



UNIVERSIDADE DE COIMBRA
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELECTROTÉCNICA E DE
COMPUTADORES

CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL
UMA TECNOLOGIA PARA A GERAÇÃO DISTRIBUÍDA

FERNANDO MIGUEL SOARES MAMEDE DOS SANTOS

Dissertação submetida à Universidade de Coimbra,
para obtenção do grau de
Mestre em Engenharia Electrotécnica,
Especialidade de Energia

COIMBRA
OUTUBRO DE 2003

CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL

UMA TECNOLOGIA PARA A GERAÇÃO DISTRIBUÍDA

Tese de Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade de Coimbra, como satisfação parcial dos requisitos para a obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Electrotécnica e de Computadores**, Especialidade de Energia

Por

Fernando Miguel Soares Mamede dos Santos

Tese elaborada sob orientação do

Professor Doutor Humberto Manuel Matos Jorge
do Departamento de Engenharia Electrotécnica e de Computadores
da Faculdade de Ciências e Tecnologia
da Universidade de Coimbra

Coimbra, Outubro de 2003

**Dedico este trabalho
à minha família**

Resumo

Este trabalho visa o estudo de sistemas de produção de energia eléctrica a partir de combustíveis hidrogenados e toda a sua envolvente como forma de contribuir para apresentação de soluções técnicas que conduzam ao desenvolvimento sustentado.

O trabalho pode ser dividido em duas grandes partes distintas: Uma primeira onde se define o enquadramento da produção de energia eléctrica tendo como base a economia do hidrogénio e o seu “estado da arte”. Nesta apresenta-se as células de combustível como uma tecnologia que se integra no conceito de geração distribuída. São também abordadas um conjunto de questões técnicas relacionadas com as células de combustível, nomeadamente o seu desempenho. Na segunda, mais experimental, recorre-se à utilização de dois tipos de células de combustíveis para produção de energia, com a finalidade de se comprovarem conceitos e metodologias possíveis de usar. São feitos ensaios de curvas características e de potência, ensaios de perdas, ensaios para a validação da Lei de Faraday e rendimentos.

Muito embora a tecnologia recente desta forma de produção de energia esteja ainda numa fase de investigação, foi possível, através deste estudo, observar-se um conjunto de resultados importantes para o conhecimento, escolha e utilização adequada da mesma.

Abstract

The aim of this paper is the study of electric power production systems from hydrogenated fuel, including the attempt of presenting technical solutions that may lead to sustained development.

This paper can be divided in two distinct parts: in the first one it is defined the context of electric power production, based in the economy of hydrogen and its “state of the art” report. At this point, it is presented the fuel cells as a technology integrated in the concept of distributed generation. It is also given an approach of an ensemble of technical questions concerned with the fuel cells, namely its performance; in the second part, a more experimental one, it is employed two types of fuel cells to the power production, with the purpose of verifying concepts and methodologies susceptible of use. Power and characteristic curve tests were undertaken, as also leak tests, and finally tests to validate the Faraday law and incomes.

Even though the recent technology of this form of power production is still in an investigation stage, it was possible, through this study, to observe an ensemble of important results to the knowledge, choice and use of it.

Agradecimentos:

Em primeiro lugar gostaria de agradecer especialmente ao Professor Doutor Humberto Manuel Matos Jorge pelas suas opiniões, incentivos e paciência, factores decisivos que levaram à possibilidade da apresentação do trabalho.

Ao Instituto Superior Politécnico de Viseu (Escola Superior de Tecnologia de Viseu) e em particular ao Departamento de Engenharia Electrotécnica pelas facilidades concedidas na utilização do Kit de combustível hydro-Genius™ School e outros meios materiais, assim como instalações.

A todos os meus amigos do Departamento de Engenharia Electrotécnica do ISPV (ESTV), nomeadamente ao Professor Coordenador Fernando António Castilho Mamede dos Santos, meu pai, que teve um papel vital para vir tirar esta pós-graduação e sempre me tem apoiado.

À minha família pelo incentivo que me deram durante a escrita do trabalho bem como, por suportarem por vezes a falta de humor e tempo.

A todos os meus colegas e amigos o meu apreço pelo encorajamento e compreensão ao longo destes últimos anos.

Índice

1. Introdução	1
2. Geração Distribuída	5
2.1 Introdução	5
2.2 Formas de Geração Distribuída	6
2.3 Evolução Histórica e Tendência Futura da Geração Distribuída	7
2.4 Geração Distribuída/Centralizada	10
2.5 Motivos para a Forte Expansão da Geração Distribuída	12
2.6 Principais Aplicações da Geração Distribuída	13
2.7 Vantagens da Geração Distribuída	15
2.8 Desvantagens da Geração Distribuída	18
2.9 Breve Referência às Pilhas de Células de Combustível como Tecnologia de Geração Distribuída	19
3. Células de Combustível	23
3.1 Definição de célula de combustível	23
3.2 Breve Historial	24
3.3 Princípio de Funcionamento das Células de Combustível	28
3.4 Constituição das Pilhas de Células de Combustível	31
3.5 Alimentação das Pilhas de Células de Combustível	32
3.6 Diferentes Tipos de Pilhas de Células de Combustível	34
3.6.1 Pilha de Células de Combustível de Ácido Fosfórico (Phosphoric Acid Fuel Cells – PAFC)	35
3.6.2 Pilha de Células de Combustível com Membrana de Troca de Protões (Proton Exchange Membrane – PEMFC)	37
3.6.3 Pilha de Células de Combustível de Carbonatos Fundidos (Molten Carbonate Fuel Cells – MCFC) - Direct Fuel Cells	39
3.6.4 Pilha de Células de Combustível de Óxidos Sólidos (Solid Oxide Fuel Cells – SOFC) - Direct Fuel Cells	42
3.6.5 Pilha de Células de Combustível Alcalina (Alkaline Fuel Cells – AFC)	45
3.6.6 Pilha de Células de Combustível com Alimentação Directa de Metanol (Direct Methanol Fuel Cells – DMFC) - Direct Fuel Cells	48
3.6.7 Outros tipos de Pilhas de Células de Combustível ainda em estado embrionário	50
3.6.8 Síntese de alguns tipos de pilhas de células de combustível referidas	52
3.7 Sistemas Auxiliares das Pilhas de Células de Combustível	55
3.8 Sistemas Híbridos	57
3.8.1 Pilha de Células de Combustível + Micro-turbina	57
3.8.2 Pilhas de Células de Combustível de Diferentes Tipos de Tecnologias Combinadas	60
3.9 O Futuro e as Pilhas de Células de Combustível	62
3.10 Principais Motivos para a Utilização das Pilhas de Células de Combustível	65
3.10.1 Vantagens Globais	65
3.10.2 Ambientais	67
3.10.3 Fiabilidade	69
3.11 Barreiras à Penetração das Pilhas de Células de Combustível	70
3.12 Aplicações Correntes das Pilhas de Células de Combustível	71
3.13 Pilhas de Células de Combustível vs Baterias	73

4. O Combustível “Hidrogénio”	75
4.1 Diferentes Tecnologias de Produção do Hidrogénio	77
4.1.1 Electrólise da água	77
4.1.2 Vapor reformando o gás natural ou outros hidrocarbonetos	78
4.1.3 Fotobiológico	80
4.1.4 Gaseificação de biomassa e pirólises	81
4.1.5 Outros métodos de produção do hidrogénio	81
4.2 Breve Referência a Distribuição do Hidrogénio	82
4.3 Formas de Armazenamento do Hidrogénio	84
4.3.1 Hidrogénio Líquido (Liquid Hydrogen)	86
4.3.2 Armazenamento do hidrogénio sobre a forma de gás comprimido (Compressed Gas Storage)	87
4.3.3 Absorção do gás em sólido (Gas-on-solid Absorption)	88
4.3.4 Microesferas (Microspheres)	89
4.3.5 Hidretos químicos (metálicos) em alta e baixa temperatura (Chemical Hydrides- high and low temperature)	89
4.3.6 Hidretos alcalinos (Alkaline earth hydrides)	91
4.3.7 Nanotubos de carbono (Carbon nanotubes)	92
4.3.8 Metanol	93
4.3.9 Gasolina e outros hidrocarbonetos	93
5. Desempenho das Células de Combustível	95
5.1 Desempenho Ideal (Teórico)	95
5.1.1. Tensão Teórica	95
5.1.2. Limites de Rendimento	99
5.2 Desempenho Real	102
5.2.1 Tensão de Funcionamento	102
5.2.2. Rendimento	118
5.3 Outras expressões úteis usadas nas células de combustíveis	123
5.3.1 Consumo de Reagentes (Combustível e Oxidante)	124
5.3.2 Saída de produtos da célula	128
5.3.3. Aplicação a uma célula de combustível de hidrogénio (PEM) do Kit de célula de combustível Hydo – Genius™ School	132
6. Ensaio Prático com Células de Combustível	135
6.1 Curvas Características das Células de Combustível	136
6.1.1 Curva Característica duma Célula de Combustível PEM	136
6.1.2 Curva Característica duma Célula de Combustível Directa de Metanol	150
6.2 Perdas nas células de combustível	161
6.2.1 Perdas na célula de combustível PEM (hidrogénio)	161
6.2.2 Perdas numa célula de combustível directa de metanol	168
6.3 Primeira Lei de Faraday aplicada a uma Célula de Combustível de Hidrogénio (PEM)	176
6.4 Rendimento de FARADAY e Rendimento Energético duma Célula de Combustível	182
6.5 Conclusão	189
7. Conclusão	191
7.1 Conclusões Finais	191
7.2 Linhas Mestras Possíveis Para Futuros Desenvolvimentos	193
8. Bibliografia e Referências Usadas	195

Índice dos Anexos

Anexo 1 – Tabelas com Valores da Energia de Gibbs e do “Poder Calorífico”	201
Anexo 2 – Características dos Kits Usados	203
1. Breves Considerações	203
1.1 Célula com Membrana de Troca de Protões (Proton Exchange Membrane – PEM)	203
1.2 Célula de Combustível Directa de Metanol	208
2. O Kit hydro-Genius™ School	211
2.1 Introdução e Informações de Segurança	211
2.2 Constituição e características técnicas do kit	212
2.3 Campo de Aplicação e Funções do hydro-Genius™	217
2.3.1 Painel Solar	218
2.3.2 Electrolisador PEM	218
2.3.3 Célula de combustível	220
2.4 Colocação em funcionamento do Kit	221
3. Hydro-Genius Extension Kit Methanol Fuel Cell	222
3.1 Introdução e Informações de Segurança	222
3.2 Constituição e Características Técnicas	223
3.3 Preparação do funcionamento	225
3.4 Montagem e colocação em funcionamento da unidade produtora .	228
Anexo 3 – Estudo Prático dum Electrolisador	229
1. Constituição química da água (2 volumes hidrogénio + 1 volume de oxigénio)	229
2. Curva Característica do Electrolisador	233
3. Dedução das Leis de Faraday ao Electrolisador	238
4. Rendimento de Faraday e Rendimento Energético do electrolisador	245

Índice Figuras

Figura 2.1 - Previsão de evolução da instalação das várias tecnologias de GD	8
Figura 2.2 - Rendimento em função do tamanho da central para várias tecnologias	11
Figura 2.3 - Aplicações em células flexíveis de fabrico	16
Figura 2.4 - Centro “Federal Energy Technology Center’s”	20
Figura 3.1 - Célula de combustível de 2 W	23
Figura 3.2 - Esquema de uma célula de combustível	23
Figura 3.3 - Sir William	24
Figura 3.4 - Célula de combustível de Sir William Grove de 1839	25
Figura 3.5 - “Cadeia de gás” de Sir William Grove em 1842	25
Figura 3.6 - Laboratório do Eng. Bacon em 1955 na Universidade de Cambridge	26
Figura 3.7 - Reacções nos eléctrodos e fluxos de carga para uma célula de combustível de electrólito ácido	29
Figura 3.8 - Reacções nos eléctrodos e fluxo de cargas para uma célula de electrólito alcalino	30
Figura 3.9 - Princípio básico de funcionamento da célula de combustível	30
Figura 3.10 - Esquema da constituição de uma Pilha de Combustível	31
Figura 3.11 - Comparação entre o processo convencional de produção de energia e as pilhas de células de combustível	32
Figura 3.12 - Pilha de combustível integrada, com um processador de combustível	33
Figura 3.13 - Pilha de Células de Combustível de Ácido Fosfórico	36
Figura 3.14 - Pilha de Células de Combustível com Membrana de troca de Protões	39
Figura 3.15 - Pilha de Células de Combustível de Carbonatos Fundidos	42
Figura 3.16 - Sistema de geração de Óxidos Sólidos da Siemens	45
Figura 3.17 - Utilização da tecnologia Alcalina no espaço	46
Figura 3.18 - Pilha alcalina usada pela NASA	47
Figura 3.19 - Pilha alimentada com metanol líquido	49
Figura 3.20 - Pilha de Células de Combustível Regenerativa	50
Figura 3.21 - Esquema de funcionamento de uma célula de combustível Regenerativa	51
Figura 3.22 - Protótipo de células de combustível HydroGen 1 da General Motors/Opel em 2000	56
Figura 3.23 - Sistema com uma pilha de células de combustível PEM	57
Figura 3.24 - Rendimento dos sistemas híbridos face a outras tecnologias	58
Figura 3.25 - Configuração de um sistema híbrido: pilha de células de combustível / micro-turbina	59
Figura 3.26 - Sistema de tecnologia híbrido SOFC-PEM	61
Figura 3.27 - Sistema de cogeração de Pilha de Células de Combustível de Óxidos Sólidos “HXS 1000 PREMIERE” da Sulzer	66
Figura 3.28 - Comparação das emissões gasosas libertadas pelas células de combustível com o valor médio das centrais dos U.S.A que usam combustíveis fósseis e turbina a gás de ciclo combinado	69
Figura 3.29 - Cinco unidades de Pilhas de combustível PC 25™, do Centro de Processamento dos Correios do Alaska	72
Figura 3.30 - Subestação elevadora da Central Mini-hídrica - S. Pedro do Sul.....	72
Figura 3.31 - Farol, longe da Rede Eléctrica Nacional dos Estados Unidos da América	73
Figura 4.1 - Electrolisador portátil com tecnologia PEM	78
Figura 4.2 - Processador de Combustível HALIAS™ da Chevron Texaco	79
Figura 4.3 - Depósitos feitos de material com compostos de carbono, de armazenamento do hidrogénio sobre a forma comprimida	88

Figura 4.4 - Variação da pressão e da percentagem em peso do hidrogénio durante a carga e descarga dum cilindro de hidretos metálicos	90
Figura 4.5 - Tanque de hidretos químicos	91
Figura 5.1 - Limites de rendimento das células de combustível de hidrogénio e das máquinas de combustão interna	100
Figura 5.2 - Curva característica de uma célula de combustível de hidrogénio	103
Figura 5.3 - Curva característica de uma célula de combustível de metanol	103
Figura 5.4 - Gráfico da densidade de corrente numa célula de combustível de hidrogénio	104
Figura 5.5 - Tipo de perda predominante consoante a região da célula de Combustível	105
Figura 5.6 - Circuito equivalente de uma célula de combustível	107
Figura 5.7 - Gráfico da tensão versus tempo depois da corrente ser Interrompida	109
Figura 5.8 - Circuito básico para a execução do teste da interrupção da corrente	109
Figura 5.9 - Fotografias do monitor do osciloscópio, sendo a do lado esquerdo de uma célula de combustível PEM e do lado direito numa célula directa de metanol	110
Figura 5.10 - Nas fotografias são mostradas as perdas para uma célula de combustível PEM do lado esquerdo e para uma DMFC do lado direito	111
Figura 5.11 - Flexibilidade dos pontos de funcionamento de acordo com os parâmetros da célula	112
Figura 5.12 - Comparação da curva característica de uma PEM com a utilização do oxigénio puro do electrolisador e do meio ambiente	113
Figura 5.13 - Gráfico comparativo das curvas características da célula de combustível de metanol	114
Figura 5.14 - Efeito da “Stoichiometry” na tensão da célula de combustível	115
Figura 5.15 - Curva de potência de uma célula de combustível de hidrogénio	116
Figura 5.16 - Curva de potência de uma célula de combustível directa de metanol	117
Figura 5.17 - Evolução na densidade de potência, das pilhas de células de combustível da GM	117
Figura 5.18 - Rendimento de uma célula de combustível PEM em relação à tensão	120
Figura 5.19 - Rendimento de uma célula de combustível PEM em relação à corrente	121
Figura 6.1 - Montagem para o estudo da curva característica numa célula de combustível PEM	137
Figura 6.2 - Curva característica da célula de combustível com o electrolisador a 320mA, sem armazenamento de gases	139
Figura 6.3 - Curva de potência da célula de combustível com o electrolisador a 320 mA, sem armazenamento de gases	140
Figura 6.4 - Curva característica da célula de combustível com o electrolisador a 500mA, sem armazenamento de gases	141
Figura 6.5 - Curva de potência da célula de combustível com o electrolisador a 500mA, sem armazenamento de gases	141
Figura 6.6 - Curva característica da célula de combustível com o oxigénio retirado do ar, corrente no electrolisador a 320 mA, sem armazenamento de gases	142
Figura 6.7 - Curva de potência da célula de combustível com o oxigénio retirado do ar, electrolisador a 320 mA, sem armazenamento de gases	143

Figura 6.8 - Curva característica da célula de combustível com o oxigénio retirado do ar, electrolisador a 500 mA, sem armazenamento de gases	144
Figura 6.9 - Curva de potência da célula de combustível com o oxigénio retirado do ar, electrolisador a 500 mA, sem armazenamento de gases	144
Figura 6.10 - Comparação de curvas características da célula de combustível com fornecimento de diferentes quantidades de gases	145
Figura 6.11 - Comparação das curvas características da célula de combustível com a utilização do oxigénio do electrolisador e do meio ambiente .	146
Figura 6.12 - Gráfico comparativo das curvas características da célula de combustível	147
Figura 6.13 - Curva de Potência com o electrolisador a 300 e 500mA sem armazenamento com a utilização do oxigénio e hidrogénio proveniente deste, pela célula de combustível	148
Figura 6.14 - Curva de Potência com o oxigénio proveniente do ar, com o electrolisador a 300 e 500 mA	148
Figura 6.15 - Montagem típica para o estudo da curva característica de uma DMFC	151
Figura 6.16 - Curva característica da célula de combustível de metanol (concentração 0,25M)	153
Figura 6.17 - Curva de potência da célula de combustível de metanol (concentração 0,25M)	154
Figura 6.18 - Curva característica da célula de combustível de metanol (concentração 0,5M)	155
Figura 6.19 - Curva de potência da célula de combustível de metanol (concentração 0,5M)	155
Figura 6.20 - Curva característica da célula de combustível de metanol (concentração 1M)	157
Figura 6.21 - Curva de potência da célula de combustível de metanol (concentração 1M)	157
Figura 6.22 - Curvas características da célula de combustível de metanol	158
Figura 6.23 - Divisão da curva característica em 3 zonas	159
Figura 6.24 - Curva de potência de uma célula de combustível de metanol em função da concentração de metanol	160
Figura 6.25 - Montagem prática para o teste das perdas numa célula de combustível PEM	162
Figura 6.26 - Esquema das ligações eléctricas efectuadas na figura 6.25	163
Figura 6.27 - Potência total de perdas em função da corrente pedida à célula PEM	164
Figura 6.28 - Potência total de perdas em função da tensão na célula PEM	165
Figura 6.29 - Quedas de tensão devidas às perdas para diferentes solicitações de carga a uma célula de combustível PEM	166
Figura 6.30 - Perdas na célula de combustível PEM, em função da corrente solicitada	167
Figura 6.31 - Fotografia da montagem prática para o teste das perdas numa DMFC	169
Figura 6.32 - Esquema das ligações eléctricas efectuadas na figura 6.31	170
Figura 6.33 - Potência total de perdas em função da carga aplicada à DMFC	171
Figura 6.34 - Potência total de perdas em função da tensão na célula DMFC	172
Figura 6.35 - Quedas de tensão devidas às perdas para diferentes solicitações de carga a uma DMFC	173
Figura 6.36 - Perdas na DMFC em função da corrente solicitada	174
Figura 6.37 - Esquema indicativo de como ligar as entradas e as saídas da célula de combustível PEM	177
Figura 6.38 - Consumo de hidrogénio ao longo do tempo para 160 mA	180
Figura 6.39 - Consumo de hidrogénio durante t=180 segundos para diferentes valores de corrente	180

Índice das Figuras dos Anexos

Figura A ₁ - Estrutura química do Nafion	203
Figura A ₂ - Diagrama que mostra a electrólise da água usando uma membrana Electrolítica de polímero	205
Figura A ₃ - Electrolisador PEM da “Proton Energy Systems”	205
Figura A ₄ - Ilustra a formação de água na célula de combustível	206
Figura A ₅ - Mostra o funcionamento de uma célula de combustível PEM	207
Figura A ₆ - Pilha de Células de Combustível, com Membrana de troca de Protões da Ballard, aplicada a um computador portátil	208
Figura A ₇ - Diagrama de funcionamento de uma célula de combustível de Metanol	209
Figura A ₈ - Painel Solar	212
Figura A ₉ - Fonte de alimentação Thurlby PL320	212
Figura A ₁₀ - Electrolisador PEM	213
Figura A ₁₁ - Célula de combustível PEM	213
Figura A ₁₂ - Motor	214
Figura A ₁₃ - Cargas resistivas	214
Figura A ₁₄ - Multímetro Univolt DT-64	215
Figura A ₁₅ - Garrafa de água destilada	215
Figura A ₁₆ - Osciloscópio PM 3394 digital com memória da Philips de 200 MHz, 200 MS/s	216
Figura A ₁₇ - Cabos “banana”	216
Figura A ₁₈ - Cabos “crocodilo”	216
Figura A ₁₉ - Tubo + pinça para impedir a saída dos gases do electrolisador	217
Figura A ₂₀ - Tubo + torneira para impedir a saída dos gases da célula de combustível	217
Figura A ₂₁ - Electrolisador funcionando em modo de armazenamento	218
Figura A ₂₂ - Electrolisador funcionando em modo contínuo	219
Figura A ₂₃ - Conjunto em funcionamento de fonte de alimentação + electrolisador + célula de combustível + motor	221
Figura A ₂₄ - Garrafa com uma solução de metanol de concentração 1 Molar (1mol/l)	222
Figura A ₂₅ - Fotografia da célula de combustível de metanol do kit	223
Figura A ₂₆ - Constituição da célula de combustível de metanol do kit	223
Figura A ₂₇ - Garrafas contendo soluções de metanol com uma concentração de 1 M; 0,5 M e 0,25 M	224
Figura A ₂₈ - Bocal de injeção	224
Figura A ₂₉ - Célula de combustível de metanol a fornecer energia a um pequeno motor eléctrico	228
Figura A ₃₀ - Armazenamento da produção dos gases H ₂ e O ₂	231
Figura A ₃₁ - Ligações eléctricas entre uma fonte de alimentação e o electrolisador PEM	234
Figura A ₃₂ - Curva Característica do Electrolisador	235
Figura A ₃₃ - Potência Fornecida ao Electrolisador	236
Figura A ₃₄ - Potência Fornecida ao Electrolisador versus tensão	237
Figura A ₃₅ - Ilustra a forma de se fazer o armazenamento de hidrogénio	239
Figura A ₃₆ - Volume de hidrogénio produzido versus tempo, com uma corrente de 300 mA	241
Figura A ₃₇ - Volume de hidrogénio produzido para diferentes correntes durante 150 segundos	241

Índice das Tabelas

Tabela 2.1 – Previsão da evolução dos custos do equipamento, da instalação e dos rendimentos em várias tecnologias de GD	9
Tabela 3.1 – Tabela dos diferentes tipos de pilhas de células de combustível	52
Tabela 3.2 – Grupos de desenvolvimento dos principais tipos de células	54
Tabela 3.3 – Características técnicas dos sistemas híbridos: pilha de células de combustível / turbina de gás	60
Tabela 3.4 – Resumo das potências de saída do sistema híbrido mostrado na figura 3.26	62
Tabela 4.1 – Estudo comparativo dos poderes caloríficos de diferentes combustíveis	75
Tabela 5.1 – $\Delta \bar{g}_f$ para a reacção básica da célula de combustível de hidrogénio, a diferentes temperaturas	97
Tabela 6.1 – Material preciso para o estudo da curva característica duma célula de combustível PEM	137
Tabela 6.2 – Valores de corrente, tensão, potência com o fornecimento de 320 mA ao electrolisador e sem armazenamento de gases no electrolisador	138
Tabela 6.3 – Valores de corrente, tensão, potência com o fornecimento de 500 mA ao electrolisador e sem armazenamento	140
Tabela 6.4 – Curva Característica da Célula de Combustível com o fornecimento de 320 mA ao electrolisador sem armazenamento e oxigénio retirado do ar do meio ambiente	142
Tabela 6.5 – Curva característica da célula de combustível com o fornecimento de 500 mA ao electrolisador, sem armazenamento e oxigénio retirado do ar do meio ambiente	143
Tabela 6.6 – Material preciso para o estudo da curva característica duma DMFC	150
Tabela 6.7 – Valores de corrente, tensão e potência com a utilização de uma solução de metanol de 0,25 M	152
Tabela 6.8 – Valores de corrente, tensão e potência com a utilização de uma solução de metanol de 0,5 M	154
Tabela 6.9 – Valores de corrente, tensão e potência com a utilização de uma solução de metanol de 1 M	156
Tabela 6.10 – Material preciso para o estudo das perdas de uma célula de combustível PEM	162
Tabela 6.11 – Dados obtidos a partir da experiência prática do teste das perdas com os multímetros	164
Tabela 6.12 – Quedas de tensão na célula PEM com diferentes cargas	166
Tabela 6.13 – Material preciso para o estudo das perdas de uma DMFC	169
Tabela 6.14 – Dados obtidos a partir da experiência prática do teste das perdas com os multímetros para a DMFC	171
Tabela 6.15 – Quedas de tensão e perdas na DMFC para diferentes cargas	174
Tabela 6.16 – Material preciso para o estudo da primeira lei de Faraday numa célula de combustível de hidrogénio	177
Tabela 6.17 – Consumo de hidrogénio ao longo do tempo para 160 mA	179
Tabela 6.18 – Consumo de hidrogénio durante 3 minutos para diferentes valores de corrente	179
Tabela 6.19 – Material necessário à determinação do rendimento de Faraday e rendimento energético de uma célula de combustível de hidrogénio	182

