e as altas temperaturas juntamente com as bactérias funcionando como catalisador da reação [2].
- Processos fotobiológicos: Utilizam-se de microorganismos que realizam fotossíntese para a obtenção de hidrogênio. Possui como maior vantagem a produção limpa do combustível [1].

Existem ainda outros métodos, como o envolvimento de algas que ainda estão em fase de estudo para o aumento do rendimento. De qualquer maneira, todos esses processos ainda estão longe de serem utilizados como um processo comercial de obtenção do hidrogênio.

1.6 Vantagens e Desvantagens

Algumas vantagens das células a combustível são:

- Células a combustível de um modo geral apresentam um rendimento superior se comparado aos motores de combustão interna, em torno de 60% contra 10 a 20% dos motores de combustão interna [3].

- Centrais de produção de energia (instalações para produção de energia elétrica) por meio de células a combustível podem ser implementadas próximas aos pontos de fornecimento de energia a fim de reduzir custos com transmissão e de perdas energéticas na distribuição.
- Habilidade para co-gerar energia, ou seja, produzir eletricidade através do calor gerado na reação entre os reagentes no interior da célula, em menor escala no caso da células do tipo PEM.
- Por não possuírem partes móveis, as células a combustível apresentam um maior nível de confiança em comparação aos motores de combustão interna e de turbinas de combustão.
- A substituição de termoelétricas convencionais por células a combustível melhorará a qualidade do ar e reduzirá o consumo de água e a descarga de água residual.
- Células a combustível possuem um nível de ruído bem inferior aos demais meios de geração de energia.

As desvantagens são:

- A necessidade de metais nobres como a platina atuando como catalisador que é um dos metais mais caros e raros do nosso planeta [3].
- Elevado custo atual em comparação com as demais fontes de energia existentes.
- Requer hidrogênio com elevado grau de pureza (especialmente no caso das células do tipo PEM) no anodo para não contaminar o catalisador.
- Problemas e custos associados à armazenagem e transporte de hidrogênio.

2 Capítulo II

2.1 Célula a Combustível – Modelo dos Componentes Auxiliares

O diagrama de blocos do sistema contendo todos os subsistemas com as suas respectivas entradas é ilustrado na Figura 2.1. Neste capítulo, os modelos dos diversos componentes mostrados na figura serão explicados em detalhes.

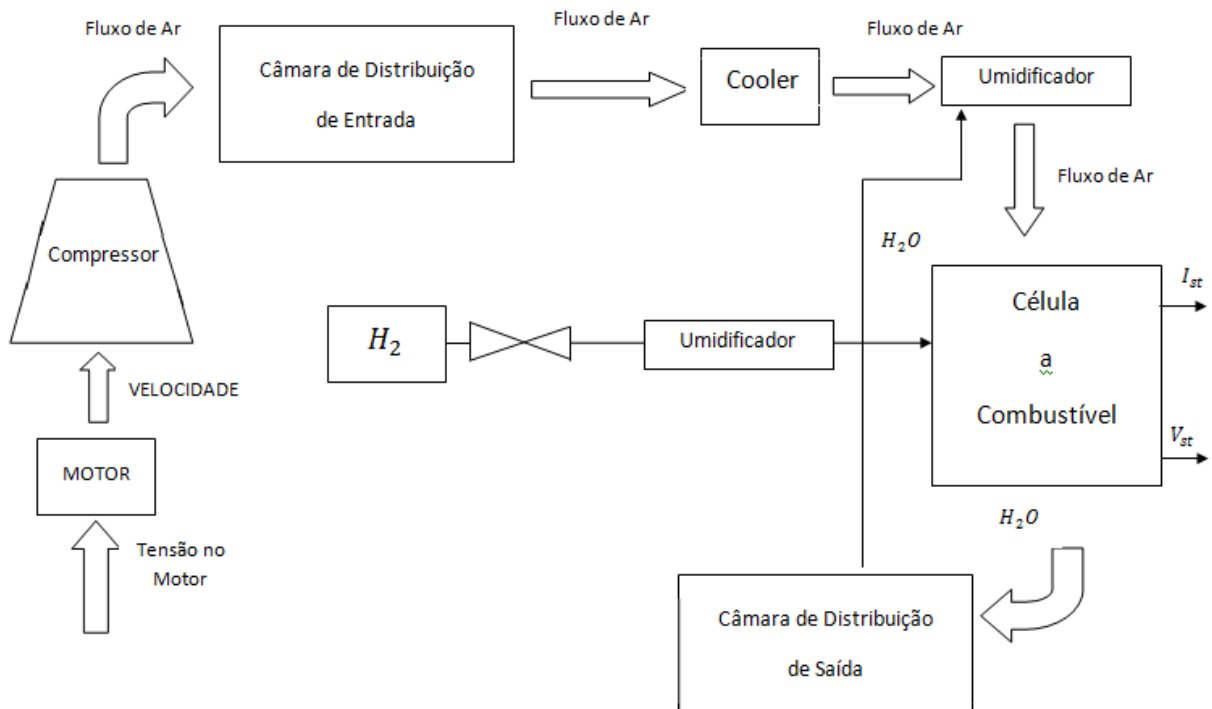


Figura 2.1 – Diagrama de Blocos para o Sistema

2.1.1 Modelo do Motor de Corrente Contínua

A seguir, será apresentado um modelo para um motor de corrente contínua de excitação independente. Este motor é alimentado por fontes separadas tanto pelo campo quanto pela armadura permitindo um controle maior sobre o desempenho do motor. Em particular, para motores regulados pela armadura, que é o que será proposto a seguir, a sua regulagem é usada para acionamentos de máquinas operatrizes em geral, como: ferramentas de avanço, torque de fricção, bombas a pistão e compressores [16].

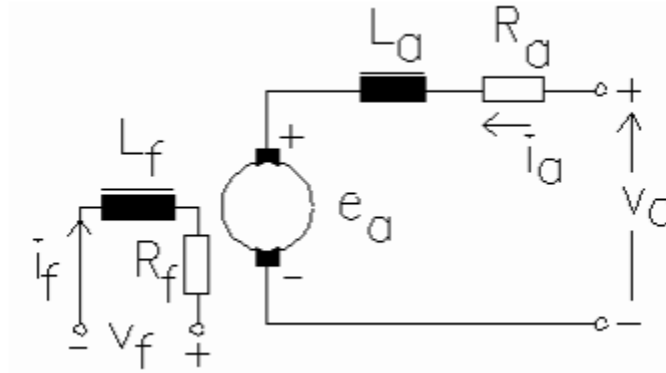


Figura 2.2 - Modelo para o Motor de Corrente Contínua [16]

O diagrama da Figura 2.2 ilustra o esquemático para o motor de corrente contínua de excitação independente. Quando a armadura de uma máquina CC gira no campo do estator, uma tensão é induzida no enrolamento da armadura. Em um motor CC, é chamada de força contra-eletromotriz. Em ambos os casos, o valor dessa tensão pode ser calculado usando a Lei de Faraday.

Como pode ser visto na Figura 2.2 os circuitos de campo e de armadura são totalmente separados e a corrente de campo é fornecida através de uma fonte secundária e independente.

A máquina CC como um sistema dinâmico, incluindo as interações dos efeitos mecânicos e eletromagnéticos será tratada a seguir. A equação elétrica do motor CC é derivada do circuito simples mostrado na Figura 2.2. A relação elétrica entre essas variáveis é fornecida pelas equações (2-14) a (2-19), onde e_a , tensão interna gerada, é proporcional a velocidade do motor.

A constante de força contra-eletromotriz, K_v , é uma medida da tensão em valor por unidade de velocidade gerada quando o rotor está girando. A magnitude e polaridade de K_v , são funções da velocidade angular, ω_r , e do sentido de rotação respectivamente. K_v também é a constante de torque do motor que é uma medida do torque em valor por unidade de corrente produzido pelo motor. As equações dinâmicas de um motor são dadas abaixo:

$$v_a = i_a R_a + L_a \frac{di_a}{dt} + e_a \quad , \quad (2-14)$$

$$e_a = L_a i_f \omega_r \quad , \quad (2-15)$$

$$K_v = L_a i_f \quad , \quad (2-16)$$

$$V_f = i_f R_f + L_f \frac{di_f}{dt} \quad , \quad (2-17)$$

$$T_e = K_v i_a \quad , \quad (2-18)$$

$$T_e = J \frac{d\omega_r}{dt} + \beta \omega_r + T_L \quad , \quad (2-19)$$

em que

v_a : tensão aplicada nos terminais da armadura,

i_a : corrente de armadura,

e_a : tensão induzida,

L_a : indutância da armadura,

R_a : resistência do circuito de armadura,

T_e : torque elétrico do motor,

ω_r : velocidade do motor,

β : coeficiente de amortecimento,

T_L : torque da carga.

2.1.1.1 Operação do Motor CC de Excitação Independente

No modelo do motor descrito pela Figura 2.2, os efeitos da reação da armadura são desprezados. Isso se deve ao fato que o motor possui enrolamentos compensadores para minimizar os efeitos da reação da armadura.

A seguir as equações que descrevem o motor em regime permanente:

$$i_f = V_f / R_f \quad , \quad (2-20)$$

$$v_a = i_a R_a + e_a \quad , \quad (2-21)$$

$$e_a = K \phi \omega_r \quad , \quad (2-22)$$

em que ϕ é o fluxo induzido pelo enrolamento do circuito de campo a corrente constante.

Na equação (2-22), K é um coeficiente e seu valor depende do enrolamento da armadura. Se a corrente de armadura em regime permanente for i_a , então a potência P

que é fornecida a armadura é $e_a i_a$, onde a potência elétrica é convertida para potência mecânica pela armadura do motor CC.

A potência mecânica pode ser escrita da seguinte forma:

$$P_a = e_a i_a , \quad (2-23)$$

e usando a equação (2-22),

$$P_a = K_v i_a \omega_r . \quad (2-24)$$

2.1.1.2 Controle de Velocidade

A velocidade do motor pode ser controlada variando a tensão V_a e mantendo constante a tensão V_f no seu valor nominal. À medida que se aumenta a tensão aplicada aos terminais do motor, a corrente de armadura aumenta também, com esse aumento da corrente, o torque desenvolvido pelo motor se eleva e conseqüentemente a velocidade do motor também. A queda de tensão na resistência de armadura tende a ser pequena e assim a velocidade do motor cresce quase que proporcionalmente com a tensão aplicada na armadura. Mas existe um limite para a tensão que pode ser aplicada a armadura e esse limite é a sua tensão nominal. A velocidade do motor correspondente à tensão nominal da armadura e do circuito de campo é a sua velocidade nominal. Dessa forma, a velocidade do motor pode ser variada abaixo da sua velocidade nominal pelo controle da tensão de armadura. No entanto, aplicar uma tensão acima dos valores nominais tanto no circuito de campo quanto de armadura não é recomendável [16]. Quando a tensão nominal é aplicada no circuito de campo, o fluxo ficará próximo ao nível de saturação nos pólos. Se uma tensão acima do valor nominal for aplicada, o fluxo iria saturar e não haveria nenhum aumento significativo no torque que o motor poderia desenvolver. Por outro lado, isso somente resultaria em aumento das perdas nos enrolamentos.

Uma vez que a quantidade de calor que um motor CC pode dissipar é fixada devido à área da sua superfície e o sistema de resfriamento, o aumento das perdas do sistema de excitação significaria que as outras perdas teriam que reduzir, o que implicaria que a corrente de armadura não poderia estar no seu valor nominal e o torque máximo que o motor desenvolveria poderia reduzir. O aumento da tensão de armadura acima do seu valor nominal não é recomendável porque o isolamento é projetado para operação do motor com a tensão nominal aplicada a sua armadura. Além disso, o torque que o motor pode desenvolver depende da corrente de armadura e da corrente de campo. Se o motor é operado continuamente, a máxima corrente de armadura não deve ser maior do que o seu valor nominal. Quando a corrente de armadura e a tensão de campo estão nos seus valores nominais, o motor desenvolve o torque nominal. Conseqüentemente, o máximo torque que o motor pode desenvolver

continuamente por um longo período de tempo é o seu torque nominal quando a sua velocidade é variada de um valor baixo até o seu valor nominal.

Caso a velocidade do motor seja aumentada além do seu valor nominal, a tensão aplicada na armadura pode ser mantida no seu valor nominal e o campo pode ser enfraquecido reduzindo a tensão aplicada no mesmo. Quando a velocidade do motor é variada dessa maneira, a máxima potência que pode ser fornecida a armadura é fixa, uma vez que tanto a tensão aplicada na armadura e a corrente não podem exceder o valor nominal por um longo período.

Na simulação adotada para variar o fluxo de ar na entrada do catodo da célula a combustível considerou-se somente a variação da tensão da armadura nos terminais do motor.

2.1.2 Modelo do Compressor Centrífugo

A escolha desse compressor reside no fato de ser um compressor de baixo custo, bem desenvolvido, capaz de abranger uma larga faixa de vazão e ser muito comum em sistemas de célula a combustível [3].

O modelo do compressor é dividido em duas partes: A primeira parte é o mapa estático do compressor que determina o fluxo de ar através do mesmo. Equações termodinâmicas são utilizadas para determinar a temperatura de saída e a potência requerida pelo compressor. A segunda parte representa a inércia do motor-compressor e define a velocidade do compressor. A velocidade é conseqüentemente usada no mapa do compressor para se determinar o fluxo de ar. A Figura 2.3 ilustra o diagrama para o compressor.

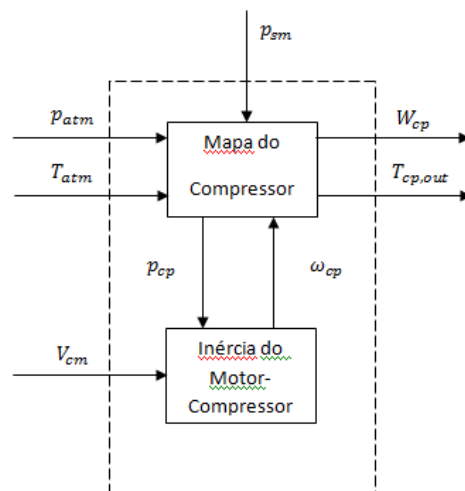


Figura 2.3 - Diagrama do Compressor

As entradas do modelo são a pressão atmosférica (p_{atm}) de 1 atm, a temperatura ambiente (T_{atm}) de 25°C, a tensão aplicada aos terminais do motor (V_{cm}) e a pressão da câmara de distribuição de entrada (p_{sm}) (seção 2.1.3), que é parâmetro para se obter a razão de pressão que será utilizado no mapa do compressor. A Figura 2.3 ilustra essas entradas e as saídas que serão obtidas a seguir.

O fluxo de ar do compressor, W_{cp} (kg/s), é determinado a partir do mapa do compressor, da razão de pressão e da velocidade do compressor. O mapa do compressor é obtido a partir de um ajuste não-linear denominado o método de Jensen e Kristensen descrito em [12].

Para refletir as variações na condição de entrada do compressor (como por exemplo, o fato do compressor não operar à pressão atmosférica ou a temperatura ambiente for diferente de 25°C) que são a pressão de entrada e a temperatura, os valores corrigidos de fluxo de ar e a velocidade do compressor são usados no mapa.

Os valores corrigidos são a velocidade do compressor (rpm), $N_{cr} = N_{cp} / \sqrt{\theta}$, e o fluxo

de ar (kg/s), $W_{cr} = W_{cp} \sqrt{\theta} / \delta$, em que a temperatura corrigida é dada por $\theta =$

$T_{cp,in} / 298$ K e a pressão corrigida é dada por $\delta = p_{cp,in} / 1$ atm.

Usando o método de *Jensen & Kristensen* [12] o parâmetro adimensional Ψ é primeiramente definido como:

$$\Psi = \frac{C_p T_{cp,in} \left[\left(\frac{p_{cp,out}}{p_{cp,in}} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right]}{\frac{1}{2} U_c^2} \quad (2-1)$$

em que a temperatura de entrada $T_{cp,in}$ é dada em Kelvin e U_c é a velocidade das pás do compressor em m/s,

$$U_c = \frac{\pi}{60} d_c N_{cr} \quad (2-2)$$

d_c é o diâmetro do compressor (m) e γ é o expoente de Poisson dado pela razão dos calores específicos do gás a pressão constante, C_p / C_v , o que para o ar é dado por 1,4.

O fluxo de ar normalizado do compressor é dado por:

$$\Phi = \frac{W_{cr}}{p_a \frac{\pi}{4} d_c^2 U_c} \quad (2-3)$$

em que p_a é a densidade do ar (kg/m^3). O fluxo normalizado do compressor, Φ , é correlacionado com o parâmetro principal, Ψ , pela equação:

$$\Phi = \Phi_{max} \left[1 - e^{\beta \left(\frac{\Psi}{\Psi_{max}} - 1 \right)} \right] \quad (2-4)$$

Φ_{max} , β e Ψ_{max} são funções polinomiais do número de Mach, M :

$$\begin{aligned} \Phi_{max} &= a_4 M^4 + a_3 M^3 + a_2 M^2 + a_1 M + a_0 \\ \beta &= b_2 M^2 + b_1 M + b_0 \end{aligned} \quad (2-5)$$

$$\Psi_{max} = c_5 M^5 + c_4 M^4 + c_3 M^3 + c_2 M^2 + c_1 M + c_0.$$

O número de Mach, M , é definido por:

$$M = \frac{U_c}{\sqrt{\gamma R_a T_{cp,in}}}, \quad (2-6)$$

sendo R_a a constante do gás. Na equação (2-5) a_i , b_i e c_i são coeficientes de regressão obtidos pelo ajuste da curva dos dados do compressor. O fluxo de massa de ar em kg/s é obtido através da equação (2-3):

$$W_{cr} = \Phi p_a \frac{\pi}{4} d_c^2 U_c. \quad (2-7)$$

Os parâmetros utilizados no modelo são dados na Tabela 2-1 [12].

Tabela 2-1 Parâmetros do Mapa do Compressor

Parâmetro	Valor	Unidade
R_a	$2,869 \times 10^2$	$J/(kg.K)$
p_a	1,23	kg/m^3
d_c	0,2286	m

Os coeficientes obtidos para o mapa do compressor são dados na Tabela 2-2 [12].

Tabela 2-2 Coeficientes do Mapa do Compressor

Parâmetros	Valor
a_4	-3,69906E- 5
a_3	2,70399E -4
a_2	-5,36235E-4
a_1	-4,63685E-5

a_0	2,21195E-3
b_2	1,76567
b_1	-1,34837
b_0	2,44419
c_5	-9,78755E-3
c_4	0,1058
c_3	-0,42937
c_2	0,80121
c_1	-0,68344
c_0	0,43331

A Figura 2.4 representa o mapa do compressor obtido com os parâmetros da Tabela 2-2.

A temperatura de saída do compressor, $T_{cp,out}$, é obtida através da equação (2-8) [3]:

$$T_{cp,out} = T_{cp,in} + \frac{T_{cp,in}}{\eta_{cp}} \left[\left(\frac{p_{cp,out}}{p_{cp,in}} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] = T_{atm} + \frac{T_{atm}}{\eta_{cp}} \left[\left(\frac{p_{sm}}{p_{atm}} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] , \quad (2-8)$$

em que

η_{cp} é o rendimento do compressor.

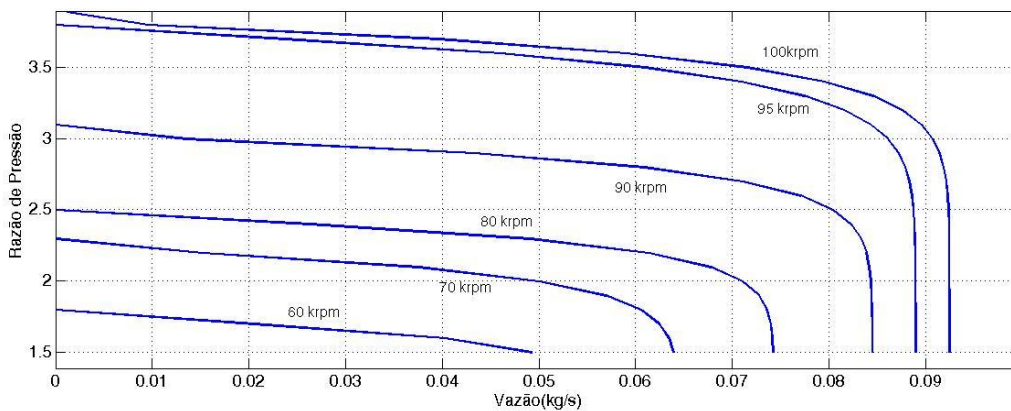


Figura 2.4 – Mapa do Compressor

O torque requerido para acionar o compressor é calculado usando as equações termodinâmicas [12] :

$$\tau_{cp} = \frac{C_p}{\omega_{cp}} \frac{T_{atm}}{\eta_{cp}} \left[\left(\frac{p_{sm}}{p_{atm}} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] W_{cp} , \quad (2-9)$$

em que

τ_{cp} é o torque exigido para acionar o compressor, dado em N.m,

$C_p = 1004 \text{ J/(kg.K)}$ é a capacidade térmica do ar.

A equação que representa o comportamento dinâmico do compressor é dada por:

$$J_{cp} \frac{d\omega_{cp}}{dt} = (\tau_{cm} - \tau_{cp}) , \quad (2-10)$$

em que

J_{cp} é a inércia do conjunto compressor-motor,

ω_{cp} é a velocidade de rotação do compressor (rad/s),

τ_{cm} é o torque do conjunto motor-compressor (N.m),

τ_{cp} é o torque exigido para acionar o compressor (N.m), calculado em (2-9).

O torque do motor-compressor é calculado usando o modelo do motor de corrente contínua, que foi apresentado na seção 2.1.1, dado pela equação:

$$\tau_{cm} = \eta_{cm} \frac{k_t}{R_{cm}} (v_{cm} - k_v \omega_{cp}) , \quad (2-11)$$

em que k_t , R_{cm} e k_v são constantes do motor e η_{cm} é a eficiência mecânica do motor. Os valores são dados na Tabela 2-3.

Tabela 2-3 Parâmetros do motor-compressor [12]

Parâmetros	Valor
k_v	0,0153 V/(rad/s)
k_t	0,0153 N.m/Amp
R_{cm}	0,82 Ω
η_{cm}	98 %

2.1.2.1 Potência do Compressor

A potência requerida para acionar um compressor pode ser calculada através da variação na temperatura [3]. O ponto acima da grandeza indica que a mesma é relativa ao tempo,

$$\text{Potência} = \dot{W} = c_p \cdot \Delta T \cdot \dot{m} ,$$

em que \dot{m} é a vazão de gás em kg.s^{-1} .

A variação de temperatura, ΔT , é dada por [3] :

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{T_1}{\eta_c} \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right],$$

η_c representa a eficiência isentrópica do compressor,

p_1 representa a pressão de entrada,

p_2 representa a pressão de saída.

E então a potência do compressor pode ser expressa por:

$$Potência = c_p \frac{T_1}{\eta_c} \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \cdot \dot{m} \quad (2-12)$$

Essa é uma equação geral que descreve a potência de um compressor. No caso de um compressor a ar, que é o caso de muitas células a combustível, usamos os seguintes valores de constantes [12]:

$$c_p = 1004 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \text{K}^{-1},$$

$$\gamma = 1,4.$$

Logo a potência pode ser reescrita da seguinte forma:

$$Potência = 1004 \frac{T_1}{\eta_c} \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{0,286} - 1 \right] \dot{m} \text{ [W]}. \quad (2-13)$$

2.1.3 Modelo da Câmara de Distribuição de Entrada

Entende-se por câmara de distribuição de entrada o conjunto de dutos que leva o gás do compressor até a entrada da célula. Para o modelo da câmara, o fluxo de entrada de ar é o fluxo do compressor, W_{cp} , e o fluxo de saída é $W_{sm,out}$. Uma vez que a diferença entre a pressão da câmara e a de entrada no catodo da célula a combustível é relativamente mínima [12], tem-se:

$$W_{sm,out} = k_{sm,out} (p_{sm} - p_{ca}), \quad (2-25)$$

em que $k_{sm,out}$ é a constante de fluxo de saída da câmara. Já que a temperatura do ar na câmara é elevada, devido à compressão do gás, espera-se que a temperatura mude no seu interior. Então as equações (2-26) e (2-27) são utilizadas para sua modelagem:

$$\frac{dm_{sm}}{dt} = W_{cp} - W_{sm,out} \quad , \quad (2-26)$$

$$\frac{dp_{sm}}{dt} = \frac{\gamma R_a}{V_{sm}} (W_{cp} T_{cp,out} - W_{sm,out} T_{sm}) \quad , \quad (2-27)$$

V_{sm} é volume da câmara e T_{sm} é a temperatura do ar da câmara que é calculada a partir de m_{sm} e p_{sm} usando a lei dos gases ideais. O diagrama de blocos da câmara é mostrado na Figura 2.5.

