

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA ELÉTRICA**

**Estudo, Desenvolvimento e Teste de Protótipos de
Células a Combustível com Membrana para Troca de
Prótons (PEM) com Utilização Direta de Metanol e Etanol**

**Dissertação submetida à Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
como parte dos requisitos para a obtenção do grau de
Mestre em Engenharia Elétrica.**

JORGE LUIZ GAVILLON

Orientador: José Wagner Maciel Kaehler, Dr.

Porto Alegre, setembro de 2006

Agradecimentos

Aos professores Dr. Vicente Mariano Canalli e Dr. Marçal Pires, pelo integral apoio.

Ao meu orientador Dr. José Wagner Maciel Kaehler pela disponibilidade e pelo apoio.

Aos diretores da Faculdade de Engenharia, prof. Eduardo Giugliani e prof. Edgar Bortolini.

À ANEEL, à CEEE e à PUCRS que financiaram este projeto de pesquisa.

Ao gerente de projetos da CEEE, Paulo Renato Soares, e à Luisa Garcia, também da CEEE, à Luiza Garcia e ao Carlos Eduardo Raposo, também da CEEE.

Ao meu amigo Henrique Simonetto pela amizade fraterna, pela dedicação e pela inestimável contribuição a este trabalho.

Aos colegas do projeto e de aula (Marta Baltar, Cenira, Alessandro, Cadu).

Aos técnicos e estagiários do LCEE (Francisco e Washington) e do LQAmb (Roberto e Isadora) pela grande ajuda.

Aos meus filhos, Póti, Luisa e André. Aos meus pais (Jaques, in memoriam, e Esther) e aos demais familiares.

À Marinice, minha namorada, por todo seu amor e companheirismo.

Aos meus companheiros do Namastê e a todos os meus amigos.

Aos seguintes laboratórios, grupos de pesquisa e órgãos da PUCRS que colaboram com o desenvolvimento deste trabalho:

Laboratório de Química Analítica e Ambiental (LQAmb);

Laboratório de Conversão Eletromecânica de Energia (LCEE);

Grupo de Pesquisa em Gestão de Energia (GPGE);

Laboratório de Controle Hidráulico e Pneumático (LCHP);

Setor de Importação;

Setor Financeiro;

Setor de Segurança e Medicina do Trabalho – SESMT;

Prefeitura Universitária;

Setor de Recursos Humanos;

Divisão de Obras;

Setor de Refrigeração

Faculdade de Química;

Faculdade de Engenharia

À empresa Air Products, pela colaboração neste projeto.

À todas as pessoas que colaboraram direta ou indiretamente neste trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada a PUCRS como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Elétrica.

Estudo, Desenvolvimento e Teste de Protótipos de Células a Combustível com Membrana para Troca de Prótons (PEM) com Utilização Direta de Metanol e Etanol

Jorge Luiz Gavillon

Setembro de 2006.

Orientador: José Wagner Maciel Kaehler, Dr.

Área de Concentração: Sistemas de Energia.

Linha de Pesquisa: Planejamento e Gestão de Sistemas de Energia.

Projeto de Pesquisa Vinculado: Estudo e Aplicação de Células a Combustível na Geração de Energia – ANEEL/CEEE/PUCRS.

Palavras-chave: célula a combustível, metanol, PEM, geração de energia, impacto ambiental.

Esta dissertação tem por objetivo o estudo e a implementação de protótipos das células a combustível com utilização direta de metanol e etanol. As células a combustível com utilização direta de metanol (DMFC) possuem vantagens em relação a outros tipos de células a combustível como a utilização de um combustível líquido, facilmente armazenável e disponível no mercado e de operar em baixa temperatura, entrando rapidamente em regime de trabalho. Além de aplicações veiculares e estacionárias, as DMFC se tornaram, em função dessas características, uma escolha preferencial para utilização em aparelhos portáteis e hoje são desenvolvidas pesquisas e aplicações para esse mercado. É apresentada a metodologia de testes de forma a viabilizar a comparação de resultados alcançados por outros grupos de pesquisa assim como demonstrar a evolução dos protótipos a partir das análises efetuadas. Como alternativa voltada para combustível nacional e renovável é testada e avaliada a utilização de etanol (álcool etílico) na célula implementada.

Visando avaliar a possibilidade de aplicação prática, é implementado um sistema piloto de iluminação com a utilização de led de alta eficiência alimentado por DMFC. Assim é realizada uma projeção financeira e uma avaliação técnica da construção de uma célula de 1 kW, que se mostrou factível. Como resultado deste trabalho pioneiro foi implementada a primeira célula a combustível com utilização direta de metanol do sul do Brasil tendo sido incorporada a tecnologia de células com utilização direta de metanol e etanol. Em função do trabalho conjunto com a equipe do projeto vinculado, foi implantado um laboratório de estudo e pesquisa de células a combustível.

Abstract of Dissertation presented to PUCRS as one of the requirements to obtain
Masters Degree in Electrical Engineering.

Study, Development and Test of Direct Methanol and Ethanol Proton Exchange Membrane Fuel Cells Prototypes

Jorge Luiz Gavillon

September 2006

Advisor: José Wagner Maciel Kaehler, Dr.

Concentration Field: Systems of Energy.

Line of Research: Planning and Management of Systems of Energy.

Linked Research Project: Study and Application of Fuel Cells for Energy Generation.

Keywords: fuel cell, methanol, PEM, power generation, environment impact.

This Thesis aims at performing the study and implementation of the direct methanol and ethanol fuel cell prototypes. The main advantages of the Direct Methanol Fuel Cells (DMFC), comparing with other fuel cells types, are the utilization of a liquid fuel, easily storable and available and the low operation temperature, quick to achieve. Besides automotive and stationary applications, the DMFC became, considering these characteristics, the preferable choice for portable equipment. Today, research and applications are developed for this market. The test methodology is presented to make possible comparison with other research groups results and to demonstrate the prototype evolution as a consequence of the analysis of the results. As an alternative with a renewable and national fuel, the use of ethanol in the prototype is tested and evaluated.

A pilot illumination system with a high efficiency led is implemented as a means of evaluating the feasibility of a practical application. A financial projection and a technical evaluation of the implementation of a 1 kW stack are performed, and it proved to be feasible. As a result of this pioneer effort, the first DMFC of South Brazil was implemented, incorporating the technology of direct methanol and ethanol fuel cells, and, due to the study integrated with other groups of this project, a fuel cell research and development laboratory was installed.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL	1
1.1 Introdução	1
1.2 Conceito de Célula a Combustível	1
1.3 Objetivo e Principais Contribuições	2
1.4 Justificativa	2
1.5 Estrutura da Dissertação	4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 Histórico das Células a Combustível	6
2.2 Classificação das Células a Combustível	7
2.2.1 Célula a combustível alcalina – AFC (<i>Alkaline Fuel Cell</i>)	8
2.2.2 Célula a combustível de ácido fosfórico – PAFC (<i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>)	9
2.2.3 Célula a combustível de carbonato fundido – MCFC (<i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>)	9
2.2.4 Célula a combustível de óxido sólido – SOFC (<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>) .	10
2.2.5 Célula a combustível com membrana para troca de prótons – PEMFC (<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>)	10
2.2.5.1 Descrição do MEA (montagem membrana-eletrodo)	11
2.2.6 Célula a combustível com utilização direta de metanol – DMFC (<i>Direct Methanol Fuel Cell</i>)	12
2.3 Movimento de Cargas no Interior dos Diversos Tipos de Células a	

combustível	12
2.4 Princípio de Funcionamento das Células a Combustível Com Utilização Direta de Metanol – DMFC	13
2.4.1 Utilização de etanol	15
2.4.2 Limitações apresentadas pelas DMFC.....	16
2.5 Eficiência Energética	17
2.6 Aplicações	19
2.7 Conclusões	19
3 ESTUDO DAS CÉLULAS COM UTILIZAÇÃO DIRETA DE METANOL E	
ETANOL	20
3.1 Introdução	20
3.2 Formulação da Proposta de Construção do Protótipo PUCRS	20
3.3 Projeto da Célula a Combustível Com Utilização Direta de Metanol	22
3.3.1 Materiais empregados	23
3.4 Infra-Estrutura e Processos Utilizados nos Testes	26
3.5 Operação de Células Didáticas	27
3.5.1 Methanol Fuel Cell Junior	27
3.5.2 DT Fan	29
3.5.3 HydroGenius Methanol Fuel Cell	29
3.5.4 Educational Direct Ethanol Fuel Cell (EDEFEC-01)	32
3.5.5 Associação em série das células	33
3.6 Conclusões	35
4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E TESTE DOS PROTÓTIPOS IMPLEMENTADOS	36
4.1 Introdução	36
4.2 Equipamentos e Materiais Empregados nos Testes das Células	37
4.3 Método Experimental	38
4.4 Estudo Comparativo Experimental	41
4.4.1 Protótipo adaptado	41
4.4.2 O primeiro protótipo – DMFC-1	44
4.4.3 Alterações nos eletrodos e na montagem	46
4.4.4 Circulação forçada do metanol	49
4.4.5 Circulação forçada de ar e oxigênio	52

4.4.6 Operação com aquecimento	54
4.4.7 Comparação com as especificações do fabricante do MEA	56
4.4.8 Teste com MEA distinto	59
4.4.9 Utilização de etanol no protótipo	60
4.4.10 Utilização de etanol veicular	63
4.5 Conclusões	65
5 ASSOCIAÇÃO DE CÉLULAS COM EXEMPLO DE APLICAÇÃO E	
PROJEÇÃO DE INVESTIMENTO PARA A CONTINUIDADE DA PESQUISA ..	66
5.1 Introdução	66
5.2 Associação em Série dos Protótipos	67
5.3 Montagem de um sistema simples de iluminação baseado em DMFC	70
5.4 Projeção de investimentos para a continuidade da pesquisa para o desenvolvimento de um <i>stack</i> de 1kW	71
5.5 Conclusões	74
6 CONCLUSÃO	75
6.1 Sugestões de Trabalhos Futuros	78
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79
ANEXO 1 Development of a PEM Fuel Cell Prototype – Paper	84
ANEXO 2 Cotação de MEA para Potência de 1 kW	89
ANEXO 3 Especificações para teste – Lynntech	91
ANEXO 4 Infra-Estrutura e Logística de Implementação do Laboratório de Células a Combustível	94
1 Introdução	95
2 Objetivos do Laboratório	96
3 Descrição do Laboratório	96
4 Desenvolvimento do Projeto do Laboratório	102
5 Aspectos e Procedimentos de Segurança	103
6 Teste de Módulo Comercial no Laboratório	104
6.1 Descrição e características dos módulos comerciais a hidrogênio	105
6.2 Testes realizados	107
7 Conclusões	109

Figura 4.3: Diagrama do sistema de teste dos protótipos	40
Figura 4.4: Protótipo para hidrogênio adaptado para metanol direto	42
Figura 4.5: Curva de polarização da célula adaptada com o MEA D	43
Figura 4.6: Degradação no valor da tensão conforme o nível de corrente	43
Figura 4.7: Curva de polarização do primeiro teste da DMFC-1	45
Figura 4.8: Curva de potência do primeiro teste da DMFC-1	45
Figura 4.9: MEA colocado sobre uma única folha de Mylar para montagem da Célula	46
Figura 4.10: Vista perpendicular do eletrodo de aço, mostrando a elevação da grade	47
Figura 4.11: Compressão externa no centro da célula	48
Figura 4.12: Curva de potência da DMFC-1 montada com alterações e realização de compressão durante o teste	48
Figura 4.13: Curva de polarização da DMFC-1 montada com alterações e realização de compressão durante o teste	49
Figura 4.14: (a) bomba, (b) bomba atuando no reservatório e (c) DMFC-2 com mangueiras para circulação de metanol	50
Figura 4.15: Curva de polarização do primeiro teste com circulação de metanol ..	51
Figura 4.16: Curva de potência do teste da DMFC-2 com circulação de metanol ..	52
Figura 4.17: Curvas de potência com oxigênio e ar com circulação forçada e natural	53
Figura 4.18: Curvas de polarização com oxigênio e ar com circulação forçada e natural	54
Figura 4. 19: Curva de potência com e sem aquecimento	55
Figura 4. 20: Comparação entre as densidades de potência do fabricante e da PUCRS em condições semelhantes	57
Figura 4. 21: Comparação entre as densidades de corrente do fabricante e da PUCRS em condições semelhantes	57
Figura 4. 22: Comparação entre o MEA F e o MEA D, com e sem aquecimento ...	60
Figura 4. 23: Curva de potência para etanol a 5 % e 10 %, com e sem aquecimento	61
Figura 4. 24: Curvas de polarização do etanol a 10 % e valor máximo de densidade de corrente de 17 mA/cm ²	62

Figura 4. 25: Comparação entre o desempenho com etanol e com metanol	62
Figura 4. 26: Curvas de polarização para o etanol veicular a 5 %	64
Figura 4. 27: Curvas de potência para o etanol veicular a 5 %	64
Figura 4. 28: Comparação entre as curvas de potência do etanol veicular a 5 % e do etanol puro a 10 %	65
Figura 5.1: Associação de células em série	67
Figura 5.2: Curvas de polarização da associação e da célula individual	68
Figura 5.3: Curvas de potência da associação e da célula individual	69
Figura 5. 4: Iluminação a partir da associação de DMFCs	71
Figura A4.1: Localização do Laboratório LENERG no bloco D do prédio nº 30 da PUCRS	97
Figura A4.2: Detalhe do projeto do LENERG com as capelas para gases	98
Figura A4.3: Capelas para gases do LENERG	98
Figura A4.4: (a) Regulador de pressão para hidrogênio, (b) reguladores de pressão para oxigênio e nitrogênio e (c) válvulas de estrangulamento de fechamento rápido no exterior da capela	99
Figura A4.5: Janela de inspeção, à esquerda, permite acesso à parte traseira dos equipamentos eletrodos da célula a combustível	99
Figura A4.6: (a) Contrapesos das janelas frontais, (b) bandejas retráteis para Equipamentos	100
Figura A4.7: Sistema de exaustão natural	100
Figura A4.8: Planta baixa do laboratório e da central de gases apresenta as alterações realizadas durante as obras	101
Figura A4.9: (a) Central de gases localizada atrás do bloco D do prédio nº 30, (b) compartimentos independentes para hidrogênio, oxigênio e nitrogênio	101
Figura A4.10: Esquema de funcionamento do AirGen como gerador a hidrogênio .	105
Figura A4.11: Esquema de funcionamento do AirGen como UPS.	105
Figura A4.12: Módulos comerciais no LENERG, AirGen, à esquerda e Independence 1000, á direita	106
Figura A4.13: (a) Conexão e reguladores de pressão junto ao cilindro de hidrogênio, (b) AirGen conectado diretamente ao cilindro de Hidrogênio	107
Figura A4.14: Informações para o usuário sobre o estado do equipamento	108

Figura A4.15: (a) AirGen alimentando carga de 100 W, (b) forma de onda de tensão (acima) e corrente (abaixo)	108
Figura A4.16: Resposta do AirGen ao degrau de carga (a) em tensão e (b) em tensão e corrente	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Reações nos eletrodos para cada tipo de célula a combustível	13
Tabela 3.1: Descrição dos MEAs adquiridos	21
Tabela 4.1: Parâmetros utilizados nos testes	38
Tabela 5.1: Estimativa de custo para uma DMFC de 1kW	72

LISTA DE ABREVIATURAS

ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
AFC	Alkaline Fuel Cell / Célula a Combustível Alcalina
CEEE	Companhia Estadual de Energia Elétrica
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell / Célula a Combustível de Uso Direto de Metanol
ELAT	Electrode Los Alamos Type da empresa Etek
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell / Célula a Combustível de Carbonato Fundido
MEA	Membrane Electrode Assembly ou Conjunto Membrana Eletrodo
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell / Célula a Combustível de Acido Fosfórico
PEM	Proton Exchange Membrane ou Membrana para Troca de Prótons
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell / Célula a Combustível com Membrana para troca de Prótons
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell / Célula a Combustível de Óxido Sólido

1 INTRODUÇÃO GERAL

1.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados os objetivos desta dissertação assim como a estrutura da mesma e as justificativas da sua realização.

1.2 Conceito de Célula a Combustível

A célula a combustível é um dispositivo eletroquímico que converte energia química diretamente em energia elétrica e térmica. A fonte dessa energia química é a reação de oxidação do hidrogênio pelo oxigênio que, além da geração de energia, tem como produto água pura [1]. A DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell* – célula a combustível com utilização direta de metanol) extrai do metanol o hidrogênio necessário ao processo. Quando o hidrogênio é extraído do etanol tem-se uma célula a combustível com

utilização direta de etanol (DEFC – *Direct Ethanol Fuel Cell*) [2]. As células a combustível são dispositivos de alta eficiência energética se comparadas com outros que utilizam a combustão para conversão de energia, como motores e geradores [1] [3] [4].

1.3 Objetivo e Principais Contribuições

Neste trabalho foi efetuado um estudo teórico e prático das células a combustível com utilização direta de metanol e etanol. Foram projetados e montados dois protótipos de DMFC e foi realizada a associação das células com o objetivo de obter maior potência. Foi implementado um sistema piloto de iluminação com a utilização de leds de alta eficiência e células a combustível. Foi também testada e avaliada a utilização de etanol (álcool etílico) nas células diretas. Como parte da experimentação prática, foram testados módulos comerciais de células a combustível.

1.4 Justificativa

Dentre os benefícios da utilização de células a combustível destaca-se o fato destas praticamente não gerarem poluição atmosférica ou sonora, assim como de serem compactas e de fácil manutenção. Fornecem, ainda, energia de alta qualidade, sendo altamente confiáveis [5] [6]. A utilização de células a combustível contribui para a implantação de sistemas de geração distribuída de energia elétrica, cujas vantagens são a ausência de perdas de transmissão, a insensibilidade às intempéries e aos distúrbios conseqüentes, menor impacto ambiental, facilidade e rapidez de instalação [3] [6].

As células a combustível têm eficiência superior aos motores de combustão interna [3]. Estes trabalham na faixa de 25 % de eficiência [20] enquanto que as DMFC podem atingir eficiência superior a 40 % [8]. Mesmo utilizando combustíveis fósseis, as células a combustível são uma opção para a substituição dos motores de combustão interna com a redução da queima destes combustíveis e a conseqüente redução da produção da produção de dióxido de carbono (CO_2), óxidos de nitrogênio e enxofre e do impacto ambiental [3].

No caso das células a combustível com utilização direta de metanol e etanol, tema desta dissertação, a importância está na utilização de um combustível disponível e facilmente armazenável, sem a necessidade de um estágio reformador [9] [17].

Existe hoje toda uma infra-estrutura para distribuição de combustíveis para abastecimento veículos que favorece a aplicação de células a etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) ou metanol (CH_3OH) em nosso país. A utilização dessas células em aplicações veiculares consiste em uma estratégia de transição de uma economia baseada no petróleo, que sabidamente se esgotará nas próximas décadas, para uma economia baseada no hidrogênio e em fontes renováveis [3] [9] [10].

Quanto ao aspecto ambiental da utilização de etanol, deve-se salientar que este é um recurso renovável em nosso país. Assim, do uso do etanol não resulta acréscimo de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera, nem contribuição para o efeito estufa.

Além das aplicações veiculares, as DMFC, constituem uma escolha preferencial, para substituir as baterias recarregáveis de computadores portáteis, celulares e outros equipamentos, com redução do impacto ambiental. Atualmente são desenvolvidas pesquisas e aplicações práticas para essa fatia de mercado [11] [12] [17].

O projeto de pesquisa “Estudo e Aplicação de Células a Combustível na Geração de Energia – CEEE/PUCRS”, que faz parte do programa de pesquisa da Agência Nacional de Energia Elétrica – ANEEL, ao qual esta dissertação está vinculada, objetiva implantar laboratório de estudo e pesquisa na área, realizar estudo de princípios e processos de construção e operação de células a combustível, construir um protótipo e projetar e construir um sistema piloto de geração de energia.

O aprofundamento do conhecimento sobre as DMFC por meio de estudo e desenvolvimento de protótipos, a implementação de sistema de iluminação alimentado por DMFC e a descrição e implantação do laboratório de estudo e pesquisa de células a combustível foram as contribuições pioneiras desta dissertação para o avanço dessa tecnologia no sul do Brasil.

1.5 Estrutura da Dissertação

Esta dissertação está estruturada em cinco capítulos. O Capítulo 1 é a introdução da dissertação e apresenta os objetivos do trabalho e a justificativa para sua realização.

O Capítulo 2 é uma revisão bibliográfica que consta de breve histórico, classificação das células a combustível, descrição do princípio de funcionamento da DMFC e alguns exemplos de aplicações práticas. Os conceitos apresentados nesse capítulo servirão de base para o estudo que é apresentado nos capítulos seguintes.

No Capítulo 3 é formulada a proposta de construção do protótipo de DMFC PUCRS, assim como são apresentados o projeto desta célula e os materiais empregados na sua construção. Também é realizado estudo de

células comerciais didáticas. No estudo são descritos a infra-estrutura e os processos utilizados nos testes dessas células assim como são apresentados os resultados obtidos nesses testes.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados experimentais dos protótipos desenvolvidos. Nesse capítulo são descritos os testes realizados bem como os equipamentos e materiais empregados nos testes, método experimental utilizado e os resultados obtidos. Também são apresentadas alterações de projeto realizadas durante o desenvolvimento.

No Capítulo 5 é discutida a associação de células em série, apresentado um sistema simples de iluminação, sendo realizada uma projeção de investimento para a continuidade da pesquisa com o desenvolvimento de uma DMFC de 1 kW.

Em seguida são apresentadas as conclusões da dissertação e as referências bibliográficas.

Compõem esta dissertação, quatro anexos. O Anexo 1 é o trabalho publicado e apresentado no VI Induscon. O Anexo 2 é a cotação com fabricante de MEA, com vistas ao desenvolvimento da DMFC de 1 kW. O Anexo 3 são as especificações do fabricante do MEA utilizado na maioria dos testes dos protótipos desenvolvidos. O Anexo 4 é a descrição do laboratório de pesquisa com células a combustível que está sendo implantado na PUCRS. Ainda nesse anexo é realizado breve estudo dos módulos comerciais testados no laboratório.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Histórico das Células a Combustível

O conceito de células a combustível existe há mais de 150 anos e sua paternidade é atribuída a William Grove. Ele teve a idéia durante seus experimentos com eletrólise da água, quando imaginou como seria o processo inverso, ou seja, reagir hidrogênio com oxigênio para gerar eletricidade. O termo célula a combustível surgiu em 1889, criado por Ludwig Mond e Charles Langer. A primeira célula a combustível bem sucedida aconteceu devido às descobertas do engenheiro Francis Bacon em 1932, porém problemas técnicos adiaram a sua realização até 1959 por Harry Karl Ihrig. No final dos anos 50 esta tecnologia teve um grande impulso quando a NASA necessitou de geradores de eletricidade para missões espaciais. Células a combustível foram desenvolvidas especificamente para aplicações dessa ordem. O projeto Gemini, o projeto Apollo e, mais recentemente, as missões espaciais Shuttle fizeram uso das células a combustível [4], [6].

A partir do desenvolvimento das membranas de eletrólito de polímero, surgem as células a combustível com membrana (PEMFC), na década de 1960 [6]. Por oferecer maior densidade de potência, este tipo de célula impulsionou as aplicações veiculares.

Nas décadas de 1960 e 1970 a Shell e a Exxon-Alstom foram pioneiras no desenvolvimento de células a combustível com utilização direta de metanol (DMFC) usando ácido sulfúrico líquido e eletrólitos alcalinos. Estes programas não puderam produzir células com densidades de potência suficientemente altas em função da cinética química precária nos eletrodos e do alto cruzamento de metanol entre os eletrodos (*crossover*) [13].

Mais recentemente, com a utilização de membranas de eletrólito de polímero, ocorreu significativo progresso, com aumento da temperatura de operação e a redução do cruzamento de metanol [4], [13].

Hoje existem diversos tipos de célula a combustível com muitas aplicações práticas e algumas comerciais [6].

2.2 Classificação das Células a Combustível

A classificação mais usual das células a combustível é de acordo com o tipo de eletrólito utilizado, que determina de maneira geral o modo de funcionamento [1] [4] [6]. Este pode ser uma solução líquida, uma membrana sólida ou mesmo um material cerâmico. A temperatura de operação é um fator preponderante na determinação do modo de operar da célula, sendo determinante na escolha do material construtivo. Uma estreita ligação com o tipo de eletrólito é verificada, tendo em vista que os eletrólitos líquidos são adequados para baixas temperaturas e os sólidos, em sua maioria trabalham melhor em altas temperaturas. Outro fator afetado pela

temperatura é o tipo de combustível a ser utilizado. Nas células a baixas temperaturas é usado o hidrogênio, são exceções as células que usam um estágio reformador para conversão de outros combustíveis e as células com utilização direta de metanol. Já as células a alta temperatura de operação aceitam outros combustíveis como gás natural e mesmo monóxido de carbono. A seguir são descritos e classificados os principais tipos de células a combustível existentes [34].

2.2.1 Célula a combustível alcalina – AFC (*Alkaline Fuel Cell*)

A AFC utiliza eletrólito de hidróxido de potássio (os íons são OH^-). e opera na faixa de temperatura de 65°C a 220°C [6]. Esta foi a primeira célula a combustível moderna a ser desenvolvida, na década de 1960, no âmbito das pesquisas da NASA para prover a missão Apollo com energia elétrica a bordo. Seu projeto foi baseado nos trabalhos de Francis Bacon realizados na década de 1930 [6].

A AFC apresenta como vantagens dispensar o uso de metais nobres como catalisadores, trabalhar em baixas temperaturas e apresentar eficiência em torno de 60% [1] [6]. Como problemas apresenta a intolerância a CO e CO₂, necessitando ser alimentada com hidrogênio e oxigênio puros [1] [4] [6].

2.2.2 Célula a combustível de ácido fosfórico – PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*)

A PAFC utiliza eletrólito de ácido fosfórico (os íons são prótons) e opera na faixa de temperatura de 160°C a 220°C. Esta célula apresenta tolerância ao dióxido de carbono (CO₂) e outras impurezas, ao contrário de outras células. A PAFC não está restrita ao uso do hidrogênio. Gás natural, metanol e outros combustíveis leves podem ser utilizados se houver um estágio reformador. Atingem eficiência entre 40% e 50%, porém com o reaproveitamento do calor gerado atinge-se uma eficiência superior a 80% [4]. As PAFC apresentam como desvantagem o problema da corrosão interna, a necessidade de reformador para a operação com outros tipos de combustível e a utilização de metal nobre (platina) como catalisador [6].

2.2.3 Célula a combustível de carbonato fundido – MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*)

A MCFC utiliza como eletrólito carbonatos fundidos (os íons são CO₃⁻) e opera na faixa de temperatura de 600°C – 700°C. Este tipo de célula apresenta vantagens por trabalhar em altas temperaturas: tolerância a monóxido e dióxido de carbono, possibilidade de utilizar eletrodos de níquel em substituição ao catalisador de platina (redução de custos). São viáveis aplicações com cogeração e processamento direto de combustíveis dentro da célula dispensando reformador. A eficiência da MCFC é próxima de 50%, e com cogeração chega a 60 – 65% [4], é indicada para operar com médias e grandes potências. Na temperatura de operação da MCFC, uma mistura de carbonatos alcalinos forma um sal fundido altamente condutivo, com íons carbonato realizando a condução de cargas [1] [4] [6]. Esta célula apresenta algumas desvantagens como corrosão do cátodo pelo eletrólito e

instabilidade mecânica em função das altas temperaturas, que reduz a vida útil [4] [6].