Tabela 6.20 – Num intervalo de 3 minutos com uma resistência de 2,2 Ω aplicada à célula PEM são efectuadas 3 leituras dos valores da tensão na célula, corrente à saída da célula e volume de hidrogénio consumido.....	184
Tabela 6.21 – Num intervalo de 3 minutos com uma resistência de 100 Ω aplicada à célula PEM, são efectuadas três leituras dos valores da tensão na célula, corrente à saída da célula e o volume de hidrogénio consumido.....	184

Índice das Tabelas dos Anexos

Tabela A ₁ – Valores de $\Delta \bar{g}_f$ e $\Delta \bar{h}_f$, sendo $\Delta \bar{g}_f$ obtido à temperatura de 25° C e a pressão de uma atmosfera	201
Tabela A ₂ – Valores de $\Delta \bar{g}_f$, $\Delta \bar{h}_f$ e a variação entre estes $\Delta \bar{s}$ consoante a temperatura em questão	202
Tabela A ₃ – Características técnicas do painel fotovoltaico	212
Tabela A ₄ – Características técnicas do electrolisador PEM	213
Tabela A ₅ – Características técnicas da célula de combustível PEM	214
Tabela A ₆ – Características técnicas do motor eléctrico	214
Tabela A ₇ – Características técnicas dos multímetros Univolt DT-64	215
Tabela A ₈ – Características técnicas da DMFC	224
Tabela A ₉ – Percentagem de massa de metanol que é necessário juntar com água destilada para uma determinada concentração molar da solução	226
Tabela A ₁₀ – Volume de metanol que 250 ml de solução deve conter para uma determinada concentração molar de solução	226
Tabela A ₁₁ – Material necessário à determinação da constituição química da água	230
Tabela A ₁₂ – Material para a construção da curva característica do electrolisador PEM	233
Tabela A ₁₃ – Corrente consumida pelo electrolisador PEM em função da tensão Fornecida	235
Tabela A ₁₄ – Material necessário a dedução das leis leis de Faraday no electrolisador PEM	338
Tabela A ₁₅ – Produção de hidrogénio pelo electrolisador fornecendo uma Corrente constante de 300 mA ao longo do tempo	240
Tabela A ₁₆ – Produção do hidrogénio pelo electrolisador num intervalo de 2,5 minutos usando diferentes intensidades de corrente	240
Tabela A ₁₇ – Material necessário à determinação do rendimento de Faraday e energético do electrolisador	246
Tabela A ₁₈ – Valores das leituras da tensão no electrolisador e do volume de H ₂ produzido para uma corrente de 320 mA durante 3 minutos	246
Tabela A ₁₉ – Valores das leituras da tensão no electrolisador e do volume de H ₂ , produzido para uma corrente de 450 mA durante 3 minutos	247

Lista de Abreviaturas

<u>Abreviaturas</u>	<u>Descrição</u>
AC	Corrente Alternada.
AFC	“Alkaline Fuel Cells”, Células de Combustível Alcalinas.
AT	Alta Tensão.
BT	Baixa Tensão.
DC	Corrente Contínua.
DFC	“Direct Fuel Cell”, Célula de Combustível com Alimentação Directa de Combustível.
DMFC	“Direct Methanol Fuel Cells”, Células de Combustível com Alimentação Directa de Metanol.
DOE	“Department of Energy”, Departamento da Energia dos Estados Unidos da América.
EDP	Electricidade de Portugal.
ESTV	Escola Superior de Tecnologia de Viseu.
EUA	Estados Unidos da América.
F.E.M.	Força Electro Motriz.
GD	Geração Distribuída.
GM	General Motors.
HHV	“Higher Heating Value”, Poder Calorífico Superior.
ISPV	Instituto Superior Politécnico de Viseu.
LHV	“Lower Heating Value”, Poder Calorífico Inferior.
MCFC	“Molten Carbonate Fuel Cells”, Células de Combustível de Carbonatos Fundidos.
MT	Média Tensão.
NASA	“National Aeronautics and Space Administration”, Agência Espacial dos Estados Unidos da América.
PAFC	“Phosphoric Acid Fuel Cells”, Células de Combustível de Ácido Fosfórico.
PC	Pilha de Células de Combustível.
PEM	“Proton Exchange Membrane”, Membrana de Troca de Protões.
PEMFC	“Proton Exchange Membrane Fuel Cells”, Células de Combustível com Membrana de Troca de Protões.
ppm	Percentagem por Milagem.
PV	Energia Fotovoltaica.
SOFC	“Solid Oxide Fuel Cells”, Células de Combustível de Óxidos Sólidos.
RFC	“Regenerative Fuel Cells”, Células de Combustível Regenerativas.
W_{cell}	Trabalho Efectuado na Célula.
V_r	Queda de Tensão Devida as Perdas Resistivas.
V_a	Queda de Tensão Devida as Perdas de Activação.
λ	“stoichiometry”, relação da quantidade de gás presente relativamente a quantidade de gás que é preciso, para que a reacção seja completa
$\overline{\Delta g_f}$	Energia Livre de Gibbs
$\overline{\Delta h_f}$	Quantidade de Energia Química Armazenada num Combustível (Poder Calorífico)

1. Introdução

As células de combustível constituem desde o início da industrialização uma opção para o futuro da energia mundial.

Em 1894 Wilhelm Ostwald, físico alemão afirmava:

“Existem duas possibilidades para o desenvolvimento futuro da tecnologia: uma nos motores de combustão interna que trabalham ineficientemente e afectados pelo limite de Carnot na conversão do calor em energia mecânica, causando um aumento da poluição atmosférica para níveis inaceitáveis; a outra, são as células de combustível que trabalham eficientemente, silenciosamente, sem causar poluição, gerando energia eléctrica directamente.”

Na actualidade o petróleo usado nos motores de combustão interna tende a perder importância como fonte de produção de energia, pois é um recurso não renovável, com alto valor de mercado e com reservas limitadas. Estes factores são mais que suficientes para que se efectuem investimentos em pesquisas que possam indicar fontes substitutas e que gerem um impacto ambiental menos negativo, pois como é do conhecimento geral os gases resultantes da queima do petróleo são altamente poluentes.

A partir da primeira crise petrolífera, na década de 70, passou-se a considerar o hidrogénio como uma possível fonte de energia, através da conversão electroquímica usando células de combustível, que até então tinham como grande aplicação prática nas missões espaciais.

O hidrogénio é um gás sem cor, nem odor, mas embora seja o elemento mais abundante no universo não existe “solitário” na terra, isto é, não é um recurso primário. Se estiver combinado com o oxigénio forma a água, com o carbono forma os hidrocarbonetos (ex: metano, carvão e petróleo), podendo também ser encontrado na biomassa.

Assim, o hidrogénio pode ser considerado como uma fonte de energia intermédia, sendo necessário produzi-lo, transportá-lo, armazená-lo e usá-lo, sendo

preciso encontrar soluções tecnologicamente eficientes, económicas e seguras para o seu manuseamento.

O hidrogénio é um combustível leve, mas volumoso. No entanto, sendo um combustível de utilização mais eficiente, na prática, a relação de volumes entre o hidrogénio e os combustíveis convencionais não é tão desfavorável.

Hoje em dia as células de combustível começam a ser comercializadas, mais de século e meio depois de serem descobertas. As razões são fundamentalmente de duas naturezas: económicas, em que os custos da sua produção são elevados e científicas que tem a ver com a resolução de problemas ligados à queda de tensão interna e a compreensão da cinética que envolve as reacções nos eléctrodos.

As células de combustível são sistemas electroquímicos que convertem a energia química directamente em energia eléctrica a partir de um combustível (hidrogénio) e um oxidante (oxigénio).

Nesta tese que tem como base a economia do hidrogénio é objectivo o estudo dos sistemas de produção de energia eléctrica a partir de combustíveis hidrogenados e toda a sua conjuntura envolvente.

Para tal a tese foi organizada em 7 capítulos.

No primeiro (este) é abordada de forma genérica a organização da tese, os seus objectivos e as questões gerais relacionadas com a economia do hidrogénio e logicamente com o tema central, as células de combustível.

O segundo capítulo aborda a geração distribuída de energia eléctrica integrando nesta as células de combustível. É apresentada, como evoluiu ao longo da história e como é previsível que continue a evoluir, sendo também comparada com outra forma de produção de energia centralizada (oposta à distribuída). São abordadas as causas que contribuem para o desenvolvimento da geração distribuída e as suas principais aplicações práticas, as vantagens e as desvantagens desta. Na parte final do capítulo é feita uma breve referência às células de combustível como tecnologia que cumpre os requisitos necessários da geração distribuída.

O terceiro capítulo trata de questões genéricas sobre a tecnologia das células de combustível. Define o que é uma célula de combustível, como tem evoluído ao longo do tempo e como funciona. Efectua-se ainda uma análise sobre a constituição

das pilhas de células de combustível e como pode ser feita a sua alimentação, bem como, um estudo dos diferentes tipos de pilhas de células de combustível, explicando aspectos importantes para cada um destes, como seja a constituição material, o seu funcionamento, as suas aplicações práticas, vantagens e desvantagens, etc... Neste capítulo é possível ver que uma pilha de células de combustível não pode funcionar sozinha, necessita de todo um sistema de apoio constituído por vários equipamentos auxiliares e ainda que as pilhas de células de combustível podem ser associadas a micro-turbinas, constituindo sistemas híbridos, podendo ainda ser combinadas tecnologias diferentes de células de combustível de forma a otimizar o processo de produção energético. Contém também uma perspectiva futura para as pilhas de células de combustível, dando-se a conhecer as previsões feitas pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos da América para a introdução e a comercialização destas. Na parte final deste capítulo abordam-se os principais factores que impulsionam a entrada das células de combustível no mercado, bem como, os obstáculos existentes. Para finalizar é analisado um conjunto de situações mais favoráveis à aplicação das células de combustível e é feita uma comparação destas às baterias (pilhas secundárias).

O quarto capítulo aborda as questões técnicas do combustível “hidrogénio” para as células de combustível e encontra-se fraccionado em três partes. Na primeira parte descrevem-se as diferentes tecnologias possíveis para a produção do hidrogénio. Na segunda parte são descritas algumas metodologias para a distribuição do hidrogénio. A terceira e última parte deste capítulo contém a descrição e discussão das várias formas possíveis para o armazenamento do hidrogénio que têm ou podem vir a ter aplicação prática nos sistemas de pilhas de células de combustível.

No quinto capítulo estuda-se o desempenho das células de combustível, quer o teórico (ideal), quer o real (prático), de forma a entender-se o funcionamento das células de combustível. Tal como o capítulo anterior, este quinto também é dividido em três partes. Numa primeira parte é abordado o desempenho teórico ideal, no que respeita à tensão teórica e aos limites práticos duma célula de combustível. Na segunda parte explica-se o desempenho real (prático) para as células de combustível, quer em termos de tensão de funcionamento, quer em termos de

rendimento. Nesta segunda parte são assim abordados e explicados assuntos relacionados com as curvas características, gráficos de densidade de corrente e as causas associadas a queda de tensão. As perdas (activação, óhmicas e de concentração) e as várias metodologias possíveis para as determinar, bem como, as bases teóricas que estão por detrás destas. São também mostradas curvas características de potência e os factores que as afectam. Relativamente ao rendimento prático é feita uma análise dum método que permite o seu cálculo, sendo traçados gráficos exemplificativos para uma célula de combustível de membrana de troca de protões (PEMFC). Na terceira parte são demonstradas e aplicadas um conjunto de equações úteis relativas ao funcionamento das células de combustível. Estas foram aplicadas a título exemplificativo para células de combustível PEMFC, mas o raciocínio é igual para qualquer outro tipo de célula de combustível. Estas equações permitem calcular o consumo de reagentes (combustível e oxidante) e a saída de produtos da célula (o fluxo de ar, produção de água e a produção de calor).

O sexto capítulo está relacionado essencialmente com a componente experimental levada a cabo, podendo ser visto como uma continuação do anterior. Aqui são feitos diversos testes práticos às células de combustível sendo utilizadas a tipo exemplificativo duas células de combustível de tecnologias diferente: uma de membrana de troca de protões e outra de utilização directa do metanol. Nos testes são determinadas as curvas características e de perdas para ambas as células de combustível. Também é efectuada a validação da primeira lei de Faraday aplicada a uma célula de combustível de hidrogénio (exemplo dado com a célula de combustível de membrana de troca de protões), bem como, o cálculo do rendimento de Faraday e rendimento energético da célula de combustível.

No sétimo capítulo (último) são apresentadas as principais conclusões do trabalho desenvolvido e são formuladas algumas propostas para trabalhos futuros.

2. Geração Distribuída

2.1 Introdução

A geração distribuída (GD) pode ser uma boa alternativa às formas tradicionais de produção de energia eléctrica, para as diversas aplicações. Tecnologias recentes permitem que se construam geradores de dimensões bastante reduzidas, muito eficientes, seguros, fáceis de adquirir e de operar. A geração distribuída devido às suas características pode oferecer mais baixo custo de produção e qualidade de energia mais elevada do que um consumidor poderá obter da rede. Noutros casos a combinação de geração distribuída com a centralizada pode ser uma boa opção (ex: geradores de emergência para a falta de fornecimento e ou limitação dos picos ou da ponta pedida à rede). Mas também existem locais remotos e isolados, em que a geração distribuída poderá ser a única alternativa económica disponível.

A geração distribuída não é mais que a produção de energia com geradores eléctricos situados junto ou nas proximidades do(s) consumidor(es). Estes deverão produzir potências relativamente baixas, tipicamente na ordem dos 15 kW a 10 MW, para a alimentação de cargas locais. O conceito envolve os equipamentos de controlo, sistemas que articulam a operação dos geradores e o eventual controlo de cargas, para uma adaptação à oferta.

A geração distribuída é pois uma solução alternativa à geração centralizada de energia, em que os homens de negócio e as companhias do sector energético devem ter em consideração para poderem chegar a boas soluções para os problemas de produção e fornecimento de energia.

2.2 Formas de Geração Distribuída

A produção de energia eléctrica, em grandes quantidades para satisfazer as várias necessidades do consumo, tem sido obtida tradicionalmente com recurso a centros electroprodutores de dimensões consideráveis:

- Centrais térmicas de turbina a vapor;
- Centrais de turbina a gás;
- Motores de combustão interna;
- Centrais hidroeléctricas;
- Centrais nucleares.

Em contraposição às centrais convencionais e como meios complementares e alternativos de produção de energia eléctrica, aparecem novos tipos de centrais cujo desenvolvimento e estudo têm merecido o maior interesse, em vista da actual e futura situação das reservas energéticas dos combustíveis para as centrais convencionais, bem como de preocupações relativas à poluição do ambiente.

Estas formas de produção de energia de menor dimensão são englobadas no conceito de geração distribuída que pode incluir várias formas de produção de energia eléctrica, quer sejam de fontes renováveis ou não. Destas destacam-se nomeadamente:

- Microturbinas a gás
- Pilhas de células de combustível
- Moto-gerador Diesel
- Cogeração
- Minihídricas
- Centrais de Biomassa
- Foto-voltaicas
- Eólicas

2.3 Evolução Histórica e Tendência Futura da Geração Distribuída

A produção de energia eléctrica no local de consumo, pela falta de redes de transporte e tecnologia, quer fosse destinada à indústria, ao comércio, às residências ou à agricultura, foi a prática na primeira metade do século XX.

Com as melhorias técnicas nos transformadores e das linhas de transporte de energia com tensões cada vez maiores, passou a ser possível transportar mais potência, levou ao desenvolvimento de geradores com uma capacidade de produção de energia cada vez mais elevada, o que fez com que o rendimento dos processos de produção de energia fossem melhorados.

A produção de energia centralizada a partir das grandes centrais produtoras passa a ser a prática dominante face à GD, permitindo grandes economias de escala.

Este tipo de produção assenta em investimentos grandes, com instalações de enormes dimensões, indivisíveis e com pouca flexibilidade, que logicamente irá interferir com o modelo de exploração do sector eléctrico que em muitos países opera com o regime de monopólio resultante da necessidade de expandir a rede eléctrica ao maior número de clientes possível. Neste tipo de ambiente não liberalizado interessa que a produção centralizada se mantenha sobre o pretexto das economias de escala, sendo a geração distribuída confinada a situações onde o consumidor está isolado da rede.

Mas, este panorama tem vindo a ser mudado devido às crises petrolíferas que começaram nos anos 70, ajudando fortemente ao aparecimento da cogeração e mais timidamente de outras formas de produção de energia local e consequentemente distribuída.

Recentemente nos anos 90, passou a existir competição no serviço energia eléctrica estimulando todos os participantes a apresentarem custos competitivos. Como resultado da transformação deste mercado passam a ser produzidos novos equipamentos, sendo aumentada a atractividade em geração distribuída. Em alguns

países como Finlândia e Holanda este tipo de produção ultrapassa 40% das necessidades eléctricas nacionais.

Por vezes a introdução deste tipo de produção, em boa parte dos países, é bastante lenta, pois a transformação do mercado dá-se a taxas reduzidas e porque a produção centralizada exigiu fortes investimentos, estes têm de ser pagos, o que dificulta a liberalização do sector, logo a competição.

Para geração distribuída, tendo como referência o “Annual Energy Outlook 2000” (AEO2000) podem ser vistas projecções de evolução das tecnologias de geração distribuídas num horizonte temporal de previsão até 2020. Embora as tecnologias de geração distribuídas emergentes (Ex: Fotovoltaicas (PV), pilhas de células de combustível, microturbinas, etc...) mostrem declínios de custo ao longo do período de projecção, não são muito grandes de forma a se obterem ganhos significativos, com a entrada destas formas de GD durante os próximos 20 anos. A Figura 2.1 mostra a previsão da construção de centrais das várias tecnologias de geração distribuídas até 2020.

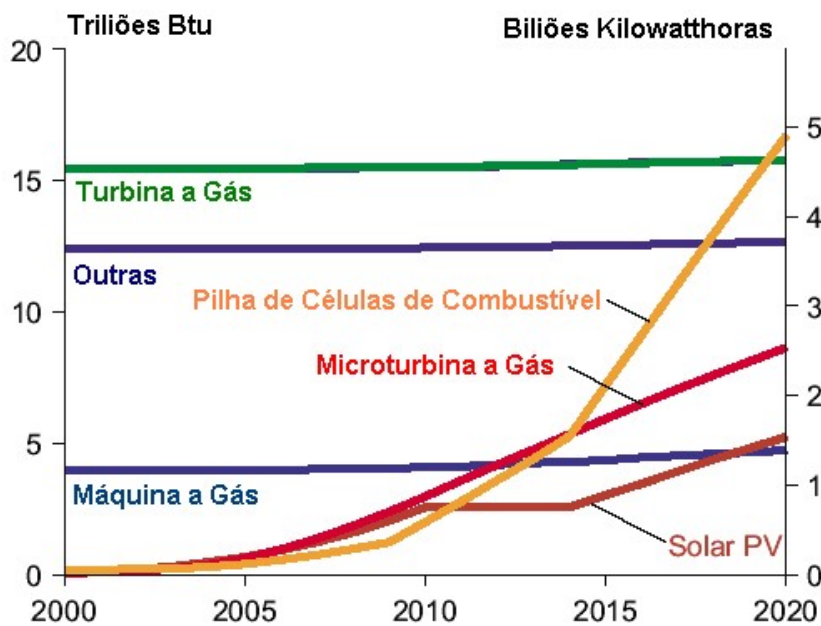


Figura 2.1 – Previsão de evolução da instalação das várias tecnologias de GD.

FONTE: [Erin Boedecker, 2000]

Como é visível na figura a tecnologia de turbina de gás natural tende a ter a liderança da geração distribuída até mesmo ao fim do período, com uma pequena

variação dos níveis do presente. As pilhas de células de combustível vão ganhar cada vez mais uma percentagem maior do mercado, devido em boa parte, à descida dos custos de instalação, pois esta tecnologia está actualmente em fase de demonstração e a curto prazo vai entrar na era da sua produção em massa. A PV terá uma dimensão pequena relativamente às outras tecnologias, embora vá aumentando com o tempo devido à redução dos seus custos e a políticas de incentivo que possam promover a sua instalação.

A tabela 2.1 mostra os custos projectados (só os do equipamento e instalação, sem contar com os operacionais ou de manutenção) e os rendimentos de conversões eléctricas, para a construção de novas centrais nos EUA, de várias tecnologias de geração distribuídas. Neste o declínio dos custos só é previsto para tecnologias em emersão, sendo os custos para tecnologias mais “maduras” constantes em condições reais. Assim, os custos das tecnologias que estão emergindo diminuem relativamente às tecnologias já implementadas.

Tabela 2.1 – Previsão da evolução dos custos do equipamento, da instalação e dos rendimentos em várias tecnologias de GD nos EUA. FONTE: [Erin Boedecker, 2000]

Tecnologia	2000 - 2004		2005 – 2009		2010 - 2014		2015 - 2020	
	Custo (1998 em € por Kilowatt)	Rendimento (%)	Custo (1998 em € por Kilowatt)	Rendimento (%)	Custo (1998 em € por Kilowatt)	Rendimento (%)	Custo (1998 em € por Kilowatt)	Rendimento (%)
P.V.	5 529	14	4 158	16	3 178	18	2 426	20
Pilha de Células Combustível	3 625	40	3 000	40	2 425	40	1 725	40
Turbina a Gás	900	29	900	29	900	29	900	29
Máquina a Gás	900	35	900	35	900	35	900	35
Microturbina a Gás	800	27	700	27	700	27	700	27
Convencional a Óleo	500	33	500	33	500	33	500	33

2.4 Geração Distribuída/Centralizada

O rendimento eléctrico da maioria das centrais produtoras que actualmente se encontram em funcionamento é da ordem dos 28 a 35%. Isto significa que são capazes de converter 28 a 35% da energia primária que utilizam em energia eléctrica. Em comparação as pilhas de células de combustível, de dimensões bastante reduzidas, conseguem rendimentos eléctricos frequentemente da superiores 40 %. De igual modo se atinge esse rendimento em várias turbinas a gás na Geração Distribuída, com tecnologia de ponta e unidades de ciclo combinado.

Mas não é correcta este tipo de comparação, pois as unidades de geração distribuída que são referidas são unidades modernas que utilizam tecnologia avançada, recentemente aperfeiçoada, com a utilização do controlo computarizado, permitindo otimizar o seu funcionamento e manutenção. Em oposição do lado da produção centralizada, muitas vezes temos infra-estruturas com 20 anos de idade e por vezes até mesmo 50 anos. Logo temos sistemas mais velhos, com tecnologia inferior e com desempenho é inferior. No entanto, a “justiça” desta comparação, importa para o homem de negócios que verifica que paga 6 cêntimos (€) por kWh à empresa local fornecedora de energia e descobre que construindo o seu próprio sistema de geração distribuída o custo é 5 cêntimos (€) por kWh.

O facto dos pequenos geradores modernos poderem ser mais eficientes e menos caros durante o seu funcionamento que os geradores grandes antigos, poderá levar algumas pessoas a concluírem que não existe economia com a utilização da economia de escala para a produção de energia. Este tipo de pensamento é incorrecto. Se forem considerados níveis equivalentes de tecnologia e o mesmo tipo de desígnio, fisicamente as centrais maiores estão em vantagem. A situação pode ser analisada de duas formas:

- O tamanho melhora a eficiência térmica: Está provado que os geradores de maiores dimensões conseguem rendimentos mais elevados. Isto pode ser explicado pelo facto de um maior tamanho diminui a quantidade de perdas do processo de conversão em energia eléctrica.
- Multiplicação do número de unidades: Mesmo que não exista economia de escala, o aumento de potência através de um maior número de unidades

(idênticas) permite uma diminuição de custos. Por exemplo se a central só tiver uma unidade produtora e custos X € por kW, uma outra central com duas unidades produtoras custaria menos de X € por kW. Ainda que a eficiência por unidade seja a mesma, existem custos que são repartidos pelas duas unidades produtoras e que teriam de ser suportados por uma única no caso de só termos uma unidade produtora, como por exemplo: ponto de ligação, transformador, inversor DC-AC, protecção e controlo, que ao serem repartidos diminuem os custos de capital investido e manutenção.

Pelo exposto, pode dizer-se que se a tecnologia de uma central de grandes dimensões for igual a uma de pequenas dimensões de GD, a primeira é ligeiramente menos cara por KW em termos de investimento para construção, bem como, em termos de rendimento global do processo produtivo de energia eléctrica.

Mas na realidade não é só a eficiência que interessa, mas também o custo operacional total. Tendo em consideração este, existe uma leve economia de escala, embora pequena, em relação à unidades de grande dimensão e que previsivelmente continuará no futuro.

