

DIMENSIONAMENTO DE UM UMIDIFICADOR PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA PROTÔNICA EM APLICAÇÕES MÓVEIS

Juliane Taise Piovani¹
Luiz Alberto Martinez Riascos².

RESUMO

Estudos para reduzir as emissões de gases poluentes de efeito de estufa têm incentivado pesquisas e o desenvolvimento de outras fontes de energia isenta de poluentes ou sua redução significativa. Neste contexto, as células a combustível têm atraído grande atenção nos últimos 20 anos. Dentre os modelos de membranas conhecidas, será utilizada a *proton exchange membrane fuel cell* (PEMFC), por sua versatilidade e simplicidade de operação. As condições ideais de operação de uma PEMFC é temperatura em torno de 60°C e umidade relativa próxima de 100%, para evitar o ressecamento da PEM, que é uma das principais causas que impedem o bom funcionamento da célula a combustível, porque a água produzida durante a reação química não é suficiente para manter a umidade requerida. Assim, este artigo apresenta o projeto de um sistema de células a combustível do tipo PEMFC acoplada a um umidificador, com o objetivo de manter a PEM (membrana protônica) úmida por mais tempo, para não interferir no desempenho da célula. A análise foi realizada para quantificar a influência de um sistema de extra umidificação na PEMFC, por meio de uma simulação matemática em Matlab®.

Palavras-chave: Células a combustível; PEMFC; umidificador; hidrogênio.

ABSTRACT

Studies to reduce emissions of gases greenhouse pollutants have encouraged research and the development of other energy sources free of pollutants or its significant reduction. In this context, fuel cells have attracted considerable attention over the past 20 years. Among the models of known membranes, will be used to proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), for its versatility and simplicity of operation. The ideal conditions of operation of a PEMFC is temperature around 60°C and relative humidity near 100%, to prevent drying of PEM, which is one of the main causes that impede the smooth operation of the fuel cell because the water produced during the chemical reaction is not enough to keep the moisture required. Thus, this paper presents the design of a fuel cell system PEMFC type coupled to a humidifier, in order to keep the PEM (proton membrane) wet for longer, not to interfere with the performance of the cell. The analysis was performed to quantify the influence of an extra humidification system in the PEMFC, by means of a mathematical simulation in Matlab.

Keywords: Fuel cells; PEMFC; humidifier; hydrogen.

¹ Doutoranda em Energia da Universidade Federal do ABC (UFABC). Docente na Universidade Paulista (UNIP) no curso de engenharia mecânica, automação e elétrica. E-mail: jtpiovani@hotmail.com

² Docente na Universidade Federal do ABC (UFABC).

NOMENCLATURA

D_{AB} = Coeficiente de difusão mássica da membrana (m^2/s)

\dot{m}_{ar_e} = Vazão mássica de entrada de ar (kg/s)

\dot{m}_{H_2O} = Vazão mássica de água (kg/s)

$N_{A,X}$ = Concentração molar (kgmol/s)

P_{ar} = Pressão do ar atmosférico (bar)

RH = Umidade relativa do ar (%)

T = Temperatura ($^{\circ}C$)

T_{limit} = Temperatura limite da PEMFC ($^{\circ}C$)

t_4 = Temperatura de entrada na PEMFC ($^{\circ}C$)

UA = Umidade absoluta do ar (kg água/kg ar seco)

x_0 = Fração molar para a condição $x = 0$ (%)

x_{e_m} = Fração molar para a condição $x = e$ (%)

x_i = Fração molar de uma determinada espécie i (%)

Δm_v = Diferença de umidade entre o circuito superior e inferior do Nafion® (kg/s)

ΔQ = Diferença entre o calor gerado e o calor removido da PEMFC (kW)

ΔU_A = Água que está condensando no umidificador pelo circuito superior (kg água/kg ar seco)

λ = Razão estequiométrica da célula a combustível

γ = Razão entre o calor específico a pressão constante e o calor específico a volume constante

1. INTRODUÇÃO

Células a combustível são dispositivos eletroquímicos que apresentam simplicidade de operação. Atualmente, são consideradas uma fonte de energia alternativa para substituir os combustíveis fósseis, utilizados em veículos, principalmente por reduzir consideravelmente as emissões de gases poluentes, responsáveis pelo efeito estufa, como CO_2 , CO e derivados de NO_x e SO_x [1]. Dentro deste contexto, o Ministério de Minas e Energia (MME), incluiu o desenvolvimento e utilização de células a combustível como uma das metas a serem alcançadas pelo Plano Nacional de Energia até 2030, iniciando com o projeto: “Ônibus a Células a Combustível de Hidrogênio para Transporte Urbano no Brasil” [2]. O

desenvolvimento de um sistema de transporte público com emissões zero de poluentes contribui para a redução das emissões de gases de efeito estufa para o meio ambiente nas grandes cidades. As células a combustível do tipo PEMFC (proton exchange membrane fuel cell ou célula a combustível de membrana protônica) são alimentadas pelos gases hidrogênio (H_2) e oxigênio (O_2), proveniente do ar atmosférico, sendo compostas por dois eletrodos (cátodo e ânodo) e um eletrólito (PEM) [3] [4] [5]. Os eletrodos e o eletrólito são considerados os componentes mais importantes da PEMFC [5].

As células a combustível são interligadas por uma placa bipolar que tem a função de conectar as células em série de um ânodo de uma célula para um cátodo de outra célula [4] [5]. As placas bipolares apresentam canais horizontais e verticais para circulação do O_2 (cátodo) e do hidrogênio (ânodo), respectivamente [3].

Nesse sistema ocorrem duas reações eletroquímicas parciais, em dois eletrodos, separadas por um eletrólito polimérico, que forma água como produto da reação global, energia elétrica e calor. A Figura 1 apresenta os principais componentes de uma célula a combustível:

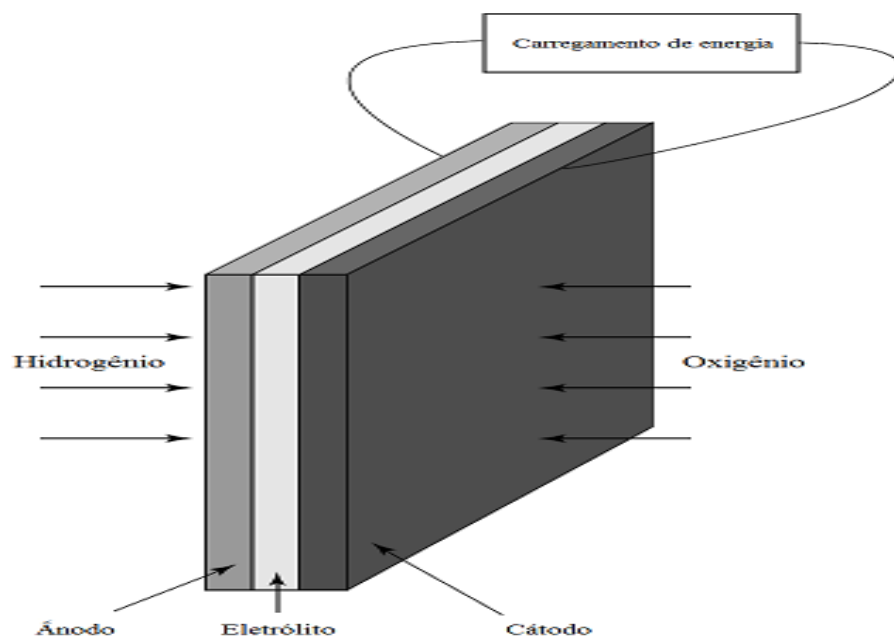


Figura 1: Composição básica de uma célula a combustível.
Fonte: LARMINIE; DICKS, 2003.