2.2.4 Célula a combustível de óxido sólido – SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*)

A SOFC utiliza eletrólito de zircônia – ZrO_2 (os íons são oxigênio – O^{2-}) e opera na faixa de temperatura de $600^\circ C$ – $1000^\circ C$ [6] A SOFC é uma célula a alta eficiência (45 a 65%) [4] [6] que utiliza eletrólito cerâmico, apresentando a grande vantagem de evitar a corrosão interna. Em função das altas temperaturas de operação, reforma internamente diversos tipos de combustíveis para extrair hidrogênio, reduzindo custos com o estágio reformador. É ideal para médias e grandes potências e para cogeração [4]. As altas temperaturas também causam problemas, especialmente no caso das SOFC tubulares, que operam na faixa de $1000^\circ C$. A expansão térmica dos materiais, causando desajustes mecânicos, a restrição na seleção de materiais de fabricação e a alta complexidade dos processos de fabricação são problemas encontrados neste tipo de célula [6].

2.2.5 Célula a combustível com membrana para troca de prótons – PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*)

A célula a combustível PEM utiliza eletrólito de polímero sólido e opera na faixa de temperatura de $80^\circ C$ a $100^\circ C$ com eficiência em torno de 40% [6] [14]. Este tipo de célula apresenta alta densidade de potência e flexibilidade de operação. Em função de trabalhar em baixas temperaturas, a PEMFC rapidamente entra em temperatura de operação. Esta tecnologia é ideal para aplicações automotivas e também já possui diversas

implementações estacionárias de pequena e média potência (até 250 kW) [6]. Sua principal característica é o uso de uma membrana de polímero sólido como eletrólito, com capacidade de transportar prótons (H^+) e de bloquear a passagem de elétrons. Esta membrana tem, depositada em suas duas superfícies, uma fina camada de platina que é o catalisador da reação química. A reduzida espessura da membrana PEM, permite que este tipo de célula tenha peso e volume reduzidos quando comparada com outros tipos de células [6].

As células a combustível PEM podem, além do hidrogênio, ser abastecidas com gás natural, metano, metanol, etanol ou outros combustíveis ricos em hidrogênio. Para tanto, necessitam de um estágio reformador, onde o combustível é aquecido para que dele seja extraído o hidrogênio que será fornecido à célula. Esta célula, quando utiliza metanol com estágio reformador, é uma célula a combustível com utilização indireta de metanol.

2.2.5.1 Descrição do MEA (montagem membrana-eletrodo)

A reação entre o hidrogênio e o oxigênio não é espontânea e necessita de um catalisador. O catalisador utilizado nas células é a platina que é usualmente aplicada sobre um tecido (ou papel) de carbono, o qual funciona como eletrodo. Este eletrodo conduz as cargas e é permeável aos gases. O MEA é formado pela prensagem dos eletrodos de ambos os lados da membrana de Nafion.

O MEA é o componente fundamental da célula a combustível PEM, sem ela não é possível decompor o hidrogênio em prótons e elétrons. A mesma atua na célula como um meio de transporte seletivo de prótons, enquanto que os elétrons não passam através dela, mas pelo fio condutor externo, alimentando a carga.

2.2.6 Célula a combustível com utilização direta de metanol – DMFC (Direct Methanol Fuel Cell)

Esta célula é uma PEMFC cujo MEA tem a capacidade de extrair hidrogênio diretamente do metanol, sem a necessidade de um estágio reformador. Este fato a confere vantagem a este tipo de célula de a tornar mais simples, sem o uso do reformador [6] [17]. Opera na faixa de temperatura de 50 °C a 90 °C, podendo também, operar à temperatura ambiente. [6] [8].

Em princípio a utilização direta de metanol poderia ocorrer com qualquer dos tipos de eletrólito citados nos itens anteriores, entretanto para manter-se as vantagens e a simplicidade de um sistema alimentado por um combustível líquido, a escolha fica reduzida às células de baixa temperatura: alcalina e PEM. Porém, o dióxido de carbono (CO_2) produzido pela oxidação do metanol reage com as hidroxilas (OH^-) do eletrólito provocando a perda da alcalinidade e sua conseqüente degradação. Este fato torna impraticável a utilização direta de metanol em células alcalinas e justifica a utilização de células PEM [13].

2.3 Movimento de Cargas no Interior dos Diversos Tipos de Células a Combustível

Conforme o tipo de eletrólito, e conseqüentemente o tipo de célula, serão transportados os íons positivos ou negativos. Nas PEMFC os íons H^+ (prótons) são transportados pelo eletrólito sólido (membrana de polímero) até o cátodo onde estes se somam aos íons O^{--} para formar água. Nas PAFC o transporte de íons é similar, porém usando o eletrólito de ácido

fosfórico (H_3PO_4) para transportar os prótons. A tabela 1.1 apresenta um resumo das reações de eletrodo de todos os tipos de célula apresentados.

TIPO DE CÉLULA	REAÇÃO ANÓDICA	REAÇÃO CATÓDICA
PEMFC e PAFC	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
AFC	$\text{H}_2 + 2(\text{OH})^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2(\text{OH})^-$
MCFC	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ $\text{CO} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$
SOFC	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ $\text{CO} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ $\text{CH}_4 + 4\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 8\text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$
LEGENDA:	e^- – elétron	O_2 – oxigênio
CO – monóxido de carbono	H^+ – íon hidreto	OH^- – íon hidroxila
CO_2 – dióxido de carbono	H_2 – hidrogênio	O^{2-} – íon oxigênio
CO_3^{2-} – íon carbonato	H_2O – água	

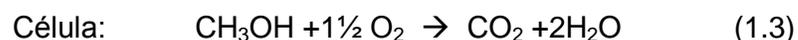
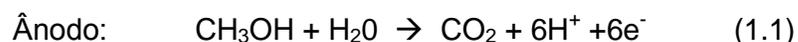
TABELA 1.1: Reações nos eletrodos para cada tipo de célula a combustível.

A dissociação do H_2 e do O_2 , que é o primeiro passo da reação química que ocorre no interior da célula a combustível, necessita de um catalisador. Na PEMFC e na PAFC o catalisador deve ser um metal nobre (platina), na AFC e nas células a combustível de temperaturas mais altas pode ser um metal comum como o níquel [1] [4] [6].

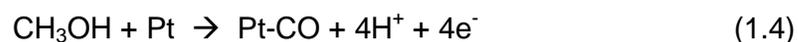
2.4 Princípio de Funcionamento das Células a Combustível com utilização direta de metanol – DMFC

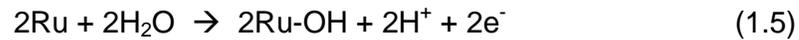
As células a combustível possuem uma operação contínua graças à alimentação constante de um combustível. A conversão de energia ocorre por meio de duas reações químicas parciais em dois eletrodos

separados por um eletrólito apropriado: a oxidação de um combustível (hidrogênio originário do metanol) no ânodo (reação 1.1) e a redução de um oxidante (oxigênio) no cátodo (reação 1.2). A DMFC forma água e dióxido de carbono como produtos (reação 1.3), além da liberação de calor e de elétrons livres, que geram trabalho elétrico [13] [17]. As reações que ocorrem na célula são as seguintes:



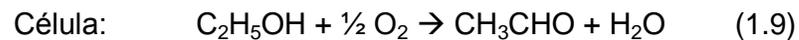
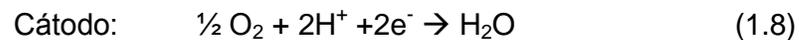
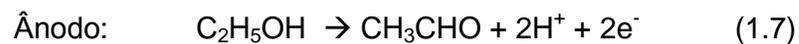
Como a reação química não é espontânea na temperatura de operação da DMFC (até 90°C), assim, se faz necessária a utilização de um catalisador. O catalisador comumente utilizado nas células PEM é a platina, que permite a reação promovendo a quebra das ligações químicas do oxigênio e do hidrogênio (ligado aos átomos de oxigênio e carbono no metanol). No cátodo é utilizada apenas a platina. No ânodo a platina implementa a liberação do hidrogênio do metanol, porém como resultado é produzido monóxido de carbono (CO). O monóxido de carbono liga-se a platina (reação 1.4) pelo mecanismo de adsorção, que é a ação de certas substâncias sólidas, neste caso a platina, que têm a propriedade de fazer aderir outras à sua superfície. Esta ligação inibe a reação anódica [15]. Para solucionar este problema é utilizada uma liga de platina e rutênio (Pt-Ru) como catalisador [6] [13] [15]. O rutênio forma um hidróxido (reação 1.5) que irá oxidar o monóxido de carbono adsorvido à platina (reação 1.6) permitindo que esta retome sua atividade catalisadora [2] [13] [15]. A seguir são apresentadas algumas das reações intermediárias que acontecem no ânodo e que resultam na reação parcial (1.1).





2.4.1 Utilização de etanol

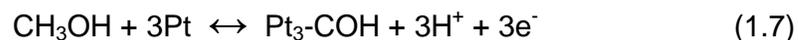
As DMFC também podem ser alimentadas com etanol. Entretanto, o etanol libera apenas dois átomos de hidrogênio na reação que ocorre na célula, dessa forma o desempenho com etanol será inferior àquele obtido com metanol [2]. As reações 1.7 a 1.9 ocorrem quando da utilização de etanol. No ânodo, o etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) perde dois átomos de hidrogênio, libera dois elétrons e é convertido em etanal (CH_3CHO), um aldeído (reação 1.7). No cátodo é formada a água a partir do oxigênio, dos prótons e dos elétrons (reação 1.8). A reação da célula (1.9) apresenta como resíduo o etanal. Uma melhora no desempenho das células com utilização direta de etanol, ainda depende da descoberta de catalisadores mais eficientes.

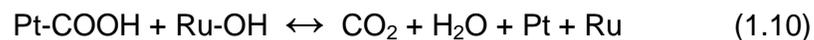
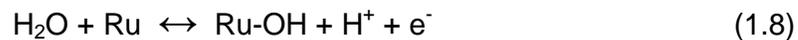


2.4.2 Limitações apresentadas pelas DMFC

As DMFC apresentam hoje, como principal desvantagem, a baixa densidade de potência em função da oxidação eletroquímica lenta do metanol e do cruzamento de metanol pela membrana, que prejudica o desempenho de cátodo também [2]. O metanol é utilizado nas DMFC em baixas concentrações, em torno de 1 M (molar ou mol/litro), o que aumenta a eficiência da célula, porém diminui a densidade de potência. O aumento na concentração do metanol permite maiores densidades de potência, o que é especialmente interessante para aplicações veiculares e portáteis, contudo, este aumento na concentração ocasiona um aumento no cruzamento com conseqüente perda de eficiência. Esta redução na eficiência ocorre em função da perda de metanol pelo cátodo e pela contaminação deste eletrodo o que ocasiona redução na cinética química [2] [8].

A reação de oxidação do metanol produz CO₂, que forma bolhas, obstruindo os sítios onde ocorre a reação do metanol [18] [29]. Assim, a eliminação do CO₂ é uma questão importante no desempenho da célula. Esta eliminação pode ser facilitada pelo desenho do eletrodo, pela porosidade da camada difusora e pelo fluxo de metanol que arrasta o CO₂ para fora da célula. Na reação de oxidação do metanol também são formadas espécies intermediárias que, embora presentes em pequena quantidade, reduzem a cinética química do ânodo já que permanecem, durante um período, adsorvidos ao catalisador (reações 1.7 e 1.9). Os principais compostos intermediários são: o aldeído fórmico (HCOH) adsorvido na reação 1.7 e o ácido fórmico (HCOOH) adsorvido na reação 1.9. A seguir são apresentadas as reações que formam os compostos intermediários conjuntamente com a ação do rutênio, que gradualmente oxida o carbono até liberar a platina para que retorne à sua atividade catalítica (reação 1.10) [2] [18]:





2.5 Eficiência Energética

Diferentemente dos motores de combustão, que têm sua eficiência teórica (máxima) determinada pelo ciclo de Carnot, a eficiência teórica (η) das células de combustível equacionada em (1.11) é dada pela relação entre a energia útil produzida (W) e a variação da energia química dos reagentes ou entalpia (ΔH) [6].

$$\eta = \frac{W}{\Delta H} \quad (1.11)$$

Em uma situação ideal, a energia elétrica utilizável (W) é equivalente à variação de energia livre (ΔG), que, substituída na equação (1.11) resulta (1.12) [6]:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (1.12)$$

A eficiência dada pela equação (1.12) tem uma fraca dependência da temperatura quando comparada à dada pelo ciclo de Carnot. Assim as células de combustível, especialmente em baixas temperaturas, atingem eficiência bem superior à dos motores a combustão [6].

A variação de energia química dos reagentes ou entalpia (ΔH) da reação entre o hidrogênio e o oxigênio nas CNTP é 285,8 kJ/mol e a variação de energia livre que irá gerar energia elétrica é de 237,1 kJ/mol. Desta maneira tem-se uma eficiência teórica (η) de 83% para uma célula de combustível ideal operando com hidrogênio e oxigênio puros [6].

$$\eta = \frac{237,1}{285,8} = 0,83 \quad (1.13)$$

Na prática as células de combustível atingem eficiência de 55% a 60%, porém, com reaproveitamento do calor gerado através de cogeração chega-se a valores de rendimento próximos a 80% [6].

As DMFC podem atingir eficiência superior a 40 %, contudo, existe uma dependência da eficiência em relação à concentração de metanol e à temperatura. O aumento de qualquer desses fatores reduz a eficiência. Resultados com eficiência superior a 40 %, foram atingidos com temperatura de 60 °C e concentração de 0,5 molar [8]. Estes valores são bem superiores aos apresentados por motores de combustão interna que se situam entre 24% e 28% [19]. Os dados de eficiência são todos baseados no valor LHV (*Lower Heating Value*). Mesmo se forem considerados os valores HHV (*Higher Heating Value*), que alguns autores consideram mais apropriados, os valores de eficiência das células ainda são superiores. Uma comparação entre um carro movido a célula a hidrogênio (que tem eficiência semelhante à da DMFC) e um carro a gasolina atribui respectivamente 33,8% e 22,8% de eficiência com base no valor HHV [20].

2.6 Aplicações

Algumas aplicações interessantes de DMFC são desenvolvidas hoje por grandes empresas, principalmente para equipamentos portáteis. Uma delas é o protótipo de carregador de bateria para agenda eletrônica (PDA - *personal digital assistants*) da Motorola [11].

O Samsung Advanced Institute of Technology anunciou um computador portátil (*notebook*) alimentado por DMFC que pode ser usado por 10 horas sem recarregar. A DMFC desse computador 100 ml de solução de metanol como combustível [12].

A Toshiba apresentou na feira de Hannover, em março de 2004, um protótipo de DMFC alimentando um computador portátil PORTEGE M100. A densidade da DMFC apresentada é cinco vezes superior à de uma bateria de lítio normal e assim fornece energia por mais tempo [22].

2.7 Conclusões

Neste capítulo foram apresentados os objetivos e a justificativa para a realização deste trabalho e uma revisão bibliográfica sobre alguns aspectos importantes relacionados ao tema. Foram abordados os principais tipos de células a combustível com ênfase nas DMFC. Foram descritos aspectos técnicos incluindo princípio de funcionamento e limitações a serem superados por esta nova tecnologia e foram apresentados alguns exemplos de aplicações inovadoras permitidas pelo uso das DMFC. Os conceitos apresentados neste capítulo embasaram o estudo prático e o aprofundamento teórico sobre as DMFC, que será apresentado nos capítulos 3 e 4.

3 ESTUDO DAS CÉLULAS COM UTILIZAÇÃO DIRETA DE METANOL E ETANOL

3.1 Introdução

Neste capítulo será abordada a proposta e a execução da construção de protótipo, bem como os materiais necessários e as dificuldades enfrentadas. Também serão descritas as células didáticas adquiridas para complementar o estudo das DMFC, assim como os recursos necessários para a realização de testes nesses módulos.

3.2 Formulação da Proposta de Construção do Protótipo PUCRS

Com base na experiência do grupo de pesquisa no desenvolvimento de protótipos de células PEM a hidrogênio, no estudo

prático das DMFC e em estudo teórico, foi formulada a proposta de desenvolvimento de um protótipo de DMFC.

Foram adquiridos, da empresa fuelcellstore.com, sediada nos Estados Unidos, por importação, dois tipos de MEAs para o desenvolvimento e teste dos protótipos. A tabela 3.1 fornece as especificações e a quantidade dos MEAs para metanol direto adquiridos, bem como o código atribuído a cada um deles para sua identificação. Os dois tipos de MEAs possuem cinco camadas que são o Nafion, camada central, os dois eletrodos, camadas em torno do Nafion e, nas extremidades, as duas camadas difusoras. O material ELAT (Electrode Los Alamos Type da empresa Etek) utilizado na camada difusora do cátodo é uma camada microporosa de carbono que recobre um dos lados de um tecido de carbono. A superfície do tecido de carbono recoberta fica em contato com eletrodo do MEA e, devido a suas propriedades hidrofóbicas, atua no gerenciamento da água produzida no cátodo [27]

COD.	ÁREA ATIVA (cm x cm)	MATERIAL DA MEMBRANA	CATALISADOR (mg/cm ²)		CAMADA DIFUSORA		FABR.
			ÂNODO	CÁTODO	ÂNODO	CÁTODO	
D1	5x5	NAFION 117	4 Pt-Ru	4 Pt	tecido de carbono	ELAT	Lynntech
D2	5x5	NAFION 117	4 Pt-Ru	4 Pt	tecido de carbono	ELAT	Lynntech
D3	5x5	NAFION 117	4 Pt-Ru	4 Pt	tecido de carbono	ELAT	Lynntech
D4	5x5	NAFION 117	4 Pt-Ru	4 Pt	tecido de carbono	ELAT	Lynntech
F1	5x5	NAFION 117	2 Pt-Ru	0.4 Pt	não informado	não informado	não informado

TABELA 3.1: Descrição dos MEAs adquiridos.

Os MEAs adquiridos possuem área útil de 25 cm², que é um padrão comercial. A área desses MEAs balizou as dimensões de projeto do protótipo. Foi especificada uma células que operasse com oxigênio e ar, com ventilação forçada e por convecção. Para o ânodo, foi especificado um tanque de metanol, sendo que o combustível poderia ficar estático ou ser bombeado externamente.

3.3 Projeto da Célula a Combustível Com Utilização Direta de Metanol

O projeto da célula foi desenvolvido em programa de CAD, quando pôde ser dada atenção especial a detalhes construtivos e dimensionais. Testes em protótipos ocorreram em paralelo, de forma que diversos aperfeiçoamentos puderam ser feitos. A pressão para vedação por meio de parafusos, por exemplo, foi revista, com o aumento de seis parafusos na primeira versão para doze na versão definitiva. No lado do cátodo foram projetados dois tampões que podem ser abertos para funcionamento por convecção. O tampão inferior é posicionado de forma a permitir a vazão do excedente de água formado nesse eletrodo (figura 3.1).

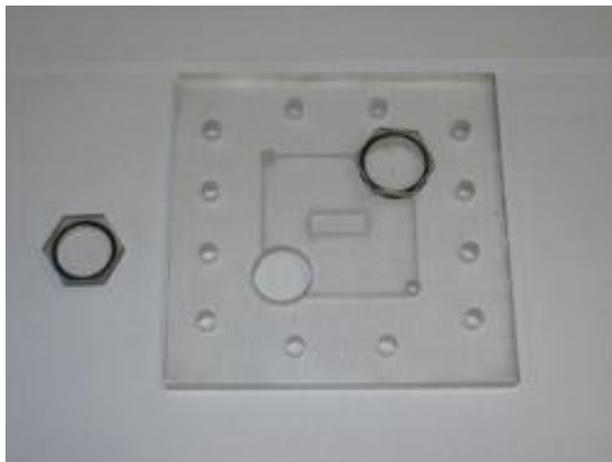


FIGURA 3.1: Placa do cátodo com aberturas para passagem de ar opcional.

O reservatório de metanol (figura 3.2) foi dimensionado com pequeno volume (15 ml), podendo ser usado sem circulação da solução para testes com pequena potência (até 100 mW). Para potências maiores é utilizada a circulação forçada da solução de metanol, por meio de uma bomba externa à célula.



FIGURA 3.2: Placa do ânodo com reservatório para metanol.

3.3.1 Materiais empregados

Os principais itens da célula que foram alvo de um estudo e definição de materiais foram as placas estruturais e os eletrodos. Para as placas foi utilizado o acrílico transparente, material versátil, de ampla aplicação, baixo custo, boas qualidades para o tipo de usinagem pretendido, boa apresentação, que mantém suas propriedades na temperatura máxima de trabalho (80°), que permite visualização dos fenômenos de formação de dióxido de carbono (CO₂) e água e de boa resistência mecânica para a aplicação.

Como eletrodos foram testados a grafite e o aço inoxidável. A grafite já havia sido usada em projeto anterior de protótipo de célula PEM a hidrogênio, apresentando excelente condutividade, sendo uma das opções tradicionais para células PEM. Porém, a grafite é de usinagem delicada e difícil, além de ser extremamente frágil ao impacto. O aço inoxidável

(AISI 430 – aço cromo inoxidável ferrítico) foi usado por ser robusto, de fácil usinagem, boa condutividade, alta resistência mecânica e estável na temperatura de trabalho. As placas em aço inoxidável permitiram a eliminação de uma camada da célula, as placas coletoras metálicas, e a diminuição das dimensões da célula. Os eletrodos foram projetados com canais paralelos para serem atravessados pelos gases ou líquidos contidos nas placas de acrílico (figura 3.3).

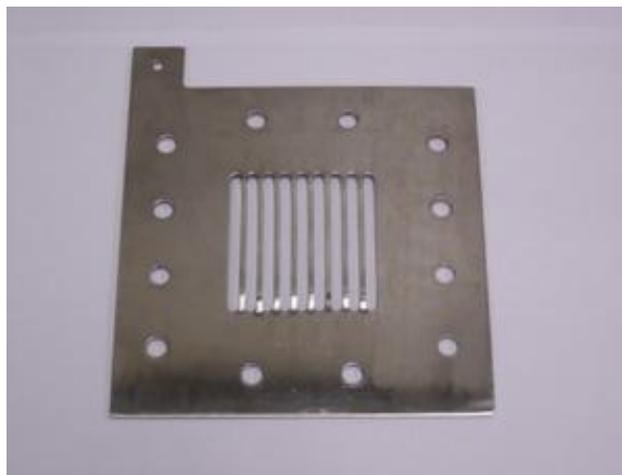


FIGURA 3.3: eletrodo em aço 430 com canais paralelos.

Foram fabricados dois protótipos idênticos para permitir a associação e os respectivos testes. A figura 3.4 mostra o esquema do protótipo e a figura 3.5 apresenta o protótipo de DMFC montados na PUCRS.

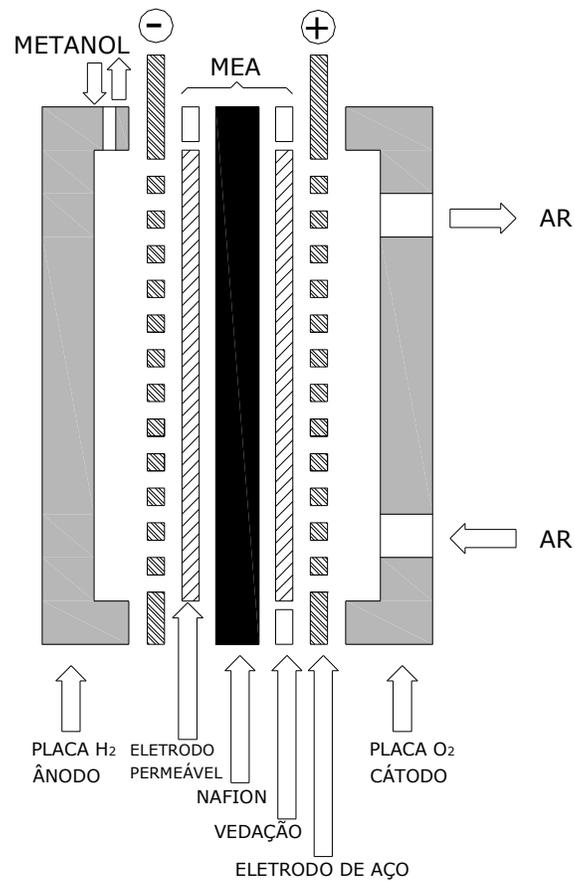


FIGURA 3.4: Esquema do protótipo PUCRS de DMFC.

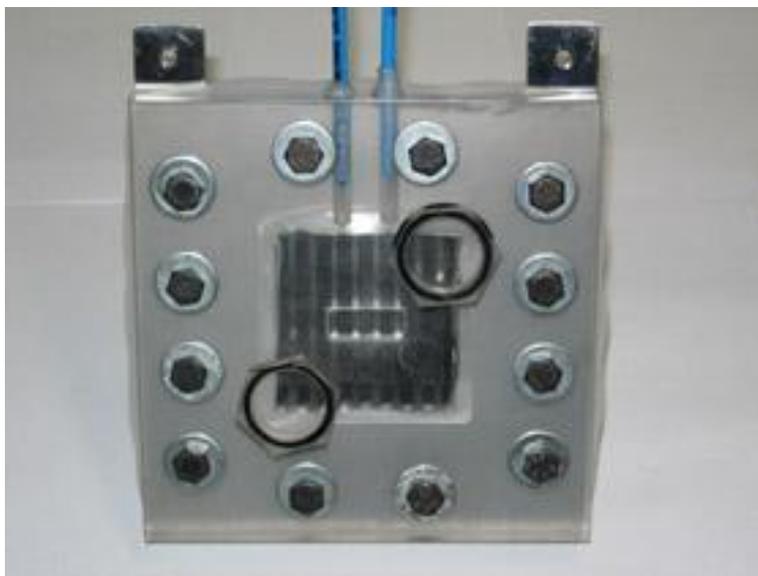


FIGURA 3.5: Protótipo PUCRS implementado

3.4 Infra-Estrutura e Processos Utilizados nos Testes

Os testes das células didáticas foram realizados no Laboratório de Química Analítica e Ambiental da PUCRS – LQAmb. Os equipamentos utilizados foram uma década resistiva marca Fok-Gyem para os testes com carga até valores de corrente de 600 mA, resistores de potência (em valores de 1, 0,6, 0,22 e 0,11 ohms) para correntes superiores a 600 mA, dois multímetros ET2401, marca Minipa (precisão 0,5 % em V_{DC} e 1,2 % em A_{DC}) e dois multímetros gráficos 867B, marca Fluke (precisão 0,025 % em V_{DC} e 0,2 % em A_{DC}), para medição das correntes e tensões [32] [33].