Por vezes, o aumento da eficiência com o aumento do tamanho torna-se insignificante quando a central atinge certas dimensões e podem ser preferidas unidades menores em vez de unidades grandes.

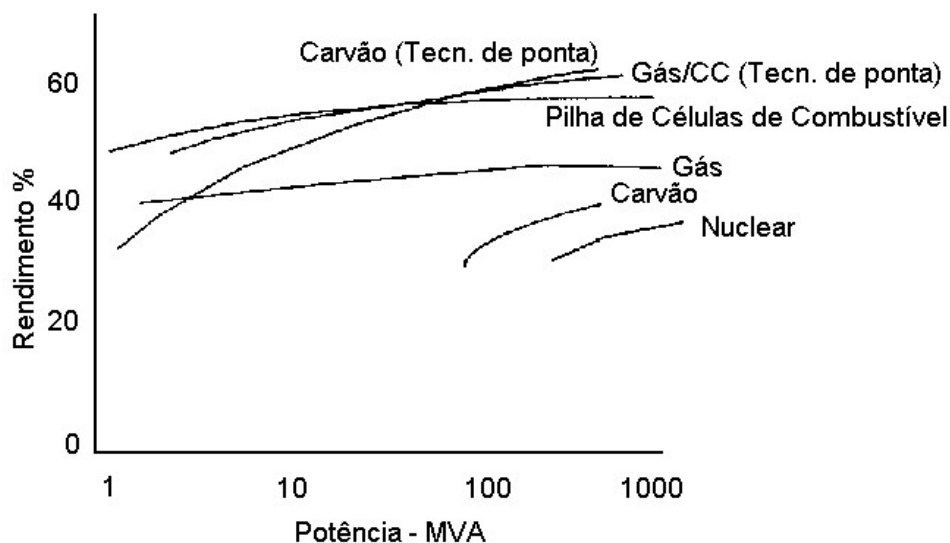


Figura 2.2 – Rendimento em função do tamanho da central para várias tecnologias com base na melhor tecnologia disponível actualmente.

FONTE: [Willis Scott, 98]

Como se pode constatar na figura 2.2 o efeito de escala não é o mesmo para todas as tecnologias. Considerando uma central a carvão de tecnologia avançada o rendimento vai desde pouco mais de 30 % para cerca de 2 MVA até cerca de 60 % nos 500 MVA. Se considerar uma central a gás (tradicional sem ciclo combinado), vai desde aproximadamente os 40% a 3 MVA até aos 45% a 250 MVA. A partir desse valor de potência já não existe grande vantagem em tentar aumentar a potência pois o rendimento permanece sensivelmente constante.

É certo que para uma mesma tecnologia básica um gerador de grandes dimensões vai conseguir produzir energia a um custo por kWh igual ou mais baixo do que um com menores dimensões. Mas há que ter em conta que para novas centrais menores (GD) o risco de investimento é mais baixo (menores necessidades financeiras), pois a potência a instalar adapta-se de uma forma mais adequada a carga pedida. Isto é, evita-se a instalação de potência excessiva, logo reduz-se o risco de investimento que à partida será maior, que poderão não corresponder no futuro à evolução dos consumos. Um outro factor que não deve ser esquecido é que os geradores pequenos poderão trazer custos menores de funcionamento em determinadas situações, nomeadamente se existirem encargos fixos de transporte e distribuição elevados numa determinada zona.

2.5 Motivos para a Forte Expansão da Geração Distribuída

A GD que consiste na produção combinada de energia eléctrica e calor é vulgarmente conhecida por Combined Heat and Power (Cogeração), o que contrasta frequentemente com a geração centralizada onde o calor libertado é um factor negativo, pois vai directamente para a biosfera. Nesta situação a GD consegue uma boa eficiência energética, existindo como consequência a diminuição dos custos com as fontes primárias de energia.

Fruto de fortes estudos de investigação nas tecnologias da GD que permitiram a diminuição de custos nos geradores de potência reduzida, a mitigação no efeito do impacto ambiental com algumas das novas tecnologias, bem como, um bom aumento nas questões de fiabilidade destes equipamentos levaram à expansão da GD.

Um motivo que contribui como factor impulsionador para o desenvolvimento da geração distribuída é a protecção do meio ambiente, em que cada vez mais o desenvolvimento sustentado passa a ser uma realidade. Um conjunto significativo de novas tecnologias de geração distribuída assenta nesta filosofia de geração sustentada e novos combustíveis. Hoje em dia a exigência ambiental e a eficiência energética são os pilares desta nova tecnologia de geração, para aplicação distribuída.

A mudança em curso no sector eléctrico em vários países de regimes de monopólio para outros liberalizados (liberalização do sector eléctrico), permite que novas empresas entrem no mercado da produção de energia eléctrica. A linha de orientação destas é estudarem falhas de mercado, podendo oferecerem soluções melhores aos seus clientes e permitindo-lhes escolherem novas formas para as suas necessidades energéticas.

Um outro factor que tem ajudado ao crescimento da geração GD é o aumento constante dos consumos que, em muitas zonas do planeta, faz com que os níveis de qualidade da energia tenham vindo a diminuir, ficando desadequados às necessidades. Surgem assim condições para que a GD seja uma opção dando uma resposta rápida para a satisfação destas necessidades.

A necessidade de elevada qualidade de energia eléctrica para determinados equipamentos, pode ser conseguida com uma escolha correcta da tecnologia de GD e com a proximidade entre a produção de energia e o local de consumo.

2.6 Principais Aplicações da Geração Distribuída

Determinar se a geração distribuída é melhor para uma dada aplicação e que tipo de geração distribuída aplicar, requer objectividade no que se pretende, uma análise detalhada e uma compreensão clara das prioridades em questão.

Geralmente aplica-se GD quando estamos perante as seguintes situações:

- Em zonas rurais e isoladas onde existem encargos fixos consideráveis de transporte e distribuição de energia e onde investimentos iniciais em sistemas de rede são muitos dispendiosos e anti-económicos. A GD, como já foi

referido, pode oferecer um baixo investimento inicial, bem como, baixos custos de funcionamento.

- Em zonas urbanas desenvolvidas, onde a rede tem dificuldade para responder a novas solicitações de carga, em que o custo de reforço da rede é muito elevado, podendo a geração distribuída ser um investimento mais rentável.
- Em locais onde, devido a um conjunto de factores, o preço fornecido pelo(s) comercializador(es) de energia da rede local é muito elevado, a geração distribuída poderá fornecê-la a menor custo e com níveis de qualidade em termos de fiabilidade semelhante ao sistema tradicional.
- Para consumidores que precisam de níveis altos de qualidade no fornecimento de energia relacionada com a ausência de interrupções no fornecimento ou fiabilidade (“power reliability”) e ou na qualidade da onda (“power quality”) onde os parâmetros característicos devem estar muito próximos dos valores nominais que os definem (frequência, sistema de tensões polifásico equilibrado e simétrico e formas de onda sinusoidais). Os consumidores com este tipo de necessidades de qualidade estão dispostos a pagá-la e a geração distribuída faz frequentemente parte da solução mais económica para responder às suas necessidades específicas.

Os sistemas de geração distribuídos que se implementam actualmente usam tecnologias avançadas, que têm uma importante função, por vezes insubstituível, para servirem as necessidades do consumidor de forma económica e segura. Em alguns casos podem dar origem a uma melhor economia ou qualidade de energia superior, do que a comprada à(s) entidade(s) comercializadora(s) que utilizem a rede para transporte e distribuição de energia.

2.7 Vantagens da Geração Distribuída

A proximidade do local de consumo ao de produção vai fazer com que a geração distribuída tenha algumas vantagens trazendo benefícios para os consumidores e ou para as empresas do sector sendo de destacar:

- Diminuição das perdas na rede transmissão e distribuição, logo redução dos custos de exploração, bem como, menor investimento para reforçar o sistema de rede.
- Redução dos investimentos para implementação de novas centrais, nomeadamente para satisfazer a ponta e para reservas do sistema de produção, porque com a GD as novas unidades produtoras podem ser implementadas de forma modular à medida que cresce a procura.
- Diminuição dos riscos de planeamento, devido ao menor tamanho das unidades de produção e flexibilidade das soluções.
- A existência de reserva (de geração) distribuída permite um aumento da estabilidade do sistema eléctrico.
- Aumento da qualidade de serviço aos consumidores próximos à produção local por adicionar fonte não sujeita a falhas na transmissão e distribuição. A garantia da continuidade de serviço, é um factor crítico para alguns sectores industriais e empresas de serviços da nova economia, e essencialmente onde a interrupção de serviço é economicamente inaceitável ou em sistemas onde possa colocar em risco, quer a segurança humana quer a área envolvente (edifício, equipamentos ...). O fornecimento desta energia com elevado padrão de qualidade, destina-se na indústria a aplicações sensíveis, nomeadamente circuitos electrónicos, circuitos de instrumentação e sistemas de controlo.



Figura 2.3 - Aplicações em células flexíveis de fabrico que necessitam de energia de elevada qualidade.

FONTE: www.fetc.doe.gov/

- A geração distribuída têm um tempo de implementação menor ao de acréscimo à geração centralizada e reforços das respectivas rede, logo permite uma resposta mais rápida ao crescimento da procura.
- As necessidades energéticas particulares dos clientes podem ser satisfeitas de forma personalizada.
- Com o recurso a políticas de gestão adequadas, permite efectuar poupanças nas facturas energéticas com a produção de energia durante os picos de consumo e ou nas horas de ponta, tornando mais rápida a amortização dos investimentos.
- Podem ser implementados geradores de emergência que em caso de falha da rede poderão garantir a normal continuidade das actividades em curso, evitando situações desagradáveis.
- Permite que a energia eléctrica seja disponibilizada em áreas sensíveis, do ponto de vista ambiental e histórico, com recurso a técnicas que permitem uma elevada eficiência e reduzida emissão de poluentes.
- A energia eléctrica pode ser disponibilizada em locais remotos sem infra-estruturas de transmissão e distribuição, onde é bastante cara a sua instalação.

- Existe uma oportunidade para os potenciais concorrentes de entrada no mercado da energia, com um custo relativamente baixo.
- Boa parte das várias tecnologias de GD, proporcionam flexibilidade na sua instalação, pelo facto de possuir características modulares e serem compactas.

Em termos nacionais, resultam fundamentalmente benefícios económicos e ambientais, nos seguintes aspectos:

- Permite a obtenção de benefícios globais resultantes da maior eficiência energética obtida pela conjugação da geração distribuída com a geração centralizada, e das economias resultantes.
- A diminuição dos impactos ambientais da produção de energia eléctrica resultam da utilização de combustíveis menos poluentes, o melhor uso dos combustíveis tradicionais e permite com a utilização da cogeração a eliminação de resíduos industriais poluidores.
- São abertas maiores oportunidades de comercialização na medida em que locais que eram remotos e não tinham viabilidade de disporem de energia eléctrica poderão passar a ser alimentados, melhorando as condições locais da actividade económica dessas zonas. Para a competitividade no mercado de energia eléctrica também surgem maiores oportunidades na medida em que a DG diminui o valor do capital investido, permitindo o aparecimento de outras empresas que não sejam necessariamente de capital intensivo, aparecendo assim um maior leque de prestadores de serviço e com isso se poder optar pelo fornecedor com melhores condições de mercado, reduzindo a factura energética do sector industrial do país.

Existe ainda mais uma vantagem para os cogeradores:

- Através da cogeração (produção energia eléctrica + calor) consegue-se um aumento da eficiência energética, com redução simultânea do valor da factura conjunta da energia eléctrica e térmica, com possibilidade de colocar a energia eléctrica quando excedentária na rede.

2.8 Desvantagens da Geração Distribuída

As desvantagens da geração distribuída devem ser levadas em consideração e tem principalmente como causas o aumento do número de entidades envolvidas, a separação das funções de distribuição e comercial.

Assim, são de considerar as seguintes desvantagens:

- O planeamento e a operação do sistema eléctrico ficam mais complexos.
- Vai existir um aumento da complexidade administrativa, comercial e contratual.
- Vai existir um aumento da complexidade nos procedimentos, na realização de acções de manutenção e nas medidas de segurança a serem tomadas.
- Por vezes, existe uma diminuição do factor de utilização das instalações das concessionárias de transporte e distribuição, bem como centrais produtoras o que vai fazer com que exista uma tendência para aumentar o preço médio de fornecimento das mesmas.
- As entidades responsáveis pelas redes de transporte e distribuição necessitam de se equipar com ferramentas de análise para avaliação do impacto das fontes de geração distribuída, ligadas à rede, quer sobre o ponto de vista de fiabilidade de fornecimento, quer estabilidade de operação e qualidade de tensão. Muitas destas fontes são não despacháveis, logo de operação variável sujeitas à flutuação de suprimento de energia primária como a do vento, a radiação solar e a hídrica. Neste sentido as entidades de transporte e distribuição têm todo o interesse no desenvolvimento de aplicações de análise de impacto das variadas fontes de geração distribuída na rede de distribuição.

2.9 Breve Referência às Pilhas de Células de Combustível como Tecnologia de Geração Distribuída

As pilhas de células de combustível fazendo parte da GD, ou produção descentralizada, permitem em certas aplicações reduzir o investimento necessário e aumentar a eficiência global do sistema e perdas na transmissão. Estatisticamente é provado que a utilização de várias pequenas unidades, do ponto de vista da fiabilidade, é a mais favorável pelo facto de existir uma maior diversidade no fornecimento de energia.

Pela reestruturação das políticas ao nível ambiental, evolução tecnológica e por estarmos perante a liberalização do sector eléctrico, as pilhas de células de combustível são propícias para a expansão no mercado da electricidade, e podem ter um lugar importante no desenvolvimento da geração distribuída nos próximos anos.

O mercado tende a favorecer os sistemas pequenos, modulares, como as células de combustível, pelo facto de serem tecnologias de fácil instalação quando estamos perante situações de evolução de cargas e se torna necessário o reforço das instalações existentes. Esse reforço surge quando:

- Existe uma evolução crescente da procura doméstica e industrial;
- Ganhos nos custos e no desempenho na utilização de tecnologias de geração distribuída;
- Nas exigências a nível nacional e internacional pelo baixo impacto ambiental com alto desempenho e eficiência;
- Quando existe a preocupação de implementar sistemas eficientes de maior fiabilidade para fornecer energia eléctrica com elevada qualidade.

Portanto, as pilhas de células de combustível tornam-se potencialmente elegíveis no mercado da energia pela sua elevada eficiência, alto desempenho e sistemas extremamente limpos, permitindo aplicações propícias em geração distribuída.

Estas também dispõem de flexibilidade para operar com gás natural, propano, ou outros derivados dos gases de qualquer hidrocarboneto, inclusivé carvão, biomassa, desperdícios de refinarias, industrias agrícolas ou através de hidrogénio

obtido por exemplo a partir da electrólise da água, tendo como fonte primária preferencialmente uma energia renovável.

Se outras tecnologias de GD como as turbinas a gás, microturbinas, fotovoltaicas, eólicas e as máquinas de combustão interna já estão a efectuar uma contribuição significativa e têm um futuro promissor em aplicações localizadas [Fonte: www.crnweb.org/news/], as pilhas de células de combustível estão a começar a entrar no mercado, mas necessitam de ser mais investigadas e de se banalizar o conhecimento da tecnologia [Fonte: www.fetc.doe.gov/].

Os sistemas híbridos de pilhas de células de combustível/microturbinas, actualmente em fase embrionária podem vir a oferecer um maior potencial. Estão a ser desenvolvidos esforços pelo Centro “Federal Energy Technology Center’s”, em desenvolver tecnologias baseadas em energia estacionária de combustível a gás, para aplicações em geração distribuída com elevados rendimentos [Fonte: www.fetc.doe.gov/].



Figura 2.4 – Centro “Federal Energy Technology Center’s”

Com as pilhas de células de combustível a qualidade de serviço é aumentada pelo facto de existir uma proximidade do sistema ao cliente, bem como, a eficiência do sistema é melhorada pela utilização do calor produzido na geração de energia que pode ser utilizado em diversas aplicações, nomeadamente em aquecimento industrial ou refrigeração.

FONTE: www.fetc.doe.gov/

A evolução sofrida pelos avanços tecnológicos e por uma pesquisa intensiva resultou num menor custo económico, numa eficiência operacional, num desenvolvimento do desempenho, numa estrutura modular e opção de gerar energia através do funcionamento a gás. Foram assim desenvolvidos sistemas de geração capazes de operar com uma larga variedade de combustíveis de gás.

As pilhas de células de combustível podem proporcionar opções de gerar potência no sistema de distribuição de energia no Sector Eléctrico Nacional, pelo Grupo EDP ou por outros produtores e permitir que os clientes possam dispor de uma melhor qualidade da energia. Estes sistemas de distribuição permanecem numa situação incómoda pelo facto de ser difícil a previsão dos consumos de energia, quer nos diferentes períodos do dia, quer da própria evolução de cargas,

podendo no entanto, serem compensados pelas pilhas de células de combustível, e assim, de forma flexível permitir ajustar a procura de energia eléctrica.

A rede de distribuição nacional de energia tem custos inerentes ao desenvolvimento das infra-estruturas das redes de transmissão e distribuição de energia para poder levar a energia aos consumidores. Ambos requerem investimentos significativos, tanto nos reforços das redes existentes para fazer face à evolução das cargas, bem como o tempo que é necessário para efectuar essas mesmas reestruturações das infra-estruturas existentes.

As pilhas de células de combustível como tecnologia GD podem complementar a potência existente na Rede de uma forma localizada proporcionando assim:

- Boa capacidade de resposta às cargas, mantendo grandes rendimentos para baixos valores de carga.
- Evitar o aumento da carga das linhas de transporte e distribuição da energia;
- Flexibilidade em colocar uma maior potência na rede nos locais de consumo.

Postos estes aspectos em consideração sobre as pilhas de células de combustível que têm vindo a receber muita atenção da “comunidade da energia” (considera o potencial destas para economizar energia, aumentar a qualidade da electricidade, diminuir o custo da expansão da rede eléctrica e preservar o ambiente no caminho para o desenvolvimento de forma sustentável), resta pois passar ao seu estudo mais detalhado.

3. Células de Combustível

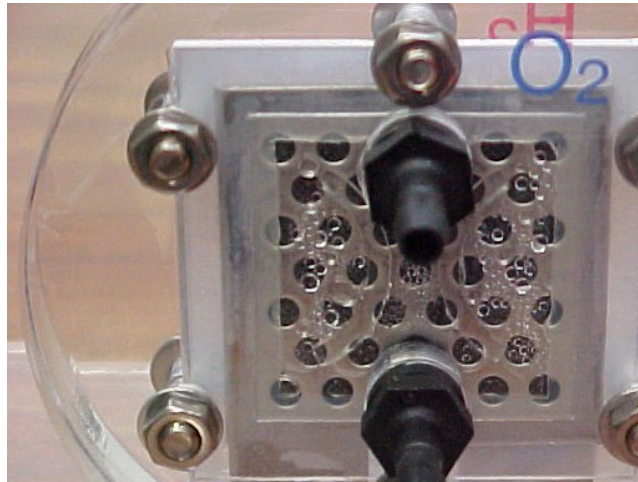


Figura 3.1 – Célula de combustível de 2 W
 FONTE: Departamento Eng. Electrotécnica da ESTV/ISPV

3.1 Definição de célula de combustível

Uma célula de combustível é um dispositivo que converte energia química em energia eléctrica. Nesta reacção eletroquímica, são combinados um combustível e um oxidante (típicamente o combustível é o hidrogénio ou um composto que o tenha na sua constituição e o oxidante é o oxigénio), que reagem directamente.

O hidrogénio utilizado no processo pode ser obtido de diversas fontes: electrólise da água, gás natural, propano, metanol, ou outros derivados do petróleo como qualquer hidrocarboneto.

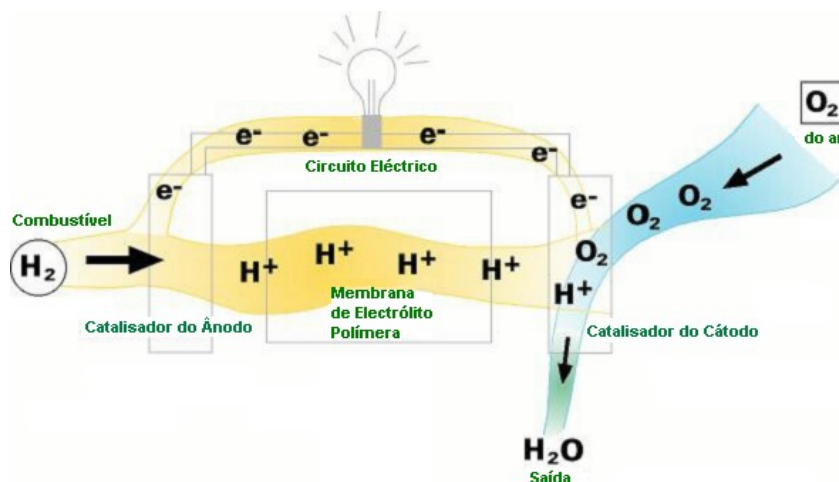


Figura 3.2 – Esquema de uma célula de combustível

FONTE: <http://www.fuelcells.org/whatis.htm>

O oxigénio é tirado normalmente do ar, podendo ser também obtido da eletrólise da água.

A célula individual é constituída por 2 eléctrodos e entre estes existe um electrólito ou membrana cuja função será a de actuar como um meio que permita aos iões (H^+ , OH^- , O^{2-} , CO_3^{2-} , ...) passarem no sentido de um eléctrodo para o outro eléctrodo ao atravessarem o electrólito. O processo é descrito mais em pormenor na secção relativa ao princípio de funcionamento das células de combustível e na dos diferentes tipos de células de combustível.

Desta reacção electroquímica para além de energia eléctrica, resulta também a produção de água e de calor o qual poderá ser aproveitado em alguns tipos de células, fazendo com que o rendimento destas aumente. Estes factos serão também explicados ao longo deste trabalho.

Assim, de forma resumida pode dizer-se que:

Uma célula de combustível é um dispositivo electroquímico que converte continuamente energia química em energia eléctrica (e algum calor) desde que seja fornecido o combustível e o oxidante.

3.2 Breve Historial

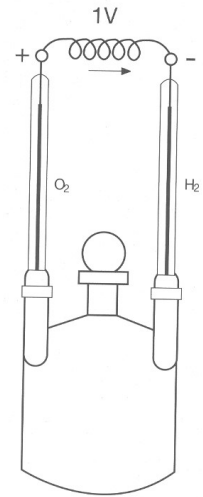
William Grove (1811-96) é considerado o “pai da célula de combustível”. Britânico, advogado e mais tarde juiz, deu importantes contribuições ao nível da electroquímica.



Figura 3.3 – Sir William

No ano de 1839 quando estava a electrolisar a água (na realidade uma solução diluída com ácido sulfúrico) usando eléctrodos de platina, notou que depois de desligar a corrente de eletrólise, quando se liga os dois eléctrodos a corrente circula no sentido inverso ao inicial. Verificou assim que alguns dos produtos da eletrólise: hidrogénio no cátodo, oxigénio no ânodo eram absorvidos nos eléctrodos de platina. Quando os eléctrodos eram assim ligados, o hidrogénio era oxidado (perdia electrões) no que tinha sido o cátodo, mas tornando-se agora o

terminal negativo da célula. Os electrões saiam por este terminal e circulavam pelo circuito externo (alimentando com energia eléctrica a carga) indo por fim reduzir o oxigénio no outro eléctrodo de platina. A esta célula, Grove chamou de “bateria de gás” (“gas battery”). Tinha uma fraca potência não permitindo a sua utilização.



Três anos mais tarde (1842) Grove desenvolveu o que chamou “cadeia de gás” (“gas chain”), um conjunto que era constituído por “baterias de gás” ligadas em série, permitindo obter uma tensão maior. No entanto, na altura Grove não considerou que a sua descoberta tivesse aplicação prática.

Figura 3.4 - Célula de combustível (“bateria de gás”) de Sir William Grove de 1839

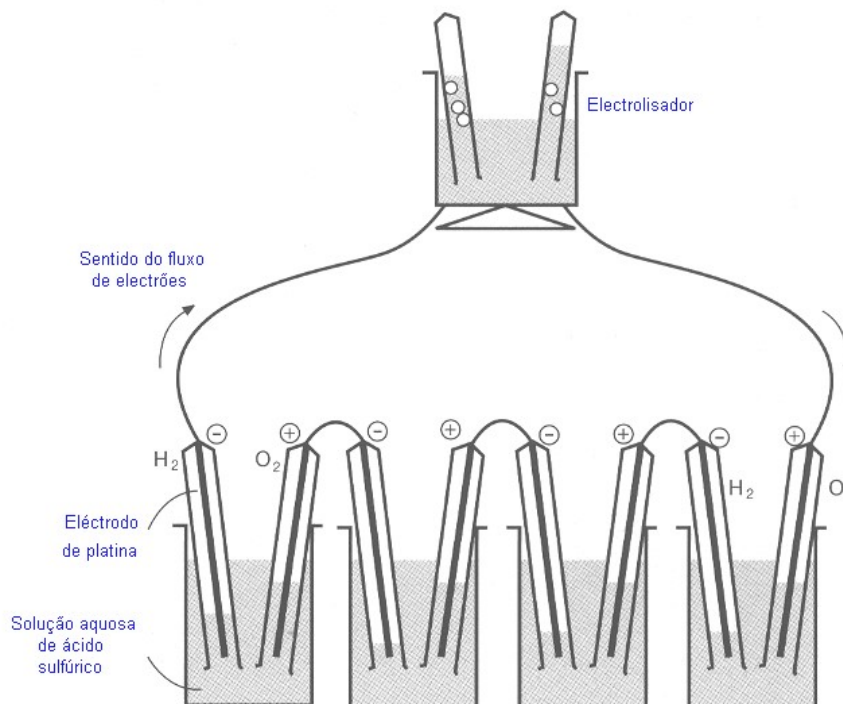


Figura 3.5 - “Cadeia de gás” (“gas chain”) de Sir William Grove em 1842

Fonte: [Research,00]

No fim do século XIX, o físico químico alemão Wilhelm Ostwald, demonstrou que as células de combustível são mais eficientes que máquinas que libertam calor (tal como a máquina de combustão interna), e previa que o século XX poderia ser “A Idade da Combustão Electroquímica” (“Age of Electrochemical Combustion”).