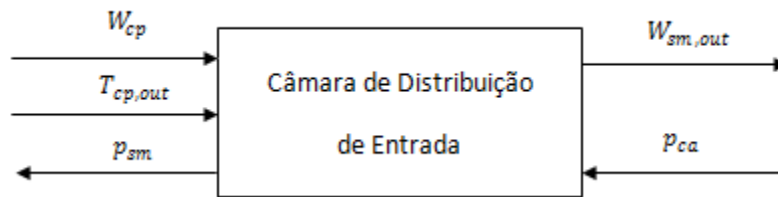


Figura 2.5 – Diagrama de Bloco da Câmara de Distribuição de Entrada

em que

W_{cp} é o fluxo de ar proveniente do compressor,

$T_{cp,out}$ é a temperatura de saída do ar do compressor,

p_{sm} é a pressão de saída da câmara que foi utilizada no modelo do compressor como ilustrado na equação (2-27),

$W_{sm,out}$ é o fluxo de ar na saída da câmara,

p_{ca} é a pressão parcial no catodo da célula a combustível, que será obtida a partir do modelo do catodo da célula.

As rotinas em Matlab/Simulink da câmara de distribuição de entrada encontram-se no Apêndice B.1.

2.1.4 Modelo da Câmara de Distribuição de Saída

Entende-se por câmara de distribuição de saída o conjunto de dutos que leva a água, produto da reação, de volta ao umidificador para umidificar a membrana. A temperatura do ar na saída da célula é relativamente baixa quando comparada com a do ar na saída do compressor [12]. Portanto, as variações na temperatura do ar na câmara são desprezíveis, e a pressão pode ser modelada por:

$$\frac{dp_{rm}}{dt} = \frac{R_a T_{rm}}{V_{rm}} (W_{ca,out} - W_{rm,out}), \quad (2-28)$$

em que V_{rm} é o volume da câmara de saída e T_{rm} é a temperatura do gás na câmara. O fluxo na entrada da câmara $W_{ca,out}$, é calculado na equação (3-43). O fluxo na saída é dado pelas equações (2-29) e (2-30) [12]. O fluxo na saída é função da pressão da câmara, p_{rm} , e da pressão a jusante da câmara, que é suposta ser atmosférica, p_{atm} . Uma vez que a diferença de pressão entre a câmara e a atmosférica é relativamente elevada, as equações para o fluxo são:

$$W_{rm,out} = \frac{C_{D,rm} A_{T,rm} p_{rm}}{\sqrt{R T_{rm}}} \left(\frac{p_{atm}}{p_{rm}} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \left\{ \frac{2\gamma}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{p_{atm}}{p_{rm}} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \text{para} \quad \left(\frac{p_{atm}}{p_{rm}} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} > \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (2-29)$$

e

$$W_{rm,out} = \frac{C_{D,rm} A_{T,rm} p_{rm}}{\sqrt{R T_{rm}}} \gamma^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}} \quad \text{para} \quad \left(\frac{p_{atm}}{p_{rm}} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \leq \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}, \quad (2-30)$$

$A_{T,rm}$ representa a área da válvula e $C_{D,rm}$ o coeficiente de descarga da válvula da câmara de distribuição de saída, ambos podem ser encontrados no Capítulo 3 na Tabela 3-3. O diagrama de blocos é ilustrado na Figura 2.6.

As rotinas em Matlab/Simulink da câmara de distribuição de saída encontram-se no Apêndice B.1.

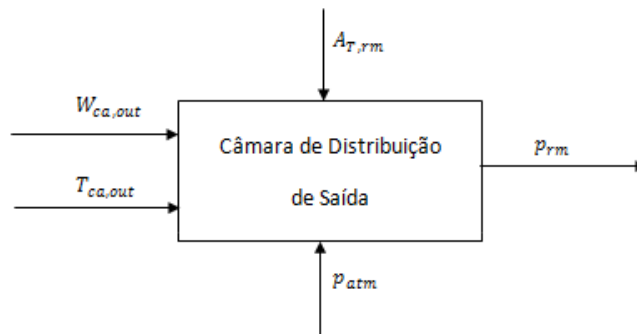


Figura 2.6 – Diagrama de Blocos da câmara de distribuição de saída

2.1.5 Revisão sobre mistura de Gases

Antes de apresentar o modelo do Cooler é importante recordar alguns conceitos e equações que serão úteis e extensivamente usados no modelo.

Nesse tópico, consideraremos as propriedades dos gases ideais. Especificamente, cada componente da mistura é independente da presença de outros componentes e cada componente pode ser tratado como um gás ideal. Considere a mistura dos gases A e B. Usando a lei dos gases ideais, temos:

$$pV = n\bar{R}T = mRT, \quad (2-31)$$

em que p é a pressão do gás, V é o volume do gás, n o número de mols do gás, m é a massa do gás, \bar{R} é constante universal dos gases, R é a constante do gás e T é a temperatura do gás. O total de mols da mistura é igual à soma do número de mols de cada componente,

$$n = n_A + n_B . \quad (2-32)$$

Se tratarmos cada componente como um gás ideal, a lei da equação (2-31) vale para cada componente,

$$p_A V = n_A \bar{R} T , \quad (2-33)$$

$$p_B V = n_B \bar{R} T ,$$

em que p_A e p_B são as pressões parciais de A e B respectivamente. Substituindo as equações (2-31) e (2-33) na equação (2-32), tem-se:

$$p = p_A + p_B . \quad (2-34)$$

Dessa forma, para a mistura de gases ideais, a pressão da mistura é a soma das pressões parciais dos componentes individuais.

Vamos considerar agora a mistura de ar e vapor de água. A razão de umidade, ω , é definida como a razão da massa de vapor de água, m_v , e da massa de ar seco, m_a ,

$$\omega = \frac{m_v}{m_a} . \quad (2-35)$$

A massa total da mistura é $m_a + m_v$. A razão de umidade não fornece uma boa representação da umidade da mistura uma vez que a máxima quantidade de vapor de água presente no ar (saturação) depende da temperatura e da pressão do ar. A umidade relativa, que representa a quantidade de água presente no ar relativamente à

máxima quantidade possível, é, portanto mais utilizada. A umidade relativa, ϕ , é definida como a razão entre o número de mols de vapor de água presente na mistura com o número de mols de vapor na mistura saturada com a mesma temperatura e pressão. Com a consideração de gases ideais, a definição se reduz à razão da pressão parcial do vapor de água, p_v , com a pressão de saturação do vapor na temperatura da mistura, p_{sat} ,

$$\phi = \frac{p_v}{p_{sat}} . \quad (2-36)$$

A pressão de saturação, p_{sat} , depende da temperatura e é facilmente obtida a partir de uma tabela termodinâmica de vapor [9]. Neste modelo, a pressão de saturação é calculada através de uma equação na forma dada em [9]. Os dados da pressão de saturação [9] são usados para obter os coeficientes na equação

$$\log_{10}(p_{sat}) = -1,69 \times 10^{-10} T^4 + 3,85 \times 10^{-7} T^3 - 3,39 \times 10^{-4} T^2 + 0,143 T - 20,92 , \quad (2-37)$$

em que a unidade de pressão de saturação, p_{sat} , é *kPa* e a temperatura, T , é Kelvin.

A relação entre a razão de umidade e a umidade relativa pode ser derivada a partir da lei dos gases ideais,

$$\omega = \frac{m_v}{m_a} = \frac{p_v V / R_v}{p_a V / R_a T} = \frac{R_a p_v}{R_v p_a} = \frac{M_v p_v}{M_a p_a} , \quad (2-38)$$

em que M_v e M_a , ambos em *kg/mol*, são respectivamente a massa molar de vapor e ar seco. Usando as equações (2-36) e (2-38), a umidade relativa pode ser calculada a partir da pressão do ar seco e da razão de umidade,

$$\phi = \omega \frac{M_a p_a}{M_v p_{sat}} . \quad (2-39)$$

Há duas questões que devem ser ressaltadas. Primeiramente, se a umidade relativa atingir um valor igual a um, isso significa que a mistura está saturada ou completamente umidificada. Caso haja mais água na mistura, a quantidade em excesso de água irá se condensar na forma de líquido. Segundo, com a consideração de gás ideal, vários componentes da mistura podem ser tratados separadamente quando se faz os cálculos da energia interna e entalpia [12].

2.1.6 Modelo do Cooler (Estático)

A temperatura do ar da câmara de distribuição de entrada é tipicamente elevada devido à alta temperatura do ar na saída do compressor. Para prevenir qualquer dano à membrana da célula a combustível, o ar precisa ser resfriado até a temperatura de operação da célula. Nesse estudo, não é considerado o efeito da transferência de calor e, portanto supõe-se que o cooler ideal mantém a temperatura do ar na entrada da célula no valor de operação. É suposto também que não há queda de pressão no cooler, $p_{cl} = p_{sm}$. Uma vez que a mudança de temperatura afeta a umidade do gás, a umidade do gás na saída do cooler é calculada como:

$$\Phi_{cl} = \frac{p_{v,cl}}{p_{sat}(T_{cl})} = \frac{p_{cl}p_{v,atm}}{p_{atm}p_{sat}(T_{cl})} = \frac{p_{cl}\Phi_{atm}p_{sat}(T_{atm})}{p_{atm}p_{sat}(T_{cl})}, \quad (2-40)$$

em que ϕ_{atm} é a umidade relativa ambiente média e $p_{sat}(T_i)$ é a pressão de saturação do vapor que é função da temperatura T_i .

A Figura 2.7 representa o diagrama para o cooler:

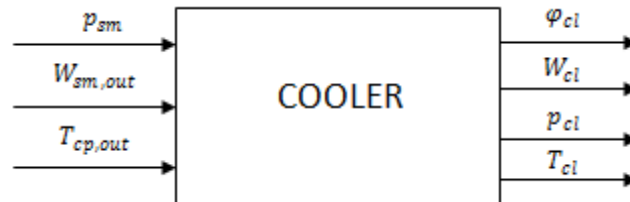


Figura 2.7 – Diagrama para o Cooler

em que :

p_{sm} é a pressão da câmara de distribuição de entrada,

$W_{sm,out}$ é o fluxo de ar na saída da câmara de distribuição de entrada que é entrada no modelo do cooler,

ϕ_{cl} é a umidade do gás na saída do cooler, equação (2-40),

W_{cl} representa o fluxo do gás na saída do cooler que por suposição é o mesmo da entrada,

p_{cl} é a pressão na saída do cooler, que por hipótese é igual a p_{sm} ,

T_{cl} é a temperatura no interior do cooler suposta igual a 80°C,

$T_{cp,out}$ é a temperatura do ar na saída da câmara de distribuição de entrada.

As rotinas em Matlab/ Simulink para o modelo do Cooler encontram-se no apêndice B.1.

2.1.7 Modelo do Umidificador (Estático)

O fluxo de ar proveniente do cooler é umidificado antes de entrar no catodo da célula pela injeção de água no umidificador. O volume do umidificador é pequeno e por isso pode ser considerado parte do volume da câmara de distribuição de entrada. O modelo estático do umidificador é usado para calcular a mudança na umidade do ar devido à injeção de água adicional. A temperatura do fluxo é suposta constante de modo que $T_{hm} = T_{cl}$. A água injetada é suposta estar no estado de vapor. A Figura 2.8 representa o diagrama para o modelo do umidificador com as entradas e saídas necessárias.

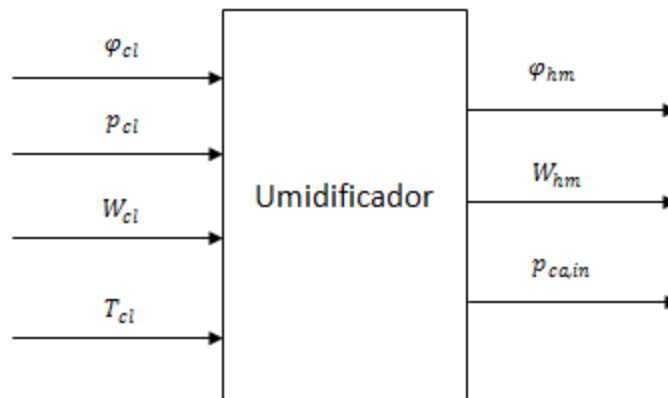


Figura 2.8 – Diagrama do Umidificador

em que :

φ_{cl} representa a umidade relativa do ar no cooler,

p_{cl} representa a pressão do ar na saída do cooler que é a mesma da câmara de distribuição de entrada,

W_{cl} representa o fluxo de ar no cooler,

T_{cl} é a temperatura do fluxo de ar,

φ_{hm} representa a umidade relativa do ar na saída do umidificador, tipicamente entre 80 e 100%,

W_{hm} representa o fluxo de ar na saída do umidificador,

$p_{ca,in}$ representa a pressão parcial do ar na entrada do catodo da célula a combustível.

Na sequência, será descrito o conjunto de equações utilizado para modelar o umidificador.

A pressão de vapor é determinada a partir da equação (2-36),

$$p_{v,cl} = \phi_{cl} p_{sat}(T_{cl}) . \quad (2-41)$$

Uma vez que o ar úmido é a mistura de ar seco e vapor, a pressão parcial do ar seco é a diferença entre a pressão total e a pressão de vapor,

$$p_{a,cl} = p_{cl} - p_{v,cl} . \quad (2-42)$$

A razão de umidade pode então ser calculada a partir da equação (2-35),

$$\omega_{cl} = \frac{M_v p_{v,cl}}{M_a p_{a,cl}} , \quad (2-43)$$

em que M_a é massa molar do ar seco ($28,84 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$). O fluxo de massa do ar seco e vapor do cooler são dados por [12]:

$$W_{a,cl} = \frac{1}{(1+\omega_{cl})} W_{cl} , \quad (2-44)$$

$$W_{v,cl} = W_{cl} - W_{a,cl} . \quad (2-45)$$

O fluxo de massa do ar seco permanece o mesmo para a entrada e saída do umidificador, $W_{a,hm} = W_{a,cl}$. O fluxo do vapor aumenta de acordo com a quantidade de água injetada,

$$W_{v,hm} = W_{v,cl} + W_{v,inj} . \quad (2-46)$$

O fluxo de água injetado no umidificador é dado por [12]:

$$W_{v,inj} = \frac{M_v \varphi^{des} p_{sat}(T_{cl})}{M_a p_{a,cl}} W_{a,cl} - W_{v,cl} , \quad (2-47)$$

em que φ^{des} representa a umidade desejada da membrana da célula. Considera-se que $W_{v,inj}$ é a exata quantidade de água necessária para manter a umidade da membrana no valor desejado.

A pressão de vapor também muda e pode ser calculada usando a equação (2-38),

$$p_{v,hm} = \omega_{cl} \frac{M_a}{M_v} p_{a,cl} = \frac{W_{v,hm} M_a}{W_{a,cl} M_v} p_{a,cl} . \quad (2-48)$$

A pressão de vapor, $p_{v,hm}$, pode então ser usada para determinar a umidade relativa do fluxo de saída,

$$\phi_{hm} = \frac{p_{v,hm}}{p_{sat}(T_{hm})} = \frac{p_{v,hm}}{p_{sat}(T_{cl})} . \quad (2-49)$$

Uma vez que a pressão de vapor aumenta, a pressão total também aumenta. Assim,

$$p_{hm} = p_{a,cl} + p_{v,hm} . \quad (2-50)$$

O fluxo de saída do umidificador é regido pela conservação da massa,

$$W_{hm} = W_{a,cl} + W_{v,hm} = W_{a,cl} + W_{v,cl} + W_{v,inj} \quad (2-51)$$

O fluxo de saída do umidificador entra no catodo da célula a combustível, o qual é referido como o fluxo de entrada no catodo (ca, in), por exemplo, $W_{ca,in} = W_{hm}$ e $\phi_{ca,in} = \phi_{hm}$.

As rotinas em Matlab/ Simulink para o modelo do umidificador encontram-se no apêndice B.1.

3 Capítulo III

3.1 Modelo da Célula

O modelo da célula a combustível contém quatro submodelos que são a tensão do conjunto de células, o anodo, o catodo e o modelo da hidratação da membrana [12]. O diagrama de blocos do modelo da célula é mostrado na Figura 3.1. No modelo da tensão da célula, uma equação é usada para determinar a tensão da célula para um conjunto de condições de operação: pressão, temperatura, pressão parcial do gás reagente e umidade da membrana. Os modelos do catodo e anodo utilizam conservação de massa em conjunto com propriedades termodinâmicas para determinar a pressão e a umidade relativa do gás reagente. O processo de transferência de água pela membrana é representado pelo modelo da hidratação na membrana.

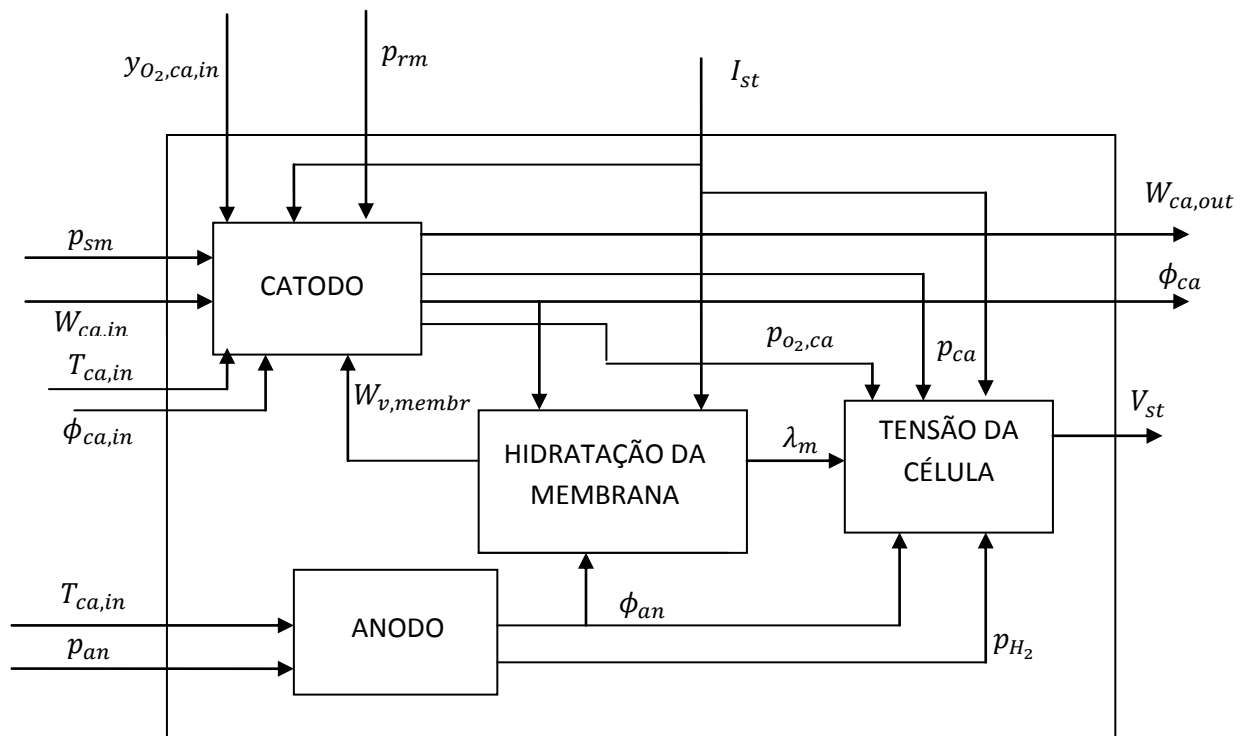


Figura 3.1 – Diagrama de blocos para o modelo da célula

Os principais fluxos associados à célula são mostrados na Figura 3.2.

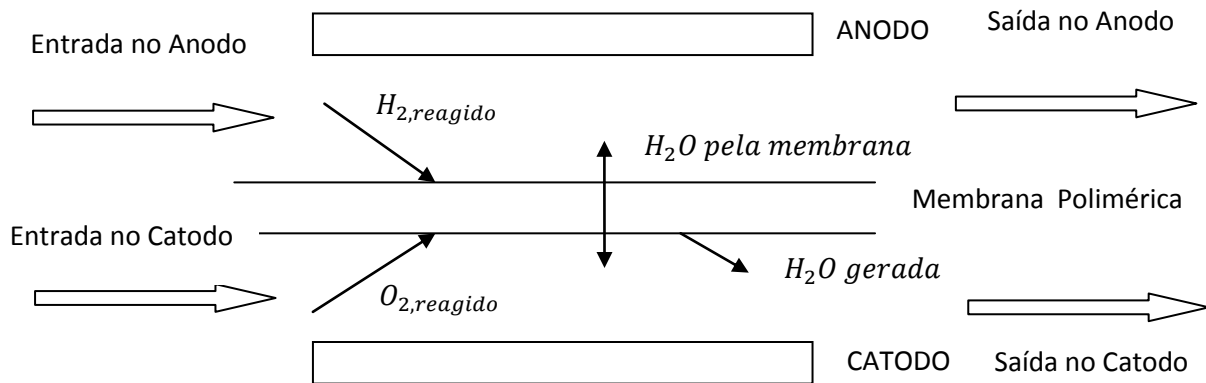


Figura 3.2 – Fluxo pela Célula

O transporte de água pela membrana mostrado na Figura 3.2 é explicado em mais detalhes na seção 3.1.4.

3.1.1 Modelo da Tensão na Célula

Nesta seção, a modelagem da tensão na célula é discutida. A tensão em circuito aberto da célula é calculada através do balanço de energia entre a energia química nos reagentes e a energia elétrica. Três principais perdas na célula são consideradas [12].

3.1.1.1 Tensão de Circuito Aberto

A energia química liberada pela célula pode ser calculada através da variação da energia livre de Gibbs (Δg_f) que é a diferença entre a energia livre de Gibbs do produto e a energia livre de Gibbs dos reagentes. Essa energia é usada para representar a energia disponível para se realizar trabalho útil. Para a célula a reação química é dada por:



e a variação na energia livre de Gibbs é:

$$\Delta g_f = g_f \text{ dos produtos} - g_f \text{ dos reagentes} = (g_f)_{H_2O} - (g_f)_{H_2} - (g_f)_{O_2} .(3-2)$$

A variação na energia livre de Gibbs varia com a temperatura e a pressão. Pode ser mostrado que [3]:

$$\Delta g_f = \Delta g_f^0 - \bar{R}T_{fc} \ln \left[\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{H_2O}} \right] , \quad (3-3)$$

em que Δg_f^0 é a variação na energia livre de Gibbs na pressão de referência (1 Bar) que varia com a temperatura da célula. As pressões parciais, p_{H_2} , p_{O_2} e p_{H_2O} do hidrogênio, oxigênio e do vapor de água respectivamente são expressas em Bar. \bar{R} é a constante universal dos gases, $8,31451 J/(kg.K)$. A variação na energia livre de Gibbs da reação (3-1) na pressão de referência, Δg_f^0 , é dada na Tabela 3-1 para diferentes temperaturas. O valor de Δg_f^0 é negativo o que significa que a energia é liberada da reação.