O metanol foi sempre usado numa concentração de 1 M (3,2 % m/m). As células a metanol testadas foram projetadas para trabalhar com essa concentração como um valor limite. Esta concentração de 1 M é adequada para atividades didáticas, pois nessa concentração o metanol apresenta toxicidade reduzida, sendo perigosa apenas a sua ingestão [26]. Como já mencionado no capítulo 1 deste trabalho, o aumento na concentração do metanol ocasiona o fenômeno de *crossover*, que causa perdas no cátodo e reduz a eficiência da célula. O etanol foi utilizado em concentração de 10 %, em volume, conforme especificação do fabricante da célula a etanol.

As medições de corrente e tensão são registradas após a célula estar operando por um período mínimo 20 minutos e apresentar valores estáveis de tensão em circuito aberto. Para cada valor de carga as medições são repetidas em intervalos de 5 min até que os valores se mostrem estáveis. A duração de cada teste, com operação contínua da célula, variou entre 1 h e 3,5 h.

3.5 Operação de Células Didáticas

Foram adquiridas, por importação, células didáticas a metanol e etanol direto com o objetivo de aprofundar o conhecimento prático sobre as células diretas a álcool e de criar um parâmetro de comparação para a célula a ser desenvolvida. Essas células foram testadas individualmente e em associação. A seguir serão descritas as células testadas e os resultados dos testes individuais e de sua associação em série.

3.5.1 Methanol Fuel Cell Junior

Esta DMFC, fabricada pela empresa alemã h-tec – Hydrogen Energy Systems (figura 3.6), opera com metanol e ar. Apesar de ser uma célula comercializada para fins didáticos, o manual que a acompanha é escasso em informações técnicas. Não são disponibilizados dados sobre o MEA, curva de polarização, valor limite de corrente produzida ou influência da temperatura sobre a performance da célula.



FIGURA 3.6: Methanol Fuel Cell Junior da h-tec.

De acordo com o manual, a Methanol Fuel Cell Junior possui área útil de eletrodo de 4 cm^2 . A tensão de trabalho esperada está entre 300 e 500 mV e a potência esperada é de 10 mW. Nos testes foi obtido o valor máximo de tensão sem carga de 606 mV, superior às especificações do fabricante, porém a máxima potência atingida, com densidade de corrente de $7,5 \text{ mA/cm}^2$ e tensão de 198 mV foi de 5,9 mW ($1,49 \text{ mW/cm}^2$), bastante inferior ao especificado pelo fabricante. Os resultados são apresentados na figura 3.7 e na figura 3.8.

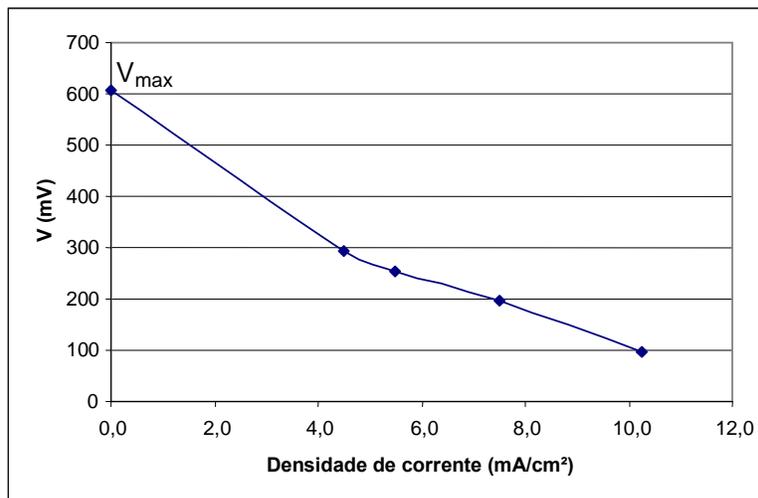


FIGURA 3.7: Curva de polarização da Methanol Fuel Cell Junior.

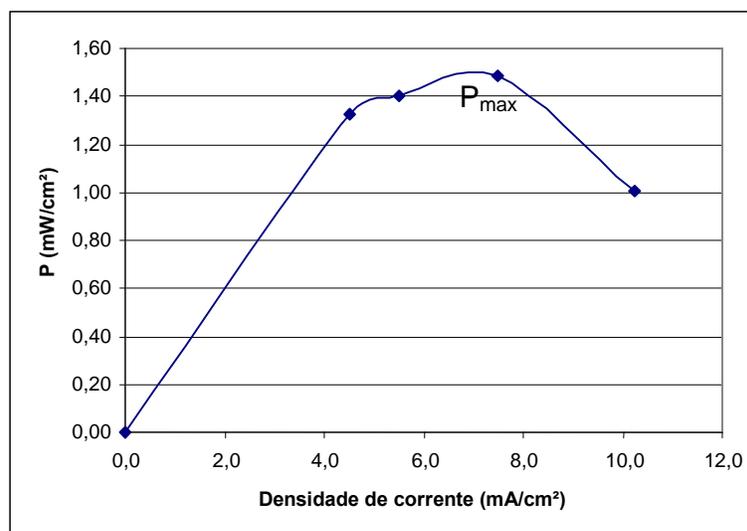


FIGURA 3.8: Curva de potência da Methanol Fuel Cell Junior.

3.5.2 DT Fan

Esta célula é idêntica a anterior, porém aciona um pequeno ventilador que a acompanha (figura 3.9). Nos testes não foi utilizado o ventilador. Apresentou tensão máxima sem carga de 598 mV e atingiu um potência máxima de 2,3 mW (0,57 mW/cm²) resultado bem inferior à Methanol Fuel Cell Junior.



FIGURA 3.9: DT Fan da h-tec.

3.5.3 HydroGenius Methanol Fuel Cell

A HydroGenius Methanol Fuel Cell (figura 3.10), da empresa alemã Heliocentris, é um conjunto de duas células que podem operar associadas (em série ou paralelo). A HydroGenius foi desenvolvida para trabalhar com ar e metanol. De acordo com as especificações do fabricante, cada célula do conjunto atinge uma tensão máxima de 0,6 V e uma corrente máxima de 150 mA. Apesar do manual da HydroGenius Methanol Fuel Cell ser mais completo que aquele fornecido pela h-tec, faltam informações

importantes. Não são fornecidas informações sobre o MEA, nem mesmo a área útil, que foi medida e resultou em um valor aproximado de 9 cm^2 . Assim a densidade de corrente máxima da célula pode ser calculada em um valor aproximado de $16,7 \text{ mA/cm}^2$. O fabricante também não fornece informações sobre a influência da temperatura no desempenho da célula, limita-se a informar os limites das condições de trabalho ($10 \text{ }^\circ\text{C}$ a $35 \text{ }^\circ\text{C}$). A associação em série das duas células, ainda segundo o fabricante, fornece uma tensão máxima de $1,2 \text{ V}$ e uma corrente máxima de 250 mA . A potência nominal do equipamento, com as duas células acionadas, é de 60 mW , logo a densidade de potência é de $3,33 \text{ mW/cm}^2$.

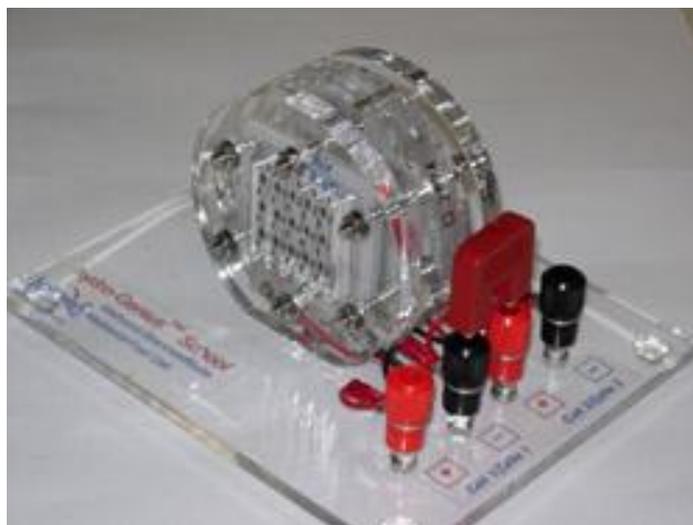


FIGURA 3.10: HydroGenius DMFC.

Nos testes foi verificado que a célula 1 do conjunto apresentava resultados inferiores aos da célula 2. A célula 2 atingiu uma tensão máxima de 562 mV e uma corrente máxima de 140 mA ($15,56 \text{ mA/cm}^2$). Assim, foram reproduzidas no laboratório, com a célula 2, as especificações do fabricante. Contudo, a curva de polarização fornecida pelo fabricante (figura 3.11) fornece corrente máxima a uma tensão de 200 mV enquanto que nos testes (figura 3.11) a célula 2 forneceu corrente a máxima numa tensão de 94 mV , o que caracteriza um desempenho inferior ao especificado. A potência máxima atingida também foi inferior ao especificado. A célula 2 atingiu uma potência de 15 mW ($1,6 \text{ mW/cm}^2$), mesmo com desempenho idêntico das duas

células, a potência total seria de 30 mW ($3,3 \text{ mW/cm}^2$), a metade daquela especificada pelo fabricante. Na figura 3.12 é feita a comparação entre as curvas de potência para uma célula do conjunto.

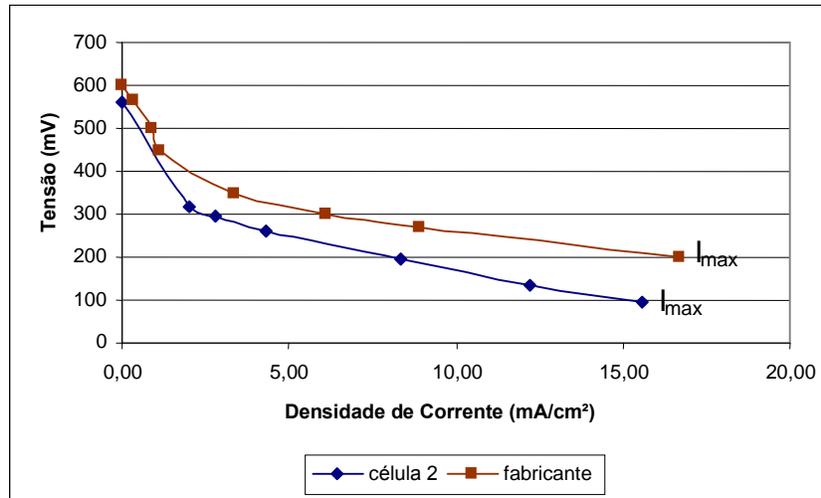


FIGURA 3.11: Curvas de polarização resultado do teste da célula 2 e fornecida pelo fabricante para uma célula do conjunto HydroGenius.

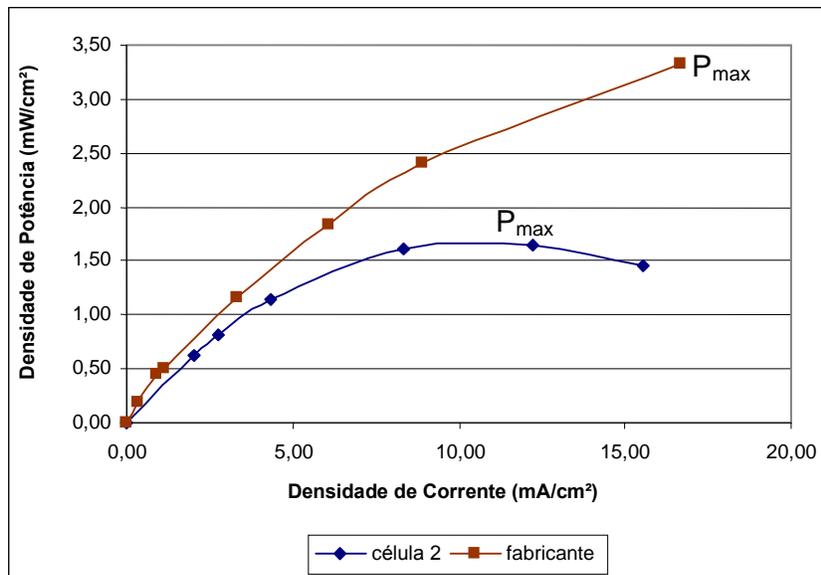


FIGURA 3.12: Curvas de potência resultado do teste da célula 2 e fornecida pelo fabricante para uma célula do conjunto HydroGenius.

A associação em série das duas células do conjunto apresentou discrepâncias maiores. A tensão máxima atingida foi de 1,026 V enquanto

que o fabricante especifica 1,2 V. A corrente máxima atingida, a uma tensão de 240 mV, foi de 85 mA, enquanto que, segundo o fabricante esse valor seria de 250 mA a uma tensão de 300 mV. Em parte esse comportamento pode ser atribuído ao desempenho inferior de uma das células. O fabricante admite, no manual do equipamento, variações nos parâmetros atingidos e atribui essas diferenças ao comportamento desigual das membranas às condições de ressecamento e umidificação bem como à formação de espécies intermediárias na oxidação do metanol.

Foi verificado que a HydroGenius Methanol Fuel Cell não atingiu completamente os parâmetros especificados pelo fabricante.

3.5.4 Educational Direct Ethanol Fuel Cell (EDEFEC-01)

Esta é uma célula a etanol direto, marca Technofil, fabricada pela empresa Otto srl (figura 3.13). A célula apresenta uma proposta promissora de trabalhar com etanol, além de usar um catalisador sintético que substituiria a platina com vantagens técnicas e econômicas. Entretanto, o teste da célula não correspondeu às expectativas e a célula não gerou potência mensurável. O fabricante da célula não atendeu às consultas do grupo de pesquisa, a célula foi devolvida ao revendedor e trocada por MEAs e outros materiais.



FIGURA 3.13: DEFC marca Technofil.

3.5.5 Associação em série das células

Foi realizado teste com a associação em das duas células do conjunto HydroGenius Methanol Fuel Cell, a Methanol Fuel Cell Junior da h-tec e a DT-Fan da h-tec. As quatro células produziram uma potência bastante pequena, inferior a soma de seus desempenhos individuais. Este resultado traz o problema de perda de performance quando realizada a associação de células. Esta perda foi intensificada pela disparidade das células. De fato foi verificado que a célula que desenvolve menos potência, a DT-Fan, passou a apresentar tensão negativa quando a corrente do conjunto era superior a 30 mA. Dessa forma a DT-Fan passou a atuar como uma carga no sistema e causou prejuízo ao desempenho global, em função de suas limitações em corrente (valor máximo de 18 mA nos testes) e potência.

A curva de polarização da associação em série é apresentada na figura 3.14 e a curva de potência na figura 3.15. Estas quatro células

foram utilizadas em associação com os protótipos desenvolvidos em testes que serão descritos no capítulo 4.

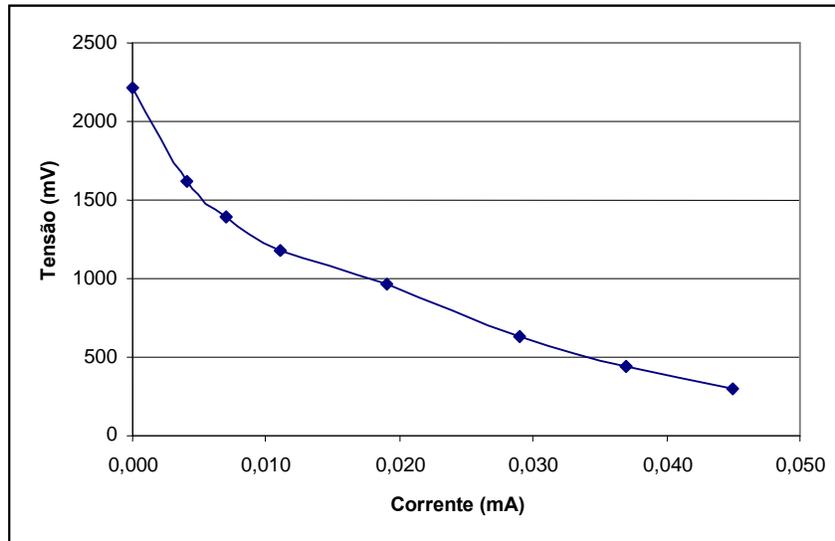


FIGURA 3.14: Curva de polarização da associação em série.

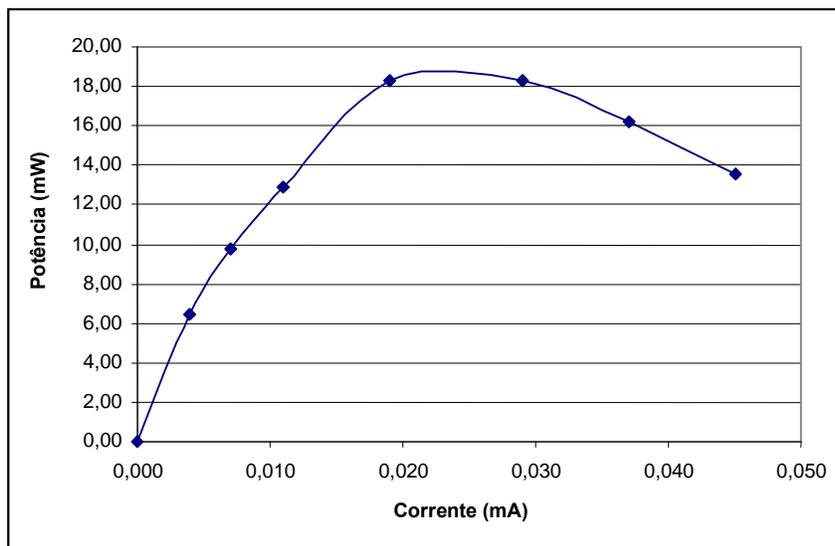


FIGURA 3.15: Curva de potência da associação em série.

3.6 Conclusões

O estudo teórico aliado à experiência anterior de desenvolvimento de um protótipo de célula a hidrogênio permitiu o desenvolvimento do protótipo PUCRS de célula a combustível a metanol direto. Neste capítulo foram estudadas células comerciais didáticas e foram apontadas discrepâncias de desempenho em relação às especificações dos fabricantes. Os testes realizados com essas células servirão de referência para a análise realizada no Capítulo 4, onde serão descritos e discutidos os testes realizados com os protótipos e os aperfeiçoamentos consequentes.

4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E TESTE DOS PROTÓTIPOS IMPLEMENTADOS

4.1 Introdução

Neste capítulo são descritos os equipamentos e os procedimentos utilizados nos testes e são analisados os resultados experimentais obtidos com os protótipos desenvolvidos e com as membranas adquiridas. O comportamento dos protótipos e das membranas foi analisado em diferentes condições. Os parâmetros que sofreram variação nos testes foram a temperatura, a concentração da solução, a circulação e o tipo de combustível, a circulação de ar e a concentração de oxigênio.

4.2 Equipamentos e Materiais Empregados nos Testes das Células

Os testes dos protótipos foram realizados em uma das salas do Laboratório de Química Analítica e Ambiental da PUCRS – LQAmb (figura 4.1 e 4.2), onde também ocorreram os testes das células didáticas, pois a obra do laboratório vinculado a este projeto de pesquisa, no prédio nº 30 da PUCRS, ainda não está concluída. Esse laboratório dispõe de ar sintético canalizado. O ar sintético é uma mistura de 21% de oxigênio e 79% de nitrogênio, geralmente pressurizado, que mantém a mesma proporção de oxigênio do ar, porém sem os contaminantes presentes no ar comprimido. Nos testes com circulação forçada de ar foi utilizado o ar sintético. Os testes com aquecimento da solução de metanol foram realizados em uma capela para exaustão de vapores e gases.



FIGURA 4.1: Instalações utilizadas no LQAmb. Capela para exaustão de gases ao centro e aquecedor de gases à direita.



FIGURA 4.2: LQAmb – canalizações de gases e equipamento de testes.

Os equipamentos utilizados foram umidificador e aquecedor de gases (termocirculador TC-1000 QUASAR) para o ar sintético e para o oxigênio, medidores de bolha de sabão para fluxo de gases, bomba de combustível veicular de 12 V marca GAPbr, para circulação do metanol e do etanol, aquecedor para banho Maria, década resistiva marca Fok-Gyem para os testes com carga até valores de corrente de 600 mA, resistores de potência (em valores de 1, 0,6, 0,22 e 0,11 ohms) para correntes nominais

superiores a 600 mA [32] [33], multímetros ET2401, marca Minipa e multímetros gráficos 867B, marca Fluke, para medição das correntes e tensões. As soluções utilizadas nos testes foram preparadas no LQAmb nas seguintes concentrações: metanol 1 mol/l (3,2% m/m) e etanol 5%, 10% e 30% v/v.

4.3 Método Experimental

Os testes foram realizados conforme ilustra a figura 4.3. O oxigênio ou o ar sintético, com baixa pressão e vazão ajustada, são umidificados e aquecidos para alimentar a célula. O metanol (ou etanol) é aquecido e chega à célula por meio de uma bomba de recirculação. A água e o ar ou oxigênio excedentes saem pela exaustão do cátodo. O CO₂ tem sua exaustão pelos orifícios no topo da célula. No caso de circulação de metanol ou etanol, a exaustão ocorre a partir do recipiente do álcool. A célula também pode ser aquecida diretamente. Alguns recursos como aquecimento, umidificação e circulação não foram utilizados em todos testes. As condições gerais dos testes foram aquelas apresentadas na tabela 4.1 [vide anexo 3].

PARÂMETRO	VALOR	UNIDADE
Pressão de ar sintético / oxigênio	50	Mbar
Vazão volumétrica mínima de ar sintético	7	vezes a estequiométrica
Vazão volumétrica mínima de oxigênio	2	vezes a estequiométrica
Vazão de metanol /etanol	35 – 70	ml/min
Temp. de umidificação do ar / oxigênio	80	°C
Temperatura do metanol / etanol	50 – 60	°C
Temperatura da célula	60	°C

TABELA 4.1: Parâmetros utilizados nos testes.

Para o cálculo da vazão de ar foi estabelecido o valor de corrente de 5 A, correspondente à densidade de corrente de 200 mA/cm² especificada pelo fabricante do MEA [vide anexo 3]. A seguir é apresentado o cálculo para a vazão de ar utilizada.

Como, $1 \text{ A} = 6,28 \times 10^{18} \text{ elétrons / s}$,

$5 \text{ A} = 5 \times 6,28 \times 10^{18} = 3,14 \times 10^{19} \text{ e}^-/\text{s} = 1,88 \times 10^{21} \text{ e}^-/\text{min}$.

Como o oxigênio do ar libera 4 elétrons,

$1,88 \times 10^{21} / 4 = 4,71 \times 10^{20} \text{ moléculas de oxigênio / min}$.

Como há $6,02 \times 10^{23} \text{ moléculas / mol}$,

$4,71 \times 10^{20} / 6,02 \times 10^{23} = 7,82 \times 10^{-4} \text{ mols de oxigênio / min}$.

Como o volume de 1 mol de um gás nas CNTP é de 22,4 L,

$7,82 \times 10^{-4} \times 22,4 \times 1000 = 83,5 \text{ ml de ar / min}$.

Utilizando 7 vezes o valor estequiométrico,

$83,5 \times 7 = 584 \text{ ml / min}$.

Na prática, a corrente máxima atingida foi de 1,2 A e foram utilizadas vazões de ar com variação entre 300 e 600 ml / min, conforme a corrente medida. As vazões de oxigênio atingiram 60 ml / min para os maiores valores de corrente.

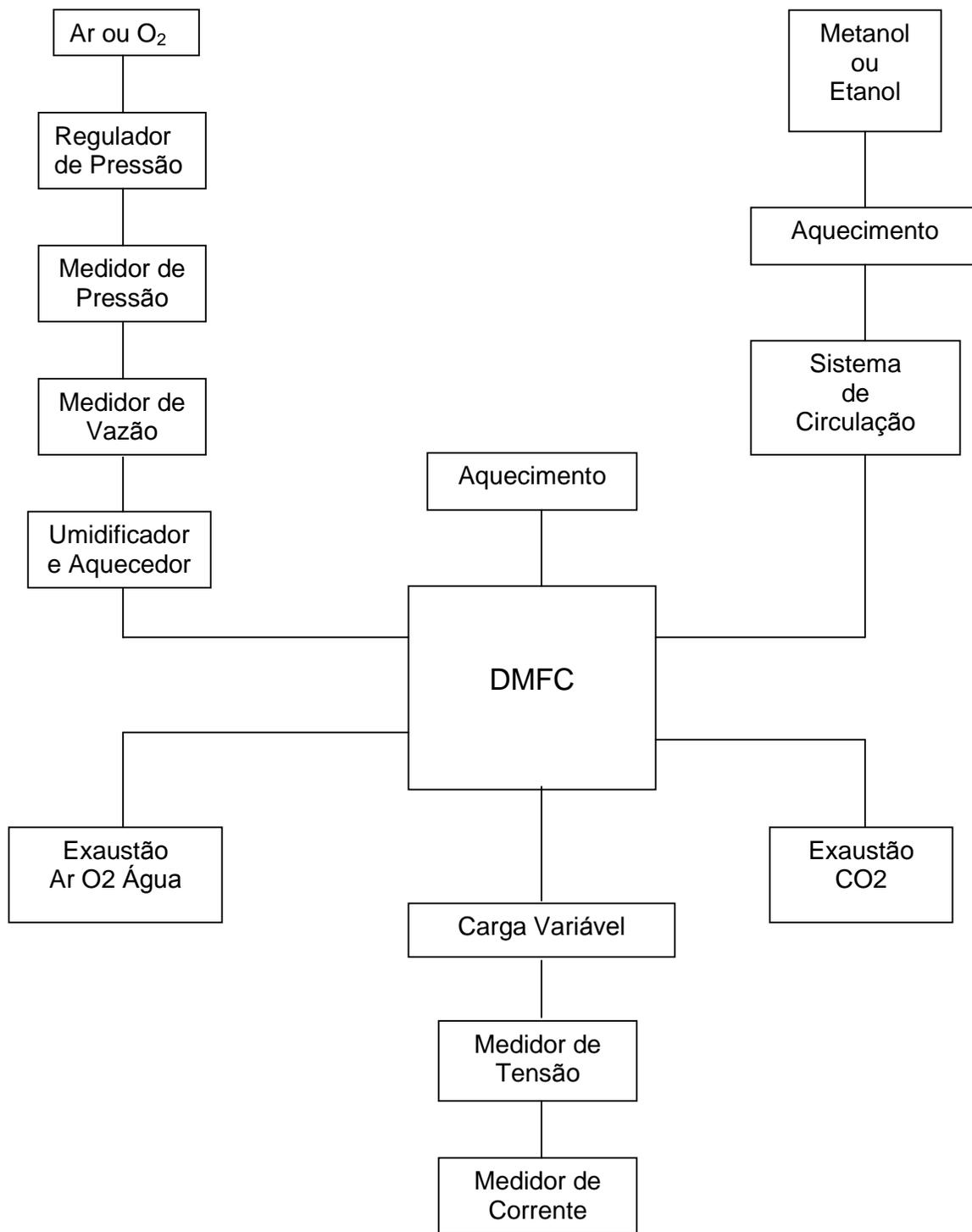


FIGURA 4.3: Diagrama do sistema de teste dos protótipos.

As medições de corrente e tensão são registradas após a célula estar operando por um período mínimo 20 min e apresentando valores estáveis de tensão em circuito aberto. Para cada valor de carga, as medições são repetidas em intervalos de 5 min até que os valores se mostrem estáveis. A duração de cada teste, com operação contínua da célula, variou entre 1,5 h e 5 h.