Em 1889, Ludwig Mond e Carl Langer publicaram detalhes de um melhoramento na “bateria de gás” na qual os eléctrodos usados eram de metais porosos, um de platina-preta e o outro de chapa de ouro, em que usava o ar (oxigénio como oxidante) e o gás carbónico industrial (combustível) para a reacção electroquímica. A célula desenvolvia 0.73 V, mas a corrente obtida era pequena e sempre decrescente. Designaram este tipo de dispositivos por Pilha de Células de Combustível.

Durante várias décadas houve poucos desenvolvimentos adicionais nas pilhas de células de combustível, embora existissem pessoas premiadas com Prémio Nobel como Fritz Haber e Walther Nernst a trabalharem nelas. Muito esforço foi investido na ideia de Ostwald da “Combustão Electroquímica” de carvão ou gases derivados de carvão, com electrólitos de sais fundidos, como também de soluções aquosas. Mas os resultados eram desoladores, pois as “taxas” da reacção eram muito lentas e a vida de qualquer célula era curta, pois eram afectadas pela corrosão.

Em 1932 Francis “Tom” Bacon (1904-92), engenheiro inglês e os seus colaboradores em Cambridge, Inglaterra, interessaram-se pelo assunto e elaboram uma série de projectos que permitiriam a utilização prática das células de combustível. Este engenheiro e os seus colaboradores, viriam a ter o seu ponto alto no desenvolvimento duma pilha de combustível de 5 kW, sendo utilizada para alimentar uma máquina de soldar.

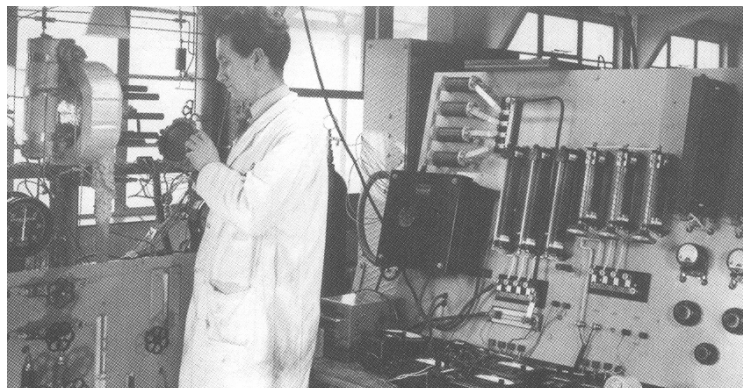


Figura 3.6 - Laboratório do Eng. Bacon em 1955 na Universidade de Cambridge no Departamento de Eng. Química onde trabalhou na construção da sua pilha de células de combustível

Consegue assim revalidar a ideia da pilha de célula de combustível, ao construir a primeira pilha de célula de combustível, com utilização prática.

Esta pilha de célula de combustível usou como combustível o hidrogénio com um electrólito alcalino. Os eléctrodos foram construídos de pó de níquel poroso sintetizado, de forma a que o gás se pudesse difundir pelo eléctrodo para entrar em contacto com o electrólito aquoso. Tais eléctrodos de níquel eram muito mais baratos do que os de platina. Isto só foi possível em 1959, devido aos constantes avanços das técnicas de produção das células de combustível.

Em face desta evolução tecnológica, assistiu-se à primeira grande aplicação prática destes conversores de energia, nas naves espaciais, tendo como base uma célula de combustível desenvolvida a partir dos trabalhos de Francis Bacon. Este foi responsável pela geração de energia eléctrica de forma eficiente e altamente segura das naves do projecto Apolo, usadas pela NASA (National Aeronautics and Space Administration). Porém, as pilhas de células alcalinas usadas neste tipo de projectos eram geralmente caras e tinham vidas de funcionamento relativamente curtas.

Devido à escassez energética mundial, nomeadamente devido à crise do petróleo, foi dado um impulso na década de 70 a este tipo de técnica de conversão energética e de produção de electricidade. Posteriormente as preocupações com os níveis elevados de poluição ambiental trouxeram novamente à actualidade a conversão eletroquímica de energia. Pelo exposto as células a combustível, que até então tinham mostrado um desempenho elevado nas missões espaciais, mas devido ao seu elevado custo, não tinham viabilidade comercial noutras aplicações, começam a ser fortemente estudadas e vistas como uma alternativa viável para aplicações em massa, devido às suas vantagens e características.

Hoje em dia, são desenvolvidos estudos de vários tipos de pilhas de células de combustível e investigadas, não só nos E.U.A. mas também na Alemanha, Japão, Holanda e noutros lugares do mundo, havendo encontros periódicos dos interessados nomeadamente na Feira de Hannover.

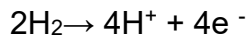
3.3 Princípio de Funcionamento das Células de Combustível

O princípio de funcionamento das células de combustível baseia-se numa reacção redox, em que o hidrogénio (ou outro combustível rico em hidrogénio) é o redutor e onde o oxigénio (ar) é o oxidante. Existe assim a conversão directa da energia química dos combustíveis em energia eléctrica (DC) através da reacção electroquímica.

Porém, para se entender como a reacção entre o hidrogénio e oxigénio produz uma corrente eléctrica, e de onde os electrões vêm, deve-se considerar as reacções que acontecessem em cada eléctrodo de forma separada.

Estas reacções variam consoante os diferentes tipos de células de combustível, mas a título exemplificativo pode-se começar com uma célula de combustível constituída por um electrólito ácido (como o usado por Grove), pois é o tipo mais simples e mais comum.

No ânodo de uma célula de combustível de electrólito ácido o hidrogénio é ionizado, libertando os electrões e criando iões H^+ (ou protões). Esta reacção liberta também energia.



No cátodo, o oxigénio reage com electrões vindos do eléctrodo contrário, e os iões H^+ do electrólito, para se formar água pura.



Para estas reacções se darem de forma contínua, os electrões produzidos no ânodo têm que atravessar um circuito eléctrico externo até ao cátodo, assim como os iões H^+ têm que atravessar o electrólito até ao cátodo. Pode ver-se na figura 3.7 que embora os electrões negativos circulem do ânodo para o cátodo, “o sentido convencional da corrente” é do cátodo para o ânodo. Um ácido é um meio com iões H^+ dissociados e assim serve muito bem este propósito. Certos polímeros podem ser feitos de modo a conterem os iões H^+ móveis, sendo estes materiais chamados de membranas de troca de prótons, porque o ião hidrogénio é um protão.

Comparando as equações nos eléctrodos pode-se ver que são precisas duas moléculas de hidrogénio para cada molécula de oxigénio de forma a que o equilíbrio do sistema seja mantido. É fundamental que o electrólito só permita a passagem dos iões de H^+ e não dos electrões. Caso contrário os electrões passariam pelo eletrólito, não circulando pelo circuito externo e tudo poderia ser perdido devido à existência destas perdas parasitas.

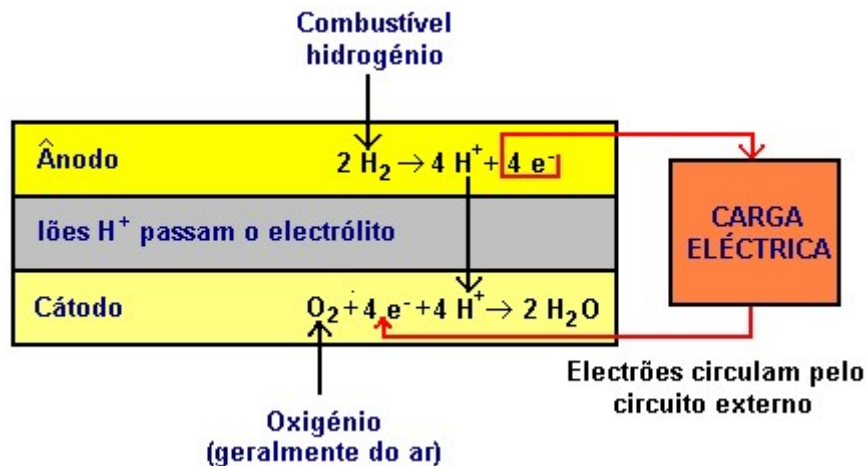
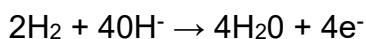
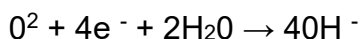


Figura 3.7 - Reacções nos eléctrodos e fluxos de carga para uma célula de combustível de eletrólito ácido.

No caso da célula de combustível de eletrólito alcalino a reacção global é a mesma, mas as reacções em cada eléctrodo são diferentes. Em um hidróxido alcalino, os iões (OH^-) estão disponíveis e móveis. No ânodo estes reagem com hidrogénio, libertando energia e electrões, e dando-se a produção de água.



No cátodo o oxigénio reage com electrões vindos do eléctrodo ânodo, e a água do eletrólito, formando novos iões OH^- .



Para que estas reacções se dêem de forma continua-a os iões OH^- devem poder atravessar o eletrólito e deve haver um circuito eléctrico externo para que os electrões possam ir do ânodo para o cátodo. De igual forma ao eletrólito ácido, comparando as equações nos eléctrodos, pode-se ver que é preciso duas vezes

mais hidrogénio do que oxigénio. Há a referir que embora a água seja consumida pelo cátodo, é formada pelo ânodo a um ritmo duas vezes superior.

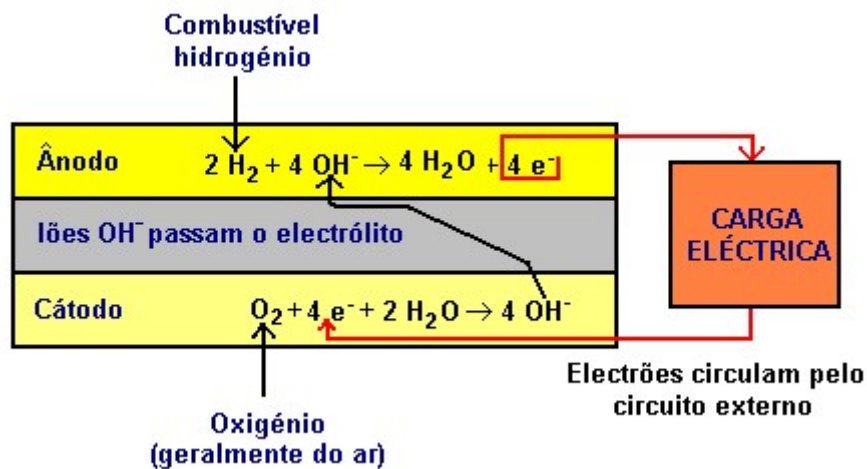


Figura 3.8 - Reações nos eléctrodos e fluxo de cargas para uma célula de electrólito alcalino.

Existem vários tipos de células de combustível com diferentes eléctrodos. Os detalhes das reacções no ânodo e no cátodo são diferentes em cada caso. Porém, não se pretende dar todos os exemplo aqui, sendo feito apenas um resumo com as reacções para cada tipo de electrólito mais à frente, em cada um dos tipos de células de combustível mais importantes.

Consequentemente, como um acumulador ou bateria, as células de combustível fornecem energia eléctrica a partir de um processo de electroquímico. A diferença essencial entre as células de combustível e as baterias ou acumuladores é que os eléctrodos das células de combustível, não necessitam de estar quimicamente pré-carregados, isto é, as células de combustível não sofrem descargas. Produzem energia enquanto alimentadas pelo oxidante e pelo combustível.

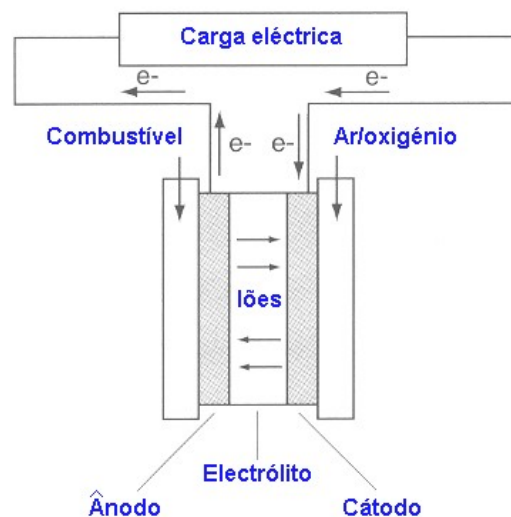


Figura 3.9 - Princípio básico de funcionamento da célula de combustível

Fonte: [Chemistry,00]

A energia produzida pelas células de combustível é corrente contínua, que pode ser fornecida directamente ao consumidor final ou então ser utilizado um conversor de potência de corrente contínua para alternada.

3.4 Constituição das Pilhas de Células de Combustível

Uma pilha de combustível é constituída por uma associação em série de células de combustível, uma vez que cada célula individual produz uma tensão aproximada de 0,8 Volt. Consegue-se assim, formar uma pilha de combustível em que temos a tensão de saída pretendida para uma determinada aplicação prática onde é n vezes a tensão individual de cada uma das células.

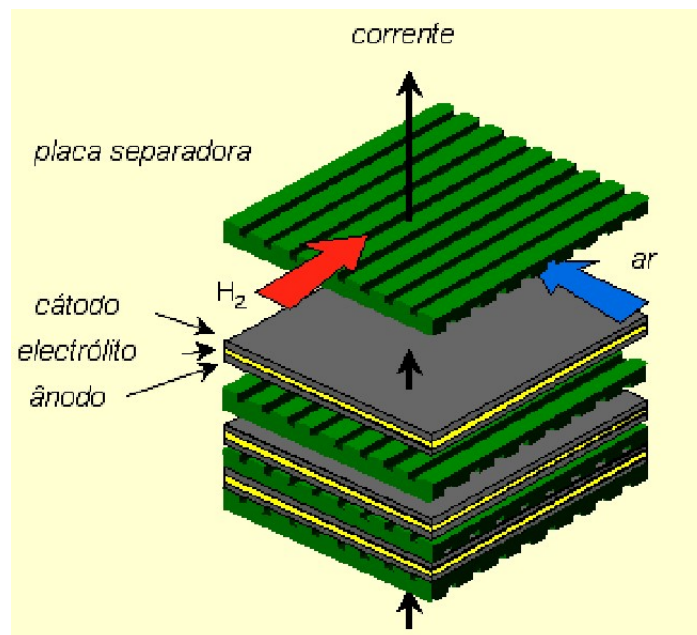


Figura 3.10 – Esquema da constituição de uma Pilha de Combustível

FONTE: www.carris.pt

Entre estas células individuais ficam placas separadoras constituídas por materiais condutores (metais resistentes à corrosão ou grafite), dispostas de modo que os reagentes entrem em contacto com os eléctrodos (o cátodo e o ânodo).

Por forma a que a corrente seja maximizada a “área de contacto” entre o gás, os eléctrodos e o eletrólito, deve ser o maior possível, isto é, os eléctrodos devem estar bem emergidos no eletrólito. Para se superar este problema, os eléctrodos

normalmente são construídos de forma plana, com uma camada fina de electrólito no meio destes. Os eléctrodos têm uma estrutura de material poroso, de forma a que em ambos os lados do eletrólito os gases possam penetrar com facilidade, ou seja dar o máximo contacto possível entre os eléctrodos, o eletrólito e o gás.

As pilhas de células de combustível são assim geradores electroquímicos (com mais do que uma célula de combustível) de eletricidade altamente eficientes. O princípio de funcionamento da pilha de células de combustível é muito mais simples que o de um gerador de potência convencional, visto que as células de combustível convertem directamente a energia química em energia eléctrica.

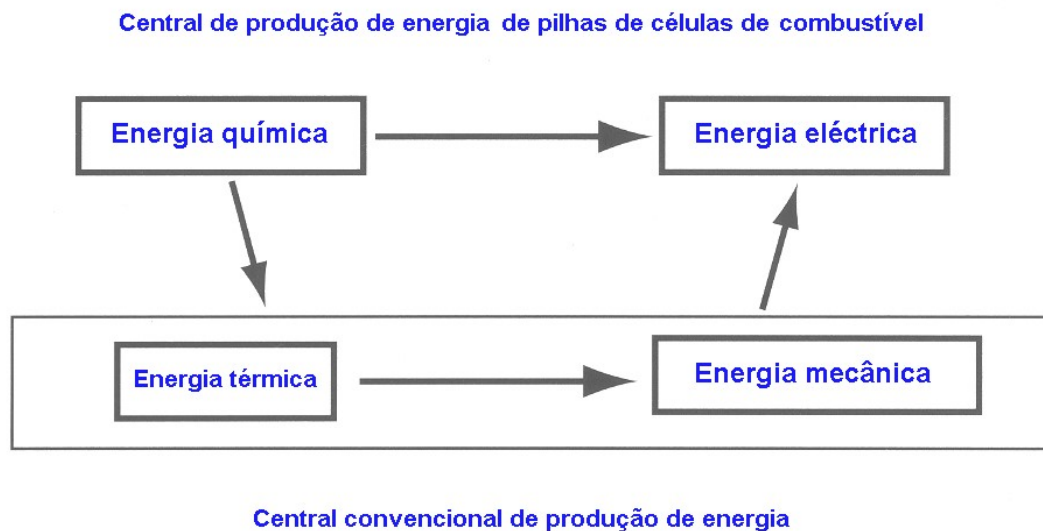


Figura 3.11 – Comparação entre o processo convencional de produção de energia e as pilhas de células de combustível

FONTE: [Martyn,00]

O princípio básico do funcionamento da pilha de células de combustível é a geração de eletricidade directamente usando um combustível (ex: hidrogénio) e um oxidante (oxigénio) através de uma reacção electroquímica.

3.5 Alimentação das Pilhas de Células de Combustível

Como já foi referido, as células de combustível de uma pilha para funcionarem precisam de oxigénio, que pode ser retirado do ar ou água por electrólise e de

hidrogénio que pode ser obtido de um combustível ou também da electrólise da água, o que nos leva ao conceito de funcionamento em sistema integrado.

Há limitações quanto ao armazenamento do hidrogénio, a alternativa é usar um processador de combustível externo (separado da pilha de células de combustível) que por meio de um reformador forneça um gás rico em hidrogénio para o correcto funcionamento do sistema.

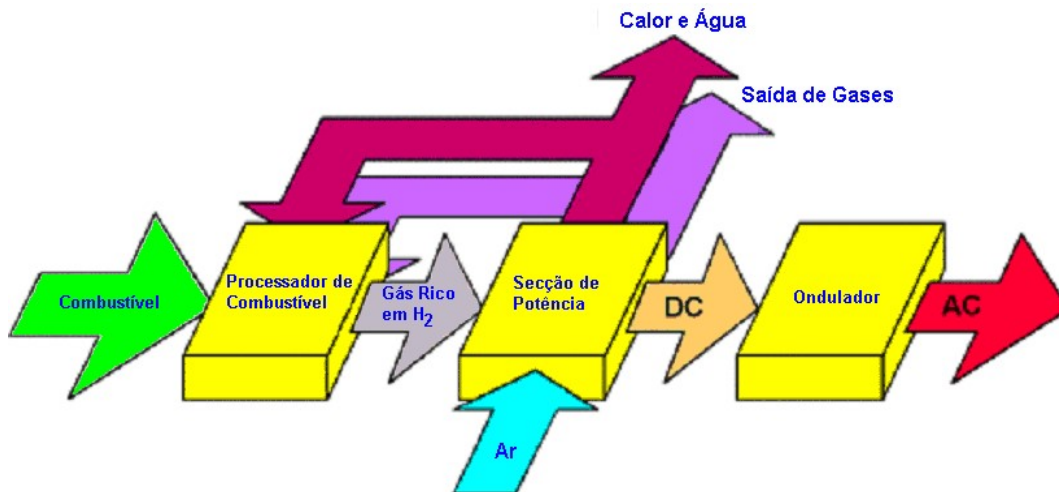


Figura 3.12 – Esquema de uma pilha de combustível integrada, com um processador de combustível
 FONTE: <http://www.dodfuelcell.com/paper2.html>

As fontes mais usadas para a produção do hidrogénio são: o gás natural, o propano, o metano, o etanol, o metanol e a electrólise da água.

Um processador de combustível externo decompõe os hidrocarbonetos, usados como combustível, em hidrogénio e dióxido/monóxido de carbono mais calor. No caso da electrólise a água vai ser decomposta, como é do conhecimento geral, em hidrogénio e oxigénio.

O hidrogénio obtido no processador de combustível externo é então usado pela pilha de combustível, havendo libertação de calor, bem como, de energia eléctrica sobre a forma de corrente contínua. Este tipo de alimentação de pilhas de células de combustível é conhecido como uma tecnologia convencional, em que boa parte das pilhas de células de combustível adquirem normalmente o hidrogénio de CH₄ (Metano), sendo este extraído num processo separado (com um processador de combustível externo).

Para além desta tecnologia de alimentação convencional existe uma outra conhecida como alimentação directa das células de combustível (DFC – “Direct Fuel Cell’s”), em que as pilhas de células de combustível trabalham com temperaturas mais elevadas e podem assim processar internamente o combustível directamente

na superfície dos eléctrodos, sendo este imediatamente consumido para produzir electricidade. Com este último sistema consegue-se mais simplicidade e eficiência do que com a tecnologia dita convencional, pois o processador de combustível externo não é necessário. Há assim, um aumento do rendimento global, uma economia de espaço para a instalação da pilha de células de combustível, uma vez que estes sistemas são mais compactos, apresentando uma redução do número de avarias e custo de manutenção, o que leva a que este tipo de alimentação seja considerado actualmente bastante atractivo.

3.6 Diferentes Tipos de Pilhas de Células de Combustível

Análise Comparativa

É do conhecimento geral, que os processos de fabrico e os materiais aplicados às células de combustível são questões importantes. Aqui, vão ser referidos dois dos problemas técnicos fundamentais das células de combustível, que são: a baixa taxa de reacção que conduz a baixas intensidades de corrente e potência por área e o hidrogénio não ser um combustível prontamente disponível. Com o objectivo de se resolverem estes problemas os investigadores têm experimentado muitos tipos de células de combustível .

Os vários tipos de células de combustível são normalmente classificadas segundo o tipo de electrólito que utilizam, embora existam sempre outras diferenças importantes. A tensão gerada na pilha é função da tensão de cada célula individual (tipo de célula) e do número destas ligadas em série. As células ligadas em paralelo permitem o aumento da intensidade da corrente e o correspondente aumento de potência. O rendimento depende dos materiais que constituem as células de combustível, das suas técnicas de construção e da forma como são usadas.

Na actualidade existem seis tipos de células de combustível que emergem como sistemas mais viáveis no presente e futuro próximo e que correspondem aos seis primeiros tipos a serem descritos neste trabalho.

Resta pois fazer uma pequena abordagem de cada um dos principais tipos de pilhas de células de combustível.

3.6.1 Pilha de Células de Combustível de Ácido Fosfórico (Phosphoric Acid Fuel Cells – PAFC)

Este é o tipo mais antigo e com melhor desenvolvimento comercial. É usado em diversas aplicações desde edifícios de escritório, escolas, aeroportos, hospitais, casas de saúde, hotéis, lar de idosos, bem como, em aplicações móveis (de alguma dimensão) como autocarros e locomotivas.

Nos motores de combustão interna a eficiência para gerarem electricidade é da ordem dos 30% e neste tipo de célula têm mais de 40% de rendimento, subindo para 85% se for aproveitado o calor libertado pela pilha. A temperatura de funcionamento varia entre 150 a 205°C e a pressão é de cerca de uma atmosfera, bem como a tensão individual de cada célula é de aproximadamente 1,1 VDC [Desert,01].

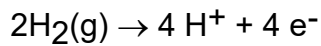
Tal como o seu nome indica, o electrólito é composto por ácido fosfórico na forma líquida, com uma matriz destinada a reter o ácido fosfórico de carboneto de silicone, sendo usado como catalisador a platina (Pt) em ambos os eléctrodos (ânodo e cátodo) [Handbook,00].

As vantagens fundamentais das PAFC são como já foi referido serem uma tecnologia com um grande desenvolvimento e implementação no mercado (a PC25 da ONSI já é comercializada há mais de uma década). O electrólito apresenta uma baixa volatilidade mesmo quando trabalha a temperaturas da ordem dos 200°C. Funciona a temperaturas mais elevadas que outras células de combustível de baixas temperaturas, existindo produção de calor que pode ser aproveitado em aplicações de cogeração. Como resultado da utilização do processador de combustível e do ar (para a retirada do oxigénio) as PAFC são tolerantes ao dióxido de carbono até 30%.

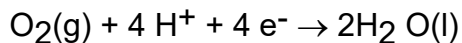
Como desvantagens apresentam a sua incapacidade para efectuarem o processamento interno de um combustível fóssil, necessitando do processador externo o que faz com que os sistemas PAFC de produção de energia eléctrica sejam grandes e pesados face aos de igual potência de outros tipos de células. Sendo o electrólito um líquido corrosivo, resultam problemas de manuseamento e de corrosão dos materiais. Uma outra questão desvantajosa com as PAFC é que a água, caso entre para o electrólito, vai diluí-lo fazendo com que a performance da PAFC seja afectada. Além destes aspectos negativos é ainda pouco tolerante com o monóxido de carbono no combustível, tendo como valor limite 1% [Gregor,03].