Se o processo de transformação de energia for reversível, ou seja, sem perdas toda a energia livre de Gibbs seria convertida em trabalho elétrico, que é o trabalho necessário para mover uma carga elétrica por um circuito. Para cada mol de hidrogênio, dois mols de elétrons passam pelo circuito externo e o trabalho elétrico realizado é:

$$W = -2FE \text{ joules} , \quad (3-4)$$

em que F é a constante de Faraday (=96485 Coulombs) que representa a carga elétrica de um mol de elétrons e E é a tensão da célula. Esse trabalho elétrico realizado será igual à energia livre de Gibbs caso o sistema seja reversível,

$$\Delta g_f = -2FE . \quad (3-5)$$

Tabela 3-1 – Variação na Energia Livre de Gibbs para várias temperaturas [3]

Produto da Reação	Temperatura (°C)	Δg_f^0 (kJ/mol)
Líquido	25	-237.2
Líquido	80	-228.2
Gás	80	-226.1
Gás	100	-225.2
Gás	200	-220.4
Gás	400	-210.3
Gás	600	-199.6
Gás	800	-188.6
Gás	1000	-177.4

Dessa forma, usando a equação (3-3), a tensão reversível da célula pode ser escrita como:

$$E = -\frac{\Delta g_f}{2F} = \frac{-\Delta g_f^0}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{H_2O}} \right] . \quad (3-6)$$

Na prática, o processo não é reversível, alguma parte da energia química é convertida em calor, e a tensão da célula, V_{fc} , é menor do que na equação (3-6). A tensão E na equação (3-6) é chamada de tensão reversível de circuito aberto ou tensão de “Nernst” de uma célula a combustível. O termo $-\Delta g_f^0/2F$ varia do estado de referência (25°C e 1 Bar) do potencial (1,229 V) de acordo com a temperatura [4], assim,

$$\frac{-\Delta g_f^0}{2F} = 1,229 + (T_{fc} - T_0) \left(\frac{\Delta S^0}{2F} \right),$$

em que T_0 é a temperatura de referência (298,15 K) e ΔS^0 é a variação de entropia. Uma vez que a variação no calor específico com as variações de temperatura é mínima, a variação de entropia de uma dada reação é aproximadamente constante e pode ser mantida no valor de referência [4], assim,

$$\frac{-\Delta g_f^0}{2F} = 1,229 - \frac{298,15 \cdot \Delta S^0}{2F} + \left(\frac{\Delta S^0}{2F} \right) T_{fc}. \quad (3-7)$$

Usando valores termodinâmicos da variação de entropia no estado de referência, a Equação (3-7) pode se reescrita como [4]:

$$E = 1,229 - 0,85 \times 10^{-3} (T_{fc} - 298,15) + 4,3085 \times 10^{-5} T_{fc} \left[\ln(p_{H_2}) + \frac{1}{2} \ln(p_{O_2}) \right] \text{ volts}. \quad (3-8)$$

Na equação (3-8), T_{fc} , é expresso em Kelvin, p_{H_2} e p_{O_2} são expressos em atm. Quando a célula opera, a sua tensão atual é menor que o valor calculado na equação (3-8), como mostrado em um gráfico típico na Figura 3.3. As diferenças são resultados das perdas ou irreversibilidades. Na Figura 3.3, o eixo y representa a tensão atual da célula e o eixo x representa a densidade de corrente, i , definida como a corrente da célula, I_{st} (A) dividida pela área efetiva da célula, A_{fc} (cm²),

$$i = \frac{I_{st}}{A_{fc}}. \quad (3-9)$$

As perdas na célula são atribuídas a três categorias: perdas por ativação, perdas ôhmicas e perdas por concentração. Os gráficos para cada uma dessas perdas são mostrados na Figura 3.4. Cada uma dessas perdas é considerada e modelada separadamente nas seções seguintes.

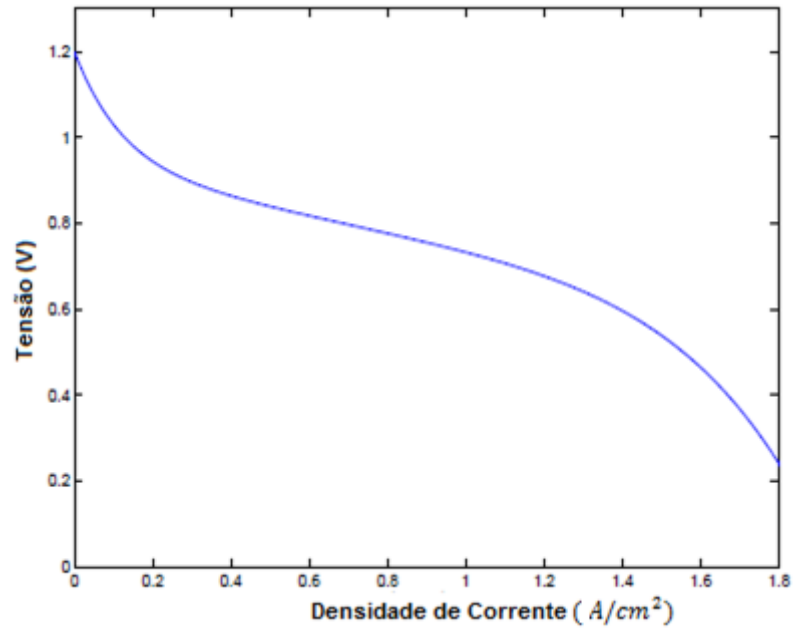


Figura 3.3 – Curva Típica de uma Célula a Combustível [12]

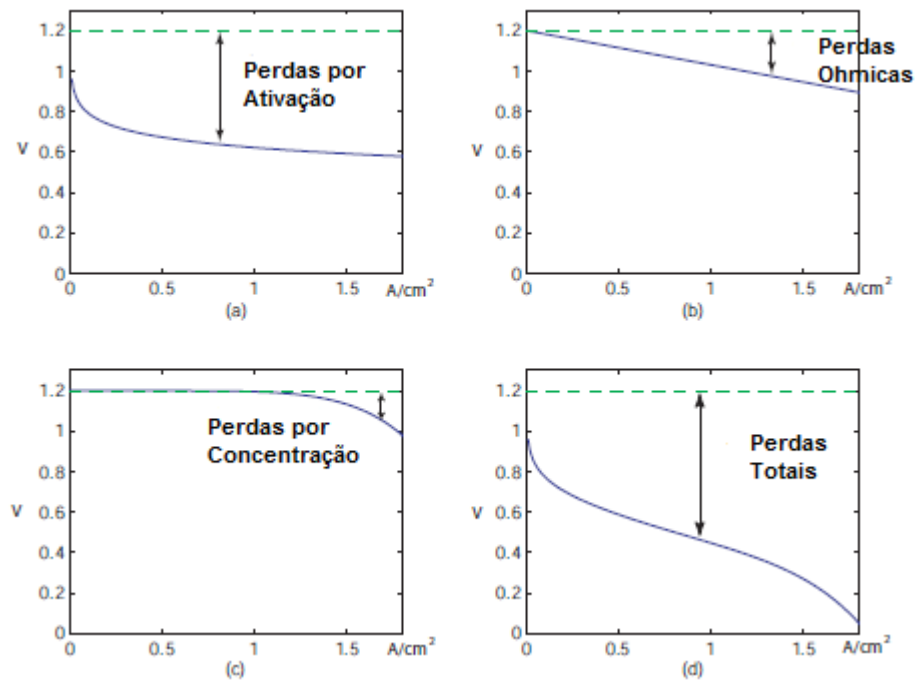


Figura 3.4 – Principais Perdas da Célula – (a) Perdas por Ativação (b) Perdas Ôhmicas (c) Perdas por Concentração (d) Perdas Totais [12]

3.1.1.2 Perdas por Ativação

As perdas por ativação são um resultado da necessidade de provocar a transferência de elétrons e quebrar e formar ligações químicas no anodo e catodo [5]. Parte da energia disponível é perdida na reação química que transfere os elétrons de/para os eletrodos [3]. As perdas por ativação ocorrem em ambos os eletrodos da célula: anodo e catodo. No entanto, a reação de oxidação do hidrogênio no anodo é muito rápida enquanto que a reação de redução no catodo é consideravelmente menor [6]. Portanto, a queda de tensão devido às perdas por ativação é dominada pelas condições das reações no catodo. A relação entre as perdas por ativação e a densidade de corrente é descrita pela equação de Tafel [3],

$$v_{act} = a \ln\left(\frac{i}{i_0}\right), \quad (3-10)$$

em que a é uma constante e i_0 , a densidade de corrente de troca, também é uma constante. Ambas as constantes podem ser determinadas empiricamente.

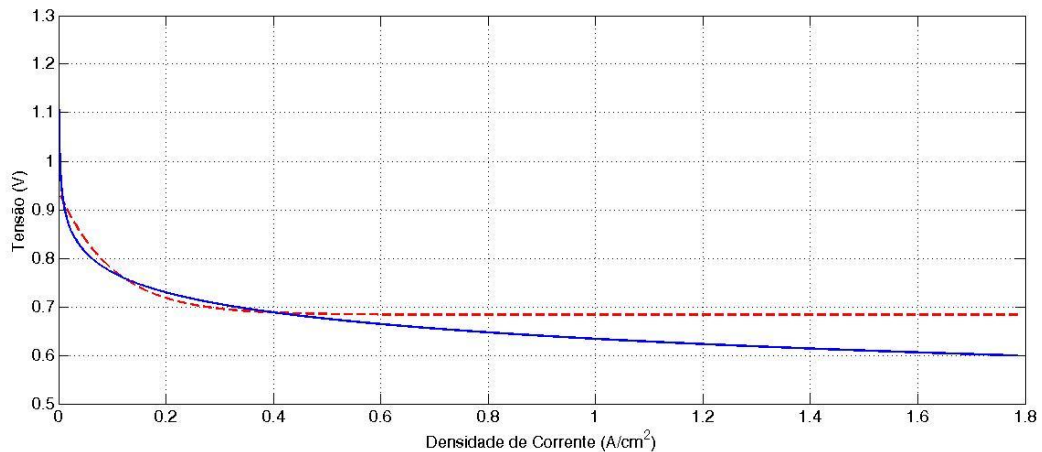


Figura 3.5 – Queda de Tensão somente para perdas por ativação: linha cheia para equação (3-10), linha tracejada para equação (3-11)

A equação de Tafel somente é válida para $i > i_0$. Para células do tipo PEM a baixas temperaturas (60°C a 80°C), um típico valor para i_0 é próximo a $0,1 \text{ mA/cm}^2$ e para a é de $0,06 \text{ V}$ [3]. Um gráfico da tensão na célula considerando somente as perdas por ativação é mostrado na Figura 3.5. Uma vez que a equação (3-10) é válida somente para $i > i_0$, outra função que é similar e é válida para todo intervalo de variação de i é desejável para a simulação da célula a combustível. Portanto, a equação (3-10) é aproximada por [12],

$$v_{act} = v_0 + v_a(1 - e^{-c_1 i}), \quad (3-11)$$

em que v_0 é a queda de tensão na densidade de corrente zero, v_a (volts) e c_1 são constantes. A queda de tensão por ativação depende muito da temperatura [7] e da pressão parcial de oxigênio [4]. Os valores de v_0 , v_a e c_1 e suas dependências da pressão parcial de oxigênio e temperatura podem ser determinados através de uma regressão linear de dados experimentais usando a equação base (3-11). A queda de tensão utilizando a equação (3-11) é mostrada pela linha tracejada na Figura 3.5.

3.1.1.3 Perdas Ohmicas

São as perdas devido à resistência elétrica dos eletrodos e a resistência ao fluxo de íons no eletrólito [3]. A queda de tensão que corresponde às perdas ôhmicas é proporcional a densidade de corrente,

$$v_{ohm} = i \cdot R_{ohm} \quad (3-12)$$

em que R_{ohm} é resistência elétrica interna dada em $\Omega \cdot cm^2$. A resistência depende da umidade da membrana [8] e da temperatura da célula [4]. Muitos estudos [9,10] mostraram que a resistência ôhmica é função da condutividade da membrana $(\Omega \cdot cm)^{-1}$, σ_m , na forma

$$R_{ohm} = \frac{t_m}{\sigma_m}, \quad (3-13)$$

em que t_m é a espessura da membrana e a condutividade da membrana, σ_m , é uma função do teor de água na membrana, λ_m , e da temperatura da célula. O valor de λ_m varia de 0 a 14 [10], o que é equivalente a uma umidade relativa de 0% a 100% respectivamente. A variação da condutividade da membrana para diferentes umidades da membrana e da temperatura é na forma [10]:

$$\sigma_m = b_1 \exp \left[b_2 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{fc}} \right) \right], \quad (3-14)$$

em que b_1 é função do teor de água na membrana, λ_m , [10],

$$b_1 = (b_{11} \lambda_m - b_{12}), \quad (3-15)$$

e b_2 é uma constante. As constantes b_{11} , b_{12} e b_2 são normalmente determinadas empiricamente. Os valores empíricos de b_{11} e b_{12} para a membrana Nafion 117 são dados em [10].

3.1.1.4 Perdas por Concentração

Perdas por concentração resultam da variação na concentração dos reagentes à medida que eles são consumidos na reação. Essas perdas são a razão da rápida queda de tensão para uma densidade de corrente elevada. Uma equação que se aproxima da queda de tensão resultante das perdas por concentração é dada em [11]:

$$v_{conc} = i \left(c_2 \frac{i}{i_{max}} \right)^{c_3}, \quad (3-16)$$

em que c_2 , c_3 e i_{max} são constantes que dependem da temperatura e da pressão parcial do reagente e podem ser determinadas empiricamente. O parâmetro i_{max} é a densidade de corrente que causa a íngreme queda de tensão no final da curva da Figura 3.3.

3.1.1.5 Tensão Terminal da Célula

Combinando todas as quedas de tensão associadas às perdas da célula nas seções anteriores, a tensão de operação da célula pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} v_{fc} &= E - v_{act} - v_{ohm} - v_{conc} \\ &= E - [v_0 + v_a(1 - e^{-c_1 i})] - [iR_{ohm}] - \left[i \left(c_2 \frac{i}{i_{max}} \right)^{c_3} \right], \end{aligned} \quad (3-17)$$

em que a tensão de circuito aberto, E , é dada na equação (3-8). A tensão calculada, v_{fc} , representa a tensão de somente uma célula. Uma vez que células são empilhadas em série para forma uma pilha a tensão total do conjunto é calculada multiplicando a tensão de uma única célula pelo total de células, assim:

$$v_{st} = n \times v_{fc}. \quad (3-18)$$

Os parâmetros na equação (3-17) são determinados usando regressão não-linear. Em [10,12] esses parâmetros são determinados. Assim,

$$E = 1,229 - 8,5 \times 10^{-4}(T_{fc} - 298,15) + 4,308 \times 10^{-5}T_{fc} \left[\ln \frac{p_{H_2}}{1,01325} + \frac{1}{2} \ln \frac{p_{O_2}}{1,01325} \right],$$

$$v_0 = 0,279 - 8,5 \times 10^{-4}(T_{fc} - 298,15) +$$

$$+ 4,308 \times 10^{-5}T_{fc} \left[\ln \left(\frac{p_{ca} - p_{sat}}{1,01325} \right) + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{0,1173(p_{ca} - p_{sat})}{1,01325} \right) \right],$$

$$v_a = (-1,618 \times 10^{-5}T_{fc} + 1,618 \times 10^{-2}) \left(\frac{p_{O_2}}{0,1173} + p_{sat} \right)^2 + \\ + (1,8 \times 10^{-4}T_{fc} - 0,166) \left(\frac{p_{O_2}}{0,1173} + p_{sat} \right) + (-5,8 \times 10^{-4}T_{fc} + 0,5736) ,$$

$$c_1 = 10 ,$$

$$t_m = 0,0125 ,$$

$$b_1 = 0,005139\lambda_m - 0,00326 ,$$

$$b_2 = 350 ,$$

$$\sigma_m = b_1 \exp \left[b_2 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{fc}} \right) \right] ,$$

$$R_{ohm} = \frac{t_m}{\sigma_m} ,$$

$$c_2 = \begin{cases} (7,16 \times 10^{-4}T_{fc} - 0,622) \left(\frac{p_{O_2}}{0,1173} + p_{sat} \right) + \\ + (-1,45 \times 10^{-3}T_{fc} + 1,68) & \text{para } \frac{p_{O_2}}{0,1173} + p_{sat} < 2 \text{ atm} \\ (8,86 \times 10^{-5}T_{fc} - 0,068) \left(\frac{p_{O_2}}{0,1173} + p_{sat} \right) + \\ + (-1,6 \times 10^{-4}T_{fc} + 0,54) & \text{para } \frac{p_{O_2}}{0,1173} + p_{sat} \geq 2 \text{ atm} \end{cases} ,$$

$$i_{max} = 2,2 ,$$

$$c_3 = 2 ,$$

(3-19)

em que T_{fc} (K) é a temperatura da célula a combustível, p_{ca} (bar) é a pressão no catodo, p_{sat} (bar) é a pressão de saturação da água, que é função da temperatura, e p_{O_2} e p_{H_2} são as pressões parciais do oxigênio no catodo e do hidrogênio no anodo, respectivamente. Exemplos de curvas de polarização criadas por essas equações são mostrada na Figura 3.6. As curvas para as perdas por ativação, ôhmica e concentração são mostradas nas Figuras 3.7 a 3.9 respectivamente e foram obtidas a partir da simulação do modelo da tensão da célula conforme o Apêndice C.1.

Na Figura 3.8 as perdas ôhmicas da equação (3-12) não levam em consideração a variação da umidade da membrana e eventuais parâmetros em função da variação da pressão, dessa forma o gráfico para as pressões parciais de 1 a 4 bar são iguais.

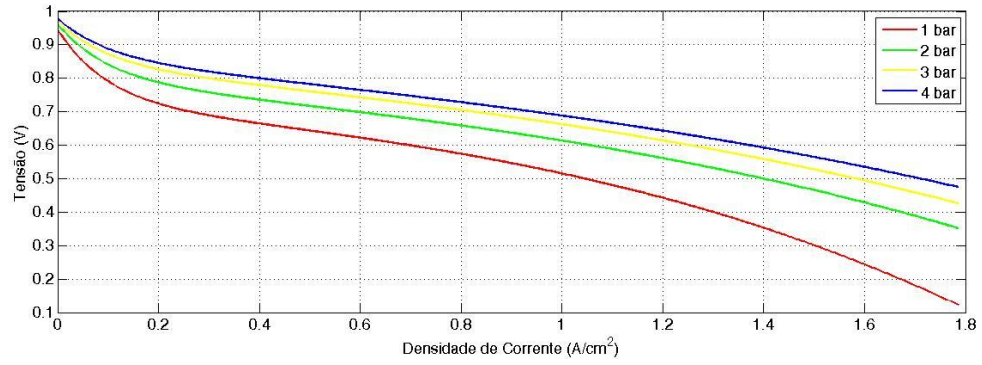


Figura 3.6 – Curva de Polarização para 94°C variando a pressão de 1 a 4 bar

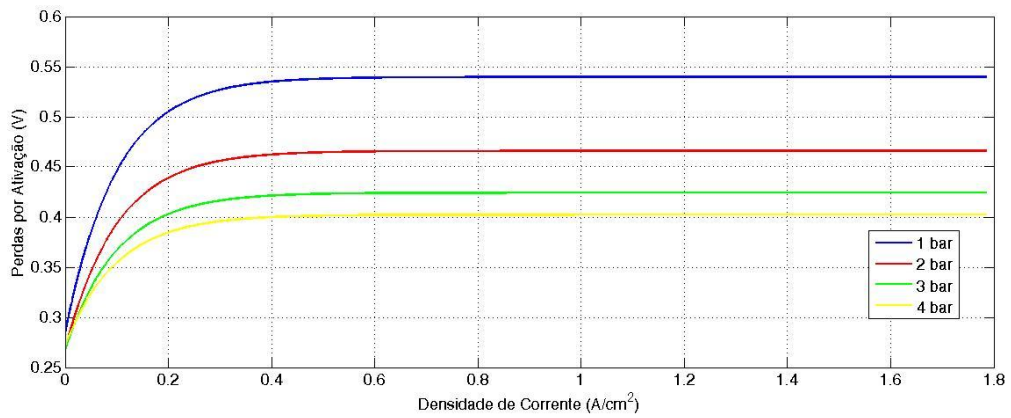


Figura 3.7 – Perdas por Ativação para 80°C com a pressão variando de 1 a 4 bar

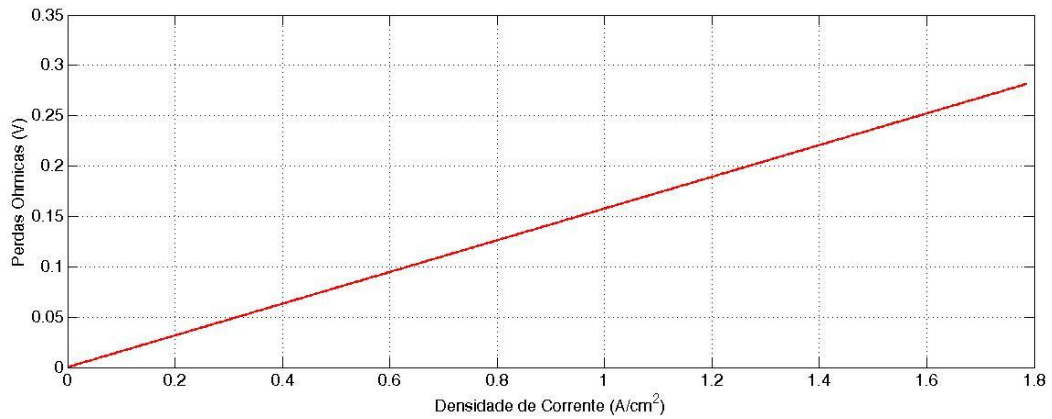


Figura 3.8 – Perdas Ohmicas para 80°C com a pressão variando de 1 a 4 bar

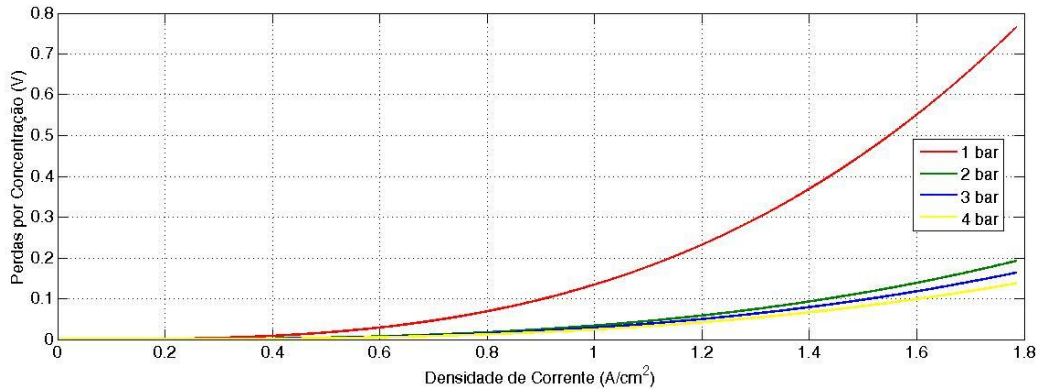


Figura 3.9 – Perdas por Concentração para 80°C com a pressão variando de 1 a 4 bar

O cálculo dos parâmetros na equação (3-19) requer o conhecimento da pressão do catodo, p_{ca} , pressão parcial do oxigênio, p_{O_2} , e a temperatura da célula, T_{fc} (Figura 3.10). As pressões são calculadas no modelo do catodo que serão discutidas na seção 3.1.2. A condutividade da membrana que é necessária na equação (3-13) é calculada no modelo de hidratação da membrana na seção 3.1.4.