4.4 Estudo Comparativo Experimental

Os resultados obtidos durante o desenvolvimento dos protótipos foram analisados e comparados com aqueles apresentados pelas células didáticas comerciais. Diversas questões técnicas, abordadas durante o desenvolvimento, são explicitadas a seguir, conjuntamente com a discussão desses resultados.

4.4.1 Protótipo adaptado

Os primeiros testes com metanol e etanol foram realizados antes da construção dos protótipos DMFC, por meio de uma adaptação de um dos protótipos de célula PEM para hidrogênio desenvolvido pelo grupo de pesquisa ao qual este trabalho está vinculado. A célula PEM utilizada foi o segundo protótipo para hidrogênio (figura 4.4). Na adaptação a célula foi montada com o MEA D e o compartimento para circulação de hidrogênio foi utilizado como reservatório de metanol. Para tanto, as aberturas para circulação de hidrogênio foram fechadas. A célula passou a funcionar como uma DMFC com reservatório, sem circulação de metanol. Esta célula adaptada apresentou, em função do fechamento das aberturas, o

inconveniente de não permitir a exaustão de CO_2 (dióxido de carbono), o que compromete o desempenho da célula, como visto a seguir. O trabalho realizado com a célula adaptada permitiu a obtenção de resultados importantes para orientar o desenvolvimento dos protótipos DMFC.



FIGURA 4.4: Protótipo para hidrogênio adaptado para metanol direto.

A curva de polarização do teste com a célula adaptada pode ser vista na figura 4.5. A maior densidade de corrente atingida, $9,2 \text{ mA/cm}^2$ (I_{max} na figura 4.5) é inferior aos $15,6 \text{ mA/cm}^2$ da HydroGenius Methanol FC e equivalente ao valor apresentado pela h-tec Junior ($10,3 \text{ mA/cm}^2$). Porém, nesse valor de $9,2 \text{ mA/cm}^2$ a célula não se manteve estável (figura 4.6 a), e apresentou constante queda de tensão, o mesmo acontecendo na faixa dos $4,8 \text{ mA/cm}^2$ (figura 4.6 b). De acordo com [21], o acúmulo de CO_2 no ânodo causa obstrução dos sítios de ligação da camada catalisadora e reduz a cinética química desse eletrodo, como foi visto no capítulo 1 deste trabalho. Na célula adaptada não havia, em função da adaptação, rota de saída para o CO_2 , que permaneceu no ânodo da célula. O efeito do acúmulo de CO_2 é percebido mais nitidamente nos valores de corrente mais altos e causa a degradação observada na figura 4.6. Nessa figura o valor da tensão na faixa de $2,9 \text{ mA/cm}^2$ se mantém praticamente estável (figura 4.6 c), apresenta pequena queda na faixa de $4,8 \text{ mA/cm}^2$ e significativa queda na faixa de $9,2 \text{ mA/cm}^2$.

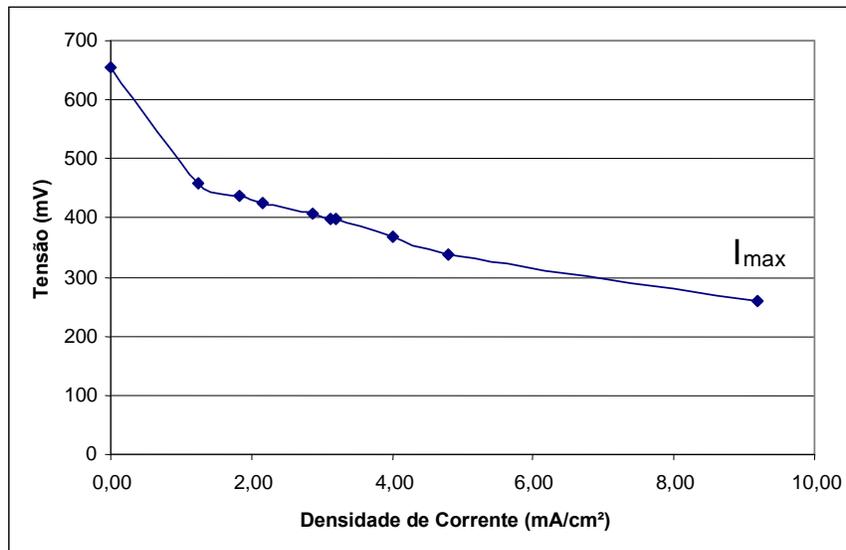


FIGURA 4.5: Curva de polarização da célula adaptada com o MEA D.

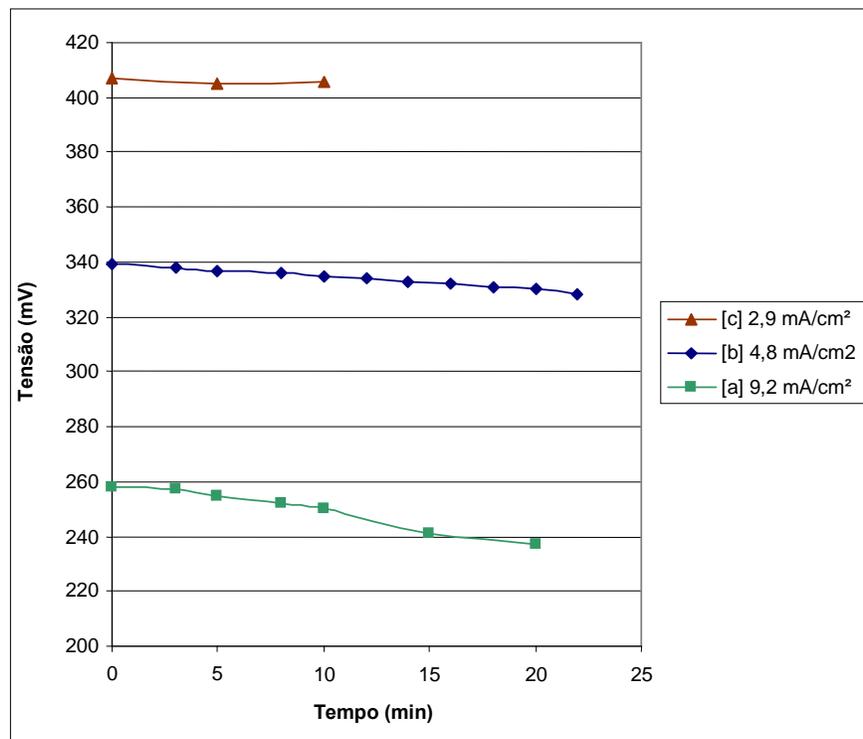


FIGURA 4.6: Degradação no valor da tensão conforme o nível de corrente.

4.4.2 O primeiro protótipo – DMFC-1

O primeiro protótipo de célula a combustível a metanol direto (DMFC-1) foi testado com o mesmo tipo de MEA usado no teste anterior (tipo D). Os resultados de densidade de corrente e de potência foram inferiores aos atingidos pelo protótipo adaptado. Entretanto, a DMFC-1 apresentou estabilidade em todos valores apresentados na curva de polarização (figura 4.7). Os valores relativamente baixos apresentados nos testes (figuras 4.7 e 4.8 com P_{\max} de $0,96 \text{ mW/cm}^2$) foram atribuídos ao contato elétrico deficiente no interior da célula, tendo em vista que resistências internas dissipam parte significativa da potência gerada. De fato, a montagem do MEA na janela de Mylar para utilização na DMFC-1, resultou mais espessa que o usual. A espessura dessa montagem somada à espessura da vedação é causa de contato elétrico precário, como já havia sido verificado no primeiro protótipo de célula PEM para hidrogênio desenvolvido em trabalho anterior [7]. A estabilidade dos valores de tensão quando a densidade de corrente era de $6,8 \text{ mA/cm}^2$ (valor máximo atingido pela DMFC-1 no teste – I_{\max} da figura 4.7) é atribuída a exaustão do CO_2 pelos orifícios superiores da célula, o que impede o acúmulo desse gás para a densidade de corrente atingida. Este valor é comparativamente superior ao atingido no teste anterior pela célula adaptada, que somente manteve estabilidade até a faixa de 4 mA/cm^2 .

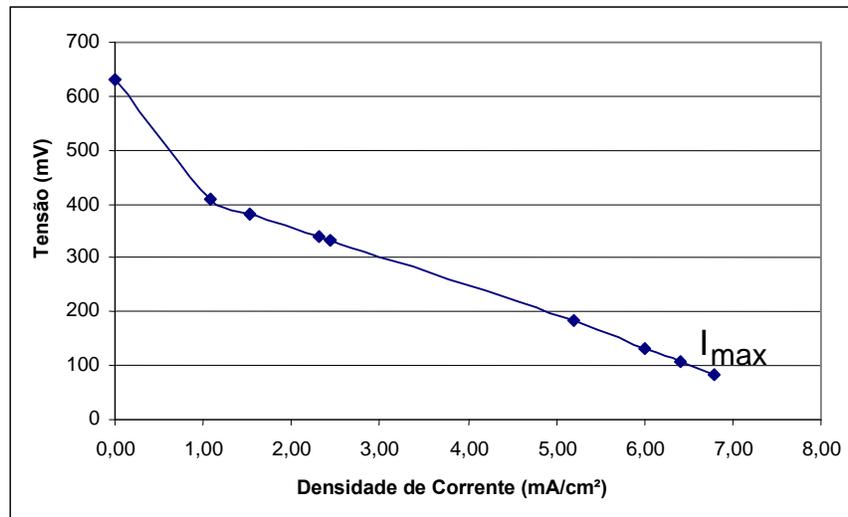


FIGURA 4.7: Curva de polarização do primeiro teste da DMFC-1.

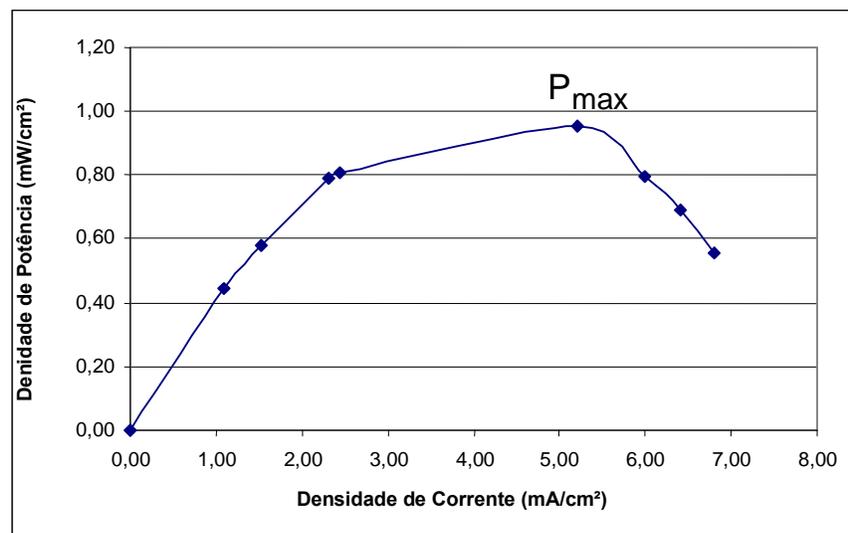


FIGURA 4.8: Curva de potência do primeiro teste da DMFC-1.

4.4.3 Alterações nos eletrodos e na montagem

Com o intuito de reduzir os efeitos indesejáveis da precariedade dos contatos elétricos no interior da célula foram realizadas alterações nos eletrodos e no processo de montagem do MEA na janela de Mylar. O MEA deixou de ser montado em um sanduíche Mylar, como era feito até então. Passou a ser usada apenas uma folha de Mylar no lugar do sanduíche (figura 4.9). Esta folha é suficiente para realizar o isolamento elétrico entre os eletrodos opostos. O MEA permanece fixo na posição em função da pressão de montagem da célula. O isolamento de gases e líquidos entre os eletrodos opostos é garantido pela junta de silicone. Com a redução de uma camada de Mylar e a eliminação das irregularidades conseqüentes da colagem do MEA no interior do sanduíche, foi obtida uma menor espessura e maior regularidade, o que permitiu melhora no contato entre os eletrodos e o MEA.

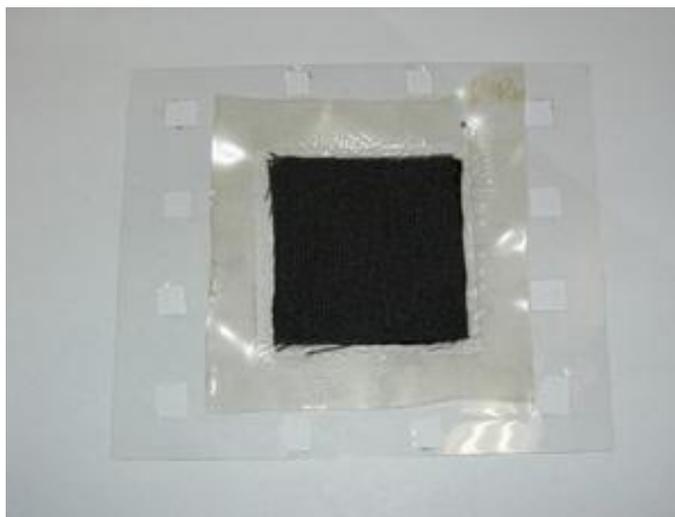


FIGURA 4.9: MEA colocado sobre uma única folha de Mylar para montagem da célula.

Foram realizadas alterações na forma dos eletrodos. Estes foram conformados com o objetivo de criar uma saliência na região que entra em contato com o MEA (figura 4.10). Essa saliência foi de aproximadamente 0,5 mm. A DMFC-1 foi montada com os eletrodos alterados e com o MEA

montado na janela de Mylar da maneira simplificada descrita no parágrafo anterior.



FIGURA 4.10: Vista perpendicular do eletrodo de aço, mostrando a elevação da grade.

Os testes mostraram possibilidade de melhora no contato elétrico. Durante o teste da DMFC-1 foi realizada uma compressão externa na região central da célula, onde se localiza a parte ativa do MEA (figura 4.11). Esse procedimento, em conjunto com a renovação do metanol no depósito da célula que será discutido adiante, proporcionou melhora no desempenho da célula. A curva de potência da figura 4.12 mostra a melhora nos resultados em função dos procedimentos realizados durante os testes. Estes procedimentos aliados às alterações de montagem permitiram a obtenção de melhores resultados com valores superiores aos obtidos com as células didáticas. A densidade de corrente atingida, 16 mA/cm^2 (figura 4.13), foi ligeiramente superior ao melhor resultado com as células didáticas (HydroGenius, com $15,6 \text{ mA/cm}^2$). A máxima densidade de potência foi de $2,5 \text{ mW/cm}^2$, 56% superior ao valor de $1,6 \text{ mW/cm}^2$, também da HydroGenius Methanol Fuel Cell (figura 4.12).



FIGURA 4.11: Compressão externa no centro da célula.

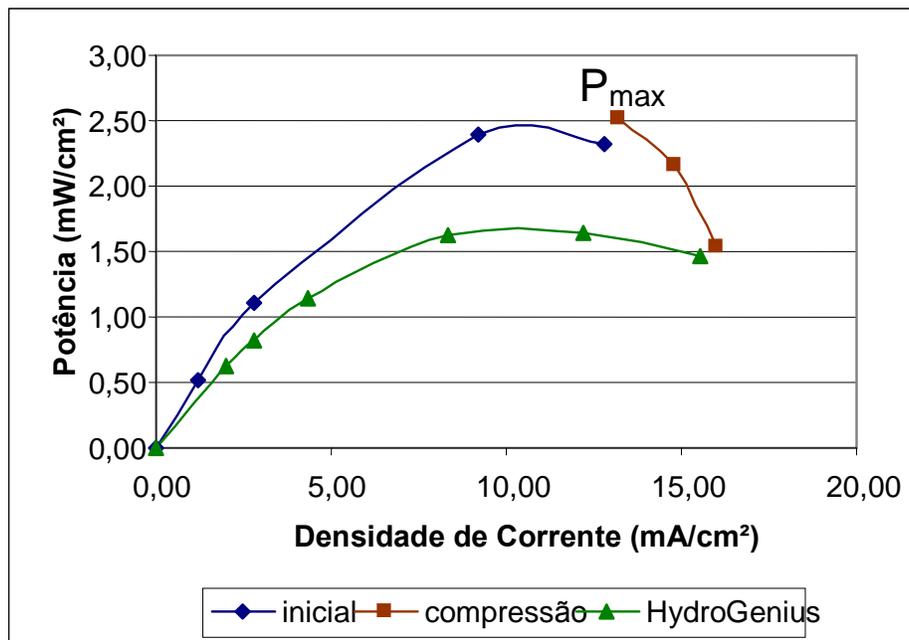


FIGURA 4.12: Curva de potência da DMFC-1 montada com alterações e realização de compressão durante o teste.

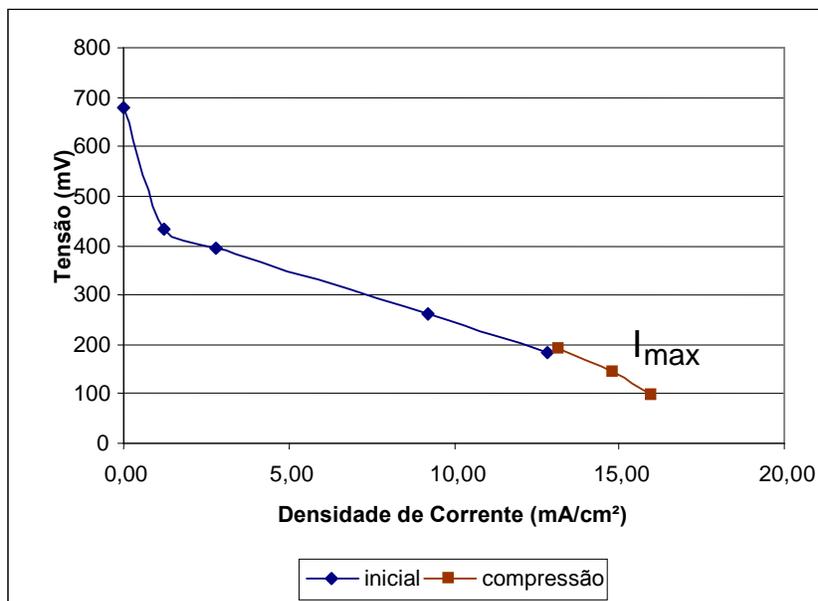


FIGURA 4.13: Curva de polarização da DMFC-1 montada com alterações e realização de compressão durante o teste.

4.4.4 Circulação forçada do metanol

Com o aumento de corrente apresentado pelo DMFC-1, surge o problema da limitação da capacidade do reservatório, já que o consumo de metanol aumenta com a corrente. A densidade de corrente atingida (16 mA/cm^2) corresponde a 400 mA no MEA de 25 cm^2 . De acordo com o cálculo estequiométrico apresentado a seguir, com esse valor de corrente, a cada hora é consumido o metanol contido em $2,5 \text{ ml}$ de solução 1 M

Como, $1 \text{ A} = 6,28 \times 10^{18} \text{ elétrons / s}$,

$400 \text{ mA} = 6,28 \times 10^{18} \times 0,4 = 2,51 \times 10^{18} \text{ e}^-/\text{s} = 9,04 \times 10^{21} \text{ e}^-/\text{h}$.

Como a oxidação do metanol libera 6 elétrons (2 vêm da água, conforme a equação 1.1, apresentada no capítulo 1),

$9,04 \times 10^{21} / 6 = 1,51 \times 10^{21} \text{ moléculas de metanol / h}$.

Como há $6,02 \times 10^{23}$ moléculas / mol,

$$1,51 \times 10^{21} / 6,02 \times 10^{23} = 2,50 \times 10^{-3} \text{ mols de metanol / h.}$$

Como a solução utilizada é de 1 mol / L,

$$2,50 \times 10^{-3} \times 1000 = 2,5 \text{ ml de solução / h.}$$

Então, a quantidade de metanol consumida a cada hora está contida em 2,5 ml de solução. Essa quantidade de metanol é bastante significativa, tendo em vista que a capacidade do reservatório da célula é de apenas 15 ml. Assim os testes com objetivo de atingir valores maiores de densidade de corrente foram realizados com circulação de metanol pela célula a partir de um reservatório externo de 300 ml. A bomba, o reservatório a DMFC-2 com as mangueiras para circulação de metanol aparecem respectivamente na figura 4.14 a, b e c.

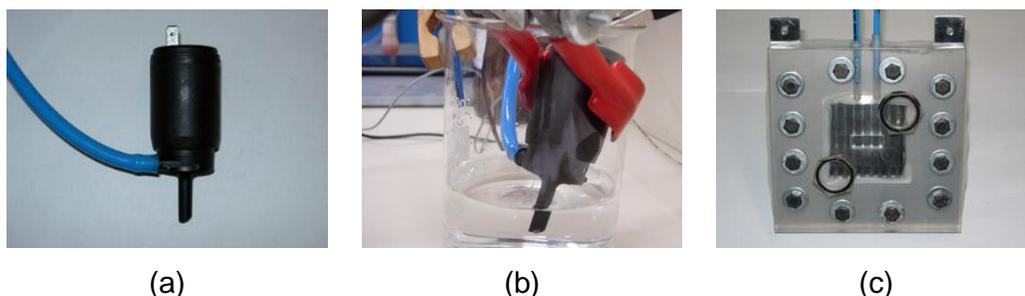


FIGURA 4.14: (a) bomba, (b) bomba atuando no reservatório e (c) DMFC-2 com mangueiras para circulação de metanol.

Com o valor de corrente de 400 mA (16 mA/cm^2), é produzida uma quantidade significativa de CO_2 , que pode ser visualizada na forma de bolhas no tanque de metanol. O acúmulo desse gás, como já descrito no capítulo 1, causa a obstrução dos sítios do catalisador e prejudica a cinética da oxidação do metanol. Nesse sentido, a circulação de metanol permite o transporte e exaustão desse gás e melhora o desempenho da célula.

O primeiro teste com o protótipo DMFC-2 (idêntico ao DMFC-1) utilizou circulação de metanol. No teste foi atingido o valor de corrente de

900 mA (I_{\max}), correspondente a uma densidade de corrente de 36 mA/cm² (figura 4.15). Este valor representa mais do que o dobro da máxima densidade de corrente atingida até então. A máxima densidade de potência (P_{\max}) foi de 4,24 mW/cm² (figura 4.16) e representa um aumento de mais de 65% sobre o máximo atingido até então.

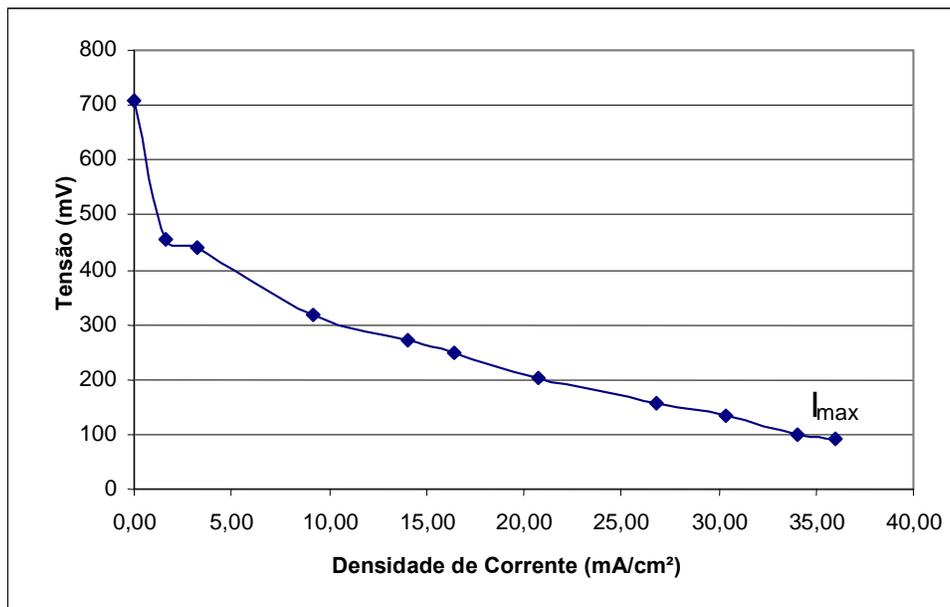


FIGURA 4.15: Curva de polarização do primeiro teste com circulação de metanol.

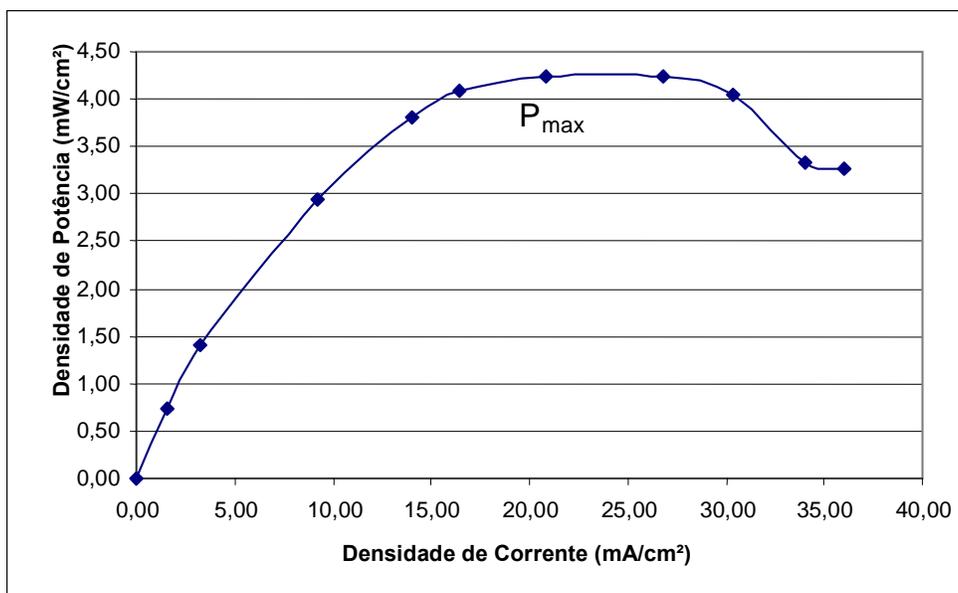


FIGURA 4.16: Curva de potência do teste da DMFC-2 com circulação de metanol.

4.4.5 Circulação forçada de ar e oxigênio

Em todos testes anteriores, o oxigênio do ar chegou ao cátodo espontaneamente. Os tampões laterais da célula permaneceram abertos de forma que o ar pudesse circular naturalmente. Nos testes com circulação forçada de ar e de oxigênio puro foi verificada uma melhora no desempenho da célula, com aumento de potência produzida. Nesses testes também foi adotada a sistemática de limpeza dos eletrodos de aço antes de cada teste, já que uma pequena oxidação destes compromete o desempenho da célula. A utilização da circulação forçada de ar fez com que a célula atingisse uma densidade de potência máxima de $5,83 \text{ mW/cm}^2$ ($P_{\text{max b}}$ na figura 4.17). Esse valor é 8,4 % superior ao valor atingido com circulação natural de ar que foi de $5,38 \text{ mW/cm}^2$ ($P_{\text{max c}}$ na figura 4.17), mesmo tendo os resultados com circulação natural de ar apresentado uma melhora em relação aos testes descritos no item anterior. Essa pequena melhora acarretada pela circulação forçada de ar é notada especialmente na faixa de valores de corrente mais elevados, quando ocorre maior demanda de oxigênio do ar (figura 4.17).