As reacções químicas verificadas nos eléctrodos são as seguintes:

No eléctrodo negativo (Ânodo da célula)

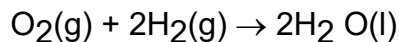


No eléctrodo positivo (Cátodo da célula)



Os iões H^+ (protões) vão atravessar o electrólito do eléctrodo ânodo para o cátodo pela acção da reacção atractiva do hidrogénio com o oxigénio, enquanto os electrões são forçados a circularem por um circuito externo.

Reacção química global (combinando as reacções no ânodo e no cátodo)



Como é visível as células de combustível PAFC produzem água que se acumula no cátodo, sendo necessário que esta seja constantemente removida de forma a manter contínuo o processo da reacção.



Figura 3.13 – Pilha de Células de Combustível de Ácido Fosfórico, fabricada pela empresa ONSI nos E.U.A. Consome Gás Natural podendo debitar 200kW, com um rendimento que pode atingir 80%.

FONTE: <http://www.ectechinc.co.uk/LOOKS.HTML>

A ONSI já vendeu mais de duas centenas de unidades PC25 de PAFC, sendo o custo de \$3,000 por kW, mais instalação, para aplicações de elevadíssima qualidade de energia e disponibilidade [Arthur,01].

3.6.2 Pilha de Células de Combustível com Membrana de Troca de Protões (Proton Exchange Membrane Fuel Cells – PEMFC)

São conhecidas também por células de Polímero Sólido devido ao facto do electrólito ser constituído por uma membrana de material polímero sólido (consiste numa forma acidificada de Teflon) que é responsável por conduzir os iões H^+ do ânodo para o cátodo. Os eléctrodos são de grafite e os rendimentos apresentam valores entre 40 a 50%.

Este tipo tem uma temperatura de funcionamento da ordem dos 70°C a 90°C e uma pressão de cerca de 1 a 2 atmosferas. Cada célula pode produzir uma tensão até 1,1 VDC [Desert,01].

As PEMFC devido a funcionarem a baixas temperaturas têm como vantagens usarem conceitos teóricos de projecto simplificados e serem mais seguras. Têm também a vantagem de terem uma elevada densidade de potência (tensão elevada e corrente elevada), bem como, terem uma resposta bastante rápida na entrada em funcionamento da PEMFC e nas variações de carga. São ideais para aplicações em automóveis onde é exigida uma resposta rápida. Outra área potencial de aplicações é para utilizações de pequena potência, tais como substituição de baterias nas câmaras de vídeo e computadores portáteis.

A baixa pressão de funcionamento das PEMFC contribui também para o aumento da segurança, podendo estas tolerar diferentes pressões dos gases reagentes.

São relativamente simples de desenhar com materiais estáveis e de forma compacta.

O uso por parte das PEMFC de electrólitos no estado sólido elimina os cuidados de manuseamento de líquidos, a fuga do electrólito, os cuidados de manutenção destes e a sua substituição. Além disso, o uso do electrólito não

corrosivo faz com que a água que sai seja pura minimizando os problemas de corrosão e aumentando a segurança da PEMFC.

Para finalizar as vantagens como resultado do processamento externo de combustível e da utilização do ar (donde é retirado o O₂) as PEMFC são tolerantes ao dióxido de carbono.

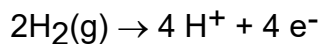
As desvantagens principais das PEMFC são que, tal como nas PAFC, usam a platina (no ânodo e cátodo) para acelerarem o ritmo das reacções, o que sobe o custo de produção de células deste tipo. Outro factor que ainda agrava mais o custo das PEMFC é o facto da membrana ser cara e difícil de produzir.

Boa parte das PEMFC e principalmente as de maiores potências podem necessitar da humedificação dos gases reagentes. Esta humedificação faz com que exista um consumo intensivo de energia e um aumento na complexidade do sistema. Nesta humedificação é usada a água, limitando a temperatura de funcionamento a uma temperatura inferior à do ponto de ebulição da água o que faz descer o potencial de aplicação desta tecnologia em cogeração.

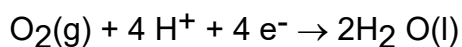
Um problema particularmente grave é a tolerância da PEMFC ao monóxido de carbono que com o actual “estado da arte” é de apenas no máximo de 10 ppm [James,00]. Caso este valor seja ultrapassado têm que se recorrer ao uso de métodos próprios para a remoção do monóxido de carbono como forma de reduzir o risco de este cobrir o catalisador (platina) deteriorando o funcionamento das células de combustível.

As reacções químicas verificadas nos eléctrodos são as seguintes:

No eléctrodo negativo (Ânodo da célula)

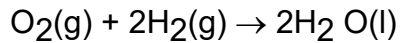


No eléctrodo positivo (Cátodo da célula)



Os iões H^+ (protões) vão atravessar o electrólito do eléctrodo ânodo para o cátodo pela acção da reacção atractiva do hidrogénio com o oxigénio, enquanto os electrões são forçados a circularem por um circuito externo.

Reacção química global (combinando as reacções no ânodo e no cátodo)



As células de combustível PEMFC produzem água que se acumula no cátodo, sendo necessário que esta seja constantemente removida de forma a manter contínuo o processo da reacção.



Figura 3.14 – Pilha de Células de Combustível com Membrana de troca de Protões de 250 kW (eléctricos) da Ballard Power Systems instalada na cidade de Berlin em 2000.

FONTE: [Handbook,03]

Numa fase da tecnologia das PEMFC estabilizada é consensual que o preço comercial para as centrais eléctricas estacionárias poderá ser da ordem dos \$1,500/kW [Arthur,01].

3.6.3 Pilha de Células de Combustível de Carbonatos Fundidos (Molten Carbonate Fuel Cells – MCFC) - Direct Fuel Cells

As pilhas de células de combustível de carbonatos fundidos prometem rendimentos eléctricos elevados na casa dos 50%, que chega a atingir os 80% no

caso do aproveitamento do calor libertado. O electrólito é de carbonato de potássio fundido com lítio permitindo a condução dos iões carbonato CO_3^{2-} do cátodo para o ânodo. Isto é o oposto ao que acontece na grande parte dos outros tipos de células de combustível, onde a condução dos iões se faz pelo electrólito do ânodo para o cátodo. A mistura do electrólito (carbonato potássio fundido com lítio) é mantida dentro de uma estrutura de material cerâmico de aluminato de lítio.

A temperatura de funcionamento é de aproximadamente $650^{\circ}C$ e a pressão entre 1 a 10 atmosfera, sendo cada célula MCFC capaz de produzir uma tensão de 0,7 a 1 VDC [Desert,01].

Considerando as elevadas temperaturas de operação podem funcionar a gás natural sem processamento externo do combustível, o que pode ser considerada uma vantagem. Outra vantagem também relacionada com a elevada temperatura de funcionamento das MCFC, que leva à libertação de grandes quantidades de calor, é a possibilidade de este ser aproveitado em aplicações diversas de cogeração, permitindo rendimentos elevados, da ordem dos 80% (eléctrica + calor).

Existem ainda outros factores a seu favor que são a grande rapidez das reacções no interior das MCFC, o que permite respostas rápidas a oscilações na carga, bem como, a não necessidade de metais nobres como catalisadores.

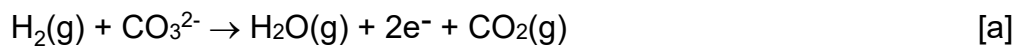
A grande desvantagem é que consome CO_2 para dar início à produção de energia através da reacção química o que provoca a corrosão do cátodo. Esta corrosão é um problema considerável e pode causar a oxidação do níquel existente no cátodo levando a que este se dissolva no electrólito causando, perdas neste, deterioração das placas separadoras, desgaste ou inundações dos eléctrodos. Todos estes efeitos resultam num declínio da performance, da vida útil da célula e pode culminar com a avaria da célula. Uma outra desvantagem é a alta intolerância ao enxofre, devido ao ânodo não poder suportar mais de 1 a 5 ppm de componentes de enxofre, nos gases que são fornecidos. A existência deste pode levar a um aumento significativo das perdas. Devido ao electrólito ser líquido têm que existir alguns cuidados de manipulação. Um outro factor negativo é que para se atingir a temperatura de funcionamento normal pode levar algum tempo.

As MCFC funcionam com a utilização de hidrogénio puro ou de um hidrocarboneto leve. No caso do uso de um hidrocarboneto as reacções químicas nos eléctrodos são as três primeiras escritas a baixo: [a], [b] e [c] sendo a reacção

química global descrita por [d] e [e]. Com o consumo de hidrogénio puro apenas se dão nos eléctrodos a [a] e [c] e a global é só a [d].

As reacções químicas verificadas nos eléctrodos são as seguintes:

No eléctrodo negativo (Ânodo da célula)



No eléctrodo positivo (Cátodo da célula)



Os iões CO_3^{2-} deslocam-se através do electrólito do cátodo para o ânodo pela reacção de atracção do hidrogénio e do monóxido de carbono com o oxigénio, enquanto os electrões são forçados a circularem por um circuito externo do ânodo para o cátodo.

Reacção química global



As células de combustível MCFC produzem água, e dióxido de carbono se for usado um hidrocarboneto como combustível. Ambos os produtos água e dióxido de carbono devem ser continuamente retirados do cátodo para facilitar a continuação da reacção.

Actualmente, também estão a ser dados os primeiros passos para que este tipo de tecnologia possa trabalhar directamente com gases do carvão, nomeadamente

em Santa Clara no estado da Califórnia, sendo uma tecnologia com um potencial bastante promissor fundamentalmente para grandes unidades fixas.

As MCFC já estão comercialmente disponíveis desde 2001 e o preço destas poderá atingir os \$1250 por kW instalado para centrais com dimensões consideráveis [Arthur,01].



Figura 3.15 – Central eléctrica de 250 kW das forças armadas Norte Americanas usando a Pilha de Células de Combustível de Carbonatos Fundidos em San Diego na Califórnia.

FONTE: <http://www.fetc.doe.gov>

3.6.4 Pilha de Células de Combustível de Óxidos Sólidos (Solid Oxide Fuel Cells – SOFC) - Direct Fuel Cells

Este tipo de tecnologia é recente, sendo altamente promissora, a eficiência é a grande vantagem desta tecnologia. A sua temperatura de funcionamento ronda os 1000°C, a uma pressão de uma atmosfera e com uma tensão por cada célula entre 0,8 a 1 VDC [Desert,01]. O electrólito é de óxido zircónio no estado sólido (cerâmico), chegando o rendimento eléctrico deste tipo de célula a alcançar os 60% (duas unidades de 25 Kilowatt em funcionamento no Japão) e mesmo um rendimento global de 80% com o aproveitamento do calor, sendo propícia à cogeração [Casanova,01].

Este tipo de células é por vezes conhecido por células com electrólito cerâmico, pois usam materiais cerâmicos para operarem a temperaturas consideráveis. Devido

às elevadas temperaturas de operação têm também como vantagem permitir que a célula converta internamente o gás natural em hidrogénio. Evita-se o processador de combustível separado, fazendo com que tenha menor peso, menor tamanho, bem como, menores perdas energéticas resultantes do processador externo. Trabalha bem com qualquer tipo de combustível gasoso ou líquido que contenha hidrogénio.

As taxas de reacções são bastante altas, permitindo densidades de corrente por área de superfície mais elevadas do que as MCFC. Tal como estas últimas têm como factor positivo, não necessitam de metais nobres nos catalizadores. O electrólito é sólido fazendo com que não existam problemas associados a manipulação de líquidos.

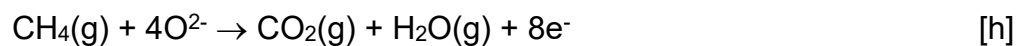
Apresenta algumas desvantagens, nomeadamente em problemas com a tecnologia dos materiais que ainda não está estabilizada e com a expansão térmica (a grande quantidade de calor libertado nas células e a dilatação que provoca nos materiais que constituem os eléctrodos e a membrana). Outra desvantagem das SOFC embora menor que as MCFC, é a moderada intolerância ao enxofre, com um valor máximo aceitável de 50 ppm. Este aumento na tolerância de enxofre das SOFC em relação as MCFC faz com que sejam mais atractivas para combustíveis mais pesados. Tal como nas MCFC o excesso de enxofre nas SOFC também provoca um decréscimo na performance.

As principais aplicações são em estações de energia remotas, centrais e produção de energia de pequena e grande dimensão com cogeração, bem como, em sistemas de comunicações remotas, nomeadamente fornecimento de energia a antenas de telemóveis, de repetidores de rádio amadores, de transmissões de dados, de comunicações satélite, etc.

De forma análoga às MCFC, as SOFC podem ter como combustível um hidrocarboneto ou hidrogénio puro. No caso da utilização do hidrogénio puro as reacções químicas verificadas nos eléctrodos são a [f] e [i] e a reacção química global é a [j]. Quando o combustível é um hidrocarboneto, as reacções possíveis nos eléctrodos são a [f], [g], [i] e a [h] quando se usa só o gás natural e as reacções químicas globais são a [j] e a [k].

As reacções químicas verificadas nos eléctrodos são as seguintes:

No eléctrodo negativo (Ânodo da célula)



No eléctrodo positivo (Cátodo da célula)



Os iões O^{2-} deslocam-se através do electrólito do cátodo para o ânodo pela reacção de atracção do hidrogénio e do monóxido de carbono ao oxigénio, enquanto os electrões são forçados a circularem por um circuito externo do ânodo para o cátodo. Tal como nas MCFC nas de SOFC os iões deslocam-se do cátodo para o ânodo que é o contrário do que acontece na maior parte dos outros tipos de células de combustível.

Reacções químicas globais:



Como se pode verificar pelas reacções apresentadas as SOFC só produzem água se for usado apenas hidrogénio puro e produzem água e dióxido de carbono quando se usa um hidrocarboneto como combustível. Ambos (água e dióxido de carbono) devem ser constantemente removidos do cátodo para facilitarem a continuação da reacção.

Espera-se que as SOFC fiquem comercialmente disponíveis antes do ano 2005 e está previsto que serão comercializadas por aproximadamente \$1,500 kW instalado [Arthur,01].



Figura 3.16 – Sistema de geração de 100kW funcionando nos Países Baixos baseado na tecnologia de Óxidos Sólidos da Siemens Westinghouse
FONTE: <http://www.fetc.doe.gov>

3.6.5 Pilha de Células de Combustível Alcalinas (Alkaline Fuel Cells – AFC)

Nas células de combustível alcalinas, o electrólito é de uma mistura alcalina de Hidróxido de Potássio, sendo a temperatura de funcionamento da célula bastante variável de 65 a 220°C e a pressão é de aproximadamente uma atmosfera. Cada célula individual pode produzir no máximo até aproximadamente 1,1 a 1,2 VDC [Desert,01].

As AFC usam um electrólito que conduz os iões OH^- do cátodo para o ânodo, que é o oposto do que ocorre em muitos dos outros tipos de células de combustível que conduzem os iões do ânodo para o cátodo.

Os electrólitos das AFC podem ser móveis ou imóveis (electrólito líquido ou sólido). As células de combustível de iões móveis usam continuamente o fluido electrolítico que circula entre os eléctrodos. Os produtos água e calor que se libertam diluem-se e aquecem o electrólito e são retirados da célula através da circulação do electrólito.

Nas células de combustível de íões imóveis existe um eléctrodo que consiste numa pasta espessa que é retida por forças capilares dentro de uma matriz porosa de amiantos [Desert,01]. O produto água evapora-se do lado do fornecimento do gás hidrogénio no ânodo sendo posteriormente condensado nas saídas das células. O calor libertado é retirado por intermédio da circulação de um refrigerante.

Este tipo de tecnologia, devido a um conjunto grande de vantagens, têm sido usada pela NASA para vários tipos de missões espaciais, nomeadamente nas missões APOLO.



Figura 3.17 – Utilização da tecnologia Alcalina no espaço
FONTE: <http://www.internationalfuelcells.com/spacedefense/spaceshuttle.shtml>

Neste conjunto de vantagens inclui-se: a não libertação de gases poluentes, produzindo água potável que pode ser utilizada pela tripulação para diversos fins, terem um bom coeficiente de segurança, o seu funcionamento ser relativamente fácil e terem um rendimento bastante elevado, cerca de 70%. Além destas ainda têm como vantagens terem um baixo peso e volume por densidade de potência, as corrosões serem mínimas, baixa necessidade ou inexistência dos catalisadores caros como a platina, terem tempos de arranques de funcionamento rápidos e funcionarem a baixas temperaturas.

A grande desvantagem é que os combustíveis: oxigénio e hidrogénio tem de estar no estado puro pois este tipo de pilha de célula de combustível não tolera impurezas. É assim extremamente intolerante com o dióxido e monóxido de carbono. Têm ainda outras desvantagens como um tempo de vida bastante curto face a outros tipos de células de combustível e requererem um sistema de manuseamento da água bastante complexo, bem como, pelo facto de o electrólito ser líquido, tem de ser manipulado com os devidos cuidados.

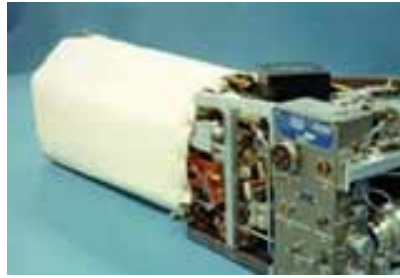


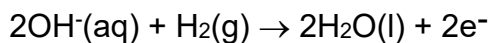
Figura 3.18 – Cada pilha alcalina usada pela NASA em naves espaciais é capaz de prover 12 kW continuamente, e até 16 kW para períodos curtos. Eficiência alta e baixo peso, levaram a sua preferência.

FONTE: <http://www.internationalfuelcells.com/spacedefense/spaceshuttle.shtml>

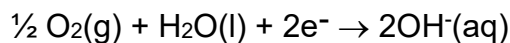
Até recentemente era uma tecnologia demasiado cara para aplicações comerciais, mas diversas melhorias no seu processo de construção ao nível do custo de fabrico leva a que este tipo de pilha de células de combustível possa vir a ser aplicada também em aplicações comerciais.

As reacções químicas verificadas nos eléctrodos são as seguintes:

No eléctrodo negativo (Ânodo da célula)

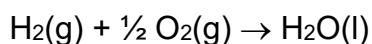


No eléctrodo positivo (Cátodo da célula)



Os iões OH^- vão atravessar o electrólito do eléctrodo cátodo para o eléctrodo ânodo pela acção da reacção atractiva do hidrogénio para o oxigénio, enquanto os electrões são forçados a circularem por um circuito externo.

Reacção química global



Como se pode concluir da reacção global das AFC acima é produzida água que deverá ser continuamente removida de forma a facilitar a continuidade da reacção.

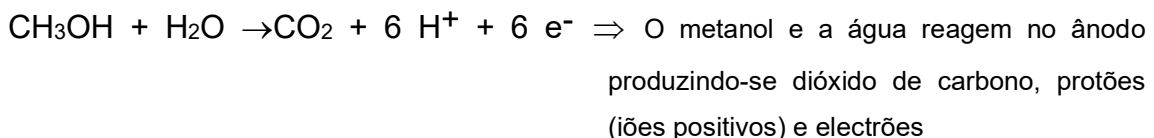
3.6.6 Pilha de Células de Combustível com Alimentação Directa de Metanol (Direct Methanol Fuel Cells – DMFC) - Direct Fuel Cells

A tecnologia DMFC processa o líquido metanol (combustível) directamente na superfície dos eléctrodos (não existe o processador de combustível externo) o que permite a construção de sistemas simples e compactos, embora não estejam envolvidas temperaturas de funcionamento muito elevadas 80 a 130°C. O rendimento eléctrico máximo de cada célula individual é de 50%, com a tensão máxima atingível de aproximadamente 1,18 V, podendo os electrólitos serem alcalinos ou ácidos [Gregor,03]. O problema da acumulação dos carbonatos no electrólito leva a que se opte pelos meios ácidos, visto serem mais resistentes à acumulação destes, logo os mais favoráveis para esta tecnologia.

No estado actual da arte das DMFC as aplicações desta tecnologia reduzem-se a alguns protótipos, embora os resultados sejam bastante animadores. As aplicações deste tipo de célula no futuro poderão ir desde centrais geradoras de energia eléctrica, sistemas que precisam de elevada qualidade de energia, escolas, aeroportos, sistemas isolados, hotéis, estações de caminho de ferro, portos marítimos, hospitais, lares e outras aplicações estacionárias. Devido ao facto de o metanol (composto químico rico em hidrogénio) ser mais fácil de transportar sobre a forma líquida do que o hidrogénio na forma pura, torna o metanol uma boa solução para aplicações em transportes rodoviários e pequenas aplicações portáteis.

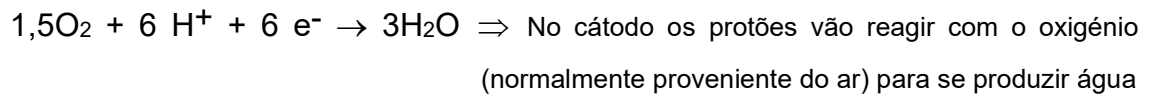
As reacções químicas verificadas nos eléctrodos são as seguintes:

No eléctrodo negativo (Ânodo da célula)

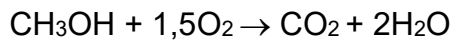


Os protões produzidos no ânodo vão passar pelo electrólito de polímero para o cátodo. Os electrões são forçados a irem pelo circuito externo onde podem ser usados para produzirem trabalho.

No eléctrodo positivo (Cátodo da célula)



Reacção química global



Como se pode concluir desta reacção química geral das DMFC os produtos são o dióxido de carbono e a água. Tal como em outros tipos de células estes necessitam de serem constantemente removidos de forma a manterem a reacção contínua.



Figura 3.19 – Pilha alimentada com metanol líquido, com vista a fornecer energia ao televisor portátil. A Toshiba pretende comercializar este modelo em 2005 e segundo o fabricante a pilha a metanol fornecerá cinco a dez vezes mais energia do que uma bateria de lítio-íon.

FONTE: <http://www.toshiba.com>

3.6.7 Outros tipos de Pilhas de Células de Combustível ainda em estado embrionário

As pilhas de células de combustível regenerativas (Regenerative Fuel Cells – RFC) conseguem produzir energia numa espécie de circuito fechado, o que lhes confere uma grande atractividade. O princípio do seu funcionamento é bastante simples, pois baseia-se na electrólise da água, nomeadamente com a utilização de Painéis Fotovoltaicos, o que dá origem ao hidrogénio e ao oxigénio. Tem assim os dois componentes básicos para o funcionamento da célula. Após se dar a reacção química entre estes dois vai haver novamente a formação de água, algum calor e energia. A água volta a circular em torno do electrolisador de energia solar e o processo recomeça. É, assim, uma forma de produzir energia limpa, com capacidade de armazenamento dos combustíveis básicos, para se poder produzir a energia quando esta for necessária, mesmo que possa não existir energia solar no momento. Poderá ser uma das apostas no futuro, permitindo um melhor aproveitamento das energias renováveis na produção de electricidade.



Figura 3.20 – Pilha de Células de Combustível Regenerativa (usa um sistema fotovoltaico para gerar H₂ por electrólise) de 1W, pesando 1,1 Kg e dimensões (c x l x h) : 210 x 330 x 286 mm
FONTE: http://www.fuelcellstore.com/htec_pempower1_rfc_set.html

Um outro tipo de células de combustível regenerativas ainda pouco conhecidas, chamadas de “Redox Flow”, podem armazenar ou produzir energia

através de reacções electroquímicas reversíveis entre dois eléctrodos que estão na forma líquida. Esta reacção electroquímica dá-se no interior da célula que tem compartimentos, um para cada electrólito, separados fisicamente por uma membrana de troca de iões. Podem ser usados diferentes pares de electrólitos.

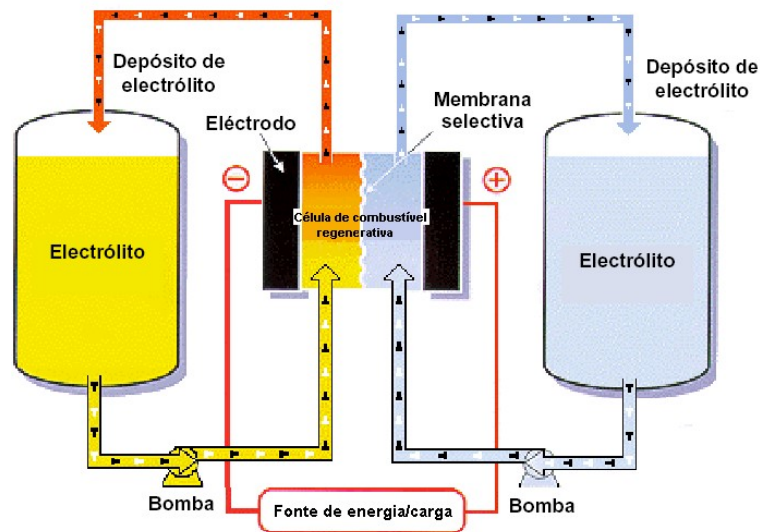


Figura 3.21 – Esquema de funcionamento de uma célula de combustível regenerativa
 FONTE: <http://www.cceeta.pt/downloads/pdf/Pilhas.pdf>

Consoante a capacidade dos depósitos de electrólitos instalados, a quantidade de energia armazenada poderá ser maior ou menor.