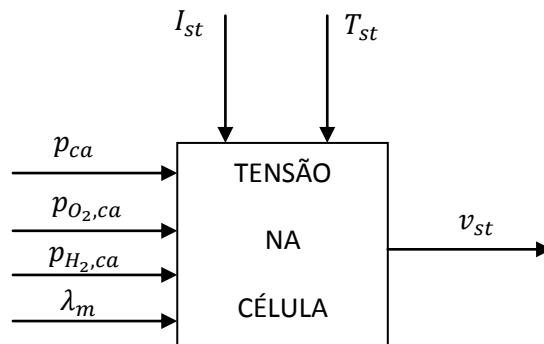


Figura 3.10 – Diagrama de Blocos para o modelo da Tensão na Célula

As rotinas em Matlab/Simulink para o modelo da tensão na célula encontram-se no Apêndice C.1.

3.1.2 Modelo do Catodo

O modelo do catodo representa o comportamento do fluxo de ar no interior do catodo da célula. O modelo é desenvolvido usando princípio de conservação de massa e termodinâmica.

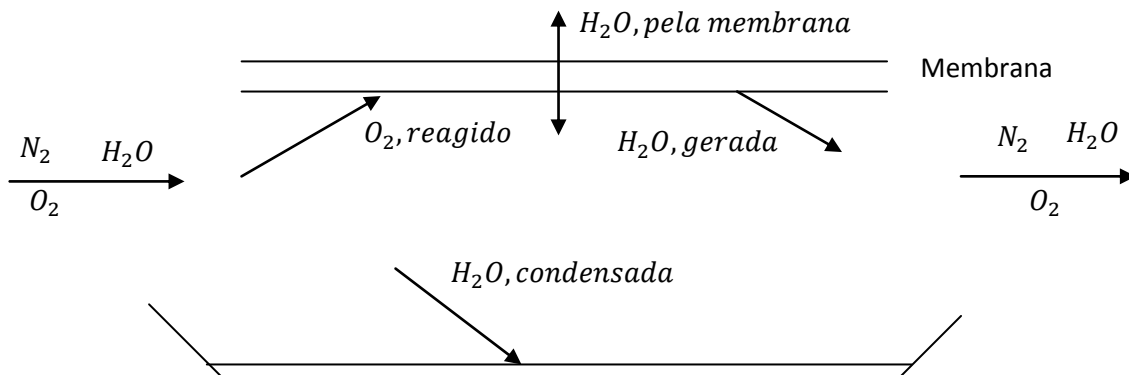


Figura 3.11 – Fluxo de Massa no Catodo

A continuidade da massa é usada para o balanço de massa de três elementos, oxigênio, nitrogênio e água no interior do catodo, ilustrado na Figura 3.11. Os estados do modelo são a massa de oxigênio, $m_{O_2,ca}$, massa do nitrogênio, $m_{N_2,ca}$ e massa de água, $m_{w,ca}$. O subscrito 'ca' representa o catodo da célula. As entradas do modelo são: a corrente, I_{st} , a temperatura da célula, T_{st} , o fluxo de água através da membrana, $w_{v,membr}$, pressão a jusante, que é a pressão da câmara de distribuição de saída, p_{rm} , e as propriedades do fluxo de entrada que incluem a temperatura do fluxo de ar, $T_{ca,in}$, pressão, $p_{ca,in}$, fluxo de massa, $W_{ca,in}$, umidade, $\phi_{ca,in}$, e a fração molar de oxigênio, $y_{O_2,ca,in}$. A temperatura da célula é suposta constante nesse estudo. O fluxo de água através da membrana é calculado no modelo de hidratação da membrana e as propriedades do fluxo de entrada são determinadas no modelo do umidificador. A Figura 3.12 ilustra os processos de cálculo para o modelo do catodo.

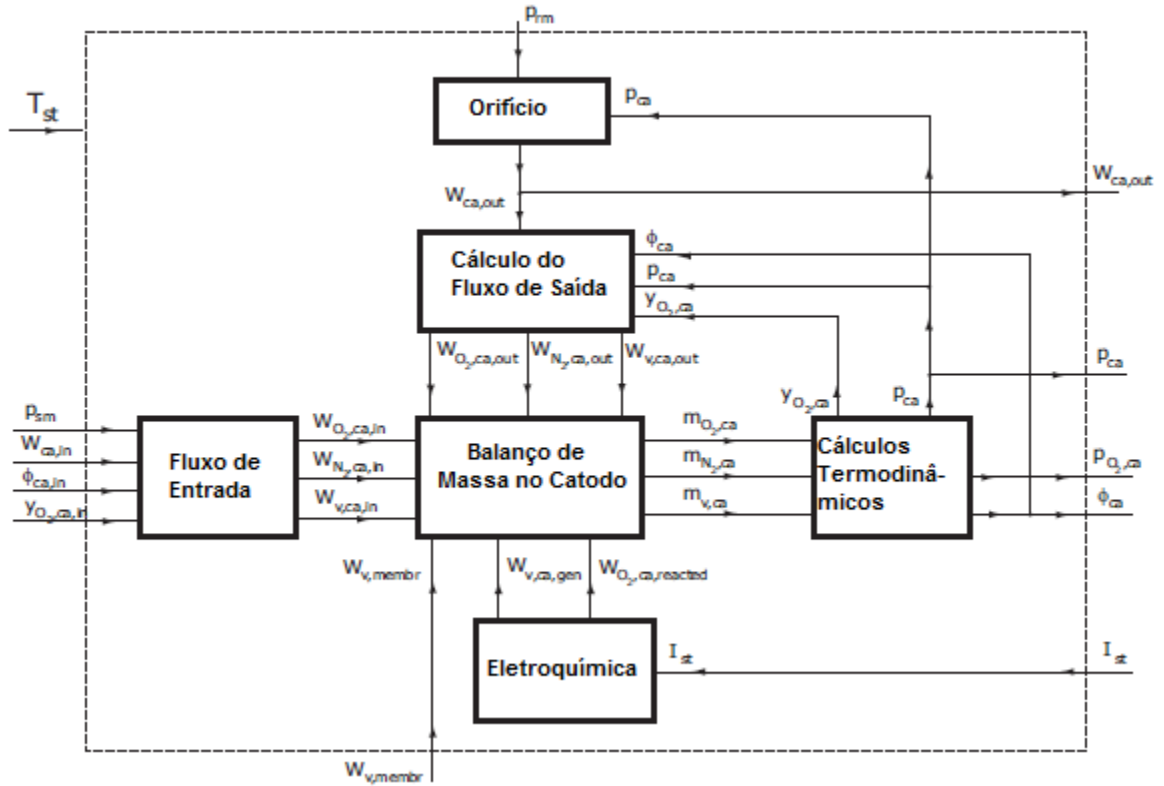


Figura 3.12 – Modelo do Catodo (adaptado de [12])

Algumas considerações são feitas. Primeiro, todos os gases são considerados de comportamento ideal. Segundo, a temperatura da célula a combustível é perfeitamente controlável pelo sistema de resfriamento de modo que a sua temperatura é mantida constante em 80°C e uniformemente por toda a célula. Além disso, a temperatura do fluxo no interior do canal do catodo é considerada igual à temperatura da célula. Terceiro, as variáveis de fluxo na saída do catodo, denominadas, temperatura, $T_{ca,out}$, pressão, $p_{ca,out}$, umidade, $\phi_{ca,out}$ e fração molar de oxigênio, $y_{O_2,ca,out}$ são consideradas as mesmas variáveis no interior do canal do catodo, T_{ca} , p_{ca} , ϕ_{ca} , e $y_{O_2,ca}$. Portanto, seguindo essas considerações,

$$T_{ca,out} = T_{ca} = T_{st} \quad , \quad (3-20a)$$

$$p_{ca,out} = p_{ca} \quad , \quad (3-20b)$$

$$\phi_{ca,out} = \phi_{ca} \quad , \quad (3-20c)$$

$$y_{O_2,ca,out} = y_{O_2,ca} \quad . \quad (3-20d)$$

Além disso, quando a umidade relativa do catodo excede 100 %, o vapor condensa em forma de líquido. Essa água não sai da célula e irá ou evaporar no catodo se a umidade do gás cair abaixo de 100% ou acumular no catodo.

Três equações são desenvolvidas pela continuidade do fluxo de massa de oxigênio, nitrogênio e água.

$$\frac{dm_{O_2,ca}}{dt} = W_{O_2,ca,in} - W_{O_2,ca,out} - W_{O_2,reacted} \quad , \quad (3-21)$$

$$\frac{dm_{N_2,ca}}{dt} = W_{N_2,ca,in} - W_{N_2,ca,out} \quad , \quad (3-22)$$

$$\frac{dm_{w,ca}}{dt} = W_{v,ca,in} - W_{v,ca,out} + W_{v,ca,gen} + W_{v,membr} - W_{l,ca,out} \quad , \quad (3-23)$$

em que

$W_{O_2,ca,in}$ é o fluxo de massa de oxigênio na entrada do catodo,

$W_{O_2,ca,out}$ é o fluxo de massa de oxigênio na saída do catodo,

$W_{O_2,reacted}$ é taxa de uso de oxigênio,

$W_{N_2,ca,in}$ é o fluxo de massa de nitrogênio na entrada do catodo,

$W_{N_2,ca,out}$ é o fluxo de massa de nitrogênio na saída do catodo,

$W_{v,ca,in}$ é o fluxo de massa de vapor de água na entrada do catodo,

$W_{v,ca,out}$ é o fluxo de massa de vapor de água na saída do catodo,

$W_{v,ca,gen}$ é o fluxo de massa de vapor gerado na reação da célula,

$W_{v,membr}$ é o fluxo de massa de água através da membrana da célula,

$W_{l,ca,out}$ é o fluxo de água líquida na saída do catodo.

Todos os fluxos indicados acima são dados em kg/s . Os fluxos de entrada (subscrito 'in') são calculados através das condições de fluxo iniciais (entradas do modelo). O fluxo de massa no catodo, cujo cálculo é mostrado a seguir, junto com as condições de saída do gás no catodo é usado para determinar os termos 'out'. A quantidade de oxigênio reagido e vapor produzidos na reação são calculados usando princípios eletroquímicos. O fluxo de água através da membrana é determinado através do modelo da hidratação da membrana. O fluxo de água líquida na saída do catodo é zero, $W_{l,ca,out} = 0$, de acordo com nossas considerações. O cálculo dos termos de fluxo de massa nas equações (3-21) – (3-23) são mostrados em detalhe a seguir.

A água no interior do volume do catodo pode estar em duas formas, vapor e líquido, dependendo do estado de saturação do gás no catodo. A máxima massa de vapor que o gás pode suportar é calculada através da pressão de vapor saturada,

$$m_{v,max,ca} = \frac{p_{sat}V_{ca}}{R_v T_{st}} , \quad (3-24)$$

em que R_v é a constante de vapor do gás. Se a massa de água calculada na equação (3-24) for maior do que a calculada no estado de saturação, a quantidade excedente é supostamente condensada em forma líquida instantaneamente. Assim, a massa de vapor de água líquida é calculada por:

$$\text{Se } m_{w,ca} \leq m_{v,max,ca} \rightarrow m_{v,ca} = m_{w,ca}, m_{l,ca} = 0 , \quad (3-25)$$

$$\text{Se } m_{w,ca} > m_{v,max,ca} \rightarrow m_{va,ca} = m_{v,max,ca}, m_{l,ca} = m_{w,ca} - m_{v,max,ca} . \quad (3-26)$$

Usando a massa de oxigênio, nitrogênio e vapor de água e a temperatura da célula, a pressão e a umidade relativa do gás no interior do canal do catodo podem ser calculadas. Primeiramente, usando lei dos gases ideais, as pressões parciais do oxigênio, nitrogênio e vapor no interior do canal do catodo podem ser determinadas:

Pressão Parcial do Oxigênio:

$$p_{O_2,ca} = \frac{m_{O_2,ca} R_{O_2} T_{st}}{V_{ca}} . \quad (3-27)$$

Pressão Parcial do Nitrogênio:

$$p_{N_2,ca} = \frac{m_{N_2,ca} R_{N_2} T_{st}}{V_{ca}} . \quad (3-28)$$

Pressão Parcial do Vapor de Água:

$$p_{v,ca} = \frac{m_{v,ca} R_v T_{st}}{V_{ca}} , \quad (3-29)$$

em que R_{O_2} , R_{N_2} e R_v são constantes dos gases oxigênio, nitrogênio e vapor, respectivamente. A pressão parcial do ar seco é a soma das pressões parciais do nitrogênio e oxigênio,

$$p_{a,ca} = p_{O_2,ca} + p_{N_2,ca} . \quad (3-30)$$

A pressão total no catodo, p_{ca} , é a soma das pressões parciais do ar e do vapor:

$$p_{ca} = p_{a,ca} + p_{v,ca} . \quad (3-31)$$

A fração molar de oxigênio é determinada através da pressão parcial de oxigênio e a pressão parcial de ar seco,

$$y_{O_2,ca} = \frac{p_{O_2,ca}}{p_{a,ca}} . \quad (3-32)$$

A umidade relativa do gás no catodo pode ser determinada por:

$$\varphi_{ca} = \frac{p_{v,ca}}{p_{sat}(T_{st})} , \quad (3-33)$$

em que p_{sat} é a pressão de saturação do vapor que é função da temperatura.

Os fluxos de massa de entrada de oxigênio ($W_{O_2,ca,in}$), nitrogênio ($W_{N_2,ca,in}$) e vapor ($W_{v,ca,in}$) podem ser calculados através das condições de entrada de fluxo no catodo usando propriedades termodinâmicas discutidas na seção (2.1.5). A pressão de saturação é calculada usando a equação (2-37) e então a pressão de vapor é determinada usando a equação (2-36),

$$p_{v,ca,in} = \varphi_{ca,in} p_{sat}(T_{ca,in}) . \quad (3-34)$$

Uma vez que o ar úmido é uma mistura do ar seco com o vapor, a pressão de ar seco é, portanto a diferença entre a pressão total e a pressão de vapor,

$$p_{a,ca,in} = p_{ca,in} - p_{v,ca,in} . \quad (3-35)$$

A razão de umidade é então:

$$\omega_{ca,in} = \frac{M_v}{M_{a,ca,in}} \frac{p_{v,ca,in}}{p_{a,ca,in}} . \quad (3-36)$$

A massa molar de ar, M_a , é calculada por:

$$M_{a,ca,in} = y_{O_2,ca,in} \times M_{O_2} + (1 - y_{O_2,ca,in}) \times M_{N_2} , \quad (3-37)$$

em que M_{O_2} e M_{N_2} são as massas molares de oxigênio e nitrogênio, respectivamente, e $y_{O_2,ca,in}$ é 0,21 para o ar de entrada. O fluxo de massa de ar seco e vapor na entrada do catodo são:

$$W_{a,ca,in} = \frac{1}{1+\omega_{ca,in}} W_{ca,in} , \quad (3-38)$$

$$W_{v,ca,in} = W_{ca,in} - W_{a,ca,in} , \quad (3-39)$$

e os fluxos de massa de oxigênio e nitrogênio podem ser calculados por:

$$W_{O_2,ca,in} = x_{O_2,ca,in} W_{a,ca,in} , \quad (3-40)$$

$$W_{N_2,ca,in} = (1 - x_{O_2,ca,in}) W_{a,ca,in} , \quad (3-41)$$

em que $x_{O_2,ca,in}$, definido por $x_{O_2} = m_{O_2}/m_{dryair}$, é a fração de massa de oxigênio, que é função da fração molar de oxigênio,

$$x_{O_2,ca,in} = \frac{y_{O_2,ca,in} \times M_{O_2}}{y_{O_2,ca,in} \times M_{O_2} + (1 - y_{O_2,ca,in}) \times M_{N_2}} . \quad (3-42)$$

Os fluxos de massa nas equações (3-39), (3-40) e (3-41) são usados nas equações de estado (3-21) – (3-23). Com o conhecimento do fluxo total na saída do catodo, o fluxo de massa de oxigênio ($W_{O_2,ca,out}$), nitrogênio ($W_{N_2,ca,out}$) e vapor ($W_{v,ca,out}$) na saída são calculados de uma maneira similar ao fluxo de entrada. O fluxo total é determinado usando a equação para o orifício discutida em [12],

$$W_{ca,out} = k_{ca,out} (p_{ca} - p_{rm}) , \quad (3-43)$$

em que p_{ca} é a pressão total no catodo, p_{rm} é a pressão na câmara de distribuição de saída (uma das entradas do modelo), e $k_{ca,out}$ é uma constante. Usando o fluxo de massa na equação (3-43) com condições baseadas nas considerações (3-20), equações similares a (3-34) – (3-42) podem ser aplicadas ao fluxo de saída do catodo a fim de calcular $W_{O_2,ca,out}$, $W_{N_2,ca,out}$ e $W_{v,ca,out}$. Os cálculos são mostrados abaixo na equação (3-44). Note entretanto que, diferente do fluxo de entrada, a fração molar de oxigênio do fluxo de saída do catodo, que é igual a $y_{O_2,ca}$ não é constante já que o oxigênio é usado na reação. É calculado na equação (3-32). Os cálculos de $W_{O_2,ca,out}$, $W_{N_2,ca,out}$ e $W_{v,ca,out}$ são conforme a seguir:

$$M_{a,ca} = y_{O_2,ca} \times M_{O_2,ca} + (1 - y_{O_2,ca}) \times M_{N_2} , \quad (3-44a)$$

$$\omega_{ca,out} = \frac{M_v}{M_{a,ca}} \frac{p_{v,ca}}{p_{a,ca}} , \quad (3-44b)$$

$$W_{a,ca,out} = \frac{1}{1 + \omega_{ca,out}} W_{ca,out} , \quad (3-44c)$$

$$W_{v,ca,out} = W_{ca,out} - W_{a,ca,out} , \quad (3-44d)$$

$$x_{O_2,ca} = \frac{y_{O_2,ca} \times M_{O_2}}{y_{O_2,ca} \times M_{O_2} + (1 - y_{O_2,ca}) \times M_{N_2}} , \quad (3-44e)$$

$$W_{O_2,ca,out} = x_{O_2,ca,out} W_{a,ca,out} , \quad (3-44f)$$

$$W_{N_2,ca,out} = (1 - x_{O_2,ca}) W_{a,ca,out} . \quad (3-44g)$$

Princípios eletroquímicos são usados para calcular a taxa de consumo de oxigênio e a produção de água na reação da célula [12]. O fluxo é função da corrente da célula, I_{st} :

$$W_{O_2,reacted} = M_{O_2} \times \frac{nI_{st}}{4F} , \quad (3-45)$$

$$W_{v,ca,gen} = M_v \times \frac{nI_{st}}{2F} , \quad (3-46)$$

em que n é o número de células do conjunto e F é a constante de Faraday = 96485 coulombs.

As rotinas para o modelo do catodo da célula em Matlab/Simulink encontram-se no Apêndice C.1.

3.1.3 Modelo do Anodo

Nesse modelo, o hidrogênio é suprido no anodo da célula a combustível por um tanque de hidrogênio. É considerado que o fluxo no anodo pode ser instantaneamente ajustado por uma válvula para manter a mínima diferença de pressão entre o anodo e o catodo da célula. A temperatura do fluxo é considerada a mesma da célula. É considerado também que a pressão, temperatura e umidade do fluxo de saída do anodo é a mesma que a do gás no canal de fluxo do anodo.

Esse modelo considera que a temperatura de operação no interior da célula e a umidade relativa são controladas, então essas variáveis podem ser consideradas constantes. O fornecimento de hidrogênio é controlado com o uso de uma válvula de modo que a pressão do hidrogênio no anodo rastreia a pressão do oxigênio no catodo. Isso é feito por um simples controlador proporcional de forma a evitar uma diferença grande de pressão que poderia danificar a membrana [13].

A Figura 3.13 ilustra o fluxo de massa no anodo.

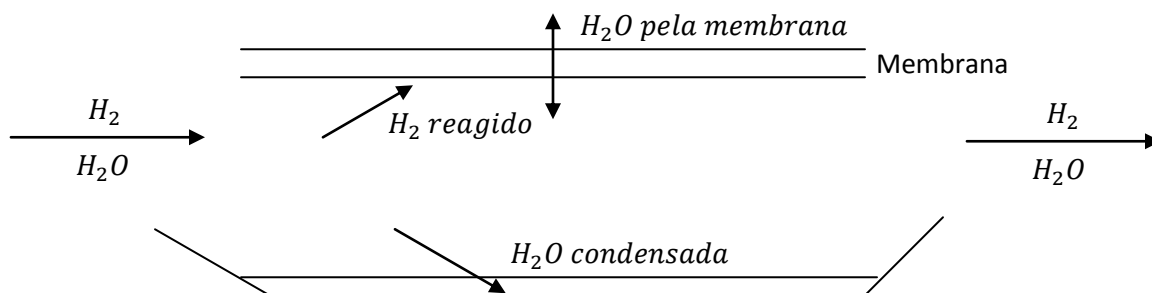


Figura 3.13 – Fluxo de Massa no Anodo

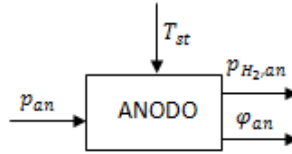


Figura 3.14 – Modelo do Anodo

A Figura 3.14 mostra as entradas e saídas para o modelo do anodo, p_{an} representa a pressão de entrada no anodo, T_{st} a temperatura de operação da célula, $p_{H_2,an}$ a pressão do hidrogênio na saída do anodo, $p_{v,an}$ representa a pressão de vapor de água no anodo e φ_{an} a umidade do gás no anodo.

Pressão do hidrogênio:

$$p_{H_2,an} = p_{an} - p_{v,an} \quad (3-47)$$

Pressão do vapor de água:

$$p_{v,an} = \varphi_{an} p_{sat}(T_{st}) \quad (3-48)$$

em que p_{sat} é calculada usando a equação (2-37).

Para esse modelo do anodo é suposto que há água suficiente para operação da célula e como o foco é o catodo não será detalhada a forma como o anodo é umidificado. Isso pode ser conseguido com um umidificador externo no anodo.

As rotinas para o modelo do anodo da célula encontram-se no Apêndice C.1.

3.1.4 Modelo da Hidratação da Membrana

O modelo da hidratação da membrana representa o teor de água na membrana e o fluxo de massa de água que atravessa a mesma. Ambos são considerados uniformes por toda a superfície da membrana e são funções da corrente da célula e da umidade relativa do fluxo no interior dos canais do anodo e catodo (Figura 3.15).

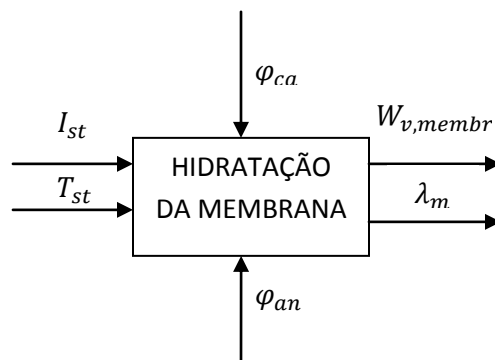


Figura 3.15 – Modelo de Hidratação da Membrana

O transporte de água através da membrana ocorre de duas formas diferentes [9,10]:

- Moléculas de água são arrastadas através da membrana do anodo para o catodo pelo próton de hidrogênio. Esse fenômeno é chamado arraste eletro-osmótico. A quantidade de água transportada é representada pelo coeficiente de arraste eletro-osmótico, n_d , que é definido como o número de moléculas de água transportada por cada próton,

$$N_{v,osmotic} = n_d \frac{i}{F}, \quad (3-49)$$

em que $N_{v,osmotic}$ ($mol/(cm^2 \cdot s)$) é o fluxo de água líquida do anodo para o catodo de uma célula por arraste eletro-osmótico,
 i (A/cm^2) é a densidade de corrente definida em (3-9),
 F é a constante de Faraday.