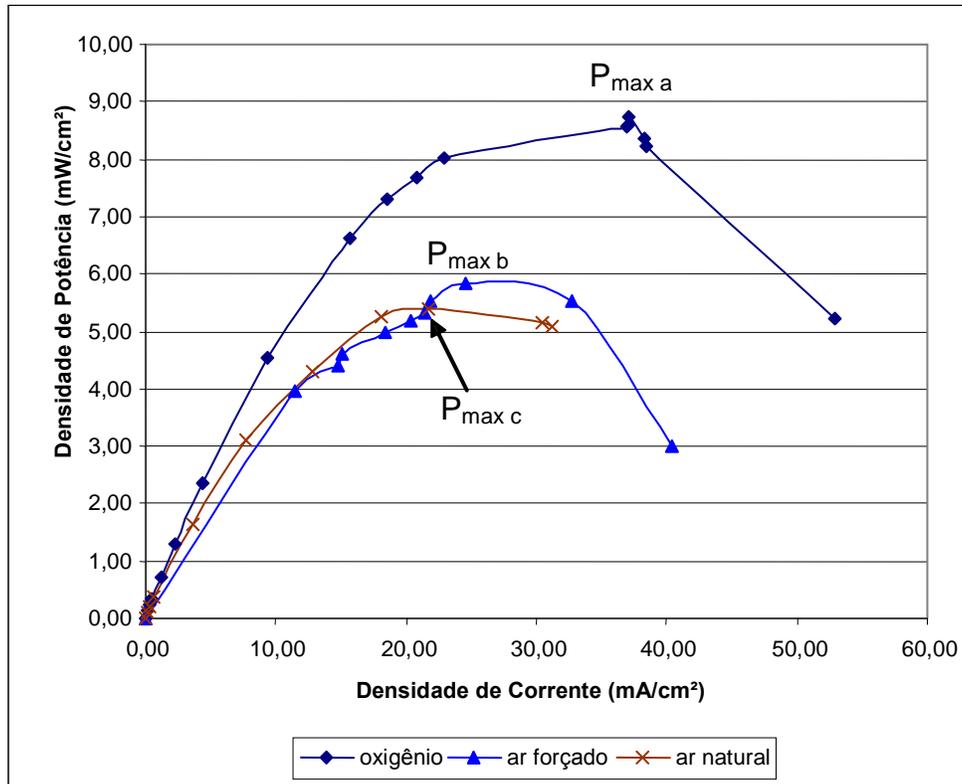


FIGURA 4.17: Curvas de potência com oxigênio e ar com circulação forçada e natural.

A utilização de oxigênio puro representou uma melhora significativa de performance. O valor máximo de densidade de potência atingido com o uso de oxigênio, $8,73 \text{ mW/cm}^2$ ($P_{\text{max a}}$ na figura 4.17), representou um incremento de 62 % em relação ao valor atingido com circulação natural de ar. Na figura 4.17 é visível o melhor desempenho com oxigênio, ao longo de toda a curva de potência.

A figura 4.18 apresenta as curvas de polarização para os três casos e os valores máximos de densidade de corrente atingida: $52,88 \text{ mA/cm}^2$ com oxigênio ($I_{\text{max a}}$), $40,36 \text{ mA/cm}^2$ com circulação forçada de ar ($I_{\text{max b}}$) e $31,20 \text{ mA/cm}^2$ com circulação natural de ar ($I_{\text{max c}}$).

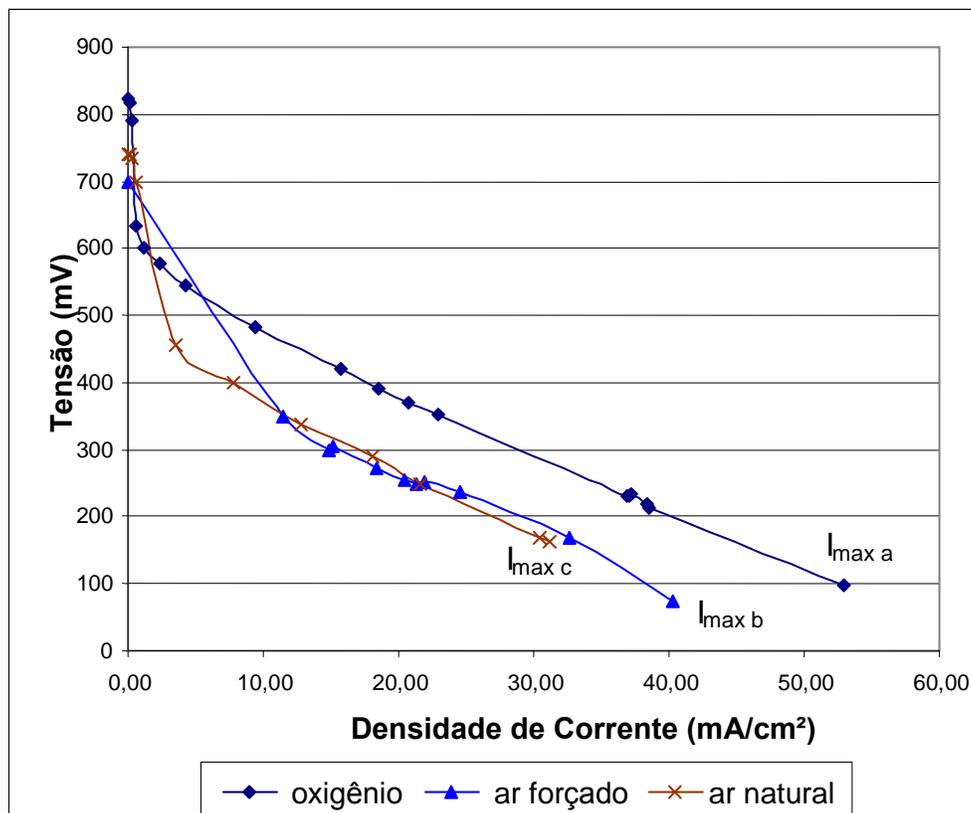


FIGURA 4.18: Curvas de polarização com oxigênio e ar com circulação forçada e natural.

4.4.6 Operação com aquecimento

Um dos problemas das células a metanol direto, é a lenta oxidação eletroquímica desse álcool, conforme visto no capítulo 1, item 1.7.1, deste trabalho. Um das soluções para aumentar a velocidade da reação de oxidação do metanol é o aumento da temperatura. Segundo [8] a densidade de potência dobra com o aumento de temperatura de 60 °C para 90 °C. Foram realizados testes com aquecimento da solução de metanol a 50 °C. Nesses testes a célula apresentou desempenho superior ao apresentado sem aquecimento. Nos testes foi utilizada a circulação forçada de metanol, de ar e de oxigênio. A figura 4.19 apresenta os resultados de potência. Com oxigênio

a célula atingiu uma potência de $9,31 \text{ mW/cm}^2$ ($P_{\text{max a}}$), que é 6,6 % superior ao valor de $8,73 \text{ mW/cm}^2$ ($P_{\text{max b}}$), com oxigênio e sem aquecimento. Com circulação forçada de ar a célula atingiu a potência de $8,10 \text{ mW/cm}^2$ ($P_{\text{max c}}$), 38,9 % superior a $5,83 \text{ mW/cm}^2$ ($P_{\text{max d}}$), valor atingido com circulação forçada de ar, mas sem aquecimento.

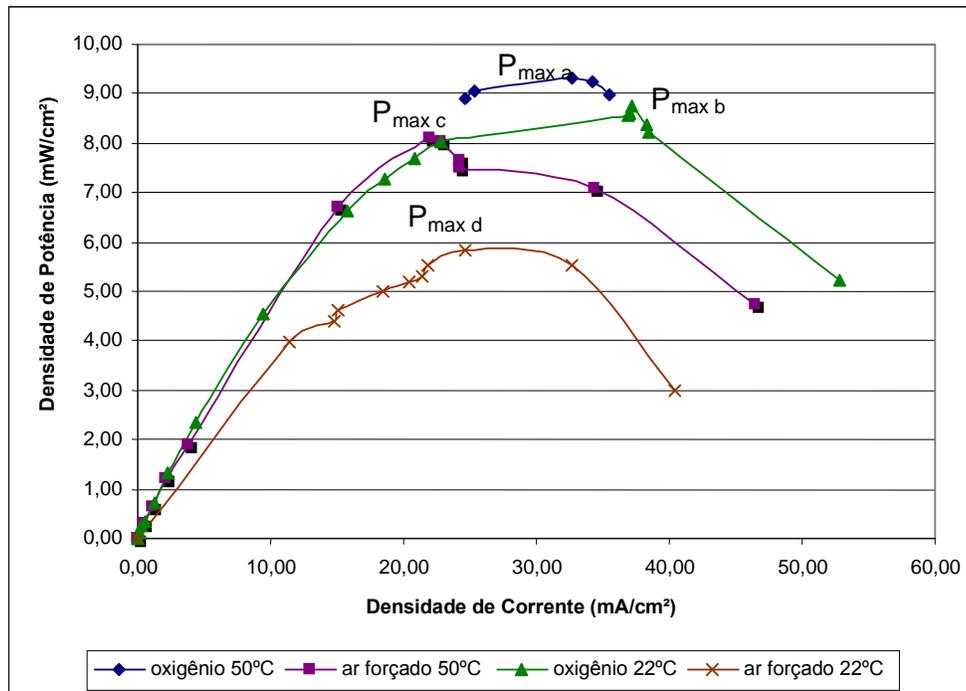


Figura 4.19: Curva de potência com e sem aquecimento.

4.4.7 Comparação com as especificações do fabricante do MEA

A empresa Lynntech, fabricante do MEA D, forneceu informações sobre o desempenho do MEA em condições específicas, sem no entanto, garantir aqueles resultados. As condições de teste do MEA, fornecidas pela empresa são as seguintes: Metanol 1 mol/L, com vazão de 100 ml/min, ar seco à temperatura ambiente, com vazão sete vezes superior à estequiométrica, com um mínimo de 75 ml/min e temperatura da célula de 60 °C. Estas condições são semelhantes às deste trabalho, foram usadas vazões menores de metanol, porém testes com vazões maiores não incrementaram qualquer resultado. A temperatura da célula nos testes relativos a este trabalho, foi inferior. Os testes com aquecimento da célula em banho Maria não apresentaram melhores resultados que os sem aquecimento. Foi usado, então o aquecimento direto do metanol no reservatório externo à célula. Esse aquecimento foi limitado ao valor de 50 °C para evitar perda do metanol no reservatório aberto. Também se considera uma temperatura da célula ligeiramente inferior à do metanol devido a perdas térmicas.

De acordo com os dados fornecidos pelo fabricante o MEA atinge uma densidade de corrente de 200 mA/cm² a uma tensão de aproximadamente 190 mV. A densidade de potência máxima atingida nas condições especificadas, e segundo o fabricante, é de aproximadamente 38 mW/cm². Os resultados atingidos com a utilização do MEA Nos protótipos implementados foram inferiores. Com ar foi atingida uma densidade de corrente de 46,5 mA/cm² e uma densidade de potência de 8,1 mW/cm². Com oxigênio foi atingida uma densidade de corrente de 52,9 mA/cm² (sem aquecimento) e uma densidade de potência de 9,3 mW/cm² a 50 °C. Dessa forma os valores atingidos foram aproximadamente quatro vezes menores que aqueles manifestados pelo fabricante. As figuras 4.20 e 4.21 mostram a comparação.

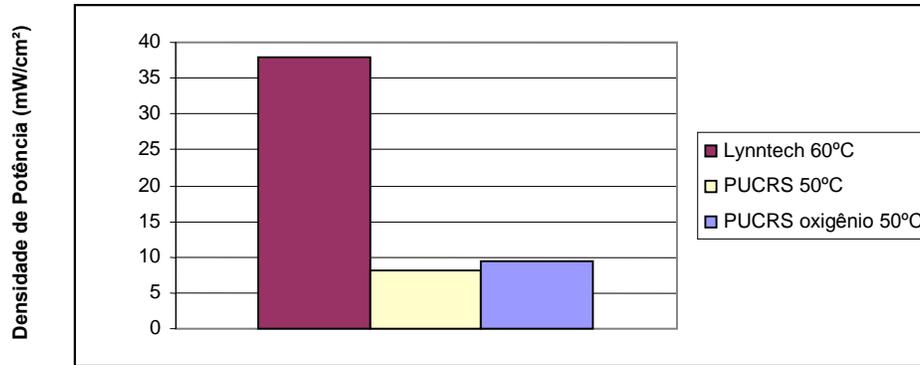


FIGURA 4.20: Comparação entre as densidades de potência do fabricante e da PUCRS em condições semelhantes.

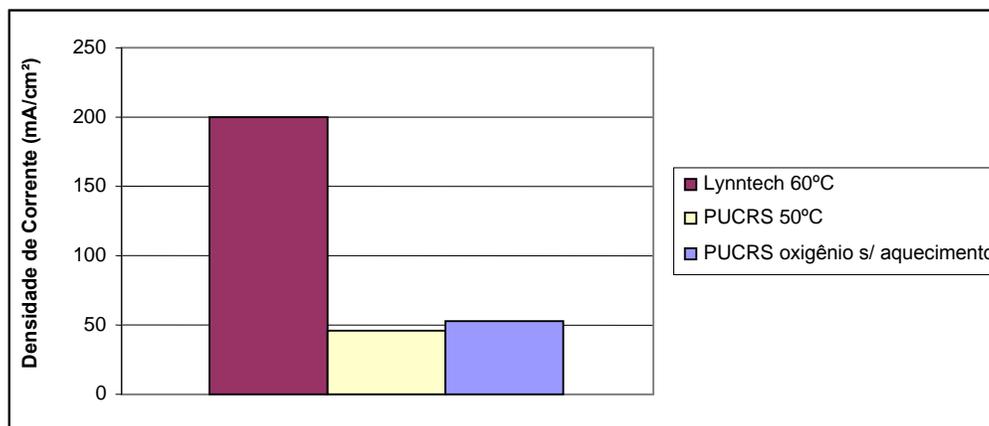


FIGURA 4.21: Comparação entre as densidades de corrente do fabricante e da PUCRS em condições semelhantes.

Mesmo considerando que o fabricante não oferece garantia para as especificações fornecidas e que estas servem como uma orientação para o usuário e que não há uma uniformidade de desempenho, a diferença entre os resultados é significativa. Em parte a diferença é atribuída aos problemas no aquecimento do protótipo, que deverá, ainda, ser aperfeiçoado em trabalhos futuros, pois a temperatura tem papel fundamental no

desempenho da célula, como foi visto. Outras limitações podem ser aventadas, como a pequena tendência do aço utilizado a criar camada de oxidação e problemas de ajuste de montagem que impedem uma compressão homogênea do MEA e criam regiões de contato elétrico precário. Esse fato pode ser observado na desmontagem da célula, quando as camadas externas do MEA apresentam marcas desiguais em regiões diferentes. Na figura 4.9, onde aparece o MEA e a janela de Mylar, verifica-se que a lâmina de Nafion que compõe o MEA, não é perfeitamente plana. Esse desnivelamento pode ser uma causa de desajustes na montagem. Alterações no desenho dos eletrodos, como aumento da quantidade e mudança na forma dos canais, podem melhorar o fluxo de metanol e CO_2 .

Mench e Wang [35] obtêm resultados com um MEA equivalente que corroboram com as especificações do fabricante. Nesse trabalho foram utilizados um MEA e uma célula comercial da empresa Lynntech [30], o mesmo fabricante do MEA D utilizado neste trabalho. A densidade de corrente atingida foi superior a 500 mA/cm^2 . Em que pese as condições diferenciadas como temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ e utilização de pressurização ($1,01 \text{ bar}$ no ânodo e $2,07 \text{ bar}$ no cátodo), o resultado indica a possibilidade obtenção valores mais elevados de densidade de corrente e potência nas condições utilizadas no presente trabalho. Entretanto uma comparação direta com os resultados obtidos nesse trabalho não se faz possível já que, como visto no item 4.4.6 deste capítulo, a relação entre densidade de potência e temperatura não é linear e dobra com um aumento de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ para $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Outro aspecto interessante do trabalho de Wang é a comparação feita entre os resultados obtidos com a célula comercial e aqueles obtidos com uma célula transparente, altamente instrumentada, desenvolvida pela equipe de pesquisa para a aquisição de dados. A densidade de corrente obtida com célula transparente foi metade (240 mA/cm^2) daquela obtida com a célula comercial, nas condições descritas acima. O desempenho inferior da célula transparente foi atribuído aos canais não otimizados. A célula transparente foi construída com canais simples e com espaçamento de 2 mm , superior ao da célula comercial e igual ao utilizado em nosso protótipo. Este espaçamento

prejudicou a chegada de oxigênio e metanol, assim como a eliminação de dióxido de carbono [35].

4.4.8 Teste com MEA distinto

Todos os testes anteriores foram realizados com o MEA D (vide tabela 3.1). Neste item será descrito o teste do MEA F. O teste foi realizado com e sem aquecimento do metanol e circulação de ar forçado e úmido. A densidade de corrente máxima atingida foi de 39,88 mA/cm² e densidade de potência máxima foi de 4,75 mW/cm² ($P_{\max a}$, na figura 4.22), ambos resultados com aquecimento. O desempenho desse MEA foi inferior ao do MEA D. Este fato era esperado em função da quantidade de catalisador utilizado no MEA F que é inferior à quantidade do MEA D. É utilizada a metade da quantidade de catalisador no ânodo e dez vezes menos no cátodo. Na figura 4.22 são comparados os resultados.

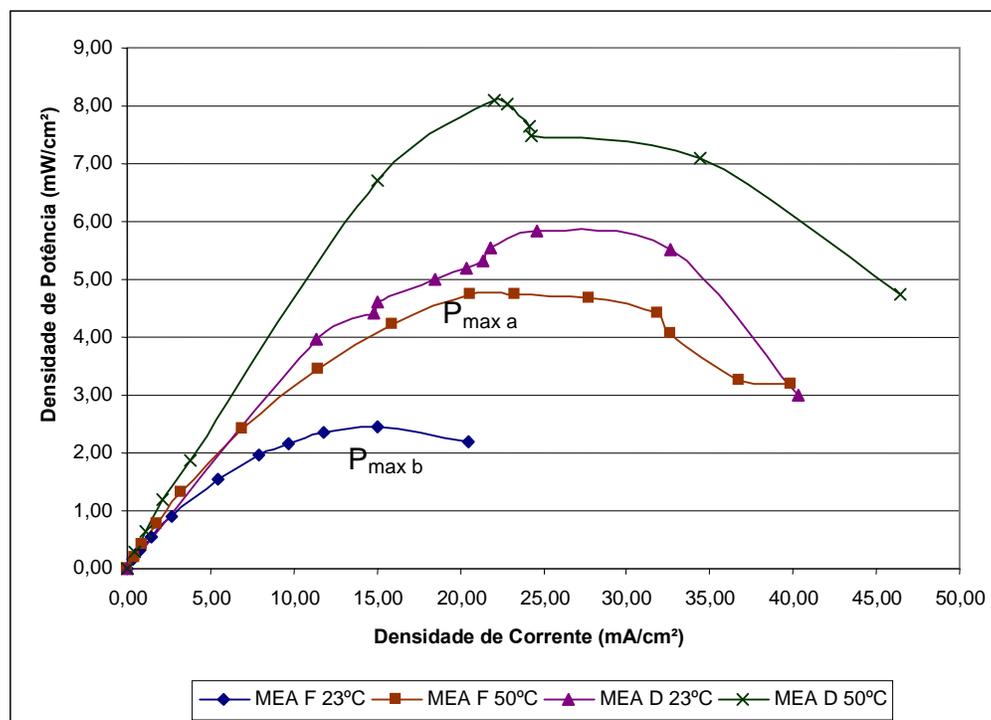


FIGURA 4.22: Comparação entre o MEA F e o MEA D, com e sem aquecimento.

4.4.9 Utilização de etanol no protótipo

O etanol foi utilizado em testes na DMFC-2 com o MEA D e apresentou valores de densidade de corrente e potência inferiores aos do metanol. Conforme descrito no Capítulo 2 deste trabalho, o etanol libera apenas dois átomos de hidrogênio na reação que ocorre na célula, dessa forma o desempenho com etanol fica bastante prejudicado. De fato, o valor máximo de potência atingido foi de 2,04 mW/cm², com aquecimento e uso de solução de 10 % (v/v) de etanol, caracterizando desempenho quatro vezes inferior ao obtido nas mesmas condições com solução de metanol mais diluída (1 M). Mesmo com as inúmeras vantagens, de custo, disponibilidade, baixa toxicidade e preservação ambiental, ainda se faz necessário o desenvolvimento de novos catalisadores que permitam melhorar o desempenho do etanol.

A figura 4.23 apresenta as curvas de potência com o comportamento do etanol com e sem aquecimento, nas diluições de 5 % e 10 %. A figura 4.24 apresenta as curvas de polarização do etanol 10 % e a figura 4.25 compara os resultados com os obtidos com metanol 1 M (3,2 % m/m) nas mesmas condições.

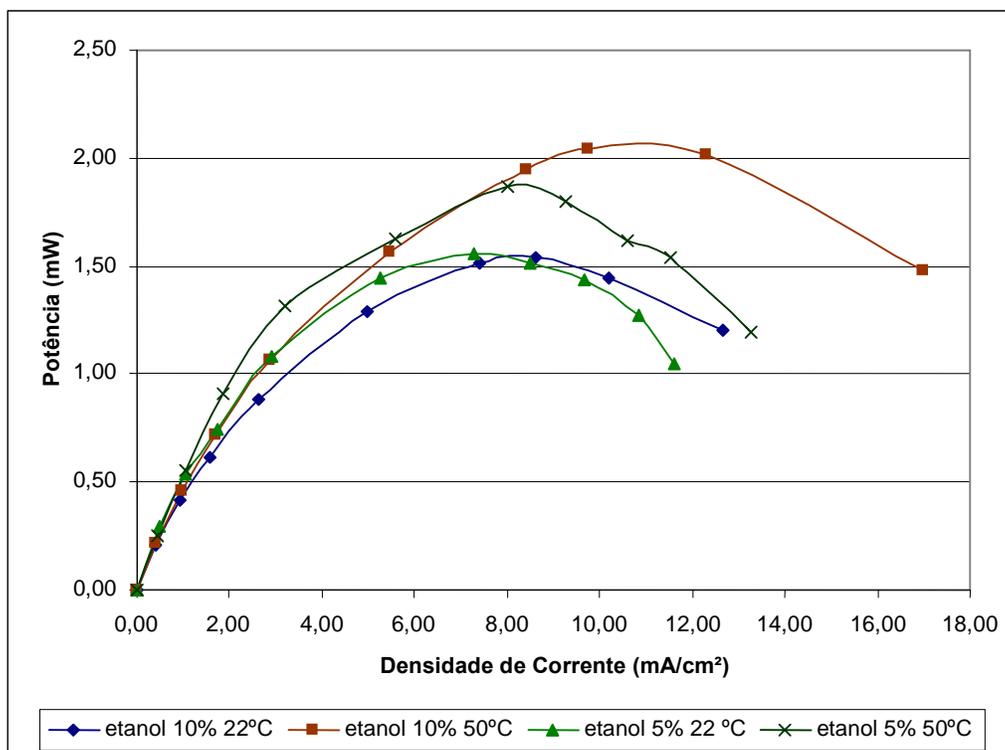


FIGURA 4.23: Curva de potência para etanol a 5 % e 10 %, com e sem aquecimento.

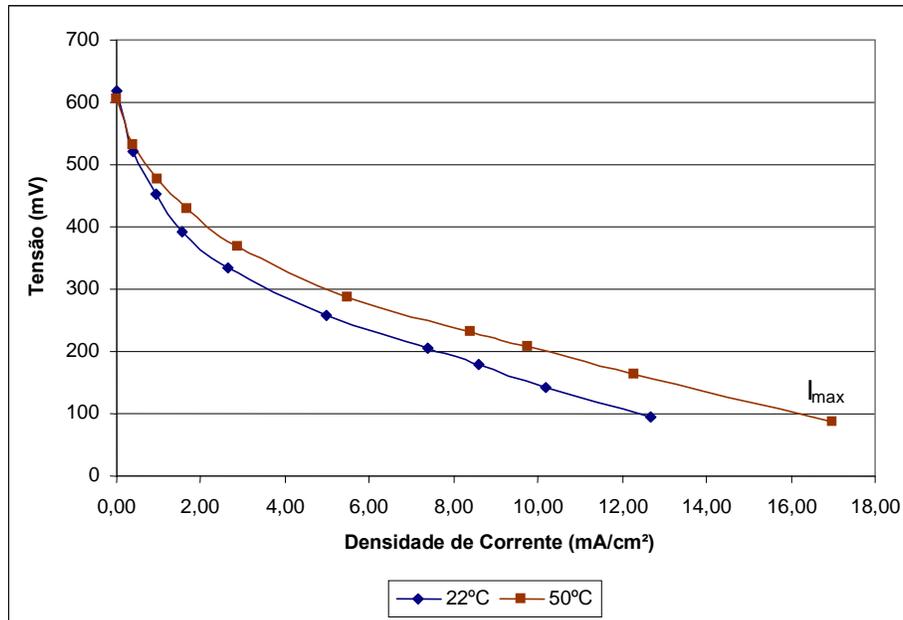


FIGURA 4.24: Curvas de polarização do etanol a 10 % e valor máximo de densidade de corrente de 17 mA/cm².

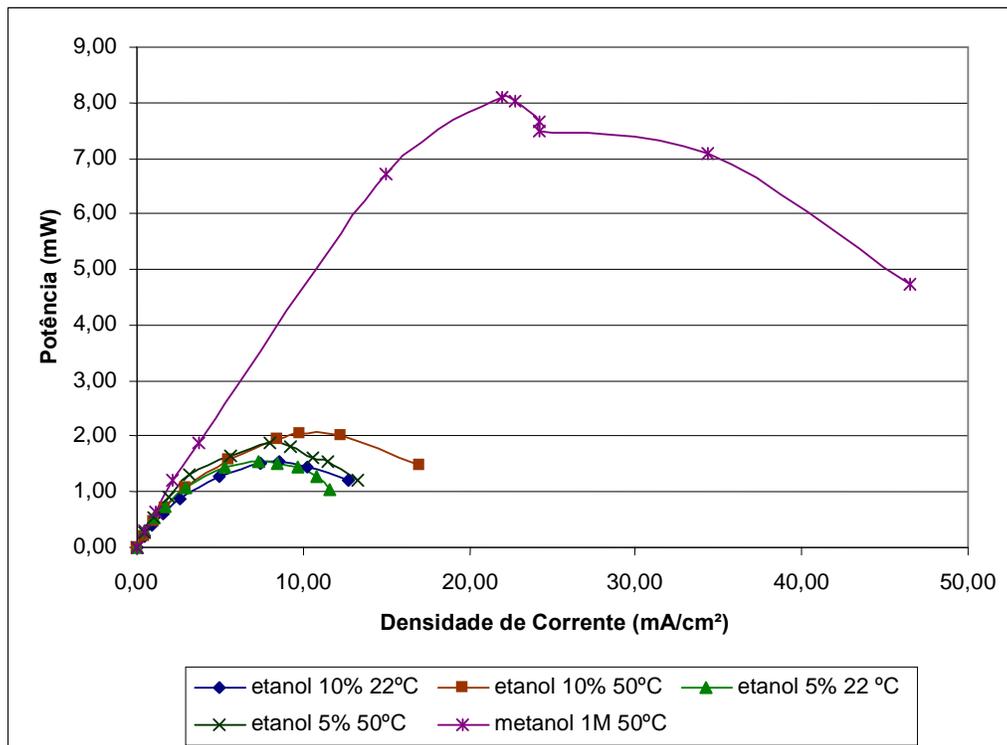


FIGURA 4.25: Comparação entre o desempenho com etanol e com metanol.