Este tipo de tecnologia pode ter aplicação prática no armazenamento do excesso de energia produzida que circula na rede (acumulação de energia nas horas de baixo consumo) e produção de energia eléctrica nas horas de maior consumo. Assim, a rede de transporte e de distribuição podem funcionar com factores de carga mais elevados, diminuindo a necessidade de se aumentar a capacidade das linhas existentes ou de se construírem novas. Este tipo de solução técnica também pode permitir uma melhor exploração do potencial das energias renováveis (eólica, solar, marés, minihídricas) com o armazenamento da electricidade “verde” que depois pode ser vendida em horas de maior consumo ou quando for necessária.

Esta tecnologia tem a grande vantagem de não causar danos no meio ambiente pois não há emissão de qualquer tipo de poluentes.

Têm como maior inconveniente o lento tempo de resposta às cargas e a demora na inversão do funcionamento como carga para fonte e vice versa.

Como em qualquer pilha de célula de combustível podem associar-se várias células de forma a construir-se pilhas de células de combustível com potências muito variadas e com diferentes formas físicas.

Outro tipo bastante recente e muito pouco conhecidas são as Células de Combustíveis Metálicos (Solid Metal Fuel Cells – SMFC) que utilizam combustível Metálico: Alumínio ou zinco. Foram desenvolvidas pela empresa Evonix, que diz que consegue produzir a 10% dos custos das fontes mais competitivas, bem como 5 vezes mais energia utilizando o mesmo espaço e que consegue 10 vezes mais duração em termos das instalações. Podem produzir-se em qualquer tamanho, havendo várias aplicações pensadas para a sua implementação: telemóveis, computadores portáteis, lap tops, motorizada, etc.

3.6.8 Síntese de alguns tipos de pilhas de células de combustível referidas

Tabela 3.1 – Tabela comparativa dos diferentes tipos de células de combustível

Tipo de célula de combustível	Ácido fosfórico	Membrana de Troca de Protões	Carbonatos Fundidos	Óxidos Sólidos	Alcalinas	Alimentação Directa de Metanol
Temperatura de operação (°C)	150 – 205	70 – 90	650	1000	65 – 220	80 – 130
Electrólito	Ácido Fosfórico	Polímero	Sais de carbonato fundidos	Cerâmico	Hidróxido de Potássio alcalino	Polímero sólido alcalinos ou ácidos
Combustíveis	H ₂ (Processado)	H ₂ (Processado)	H ₂ / CO / CH ₄ Outros hidrocarbonetos	H ₂ / CO / CH ₄	H ₂	CH ₃ OH (Metanol)
Processamento de combustível	Externo	Externo	Interno / Externo	Interno / Externo	Externo	Interno

Sensibilidade da(s) célula(s) a “pureza” do gás H ₂	Sensível ao CO Sensível ao S (como na forma H ₂ e COS) devendo ter < 50 ppm	Altamente sensível a impurezas, devendo ter < 10 ppm de CO	Baixa sensibilidade ao CO, misturas de H ₂ e CO podem ser usadas Alta sensibilidade ao S (como na forma H ₂ e COS) devendo ter < 0,5 ppm	Baixa sensibilidade ao CO, misturas de H ₂ , CO e metano podem ser usadas Alta sensibilidade ao S (como na forma H ₂ e COS) devendo ter < 1,0 ppm	Alta sensibilidade ao dióxido de carbono	Tipo de célula recente com estudos em decurso
Oxidante	O ₂ / Ar	O ₂ / Ar	CO ₂ / O ₂ / Ar	O ₂ / Ar	O ₂	O ₂ / Ar
Portador de carga	H ⁺	H ⁺	O ₃ ²⁻	O ²⁻	OH ⁻	H ⁺
Catalizadores	Platina	Platina	Níquel	Perovskites	Platina	Platina
Rendimento Eléctrico:	40%	40 a 50%	50%	60%	70%	40%
Rendimento Eléctrico + Calor:	85%		80%	80%		
Algumas Aplicações:	Escritórios, Escolas, aeroportos, hospitais, casas de saúde, hotéis, lares de idosos, aplicações móveis como autocarros e locomotivas	Aplicações automóveis, câmaras de vídeo	Produção de electricidade em grandes unidades fixas (com possibilidade de cogeração)	Estações remotas de energia, centrais de pequena e grande escala com cogeração, sistemas de comunicação remotos	Transporte aeroespacial, com possibilidade de no futuro virem a ser aplicadas também em aplicações comerciais	Centrais geradoras de energia eléctrica, sistemas que precisam de elevada qualidade de energia, escolas, aeroportos, hotéis, etc...

Pelo descrito nos vários tipos de pilhas de células de combustível poderá dizer-se que existem dois grupos de desenvolvimento destas tecnologias, classificados segundo a temperatura de funcionamento. As DMFC, não tipificam qualquer um

destes grupos pois apresentam características híbridas, sendo excluídas desta classificação dos principais tipos de pilhas de células de combustível.

Tabela 3.2 - Grupos de desenvolvimento dos principais tipos de células, classificados segundo a temperatura de funcionamento *Fonte: "Opportunities for Micropower and Fuel Cell / Gas Turbine Hybrid Systems in Industrial Applications", Arthur D. Little Inc.*

	Pilhas de combustível de baixa e média temperatura (<250°C)	Pilhas de combustível de alta temperatura (>600°C)
Tecnologias aplicáveis	<ul style="list-style-type: none">- AFC- PAFC- PEM	<ul style="list-style-type: none">- MCFC- SOFC
Dimensão típica	<ul style="list-style-type: none">- Os produtos disponíveis no mercado e em desenvolvimento com potências até 250kW	<ul style="list-style-type: none">- A maioria dos equipamentos em desenvolvimento têm potências na ordem de 2 MW, mas também se desenvolvem unidades com menos de 1 MW
Vantagens	<ul style="list-style-type: none">- Rendimento elevado- Emissões reduzidas- Arranque rápido (especialmente as PEMFC)- Potencial para redução significativa do custo resultante de produção em larga escala se for alcançado sucesso na área dos transportes	<ul style="list-style-type: none">- Rendimento muito elevado- Emissões reduzidas- Processamento de combustível mais simples- Não existe a necessidade de utilizar catalisadores de metais preciosos- Não são danificadas pelo CO- Potências mais elevadas
Desvantagens	<ul style="list-style-type: none">- Potencial de cogeração limitado- Processamento de combustível relativamente complexo- Mais sensíveis ao CO- Requerem catalisadores de metais preciosos- Custo elevado (PAFC)	<ul style="list-style-type: none">- Mercado limitado inicialmente à produção de electricidade (o que reduz o potencial para redução do custo)- Complexidade dos sistemas híbridos

3.7 Sistemas Auxiliares das Pilhas de Células de Combustível

A parte central um sistema de potência tendo como base uma pilha de células de combustível é constituído pelos eléctrodos, os electrólitos e as placas separadoras. Porém, frequentemente outras partes podem ocupar uma proporção grande do sistema de pilhas de células de combustível. Nas pilhas de células de combustível e especialmente nas de maiores dimensões recorre-se frequentemente a sistemas de cogeração, fazendo com que a pilha de pilha de células de combustível pareça ser na realidade uma pequena e insignificante parte do sistema inteiro, como se pode ver nas Figuras 3.21 e 3.22. Os componentes “extras” requeridos dependem em grande parte do tipo de pilha de células de combustível, e fundamentalmente do combustível usado.

Em todas as pilhas de células de combustível menos nas de menores dimensões o ar e o combustível precisam de circular pela pilha com a ajuda de bombas ou sopradores. Frequentemente são usados compressores, que às vezes são acompanhados pelo uso de intercoolers como nas máquinas de combustões internas.

Como já foi referido e é do conhecimento geral todas as células de combustível produzem a energia em DC, com uma variação de tensão considerável conforme a potência solicitada, o que raramente será satisfatório para ligação directa a uma carga eléctrica, e assim algum tipo de condicionamento da saída de potência é quase sempre necessário. Este pode ser feito por um simples regulador de tensão (estabilização da tensão a fornecer à(s) carga(s)) ou por um conversor DC/DC (alteração da tensão de fornecimento à(s) carga(s) elevando-a ou reduzindo-a em relação a saída das células). No caso destes sistemas de GD é ainda necessário um inversor de DC para CA o que representa uma parte significativa dos custos do sistema.

Os motores eléctricos também são necessários e são uma parte vital de um sistema de pilha de células de combustível, pois são responsáveis para colocarem em funcionamento as bombas, os sopradores e os compressores mencionados antes.



Figura 3.22 – Protótipo de células de combustível HydroGen 1 da General Motors/Opel em 2000. Com um tanque de 75 litros de hidrogénio líquido o carro têm uma autonomia de 400 Km.
FONTE: [Gregor,03]

O armazenamento do combustível é claramente uma parte integrante de muitos sistemas. Se o combustível usado na pilha de células de combustível não é o hidrogénio, então alguma forma de processamento do combustível será precisa. Estes sistemas de processamento são frequentemente muito grandes e complexos, por exemplo quando se obtém o hidrogénio a partir da gasolina num carro. Em muitos casos as extrações dos compostos de enxofre (desulfurização) nas pilhas de alta temperatura ou de monóxido de carbono nas de baixas temperaturas ou de outros resíduos venenosos do combustível (consoante o tipo de célula), são necessárias como forma de evitar o envenenamento das células de combustível (recorre-se a sistemas de purificação dos combustíveis). Caso contrário existirá um decréscimo do rendimento e uma maior dificuldade de responder às cargas, que em casos extremos poderá levar a paragem do funcionamento das células.

Normalmente, são precisas várias válvulas de controlo, bem como reguladores de pressão. Na maioria dos casos é preciso um controlador (autómato ou computador) para coordenar as várias partes constituintes do sistema. Este controlador tem que decidir de forma eficaz quando é que deve ligar os sistemas da pilha de células de combustível ou desligar, podendo ser um processo complexo, especialmente para as células de combustível de temperatura altas, devido ao elevado número de factores críticos a controlar.

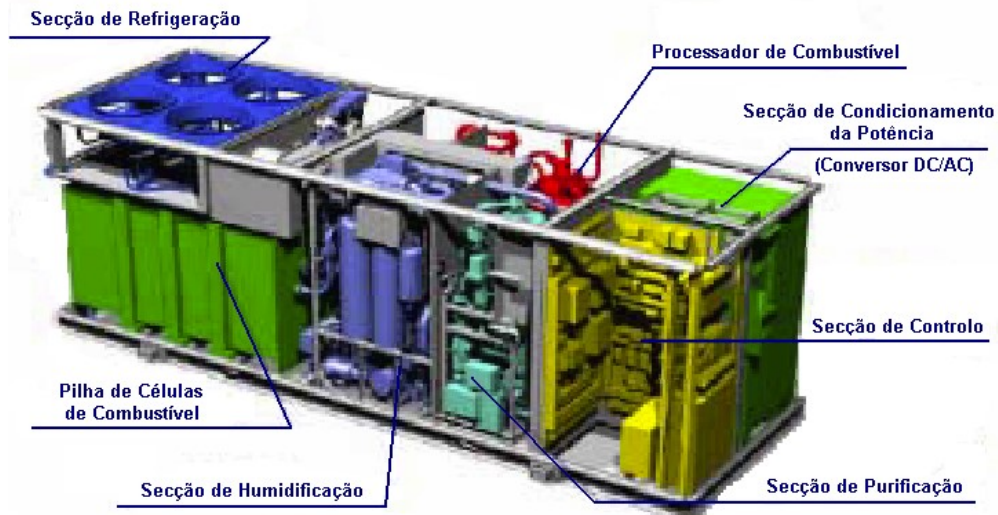


Figura 3.23 – Desenho de um sistema com uma pilha de células de combustível PEM, em que é perfeitamente visível que as células de combustível ocupam uma pequena parte do espaço total.

FONTE: http://www.eva.wsr.ac.at/publ/pdf/fuelcell_gas2.pdf

Para todas as pilhas de células de combustível com excepção das de menores potências é necessário um sistema de arrefecimento. No caso de sistemas combinados de produção de calor e energia, são normalmente usados os permutadores de calor, que permitem o uso do calor num outro lugar do processo. Às vezes, no caso das pilhas de células de combustível de temperatura mais altas, algum do calor gerado na pilha de células de combustível é usado em pré-aquecimento do combustível e/ou ar.

3.8 Sistemas Híbridos

3.8.1 Pilha de Células de Combustível + Micro-turbina

Um sistema híbrido pode definir-se como qualquer sistema de produção de electricidade que englobe mais do que um tipo de tecnologia. Dentro desta categoria de sistemas, os sistemas pilha de combustível / (Micro)turbina de gás têm sido alvo de atenção por parte de grandes fabricantes de equipamento para produção de electricidade.

As (micro)turbinas a gás apresentam a vantagem de produzir electricidade a baixo custo e com baixas emissões, mas o seu rendimento está termodinamicamente limitado pelo processo de combustão.

As pilhas de células de combustível apresentam baixas emissões e elevados rendimentos a escalas relativamente pequenas, mas são ainda muito dispendiosas para a maioria das aplicações correntes.

Conjugando uma pilha de células de combustível (DFC) de alta temperatura ($T > 600^{\circ}\text{C}$) com uma (micro)turbina a gás é possível produzir energia eléctrica com um rendimento superior ao que seria obtido com qualquer uma das tecnologias isoladamente e a um custo que poderá ser intermédio.

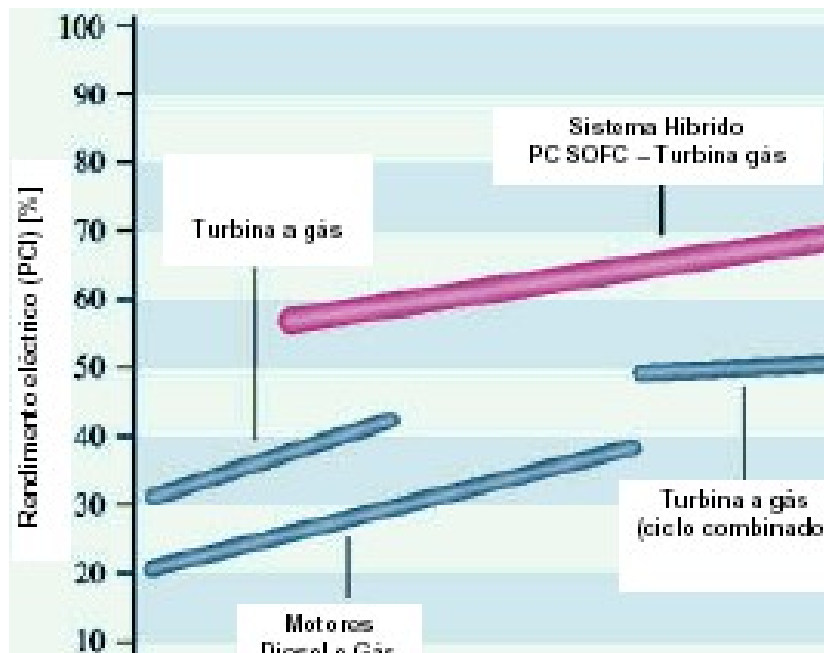


Figura 3.24 - Rendimento dos sistemas híbridos (PC SOFC-Turbina gás) face a outras tecnologias
FONTE: www.siemmens.com

Os sistemas híbridos pilha de combustível / turbina de gás podem apresentar várias configurações consoante o tipo de pilha de células de combustível envolvida.

Devido ao facto de as pilhas de células de combustível do tipo SOFC atingirem uma temperatura de cerca de 1000°C , podem funcionar no modo “topping”, ou seja, podem ser colocadas no ponto de temperatura máxima do ciclo.

Relativamente às pilhas de células combustíveis do tipo MCFC atingem temperaturas na ordem dos 600°C e funcionam no modo “bottoming” sendo colocadas no ponto de temperatura mínima do ciclo. Na figura seguinte mostram-se uma das configurações possíveis, embora possam ser possíveis mais.

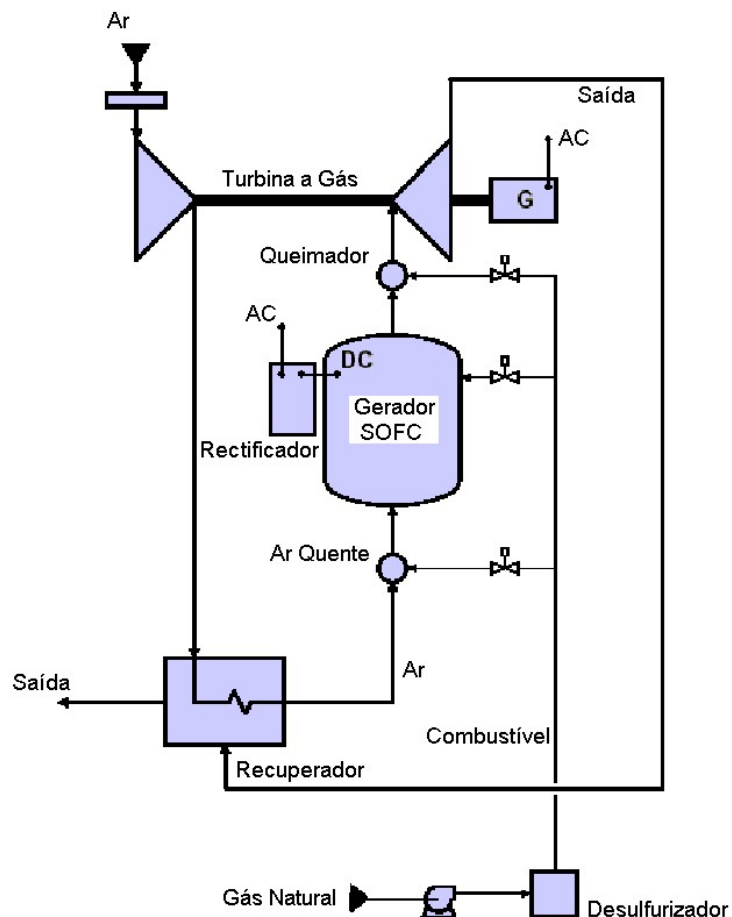


Figura 3.25 – Configuração de um sistema híbrido: pilha de células de combustível / micro-turbina
 FONTE: www.siemmens.com

O quadro que se segue resume as características gerais de funcionamento de sistemas híbridos: pilha de células de combustível / turbina de gás.

Tabela 3.3 - Características técnicas dos sistemas híbridos: pilha de células de combustível / turbina de gás. *Fonte:* “Opportunities for Micropower and Fuel Cell / Gas Turbine Hybrid Systems in Industrial Applications”, Arthur D. Little Inc

Rendimento eléctrico [%]	65 – 75
Vida útil [anos]	20 – 30 (estimada)
Emissões [g/kWh] CO ₂ (c/ gás natural) SO ₂ NO _x CO UHC	270 – 310 desprezável <0.009 <0.027 <0.015
Ciclo de operação	- Tipicamente deve ter elevadas taxas de utilização (65%) devido aos elevados custos de fabrico e características de arranque / paragem - As pilhas de combustível de alta temperatura são apropriadas para funcionar em cogeração - O potencial para a cogeração está limitado pelo rácio calor/electricidade do sistema
Dimensão típica dos sistemas	- Híbridos com micro-turbina: 200 – 500kW - Outros sistemas: até 25MW
Manutenção	- Inspeção / manutenção preventiva de rotina (trimestral/anual) - Substituição das pilhas de combustível (5 – 10 anos)

3.8.2 Pilhas de Células de Combustível de Diferentes Tipos de Tecnologias Combinadas

Nos sistemas de pilhas de células de combustível nomeadamente nas de maior potência existem muitas oportunidades para o projecto em sistemas modernos, existindo um vasto campo de criatividade para os engenheiros especialistas nesta actividade. Um conceito bastante recente e que promete no futuro são os sistemas híbridos que consistem na combinação de diferentes tipos de pilhas de células de combustível. Com este tipo de combinação obtêm-se vantagens que permitem aumentar os benefícios de cada tipo de tecnologia de pilhas de células de combustível em relação a sua implementação individual (separada).

Um dos exemplos possíveis é a combinação da tecnologia SOFC com a PEMFC. Na parte do tipo de tecnologia SOFC o processamento interno directo dá-se sob condições que levam a uma fraca utilização do combustível produzido (parte do combustível não é usado pela SOFC). Isto faz com que exista uma saída de potência elevada do processamento, para um valor relativamente baixo da potência produzida pela pilha de célula de combustível SOFC. O combustível não utilizado aparece à saída do ânodo, onde vai sofrer uma reacção de troca ao combinar-se

com a água para gerar dióxido de carbono (sai para a atmosfera) e hidrogénio que passa a próxima etapa. Segue-se um estado de processo onde os vestígios de monóxido de carbono são removidos através da oxidação selectiva do gás rico em hidrogénio. Este gás uma vez arrefecido é susceptível de ser usado como combustível numa PEMFC. Assim, o uso de dois tipos diferentes de pilhas de células de combustível para a produção de energia resulta num alto rendimento do sistema. Estes sistemas analisados do ponto de vista económico são bastante atraentes, uma vez que os estudos mostram, um custo de construção para a mesma potência maior só com a utilização das SOFC, porque os custos que se antecipam para as PEMFC são relativamente baixos em relação ao sistema (SOFC-PEMFC) [James,00]. Além disso esta associação pode permitir dispensar o processador de combustível externo da tecnologia PEMFC (normalmente para o gás natural) que é complexo, caro e grande. Este processamento do combustível é assim feito directamente sobre os eléctrodos da SOFC, sendo assim processado internamente neste tipo de pilha de células de combustível.

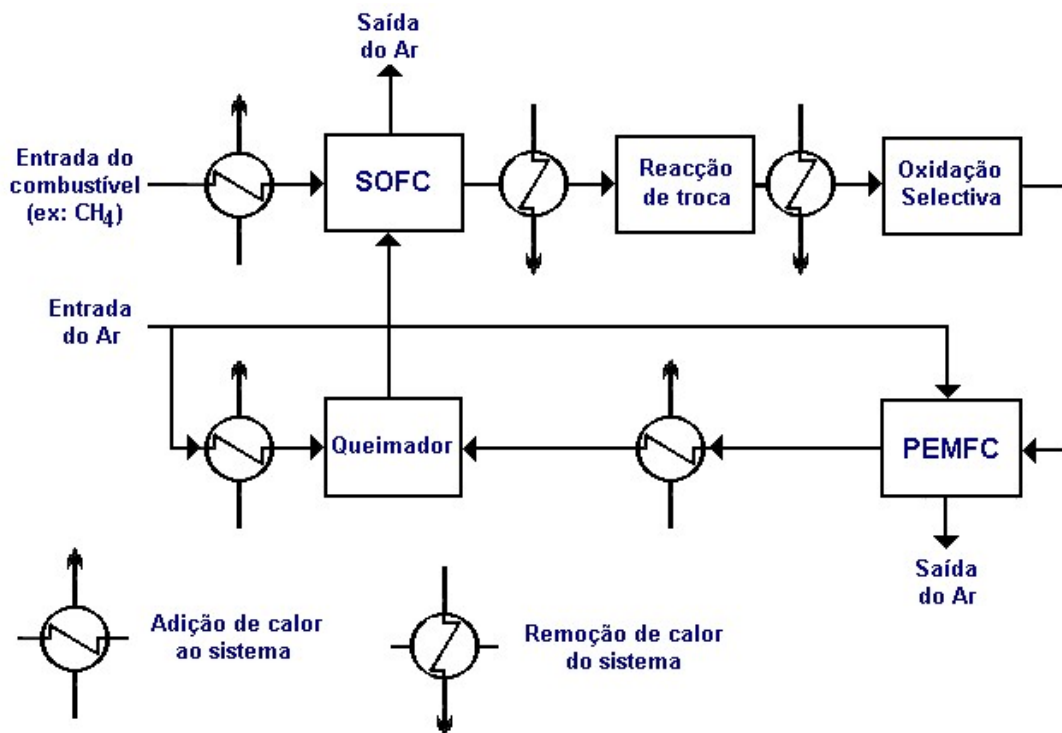


Figura 3.26 – Sistema de tecnologia híbrido SOFC-PEMFC
 FONTE: [James,00]

Tabela 3.4 - Resumo das potências de saída do sistema híbrido mostrado na figura 3.26

Potência da pilha de células de combustível SOFC	369,3 kW
Potência da pilha de células de combustível PEMFC	146,7 kW
Potência da turbina	100,3 kW
Potência do compressor	-100,8 kW
Potência total de saída do sistema	515,5 kW
Potência eléctrica de saída do sistema	489,7 kW
Eficiência Global	61 %

3.9 O Futuro e as Pilhas de Células de Combustível

Actualmente o consumo mundial de energia eléctrica ronda os 14 trilhões quilowattthora, em 2020 o consumo deverá rondar os 22 trilhões quilowattthora [FETC,99].

Os combustíveis fósseis são um bem escasso, na posse apenas de alguns países, que cada vez se vão tornando mais caros, como aconteceu recentemente com o crude que em menos de um ano triplicou o seu preço, apesar de neste momento estar transitoriamente em baixa.

Neste contexto, ter-se-á de encontrar uma forma alternativa e competitiva de produzir energia que gradualmente substitua os combustíveis fósseis e esta poderá estar nas pilhas de células de combustível.

São limpas, silenciosas, possuem rendimentos bastante superiores aos sistemas de combustão tradicional, com manutenção reduzida por não terem peças em movimento. Com esta forma de produção de energia, o nosso país pode tornar-se menos dependente dos combustíveis importados, fortalecendo assim a nossa economia. As emissões de gases responsáveis pelo efeito de estufa serão reduzidas, bem como, as chuvas ácidas.