As principais variáveis que influenciam no desempenho da PEMFC estão relacionadas à gestão da temperatura de operação, vazão de ar e água, sendo necessária uma quantidade

mínima de hidratação para facilitar a condutividade iônica na PEM (proton exchange membrane ou membrana protônica), sem provocar inundação dos eletrodos e o ressecamento da membrana [4] [6].

As diferentes classes de células a combustível são geralmente distinguidas, pelo tipo de eletrólito utilizado, pela combinação do tipo de combustível e o oxidante e se o combustível é processado dentro ou fora da célula, além de outras características específicas como, por exemplo, a temperatura de operação [3] [5].

A baixa temperatura de operação, na faixa de 60-100°C da PEMFC, favorece um tempo para o início de funcionamento muito mais curto do que o observado em outros modelos de células a combustível [3] [5] [6].

Assim, neste trabalho é proposto o reaproveitamento da água que seria liberada para a atmosfera pela PEMFC. Por meio de um umidificador, o ar ambiente (O_2) de saída na PEMFC (mistura de ar e vapor de água) é percolado no Nafion® que é um polímero que encontra-se no interior do umidificador e no eletrólito da PEMFC, que permite somente a passagem das gotículas, decorrentes do processo de condensação em gotas que ocorre no interior do umidificador. Assim, o ar ambiente de entrada na PEMFC, favorece a hidratação da membrana e o desempenho da PEMFC [7] [8].

1.1 Operação dos Componentes do Sistema de Umidificação

As condições de operação da PEMFC foram determinadas de acordo com as condições de funcionamento do sistema de umidificação, e do projeto do ônibus brasileiro, movido a hidrogênio [2], apresentado na Figura 2.

Para simplificar o fluxo de gás, adotou-se:

- I. Circuito superior: de T_5 , RH_5 para T_6 , RH_6 . O fluxo de ar das condições
- II. Circuito inferior: de t_3 , RH_3 para t_4 , RH_4 .

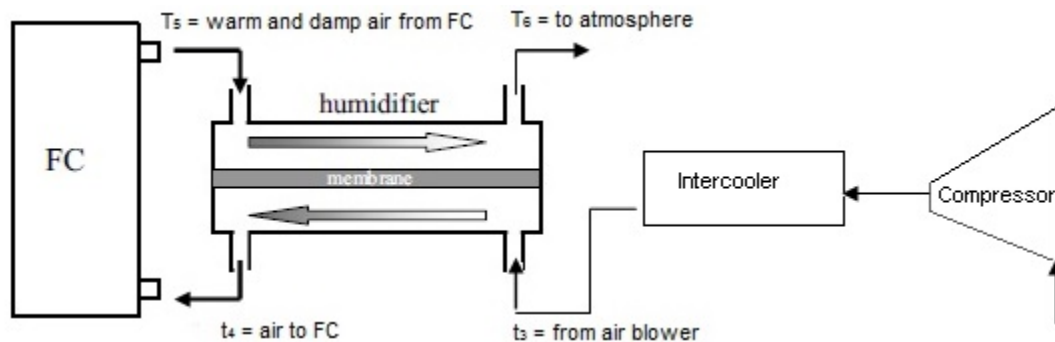


Figura 2: Sistema de umidificação proposto para aplicações automotivas.

Fonte: RIASCOS; PIOVANI; SILVEIRA, 2014.

Com base em [3], as equações do modelo são relacionadas com a teoria eletroquímica tendo os parâmetros ajustados por métodos de otimização. A tensão de saída da PEMFC é descrita somente em função da corrente, desconsiderando a variação de tensão em relação às condições de operação do sistema, como variações de T dos gases reagentes.

Neste trabalho foi aplicada uma técnica de controle da PEMFC com base na temperatura limite que é a temperatura máxima na qual a PEMFC poderá operar mantendo a estequiometria e a umidade do ar em condições ideais de operação [9].

A temperatura também influencia na tensão da célula a combustível. Assim, quanto maior a temperatura, maior será a tensão produzida. Basicamente, um modelo de célula a combustível PEM consiste de uma parte eletroquímica e uma parte termodinâmica. Esses modelos são aplicados para analisar o comportamento e a dependência entre as variáveis da PEM [9].

1.2 Célula a Combustível (PEMFC)

A quantidade de hidrogênio, oxigênio e ar utilizado foram definidas pelas equações aplicadas às células a combustível. Uma célula convencional produz uma tensão que varia de 0,6 V a 0,7 V [3], [10].

A reação química que ocorre na célula, produz para cada 2 mols de hidrogênio em conjunto com 1 mol de oxigênio, 2 mols de água. A massa molar do hidrogênio é $2,02 \cdot 10^{-3}$ kg/kgmol. Assim, tem-se a Equação (1), para estimar o consumo de H_2 durante o funcionamento da FC representado pela Figura 3 [3].

$$\dot{m}_{H_2} = \frac{2,02 \cdot 10^{-3} P_e}{2 \cdot V_c \cdot F} \quad (\text{kg/s}) \quad (1)$$

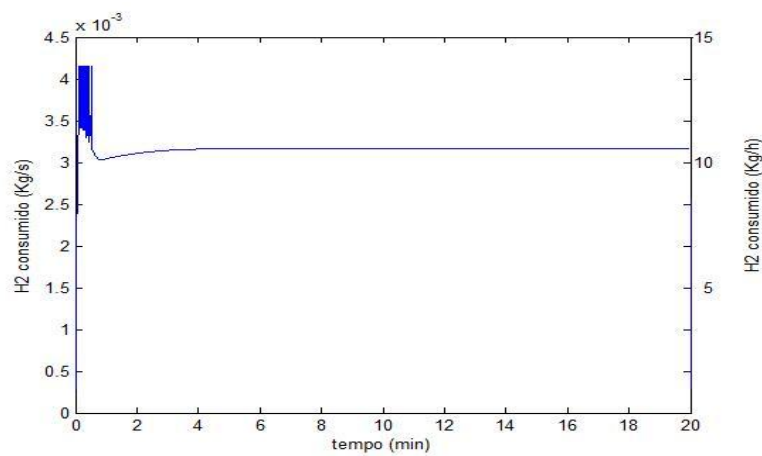


Figura 3: Consumo de hidrogênio em função do tempo.

A Figura 3 apresentou uma queda de pico num curto prazo (1min). Isso se deve pelas perdas de tensão por concentração no gás hidrogênio que foi proporcional à variação da corrente.