4.4.10 Utilização de etanol veicular

O etanol hidratado, disponível em postos de combustível contém aproximadamente 7 % de água. É um combustível que conta com uma rede de distribuição, é produzido em larga escala, é menos agressivo ao meio ambiente que os combustíveis fósseis e é um produto nacional. Seria uma opção extremamente bem-vinda para aplicações veicular com células a combustível. Nesse sentido, foi realizado um teste comparativo com o etanol de alta pureza utilizado no laboratório em testes anteriores das células a combustível.

Para realização da diluição do etanol veicular foi realizada a compensação da quantidade de água nele contida, de forma que este apresentasse as mesmas concentrações do etanol de alta pureza.

Foi testado o etanol veicular em solução 5 %. O desempenho da DMFC-2, em termos de densidade de corrente e potência, com o este combustível foi ligeiramente superior ao apresentado com etanol 10 % (figura 4.28), que foi o melhor resultado obtido com o etanol de alta pureza utilizado anteriormente. Este resultado é animador, pois alguma impureza que possa estar contida no etanol veicular não causou prejuízo, ao menos imediato, à membrana. Como poderia ser de se esperar. Ainda assim, a densidade potência atingida é baixa, como a dos outros testes com etanol.

A figura 4.26 mostra as curvas de polarização do etanol veicular a 5 % à temperatura ambiente e a 50 °C. A figura 4.27 mostra as curvas de potência nas duas situações. Na figura 4.28 é feita uma comparação das curvas de potência do etanol de alta pureza diluído a 10 % puro de laboratório e do etanol veicular diluído a 5 %, onde é verificado o melhor desempenho do etanol veicular, com uma densidade de potência máxima de 2,41 mW/cm².

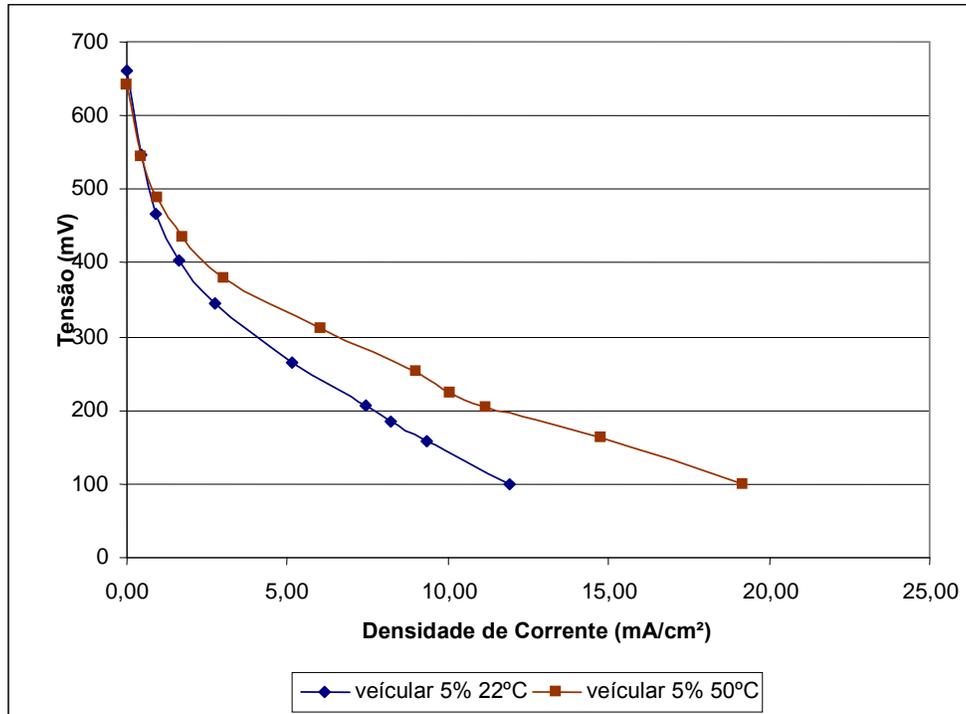


FIGURA 4.26: Curvas de polarização para o etanol veicular a 5 %.

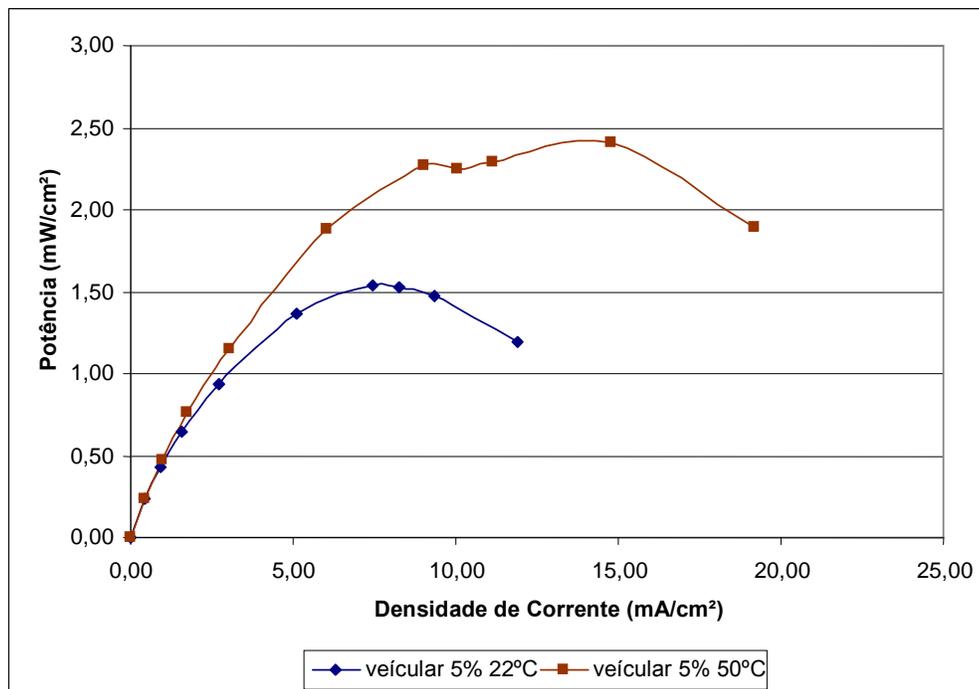


FIGURA 4.27: Curvas de potência para o etanol veicular a 5 %.

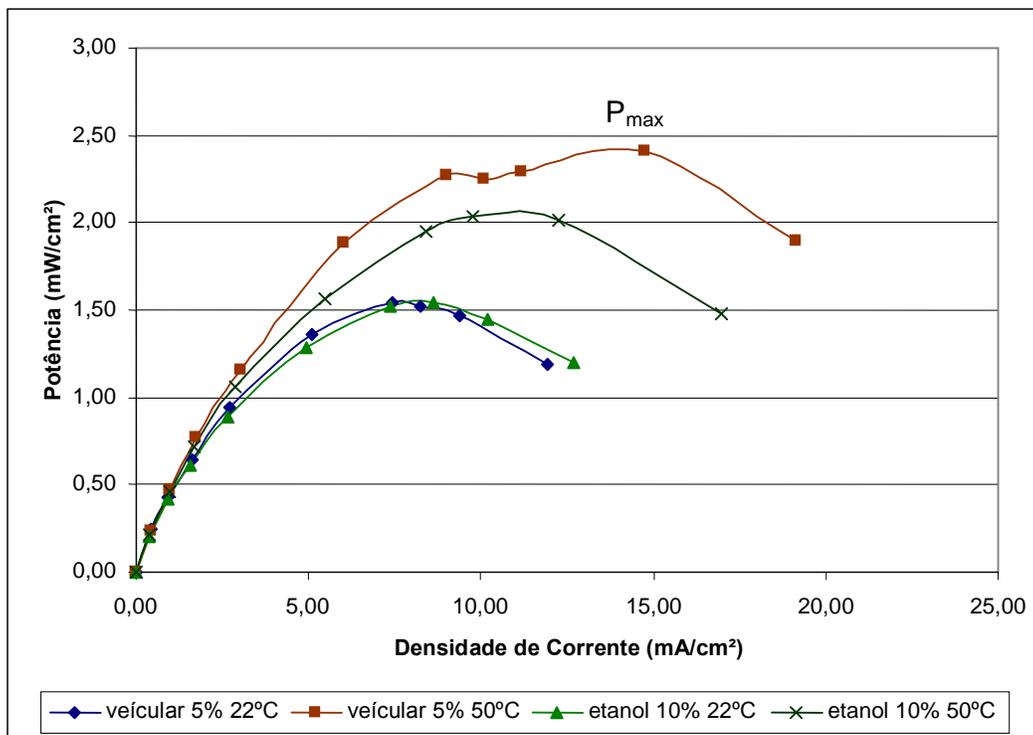


FIGURA 4.28: Comparação entre as curvas de potência do etanol veicular a 5 % e do etanol puro a 10 %.

4.5 Conclusões

Nesse capítulo foi apresentada a infra-estrutura e a metodologia de teste dos protótipos implementados. Através dos testes práticos e da análise dos resultados, ocorreu a evolução do projeto desde a concepção até a construção dos protótipos e, mesmo após, houve alterações em procedimentos de montagem, manutenção e operação. Nos testes iniciais foi atingida uma densidade de potência de apenas 0,96 mW/cm² e nos testes com aquecimento e circulação de oxigênio e metanol foi atingido um valor de 9,3 mW/cm², praticamente dez vezes superior. Foram constatadas ainda possibilidades técnicas de incremento no desempenho com melhoras no sistema de aquecimento, alterações nos eletrodos e técnica de montagem.

5 ASSOCIAÇÃO DE CÉLULAS COM EXEMPLO DE APLICAÇÃO E PROJEÇÃO DE INVESTIMENTO PARA A CONTINUIDADE DA PESQUISA

5.1 Introdução

Nesse capítulo serão apresentados os estudos realizados com associação de células a metanol e será descrito um pequeno sistema de iluminação. Estes estudos têm o intuito de avaliar o custo da continuidade da pesquisa com o desenvolvimento de uma célula a metanol de 1 kW. Neste capítulo serão discutidos os resultados da associação dos dois protótipos montados e será realizada uma projeção para a construção de um *stack* (pilha) de 1 kW.

5.2 Associação em Série dos Protótipos

Os protótipos DMFC-1 e DMFC-2, montados nesta dissertação, foram associados em série (figura 5.1) e os resultados obtidos foram comparados com o desempenho individual de cada célula. As condições do teste foram as seguintes: solução 1 M de metanol com vazão de 70 ml/min, circulação forçada de ar (200 ml/min) e temperatura ambiente (21°C).



FIGURA 5.1: Associação de células em série.

A associação das células em série resulta em aumento de tensão que pode ser observado ao longo da curva de polarização (figura 5.2). Contudo, na região de maior densidade de corrente da curva de polarização ocorre uma queda no ganho de tensão e a curva da associação de células se aproxima da curva da célula individual. Ainda na figura 5.2 foi grafada uma curva de polarização com 50% do valor de tensão da associação, que permite uma comparação com a célula individual. Na região de maior densidade de corrente essa curva afasta-se da curva da célula individual apresentando desempenho inferior.

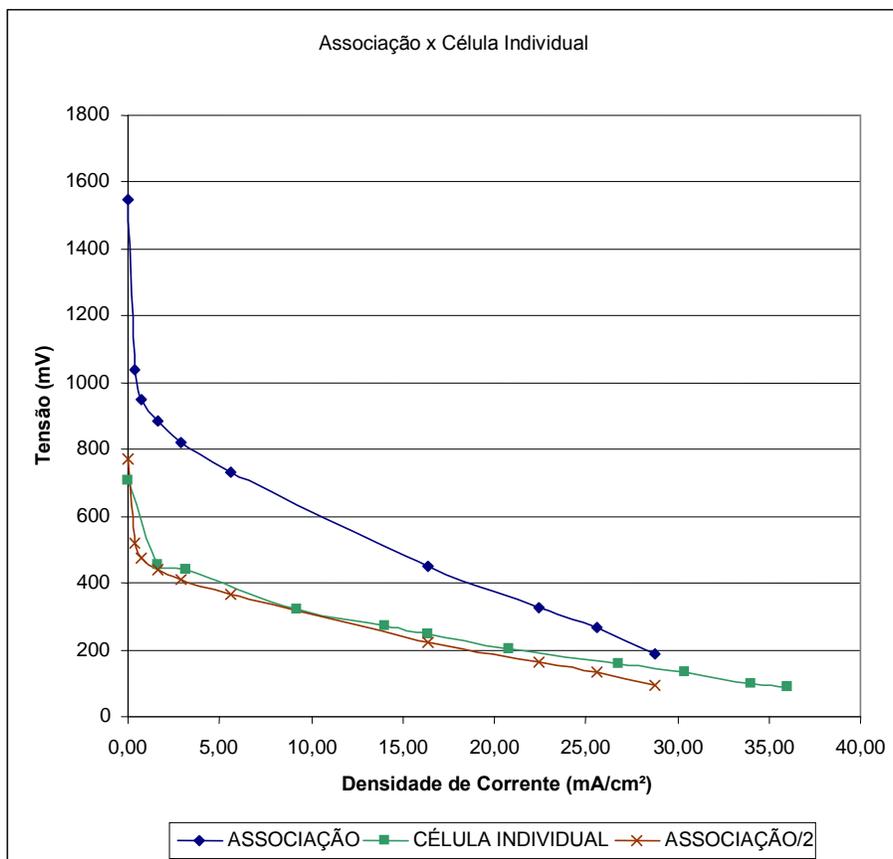


FIGURA 5.2: Curvas de polarização da associação e da célula individual.

Da mesma forma, a densidade de potência da associação de células (figura 5.3) é o dobro da densidade de potência da célula individual ao longo da curva, exceto para densidades de correntes mais altas, quando a curva da associação se aproxima da curva da célula individual. Porém, essa queda de potência é muito pequena no ponto de maior potência. Estas perdas na região de maior densidade de corrente se tornam mais nítidas quando a curva da célula individual é comparada com a curva de metade da potência da associação, como pode ser visto na figura 5.3. A queda de tensão e conseqüente perda de potência são atribuídas ao aumento da resistência em função da associação, assim como ao desempenho desigual das células.

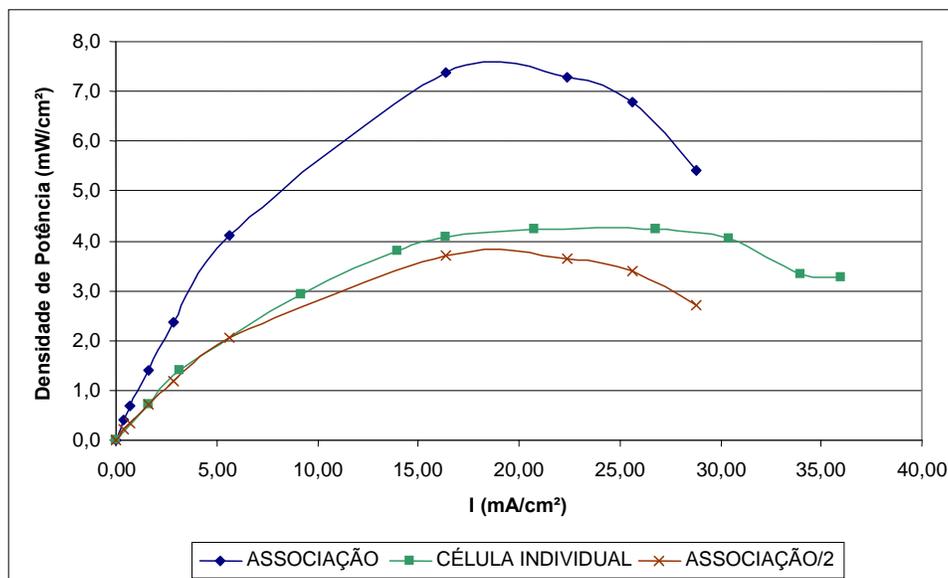


FIGURA 5.3: Curvas de potência da associação e da célula individual.

O aumento da resistência é consequência direta das conexões elétricas necessárias à associação. Na pilha a ser desenvolvida não deverá haver conexões por cabos, como no caso dessa associação, já que o eletrodo pode desempenhar o papel de cátodo de uma célula e ânodo da célula seguinte, porém o contato entre as camadas deverá receber atenção especial, já que é uma fonte significativa de perda de potência. Esta questão foi abordada no desenvolvimento dos protótipos e a melhora nos resultados pode ser atribuída em grande parte à redução dessa perda.

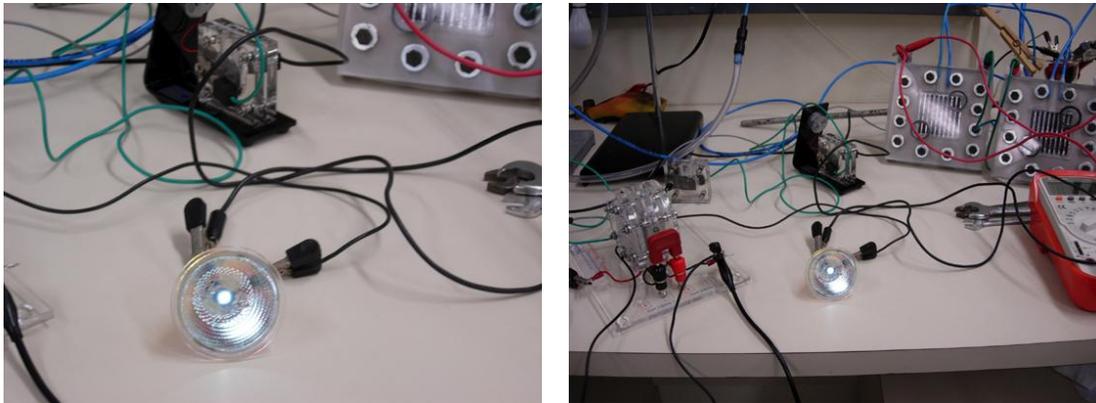
O desempenho desigual das células também se torna significativo com correntes mais altas. Como foi mostrado no capítulo 4 deste trabalho, algumas células da associação que apresentam menor desempenho, passam a ter contribuição de tensão pouco significativa a partir de certo valor de corrente. Quando ocorre um aumento maior na corrente da associação, essas células de menor desempenho apresentam sobre si uma tensão negativa, ou seja tornam-se uma carga para o sistema e passam a ser causa de perdas significativas. No teste de associação em série, houve essa discrepância de desempenho com comportamento acentuado com o aumento da corrente. Com pequena corrente (17 mA), o protótipo 2 apresentava

tensão de 606 mV enquanto que o protótipo 1 apresentava tensão de 532 mV (12 % inferior). Com a corrente de 790 mA, valor máximo atingido no teste, o protótipo 1 apresentava uma tensão de apenas 85 mV, 39 % inferior aos 140 mV apresentados pelo protótipo 2.

Assim, no processo de desenvolvimento de uma pilha, deverá ser dada atenção especial à uniformidade de desempenho das células individuais que irão compor o conjunto.

5.3 Montagem de um sistema simples de iluminação baseado em DMFC

Foi realizada, também a associação da DMFC-1 e DMFC-2 com as duas células do conjunto HydroGenius Methanol Fuel Cell, com a Methanol Fuel Cell Junior da h-tec e com a DT-Fan da h-tec. Com a associação destas seis DMFC, foi possível acionar um led de alta eficiência, o DS45 da Philips [28], e produzir condições de iluminação semelhantes à de uma lanterna. O Conjunto de células atingiu a tensão de 3,27 V sem carga. O led de alta eficiência foi acionado com uma corrente de 17 mA, a uma tensão de 2,64 V. O sistema consumiu apenas 45 mW. Na figuras 5.4 a 5.4 b pode ser visto sistema de iluminação.



(a)

(b)

FIGURA 5.4: Iluminação a partir da associação de DMFCs.

O sistema consome pouca potência e poderia ser implementado a partir de uma única DMFC associada a um conversor para elevação de tensão acima do valor de 2,5 V. Dessa forma pode ser construído um sistema portátil de iluminação. A partir desta aplicação também pode ser desenvolvido um equipamento para utilização em zonas remotas ou emergências, com a utilização de metanol como fonte de energia. Nesse sentido já foram realizados trabalhos com leds de alta eficiência, porém utilizando painéis solares como fonte de energia [29].

5.4 Projeção de investimentos para a continuidade da pesquisa para o desenvolvimento de um *stack* de 1kW

Hoje a PUCRS está implantando laboratório para pesquisa com células a combustível que facilita o desenvolvimento de uma DMFC de 1 kW. Existe a necessidade de aquisição de uma bancada de testes para permitir uma melhor análise dos resultados.

Os testes com o MEA D, nos protótipos desenvolvidos apresentaram uma potência máxima de 233 mW para esse MEA de 25 cm².

O fabricante indica uma potência para esse MEA próxima a 1 W (40 mW/cm²), porém sem oferecer garantia desse resultado, como já foi discutido no capítulo anterior. As condições de nossos testes foram semelhantes às aquelas apresentadas pelo fabricante, exceto pela temperatura, que foi de 60 °C nos testes do fabricante e 50 °C em nossos testes. As estimativas de custo de um *stack* de 1 kW, dentro de um cenário otimista, foram baseadas nesse valor de 40 mW/cm², que é admitido por diversos autores como bastante razoável [8], [6] [13], porém deverá ser confirmado em novos testes com MEAs desse ou de outro fabricante. Com base nesses dados foi realizado o cálculo da área útil de MEA para a potência de 1 kW, bem como dos demais componentes da célula.

A seguir é apresentada uma planilha de custos dos principais itens da DMFC de 1 kW baseada em dados de fornecedores consultados [30].

Componentes	Custo unitário (R\$)	Quantidade	Unidades	Totais (R\$)
DMFC MEA 18 x 18 cm	630,00	80	cm ²	50.400,00
Placa de grafite 40 x 40 cm com canais usinados	288,00	80	un.	23.040,00
Vedação em silicone nacional 40 x 40 cm	153,00	80	un.	12.240,00
Placa de suporte em aço	100,00	2	un.	200,00
Conexões	500,00	1	cj.	500,00
Isolamento em Mylar	5,00	80	un.	400,00
TOTAL				86.780,00

TABELA 5.1: Estimativa de custo para uma DMFC de 1kW.

O material dos eletrodos foi especificado como sendo a grafite. Este é um material tradicionalmente na construção de células com membrana, é um bom condutor e permite a usinagem de canais para passagem de gases e metanol. Uma opção para substituir a grafite é o aço, opção utilizada nos protótipos desenvolvidos. Entretanto o aço, mesmo sendo do tipo inoxidável, não está totalmente imune à oxidação que reduzirá a sua condutividade. Este efeito foi observado, de forma branda, nos protótipos implementados, que, entretanto, utilizaram aço 430 que é um aço que, apesar

de bom condutor, tem certa suscetibilidade à corrosão. Tendo em vista as elevadas correntes em uma célula de 1 kW, qualquer redução na condutividade poder causar perdas significativas de potência. Materiais compósitos a base de grafite são alvo de pesquisa e de patentes atualmente [13] e alguns já se encontram disponíveis no mercado [31]. Assim o material dos eletrodos deverá ser objeto de um estudo aprofundado no desenvolvimento da DMFC de 1 kW.

Alguns componentes na planilha incluem mão-de-obra de usinagem, como é o caso das placas. Não estão incluídos no cálculo todos os custos de desenvolvimento, que envolvem um projeto de pesquisa com todos os custos inerentes como remuneração dos pesquisadores, bolsistas, utilização da infra-estrutura, gastos com materiais de pesquisa, assim como outros serviços especializados de terceiros. Também não estão incluídos equipamentos cuja aquisição possa se tornar necessária ao projeto. Utilizando como referência os valores do projeto de pesquisa do qual o presente trabalho é parte integrante, será acrescentado o valor de R\$ 120.000,00 ao total da tabela 5.1. Assim o custo total de desenvolvimento do equipamento atingiria R\$ 206.780,00. Este valor é considerado dentro de um cenário otimista. Em um cenário pessimista, na possibilidade da potência dos MEAs se restringir aos resultados obtidos nos testes, o custo material seria multiplicado por quatro se chegaria a um valor de R\$ 467.120,00. Em um terceiro cenário seria dobrada a potência atingida nos testes realizados nesse trabalho, por meio dos aperfeiçoamentos sugeridos e de outros resultantes de novas pesquisas e seria atingida metade da potência especificada pelo fabricante cotado, sendo necessário dobrar o custo de materiais e atingir um valor de R\$ 293.560,00.

5.5 Conclusões

Nesse capítulo foi abordada a associação de células, com objetivo de estudar questões relativas ao desenvolvimento de um equipamento de potência na faixa de 1 kW. Foi apresentada uma aplicação simples em iluminação, a partir da qual pode ser desenvolvido um equipamento para utilização em zonas remotas ou emergências, com a utilização de metanol como fonte de energia. Foram descritos cenários diversos para uma projeção de custos para a continuidade da pesquisa com o desenvolvimento de uma DMFC de 1kW.

6 CONCLUSÃO

As células a combustível a metanol direto são uma opção promissora de geração de energia que vem recebendo atenção mundial. Este trabalho investigou estas células em seus aspectos teóricos e práticos.

Neste trabalho foi verificado que células comerciais com utilização direta de metanol, produzidas com fins didáticos, não atingem as especificações dos fabricantes em sua totalidade. Foram testadas quatro células distintas de diferentes fabricantes e nenhuma delas atingiu todas especificações do fabricante.

Nossos testes reproduziram uma deficiência das DMFC, que é o acúmulo de CO_2 . No protótipo adaptado, onde não havia exaustão do lado do ânodo, houve uma queda constante nos valores de tensão, em função da saturação do MEA. Esse problema foi solucionado com a utilização de circulação forçada de metanol, que carrega o CO_2 que se acumula na forma de bolhas.

A perda de potência ocasionada pela resistência interna no contato entre as camadas da célula foi reduzida pela conformação dos eletrodos. Uma saliência na região do eletrodo que entra em contato com o

MEA proporcionou um aumento de pressão entre as camadas e um melhor contato elétrico. Essa alteração, aliada a simplificações no processo de montagem da célula com eliminação de camadas desnecessárias, permitiu a obtenção do primeiro resultado com valores de potência superiores aos das células didáticas comerciais.

As limitações da DMFC em função da lenta cinética eletroquímica do metanol foram abordadas com o aumento da temperatura de operação. A utilização de oxigênio puro também contribuiu para o aceleração do processo de produção de energia com conseqüente aumento de potência. Neste trabalho foi verificado um aumento substancial da potência produzida pelas células, em função do aquecimento. Com uma mudança de temperatura de 22 °C para 50 °C foi obtido um acréscimo na potência máxima de 38,9 %, na operação com ar e de 6,6 %, na operação com oxigênio. A substituição de ar por oxigênio acarretou um aumento do ponto máximo de potência em 62 %.