Aplicando-se este tipo de tecnologia aos projectos de potência para centrais produtoras, deixa-se a produção centralizada, para se apostar gradualmente na produção local, poupando-se, quer na construção de grandes linhas de transporte para a energia, quer na protecção destas e outros equipamentos associados, bem como, na manutenção destes investimentos. Há que referir que também se poupa nos custos da exploração, uma vez que as perdas com a produção descentralizada

são substancialmente reduzidas quer nas linhas, quer na diminuição considerável do número de transformadores (elevadores e abaixadores), bem como, na quantidade de aparelhagem de protecção. Também os custos da produção baixam, pois o rendimento das células de combustível é substancialmente mais elevado.

A última barreira a ser vencida, que restringe actualmente o uso das pilhas de células de combustível são ainda nos seus preços actuais.

Com o decurso do tempo, eventuais novas descobertas no melhoramento desta tecnologia, a produção em massa das pilhas de células de combustível e em oposição a uma cada vez maior escassez de fontes de energia não renováveis que conduzirá à subida dos preços destes combustíveis (petróleo, carvão, gás natural, etc...), a inexistência destes na natureza em certos países que estão dependentes dos que os possuem, irá certamente fazer com que a tecnologia do futuro no domínio energético (quer ao nível fixo, quer móvel) sejam as pilhas de células de combustível.

Perante estes cenários poderão então ser feitas algumas previsões. Segundo o departamento de energia dos Estados Unidos da América [DOE,95] existirão quatro fases de introdução da comercialização das pilhas células de combustível.

- Fase 1:

Até ao ano 2000. Introdução das PAFC, que já são actualmente comercializadas operando a 200°C, que podem fornecer água quente para o aquecimento industrial e residencial. O rendimento eléctrico ronda os 40-45%, chegando aos 85 % no caso da utilização do calor. São consideradas células de combustível, de primeira geração.

- Fase 2:

Comercialização até 2003. Introduzindo o conceito de gás natural a alta temperatura com as MCFC (650°C) e as SOFC (1000°C) capazes de atingirem 60 % de rendimento eléctrico, com emissões bastantes baixas e cerca de 40.000 horas de funcionamento médio de vida. O rendimento deste tipo de células poderá atingir os 80% com o aproveitamento do calor libertado. Esta tecnologia é altamente prometedora pois integra o conceito de DFC ("Direct Fuel cell") em que é possível converter internamente o combustível (exemplo: Gás Natural) em energia eléctrica dispensando o investimento no processador de combustível, com as vantagens

apontadas de produção mais compacta de energia, com maior potência por área, redução de peso da pilha, diminui-se o custo de projecto e construção da pilha, aumento do rendimento global.

- Fase 3:

Até 2010 prevê-se a introdução da comercialização de sistemas híbridos de turbinas/células de gás de combustível com rendimento eléctrico de 70% a 80%.

- Fase 4:

Antes de 2015, serão comercializadas novas gerações de células, usando uma composição de estado sólido e técnicas de fabricação bastantes avançadas para serem atingidos 80% de rendimento eléctrico, sem emissões poluentes, tempos de vida muito longos e um custo de \$400 Dolares/kW.

Se estas previsões são ou não atingíveis, só o tempo o dirá.

De forma resumida pode dizer-se que são esperadas grandes oportunidades de entrada no mercado dos vários tipos de pilhas de células de combustível. Vários tipos de nichos de aplicações encontram-se actualmente em surgimento que serão seguidas pelos mercados da produção em massa. Estes estão a ser servidos por companhias novas e por algumas empresas de grandes dimensões que se encontram a trabalhar com especialistas nestas áreas. Será interessante ver quais as empresas que se conseguirão implementar de forma firme no mercado, mas uma coisa está clara actualmente, as pilhas de células de combustível estão aqui para ficar.

3.10 Principais Motivos para a Utilização das Pilhas de Células de Combustível

3.10.1 Vantagens Globais

a) Generalidades

A produção de energia eléctrica através da tecnologia das pilhas de células de combustível proporciona um elevado nível de eficiência global, comparativamente com as outras formas tradicionais de produção de energia. O sistema na sua forma tradicional engloba normalmente um processador de combustível, os terminais de potência, limitadores de potência e na maioria dos casos, equipamentos para aproveitamento dos gases quentes provenientes da reacção química. É importante a optimização das características técnicas da pilha de células de combustível e do sistema de apoio com a finalidade de aumentar a eficiência, mas também tentar minimizar o custo da electricidade nas aplicações. Uma das principais razões da penetração das pilhas de células de combustível é poderem permitir a produção de energia eléctrica a um menor custo, com um menor consumo de combustíveis fósseis, motivo pelo qual podem fazer frente às outras tecnologias tradicionais de produção de energia.

b) Modularidade e transportabilidade

Pelo facto da energia ser obtida através de uma reacção química significa que a pilha de células combustível possui uma excelente resposta dinâmica às variações de cargas, ou seja, uma solução óptima para sistemas com grandes variações da carga em curtos espaços de tempo. Além disso, a sua implantação no próprio local, significa que tenha o mínimo de perdas no transporte e distribuição de energia eléctrica.

Estas podem ser feitas em pequenas unidades modulares em grandes quantidades (permite a redução de custo por unidade), facilmente transportáveis e montadas num determinado local em tempo muito reduzido. Se por qualquer motivo deixarem de ser necessárias em um determinado local, poderão num curto espaço de tempo ser facilmente deslocadas para um outro, onde exista deficiência de

energia. Um aspecto importante a ter em consideração é que nas pilhas de células de combustível não se nota tanto a variação da sua eficiência global face a outros tipos de formas de produção em função do tamanho da instalação produtora, o que poderá ser um factor importante a ter em conta na altura da opção da tecnologia de produção.

c) Múltiplas Utilidades

Decorrente do processo de funcionamento normal das pilhas de células de combustível, gera-se uma quantidade significativa de calor que pode ser aproveitado para produzir vapor ou água quente, como nas aplicações de cogeração, nomeadamente na indústria, na conversão em energia eléctrica, pelo uso de uma turbina a vapor. Esta optimização permite que haja um aumento da eficiência do sistema quando este é aplicado em processos industriais, edifícios, centros comerciais e centros hospitalares.



Figura 3.27 – Fotografia tirada em Abril de 2003 na Feira de Hannover. Sistema de cogeração de Pilha de Células de Combustível de Óxidos Sólidos “HXS 1000 PREMIERE” da Sulzer. Esta unidade destina-se a aplicações em casas unifamiliares, funcionando a gás natural. Segundo o fabricante têm uma potência eléctrica máxima de 1kW e uma térmica de 2,5 kW, sendo o rendimento para a parte eléctrica de 25 a 30 % e o global (eléctrico + térmico) de aproximadamente 85%.

d) Rendimento

Efectuando uma análise dos rendimentos na área de produção energética, as pilhas de células de combustível apresentam um elevado rendimento na conversão de combustível em energia eléctrica. No típico motor de combustão interna o

rendimento eléctrico é de apenas 30%, nas pilhas de células de combustível este rendimento varia entre os 40% a 70%. Estas têm claramente vantagem sobre os processos existentes, tanto no rendimento como na qualidade de energia que delas advém. Isto pode explicar-se devido à transformação directa nas células de energia química em eléctrica, isto é, requerem menos transformação de energia que uma máquina de combustão. Toda a transformação de energia tem uma perda associada assim, quanto menores forem as transformações, melhor é o rendimento.

As pilhas de células de combustível têm o rendimento máximo em vazio, descendo de forma relativamente lenta e linear à medida que a carga aumenta. Esta variação de rendimento é significativamente mais estável do que quando se usa uma máquina eléctrica convencional, devido ao rendimento nas máquinas convencionais descer bastante com níveis carga elevados ou baixos, em relação ao nível óptimo de funcionamento.

Para além disso, a utilização do calor proveniente das reacções internas da pilha de célula de combustível, aumenta o rendimento do sistema para os 80% a 85%.

e) Simplicidade

Os princípios essenciais de funcionamento de uma pilha de células de combustível são muito simples, com a inexistência de movimento mecânico no interior desta e com a conversão directa da energia (sem combustão). Isto pode e tem conduzido a sistemas altamente seguros e de longa duração.

3.10.2 Ambientais

a) Avaliação Nacional

As questões ambientais têm gradualmente assumido uma importância crescente a nível mundial, tendo vindo a ser incorporadas nas políticas nacionais, comunitárias e internacionais, sendo disso exemplo o recente protocolo de Quioto [UNFCCC,97]. A componente ambiental mais directamente ligada ao Sector Eléctrico é o ar, uma vez que é um dos sectores que mais contribui para as emissões atmosféricas. Neste contexto destacam-se as emissões de partículas, compostos de enxofre (essencialmente SO₂), compostos de azoto (NO_x) e dióxido

de carbono (CO_2). As emissões de SO_2 e NO_x têm impactos ambientais de âmbito regional, tendo o CO_2 um âmbito global.

Compostos de enxofre (SO_2) – de origem antropogénica resultam essencialmente da queima de combustíveis fósseis. Verifica-se que a combustão na produção de energia eléctrica representam cerca de 56% das emissões de SO_2 da indústria nacional [ERSE,00].

Compostos de azoto (NO_x) – de origem antropogénica resultam das queimas a altas temperaturas de combustíveis fósseis em instalações fixas nos quais se incluem as centrais de produção de energia eléctrica, que contribuem com cerca de 19% das emissões de NO_x que ocorrem a nível Nacional [ERSE,00].

Dióxido de carbono (CO_2) – é um dos gases que contribui mais significativamente para o chamado efeito de estufa que está associado ao aquecimento global do Planeta e consequentes alterações climáticas. Pela informação disponibilizada não é possível distinguir com clareza a parcela correspondente às centrais de produção de energia eléctrica, no entanto estima-se que 34% das emissões de CO_2 são referentes à energia e indústrias transformadoras a nível nacional [ERSE,00].

Todas as centrais de produção de energia eléctrica a partir de combustíveis fósseis são uma ameaça para a saúde pública, havendo assim, a necessidade de desenvolver meios e tecnologias que minimizem os impactos ambientais.

b) Baixo Impacto Ambiental das Pilhas de Células de Combustível

Devido a um impacto ambiental mínimo, as pilhas de células de combustível proporcionam um meio alternativo para a produção de energia eléctrica, sendo hoje em dia muito atractivas devido à crescente consciência da necessidade de um meio ambiente limpo.

Quando é usado o hidrogénio como combustível os subprodutos da reacção são a água pura e o calor, o que significa que a pilha de combustível pode ser vista como tendo “zero emissões”. Isto poderá ser uma grande vantagem se forem aplicadas aos veículos que circulam dentro das cidades. Porém, deve ter-se em consideração que actualmente na grande maioria dos casos são usados os combustíveis fósseis, quer sejam directamente sobre os eléctrodos das células com

o processamento interno do combustível (DFC) ou pela extracção do hidrogénio através do processador de combustível externo à célula.

As únicas emissões de uma pilha de células de combustível quando usa o combustível fóssil são os vestígios de compostos de enxofre (SO₂), composto de azoto (NO_x) e dióxido de carbono (CO₂), cujos valores estão em mais profundo contraste com os processos correntemente utilizados na produção de energia.

Para além disso, estas pilhas de células de combustível funcionam sem nenhuma parte móvel, e não requerem um processo de combustão ruidoso, o

que faz com que ao nível da poluição acústica sejam muito silenciosas emitindo apenas os ruídos provocados pelo funcionamento dos sistemas auxiliares, sendo por exemplo de 60 db o valor do ruído a 30 metros numa PC25 [Fonte: www.fetc.doe.gov/]. Estes atributos combinados fazem com que a pilha de células de combustível seja um processo de produção de energia *amigo do ambiente*. Por terem rendimentos bastante elevados face as tecnologias tradicionais, emitirão níveis muito baixos de CO₂ (quando usam os combustíveis fósseis), proporcionando uma elevada eficiência ambiental.

Assim, são ideais para serem implementadas em zonas sensíveis ou históricas, ou seja proporcionam um baixo impacto ambiental e estão caracterizadas por sistemas próximo de zero de emissão de poluentes para o meio envolvente.

3.10.3 Fiabilidade

Sabendo que a fonte primária de combustível para as pilhas de células de combustível são o gás natural, o propano, o gás de carvão, o metanol e outros combustíveis contendo hidrocarbonetos, bem como, outros métodos já referidos (decomposição da água para a obtenção de H₂, etc...) isto significa que a produção de energia pode ser assegurada mesmo quando falte um determinado combustível

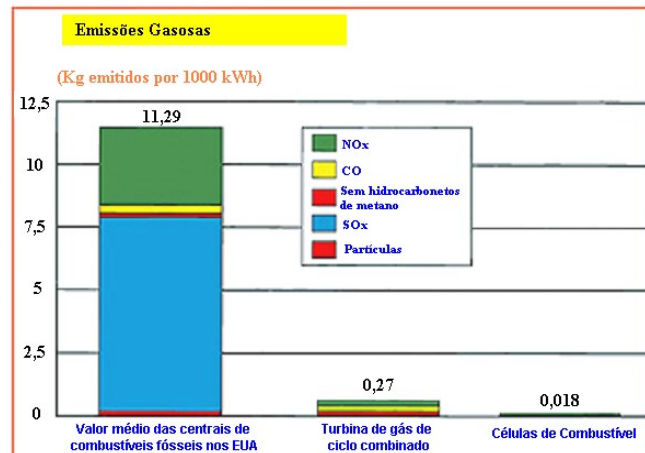


Figura 3.28 – Comparação das emissões gasosas libertadas pelas células de combustível com o valor médio das centrais dos U.S.A que usam combustíveis fósseis e turbina a gás de ciclo combinado

FONTE: <http://www.loganergy.com/comercial/commercial.html>

primário (diversificação). Além disso, são sistemas que têm uma baixa taxa de avarias, o que permite garantir a continuidade de serviço em aplicações extremamente sensíveis à interrupção da energia eléctrica, embora estas estejam sujeitas a grandes operações de manutenção periódicas (ex. substituição dos electrólitos).

3.11 Barreiras à Penetração das Pilhas de Células de Combustível

A desvantagem mais importante das pilhas de células de combustível na actualidade é a mesma para todos os tipos de pilhas de células de combustível: o custo.

Uma outra desvantagem tem a ver com a tecnologia das pilhas de células de combustível não serem uma tecnologia familiar, isto é, o conhecimento destas encontra-se apenas num número limitado de pessoas.

A falta de infraestruturas de produção e distribuição de pilhas de células de combustível, bem como, de apoio pós-venda são outros obstáculos. Os processos de produção do H₂ actuais são caros e recorrem ao uso intensivo de energia e derivam muitas vezes de combustíveis fósseis.

Os sistemas de armazenamento do hidrogénio gasoso são grandes e pesados e têm uma baixa densidade energética por unidade de volume de hidrogénio. Os sistemas de armazenamento líquidos são menores e mais simples, mas têm de funcionar a temperaturas criogénicas (inferiores a -253°C). Alternativamente se for usado um hidrocarboneto ou álcool, tem que se usar um processador de combustível externo ou interno, simplificando o armazenamento do combustível, mas pode aumentar a complexidade do sistema e existe alguma poluição local, resultante do uso do hidrocarboneto ou álcool.

Um outro factor negativo é que as pilhas de células de combustível necessitam de um combustível relativamente puro, isto é, livre de contaminantes. Estes contaminantes de que o hidrogénio tem de estar livre dependem do tipo de célula de combustível usado, podendo ser compostos de enxofre e carbono (monóxido e dióxido) e combustíveis residuais líquidos. Estes podem desactivar o catalizador das células de combustível, provocando uma redução na sua performance e podendo

levar à sua paragem. Nenhum destes contaminantes inibe as máquinas de combustão interna.

A água não deve gelar dentro das células de combustível, pois pode causar um dano irreversível relacionado com a sua expansão. Durante o funcionamento os sistemas das pilhas de células de combustível geram o calor suficiente para impedir que a água gele em ambientes normais, mas quando o tempo está muito frio as pilhas de células de combustível devem ser mantidas mornas ou a água residual deve ser removida de dentro destas.

As células de combustível de membrana de troca de protões não devem secar durante o uso e têm que permanecer húmidas durante o armazenamento. Qualquer tentativa de as colocar em funcionamento não respeitando estas condições pode conduzir a destruição da membrana.

Um outro factor negativo é que as pilhas de células de combustível com alguma potência requerem sistemas de controlo e de apoio complexos (ver descrição mais promenorizada no ponto 3.7).

Embora as células de combustível de uma pilha possam não ser excessivamente pesadas, o seu peso combinado com o dos sistemas de apoio e armazenamento do combustível são actualmente as maiores desvantagens em relação as máquinas de combustão internas.

Os sistemas de pilhas de células de combustível são uma tecnologia em expansão. Como qualquer tecnologia nova deve ter-se em conta que a redução do custo, peso e tamanho levando ao aumento da confiança e ajudam o consumidor a optar por este tipo de soluções.

3.12 Aplicações Correntes das Pilhas de Células de Combustível

Existem algumas aplicações específicas que necessitam de padrões típicos de qualidade de energia e que podem beneficiar da Geração Distribuída das pilhas de células de combustível.

As pilhas de células de combustível podem ser usadas em sistemas que não tolerem a interrupção do serviço, para se poder garantir a segurança da instalação e evitar custos que sejam inerentes a essa mesma paragem. Estes são denominados por sistemas auxiliares, na eventualidade de existir um corte do fornecimento de energia por parte da rede eléctrica, o sistema auxiliar composto por pilhas de células

de combustível, passa automaticamente a fornecer energia à instalação, estabelecendo assim, um funcionamento ininterrupto. Na figura 3.29 é possível ver cinco unidades de pilhas de células de combustível PC 25™, ligadas em paralelo que produzem uma potência de 1MW e funcionam como fonte primária do Centro de Processamento dos Correios (Norte-Americano).



Figura 3.29 – Cinco unidades de Pilhas de combustível PC 25™, do Centro de Processamento dos Correios do Alaska.

FONTE: Power Assurance

A necessidade de energia eléctrica e calor para uma determinada actividade poderá ser um factor decisivo para a aplicação de determinados tipos de pilhas de células de combustível, uma vez que o processo de conversão electroquímico pode atingir rendimentos muito elevados, chegando em certas tecnologias à ordem dos 85%, nestas condições.

O regime de funcionamento é expresso pelo diagrama de cargas de uma determinada rede de distribuição. Pelo facto de existirem variações na potência solicitada ao longo do dia, os custos da energia vão flutuar, dependendo os mesmos, da procura e da potência disponível no próprio sistema. Então, em regimes de consumos mais elevados a energia fornecida ao sistema é mais cara, proporcionando maior potencial à tecnologia das pilhas de células de combustível integradas na Geração Distribuída.

No sector eléctrico os consumos de energia têm crescido regularmente ao longo do tempo. As companhias distribuidoras devem dispensar diversos cuidados às redes cuja exploração está a seu cargo de modo a satisfazerem esse crescimento. Uma colocação estratégica das pilhas de células de combustível pode trazer benefícios para

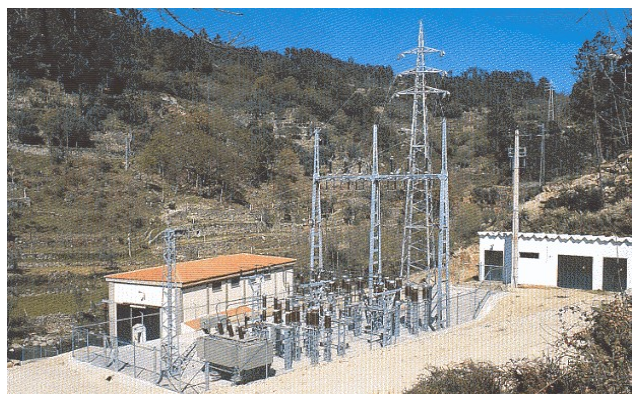


Figura 3.30 – Subestação elevadora da Central Mini-hídrica - S. Pedro do Sul.

FONTE: [Fotografia cedida pela HidroCentrais]

todo o sistema de uma rede integrada desde a Produção, Transporte (AT), Subestações e Distribuição em MT e BT, evitando assim, proceder a reforços das

instalações existentes, à construção de novas instalações ou mesmo evitar a modificação de toda a estrutura existente, obtendo-se actualizações mais económicas para fazer face à resposta de evolução de cargas.

Aplicações em zonas remotas, em que pelo facto de se encontrarem em áreas longínquas, sem infra-estrutura eléctrica, tornam economicamente inviável a ligação à Rede Eléctrica.

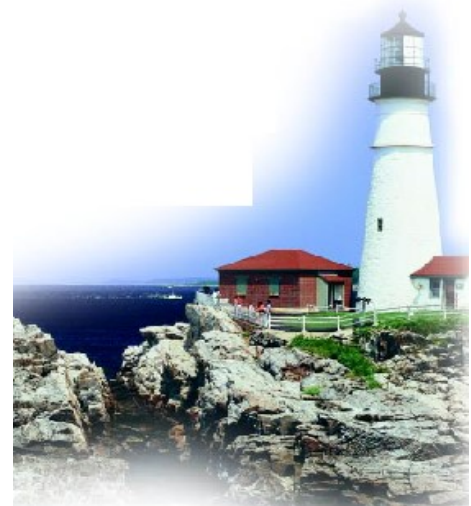


Figura 3.31– Farol, longe da Rede Eléctrica Nacional dos Estados Unidos da América
FONTE: www.fetc.doe.gov/

3.13 Pilhas de Células de Combustível vs Baterias

A transferência de carga dentro da pilha de células de combustível ocorre pelo movimento de iões de um eléctrodo para o electrólito, enquanto os electrões fluem entre os eléctrodos pelo circuito externo. Assim, uma pilha de células de combustível fornece energia eléctrica da mesma maneira que uma bateria. Porém, os reagentes na pilha de células de combustível são o combustível (ex: hidrogénio) e o oxidante (ex: oxigénio do ar) que são constantemente fornecidos aos eléctrodos, enquanto que na bateria a reacção é nos materiais (por ex: hidróxido de níquel e cádmio) usados nos eléctrodos. A diferença é que os eléctrodos na pilha de células de combustível não se desgasta facilmente e a energia eléctrica é gerada enquanto o combustível for fornecido. Nas baterias, descarregáveis, poderá ser invertida a reacção electroquímica e os eléctrodos restabelecem o estado original de carga após se ter descarregado.

As pilhas de células de combustível podem substituir as tradicionais baterias nos dispositivos electrónicos de consumos portáteis. Os sistemas de pilhas de células de combustível não requerem carregamento, bastando reabastecê-las o que é muito mais rápido do que o tempo de carregar uma bateria. Por exemplo, uma pilha de células de combustível que funcione a metanol pode fornecer energia por muito mais tempo que uma bateria de nicad (cerca de 20 vezes) [Physics,00]. As

razões são a maior densidade de energia do metanol, e o facto de que as baterias terem que armazenar ambos os reagentes sólidos e volumosos, enquanto as pilhas de células de combustível podem retirar o segundo reagente (oxigénio) do ar.

Existe a possibilidade de serem facilmente cheias com uma substituição da cápsula de combustível, e tem um tamanho semelhante às baterias mas têm apenas uma fracção do peso e mais baixo custo de funcionamento. Por exemplo, um litro de metanol pode dar energia continuamente a um computador portátil durante um intervalo de tempo superior a uma semana [Chemistry,00].

Os desenvolvimentos recentes concentram-se na redução do tamanho das pilhas de células de combustível com utilização de componentes miniaturizados. Eles usam directamente o metanol diluído (DMFC). Algumas reciclam o subproduto obtido água para diluírem o combustível de metanol puro como forma de aumentarem a eficiência. O problema que actualmente se põe é demonstrar que estes dispositivos podem ser produzidos em massa mais baratos que baterias. Mas uma coisa é certa, as baterias, actualmente deixaram de ser a única escolha para fornecer energia a produtos com baixo valor de potência.

4. O Combustível “Hidrogénio”

Cada combustível pode libertar uma porção fixa de energia quando reage com o oxigénio para formar água. Esta quantidade de energia é medida experimentalmente e quantificada através do que é designado por poder calorífico superior e poder calorífico inferior. A diferença entre o poder calorífico superior (HHV) e o poder calorífico inferior (LHV) é o “calor de vaporização” e representa a quantidade de energia necessária para vaporizar o combustível de líquido para combustível gasoso, assim como a energia necessária para converter a água em vapor [Desert,01].

Os poderes caloríficos superiores e inferiores de diferentes combustíveis são indicados no quadro a seguir:

Tabela 4.1 - Estudo comparativo dos poderes caloríficos de diferentes combustíveis Fonte: [Desert,01]

Combustível:	Valor do Poder Calorífico Superior (a 25°C e 1 atm)	Valor do Poder Calorífico Inferior (a 25°C e 1 atm)
Hidrogénio	141,86 KJ/g	119,93 KJ/g
Metano	55,53 KJ/g	50,02 KJ/g
Propano	50,36 KJ/g	45,6 KJ/g
Gasolina	47,5 KJ/g	44,5 KJ/g
Gasóleo	44,8 KJ/g	42,5 KJ/g
Metanol	19,96 KJ/g	18,05 KJ/g

O hidrogénio tem a mais alta energia por unidade de peso comparativamente com qualquer combustível, uma vez que o hidrogénio é o elemento mais leve e não tem os pesados átomos de carbono. É por esta razão que o hidrogénio têm sido usado intensamente nos programas espaciais onde o peso é crucial. Especificamente a quantidade de energia libertada durante a reacção do hidrogénio é cerca de 2,5 vezes do poder de combustão de um hidrocarboneto (gasolina, gasóleo, metano, propano, etc...). Assim, para satisfazer um consumo energético, a massa de hidrogénio necessária é apenas aproximadamente uma terça parte da massa de um hidrocarboneto (ver Tabela 4.1). A alta energia contida no hidrogénio

também implica que a energia de explosão do gás hidrogénio seja aproximadamente 2,5 vezes a dos hidrocarbonetos normais. Logo, para a mesma massa as explosões do gás hidrogénio são mais destrutivas e mais rápidas.