1.2.1 Estequiometria do ar

Na prática, o fluxo de gás de saída é maior que o valor estequiométrico, ou seja, a quantidade de ar fornecido deve ser maior do que o ar teoricamente necessário para a reação química (ar em excesso), calculado pela Equação (2) [9].

$$\lambda = \frac{42,1 P_{ar}}{RH_{des} P_{sat_saída} - P_{W_{ent}}} - 0,188 \quad (2)$$

Onde RH_{des} é a umidade desejada do ar na saída da PEMFC; $P_{sat_saída}$ é a pressão de saturação do ar na saída da PEMFC e $P_{W_{ent}}$ é a pressão de vapor da entrada na PEMFC.

Como é necessário fornecer o ar ambiente em maior quantidade, na prática é considerado o fluxo de ar de entrada na célula acima da quantidade estequiométrica (pelo menos o dobro). A estequiometria (λ) é calculada pela Equação (3) e apresentada na Figura 4 [3] [6] [9].

$$\dot{m}_{ar_e} = 3,57 \cdot 10^{-7} \lambda I_{FC} n \text{ (kg/s)} \quad (3)$$

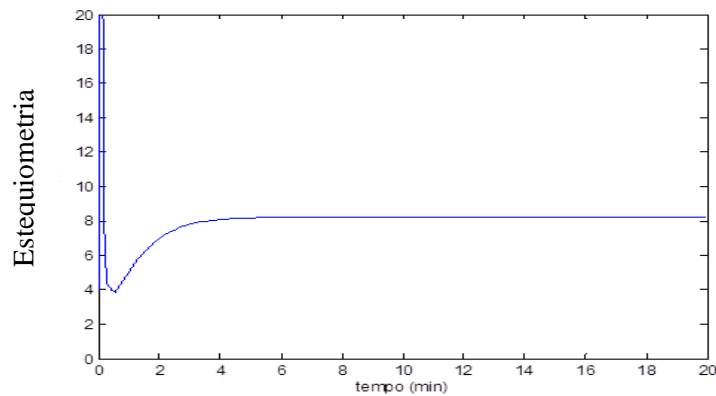


Figura 4: Evolução da estequiometria do ar.

Para 20 min obteve-se $\lambda > 8$. Inicialmente ocorreu uma queda acentuada e rápida no início da simulação. Por isso foi necessário o fornecimento de ar em quantidade maior que o ar teórico, pois se têm um rápido consumo na célula, que causa queda em seu desempenho.

Em células a combustível, a água é produzida na proporção de um mol para cada dois elétrons. Assim, tem-se a Equação (4) [3].

$$\dot{m}_{H_2O} = \frac{18,02 \cdot 10^{-3} \cdot P_e}{2 \cdot V_c \cdot F} \text{ (kg/s)} \quad (4)$$

1.2.2 Eficiência da PEMFC

O hidrogênio utilizado como combustível apresenta uma eficiência de cerca de 40%. A energia elétrica de um motor elétrico, tem eficiência global (η_G) de cerca de 48%. A eficiência de saída (η_s) da PEMFC pode ser calculada pela Equação (5). Como se tem vapor de água na saída da PEMFC utiliza-se $P_e = 1,25V$ [3].

$$\eta_s = \frac{V_c}{1,25} 100\% \quad (5)$$

1.3 Modelo Eletroquímico

Por meio do modelo eletroquímico é possível calcular a tensão da célula. Assim, considerando essas quedas, a tensão de saída da célula (V_{FC}) pode ser definida pela Equação (6) [3], [6], [9] [10].

$$V_{FC} = E_{Nerst} - V_{act} - V_{ohmic} - V_{con} \quad (6)$$

Onde E_{Nerst} representa a tensão de circuito aberto reversível e pode ser definida como o resultado da Eq. (6) (V); V_{act} é a perda de tensão de ativação devido à energia de ativação do ânodo e do cátodo (V); V_{ohmic} é a perda de tensão ôhmica associada com a condução de prótons e elétrons que ocorre no eletrólito por meio da resistência interna da célula (V) e V_{con} é a perda da tensão de concentração, resultante dos efeitos de transferência de massa, o que afeta a concentração dos gases reagentes (V).

Se o sistema é reversível (sem perdas), o trabalho elétrico realizado pela célula será igual à energia livre de Gibbs (ΔG) [3]. Assim, a Equação de Nerst pode ser calculada pela Equação (7) [3], [6] [9].

$$E_{Nerst} = 1,229 - 0,85 \cdot 10^{-3}(T - 298,15) + 4,31 \cdot 10^{-5}T \left[\ln(P_{H_2}) + \frac{1}{2} \ln(P_{O_2}) \right] \quad (7)$$

Onde P_{H_2} e P_{O_2} (bar) são as pressões de hidrogênio e oxigênio e T (K) que é a temperatura de funcionamento.

O potencial de ativação é relativo às perdas pela lentidão das reações químicas. A energia necessária para iniciar a reação é chamada de energia de ativação, sendo que, em algumas reações, pode atrasar o processo. As perdas por ativação (V_{act}) ocorrem quando a densidade de corrente na célula é baixa [9].

O potencial de ativação (V_{act}) pode ser calculado pela Equação (8) [6], [9].

$$V_{act} = -[\xi_1 + \xi_2 T + \xi_3 T \ln(C_{O_2}) + \xi_4 T \ln(I_{FC})] \quad (8)$$

Onde: ξ_i ($i = 1$ a 4) são coeficientes (parâmetros) específicos para cada tipo de célula,

referentes à reação eletroquímica; I_{FC} é a corrente elétrica (A); C_{O_2} é a concentração de oxigênio na interface do catalisador no cátodo (mol/cm^3). A concentração é calculada pela concentração de O_2 na interface água/gás no cátodo, pela Equação (9) [3].

$$C_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{5,08 \cdot 10^6 e^{(-498/T)}} \quad (9)$$

A perda de tensão ôhmica (V_{ohmic}) pode ser calculada pela Equação (10) [6] [9].

$$V_{ohmic} = I_{FC} (R_M + R_C) \quad (10)$$

Onde: R_C : resistência do eletrodo (Ω); R_M : resistência à transferência de prótons pela membrana (Ω). R_M e ρ_M podem ser calculados pelas Equações (11) e (12), respectivamente [6] [9] [10].

$$R_M = \frac{\rho_M e_m}{A} \quad (11)$$

$$\rho_M = \frac{181,6 \left[1 + 0,03 \left(\frac{I_{FC}}{A} \right) + 0,062 \left(\frac{T}{303} \right)^2 \left(\frac{I_{FC}}{A} \right)^{2,5} \right]}{\left[\psi - 0,634 - 3 \left(\frac{I_{FC}}{A} \right) \right] \exp \left[4,18 \left(\frac{T-303}{T} \right) \right]} \quad (12)$$

Onde: ρ_M é a resistência específica da membrana ($\Omega \cdot \text{cm}$); e_m é a espessura da membrana (cm); A: área de ativação da membrana (cm^2); ψ : coeficiente específico (parâmetro) para cada tipo de membrana.

A queda de tensão (V_{con}) pode ser calculada pela Equação (13) [6] [9].

$$V_{con} = -B \ln \left(1 - \frac{J}{J_{max}} \right) \quad (13)$$

Onde B é uma constante que depende do tipo de célula e de sua operação (V); J_{max} é a densidade máxima de corrente elétrica obtida na célula (A/cm^2); J é a densidade de corrente elétrica produzida pela célula (A/cm^2).