Na associação de células em série foram verificadas perdas em função do aumento de resistência ocasionado pelas conexões. Foi constatada uma pequena perda no ponto de maior potência, entretanto, na região de maior densidade de corrente da curva de polarização as perdas foram significativas, de forma que a curva da associação de duas células ficou próxima da curva da célula individual. Este comportamento é um indicativo de dificuldades que podem surgir no eventual desenvolvimento de uma pilha de maior potência.

Limitações foram encontradas no desempenho dos protótipos com relação às especificações do fabricante do MEA e a resultados encontrados na literatura. Essas limitações são um indicativo de possibilidade de melhorias, especialmente no desenho dos canais de fluxo nos eletrodos. A pesquisa de outros materiais para os eletrodos como outros tipos de aço ou compósitos a base de grafite é outra possibilidade de melhoria no desempenho da célula pela redução da resistência interna.

Como resultado deste trabalho pioneiro foi implementada a primeira célula a combustível a metanol direto do sul do Brasil. Houve evolução nos resultados de desempenho à medida que foram abordadas diversas questões técnicas de projeto, montagem e operação das DMFC. Foi avaliada a utilização de etanol (álcool etílico) nas células implementadas e o desempenho apresentado foi bastante inferior ao do metanol. Testes realizados com etanol veicular apresentaram resultado ligeiramente superior ao do etanol puro utilizado em laboratório. Com a evolução de novos catalisadores que melhorem o desempenho do etanol na célula a combustível direta, este poderá se tornar uma opção interessante em função de sua disponibilidade e baixo custo. Os testes preliminares com um sistema de iluminação baseado em DMFC, mostraram ser factível montar tal sistema. Estudos visando um projeto de implementação de um sistema de 1 kW baseado em célula a metanol direto, mostraram a possibilidade de execução do projeto dentro de um orçamento de pesquisa razoável.

Em trabalho conjunto com a equipe do projeto vinculado, foi implantado um laboratório de estudo e pesquisa de células a combustível que permitirá maior desenvolvimento na área.

Finalmente, com este trabalho, desenvolvido no âmbito do programa de pesquisas da ANEEL, foi possível trazer a tecnologia de células a metanol e etanol direto para o Rio Grande do Sul, por meio da PUCRS e da CEEE.

6.1 Sugestões de Trabalhos Futuros

Pesquisas com células a combustível são desenvolvidas em todo o mundo com intensidade crescente, na busca de soluções para geração e conversão de energia. Este trabalho sugere a possibilidade de novos trabalhos no intuito de dar continuidade e aprofundamento aos temas aqui abordados com a utilização plena do novo laboratório de estudo e pesquisa de células a combustível da PUCRS. A seguir, apresentamos algumas sugestões.

- * Aperfeiçoamento dos protótipos implementados.
- * Desenvolvimento de stack de potência.
- * Aplicações práticas com iluminação.
- * Aplicação prática com sistema de bombeamento.
- * Desenvolvimento de células a metanol direto para aplicações portáteis.
- * Desenvolvimento de pesquisas com catalisadores e MEAs voltados para a utilização de etanol.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BOOTH, D. 1993. Understanding fuel cells. *Home Power*. USA, (nº 35): 37-40, June/July.
- [2] LARMINIE, J; DICKS, A. 2003. *Fuel Cell Systems Explained* 2nd ed. West Sussex, England, John Wiley & Sons Ltd. 406p.
- [3] NATIONAL ACADEMY OF ENGINEERING. 2004. *The hydrogen economy, opportunities, costs, barriers, and R&D needs*. Washington, D.C. The National Academies Press, 256p.
- [4] WOLK, R.H. 1999. Fuel cells for homes and hospitals. *IEEE Spectrum*. USA, 45-52, May
- [5] ENVIRONMENTAL AND ENERGY STUDY INSTITUTE. 2000. Fuel Cell Fact Sheet. Washington D.C. Environmental and Energy Study Institute.
- [6] U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. 2000. *Fuel cell handbook*. 5 ed. EG&G Services, Parsons, Inc., Science Applications International Corporation.

- [7] GAVILLON, J.L.; SIMONETTO, H.M.B.; AZEVEDO, C.M.N.; HOPPE, L.; KAEHLER, J.W.M.; RUSSOMANO, T.; PIRES, M.J.R.; CANALLI, V.M. Development of a PEM fuel cell prototype. 2004. VI INDUSCON.
- [8] NARAYANAN, S.R.; VALDEZ, T.I.; KINDLER, A. .; WITHAM, C.; SURSMPUDI, S.; FRANK, H. 2000. Direct methanol fuel cells - status, challenges and prospects. IEEE.
- [9] ELIASSON, B.; BOSSEL, U. 2002. The future of hydrogen economy: bright or bleak? *Proceedings, The fuel cell world*, Lucerne, Switzerland, July 2002
- [10] RIFKIN, J. 2003. *A economia do hidrogênio*. São Paulo, M.Books do Brasil Editora Ltda. 301p.
- [11] Disponível em http://www.motorola.com/mot/doc/0/282_MotDoc.pdf. Acesso em 30/08/2006.
- [12] Fuel Cell Catalyst. Vol. 4, No. 4 • Summer 2004 Washington, DC, USA
- [13] HOOGERS, G. 2003. *Fuel cell technology handbook*. Boca Raton, USA, CRC Press.
- [14] BALLARD POWER SYSTEMS. 2003. 250 kW stationary generator field trial disponível em <http://www.ballard.com>. Acesso em 29/06/2003.
- [15] COLMATI, F; LIZCANO-VALBUENA, W.H.; CAMARA, G.A.; TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. 2002. Carbon Monoxide Oxidation on Pt-Ru Electrocatalysts Supported on High Surface Area Carbon. *Journal Of The Brazilian Chemical Society*, Vol. 13, No. 4, 474-482.

- [16] PARANHOS, J.R.M.R.; ARPON, E.J.A.; IMPINNISI, P.R. 2002. Experiência de um ano de operação de uma célula a combustível de 200 kW. *XV Seminário Nacional de distribuição de Energia elétrica – SENDI 2002*.
- [17] SCOTT, K. 1996. The direct methanol fuel cell. IEE. London.
- [18] HACQUARD, A. 2005. Improving and Understanding Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) Performance. Dissertação de mestrado - Worcester Polytechnic Institute.
- [19] The Midwest CHP Application Center. U.S. Department of Energy University of Illinois, Chicago USA.
- [20] BOSSEL, U. 2003. Well-to-Wheel Studies, Heating Values, and the Energy Conservation Principle. *European Fuel Cell Forum*. Oberrohrdorf, Switzerland.
- [21] LU, G. Q.; WANG, C. Y. 2004. Electrochemical and flow characterization of a direct methanol fuel cell *Journal of Power Sources*, Volume 134, Issue 1, 12 July 2004, Pages 33-40.
- [22] Toshiba Press Releases 17 March 2004. Disponível em http://www.toshiba.co.jp/about/press/2004_03/pr1701.htm. Acesso em 30/08/2006.
- [23] Disponível em http://www.airliquide.com.br/pdf/ALB008_hidrogenio_1.pdf. Acesso em 30/08/2006.
- [24] Disponível em <http://www.whitemartins.com.br/site/catalogo/fispq/P4604E.pdf>. Acesso em 30/08/2006.
- [25] Disponível em <http://www.canexus.ca/site/assets/pdf/MSDS/hydrogenGas/2005%20Hydrogen%20P.pdf>. Acesso em 30/08/2006.

- [26] Manual da hydro-Genius School Methanol Fuel Cell – heliocentris Energiesysteme GmbH, Berlim, Alemanha.
- [27] VIELSTICH, W.; GASTEIGER, H. A.; LAMM, A. 2003. *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications, Volume 3: Fuel Cell Technology and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd
- [28] Disponível em <http://www.lumileds.com/>. Acesso em 30/08/2006.
- [29] FAIRLEY, P. Lighting up the Andes. *IEEE Spectrum Magazine USA*, p32-37. December 2004.
- [30] Principais fornecedores consultados
- Lynntech, Inc. – www.lynnotech.com – 7607 Eastmark Drive, Ste 102 – College Station, TX 77840, USA
- DuPont – www.dupont.com
- FuelCellStore.com – www.fuelcellstore.com – Boulder, CO 80306, USA
- CARBOMECH Indústria de Produtos Eletromecânicos Ltda – www.carbomec.com.br – R dos Rodrigues, 326 - Limão - CEP 02750-000 - São Paulo-SP – Brasil
- Metalsan Indústria Metalúrgica Ltda. R.Carlos Drummond de Andrade, 22 – Esteio – RS
- [31] Disponível em www.electrocell.com.br. Acesso em 30/08/2006.
- [32] Disponível em http://electronic-components.globalspec.com/Specifications/Electrical_Electronic_Components/Batteries_Accessories/Battery_Monitors_Analyzers_Diagnostic_Systems. Acesso em 30/08/2006.
- [33] Disponível em http://www.fctec.com/fctec_systemCAPdetails.asp?ID=14. Acesso em 30/08/2006.
- [34] GAVILLON, J.L.; SIMONETTO, H.M.B. 2003. Estudo e Implementação de uma Célula de Combustível PEM. Trabalho de Integração do curso de Engenharia Mecatrônica da PUCRS.

[35] MENCH, M.M; WANG, C.Y. 2003. An In Situ Method for Determination of Current Distribution in PEM Fuel Cells Applied to a Direct Methanol Fuel Cell. *Journal of the Electrochemical Society*. 150 (1) A79-A85. USA.

ANEXO 1

Development of a PEM Fuel Cell Prototype

– Paper



Development of a PEM Fuel Cell Prototype

Jorge L. Gavillon
Pontifícia Universidade Católica do
Rio Grande do Sul – PUCRS
gavillon@netsoaps.net

Henrique M. B. Simonetto
PUCRS
hsimonetto@click21.com.br

Vicente M. Canalli
PUCRS
vicente@ee.pucrs.br

Carla M. N. Azeredo
PUCRS

Lothar Hoppe
PUCRS

José W. M. Kachler
PUCRS

Marçal J. R. Pires
PUCRS

Thais Russomano
PUCRS

Abstract — Fuel cells are efficient electrochemical devices that generate electric energy, with low environmental impact combining oxygen and hydrogen. This work intends to deepen the knowledge about these devices and their building techniques by means of the implementation and validation of a proton exchange membrane (PEM) fuel cell. At the beginning, the working principles of a fuel cell are presented. Next, the fuel cell to be build is specified, then the material to be used in the cell and the building process are described. Finally, the results obtained in the validation test are presented and analyzed.

Index Terms — fuel cell, hydrogen, PEM, energy generation, environmental impact.

I. INTRODUÇÃO

As células de combustível praticamente não geram poluição atmosférica ou sonora, são compactas e de fácil manutenção, fornecem energia de alta qualidade e são altamente confiáveis.

No momento atual, crescem as preocupações com o desenvolvimento sustentável e com os impactos do modelo energético vigente. Nesse contexto onde as pesquisas com fontes de energia renovável como eólica, solar e biomassa são, também, estimuladas, o hidrogênio e as células de combustível podem desempenhar uma função primordial. Podem ser o elo entre essas fontes de energia, de um lado, e a necessidade de transportadores químicos de energia e de dispositivos eficientes de conversão, de outro lado. Outro aspecto atrativo das células de combustível é a possibilidade de geração distribuída de energia elétrica. As vantagens desta logística de geração de eletricidade são a ausência de perdas de transmissão, insensibilidade às intempéries e aos distúrbios consequentes, menor impacto ambiental, facilidade e rapidez de instalação [3].

Este trabalho, realizado com recursos de pesquisa e desenvolvimento da Companhia Estadual de Energia Elétrica do Rio Grande do Sul (programa da ANEEL), envolve estudo detalhado, implementação e validação

mediante teste funcional de uma célula com membrana para troca de prótons (PEM).

É esperado aprofundar os conhecimentos sobre células de combustível e, por outro lado, lançar bases para o desenvolvimento futuro de tecnologia própria de construção.

No trabalho são pesquisados os materiais necessários, custos envolvidos e fornecedores para a construção do protótipo. É realizada a especificação da célula, o preparo dos materiais, a definição de um procedimento de montagem e testes a serem realizados bem como a preparação do ambiente para a efetivação destes testes.

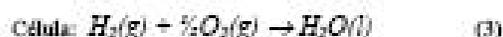
II. MATERIAIS E MÉTODOS

As células de combustível PEM são caracterizadas pela utilização de um polímero sólido, em forma de membrana, como eletrólito. Este eletrólito extremamente leve permite que as células PEM atinjam grande densidade de potência. A função do eletrólito é o transporte de cargas elétricas no interior da célula.

No processo de geração de energia elétrica o hidrogênio, que alimenta a célula no lado do ânodo é convertido em íons hidreto (H^+) e elétrons livres mediante a ação do catalisador (platina). Os elétrons viajam na forma de corrente elétrica, que pode gerar trabalho elétrico no exterior da célula de combustível antes de regressarem pelo cátodo, onde ocorre a alimentação com oxigênio. Ao mesmo tempo, os prótons se difundem no interior da célula através da membrana (eletrólito) até o cátodo, onde se combinam com os elétrons e com o oxigênio para produzir água, completando assim o processo. Seguem, a seguir indicadas, as equações da reação química que ocorre durante o processo.



Development of a PEM Fuel Cell Prototype



A célula implementada foi projetada para trabalhar com uma MEA (Membrane Electrode Assembly ou montagem membrana-eletrodo) de 25 cm² de área útil, com tratamento de platina de 0,4 mg/cm² no cátodo e 0,2 mg/cm² no ânodo, disponível comercialmente. A alimentação dessa célula é feita com H₂ e ar. A tensão teórica de uma célula de combustível ideal, alimentada com O₂ e H₂ puros é de 1,229 V [4]. As células PEM, trabalhando a 80° C, atingem uma tensão máxima de aproximadamente 1,17 V [4].

A. Materiais

A Tabela I lista os materiais utilizados para a construção da célula de combustível PEM [1] [2].

TABELA I
MATERIAIS UTILIZADOS NA CONSTRUÇÃO DA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL PEM

Item	Material	Quant.
1	MEA (Membrane Electrode Assembly)	1
2	Junta de Adesivo (filme de poliéster)	2
3	Junta de silicone	2
4	Placa de grafite	2
5	Placa condutora	2
6	Placa de fibra de vidro	2
7	Parafuso M3 com porca e arruela	4
8	Conectores para mangueira (entrada de H ₂)	2
9	Isolante termocostruído	-
10	Adesivo de silicone	-

B. Descrição dos Materiais Principais e da Montagem

A seguir, segue a descrição dos principais materiais utilizados para a montagem da célula de combustível e também o procedimento de montagem realizado pelos autores.

1) *MEA*: Este é o componente fundamental da célula de combustível (item 1 da Tabela I). É composta pela membrana de polímero que tem, em ambos os lados, papel de carbono tratado com platina. O papel de carbono assume a função de eletrodo, realizando o transporte de elétrons, e contém o catalisador (platina), necessário para vencer a inércia da reação química.

Para ser utilizada na célula de combustível, a MEA deve ser montada em uma janela de filme de poliéster, que lhe proporciona sustentação e garante o isolamento elétrico entre os eletrodos de grafite.

2) *Placas de Grafite*: São utilizadas duas placas de grafite, de aproximadamente 6 mm de espessura (Fig. 1). Uma possui serpentina para passagem do hidrogênio e a outra possui canais paralelos para passagem do ar. Os canais paralelos (que na célula montada são orientados na posição vertical) permitem a passagem de ar por convecção e suprem o oxigênio necessário ao funcionamento da célula. As placas, projetadas pelos autores, foram usinadas no Instituto de Pesquisas Científicas e Tecnológicas – IPCT/PUCRS a partir de grafite bruto recuperado de eletrodo de forno doado pela Siderúrgica GERDAU. A profundidade dos canais para passagem dos gases é de 2 mm.

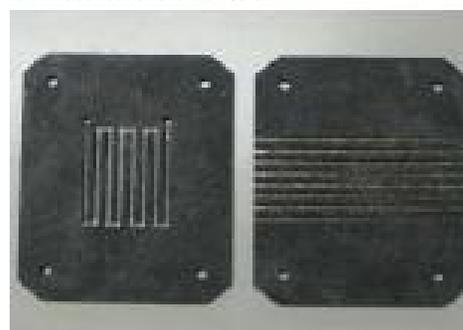


Fig. 1. Placas de grafite usinadas, para o hidrogênio à esquerda e para o ar à direita.

3) *Placas Condutoras*: São duas placas de material condutor utilizadas como meio de passagem dos elétrons entre os eletrodos e o meio externo, onde está conectada a carga. Uma placa está localizada no lado do hidrogênio (ânodo) e outra no lado do oxigênio (cátodo). Uma das placas utilizadas, tem a mesma área das demais placas da célula, esta foi confeccionada a partir de chapa para circuito impresso (Fig. 2). A outra placa, utilizada no lado do hidrogênio da célula, foi confeccionada a partir de uma chapa de alumínio que melhor se adaptou às juntas de vedação. Esta placa tem dimensões reduzidas em função da necessidade da passagem dos dados para o hidrogênio. Nas placas condutoras são fixados os conectores para a ligação da carga, como é mostrado no detalhe da Fig. 2.



Development of a PEM Fuel Cell Prototype



Fig. 2. A segunda placa condutora de cobre e à direita detalhes do conector do pólo positivo.

4) *Placas de Fibra de Vidro:* São duas placas colocadas nas extremidades da célula (Fig. 3), uma do lado do hidrogênio (lado ânodo) e outra do lado do oxigênio (lado cátodo). Estas placas, confeccionadas a partir de uma chapa de fibra de vidro, têm como função dar sustentação ao conjunto e possuem furos para passagem dos parafusos. A placa para o lado do hidrogênio possui, também, duas aberturas onde são rosqueados os conectores de engate rápido para as mangueiras de hidrogênio.

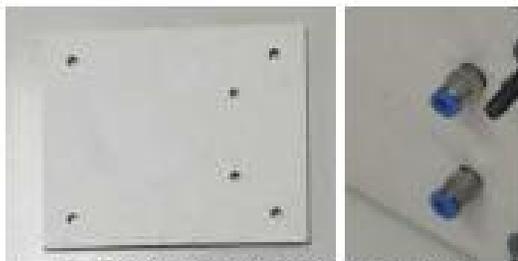


Fig. 3. Placa de fibra de vidro e, no detalhe, conectores.

5) *Montagem:* Os materiais foram preparados e a célula foi montada em camadas. A camada central é constituída pela MEA com a moldura de *Mylar* (filme de poliéster), que está entre duas placas de grafite. Externamente às placas de grafite estão as placas condutoras onde são fixados os conectores dos pólos positivo e negativo e, finalmente, as placas de fibra de vidro que proporcionam sustentação mecânica do conjunto. A montagem final é apresentada na Fig. 4.



Fig. 4. Protótipo da Célula PEM implementada.

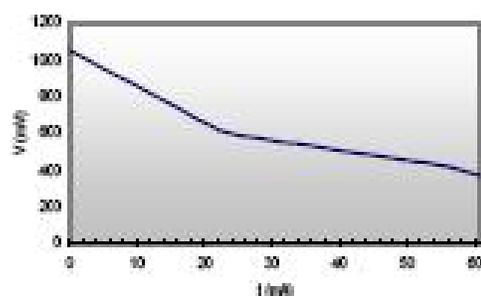
III. RESULTADOS E CONCLUSÕES

A. Resultados Específicos

Foi verificado, através da realização de teste de funcionamento do protótipo construído, o valor de tensão de circuito aberto de 1,05 V [1], considerado satisfatório quando comparado com os valores encontrados na literatura para células PEM [4]. Este resultado comprova o funcionamento efetivo da célula de combustível. O valor máximo de corrente atingido foi de 61 mA. O valor de corrente obtido foi considerado baixo, e foi atribuído, principalmente, à não utilização de umidificação dos gases nos testes realizados [4]. Na Fig. 5(a) é apresentada a curva experimental de tensão por corrente nos terminais da célula de combustível. Na Fig. 5(b) é apresentada uma curva padrão de tensão por corrente para qualquer tipo de célula de combustível [4].



Development of a PEM Fuel Cell Prototype



(a)



(b)

Fig. 5. Características de teste por corrente de células. (a) experimental, (b) teórica.

Verifica-se que o formato das duas curvas é semelhante e pode-se identificar, na Fig. 5(b), três regiões típicas [4]. A primeira região corresponde às perdas de tensão em baixas correntes, quando as barreiras eletrônicas têm um papel preponderante, já que devem ser superadas para iniciar o fluxo de corrente e íons. Na segunda região, após superadas as barreiras iniciais, e as perdas tendem a crescer linearmente com a corrente, é a região de perdas ôhmicas. Na última região, de correntes mais elevadas, ocorre queda abrupta de tensão em função da dificuldade dos gases fluírem com velocidade suficiente para os locais onde ocorrem as reações, é a região de perdas por transporte de gases.

B. Novas Contribuições

A construção do protótipo de célula de combustível PEM proporcionou a experimentação da técnica construtiva e assimilação da mesma. Com a implementação, foram demandadas novas alternativas para diversas questões, como a escolha de materiais e de instalações para testes, correção de vazamentos e problemas de montagem. Entre os problemas de montagem, merece destaque a dificuldade de contato

elétrico entre os elementos que compõe cada um dos pólos da célula bem como a garantia do isolamento dessas camadas daquelas do pólo oposto da célula.

O emprego das células de combustível vem sendo apontado como solução para problemas encontrados hoje na área de conversão e geração de energia renovável, com baixo impacto ambiental. Com este trabalho de pesquisa foi possível aprofundar os conhecimentos sobre células de combustível. Como resultado foi produzida uma célula de combustível que, juntamente com o conhecimento adquirido, permitiu dar um passo no sentido de impulsionar pesquisas futuras nesta área.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Companhia Estadual de Energia Elétrica – RS (CEEE), financiadora do projeto, à Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), à Faculdade de Engenharia da PUCRS, à Faculdade de Química da PUCRS e ao Instituto de Pesquisas Científicas e Tecnológicas da PUCRS (IPCT).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J.L. Gavillon, H.M.B. Simonetto, "Estudo e Implementação de uma Célula de Combustível PEM". Trabalho de Conclusão do Curso de Engenharia Mecatrônica – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.
- [2] P. Hurley, *Build your Own Fuel Cells*, 1ª edição. Wheelock, USA: Wheelock Mountain Publications, 2002.
- [3] J.R.M.R. Paranhos, E.J.A. Arpon e P.R. Impinini, "Experiência de um ano de operação de uma célula a combustível de 200 kW", XV Seminário Nacional de Distribuição de Energia Elétrica – Sendi 2002.
- [4] U.S. Department of Energy, *Fuel Cell Handbook*. 5 ed. EG&G Services, Parsons, Inc., Science Applications International Corporation, 2000.

ANEXO 2

Cotação de MEA para Potência de 1 kW



Lynntech, Inc.
 7607 Eastmark Drive, Ste 102
 College Station, TX 77840 USA
 Telephone: (979) 693-0017
 Fax: (979) 764-5794

Quotation Number: FCM080616		RFQ:		Date: August 16, 2006	
Requested By: PUCRS University-Brazil			Submitted By: Lynntech, Inc. 7607 Eastmark Drive, Ste 102 College Station, Texas 77840 USA Telephone: (979) 693-0017 Fax: (979) 694-8536		
Point of Contact: Jorge Gavillon			Point of Contact: Michelle Nelson		
<i>Item</i>	Description	Qty	Unit Price	Total Price	
1	100cm² MEAs for DMFC, Part Number LIM100DA117EC Material: Nafion 117 Active Area: 10cm x 10cm Total Membrane Area: 14cm x 14cm Anode Catalyst: PtRu, 4.0mg/cm ² loading Cathode Catalyst: PtB, 4.0mg/cm ² loading Anode Gas Diffusion Layer: Carbon Cloth Cathode Gas Diffusion Layer: ELAT	25	\$166.00	\$4,150.00	
2	324cm² MEAs for DMFC, Part Number LIM324DA117EC Material: Nafion 117 Active Area: 18cm x 18cm Total Membrane Area: 22cm x 22cm Anode Catalyst: PtRu, 4.0mg/cm ² loading Cathode Catalyst: PtB, 4.0mg/cm ² loading Anode Gas Diffusion Layer: Carbon Cloth Cathode Gas Diffusion Layer: ELAT	78	\$294.31	\$22,956.18	
Quotations Valid for 30 Days. See Attached Terms and Conditions.					
Ship Date: 4-5 Weeks form receipt of purchase order					
F.O.B: College Station, Texas, USA. Shipping charges will be invoiced separately					
Terms: Net 30. Visa and Master-Card Accepted.					
The above items are not standard production items, but are developmental. Accordingly, they are quoted on a best effort basis regarding quality, performance and delivery. Terms and conditions of this quote must be incorporated in any resulting purchase order.					

ANEXO 3

Especificações para teste – Lynntech

Lynntech DMFC MEA Part #: LIM025DA117EC

Cell Assembly and Test Conditions

Generally, the best performance occurs when the MEA is pre-soaked in water for at least 10 minutes and then assembled into the cell endplates. The loose square of Carbon Cloth is intended to be the Anode GDL. It is placed against the side of the membrane marked "PtRu". The loose square of ELAT is intended to be the cathode GDL. A total gasket thickness of 17-22 1/1000's inch (0.41-0.5 mm) is usually used. Single Cell endplates from Lynntech have a 10 1/1000 inch thick O-ring on the cathode side, and a flat sheet gasket of PTFE 10 1/1000 inch thick on the anode side. Giving a total gasket thickness of 20 1/1000 of inch (0.49 mm). Four ¼ - 20 inch (~6 mm) bolts are normally used to assemble the single cell. These bolts are tightened to torque value of 40-50 inch-lbs (55-59 cm-kg)

The following performance data was obtained using 1 M MeOH with a flow rate of 100 ml/min. The cell temperature was 60 Deg. C. Dry air was supplied at ambient pressure at a stoichiometry of 7x with a minimum flow rate of 75 ml/min.

Single Cell DMFC Test QC of Part Number: LIM025DA117EC
1M MeOH, 60 deg. C, Air Stoichiometry 7x w 75 ml/min minimum airflow.