- Existe um gradiente de concentração de água através da membrana que é causado pela diferença na umidade dos fluxos do anodo e catodo. Esse gradiente de concentração de água, por sua vez, causa retrodifusão de água do catodo para o anodo,

$$N_{v,diff} = D_w \frac{dc_v}{dy}, \quad (3-50)$$

em que $N_{v,diff}$ ($mol/(cm^2 \cdot s)$) é o fluxo de água líquido do catodo para o anodo de uma célula causado pela retrodifusão,

c_v (mol/cm^3) é a concentração de água,
 y (cm) é a distância na direção normal a membrana,
 D_w (cm^2/s) é o coeficiente de difusão da água na membrana.

Combinando os dois transportes de água e aproximando o gradiente de concentração de água na membrana como linear ao longo da espessura da membrana, o fluxo de água através da membrana pode ser escrito como:

$$N_{v,membr} = n_d \frac{i}{F} - D_w \frac{(c_{v,ca} - c_{v,an})}{t_m}, \quad (3-51)$$

em que t_m (cm) é a espessura da membrana. Para uma membrana particular, o coeficiente eletro-osmótico, n_d , e o coeficiente de difusão, D_w , variam com o teor de água na membrana, que depende do teor de água no gás próximo à membrana. Uma vez que a equação (3-51) fornece o fluxo de água por unidade de área em ($mol/cm^2 \cdot s$) em uma célula, o fluxo total de massa através da membrana, $W_{v,membr}$, pode ser calculado a partir de

$$W_{v,membr} = N_{v,membr} \times M_v \times A_{fc} \times n , \quad (3-52)$$

em que M_v é a massa molar de vapor, A_{fc} (cm^2) é a área efetiva da célula, e n é o número de células do conjunto.

A média entre o teor de água no fluxo do anodo e no fluxo do catodo pode ser usada para representar o teor de água na membrana. No entanto, o uso do teor de água no fluxo do anodo oferece uma abordagem mais conservadora, como discutido em [9], uma vez que o teor de água tende a ser menor no lado do anodo. Isso ocorre porque a elevadas densidades de corrente, o transporte de água do anodo para o catodo pelo arraste eletro-osmótico excede a retrodifusão da água do catodo para o anodo. O teor de água, e conseqüentemente os coeficientes eletro-osmótico e de difusão, podem ser calculados usando as atividades dos gases no anodo e no catodo [12],

$$a_i = \frac{y_{v,i} p_i}{p_{sat,i}} = \frac{p_{v,i}}{p_{sat,i}} , \quad (3-53)$$

que, no caso do gás, é equivalente a umidade relativa, φ_i . O índice i é ou anodo (an) ou catodo (ca), $y_{v,i}$ é a fração molar do vapor, p_i é a pressão total do fluxo, $p_{sat,i}$ é a pressão de saturação do vapor, e $p_{v,i}$ é a pressão parcial do vapor. A concentração de água no fluxo do anodo, $c_{v,an}$, e no fluxo do catodo, $c_{v,ca}$ são também funções da atividade da água no fluxo do anodo, a_{an} , e no fluxo do catodo, a_{ca} , respectivamente.

Um resumo das equações usadas no cálculo do coeficiente de arraste eletro-osmótico, coeficiente de difusão da membrana e concentração de água na membrana está presente em [14]. As equações são desenvolvidas baseadas em resultados experimentais para a membrana de Nafion 117 [10]. O teor de água na membrana, λ_i , calculado a partir das atividades da água, a_i (o subscrito i é tanto para o anodo, catodo ou a membrana) [10],

$$\lambda_i = \begin{cases} 0.043 + 17.81a_i - 39.85a_i^2 + 36.0a_i^3 & , \quad 0 < a_i \leq 1 \\ 14 + 1.4(a_i - 1) & , \quad 1 < a_i \leq 3 \end{cases} \quad (3-54)$$

em que

$$a_m = \frac{a_{an} + a_{ca}}{2} . \quad (3-55)$$

O teor médio de água na membrana, λ_m , é calculado na equação (3-54) usando a atividade média da água, a_m , entre o anodo e o catodo. O valor de λ_m é usado para representar o teor de água na membrana. O coeficiente de arraste eletro-osmótico, n_d , e o coeficiente de difusão da água, D_w , são, portanto calculados através do teor de água na membrana, λ_m [13] ,

$$n_d = 0,0029\lambda_m^2 + 0,05\lambda_m - 3,4 \times 10^{-19} \quad (3-56)$$

e

$$D_w = D_\lambda \exp \left[2416 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{fc}} \right) \right] \quad (3-57)$$

em que

$$D_\lambda = \begin{cases} 10^{-6} & , \quad \lambda_m < 2 \\ 10^{-6}(1 + 2(\lambda_m - 2)) & , \quad 2 \leq \lambda_m \leq 3 \\ 10^{-6}(3 - 1,67(\lambda_m - 3)) & , \quad 3 \leq \lambda_m \leq 4,5 \\ 1,25 \times 10^{-6} & , \quad \lambda_m \geq 4,5 \end{cases} \quad (3-58)$$

e T_{fc} (é igual a T_{st}) é a temperatura da célula em Kelvin. A concentração de água na superfície da membrana no lado do anodo e catodo, usada na equação (3-51), é função do teor de água na membrana,

$$c_{v,an} = \frac{p_{m,dry}}{M_{m,dry}} \lambda_{an} , \quad (3-59)$$

$$c_{v,ca} = \frac{p_{m,dry}}{M_{m,dry}} \lambda_{ca} , \quad (3-60)$$

em que $p_{m,dry}$ (kg/cm^3) é a densidade da membrana seca e $M_{m,dry}$ (kg/mol) é massa molar equivalente da membrana seca.

Tabela 3-2 – Constantes Termodinâmicas usadas no Modelo [12]

Símbolo	Variável	Valor
p_{atm}	pressão atmosférica	101325 Pa
T_{atm}	temperatura atmosférica	298,15 K
γ	expoente de Poisson	1,4
C_p	calor específico a pressão constante	1004 J/(mol.K)
ρ_a	densidade do ar	1,23 kg/m ³
\bar{R}	constante universal dos gases	8,3145 J/(mol.K)
R_a	constante do ar	286,9 J/(kg.K)
R_{O_2}	constante do gás oxigênio	259,8 J/(kg.K)
R_{N_2}	constante do gás nitrogênio	296,8 J/(kg.K)
R_v	constante do vapor de água	461,5 J/(kg.K)
R_{H_2}	constante do gás hidrogênio	4124,3 J/(kg.K)
M_{O_2}	massa molar de oxigênio	32 × 10 ⁻³ kg/mol
M_{N_2}	massa molar de nitrogênio	28 × 10 ⁻³ kg/mol
M_v	massa molar de vapor	18,02 × 10 ⁻³ kg/mol
M_{H_2}	massa molar de hidrogênio	2,016 × 10 ⁻³ kg/mol
F	constante de Faraday	96485 coulombs

Para formar o modelo da célula a combustível, o modelo da hidratação da membrana é integrado com o da tensão na célula e dos modelos do anodo e catodo desenvolvidos anteriormente. Combinando o modelo da célula descrito nesse capítulo com os modelos auxiliares descritos no capítulo anterior tem-se a dinâmica do sistema de suprimento dos reagentes da célula a combustível. A Tabela 3-3 ilustra os parâmetros utilizados nas simulações.

As rotinas para o modelo da membrana encontram-se no Apêndice C1.

Tabela 3-3 - Parâmetros utilizados nas simulações [12]

Símbolo	Variável	Valor
$\rho_{m,dry}$	Densidade da membrana seca	$0,002 kg/cm^3$
$M_{m,dry}$	Massa molar da membrana seca	$1,1 kg/mol$
t_m	Espessura da membrana	$0,01275 cm$
n	Número de células	381
A_{fc}	Área efetiva da célula	$280 cm^2$
d_c	Diâmetro do compressor	$0,2286 m$
J_{cp}	Inércia do motor-compressor	$5 \times 10^{-5} kg \cdot m^2$
V_{an}	Volume do anodo	$0,005 m^3$
T_{cl}	Temperatura no Cooler	$80^\circ C$
φ_{atm}	Umidade relativa ambiente média	0,5
V_{ca}	Volume do catodo	$0,01 m^3$
V_{sm}	Volume da câmara de distribuição de entrada	$0,02 m^3$
V_{rm}	Volume da câmara de distribuição de saída	$0,005 m^3$
$C_{D,rm}$	Coefficiente de descarga	0,0124
$A_{T,rm}$	Área da válvula da câmara de distribuição de saída	$0,002 m^2$
η_{cp}	Eficiência do Compressor	0,80
$k_{sm,out}$	Constante do orifício da câmara de distribuição de entrada	$0,3629 \times 10^{-5} kg/(s \cdot Pa)$
$k_{ca,out}$	Constante do orifício da câmara de distribuição de saída	$0,2177 \times 10^{-5} kg/(s \cdot Pa)$
φ^{des}	Umidade desejada da membrana	1,0
φ_{an}	Umidade do gás no anodo	0,80

4 Capítulo V

4.1 Proposta de Controle

Antes de apresentar a estratégia de controle adotada, vamos definir primeiramente uma grandeza chamada razão de oxigênio em excesso,

$$\lambda_{O_2} = \frac{W_{O_2,in}}{W_{O_2,reacted}} , \quad (4-1)$$

em que

λ_{O_2} é a razão de oxigênio em excesso,

$W_{O_2,in}$ é o fluxo de oxigênio na entrada da célula,

$W_{O_2,reacted}$ é o fluxo de oxigênio reagido na célula de acordo com a demanda da carga.

A potência líquida do sistema de célula a combustível é a diferença entre a potência produzida pelo empilhamento das células e as potências requeridas para acionar os dispositivos auxiliares. Nesse estudo consideraremos somente a potência requerida para acionar o compressor como auxiliar.

Razão de oxigênio em excesso elevada, e conseqüentemente a elevação da pressão parcial de oxigênio, aumenta a potência da célula e a potência líquida. No entanto, após um valor ótimo de λ_{O_2} ser alcançado, um aumento acima disso iria causar um excessivo aumento na potência do compressor, o que não convém. Para se estudar o valor ótimo de λ_{O_2} , faz-se o gráfico dos valores de λ_{O_2} em regime permanente em função da potência líquida para diferentes valores de corrente exigida pela célula como mostrado na Figura 4.1. Para a célula a combustível usada nesse texto, a máxima potência é atingida para uma razão de oxigênio em excesso no intervalo que varia de 2 a 2,4. Por simplicidade, é, portanto desejável o controle do fluxo de oxigênio no valor de $\lambda_{O_2} = 2$.

A estratégia de controle se baseia no principio de que a razão de oxigênio em excesso deve permanecer no seu valor original. Para isso, foi feita uma proposta de controle de modo que a partir de uma variação da demanda exigida pela carga, a tensão aplicada aos terminais do motor fosse ajustada de forma que o fluxo de oxigênio na entrada do catodo da célula fosse o dobro do oxigênio exigido pela carga.

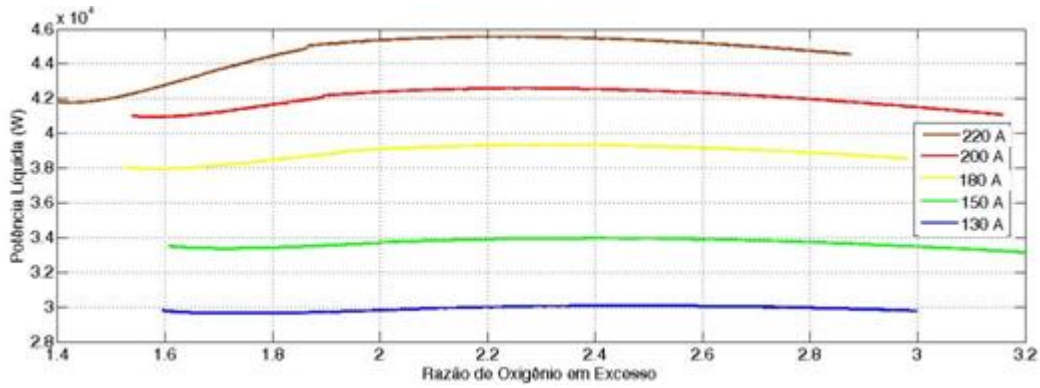


Figura 4.1 Potência líquida em função do oxigênio em excesso para diferentes correntes

Como proposta de solução, será implementado um sistema de controle linear em torno de um ponto de operação e a posterior averiguação do controle utilizado no sistema não-linear.

Para isso, a carga foi variada em uma faixa de valores a partir do ponto de operação nominal da célula (100 A) mantida a tensão constante no valor nominal do motor (135 V). Em seguida, variou-se a tensão do motor a partir do seu valor nominal mantendo-se a corrente no valor nominal da célula.

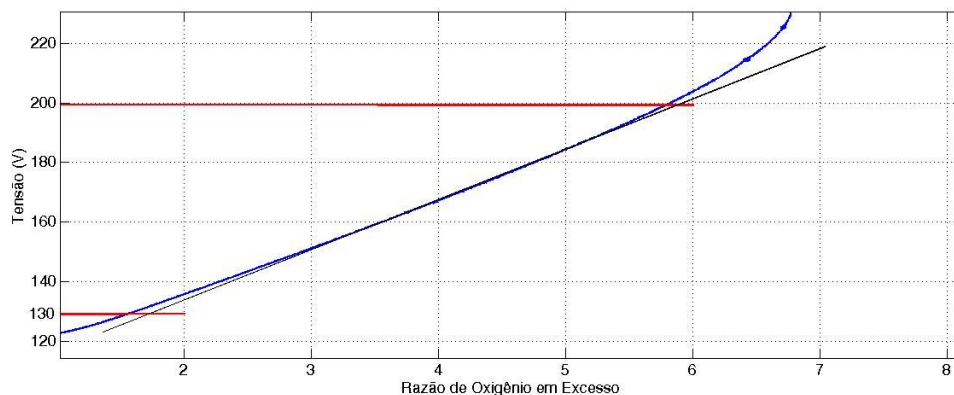


Figura 4.2 – Curva para a Variação da tensão do motor em função da razão de oxigênio em excesso

A curva da Figura 4.2 foi obtida a partir de uma variação linear da tensão no motor. A curva representa o comportamento da razão de oxigênio em excesso à medida que se varia a tensão no motor. Os limites da linearidade são representados pela curva em preto descrita na figura, $130 \leq V_{motor} \leq 200 V$.

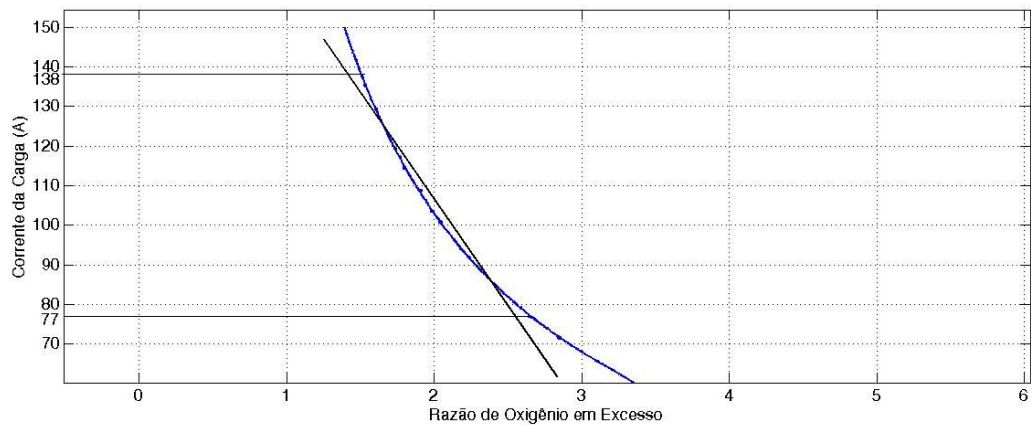


Figura 4.3 – Curva para a Variação da Carga em função da Razão de Oxigênio em Excesso

De forma análoga a curva da Figura 4.3 representa a variação da carga em função da razão de oxigênio em excesso. A figura foi obtida variando-se a carga linearmente em torno do ponto de operação (100 A). A curva em preto representa os limites da linearidade dessa curva, $77 \leq I_{carga} \leq 138$ A.

De posse dos limites de linearidade do modelo não-linear, pode-se construir um modelo linear que represente esse sistema nos limites da linearidade.

4.2 Diagrama de Blocos

A seguir, desenvolveu-se um diagrama de blocos com as funções de transferência obtidas para o modelo linear. O intuito nessa parte é o desenvolvimento do controlador e a posterior averiguação no modelo não-linear. A Figura 4.4 contém o diagrama de blocos do modelo linear acrescido do controlador no qual $\Delta R(s)$ representa a variação da razão de oxigênio em excesso e $\Delta I(s)$ a perturbação a ser rejeitada pelo controlador.

Na Figura 4.4, $K(s)$ representa a função de transferência do controlador que será determinada posteriormente, $G(s)$ a função de transferência da planta e $D(s)$ a função de transferência da perturbação do sistema.

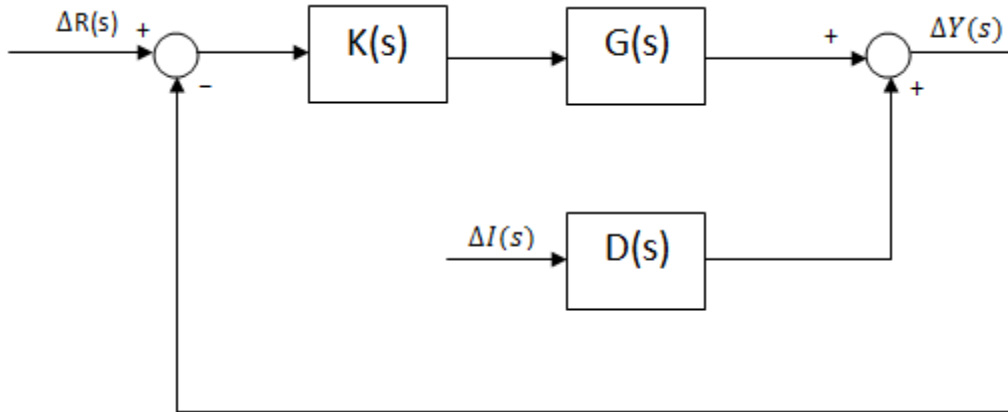


Figura 4.4 - Diagrama de Blocos do Modelo Linear

Para o modelo linear acima temos

$$\Delta Y(s) = \Delta I(s)D(s) + G(s)K(s)(R(s) + \Delta Y(s))$$

$$\Delta Y(s)[1 + G(s)K(s)] = \Delta I(s)D(s) + G(s)K(s)\Delta R(s)$$

Logo,

$$\Delta Y(s) = \frac{D(s)}{1 + G(s)K(s)}\Delta I(s) + \frac{G(s)K(s)}{1 + G(s)K(s)}\Delta R(s)$$

Como $\Delta R(s)$ representa a variação da razão de oxigênio em excesso da célula tem-se que $\Delta R(s) = 0$. Portanto, o modelo linear pode ser representado pela seguinte função de transferência:

$$\Delta Y(s) = \frac{D(s)}{1 + G(s)K(s)}\Delta I(s) \quad (4-2)$$

em que $\Delta I(s)$ representa a variação em degrau da corrente aplicada a célula.

4.3 Identificação dos Parâmetros

Considere um sistema de primeira ordem representado pela seguinte função de transferência:

$$H(s) = \frac{Y(s)}{U(s)} = \frac{k}{\tau s + 1},$$

em que

k representa o ganho,

τ representa a constante de tempo do sistema.

Para uma entrada em degrau de amplitude A temos:

$$U(s) = \frac{A}{s}.$$

Portanto,

$$Y(s) = \frac{k}{\tau s + 1} \frac{A}{s}. \quad (4-3)$$

Reescrevendo a equação (4-3) no domínio do tempo temos:

$$y(t) = kA \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right), t \geq 0. \quad (4-4)$$

4.3.1 Método da Tangente

Para a determinação da constante de tempo do sistema será utilizado o método da tangente. Temos, portanto da equação (4-4),

$$\frac{dy(t)}{dt} = \frac{d\left(kA \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)\right)}{dt} = \frac{kA}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}}.$$

Logo,

$$\dot{y}(t) = \frac{kA}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}}, t \geq 0. \quad (4-5)$$

Portanto $\dot{y}(t)$ representa o coeficiente angular da reta tangente à curva da equação (4-4) para qualquer instante de tempo t . Para se determinar a equação da reta tangente que passa pela origem basta fazer $t = 0$ na equação (4-5). Dessa forma,

$$\dot{y}(0) = \frac{kA}{\tau}.$$

Assim, a equação da reta tangente que passa pela origem é dada por:

$$y(t) = \frac{kA}{\tau} t, t \geq 0. \quad (4-6)$$

O cálculo da constante de tempo, τ , é feito fazendo-se $t = \tau$ na equação (4-6). Dessa forma para se determinar a constante de tempo do sistema, deve-se interceptar a reta tangente à curva que passa pela origem com o valor atingido pela curva em regime permanente (equação (4-7)) como ilustrado na Figura 4.5, o valor de τ será a leitura no eixo do tempo desse ponto de interceptação.

$$y(\tau) = kA. \quad (4-7)$$

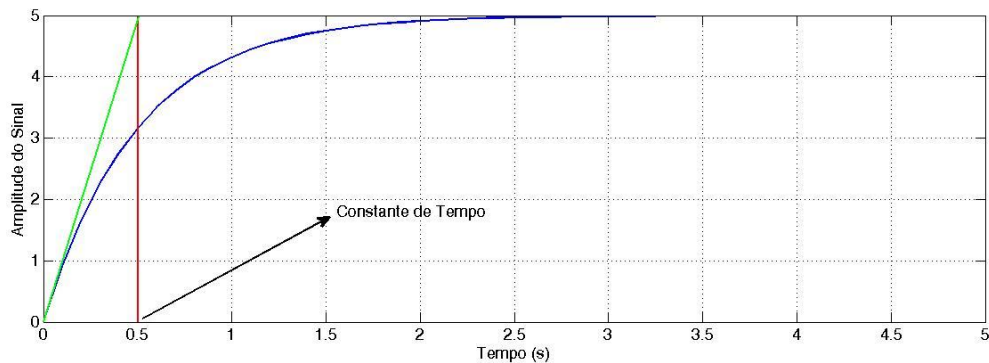


Figura 4.5 – Método da Tangente

4.3.2 Determinação da Planta $G(s)$

4.3.2.1 Cálculo do Ganho

Entende-se por $G(s)$ o conjunto motor-compressor, câmara de distribuição de entrada, cooler, umidificador, célula a combustível e câmara de distribuição de saída. A determinação do ganho da planta será feita através do método dos mínimos quadrados apresentado no Apêndice A.1. A Tabela 4-1 fornece a variação da tensão no motor dentro dos limites da linearidade do modelo como mostrado na Figura 4.2. O cálculo do

ganho da planta será feito pelo coeficiente angular da curva que melhor se ajusta ao conjunto de pontos descritos pela Tabela.

Tabela 4-1 – Tensão no motor em função da razão de oxigênio em excesso

$V_{motor} (V)$	λ_{O_2}
130	1,729
135	2,057
140	2,384
145	2,708
150	3,028
155	3,341
160	3,651
165	3,957
170	4,26
175	4,556
180	4,847
185	5,133
190	5,404
195	5,667
200	5,916

Do apêndice A.1 temos que

$$\bar{A} = \begin{pmatrix} 130 \\ 135 \\ 140 \\ 145 \\ 150 \\ 155 \\ 160 \\ 165 \\ 170 \\ 175 \\ 180 \\ 185 \\ 190 \\ 195 \\ 200 \end{pmatrix} - 135, X = (b) \text{ e } Y = \begin{pmatrix} 1,729 \\ 2,057 \\ 2,384 \\ 2,708 \\ 3,028 \\ 3,341 \\ 3,651 \\ 3,957 \\ 4,260 \\ 4,556 \\ 4,847 \\ 5,133 \\ 5,404 \\ 5,667 \\ 5,916 \end{pmatrix} - 2,057.$$

A matriz \bar{A} foi deslocada do valor 135 V por ser o valor nominal de tensão e a matriz Y foi subtraída de 2,057 que é o correspondente nominal. A intenção é garantir que o

ponto de operação do sistema esteja na origem do sistema de coordenadas porque a linearização é em torno desse ponto.