Pela Equação (14) pode-se calcular J [6] [9].

$$J = J_{OUT} + J_n \quad (14)$$

Onde J_{OUT} : densidade corrente elétrica de saída da célula (A/cm^2); J_n : representa a passagem de combustível e perda de corrente interna da célula (A/cm^2). A Figura 5 mostra a evolução da tensão em função do tempo.

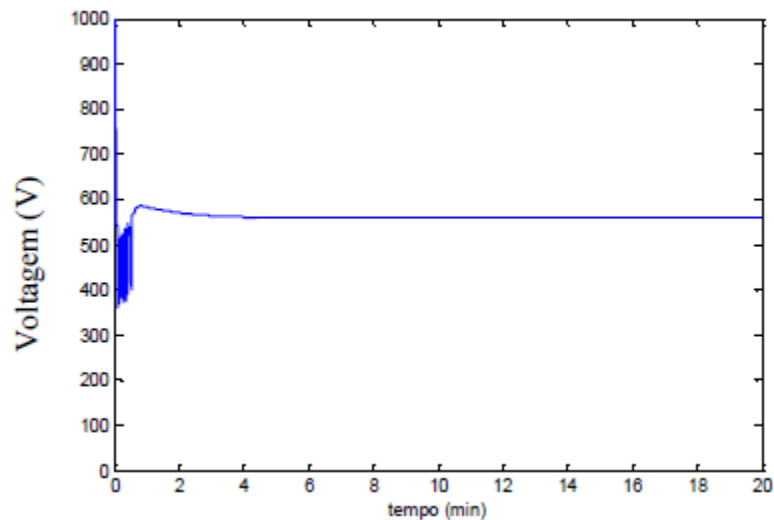


Figura 5: Evolução da tensão em função do tempo.

1.4 Modelo Termodinâmico

Desenvolver correlações baseada no modelo termodinâmico, retratam as condições de funcionamento da PEMFC de temperatura, pressão e outros constituintes. O modelo termodinâmico também analisa as condições de operação anormais de umidade como secagem, inundação e superaquecimento que influenciam no desempenho da FC [6], [9].

O modelo termodinâmico envolve cálculos da umidade relativa (RH) e da temperatura (T). Em relação à RH, a condutividade de prótons é diretamente proporcional ao conteúdo de água produzida na PEM. Por isso, é necessário garantir boa umidade na PEM [3].

A umidade deve estar acima de 80% para evitar sua secagem excessiva e abaixo de 100%, para evitar uma possível inundação nos eletrodos [9]. O fluxo controlado de ar pode

ser utilizado para regular a umidade das células PEM, juntamente acoplado a um sistema de controle para assegurar a temperatura do sistema de células a combustível [8]. A umidade relativa do gás de saída (RH_{out}) pode ser calculada pela Equação (15) [11].

$$RH_{out} = \frac{P_{w_{ent}} + P_{w_{gen}}}{P_{sat_out}} \quad (15)$$

Onde: $P_{w_{ent}}$: pressão parcial da água no ar de entrada (atm).

Para calcular $P_{w_{ent}}$, aplica-se a Equação (16) [6] [9].

$$P_{w_{ent}} = P_{sat_ent} RH_{ent} \quad (16)$$

Onde: $P_{w_{gen}}$: pressão parcial da água gerada pela reação química (atm); P_{sat_out} : é a pressão de vapor saturado de saída do ar (atm).

Para calcular $P_{w_{gen}}$, aplica-se a Equação (17) obtendo a Figura 6 [6] [9].

$$P_{w_{gen}} = \frac{42,1P_{ar}}{\lambda - 0,188} \quad (17)$$

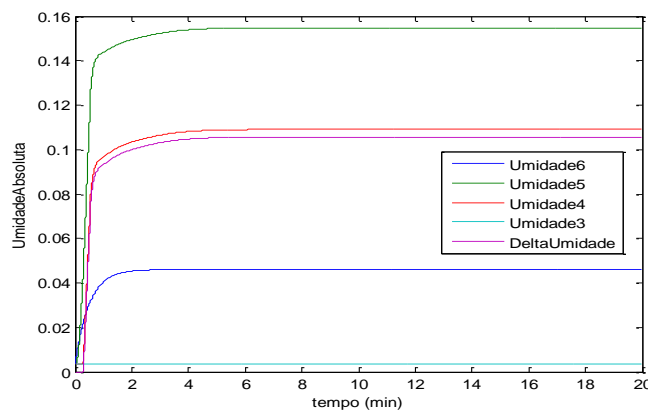


Figura 6: Variações referentes à umidade absoluta, obtidas com extra-umidificação na PEMFC.

Foi possível simular e determinar os valores de UA do umidificador. A Umidade 3 apresentou um valor baixo, devido à umidade relativa pequena (9%). As Figuras 7 e 8 ilustram a quantidade de ar seco de entrada e saída da PEMFC e a vazão mássica de água transferida no umidificador, respectivamente.

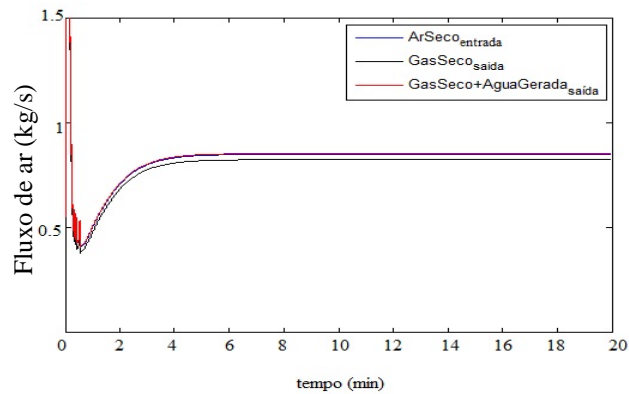


Figura 7: Quantidade de ar seco de entrada e saída da PEMFC.

A Figura 7 apresentou uma acentuada queda, um pequeno pico e uma leve curva no início da simulação (1 min). Após 6 min, a vazão mássica de ar seco de entrada e a vazão de gás seco e água gerada (ar ambiente) se estabilizam. Essa queda refere-se ao consumo de ar na célula que justifica a necessidade de fornecer ar em excesso.

A Figura 8 representa a vazão mássica de água que foi percolada no Nafion®. No início da simulação (0,20s) se teve uma elevação constante da curva após 6 min de simulação.

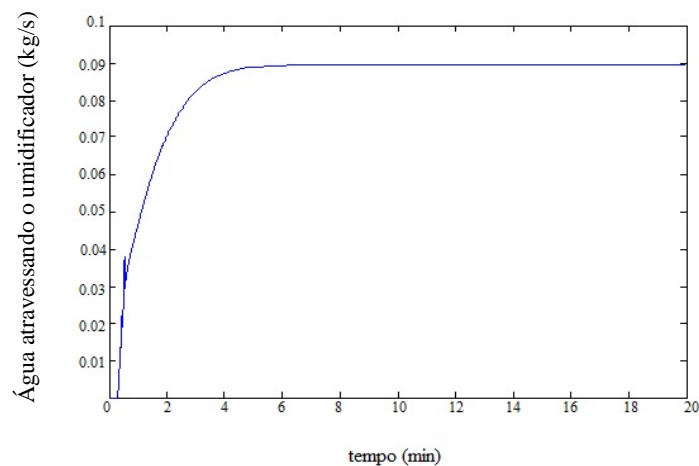


Figura 8: Vazão mássica de água gerada no umidificador.