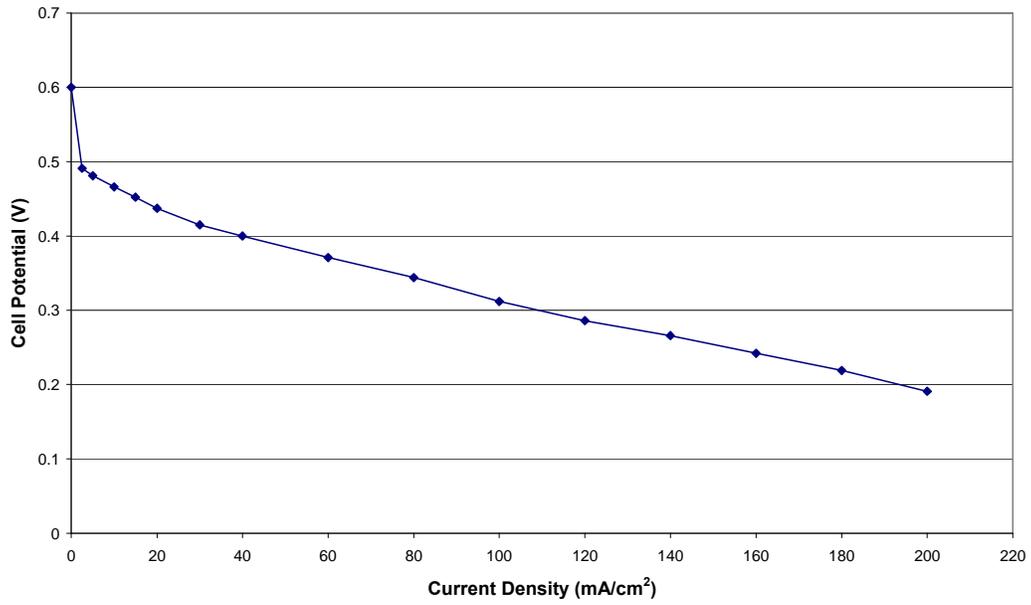


Figure 1. Polarization Curve for LIM025DA117EC, 1M MeOH

ANEXO 4

Infra-Estrutura e Logística de Montagem do Laboratório de Células a Combustível

INFRA-ESTRUTURA E LOGÍSTICA DE MONTAGEM DO LABORATÓRIO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

1. Introdução

O projeto de pesquisa Estudo e Aplicação de Células a Combustível na Geração de Energia – CEEE/PUCRS, que faz parte do programa de pesquisa da Agência Nacional de Energia Elétrica – ANEEL, ao qual este trabalho está vinculado, contempla, em seus objetivos, implantar laboratório de estudo e pesquisa na área e realizar estudo de princípios e processos de construção e operação de células a combustível.

Neste anexo são descritos o laboratório, bem como o seu processo de implantação, e os módulos comerciais de células a combustível de 1 kW adquiridos no âmbito do projeto. Serão, também, apresentados os resultados dos primeiros testes realizados nas instalações provisórias do laboratório. Durante o processo de implantação do laboratório, a parte experimental deste trabalho foi realizada na Faculdade de Química da

PUCRS, no Laboratório de Química Analítica e Ambiental da PUCRS – LQAmb.

2. Objetivos do Laboratório

A tecnologia de células a combustível ainda é uma novidade em nosso país. Na região sul este laboratório é pioneiro, dando um impulso nas pesquisas na área.

O laboratório que está sendo implantado foi denominado LENAG e seus objetivos são o estudo e a pesquisa de células a combustível.

3. Descrição do Laboratório

O laboratório LENAG está sendo implantado no subsolo do bloco D do prédio nº 30 do Campus Central da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, em Porto Alegre (figura A4.1), com o auxílio da Divisão de Obras da PUCRS e a supervisão do Setor de Segurança e Medicina do Trabalho – SESMT. A área do laboratório é de 14,1 m².

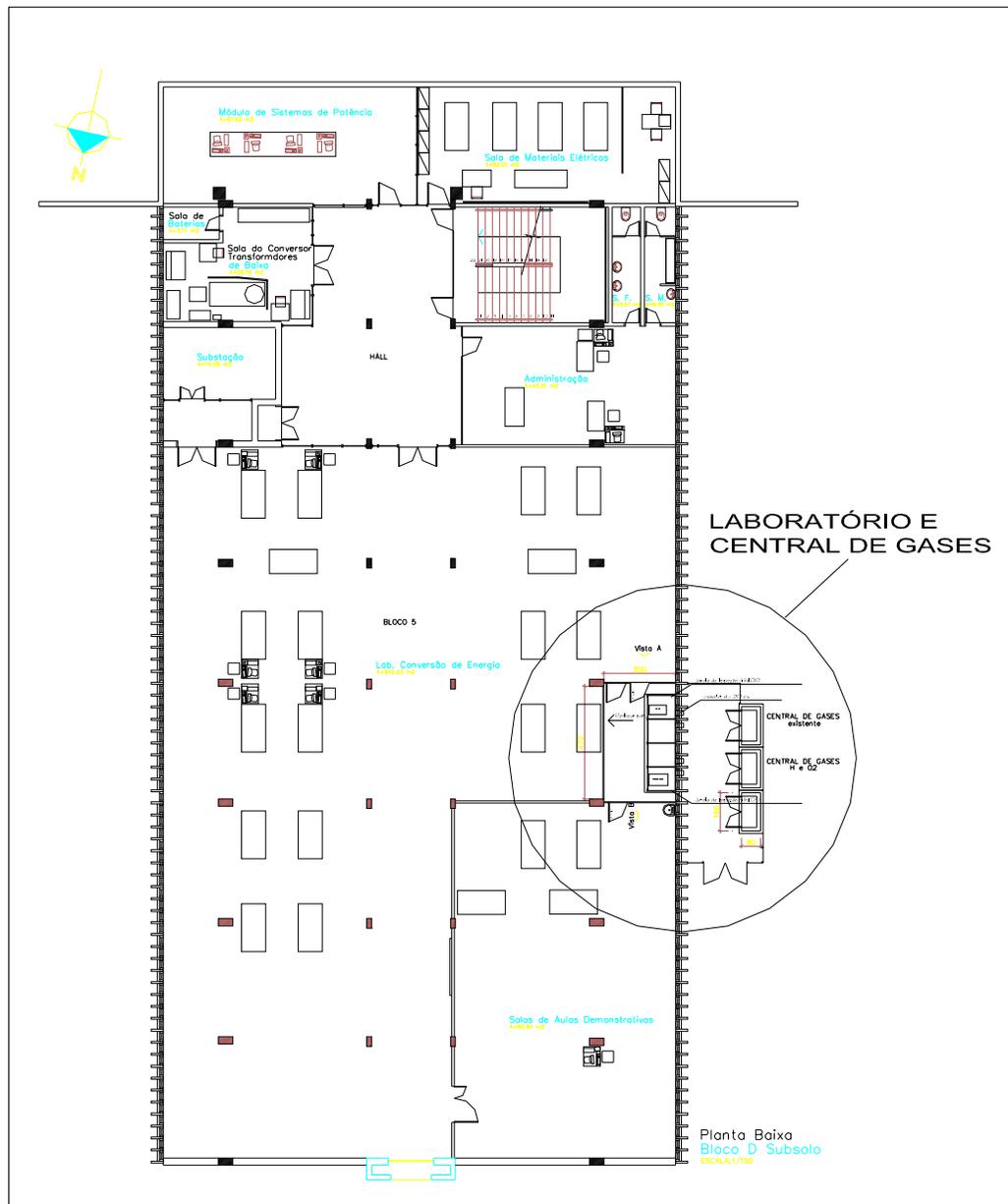


FIGURA A4.1: Localização do Laboratório LENAG no bloco D do prédio nº 30 da PUCRS.

O LENAG dispõe de quatro capelas para gases com vistas à realização de teste de equipamentos (figura A4.2 e A4.3). As capelas têm a função de promover a exaustão de gases dos experimentos nela realizados

para fora do ambiente de trabalho. As capelas instaladas no LENAG são similares às utilizadas nos laboratórios da Faculdade de Química da PUCRS.

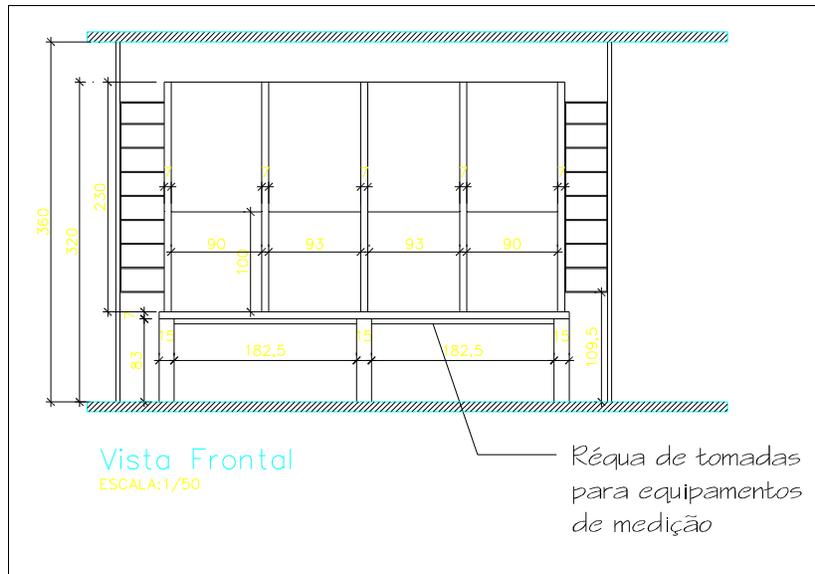


FIGURA A4.2: Detalhe do projeto do LENAG com as capelas para gases.



FIGURA A4.3: Capelas para gases do LENAG.

Em cada capela existem pontos de fornecimento de hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, com controle de pressão e válvula de estrangulamento independente (figuras A4.4 a, A4.4 b e A4.4 c). As duas capelas externas destinam-se a testes em módulos comerciais. Estas capelas possuem janelas de inspeção (figura A4.5) que permitem acesso à parte traseira dos equipamentos, possibilitando a realização de conexões, ajustes ou manutenção. As duas capelas centrais são destinadas a testes em protótipos e equipamentos desenvolvidos pela equipe de pesquisa.

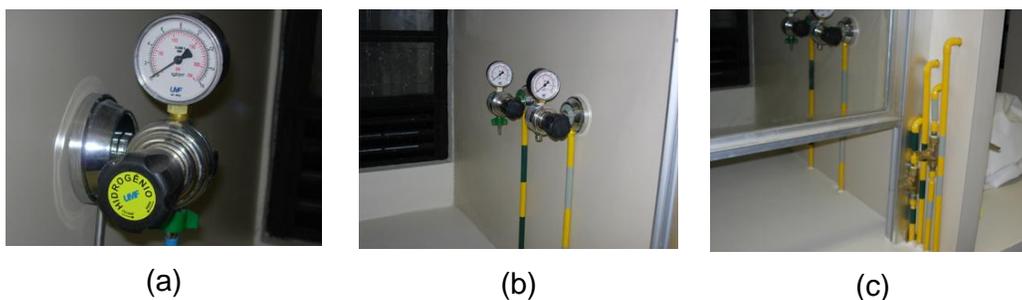


FIGURA A4.4: (a) Regulador de pressão para hidrogênio, (b) reguladores de pressão para oxigênio e nitrogênio e (c) válvulas de estrangulamento de fechamento rápido no exterior da capela.



FIGURA A4.5: Janela de inspeção, à esquerda, permite acesso à parte traseira dos equipamentos.

Em todas as capelas existe sistema de contrapeso para facilitar a movimentação das janelas frontais (figura A4.6 a) e bandejas retráteis para colocar equipamentos. (figura A4.6 b).



(a)



(b)

FIGURA A4.6: (a) Contrapesos das janelas, (b) bandejas retráteis para equipamentos.

O sistema de exaustão de gases, principal função das capelas, ocorre pela parte traseira das mesmas (figura A4.7). As janelas do prédio foram adaptadas de forma que existe uma abertura inferior para entrada de ar e uma abertura superior para saída de gases. As capelas do LENAG foram projetadas para funcionar por sistema de convecção e dispensam acionamento por exaustores.



FIGURA A4.7: Sistema de exaustão natural.

Na parte externa do prédio, foi construída a central de gases, de acordo com orientação inicial da empresa Air Products, que forneceu croqui de projeto (figuras A4.8 e A4.9). Esta central tem três compartimentos, para hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, respectivamente. Cada compartimento tem capacidade para dois cilindros.

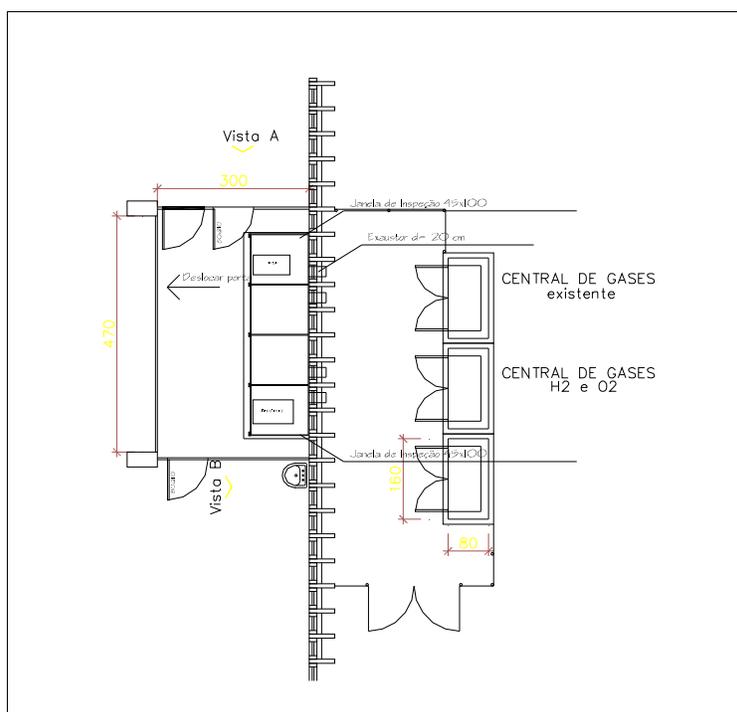


FIGURA A4.8: planta baixa do laboratório e da central de gases apresenta as alterações realizadas durante as obras.



(a)



(b)

FIGURA A4.9: (a) Central de gases localizada atrás do bloco D do prédio nº 30, (b) compartimentos independentes para hidrogênio, oxigênio e nitrogênio.

4. Desenvolvimento do Projeto do Laboratório

O projeto das dependências do LENAG foi desenvolvido e implementado pela Divisão de Obras da PUCRS em conjunto com a equipe integrante do projeto de pesquisa. A empresa OXIREDE realizou as instalações dos gases. No projeto houve colaboração da empresa Air Products e do SESMT.

A equipe se defrontou com a questão da segurança como uma tônica nas discussões para a elaboração do projeto do laboratório. A carência de experiência prévia na região na implantação de um laboratório para trabalhar com células a combustível e, conseqüentemente, com hidrogênio trouxe para a equipe a necessidade de criar soluções que surgiram ao longo do desenvolvimento e mesmo execução do projeto.

A Universidade disponibilizou técnicos em segurança e contratou especialistas em instalação de gases que se somaram ao projeto. A segurança foi uma prioridade do projeto e originou a estrutura de capelas, com ventilação natural (figura A4.7).

A central de gases foi especificada para hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. O hidrogênio é um insumo essencial pois é a fonte de energia das células. O oxigênio quando usado nas células aumenta a sua performance em relação àquela quando é usado ar, que apresenta apenas 21% de oxigênio. Dessa forma, o oxigênio é essencial para testes comparativos e de desempenho de células e membranas. O nitrogênio é um gás que não reage na célula e tem a função de purga dos gases reativos antes e após o uso. A purga é realizada antes do uso de hidrogênio em tubulações que contenham ar, que pode reagir com o hidrogênio. A purga realizada após o uso, tem o objetivo de eliminar resíduos de hidrogênio que possam permanecer nos equipamentos. Este gás também é usado em testes de estanqueidade das células e protótipos a cada nova montagem.

As obras do laboratório iniciaram no ano de 2005 e estão em fase de conclusão.

5. Aspectos e Procedimentos de Segurança

O hidrogênio é extremamente inflamável, pode inflamar-se facilmente com calor, fagulhas ou chamas. O hidrogênio pode queimar com chama praticamente invisível de baixa radiação térmica. De fácil ignição: a energia mínima de ignição é baixa (0,02 MJ). A chama se propaga rapidamente. Forma misturas explosivas com o ar. Vapores podem se deslocar até uma fonte de ignição e provocar retrocesso de chamas. Cilindros rompidos podem projetar-se violentamente. O recipiente pressurizado pode explodir se aquecido [23]. A temperatura de auto-ignição é 500 °C [24]. É recomendada a purga do ar das tubulações antes de utilizar o hidrogênio [23].

O hidrogênio é inflamável a partir de uma concentração de 4% e explosivo a partir de uma concentração de 75% [25].

Em caso de vazamento do cilindro é recomendada a evacuação do local e sua ventilação. Os cilindros de hidrogênio do LENAG estão afastados do laboratório, em local próprio e ventilado, a central de gases, que é acessada por uma calçada para permitir o transporte desses cilindros.. Na central de gases existe cerca de proteção, aviso de perigo e extintores de incêndio (figura A4.9).

No interior do laboratório existem registros para interromper a vazão de hidrogênio na parte externa de cada uma das capelas, além de um registro geral junto à porta do laboratório. Os experimentos com hidrogênio só podem ser realizados dentro das capelas a eles destinadas. As instalações foram dimensionadas tendo como referência as vazões e pressões de

trabalho dos equipamentos comerciais adquiridos. Estes trabalham com vazão de hidrogênio na faixa de 20 l/min e com pressão de até 20 psi.

O LENAG conta com proteção contra raios devido a pára-raios instalado no prédio nº 30, onde está localizado o laboratório.

Em julho de 2006 a equipe do laboratório (pesquisadores e técnicos) recebeu treinamento especial de combate a princípios de incêndio organizado pelos SESMT, que também acompanhou o projeto do laboratório e supervisionou a sua execução.

Após a inauguração do laboratório, está prevista a realização de curso de familiarização, onde serão discutidos aspectos relativos a utilização do hidrogênio e procedimentos a serem adotados.

6. Teste de Módulo Comercial no Laboratório

Com o objetivo de estabelecer uma referência desempenho e qualidade, assim como permitir a realização de aplicações baseadas em células a combustível e expandir o horizonte de conhecimentos práticos da equipe, foram adquiridos dois módulos comerciais de 1000 watt de potência, com diferentes características. Os módulos foram adquiridos através do Setor de Importação da PUCRS. Um deles é o AirGen, produzido pela Ballard Power Systems Inc., e o outro o Independence 1000, produzido pela empresa norte-americana ReliOn. Estes módulos estão sendo testados no LENAG.

6.1 Descrição e características dos módulos comerciais a hidrogênio

AirGen (figura A4.12 à esquerda), produzido pela Ballard Power Systems Inc., é um módulo monofásico portátil para uso em interiores (doméstico e no escritório) que funciona como um gerador (figura A4.10) ou como uma UPS (uninterruptible power supply) (figura A4.11). Segundo a empresa que produz o equipamento, este é o primeiro do mundo com estas características. O AirGen entrega 1000 watts (1200 VA) em 120 volts, a 60 Hz. Como as células de combustível produzem corrente contínua, o equipamento utiliza um inversor. Baterias são usadas para armazenamento de energia. Permitem operar o módulo enquanto a célula a combustível da unidade entra em funcionamento. Estas baterias são recarregadas pelas células da unidade ou pela rede, quando esta estiver operando como UPS e houver restabelecimento de energia.

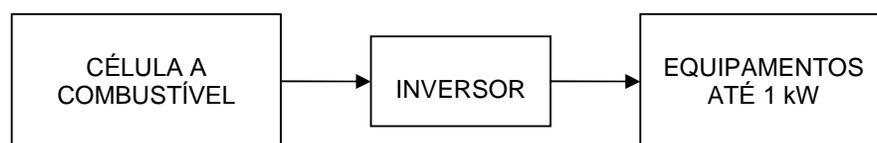


FIGURA A4.10: Esquema de funcionamento do AirGen como gerador a hidrogênio.

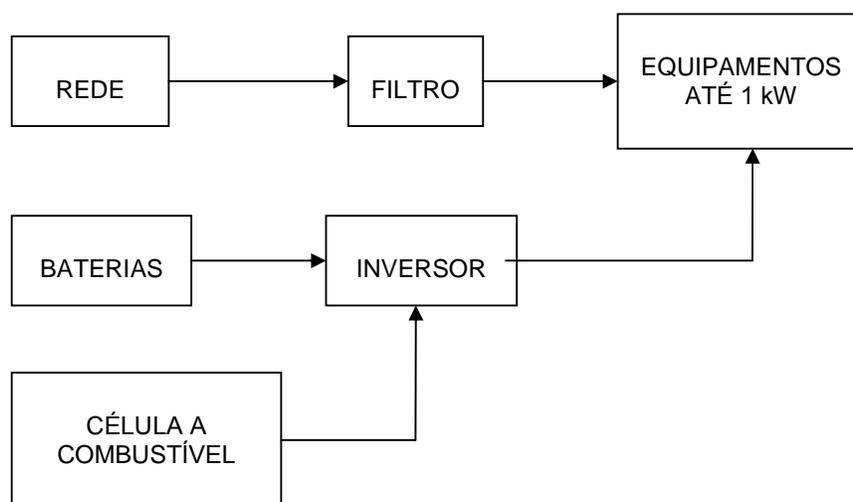


FIGURA A4.11: Esquema de funcionamento do AirGen como UPS.

O equipamento possui um *display* digital que apresenta mensagens de status, relativas às células da unidade, ao inversor, às baterias e ao combustível. Também é dotado de alarmes sonoro e luminoso que advertem quando ocorrem condições anormais.

Como característica ambiental, o fabricante apresenta a geração de apenas 65dB de ruído a 1 m de distância.

O consumo de hidrogênio do AirGen na potência nominal é de 18,5 slpm (Standard liters per minute – vazão medida a 0 °C). A pressão de trabalho do AirGen é de 20 psi.



FIGURA A4.12: Módulos comerciais no LENAG, AirGen, à esquerda e Independence 1000, à direita.

O Independence 1000 (figura A4.12, à direita) é um módulo de 1000 watts de potência, produzido pela empresa norte-americana ReliOn, que fornece corrente contínua a 48 volts. Este equipamento permite

associação com outros módulos para a geração de maior potência. A Independence 1000 utiliza tecnologia de “cartuchos modulares”, desenvolvida pela própria empresa, que permite a manutenção do equipamento pela substituição de cartuchos mesmo durante o funcionamento. A ReliOn apresenta um valor estimado para o tempo entre falhas (MTBF) deste equipamento de 22.000 horas (ref. manual) Este módulo não é destinado ao uso doméstico.

6.2 Testes realizados

O AirGen foi testado em condições provisórias, nas instalações do laboratório. O AirGen foi conectado diretamente ao cilindro de hidrogênio por meio de reguladores de pressão e conexões adquiridas conjuntamente com o equipamento (figura A4.13 a e A4.13 b)



(a)



(b)

FIGURA A4.13: (a) Conexão e reguladores de pressão junto ao cilindro de hidrogênio, (b) AirGen conectado diretamente ao cilindro de hidrogênio.

No teste, o AirGen foi utilizado como uma UPS, alimentando lâmpadas até a potência de 1000 W. Inicialmente o equipamento foi conectado a rede para carregar suas baterias. Em seqüência, o equipamento desconectado da rede, passando a funcionar como UPS, mediante o acionamento das baterias, até a entrada em regime da célula a combustível.

Novamente conectado à rede o equipamento desliga a célula a combustível. As lâmpadas de controle e o *display* informam o usuário sobre estes estágios de funcionamento. Na figura A4.14 a pode ser vista uma advertência de queda de pressão do hidrogênio com a célula funcionando, na figura A4.14 b o equipamento avisa que está desligando a célula a combustível após o restabelecimento da conexão à rede.



FIGURA A4.14: Informações para o usuário sobre o estado do equipamento.

As baterias do AirGen mantiveram o fornecimento de potência elétrica até o momento da operação plena da célula a combustível que passou a manter a potência de 1000 W (figura A4.15 a). A figura A4.15 b ilustra a onda gerada pelo inversor do AirGen.

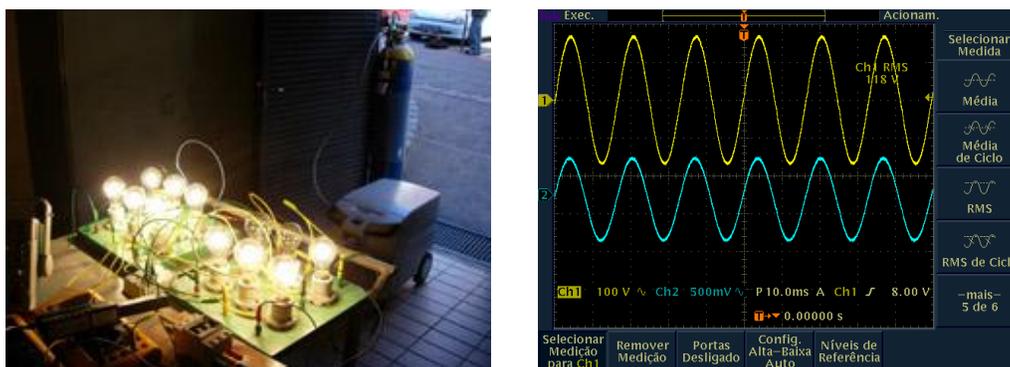


FIGURA A4.15: (a) AirGen alimentando carga de 1000 W, (b) forma de onda de tensão (acima) e corrente (abaixo).

Foi realizado, também, teste com degrau de carga de 400 W. O equipamento respondeu rapidamente, restabelecendo a tensão e a corrente no período de um ciclo (16,7 ms). A figura A4.16 a mostra a resposta em tensão ao degrau de carga e a figura A4.16 b mostra a resposta em tensão e corrente.

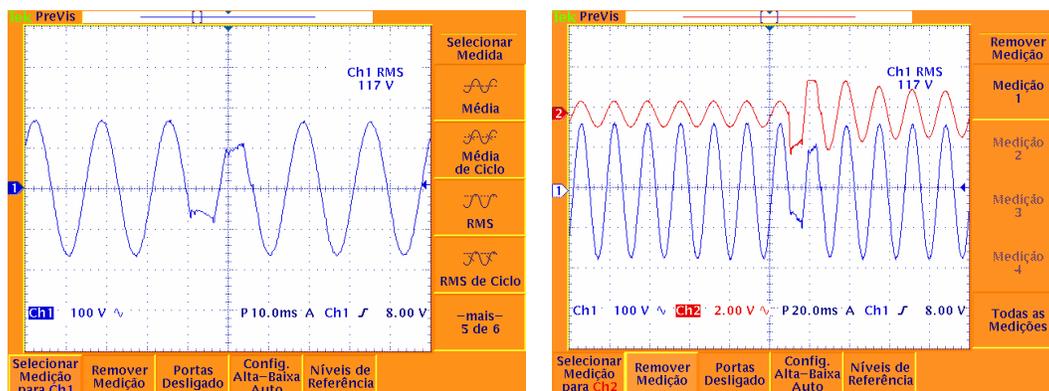


FIGURA A4.16: Resposta do AirGen ao degrau de carga (a) em tensão e (b) em tensão e corrente.

7. Conclusões

O processo de implantação do laboratório permitiu o contato com questões práticas e operacionais e contribuiu para desenvolver o conhecimento da equipe em uma área nova na PUCRS. A finalização da implantação do LENAG oferecerá condições para avançar nas pesquisas com células a combustível e, especialmente, no desenvolvimento de módulos de potência.

Os primeiros testes apresentaram resultados satisfatórios do módulo AirGen que pode ser usado como referência para desenvolvimento de módulos de células a combustível pela PUCRS.