Sabendo-se que

$$X = (\bar{A}^T A)^{-1} \bar{A}^T Y.$$

Logo,

$$X = (0,0612).$$

Dessa forma, o ganho da planta $G(s)$, $k_1 = 0,0612$.

4.3.2.2 Cálculo da Constante de Tempo

O procedimento para a determinação da constante de tempo, τ , será conforme apresentado na seção 4.3.1 com o uso do método da tangente. A Figura 4.6 ilustra graficamente esse procedimento. O gráfico da Figura 4.6 foi obtido variando-se a tensão no motor a partir de seu valor nominal (135 V) até 150 V mantendo-se a carga constante no seu valor nominal. Note que a razão de oxigênio em excesso se elevará já que a quantidade de oxigênio exigida pela célula se mantém constante (carga constante) e a quantidade de oxigênio fornecida pelo compressor se eleva devido ao aumento de tensão no motor. Portanto, a razão de oxigênio em excesso descreve uma dinâmica mostrada na figura abaixo.

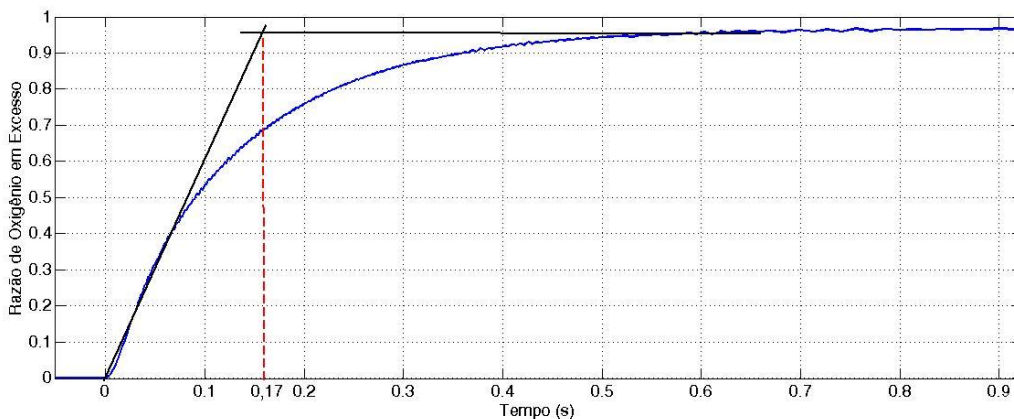


Figura 4.6 – Determinação da constante de tempo, τ , pelo método da tangente

Dessa forma, segundo o gráfico, a constante de tempo, $\tau = 0,17 s$. Assim, a função de transferência para a planta $G(s)$ pode ser escrita como:

$$G(s) = \frac{0,0612}{0,17s+1}.$$

A Figura 4.7 ilustra o modelo linear e modelo não-linear para sucessivas variações de tensão impostas ao sistema dentro da região de linearidade mostrada na Figura 4.2. A carga é mantida fixa, no seu valor nominal (100 A), e somente é variada a tensão no motor. Para um aumento no valor da tensão aplicada ao motor haverá um aumento na razão de oxigênio em excesso, já que o fluxo de oxigênio exigido pela célula não irá variar porque a carga é constante. Então, somente o fluxo de oxigênio na entrada da célula irá se elevar, assim ocorrerá uma elevação na razão de oxigênio em excesso. De forma análoga acontece caso ocorra uma diminuição no valor da tensão do motor. As variações impostas à Figura 4.7 são:

$$V = \begin{cases} V_i = 135 V, & V_f = 140 V, & 2 \leq t < 4 s \\ V_i = 140 V, & V_f = 150 V, & 4 \leq t < 6 s \\ V_i = 150 V, & V_f = 180 V, & 6 \leq t < 8 s \\ V_i = 180 V, & V_f = 150 V, & 8 \leq t < 10 s \\ V_i = 150 V, & V_f = 135 V, & 10 \leq t < 12 s \end{cases}$$

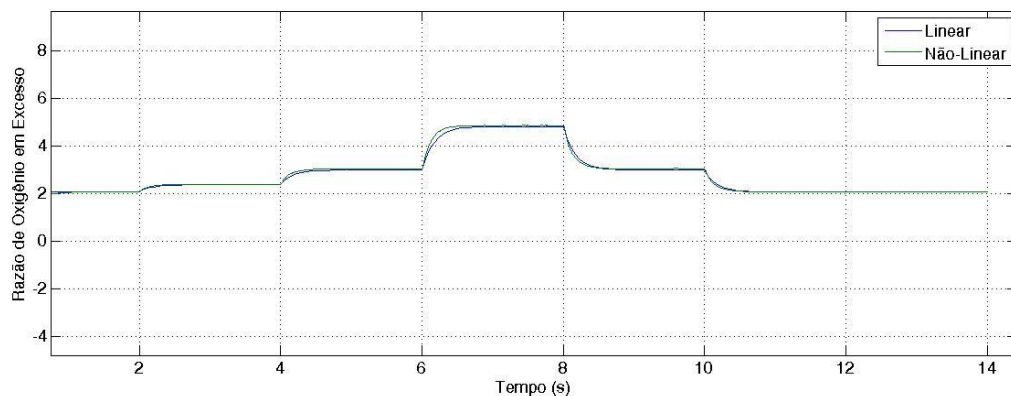


Figura 4.7 – Razão de Oxigênio em Excesso em função do tempo para os modelos linear e não-linear para a planta $G(s)$

Observe pela figura que a planta $G(s)$ se ajustou de forma adequada ao modelo não-linear do sistema.

4.3.3 Determinação da Função de Transferência da Perturbação D(s)

O modelo da planta D(s) será somente um ganho proporcional, uma vez que para o modelo não-linear, para uma tensão do motor fixa, o fluxo de oxigênio exigido pela carga varia instantaneamente segundo a equação (3-45).

4.3.3.1 Determinação do Ganho

O procedimento é o mesmo adotado para a determinação do ganho da planta G(s). A Tabela 4-2 fornece a corrente na carga em função da razão de oxigênio em excesso. Através dos mínimos quadrados (Apêndice A.1) pode-se determinar o coeficiente angular da curva de melhor ajuste para os dados da tabela.

Tabela 4-2 – Corrente da Carga em função da razão de oxigênio em excesso

$I(A)$	λ_{O_2}
77	2,657
80	2,558
85	2,412
90	2,282
95	2,163
100	2,059
105	1,964
110	1,877
115	1,798
120	1,726
125	1,659
130	1,598
135	1,539
138	1,508

Seja

$$\tilde{A} = \begin{pmatrix} 77 \\ 80 \\ 85 \\ 90 \\ 95 \\ 100 \\ 105 \\ 110 \\ 115 \\ 120 \\ 125 \\ 130 \\ 135 \\ 138 \end{pmatrix} - 100, \quad X = (b), \quad Y = \begin{pmatrix} 2,657 \\ 2,558 \\ 2,412 \\ 2,282 \\ 2,163 \\ 2,059 \\ 1,964 \\ 1,877 \\ 1,798 \\ 1,726 \\ 1,659 \\ 1,598 \\ 1,539 \\ 1,508 \end{pmatrix} - 2,059$$

A matriz \tilde{A} foi deslocada do valor 100 A por ser o valor nominal de corrente e a matriz Y foi subtraída de 2,059 que é o correspondente nominal. A intenção é garantir que o ponto de operação do sistema esteja na origem do sistema de coordenadas.

Sabendo-se que

$$X = (\tilde{A}^T \tilde{A})^{-1} \tilde{A}^T Y.$$

Logo,

$$X = (-0,0173).$$

Portanto, o ganho da função de transferência $D(s)$, $k_2 = -0,0173$. A função de transferência $D(s)$ pode se escrita assim:

$$D(s) = -0,0173.$$

A Figura 4.8 ilustra a razão de oxigênio em excesso para sucessivos valores de corrente da carga, mantida a tensão no motor no seu valor nominal (135 V), dentro da região de linearidade como ilustrado na Figura 4.3.

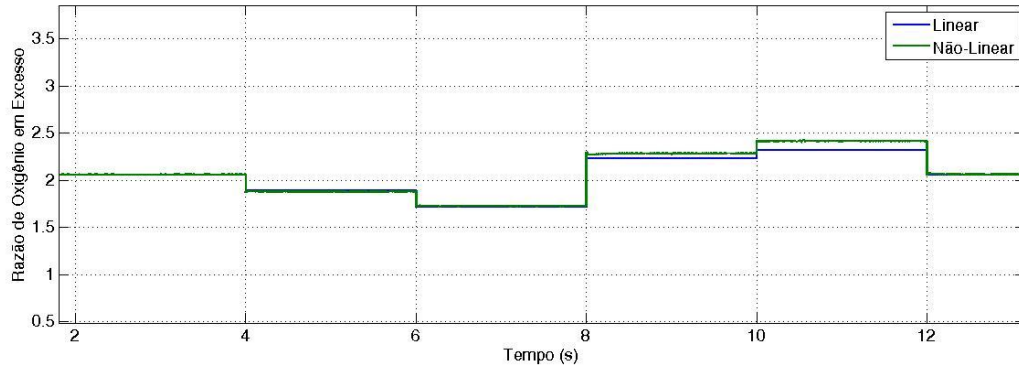


Figura 4.8 – Razão de Oxigênio em excesso para os modelos linear e não-linear em função do tempo para a planta $D(s)$

Variações de corrente impostas para a carga:

$$I = \begin{cases} I_i = 100 \text{ A}, I_f = 110 \text{ A}, & 2 \leq t < 4 \text{ s} \\ I_i = 110 \text{ A}, I_f = 120 \text{ A}, & 4 \leq t < 6 \text{ s} \\ I_i = 120 \text{ A}, I_f = 90 \text{ A}, & 6 \leq t < 8 \text{ s} \\ I_i = 90 \text{ A}, I_f = 85 \text{ A}, & 8 \leq t < 10 \text{ s} \\ I_i = 85 \text{ A}, I_f = 100 \text{ A}, & 10 \leq t < 12 \text{ s} \end{cases}$$

Note que a resposta da função de transferência $D(s)$ se ajustou de forma adequada ao modelo não-linear do sistema.

4.4 Controlador PI

A principal função da ação integral é garantir que o sinal de saída rejeite à perturbação em degrau e rastreie o sinal de referência em regime permanente. Com o controle proporcional, existe normalmente um erro em regime permanente. Com a ação integral, um pequeno erro positivo sempre irá levar a um aumento no sinal de controle e um erro negativo irá levar a um decréscimo no sinal de controle, não importa o quão pequeno seja o erro [15].

Temos da Figura 4.4 que

$$\Delta Y(s) = \frac{D(s)}{1+G(s)K(s)} \Delta I(s),$$

em que $D(s)=D$ e $\Delta I(s) = \frac{I}{s}$.

Assim, substituindo as expressões literais para $G(s)$ e $K(s)$, $G(s) = \frac{n_G(s)}{d_G(s)}$ e $K(s) = \frac{n_K(s)}{d_K(s)}$ em que $n_G(s)$ e $n_K(s)$ representam o polinômio do numerador e $d_G(s)$ e $d_K(s)$ representam o polinômio do denominador temos,

$$\Delta Y(s) = D \frac{d_G(s)d_k(s)}{n_G(s)n_k(s)+d_G(s)d_k(s)} \frac{I}{s}.$$

Como $d_K(s) = s$, pois trata-se de um controle PI, tem-se:

$$\Delta Y(s) = D \frac{d_G(s)}{n_G(s)n_k(s)+d_G(s)d_k(s)} I. \quad (4-8)$$

Assim, $\Delta Y(s)$ pode ser visto como a resposta a um impulso de corrente de amplitude I do sistema descrito pela função de transferência da equação (4-8).

A escolha do controlador PI se justifica pela sua simplicidade (apenas dois parâmetros para serem ajustados), pela sua capacidade de rejeitar perturbações em degrau. E como o sistema linear é de primeira ordem ainda há a possibilidade de se poder alocar os pólos do sistema em qualquer posição.

4.4.1 Tempo de Regulação

Polos complexos podem ser definidos em termos de suas partes reais e imaginárias [17],

$$s = -\sigma \pm j\omega_d$$

Isso significa que um polo tem uma parte real negativa se σ for positivo. Uma vez que polos complexos sempre têm o seu par conjugado, o denominador correspondente de um par complexo será

$$(s + \sigma - j\omega_d)(s + \sigma + j\omega_d) = (s + \sigma)^2 + \omega_d^2. \quad (4-9)$$

A função de transferência para um sistema de segunda ordem sem zeros pode ser escrita como

$$H(s) = \frac{\omega_n^2}{s^2 + 2\zeta\omega_n s + \omega_n^2}. \quad (4-10)$$

Expandindo a equação (4-9) e comparando com o denominador da equação (4-10) pode se achar uma correspondência entre os parâmetros

$$\sigma = \zeta\omega_n \text{ e } \omega_d = \omega_n\sqrt{1 - \zeta^2}, \quad (4-11)$$

em que o parâmetro ζ é a razão de amortecimento e ω_n a frequência natural. Os polos dessa função de transferência são alocados de um raio de distância ω_n da origem no plano-s e de um ângulo $\theta = \sin^{-1} \zeta$, como mostrado na Figura 4.9. Portanto, a razão de amortecimento reflete o nível de amortecimento como uma fração do valor crítico em que os pólos se tornam reais. Nas coordenadas polares os pólos estão em $s = -\sigma \pm j\omega_d$.

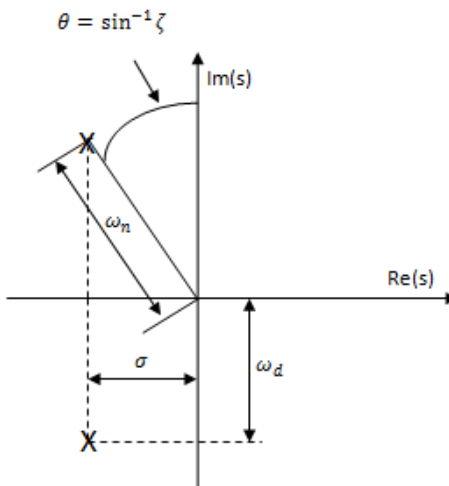


Figura 4.9 – Par de pólos complexos no plano-s

Com o propósito de determinar o tempo de regulação correspondente de uma função de transferência de 62reqü complexos a expressão de $H(s)$ pode ser manipulada de forma que os 62reqü complexos estejam na forma da equação (4-9):

$$H(s) = K \frac{\omega_n^2}{(s + \zeta\omega_n)^2 + \omega_n^2(1 - \zeta^2)}$$

A resposta ao impulso unitário no domínio do tempo para essa função de transferência é dada por:

$$h(t) = K \frac{\omega_n}{\sqrt{1-\zeta^2}} e^{-\sigma t} (\sin \omega_d t) 1(t) . \quad (4-12)$$

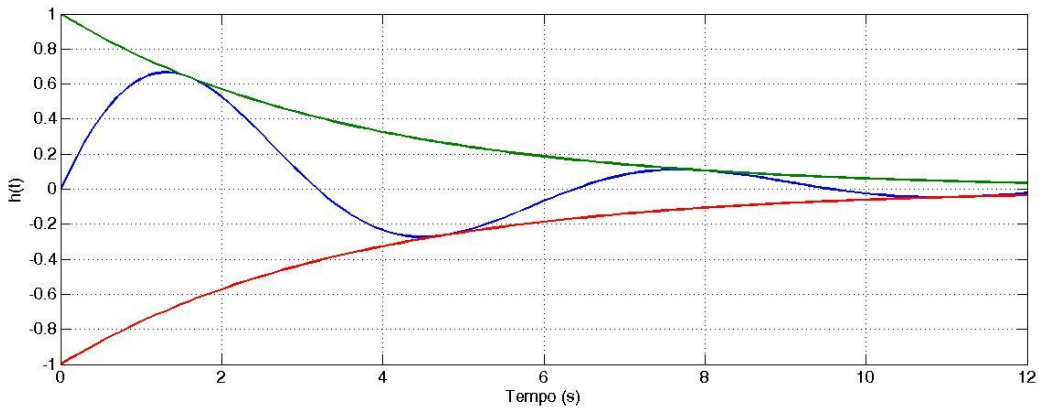


Figura 4.10 – Resposta ao Impulso da equação (4-11)

A Figura 4.10 ilustra a resposta ao impulso unitário da equação (4-12) considerando-se $K \frac{\omega_n}{\sqrt{1-\zeta^2}} = 1$. As curvas verde e vermelha representam a envoltória da curva $h(t)$ (em azul), $e^{-\sigma t}$ e $-e^{-\sigma t}$ respectivamente. Portanto, para uma resposta ao impulso unitário de 2% do valor de amplitude da equação (4-12) temos:

$$e^{-\sigma t} \cong 0,02 ,$$

o que implica

$$t_{reg} \cong \frac{4}{\sigma} = \frac{4}{\zeta\omega_n} . \quad (4-13)$$

4.4.2 Cálculo dos Parâmetros do Controlador

Adotando a configuração para função de transferência do controlador como $K(s)$, temos:

$$K(s) = K_p + \frac{K_I}{s}$$

e como

$$\Delta Y(s) = \frac{D(s)}{1+G(s)K(s)} \Delta I(s) . \quad (4-14)$$

Substituindo as expressões para $D(s)$, $G(s)$ e $K(s)$ na equação (4-14) tem-se:

$$\begin{aligned} \Delta Y(s) &= \frac{-0,0173}{1 + \left(\frac{0,0612}{0,17s+1}\right) \left(k_p + \frac{k_i}{s}\right)} \Delta I(s) \\ &= \frac{-0,1018s(0,17s+1)}{s^2+s(5,88+0,36k_p)+0,36k_i} \Delta I(s) . \end{aligned}$$

Portanto,

$$\Delta Y(s) = \frac{-0,1018s(0,17s+1)}{s^2+s(5,88+0,36k_p)+0,36k_i} \Delta I(s) . \quad (4-15)$$

4.4.2.1 Restrições

São necessários dois parâmetros para que sejam determinados os ganhos do controlador PI a ser utilizado. O tempo de regulação e a razão de amortecimento, o primeiro foi escolhido como sendo o tempo de regulação mínimo de modo que a excursão do sinal de controle ainda permanecia na região de linearidade adotada ($130V \leq V \leq 200V$), dessa forma, $t_{reg} = 0,7s$. Já a razão de amortecimento foi escolhida o valor de 0,7 como sendo tolerável.

De posse da razão de amortecimento e da equação (4-13) para o tempo de regulação, pode-se determinar a frequência natural do sistema:

$$\frac{4}{\zeta\omega_n} = 0,7 \rightarrow \omega_n = \frac{4}{0,7 \times 0,7} = 8,16 \text{ rad/s} .$$

Sabe-se da equação (4-15) que o polinômio característico do sistema é dado por:

$$P(s) = s^2 + s(5,88 + 0,36k_p) + 0,36k_i.$$

Comparando-se o polinômio característico com o de um sistema de segunda ordem,

$$P(s) = s^2 + 2\zeta\omega_n s + \omega_n^2,$$

pode-se obter os valores dos ganhos k_p e k_i do controlador:

$$2\zeta\omega_n = 5,88 + 0,36k_p, \quad (4-16)$$

$$0,36k_i = \omega_n^2. \quad (4-17)$$

Resolvendo (4-16) e (4-17) para os valores de ζ e ω_n , os valores dos ganhos k_p e k_i podem ser determinados,

$$k_i = \frac{\omega_n^2}{0,36} = \frac{8,16^2}{0,36} = 185,$$

$$k_p = \frac{2\zeta\omega_n - 5,88}{0,36} = \frac{2 \times 0,7 \times 8,16 - 5,88}{0,36} = 15,4.$$

Logo,

$k_p = 15,4$ $k_i = 185$

De posse dos ganhos determinados temos a função de transferência do controlador:

$$K(s) = 15,4 + \frac{185}{s}. \quad (4-18)$$

4.4.3 Efeito do zero na resposta do sistema

A equação (4-15) pode ser reescrita com os valores dos ganhos determinados na seção 4.4.2.1. Assim,

$$\Delta Y(s) = \frac{-0,1018(0,17s+1)}{s^2+11,42s+66,6} I. \quad (4-19)$$

A equação (4-19) pode ser dividida em duas parcelas:

$$\Delta Y_d(s) = -0,0173 \frac{s}{s^2+11,42s+66,6} I \quad \text{e} \quad \Delta Y_0(s) = -0,1018 \frac{1}{s^2+11,42s+66,6} I,$$

em que $\Delta Y_0(s)$ representa a resposta ao impulso para o sistema de segunda ordem sem zeros e $k\Delta Y_d(s)$ representa a derivada de $\Delta Y_0(s)$. Portanto,

$$\Delta Y(s) = \Delta Y_0(s) + \Delta Y_d(s) \quad (4-20)$$

A Figura 4.11 ilustra a resposta ao impulso para uma excursão de corrente dentro do intervalo de linearidade, $\Delta I = 138 - 77 = 61 \text{ A}$.

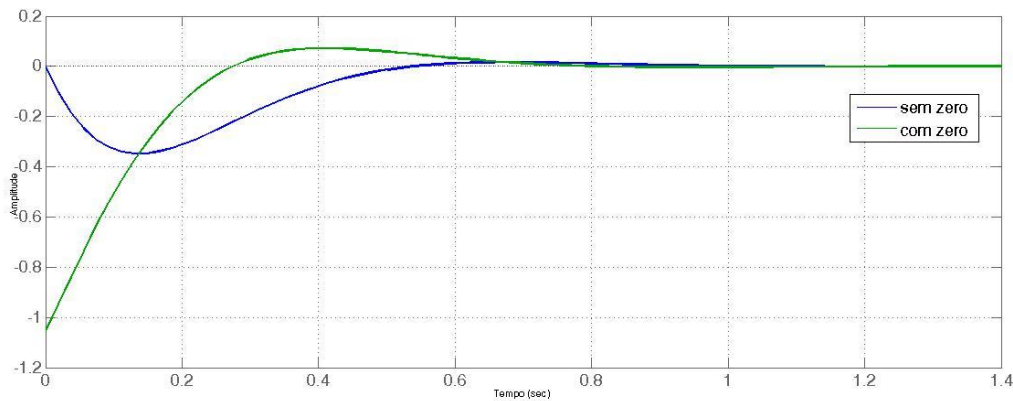


Figura 4.11 – Resposta ao Impulso

Observe que a presença do zero não influenciou no tempo de regulação do sistema de 0,7 s. Para um tempo de regulação de 0,7 s a derivada do sistema se torna constante, portanto a resposta ao impulso se torna nula. Para tempos maiores que o tempo de regulação há uma predominância da função de transferência do sistema sem zeros.

4.5 Discussão dos Resultados

A ilustração da Figura 4.12 representa o modelo linear simulado em Matlab/Simulink. Nesta simulação foram incluídas as funções de transferências $G(s)$, $D(s)$ e $K(s)$ do controlador com os respectivos ganhos determinados. Para avaliar o controle proposto foram impostas perturbações à célula dentro dos limites de linearidade da carga, conforme ilustrado na Figura 4.13.