A Figura 9 mostra a variação de umidade relativa obtida na entrada e saída da PEMFC.

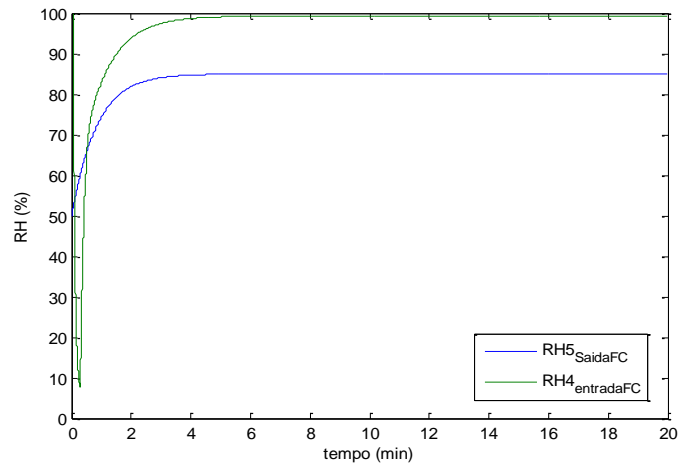


Figura 9: Umidade relativa de entrada e saída da PEMFC.

A Figura 9 apresentou em RH_4 uma acentuada queda que se estabiliza logo em seguida. Os valores obtidos apresentaram coerência perante as necessidades de operação da célula. Uma RH muito baixa na entrada da célula não é viável, pois não auxilia na hidratação do Nafion®, prejudicando o desempenho da célula.

A Figura 10 apresenta a quantidade de calor gerado na PEMFC em função do tempo.

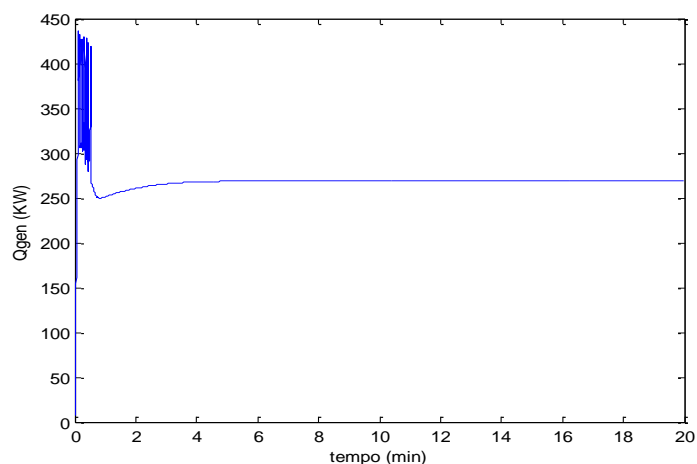


Figura 10: Calor gerado na PEMFC em função do tempo.

As Figuras 10 e 11 apresentaram uma queda de pico que se deve às perdas de tensão de ativação que mostra que se teve uma baixa densidade de corrente que se estabiliza após 4 min de simulação.

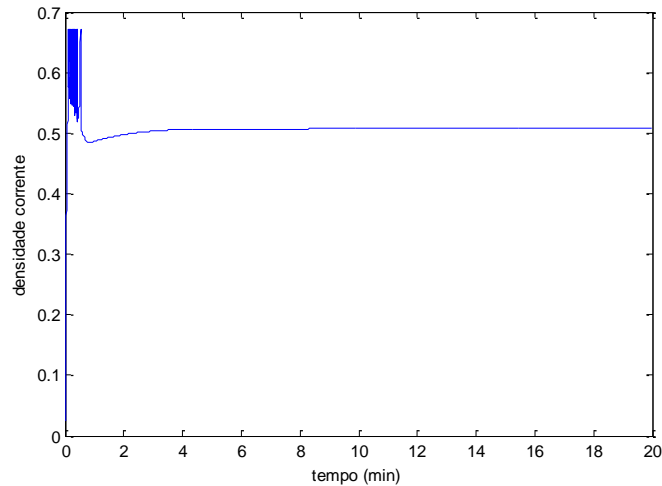


Figura 11: Densidade de corrente obtida em função do tempo na PEMFC.

A temperatura de funcionamento influencia na tensão da célula a combustível. Isso ocorre porque a energia de Gibbs sofre alteração devido às mudanças de T e P dos gases reagentes que são deduzidas pela Equação de Nerst. A variação de temperatura na PEMFC está relacionada com a diferença de calor removido (ΔQ) pela mudança de fase que ocorre na célula pelo ar de reação (Q_{rem_1}), pelo calor removido pelo sistema de refrigeração (Q_{rem_2}) e o calor removido para o meio ambiente (Q_{rem_3}), obtidas pelas Equações (18) a (25) respectivamente [9].

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\Delta Q}{MC_s} \quad (18)$$

Onde: M é a massa da célula (kg); C_s : calor específico da célula (kJ/kgK); ΔQ : variação de calor, ou seja, é a diferença entre o calor gerado e o calor removido.

A variação de calor gerado na PEMFC é calculada pela Equação (19) [9].

$$Q_{ger} = Pow_s \left(\frac{1,25}{V_{FC}} - 1 \right) \quad (19)$$

Onde Pow_s é a potência produzida pela pilha (W).

O calor removido pelo ar de reação é calculado pela Equação (20) [9].

$$Q_{rem_1} = \dot{m}_{ar} C_{ar} \Delta T \text{ (kJ/s)} \quad (20)$$

Onde \dot{m}_{ar} : vazão mássica de ar utilizada. Pode ser calculada por: $3,57 \cdot 10^{-7} \lambda Pow_s / V_{FC}$ (kg/s); C_{ar} : calor específico do ar. C_{ar} (1004 kJ/kgK); ΔT : diferença de temperatura de funcionamento da PEMFC e do ambiente (K).

O calor removido do sistema de refrigeração é calculado pela Equação (21) [6] [9].

$$Q_{rem_2} = \eta_{ref} Pow_{ref} \Delta T \text{ (kW)} \quad (21)$$

Onde: Pow_{ref} : potência do sistema para refrigerar a PEMFC (kW); η_{ref} : eficiência do sistema para refrigerar a PEMFC (%).

O calor removido para o ambiente (Pow_{amb}) é calculado pela Equação (22) [9].

$$Q_{rem_3} = Pow_{amb} \Delta T \text{ (kW)} \quad (22)$$

Das Equações (59) a (61), se obtém o calor total removido pela soma dos três valores de Q_{rem} . Assim, tem-se a Equação (23) [9].

$$Q_{rem_t} = Q_{rem_1} + Q_{rem_2} + Q_{rem_3} \text{ (kW)} \quad (23)$$

A diferença de calor da Equação (23) é calculada pela Equação (24) [9].

$$\Delta Q = Q_{ger} - Q_{rem_t} \text{ (kW)} \quad (24)$$

Considerando-se que toda a energia do combustível foi transformada em energia elétrica, o calor gerado é calculado pela Equação (25) [3] [11].

$$Q_{ger} = Pow_s \left(\frac{1,48}{V_{FC}} - 1 \right) \text{ (kW)} \quad (25)$$

A Figura 12 apresenta os valores obtidos.

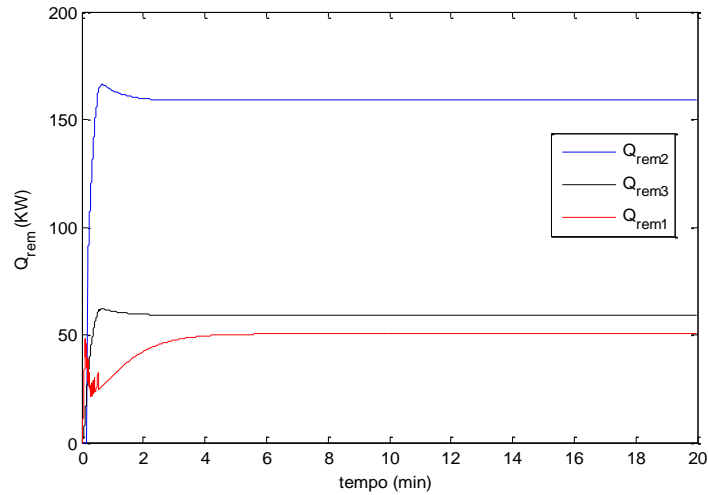


Figura 12: Calor total removido pelo ar, pelo sistema de refrigeração e para o ambiente.

1.5 Temperatura Limite (T_{limit})

Por definição T_{limit} é a temperatura máxima de operação da PEMFC mantendo $RH_{saída}$ da PEMFC em condições de saturação e a estequiometria do ar num valor mínimo recomendado.

Existem diversas equações para calcular a pressão de vapor saturado. A partir de várias análises, para calcular a P_{sat} , a mais precisa é a Equação (26) [9].

$$P_{sat} = - 0,01751 + 0,016786 \exp\left(\frac{T}{23,55}\right) \quad (26)$$

A T_{limit} ($^{\circ}C$) é obtida pela Equação (27) [9].

$$T_{limit} = 96,25 + 23,55 \ln \left[\frac{1}{RH_{des}} \left(\frac{0,421 P_{ar}}{\lambda + 0,188} \right) + P_{ent_{\acute{a}gua}} + 0,01751 \right] \quad (27)$$

A Figura 13 mostra os valores de temperatura obtidos:

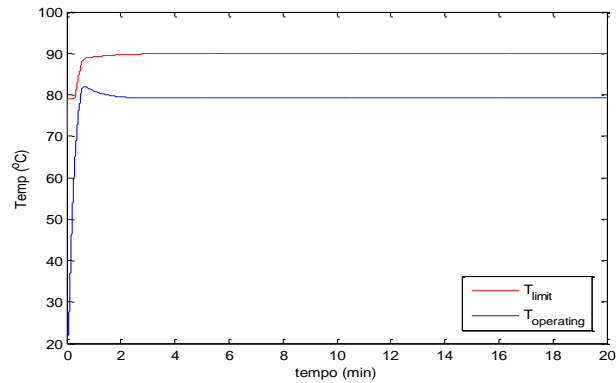


Figura 13: Temperatura limite e de operação da PEMFC em função do tempo.

A $T_{\text{operação}} = T_5$ que é aproximadamente 80°C . A $T_{\text{operação}}$ atende às necessidades do sistema. A T_{limite} obtida é aprox. 90°C que também atende aos parâmetros de funcionamento de uma FC.

1.6 Compressor

Quando um gás é comprimido, há realização de trabalho (W) sobre o gás, gerando aumento de temperatura. Em um processo reversível e adiabático (sem perda de calor), o aumento de pressão e de temperatura pode ser calculado pela Equação (28) [3].

$$\frac{t_2'}{t_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (28)$$

Onde t_1 : temperatura de entrada no compressor ($^{\circ}\text{C}$); t_2' = temperatura isentrópica do compressor ($^{\circ}\text{C}$); $\gamma = 1,4$: razão entre o calor específico a pressão constante e o calor específico a volume constante, ou seja, C_p / C_v ($C_p = 1,004 \text{ kJ/kgK}$); P_1 : pressão de entrada do compressor (atm); P_2 : pressão de saída do compressor (atm), de acordo com a Figura 14.

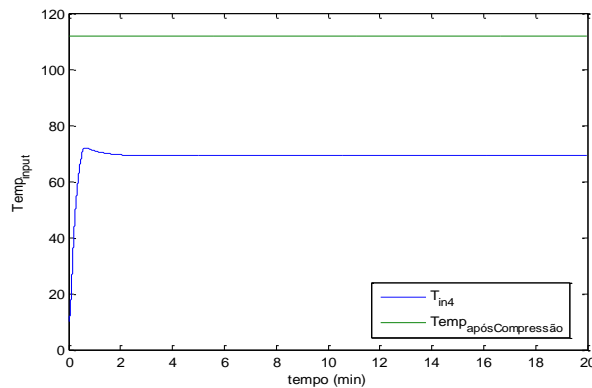


Figura 14: Temperatura de entrada na PEMFC (t_4) e a temperatura obtida após a compressão.

1.7 Umidade Transferida para o Umidificador

A quantidade de água que está condensando no umidificador no circuito superior (ΔUA) será a diferença entre a umidade absoluta (UA_5) do gás na saída da PEMFC (T_5, RH_5) e a umidade absoluta (UA_6) do gás nas condições de T_6 e RH_6 (diferença de umidade) de acordo com a Equação (29) [6].

$$\Delta_{UA} = UA_5 - UA_6 \tag{29}$$

A umidade relativa na saída da PEMFC é calculada pelas Equações (30) e (31) [8], [12] e a Figura 15 apresenta os valores obtidos:

$$P_{\text{água } 5} = RH_{\text{saída}} P_{\text{sat}} \tag{30}$$

$$RH_5 = \frac{0,622 P_{\text{água } 5}}{P_{\text{ar}} - P_{\text{água } 5}} \tag{31}$$

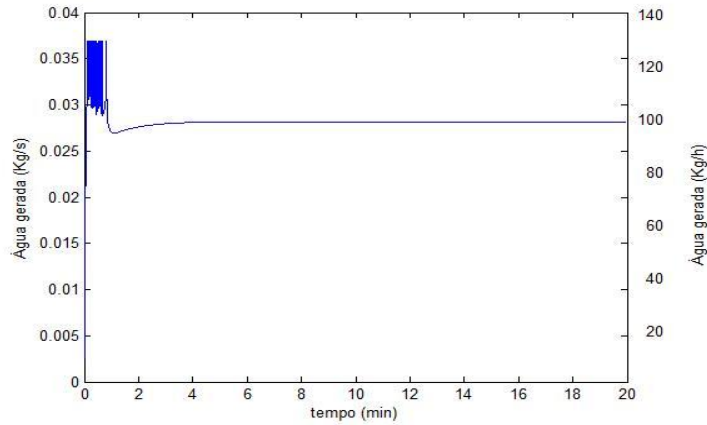


Figura 15: Vazão de água gerada na PEMFC em função do tempo.