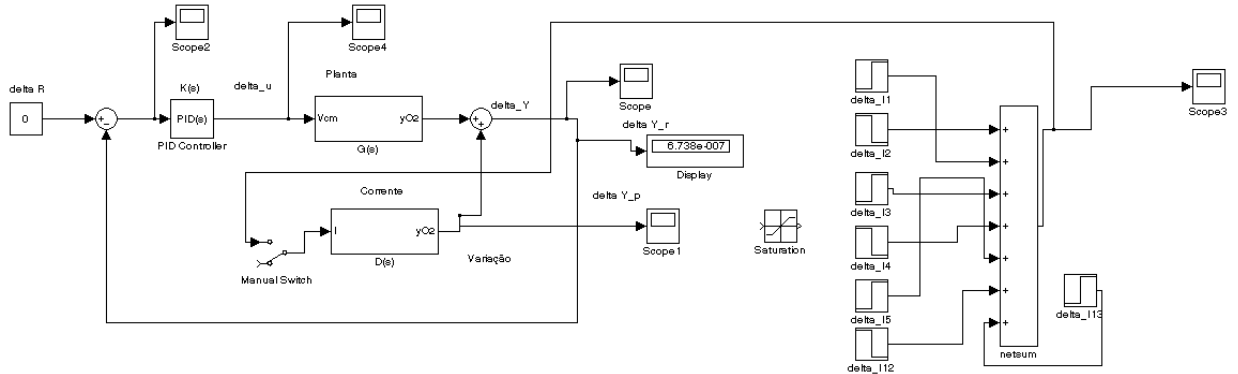


Figura 4.12 – Modelo Linear Simulado em Simulink

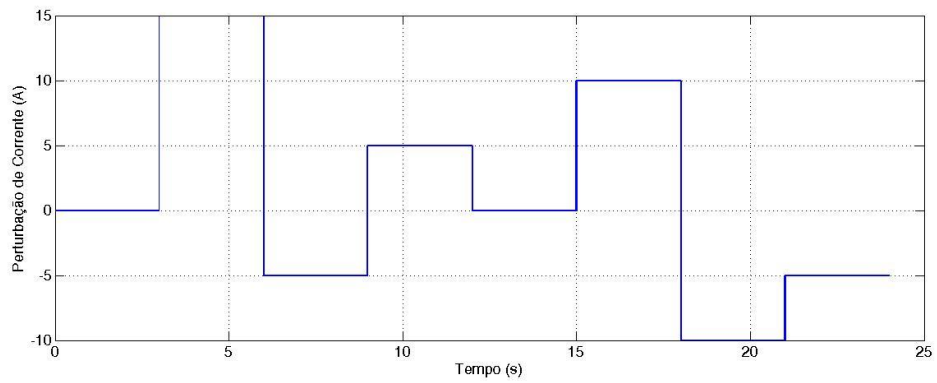


Figura 4.13 – Perturbação de Corrente para o Modelo Linear

As perturbações foram feitas através de degraus de corrente somados a partir da referência nula que representa o valor nominal de carga.

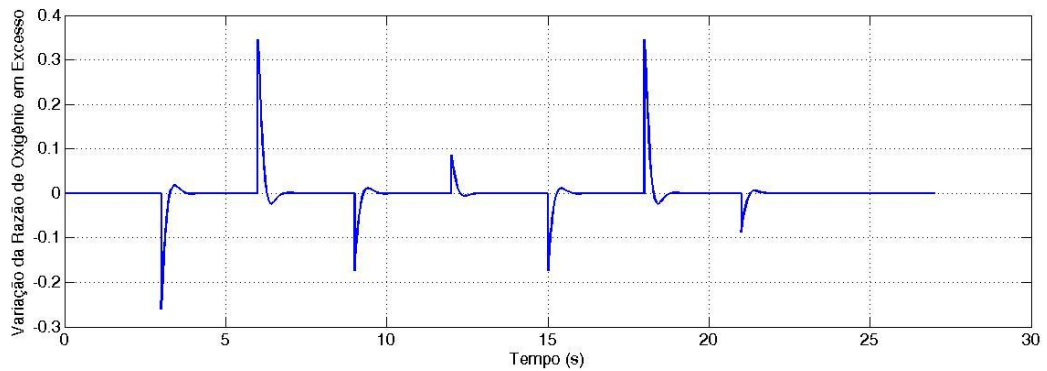


Figura 4.14 – Variação da Razão de Oxigênio em Excesso para o Controle Linear

A Figura 4.14 mostra a razão de oxigênio em excesso para o modelo linear realimentado com o controlador dado pela equação (4-18). Note que para o instante de 3 s, em que houve um aumento de carga ao sistema, a variação da razão de oxigênio em excesso variou instantaneamente para menos, uma vez que a quantidade de oxigênio exigido pela célula varia de forma instantânea com a carga. Assim, com a atuação do controle ocorre uma elevação na tensão do motor que faz com que a variação da razão de oxigênio em excesso regule na referência. A variação da tensão aplicada aos terminais do motor é ilustrada pelo sinal de controle mostrado na Figura 4.15. Pode-se observar que para as demais perturbações ocorre de forma semelhante, sempre que houver um aumento de carga haverá um aumento na tensão do motor e sempre que houver uma diminuição de carga haverá uma diminuição da tensão de forma a regular na referência.

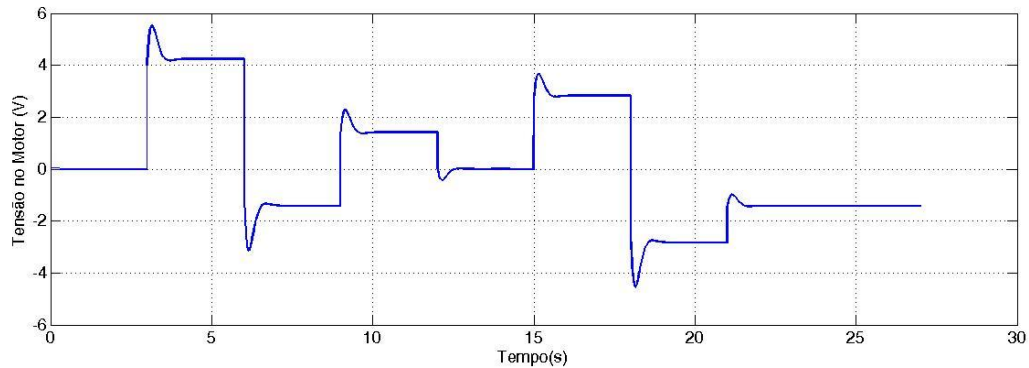


Figura 4.15 – Variação da Tensão nos Terminais do Motor para o modelo Linear

A atuação do controlador proposto tornou-se satisfatória dentro dos limites da linearidade do sistema. A rejeição à perturbação no tempo de 0,7s pode ser observada na Figura 4.14.

Será apresentado a partir de agora o modelo não-linear proposto.

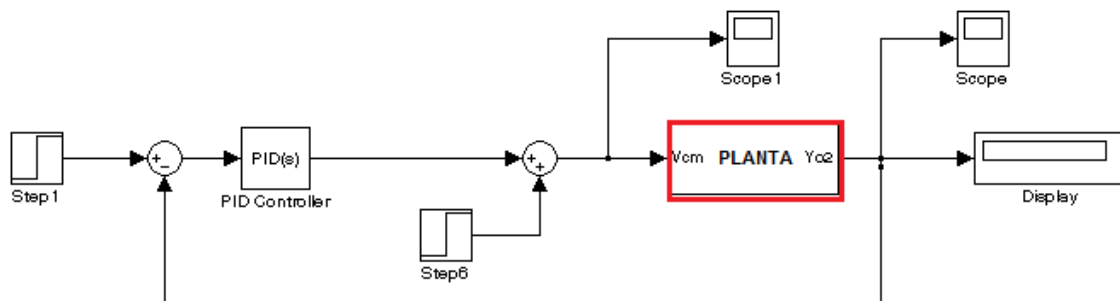


Figura 4.16 – Diagrama de Blocos para o Modelo Não-Linear simulado no Matlab/Simulink

O diagrama de blocos da Figura 4.16 representa o modelo não-linear do sistema proposto, o detalhe em vermelho na figura representa o modelo da planta que está em detalhes nos apêndices B.1 e C.1. As mesmas perturbações impostas ao modelo linear serão impostas ao modelo não-linear para avaliar o controle que foi proposto como ilustrado na Figura 4.17.

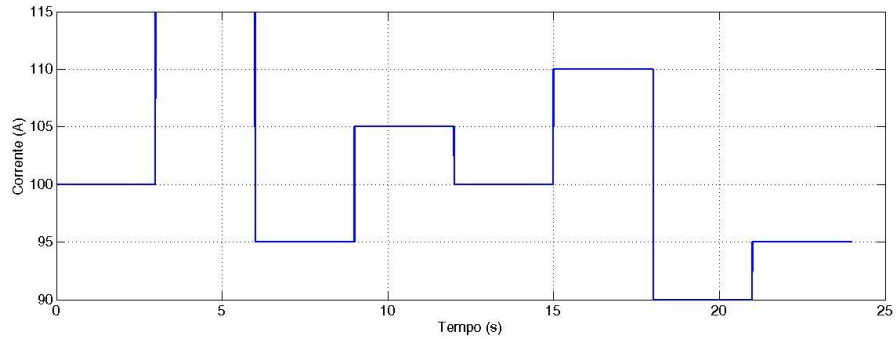


Figura 4.17 – Perturbações de Corrente para o Modelo Não-Linear

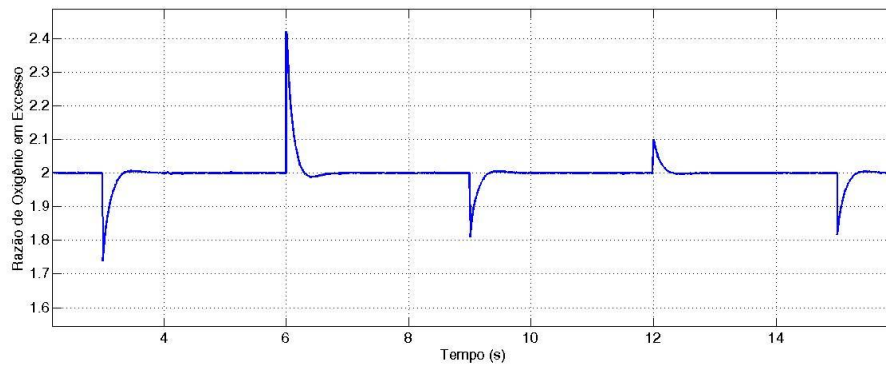


Figura 4.18 – Razão de Oxigênio em Excesso para o Modelo Não-Linear

O gráfico da Figura 4.18 ilustra a razão de oxigênio em excesso em função do tempo para o modelo não-linear.

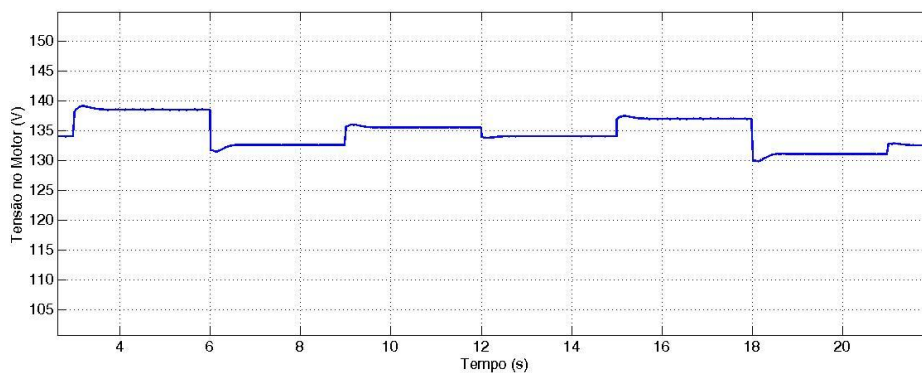


Figura 4.19 – Tensão no Motor para o Modelo Não-Linear

O gráfico da Figura 4.19 mostra a tensão no motor para o modelo não-linear. Observe a atuação do controlador de forma a ajustar a tensão de acordo com a carga.

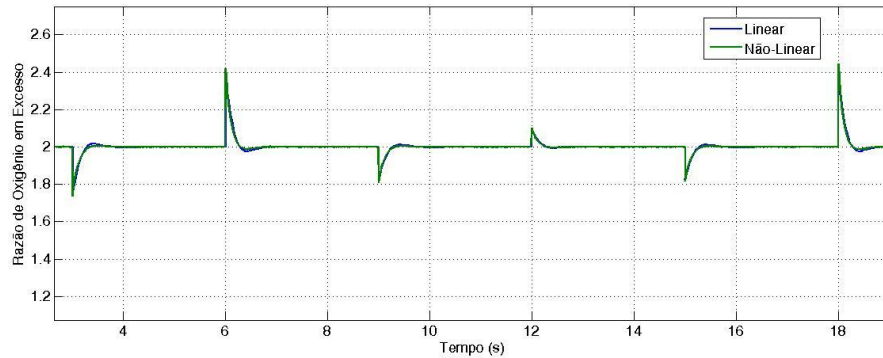


Figura 4.20 – Superposição da Razão de Oxigênio em Excesso para ambos os Modelos Linear e Não-Linear

A Figura 4.20 mostra a superposição da razão de oxigênio em excesso para o modelo linear e não-linear proposto. A figura mostra também que o modelo linear proposto se ajustou de forma adequada ao modelo não-linear dentro da região de linearidade.

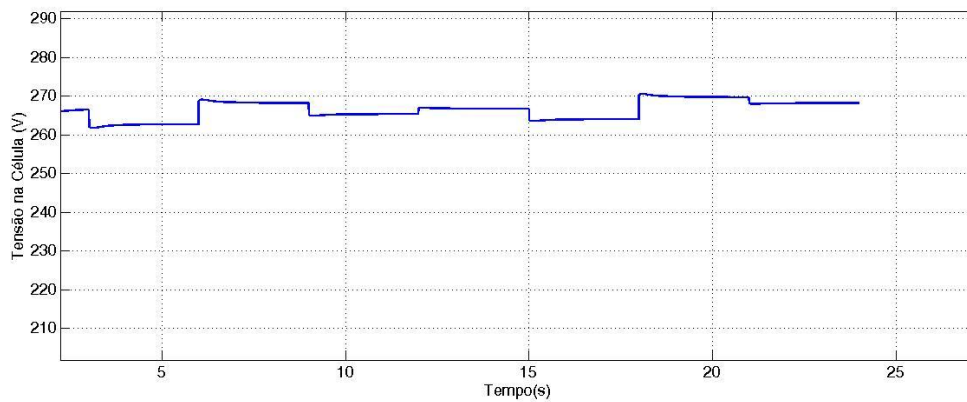


Figura 4.21 – Tensão na Célula

A Figura 4.21 mostra o comportamento da tensão na célula conforme a variação da carga e a atuação do controle.

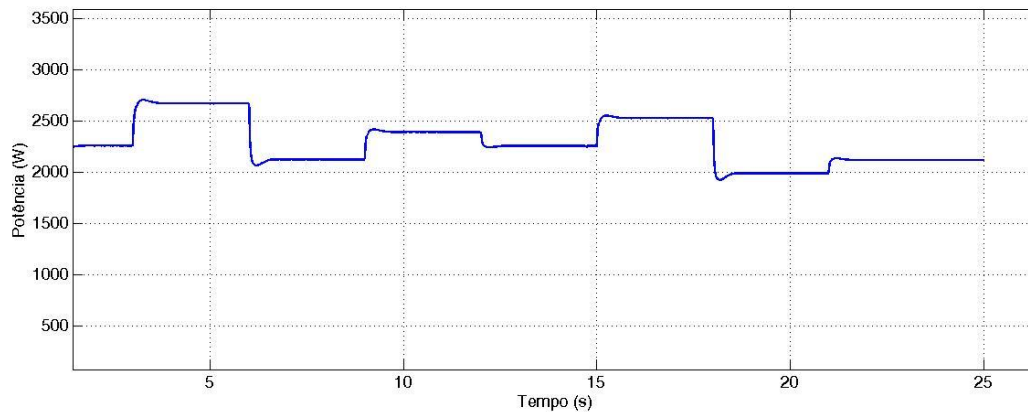


Figura 4.22 – Potência do Compressor

O gráfico da Figura 4.22 mostra a potência do compressor conforme a variação da carga de forma a manter a razão de oxigênio em excesso na referência. Observe que para perturbações de carga positiva a potência do compressor se eleva e para perturbações negativas há uma diminuição da potência. A potência nominal do compressor é de 2400 W e foi determinada a partir da corrente nominal da carga e tensão nominal do motor através da própria simulação. A potência nominal da célula é de 25 kW que é determinada pelo produto da tensão e correntes nominais da célula. Observe que o consumo do compressor é próximo de 10% da capacidade nominal da célula. O que se trata de uma coerência, pois os dispositivos auxiliares devem possuir um consumo de potência inferior à potência nominal da célula.

CONCLUSÃO GERAL

O início desse estudo mostrou que novas fontes de energia devem ser desenvolvidas como solução aos problemas da degradação ambiental que vem ocorrendo na sociedade moderna. As formas de energia atuais fazem uso contínuo de combustíveis fósseis que causam a poluição da atmosfera e do meio-ambiente. Sua queima emite uma enorme quantidade de gases poluentes, além de produzir gás carbônico responsável pelo aumento da temperatura média do planeta.

O presente trabalho tratou da possibilidade de se desenvolver um mecanismo de controle, ainda que computacional, para a razão de oxigênio em excesso produzido por uma célula a combustível de membrana polimérica. O que se trata de algo útil porque evita, por exemplo, que o compressor forneça uma potência constante na capacidade máxima da célula de forma a sempre atender a carga. Da forma como foi proposto, a potência do compressor varia conforme a exigência da carga.

Em se tratando de modelo, no Cap. 2 foram apresentadas as equações que regem o comportamento dos dispositivos auxiliares necessários à operação da célula. Foi possível observar a atuação do compressor no fornecimento do ar, foi também possível observar a atuação do cooler de forma a manter a temperatura da célula no valor constante de operação e o umidificador comportou-se de forma a manter a membrana da célula umidificada.

A seguir, no Capítulo 3, foi apresentado o modelo da célula a combustível utilizado nas simulações com todo o conjunto de equações que descrevem o comportamento do anodo, catodo, hidratação da membrana e tensão da célula. Com a construção desse modelo foi possível observar as curvas de irreversibilidade e de polarização da célula.

No último capítulo desenvolveu-se a proposta de controle. Primeiramente definiu-se um modelo linear a partir do ajuste da curva do modelo não-linear em torno de um ponto de operação, que se escolheu ser o valor nominal da célula. Feito isso, foram obtidas as funções de transferência que regem o comportamento da planta e da perturbação de corrente na célula. Ambas estavam de acordo com o modelo não-linear. A partir desse ponto desenvolveu-se o controle PI do modelo linearizado do sistema e verificou-se a sua validação no modelo não-linear. O projeto do controle PI mostrou-se satisfatório dentro dos limites de linearidade do modelo escolhido para o sistema.

Por fim, pôde-se observar que a potência exigida para acionar o compressor que iria prover o ar para o catodo da célula apresentou um consumo em torno de 10 % (2,5 kW) da capacidade nominal (25 kW) da célula. O que se trata de uma coerência, pois os dispositivos auxiliares requeridos para colocar em operação a célula não podem exceder a potência nominal entregue à carga pela célula.

Como proposta para trabalhos futuros fica a validação experimental dos modelos apresentados, verificação do comportamento do sistema de controle para outros pontos de operação, possibilidade de implementação de um motor de indução no acionamento do compressor de ar e a eventual utilização de um controle não-linear.

Bibliografia

- [1] Collecting the History of Fuel Cells. <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/index.htm>. Smithsonian Institution, 2006.
- [2] Balmer R. *Thermodynamics*, West, St Paul, Minnesota, 1990.
- [3] James Larminie and Andrew Dicks. *Fuel Cell System Explained*. John Wiley & Sons Inc, West Sussex, England, 2000.
- [4] J.C. Amphlett, R.M. Baumert, R.F. Mann, B.A. Peppley, and P.R. Roberge. Performance modeling of the Ballard Mark IV solid polymer electrolyte fuel cell. *Journal of Electrochemical Society*, 142(1):pp. 9-15, 1995.
- [5] J.H. Lee, T.R. Lalk, and A.J. Appleby. Modeling electrochemical performance in large scale proton exchange membrane fuel cell stacks. *Journal of Power Sources*, Texas, pp. 22-27, 2008.
- [6] Appleby A.J, Foulkes F.R. *Fuel Cell Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
- [7] Karl Kordesch and Gunter Simader. *Fuel Cells and Their Applications*. VHC, Weinheim, Germany, 1996.
- [8] F. Laurencelle, R. Chahine, J. Hamelin, K. Agbossou, M. Fournier, T.K. Bose, and A. Laperriere, Characterization of a Ballard MK5-E proton exchange membrane fuel cell stack, v.1, pp 66-71, 2001.
- [9] T.V. Nguyen and R.E. White. A water and heat management model for proton-exchange-membrane fuel cells, *Journal of Electrochemical Society*, North Caroline, EUA, pp. 2178-2186, 1993.
- [10] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld. Polymer electrolyte fuel cell model. *Journal of Electrochemical Society*, 1991.
- [11] L. Guzzela. Control oriented modeling of fuel-cell based vehicles. *Presentation in NSF Work-shop on the Integration of Modeling and Control for Automotive Systems*, 1999.
- [12] Pukrushpan, J.T, Modeling and Control of Fuel Cell Systems and Fuel Processors, 147 f.. Tese de Doutorado, Universidade de Michigan, EUA, 2003.
- [13] Bordons C. , Arce A., Real A.J, Constrained Predictive Control Strategies for PEM fuel cells, Minnesota, USA, pp. 14-16, 2006.

[14] S. Dutta, S. Shimpalee, and J.W Van Zee. Numerical prediction of mass-exchange between cathode and anode channels in a PEM fuel cell International, Journal of Heat and Mass Transfer, Universidade do Sul da Carolina, Columbia, EUA, Julho de 2000.

[15] Astrom K. e Hägglund T., PID Controllers: Theory, Design and Tuning, 2nd Edition, Triangle Park, EUA, NC: cap.3, 1995.

[16] Chapman J. Stephen, Electric Machinery Fundamentals, Second Edition, McGraw-Hil, EUA, cap.5, 1991.

[17] Franklin G. F., Powell J.D., "Feedback Control of Dynamic System", Fourth Edition, Prentice Hall, New Jersey,cap.3, 2002.

A.1 Apêndice

Método dos Mínimos Quadrados

Utilizamos este método quando temos uma distribuição de pontos e queremos ajustar a melhor curva a este conjunto de dados.

Inicialmente, vamos analisar o caso em que a curva de ajuste é uma função linear:

$$y_i = a + bx_i$$

Para que esta seja a reta que melhor se ajusta aos dados, devemos minimizar a soma das diferenças entre os valores de $f(x)$ tabelados, y_i , e os valores da curva de ajuste, $a + bx_i$, em cada ponto. Mas esta diferença pode ser tanto positiva quanto negativa, o que pode levar a uma soma nula das diferenças mesmo com os valores muito distantes da reta.

Uma forma de evitar o cancelamento é minimizar o quadrado da diferença. Supondo que sejam p pontos tabelados, definimos a função:

$$S(a, b) = \sum_{i=1}^p (y_i - (a + bx_i))^2$$

O problema agora é encontrar os valores de a e b que minimizam $S(a, b)$.