Para calcular a temperatura de saída do umidificador foi utilizado o balanço de energia, considerando as vazões mássicas de entrada e saída do umidificador. De acordo com as temperaturas de entrada e saída do circuito inferior e a temperatura de saída da célula do circuito superior, determinou-se as entalpias e Q_{vc} , de acordo com as Equações (32) e (33).

$$Q_{vc} = -(\dot{m}_5 h_5 + \dot{m}_3 h_3) + (\dot{m}_6 h_6 + \dot{m}_4 h_4) \quad (32)$$

$$\dot{m}_6 h_6 = (\dot{m}_5 h_5 + \dot{m}_3 h_3 - Q_{vc} - \dot{m}_4 h_4) \quad (33)$$

Onde: Q_{vc} é o calor removido do umidificador pelo ambiente (kW); h : entalpias (kJ/kg).

Para o cálculo da entalpia foi realizado utilizando a Equação (34) [13]:

$$h_i = 1,006T_i + RH_i(2501 + 1,775T_i) \quad (34)$$

Onde $i = 3,4,5,6$ (vazões mássicas de entrada e saída do umidificador).

Das Equações (35) a (37), foi possível calcular T_6 (temperatura de saída do umidificador) pela Equação (73), combinando as Equações:

$$T_6 = \frac{\dot{m}_5 h_5 + \dot{m}_3 h_3 - \dot{m}_4 h_4 - Q_{vc}}{\dot{m}_6 (1 + RH_6 \cdot 1,775)} - RH_6 \frac{2501}{1 + RH_6 \cdot 1,775} \quad (35)$$

Para não ter acúmulo de água no umidificador, o total da água que está sendo condensada no circuito superior deverá atravessar a membrana e ser absorvida pelo ar que está circulando no circuito inferior.

A umidade absoluta (UA) do ar de entrada na PEMFC será a soma da umidade que atravessa a membrana, mais a umidade do ar após compressão e refrigeração no *intercooler*. A umidade do ar após compressão e *intercooler* devem ser as mesmas do ar ambiente, já que não está sendo retirada ou adicionada umidade no compressor. Assim, temos as Equações (36) e (37).

$$UA_1 = UA_2 = UA_3 \quad (36)$$

$$UA_4 = UA_3 + \Delta_{UA} \quad (37)$$

A temperatura t_4 deve permitir que UA_4 seja totalmente absorvida, isto é, $RH_4 < 100\%$. Assim o umidificador deverá ser projetado para permitir uma transferência de calor suficiente para garantir uma temperatura de saída do circuito inferior tal que $RH_4 < 100\%$.

2 DIMENSIONAMENTO DO UMIDIFICADOR

Pelo cálculo de estequiometria das reações químicas da PEMFC, obtêm-se as quantidades de reagentes e dos produtos das reações químicas correspondentes, onde se tem as espécies químicas participantes e a quantidade de entrada e saída na reação das mesmas. Realizou-se um balanço de energia da PEMFC, considerando o nitrogênio (N_2). Foi desprezado o 1% da somatória dos demais gases (CO_2 , Ar). A queima do hidrogênio ocorre em presença do ar. Assim considerou-se a fração molar do ar (21% de oxigênio e 79% de nitrogênio) em volume, de modo que, para cada mol de oxigênio, em uma reação, tem-se a relação da Eq. (38) em base mássica [6], [8].

$$m = \frac{76,70}{23,30} = 3,29 \frac{\text{kg } N_2}{\text{kg } O_2} \quad (38)$$

2.1 Circuito Inferior e Superior do Umidificador

O balanço de massa global do circuito inferior é determinado pela Eq. (39) [11].

$$\dot{m}_4 = \Delta m_v + \dot{m}_3 \text{ (kg/s)} \quad (39)$$

Onde \dot{m} é a quantidade de ar e vapor de água (kg/s); \dot{m}_3 é a diferença de umidade entre o circuito superior e inferior do Nafion® (kg/s), ou a quantidade de água que atravessa a membrana.

O balanço de umidade absoluta (UA) é determinado pela Eq. (40).

$$\dot{m}_4 UA_4 = \Delta m_v UA_{ar} + \dot{m}_3 UA_3 \text{ (kg/s)} \quad (40)$$

Substituindo a Equação (38) em (39), encontram-se Δm_v (kg/s) e \dot{m} (kg/s). Assim é possível calcular \dot{m}_5 pela Eq. (41).

$$\dot{m}_5 = \Delta m_v + \dot{m}_6 \text{ (kg/s)} \quad (41)$$

2.2 Composição da Mistura e Evaporação por Poro

Os cálculos foram efetuados considerando uma média das Temperaturas obtidas no circuito superior (80°C e 60°C) e no circuito inferior (50°C e 70°C) separadamente, para o cálculo do dimensionamento do umidificador. As demais incógnitas foram obtidas de acordo com os dados disponíveis no Anexo desta dissertação. A seguir serão apresentados os métodos de resolução.

O umidificador apresenta uma mistura de ar seco e úmido. Sendo formado por duas misturas diferentes, pode-se utilizar a concentração molar (C). Para uma mistura de gases ideais, a concentração molar estará relacionada à pressão parcial, pela Equação (42) [14].

$$C = \frac{p_a}{RT} \quad (42)$$

O sistema encontra-se à pressão e temperatura constantes. Como se tem o equilíbrio entre as fases líquido e vapor na interface do líquido, a concentração do vapor corresponde às condições de saturação. Se $x_{A,0} > x_{A,e}$, o componente A evapora na interface do líquido ocorrendo transferência de massa na parte superior por difusão mássica [14].

Para p e T constantes, C e D_{AB} também serão constantes. Aplicando as condições de $x_A(0) = x_{A,0}$ e $x_A(e) = x_{A,e}$, para determinar a distribuição de concentração no Nafion®, as constantes de integração e a distribuição de concentração são obtidas pela Equação (43) [12] [13] [14].

$$\frac{1-x_i}{1-x_{i,0}} = \left(\frac{1-x_{i,e_m}}{1-x_{i,0}} \right)^{x/e_m} \quad (43)$$

A fração molar de uma determinada espécie i é quantificada pela concentração ou pela pressão, de acordo com a Lei de Dalton, como mostra a Equação (44) [12] [15].

$$x_i = \frac{C_i}{C} = \frac{p_i}{p} \quad (44)$$

Assim, a fração molar para a condição de contorno $x = 0$ é deduzida pela Equação (45)³ [12] [15].

$$x_{i,0} = \frac{P_{A, \text{sat}}}{p} \quad (45)$$

Do mesmo modo, a fração molar para a condição de contorno $x = L$ é deduzida pela Equação (46)⁴ [12] [14].

$$x_{e_m} = \frac{RH_\infty P_{A, \text{sat}}}{p} \quad (46)$$

Com isso, a taxa de evaporação por poro pode ser determinada pela Equação (47) [13] [14].

$$N_{A,X} = \frac{\pi D^2 C D_{AB}}{4 e_m} \ln \left(\frac{1-x_{i,e_m}}{1-x_{i,0}} \right) \quad (47)$$

³ O subscrito $x_{i,0}$, representa a fração molar para a condição $x = 0$.

⁴ O subscrito x_{e_m} , representa a fração molar para a condição $x = e$.

Onde $N_{A,X}$ = Concentração molar (kgmol/s); D = diâmetro do poro = $4,5 \cdot 10^{-9}$ m; C = concentração total (kmol/m³); D_{AB} = coeficiente de difusão da membrana (m²/s); $P = 2$ atm (pressão de operação da PEMFC).

É importante ressaltar que foi considerada uma média para o cálculo de D , pois no estado hidratado, o tamanho dos *clusters* varia entre $4 \cdot 10^{-9}$ m a $5 \cdot 10^{-9}$ m [16]. O cálculo de D_{AB} é utilizado quando há duas misturas de gases numa única interface (Nafion®). O D_{AB} se referente ao parâmetro de água, pois na PEM se têm absorção da mesma [12] [13] [14].

2.3 Área do Nafion®

A quantidade média de poros foi considerada pela quantidade média de *clusters* existentes no estado úmido. Foram identificados 15000 *clusters* em uma área de 530 nm² da PEM [17]. Considerando que 15000 *clusters* equivalem a $5,3 \cdot 10^{-16}$ m², então se determinou a relação de 1m², obtendo $2,8 \cdot 10^{19}$ *clusters* (poros hidratados).

Considerando a relação de x poros (0,094 kg/s (Δm_v)) e 1 poro ($1,2428 \cdot 10^{-19}$ kg/s) foi obtido o total de $7,5636 \cdot 10^{17}$ *clusters*. Assim é obtida a área de 0,027 m² do Nafion®.

Assim, os cálculos são novamente feitos para o circuito inferior. É necessário que a área obtida tanto no circuito superior como no circuito inferior sejam iguais ou no mínimo, próximas.

Para determinar a área do Nafion® foi necessário considerar os valores das vazões mássicas, UA, RH e Δm_v .

3 CONCLUSÃO

De acordo com as análises apresentadas, acoplar um umidificador ao sistema de células a combustível aumenta o desempenho do sistema e reduz problemas de ressecamento da membrana, facilitando o controle da temperatura.

Pelo modelo matemático da PEMFC, foi possível simular a evolução das variáveis do sistema utilizando o programa Matlab®.

De acordo com a simulação, as perdas de tensão por ativação e por concentração dos gases reagentes, a vazão do ar de entrada na célula (quando se têm fornecimento inferior ao ar teórico) e RH baixa, são os principais fatores que causaram queda de desempenho da PEMFC.

Pela análise de transferência de massa no umidificador, foi possível determinar as temperaturas e suas respectivas umidades (relativa e absoluta) necessárias para avaliar o desempenho da célula a combustível.

A análise dimensional mostra que não se pode desprezar a transferência de massa no interior do umidificador. Estas variáveis são essenciais para seu dimensionamento, atendendo o objetivo principal desta pesquisa.

É possível construir o umidificador com dimensões compatíveis para aplicações móveis. Para isso é necessário ajustes de temperatura e RH para valores favoráveis, principalmente na entrada do umidificador (RH_3).

A proposta do umidificador para aplicações móveis é favorável, pois foi possível determinar a temperatura de entrada na célula e garantir a hidratação da membrana, pelo aproveitamento de água na saída da célula e pelo umidificador; pela obtenção da temperatura limite de operação da célula a combustível (90°C) com uma quantidade máxima de umidificação na entrada da FC ($RH_4 \leq 100\%$).

3.1 Agradecimentos

A autora agradece a UFABC e a UNESP pelas orientações e ao professor Dr. Sergio Ricardo Lourenço da UFABC pelo incentivo desse artigo.

Este trabalho foi parcialmente publicado na revista “International Journal of Mechanical Engineering and Automation”, v. 1, n. 2, pp. 83-92 em 2014.

4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] RAKHSHANPOURI, S.; ROWSHANZAMIR, S. Water transport through a PEM (proton exchange membrane) fuel cell in a seven-layer model. **Energy**, n. 50, p. 220-231, 2013.

[2] MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). Projeto ônibus brasileiro a hidrogênio: tecnologias renováveis para o transporte urbano no Brasil. Disponível em: <www.mme.gov.br/programas/onibus_hidrogenio/noticias/noticia1.html>. Acesso em: 02 jan. 2011.

- [3] LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel Cell Systems Explained**, 2nd ed., New York: John Wiley & Sons, 2003, pp. 418.
- [4] LEE, D.; BAE, J. Visualization of flooding in a single cell and stacks by using a newly-designed transparent PEMFC. **International Journal of Hydrogen Energy**, n. 37, p. 422-435, 2012.
- [5] LINARDI, M. **Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível**. São Paulo: Artliber, 2010.
- [6] RIASCOS, L. A. M; PIOVANI, J. T.; SILVEIRA, J. L. Sizing an Extra-Humidification System for Mobile Applications in Polymer Electrolyte Fuel Cell. **International Journal of Mechanical Engineering and Automation**, v. 1, n 2, pp. 83-92, 2014.
- [7] MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N.; MUNSON, B. R.; DEWITT, D. P. **Introdução à Engenharia de Sistemas Térmicos: Termodinâmica, Mecânica dos Fluidos e Transferência de Calor**. Rio de Janeiro: LTC, 2005.
- [8] POTTER, M. C.; SCOTT, E. P. **Ciências Térmicas: Termodinâmica, Mecânica dos Fluidos e Transmissão de Calor**. São Paulo: Thomson Learning, 2007.
- [9] RIASCOS, L. A. M.; PEREIRA, D. D. Limit operating temperature in polymer electrolyte membrane fuel cells. **Journal of the Electrochemical Society**, n.156, pp. B1051-B1058, July, 2009.
- [10] MISRAN, E.; HASSAN, N. S. M.; DAUD, W. R. W.; MAJLAN, E. H.; ROSLI, M. I. Electrochemical properties of a PEMFC operating with saturated hydrogen and dry air. **International Journal of Hydrogen Energy**, n. 38, p. 9395- 9400, 2013.
- [11] RIASCOS, L. A. M. Relative humidity control in polymer electrolyte membrane fuel cells without extra humidification. **Journal of Power Sources**, v.184, n. 1, pp. 204-211, Sept. 2008.
- [12] ÇENGEL, Y. A. **Transferência de Calor e Massa: uma abordagem prática**. 3. ed. São Paulo: McGraw-Hill Interamericana do Brasil Ltda., 2009.
- [13] CHAO, C-H.; JEN, T-C. A new humidification and heat control method of cathode air for a PEM fuel cell stack. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, n. 58, p. 117–124, 2013.
- [14] INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P.; BERGMAN, T. L.; LAVINE, A. S. **Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa**. 6. ed., Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- [15] SAHRAOUI, M.; BICHIOUI, Y.; HALOUANI, K. Three-dimensional modeling of water transport in PEMFC. **International Journal of Hydrogen Energy**, n. 38, p. 8524-8531, 2013.

[16] PERLES, C. E. Propriedades Físico-Químicas Relacionadas ao Desenvolvimento de Membranas de Nafion® para Aplicações em Células a Combustível do tipo PEMFC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.18, n.4, p. 281-288, 2008.

[17] SCHMIDT-ROHR, K.; CHEN, Q. Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes. **Nature Materials**, v.2074, p. 75-83, 2008.