Usando a notação matricial com os resíduos definidos por

$$r_i = y_i - (a + bx_i)$$

e definindo as matrizes

$$X = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}, Y = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_p \end{pmatrix}, R = \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ \vdots \\ r_p \end{pmatrix}, A = \begin{pmatrix} 1 & x_1 \\ 1 & x_2 \\ \vdots & \vdots \\ 1 & x_p \end{pmatrix}$$

segue que $y_i = a + bx_i$ para todo i variando de 1 até p é o mesmo que $AX = Y$. Assim, como queremos minimizar

$$S(a, b) = \sum_{i=1}^p r_i^2$$

em notação matricial temos que

$$\sum_{i=1}^p r_i^2 = R^T R$$

em que

$$R = Y - AX$$

Detonando $M = S(a, b)$, temos

$$M = (Y - AX)^T (Y - AX) = Y^T Y - X^T A^T Y - Y^T A X + X^T A^T A X$$

Queremos obter os parâmetros a, b ou, em notação matricial, o vetor X de modo a minimizar M . Para isso, o gradiente M (ou seja, a derivada primeira da função de duas variáveis M) deve ser nulo

$$\nabla M = -A^T Y - Y^T A + 2A^T A X = 0 \rightarrow A^T A X = A^T Y$$

Assim, para encontrarmos, a e b que faça com que a soma do quadrado das diferenças entre y_i e $a + bx_i$ seja mínima basta resolvermos o sistema linear

$$A^T A X = A^T Y$$

Como a matriz $A^T A$ é simétrica definida positiva, o sistema linear admite solução única e esta solução será o ponto crítico que será o ponto mínimo.

$$X = (A^T A)^{-1} A^T Y \tag{A1-1}$$

Podemos generalizar esse resultado para ajustarmos qualquer polinômio da forma

$$y = a_0 + a_1 x + \dots + a_n x^n$$

aos pontos (x_i, y_i) . Basta que

$$r_i = y_i - (a_0 + a_1 x + \dots + a_n x^n)$$

$$X = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_p \end{pmatrix}, Y = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_p \end{pmatrix}, R = \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ \vdots \\ r_p \end{pmatrix}, A = \begin{pmatrix} 1 & x_1 & x_1^2 & \dots & x_1^n \\ 1 & x_2 & x_2^2 & \dots & x_2^n \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ 1 & x_p & x_p^2 & \dots & x_p^n \end{pmatrix}$$

B.1 Apêndice

a. Modelo do Motor - Compressor

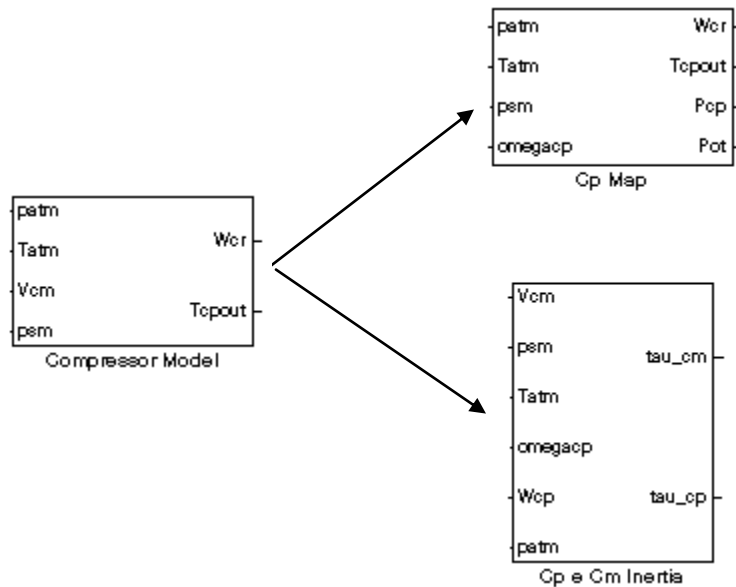


Figura a.1 – Modelo do Motor Compressor

Rotinas em Matlab para o mapa do compressor

```
function [Wcr,Tcput,Pcp,Pot] = fcn(patm,psm,Tatm,omegacp)
Pe=6E3; % output power
Vc=0.70; % average cell voltage
Ra=2.869E2;
pa=1.23;
dc=0.2286;
gama=1.4;
Cp=1004;
ncp=0.80;
a4=-3.69906E-5;
a3=2.70399E-4;
a2=-5.36235E-4;
a1=-4.63685E-5;
a0=2.21195E-3;
b2=1.76567;
b1=-1.34837;
b0=2.44419;
c5=-9.78755E-3;
c4=0.10581;
c3=-0.42937;
```

```

c2=0.80121;
c1=-0.68344;
c0=0.43331;
delta=patm/101325;
theta=Tatm/298;
Ncp=omegacp/(2*pi/60);% Convertendo para rpm
Ncr=Ncp/sqrt(theta);
Uc=(pi/60) * dc * Ncr; % Ncr=Ncp/sqrt(theta)
psi=Cp*Tatm*((psm/patm).^((gama-1)/gama)-1)./(0.5*Uc.^2);
M=Uc/(sqrt(gama*Ra*Tatm));
phimax=a4*M^4+a3*M^3+a2*M^2+a1*M+a0;
psimax=c5*M^5+c4*M^4+c3*M^3+c2*M^2+c1*M+c0;
beta=b2*M^2+b1*M+b0;
phi=phimax*(1-exp(beta*((psi/psimax)-1)));
Wcr=phi*pa*(pi/4)*dc^2*Uc;
%Wcr=Wcp*sqrt(theta)/delta;
Tcput=Tatm + Tatm/ncp * ((psm/patm)^((gama-1)/gama)-1);
Pcp=psm;
%Cálculo da potencia do compressor
m_flow_rate=3.57E-7*2*Pe/Vc;
Pot=Cp*Tatm/ncp * ((psm/patm)^0.286-1)*m_flow_rate;
end

```

Rotinas em Matlab para o conjunto motor-compressor

```

% Para o motor
function tau_cm = fcn(Vcm,omegacp)
n_cm=0.98;
kv=0.0153;
kt=0.0153;
Rcm=0.82;
tau_cm=(n_cm*kt/Rcm)*(Vcm-kv*omegacp);

end

%Para o compressor
function Tau_cp = fcn(psm,omegacp,patm,Wcp,Tatm)
Wcp,psm,omegacp
ncp=0.80;
gama=1.4;
Cp=1004;
Tau_cp=(Cp/omegacp) * (Tatm/ncp) * ((psm/patm)^((gama-1)/gama)-1)*Wcp;
end

```

b. Modelo da Câmara de Distribuição de Entrada

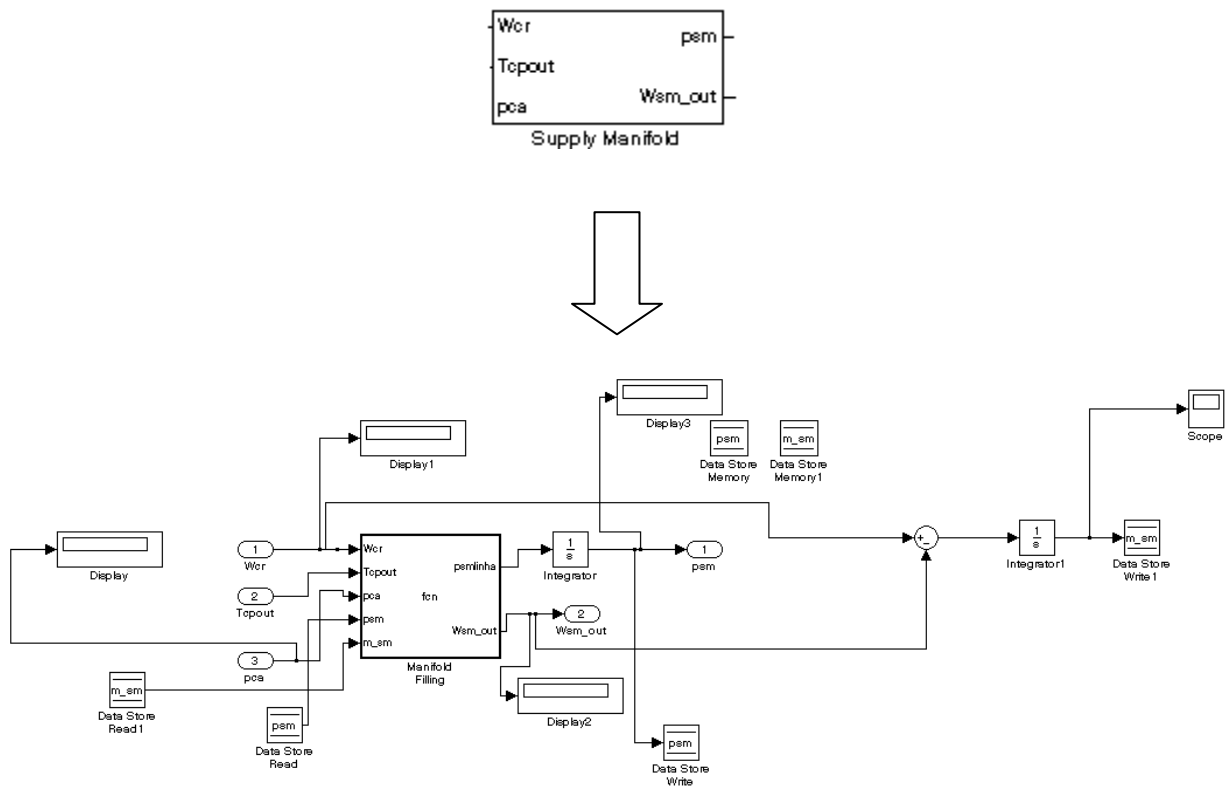


Figura b.1 – Modelo da Câmara de Distribuição de Entrada

Rotinas em Matlab para a Câmara de Distribuição de Entrada

```
function [psmlinha,Wsm_out] = fcn(Wcr,Tcpout,pca,psm,m_sm)
gama=1.4;
ksm_out=0.3629E-5;
Vsm=0.02;
Ra=286.9;
R=8.314;
Ma_atm=28.82E-3; % conferir
Wsm_out=ksm_out*(psm-pca);
Tsm=psm*Vsm*Ma_atm/R*m_sm
psmlinha=gama*Ra/Vsm *(Wcr*Tcpout-Wsm_out*Tsm);
pca
psm
m_sm
end
```


c. Modelo do Cooler (Estático)

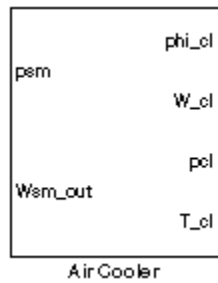


Figura c.1 – Modelo do Cooler

Rotina em Matlab para o Cooler (Estático)

```
function [phi_cl,W_cl,pcl,T_cl] = fcn(psm,Wsm_out)
T_atm=298.15;
T_cl=353.15;
patm=101325;
phi_atm=0.5;
x_atm=-1.69E-10*T_atm^4+3.85E-7*T_atm^3-3.39E-4*T_atm^2+0.143*T_atm-20.92;
psat_atm=(10^x_atm)*10^3
x_cl=-1.69E-10*T_cl^4+3.85E-7*T_cl^3-3.39E-4*T_cl^2+0.143*T_cl-20.92;
psat_cl=(10^x_cl)*10^3
phi_cl=psm*phi_atm*psat_atm/(patm*psat_cl)
W_cl=Wsm_out;
pcl=psm;
end
```

d. Modelo do Umidificador (Estático)

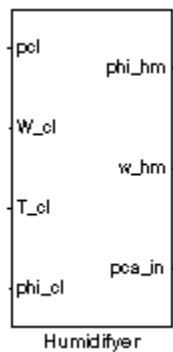


Figura d.1 – Modelo do Umidificador

Rotina em Matlab para o Modelo do Umidificador (Estático)

```
function [phi_hm,W_hm,pca_in] = fcn(phi_cl,pcl,W_cl,T_cl)
W_cl
Mv=18.02E-3;
Ma=28.82E-3;
x_cl=-1.69E-10*T_cl^4+3.85E-7*T_cl^3-3.39E-4*T_cl^2+0.143*T_cl-20.92;
psat_Tcl=(10^x_cl)*10^3
pv_cl=phi_cl*psat_Tcl
pa_cl=pcl-pv_cl
omega_cl=Mv/Ma * pv_cl/pa_cl
Wa_cl=1/(1+omega_cl) * W_cl
Wv_cl=W_cl-Wa_cl
phi_des=1; %verificar
Wv_inj=((Mv/Ma) * ((phi_des*psat_Tcl)/pa_cl) * Wa_cl) - Wv_cl
Wv_hm=Wv_cl+Wv_inj
pv_hm=(Wv_hm/Wa_cl) * (Ma/Mv) * pa_cl;
phi_hm=pv_hm/psat_Tcl % Saída
W_hm=Wa_cl+Wv_cl+Wv_inj % Saída
pca_in=pa_cl+phi_des*psat_Tcl;
Wa_cl
Wv_cl
end
```

e. Modelo da Câmara de Distribuição de Saída

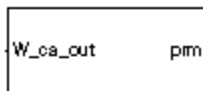


Figura e.1 – Modelo da Câmara de Distribuição de Saída

Rotina em Matlab para o Modelo da Câmara de Distribuição de Saída

```
function Wrm_out= fcn(prm)
Trm=80+273.15;
Vrm=0.005;
gama=1.4;
R=8.3145;
At=0.002;
patm=101325;
Cd_rm=0.0124;
if (patm/prm) > (2/(gama+1))^((gama)/(gama-1))
    Wrm_out=Cd_rm*At*prm/(sqrt(R)*Trm) * (patm/prm)^(1/gama) *
    ((2*gama/(gama-1) * (1-(patm/prm)^((gama-1)/gama))))^(1/2);
else
    Wrm_out=Cd_rm*At*prm/(sqrt(R)*Trm) * sqrt(gama) *
    (2/(gama+1))^((gama+1)/(2*(gama-1)));
end
end
```

C.1 Modelo da Célula

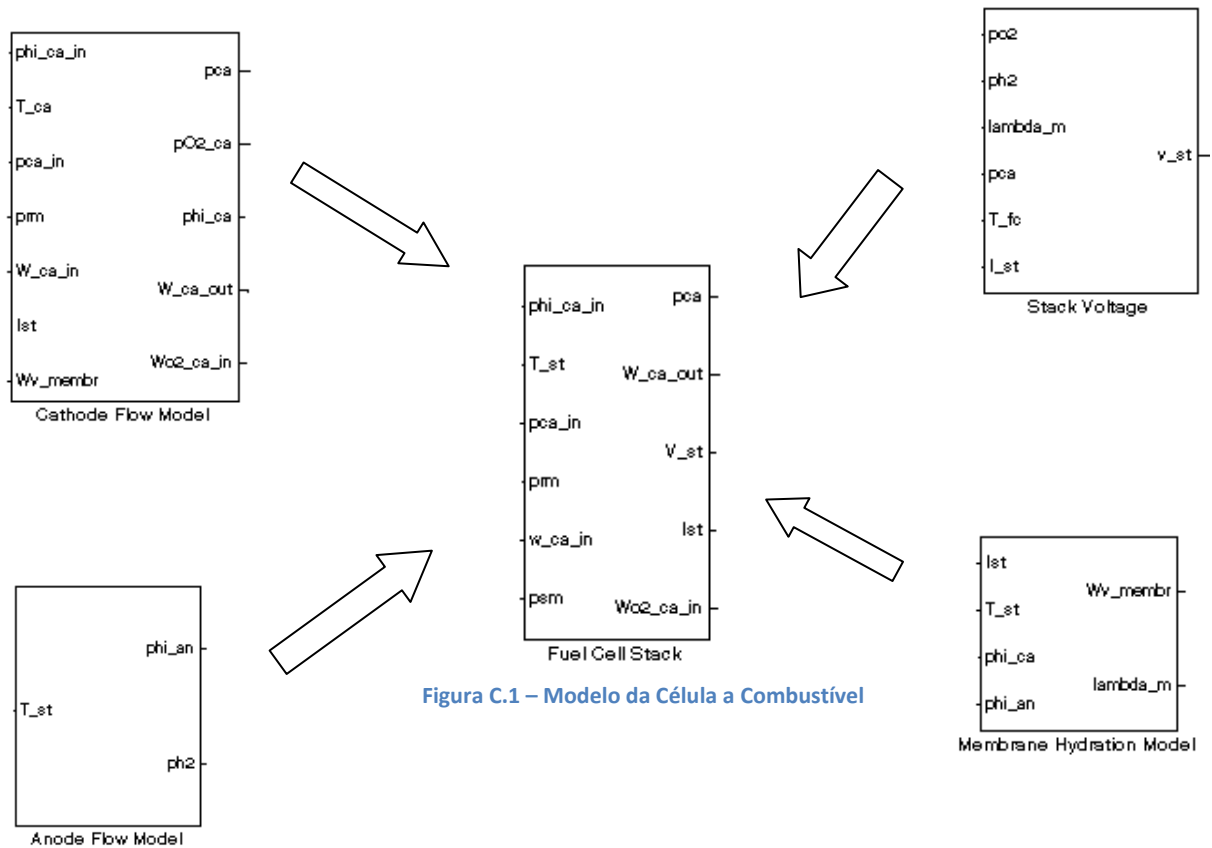


Figura C.1 – Modelo da Célula a Combustível

Rotina em Matlab para o Modelo do Catodo

```
function [dmN2, dmO2, dmW, psat, pca, phi_ca, W_ca_out, W02_ca_in]=
fcn(phi_ca_in, T_ca, prm, W_ca_in, Ist, pO2_ca, pN2_ca, pv_ca, Wv_membr, pca_in)
Mv=18.02E-3;

F=96485;

n=381;

MN2=28E-3;

MO2=32E-3;

yO2_ca_in=0.21;

kca_out=0.2177E-5;

x_st=-1.69E-10*T_ca^4+3.85E-7*T_ca^3-3.39E-4*T_ca^2+0.143*T_ca-20.92;

psat=(10^x_st)*10^3
```

```

pv_ca_in=phi_ca_in*psat %ok
pa_ca_in=pca_in-pv_ca_in %ok
Ma_ca_in=y02_ca_in*MO2 + (1-y02_ca_in)*MN2 %ok
omega_ca_in=Mv/Ma_ca_in * pv_ca_in/pa_ca_in %ok
Wa_ca_in=1/(1+omega_ca_in) * W_ca_in %ok
Wv_ca_in=W_ca_in-Wa_ca_in %ok
x02_ca_in=y02_ca_in*MO2/(y02_ca_in*MO2+(1-y02_ca_in)*MN2) %ok
W02_ca_in=x02_ca_in*Wa_ca_in % ok
WN2_ca_in=(1-x02_ca_in)*Wa_ca_in % ok
%-----
pa_ca=p02_ca+pN2_ca
pca=pa_ca+pv_ca
W_ca_out=kca_out*(pca-prm)
y02_ca=p02_ca/pa_ca
Ma_ca=y02_ca*MO2+(1-y02_ca)*MN2 %determinar y02_ca
omega_ca_out=Mv/Ma_ca * pv_ca/pa_ca
Wa_ca_out=1/(1+omega_ca_out) * W_ca_out
Wv_ca_out=W_ca_out-Wa_ca_out
x02_ca=(y02_ca*MO2)/(y02_ca*MO2+(1-y02_ca)*MN2)
W02_ca_out=x02_ca*Wa_ca_out
WN2_ca_out=(1-x02_ca)*Wa_ca_out
W02_reacted=MO2*n*Ist/(4*F)
Wv_ca_gen=Mv*n*Ist/(2*F)
dmN2=(WN2_ca_in-WN2_ca_out)
dmW=(Wv_ca_in-Wv_ca_out+Wv_ca_gen+Wv_membr)
dmO2=(W02_ca_in-W02_ca_out-W02_reacted)
phi_ca=pv_ca/psat

```

end

```
function [pO2_ca,pN2_ca,pv_ca] = fcn(T_ca,psat,mN2,mO2,mW)
%Determinação das pressões parciais
Rv=461.5;
RO2=259.8;
RN2=296.8;
Vca=0.01;
mv_max_ca=psat*Vca/(Rv*T_ca);
if mW <=mv_max_ca
    mv_ca=mW;
else
    mv_ca=mv_max_ca;
end
pO2_ca=mO2*RO2*T_ca/Vca
pN2_ca=mN2*RN2*T_ca/Vca
pv_ca=mv_ca*Rv*T_ca/Vca;
end
```

Rotina em Matlab para o Modelo do Anodo

```
function [phi_an,ph2] = fcn(T_st,pan)
x_st=-1.69E-10*T_st^4+3.85E-7*T_st^3-3.39E-4*T_st^2+0.143*T_st-20.92;
psat=(10^x_st)*10^3;
phi_an=0.80;
pv_an=phi_an*psat;
ph2=pan-pv_an;
end
```

Rotina em Matlab para o Modelo da Hidratação da Membrana

```
function [Wv_membr,lambda_m] = fcn(Ist,T_st,phi_ca,phi_an)
Mv=18.02E-3;
n=381;
Afc=280;
F=96485;
tm=0.01275;
Dy=1;
%iniciando as variaveis
lambda_m=1;
lambda_an=1;
lambda_ca=1;
%-----
am=(phi_ca+phi_an)/2;
if (am>0) && (am<=1)
    lambda_m=0.043+17.81*am-39.85*am^2+36*am^3;
elseif (am>1) && (am<3)
    lambda_m=14+1.4*(am-1);
end
i=Ist/Afc;
if (lambda_m<2)
    Dy=1E-6;
```

```

elseif (lambda_m>=2) && (lambda_m<=3)
    Dy=1E-6*(1+2*(lambda_m));
elseif (lambda_m>3) && (lambda_m<4.5)
    Dy=1E-6*(3-1.67*(lambda_m-3));
elseif (lambda_m>=4.5)
    Dy=1.25E-6;
end

if (phi_an>0) && (phi_an<=1)
    lambda_an=0.043+17.81*phi_an-39.85*phi_an^2+36*phi_an^3;
elseif (phi_an>1) && (phi_an<3)
    lambda_an=14+1.4*(phi_an-1);
end
if (phi_ca>0) && (phi_ca<=1)
    lambda_ca=0.043+17.81*phi_ca-39.85*phi_ca^2+36*phi_ca^3;
elseif (phi_ca>1) && (phi_ca<3)
    lambda_ca=14+1.4*(phi_ca-1);
end
pm_dry=0.002;
Mm_dry=1.1;
cv_an=pm_dry/Mm_dry * lambda_an;
cv_ca=pm_dry/Mm_dry * lambda_ca;
Dw=Dy*exp(2416*(1/303-1/T_st));
nd=0.0029*lambda_m^2+0.05*lambda_m-3.4E-19;
Nv_membr=nd*i/F * Dw*(cv_ca-cv_an)/tm;
Wv_membr=Nv_membr*Mv*Afc*n;
end

```

Rotina em Matlab para o Modelo da Tensão na Célula

```

function V_st = fcn(pO2,ph2,lambda_m,pca,T_fc,i_st)
A_st=280; %cm2
j_ist=i_st/A_st;
n=381;
x_st=-1.69E-10*T_fc^4+3.85E-7*T_fc^3-3.39E-4*T_fc^2+0.143*T_fc-20.92;
psat=((10^x_st)*10^3);
psat_atm=((10^x_st)*10^3)/101325; %em atm
psat_bar=psat_atm/0.986923;
pca_bar=pca/10^5;
pO2_bar=pO2/10^5;
pH2_bar=ph2/10^5;
E=1.229-8.5E-4*(T_fc-298.15)+4.308E-
5*T_fc*(log(pH2_bar/1.0325)+0.5*log(pO2_bar/1.01325));
if (pca_bar-psat_bar)>=0
    v0=0.279-8.5E-4*(T_fc-298.15)+4.308E-5*T_fc*(log((pca_bar-
psat_bar)/1.01325)+0.5*log(0.1173*(pca_bar-psat_bar)/1.01325));
else
    v0=0;
end
va=(-1.618E-5*T_fc+1.618E-2)*(pO2_bar/0.1173+psat_bar)^2+(1.8E-4*T_fc-
0.166)*(pO2_bar/0.1173+psat_bar)+(-5.8E-4*T_fc+0.5736);
c1=10;
tm=0.01275;
%lambda_m=14;

```

```

b1=0.005139*lambda_m-0.00326;
b2=350;
sigma_m=b1*exp(b2*(1/303-1/T_fc))
R_ohm=tm/sigma_m
yy=(pO2_bar/0.1173+psat_bar)/101325;
if yy<2 %2 atm
    c2=(7.16E-4*T_fc-0.622)*(yy)+(-1.45E-3*T_fc+1.68);
else
    c2=(8.66E-5*T_fc-0.068)*(yy)+(-1.6E-4*T_fc+0.54);
end
    i_max=2.2;
    c3=2;
    V_fc=E-(v0+va*(1-exp(-c1*j_ist)))-(j_ist*R_ohm)-
(j_ist*(c2*j_ist/i_max)^c3)
    V_st=n*V_fc;
q=va*(1-exp(-c1*j_ist))
r=(j_ist*R_ohm)
s=j_ist*(c2*j_ist/i_max)^c3
c2
end

```