Embora o hidrogénio seja o combustível ideal para a maioria das pilhas de células de combustível, existem actualmente poucas infra-estruturas a hidrogénio e este tem que ser produzido a partir de fontes de energia primárias. O tipo de combustível primário usado e o processamento do combustível, feito no local (no caso de produção de energia estacionária) ou a bordo de (no caso de transporte) dependerá da aplicação, da disponibilidade do combustível certo no local e do tipo exacto de pilha de célula de combustível.

Os tipos de pilhas de células que foram descritos usam o hidrogénio (ou um composto rico neste) como o combustível preferido, por causa da sua alta reactividade para a reacção electroquímica no ânodo, e porque a oxidação do hidrogénio produz água que é ambientalmente benigna.

Este capítulo discute as opções tecnológicas para dispor do hidrogénio desde a produção, transporte e armazenamento, bem como, a sua produção local ou centralizada e o impacto no sistema global.

A próxima secção 4.1 trata das características das diferentes tecnologias de produção do hidrogénio a partir de uma fonte de energia quer seja produzido a partir de fontes renováveis ou não renováveis, estabelecendo uma comparação entre as várias técnicas de produção.

Embora o hidrogénio seja frequentemente produzido no local de consumo com processadores de combustível, por vezes é produzido em grandes fábricas, e é transportado e armazenado para um posterior uso nas pilhas de células de combustível. Já existem, algumas infra-estruturas para produção e abastecimento do hidrogénio, pois é usado pela indústria química.

Há quem veja o hidrogénio como um vector de energia (um método de armazenar e transportar energia) do futuro para a substituição dos combustíveis fósseis, sendo este produzido a partir de fontes renováveis de energia.

Na secção 4.2 é abordada a distribuição (transporte) do hidrogénio e na 4.3 as várias formas possíveis de armazenamento do hidrogénio.

4.1 Diferentes Tecnologias de Produção do Hidrogénio

O hidrogénio é o elemento mais abundante no Universo e o mais leve, sendo também o mais simples da tabela periódica de Mendeleiev. É conhecido desde há centenas de anos como um gás que se obtém quando ácido sulfúrico diluído é posto em contacto com o ferro, sendo inflamável no ar. Henry Cavendish mostrou que o gás hidrogénio se forma pela acção de ácidos como o clorídrico ou o ácido sulfúrico em contacto com metais como zinco e o ferro. Ele também fez explodir misturas deste gás em contacto com o ar com faíscas eléctricas (1784), e encontrou um produto que parecia “água pura”. Mais tarde Antoine Lavoisier explicou os resultados de Cavendish, e deu ao gás o nome de “hidrogénio”, proveniente do grego “formar-água”. Esta decomposição da água nos seus componentes fez cair a ideia, já há algum longo tempo estabelecida de que a água seria apenas formada por um elemento.

Na terra não existe o hidrogénio livre, estando sempre associado a outros elementos e para ser obtido “puro” é necessário gastar energia na dissociação de uma fonte primária. Sendo assim, o hidrogénio não é uma fonte primária de energia mas sim, uma fonte intermediária, por isso não deve ser referido como uma fonte energética, pois é apenas um vector energético, isto é, uma moeda de troca.

A escolha do melhor método de produção do hidrogénio depende da quantidade que queremos produzir e do seu grau de pureza.

As tecnologias de produção do hidrogénio necessitam de energia sobre alguma forma como calor, luz ou electricidade de forma a que se inicie o processo [DOE,02].

São bastante diversificadas, sendo de salientar as seguintes.

4.1.1 Electrólise da água

Este método baseia-se na utilização da energia eléctrica, para separar os componentes da água (hidrogénio e oxigénio), sendo o rendimento global do processo da ordem dos 93% [DOE,95].



Um bom método inventado e estudado no final dos anos 80 e nos anos 90, recentemente patentado (1999), altamente promissor, não agressivo para o meio ambiente é a obtenção do hidrogénio por electrólise da água usando um electrolisador com uma(s) membrana(s) de troca de prótons (PEM – Próton Exchange Membrane).

A energia eléctrica poderá vir de fontes renováveis, como a energia solar, eólica, hídrica, maremotriz, geotérmica, etc ...

Com este tipo de fontes renováveis o uso da electrólise tem como vantagem ser uma forma de produzir hidrogénio perfeitamente limpa. Mas também tem aspectos negativos, como serem necessárias grandes quantidades de energia, sendo que em geral as fontes de energia usadas são não renováveis e consequentemente poluidoras.



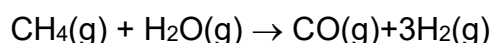
Figura 4.1 – Electrolisador portátil com tecnologia PEM comercializado pela Protonenergy

FONTE: <http://www.protonenergy.com>

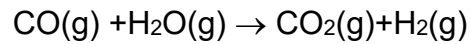
4.1.2 Vapor reformando o gás natural ou outros hidrocarbonetos

Esta técnica consiste em expor o gás natural ou outros hidrocarbonetos a vapor a altas temperaturas para produzir o hidrogénio, monóxido de carbono e dióxido de carbono.

Esta tecnologia é usada pela indústria, sendo a maioria do hidrogénio obtido pelo “processamento do vapor” de gás natural (metano):



O passo seguinte é converter o monóxido de carbono com vapor para produzir hidrogénio e dióxido de carbono adicional, resultando maior obtenção de hidrogénio do processo.



O hidrogénio que é possível aproveitar do gás natural através deste processo andar­á na casa dos 70 a 90% [DOE,95].

Com estes combustíveis fósseis como o metano (CH₄), propano (C₃H₈), butano (C₄H₁₀) e octano (C₈H₁₈) que contêm hidrogénio na sua constituição, têm-se uma forma económica de se obter o gás hidrogénio.

Figura 4.2 – Fotografia do Processador de Combustível HALIAS™ da Chevron Texaco, na Feira de Hannover em Abril de 2003. Este obtém o hidrogénio a partir do gás natural ou propano, tendo uma capacidade de produção de 120 litros / minuto, sendo a sua potência máxima de 7,5 kW e o rendimento da conversão em hidrogénio de 75%.



Porém este método têm três desvantagens. A primeira é que a produção de hidrogénio com este método, para responder a um consumo posterior fica mais cara por unidade energética, do que se o combustível primário for simplesmente usado por combustão. A segunda é que este método só se aplica aos combustíveis fósseis que são uma fonte não renovável de energia e um dia irão deixar de ser usados como fonte de energia. A terceira é o dióxido de carbono que se liberta para o meio ambiente.

Todos os dias a indústria produz 2831684,66 m³ (100 000 000 ft³) de hidrogénio dos quais 99 % é produzido com este método chamado de vapor reformando os hidrocarbonetos [HOPE,00].

A gaseificação do carvão, seguida de processos de separação, é também uma das técnicas de como se pode obter o hidrogénio a partir do carvão, havendo no presente momento alguns trabalhos de pesquisa nesta área [Carlos,01].

Cada tipo de célula(s) de combustível tem determinados requerimentos ao nível do combustível que lhe é fornecido (Tabela 3.1). Basicamente nas células de combustível de baixa temperatura é necessário que o processador de combustível (externo) seja capaz de responder aos seus pedidos específicos de combustível. Isto é por exemplo nas PAFC a mistura rica em hidrogénio têm de conter menos de 0,5 % de monóxido de carbono. As PEMFC necessitam que o gás fornecido não tenha partículas de monóxido de carbono, enquanto as MCFC e as SOFC são capazes como já se viu anteriormente de usarem o monóxido de carbono como combustível.

Um problema, fundamentalmente da utilização dos combustíveis fósseis, é o perigo do envenenamento pela existência de partículas de enxofre na mistura rica em hidrogénio nomeadamente nas PAFC, MCFC e SOFC, bem como, nas AFC pela presença do dióxido de carbono no gás.

Como forma de evitar estes envenenamentos com monóxido de carbono, dióxido de carbono, enxofre e outros tipos de contaminantes, pode-se recorrer consoante o tipo de pilha de célula de combustível a diversas técnicas de "limpar" o combustível, o que se encontram bem explicadas em literatura técnica, nomeadamente: [James,00]; [Gregor,03]; [Handbook,00] e [Deset,01].

4.1.3 Fotobiológico (Photobiological)

Com esta tecnologia alguns micróbios fotosintéticos produzem H₂ nas suas actividades metabólicas usando a energia luminosa. Com o recurso de sistemas catalíticos e de engenharia o grau de produção de hidrogénio pode atingir os 24% de rendimento [DOE,95].

Tem como vantagem ser um método de produção de H₂ limpo e eventualmente poderá ser barato.

A desvantagem deste método é que ainda se precisa de fazer trabalho de pesquisa de forma a que o processo seja melhorado.

4.1.4 Gaseificação de biomassa e pirólises (Biomass Gasification and Pyrolysis)

Em 1996, investigadores americanos acharam enzimas de duas formas de bactérias resistentes ao calor - uma descoberta em montes de escória de carvão queimando sem chama, a outra em aberturas vulcânicas profundas no Pacífico – onde o gás hidrogénio é libertado a partir de moléculas de glicose. Porque ambas as enzimas são resistentes a calor, poderão ser usadas com este, o que fará com que as reacções se dêem mais rapidamente [Martyn,00].

A madeira e o papel são constituídos por celulose, que é um polímero da glicose, sendo eventualmente possível, o uso destas enzimas para produzir hidrogénio de pedaços de madeira e aparas e de papel usado.

A produção de hidrogénio com este método pode ser o resultado da alta-temperatura que o gasifica, bem como das pirólises de baixa temperatura resultantes da biomassa (resíduos de aglomerados, madeira, mato da limpeza das florestas, resíduos agrícolas, etc...) tendo como catalisador estas bactérias resistentes ao calor. Esta tecnologia está actualmente também disponível para combustíveis fósseis.

4.1.5 Outros métodos na produção do hidrogénio

Na reunião anual da Associação Americana para o Avanço da Ciência (American Association for the Advancement of Science) em Fevereiro de 2000 foi anunciado que tinha sido descoberto um tipo de algas que pode produzir hidrogénio sob condições cuidadosamente controladas. Um litro da cultura de algas poderá fornecer aproximadamente 3 cm³ de hidrogénio por hora. A equipa de investigação espera poder vir a aumentar este rendimento para umas 10 vezes [Science,00].

O Hidrogénio pode ser obtido pela reacção de metais muito reactivos (como cálcio ou sódio) com água, ou, como já mencionado acima, pela acção de ácidos sulfúrico ou clorídrico com metais moderadamente reactivos como o ferro ou zinco [Science,00].

Alguns do hidrogénio que é produzido na indústria usa o processo de Haber quando se fabrica a amónia. Outros métodos incluem processos durante a refinação do crude, durante a fabricação da margarina e do metanol [Science,00].

O Hidrogénio ganha de dia para dia importância como “o combustível do futuro”, quer para a produção de energia eléctrica, quer para o transporte e no aquecimento da casa.

Cada vez mais hidrogénio será usado para estes propósitos.

4.2 Breve Referência a Distribuição do Hidrogénio

O hidrogénio pode ser produzido em grandes quantidades em fábricas especializadas, ou em pequenas quantidades no local onde é necessário. A produção em grandes quantidades beneficia da economia de escala e a fábrica pode ser localizada perto de uma grande massa de água, indispensável a grande parte dos métodos de produção de hidrogénio. Alguns métodos de produção como a partir do carvão ou da biomassa só podem ter lugar em larga escala.

Alternativamente a produção em pequenas quantidades pode reduzir os problemas relacionados com o transporte, com a energia, que pode ser facilmente obtida da electricidade, do gás natural, solar, etc... Com a produção local, devido a existência não de uma grande unidade produtora, mas várias dispersas, a quantidade de equipamento utilizado na produção de hidrogénio é significativamente maior, aumentando os custos de manutenção em relação a produção em larga escala. Se for necessária uma quantidade bastante pequena, os combustíveis fósseis poderão ser processados a bordo por exemplo de um carro “movido” a células de combustível, embora estes sistemas sejam complexos e caros.

Uma infra-estrutura de energia com base no hidrogénio inclui a produção, o armazenamento, as estruturas e métodos de transporte, estações de abastecimento para instalações de potências, as várias tecnologias que convertem o combustível hidrogénio em energia para edifícios, veículos e aplicações portáteis.

Nesta parte do trabalho são focadas as principais infraestruturas que permitem que o hidrogénio se desloque do seu ponto de produção para um dispositivo consumidor final. Hoje em dia 83% do hidrogénio é produzido fundamentalmente de forma descentralizada no próprio local de consumo [DOE,02]. Fabricando-se o

hidrogénio onde é necessário, são evitados o alto custo e a ineficiência do transporte de energia e pode ser tirado o proveito da alta eficiência do transporte de outras formas de energia.

Os outros 17% do hidrogénio usado são fundamentalmente distribuídos e transportados por “pipelines”, garrafas e tanques.

O transporte do hidrogénio gasoso efectuado por “pipelines” é semelhante ao usado para a distribuição do gás natural. Um “pipeline” é uma rede de tubagens que permitem a circulação do hidrogénio sobre a forma gasosa das instalações de produção deste gás para as indústrias em áreas fortemente industrializadas, bem como, em ligações mais curtas entre a produção local e os locais de consumo. As redes dos E.U.A. de gás hidrogénio têm um comprimento total de aproximadamente 752 Km, tendo os tubos de gás hidrogénio 30,48 cm (12 polegadas) de diâmetro e não os 91,44 cm (36 polegadas) usados nas redes de gás natural. [HOPE,00]. Encontram-se em funcionamento no Texas, Louisiana, Califórnia e Indiana sendo operadas por multinacionais especializadas nomeadamente: Air Liquide Group, Air Products and Chemicals Inc e Praxair Inc.

Devido às diferenças de densidade energética entre os dois combustíveis (Hidrogénio e Gás Natural) em termos de volume, debaixo de condições idênticas deve ser bombeado três vezes mais volume de hidrogénio para se conseguirem idênticas quantidades de energia.

Nos “pipelines” de hidrogénio é preciso ter presente que pequenas aberturas, juntas ou soldaduras mal feitas podem dar origem a fugas, devido às moléculas do gás hidrogénio serem muito pequenas. Um outro problema com a distribuição do hidrogénio é este poder reagir com as paredes de metal do “pipeline”, desgastando-as com o tempo e até mesmo poderem vir a aparecer fugas. Para se evitarem estes problemas recorrem-se a métodos que incluem a mistura do gás hidrogénio com outros gases ou o uso de cimento comprimido, plásticos ou vários aços na construção do pipeline ou à adição de inibidores desta reacção no próprio tubo.

A deslocação do gás hidrogénio rege-se pelas leis dos gases, sendo que o armazenamento quer em depósitos ou pipelines deve ter sempre em conta o comportamento dos gases no que diz respeito à pressão, temperatura e volume.

O hidrogénio também pode ser distribuído sobre a forma gasosa em cilindros e reboques com tanques próprios para o efeito, com pressões normalizadas da ordem dos 150 a 400 bar (200 e 300 bar são as pressões normalizadas no nosso país),

embora sejam possíveis pressões mais elevadas, bem como, o transporte em camiões, vagões e barcos.

Para distribuições a grandes distâncias superiores a 1000 milhas (1609,344 Km) o hidrogénio é transportado normalmente sobre a forma líquida evaporando-se no local de uso.

Relativamente ao transporte de hidrogénio na forma líquida também pode ser feito por camiões, barcos e vagões. Estes devem possuir tanques refrigerados com bons isolamentos de forma a que o hidrogénio se mantenha frio e se evite a passagem das moléculas do estado líquido para o gasoso.

Na actualidade, um grande consumidor de hidrogénio líquido é a NASA, com os seus projectos de exploração espacial. Nos E.U.A. apenas existem actualmente 6 instalações de produção do hidrogénio liquefeito, correspondendo estas a apenas 2% da produção total do hidrogénio produzido nesse país [HOPE,00].

Todas estas formas de abastecimento do hidrogénio poderão vir a ser aplicadas em larga escala às pilhas de células de combustível, fornecendo-se por uma ou outra forma de abastecimento consoante a quantidade de hidrogénio necessário ao funcionamento da pilha de células de combustível, tendo sempre em conta a melhor solução técnico-económica para a aplicação em causa.

4.3 Formas de Armazenamento do Hidrogénio

Em qualquer veículo em que não é fornecida a potência através de baterias ou por uma provisão externa de energia eléctrica, a energia é armazenada a bordo na forma de combustível que pode ser consumido e convertido em outras formas de energia numa máquina. Aspectos importantes como a segurança, o espaço necessário para armazenar o combustível suficiente para assegurar um bom abastecimento, e as condições que são precisas para o armazenamento devem ser tidos em consideração.

Relativamente aos aspectos da segurança há uma percepção pública difundida que o hidrogénio é perigoso. Mas durante quase um século e meio, muitas cidades foram iluminadas por gás de carvão, e durante mais de um século foi usado por milhões de pessoas para cozinhare. Tipicamente, 50% do volume de gás de carvão era hidrogénio.

Vários estudos aprofundados, inclusivé um recente pela Agência Nacional Norte-Americana de Padrões (U.S. National Bureau of Standards), estabeleceram que os perigos de usar hidrogénio como um combustível são diferentes do petróleo/gasolina ou gasóleo, mas nenhum é maior do que o destes. O hidrogénio é certamente inflamável e explosivo no ar, tendo valores comparáveis ou melhores que os combustíveis. Qualquer fuga de hidrogénio dispersar-se-á rapidamente subindo no ar por causa da sua baixa densidade, bem como, uma chama de hidrogénio também subirá em lugar de espalhar horizontalmente.

Quanto a questão do espaço este depende do método de armazenamento que seja usado.

O processamento dos hidrocarbonetos ou metanol poderá ser bem uma fase intermédia para a transição para uma economia do hidrogénio em larga escala.

Se a combustão é eficiente a 100%, a energia libertada num dm^3 de petróleo é aproximadamente igual àquela que combustão de 30 dm^3 de hidrogénio liberta à pressão de 100 atmosferas [Research,00].

Embora uma pilha de células de combustível seja duas vezes mais eficiente na conversão da energia química em eléctrica que uma máquina de combustão interna [Martins,03], está provado que é preciso bastante hidrogénio para se alcançar uma gama aceitável de potência. Onde existe mais espaço disponível o hidrogénio pode ser armazenado na forma gasosa, sendo comprimido. Este método de armazenamento é usado por exemplo nos tectos dos autocarros com pilhas de células de combustível PEMFC das frotas de Chicago e Vancouver (que têm uma autonomia de cerca de 550 km), e em unidades de pilha de células de combustível usadas nas habitações.

As condições de armazenamento tem a ver com certas formas de armazenamento que requerem condições específicas, sendo o caso do armazenamento do hidrogénio no estado líquido. O hidrogénio líquido tem a desvantagem de ter que estar a uma temperatura muito baixa, pois evapora-se a -253°C , de forma que quando está debaixo de pressão, precisa de muita energia para se liquefazer e manter frio, o que torna o processo bastante caro, e menos eficiente energeticamente.

O armazenamento por absorção em um metal ou por formação de um hidreto de metal é muito caro, e depois do seu armazenamento é preciso aquecimento a 300°C antes do hidrogénio ser libertado.

Postos estes aspectos em consideração resta pois fazer uma breve descrição de cada um dos métodos possíveis para o armazenamento do combustível hidrogénio.

4.3.1 Hidrogénio Líquido (Liquid Hydrogen)

O hidrogénio é um gás à temperatura ambiente e a pressão atmosférica, com uma forte diminuição da temperatura pode condensar-se, passando para o estado líquido. Consegue-se armazenar uma quantidade maior de hidrogénio por unidade de volume, bem como, facilitar o seu transporte (fornecimento em maiores quantidades). A conversão do hidrogénio do estado gasoso para o estado líquido requer uma grande quantidade de energia sendo um processo caro (cerca de 40% da energia contida no hidrogénio pode ser perdida), pois como já foi referido só se mantém líquido a temperaturas inferiores a -253°C . Isto pode ser uma desvantagem, mas em contrapartida precisam-se de pequenos espaços para guardar grandes quantidades de energia, o que torna este método ideal para a aplicação em automóveis e aviões pois os tanques podem ser pequenos e leves. O hidrogénio líquido é consideravelmente mais denso que o gasoso mas ainda é muito mais volumoso que a gasolina. Sistemas com iguais quantidades de energia podem ser 4 a 10 vezes mais pesados do que um tanque a gasolina equivalente. [Desert,01]

Os perigos do hidrogénio liquefeito são menores que o comprimido, pois se existir uma fuga o combustível vai ter de aquecer de forma a ir evaporando-se e vai libertando-se sobre a forma gasosa mais lentamente para a atmosfera. O uso, manipulação e conhecimentos do hidrogénio líquido estão muito avançados e mesmo com aplicações práticas, nomeadamente na indústria automóvel com as pilhas de células de combustível.

4.3.2 Armazenamento do hidrogénio sobre a forma de gás comprimido (Compressed Gas Storage)

Esta tecnologia está actualmente disponível nomeadamente sobre a forma de cilindros (botijas) ou tanques sobre pressão, sendo um método de armazenamento directo amplamente usado quando são necessárias pequenas quantidades de gás.

O hidrogénio armazenado deste modo pode ser fornecido à indústria, estabelecimentos de investigação e de ensino podendo estes cilindros (botijas) ou tanques serem facilmente obtidos em vários tamanhos, logo também para pequenos equipamentos com pequenas pilhas de células de combustível.

Pode ser usada a mesma tecnologia que foi desenvolvida para armazenamento de gás natural para o hidrogénio, podendo ser os cilindros (botijas) ou tanques de variados materiais nomeadamente: aço, alumínio ou plástico.

Os novos materiais permitem assim guardar o hidrogénio para uma posterior utilização em pilhas de células de combustíveis, a pressões bastante elevadas e em excelentes condições de segurança. Este método é bom para utilizações onde o espaço disponível não é problema, podendo o hidrogénio ser comprimido em tanques ou outro tipo de recipiente próprio.

A pressão de compressão do hidrogénio pode andar entre 200 e 250 bar para tanques de armazenamento de 50 litros, normalmente de alumínio ou carbono (grafite), podendo ser usados em pequenos projectos industriais ou nos transportes.

Se for comprimido o hidrogénio para utilização em larga escala as pressões podem atingir os 500-600 bar, aumentando a densidade do armazenamento à medida que a pressão aumenta.

Relativamente ao custo da compressão do hidrogénio para uma pressão de 350 bar poderá ser exigida uma energia de aproximadamente 5% do valor energético total do hidrogénio a comprimir, variando este valor com a capacidade do fluxo e a eficiência dos compressores usados. [Desert,01]

As vantagens principais de se armazenar o hidrogénio como gás comprimido são: simplicidade e a inexistência de perdas energéticas com o passar do tempo (após a compressão do H₂).

Este método de armazenamento é amplamente usado em aplicações onde a solicitação de hidrogénio é variável e não é muito alta, nomeadamente em unidades

de pilha de células de combustível, nos autocarros, automóveis, em habitações, em estabelecimentos comerciais e industriais.



Figura 4.3 – Fotografia de dois depósitos feitos de material com compostos de carbono, de armazenamento do hidrogénio sobre a forma comprimida no automóvel “Hydrogen3 compressed 700” da GM, na Feira de Hannover em Abril de 2003. A pressão de serviço dos depósitos é de 700 bar, têm uma capacidade máxima de 77,4 litros (3,1 Kg) e um peso de 95 Kg, permitindo ao automóvel uma autonomia de 270 Km.

4.3.3 Absorção do gás em sólido (Gas-on-solid Absorption)

Este é um método pouco conhecido sabendo-se apenas que as técnicas de absorção de carbono consistem na ligação do carbono com átomos de hidrogénio.

É introduzido o hidrogénio num recipiente com um substrato de partículas finas de carbono, onde este é seguro por forças moleculares.

O carbono absorve o hidrogénio de -185 a -85°C e de 21 a 48 bar, aumentando a quantidade absorvida a temperaturas mais baixas. Aquecendo a 150°C o hidrogénio é libertado [Desert,01].

Este método de absorção do gás em sólido (carbono) pode aproximar-se à densidade do armazenamento do hidrogénio líquido e é também uma forma muito segura de armazenamento tal como no armazenamento com hidretos em alta e baixa temperatura.

A vantagem do carbono é que pode ser produzido de forma económica em grandes quantidades. Este sistema para armazenamento de hidrogénio não foi ainda completamente desenvolvido, mas os investigadores dizem que esta tecnologia será comercialmente viável dentro de três anos.

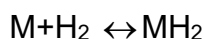
4.3.4 Microesferas (Microspheres)

Sendo uma tecnologia em desenvolvimento as esferas de vidro, muito pequenas podem guardar o hidrogénio a altas pressões. As esferas são carregadas com o gás hidrogénio a altas temperaturas, deixando-o passar através das paredes de vidro. Com o abaixamento da temperatura o hidrogénio é guardado dentro destas paredes.

Uma vez armazenado, as bolas podem ser guardadas a condições ambientes sem perda de hidrogénio. Com o fornecimento de algum calor o hidrogénio pode ser libertado. Actualmente estão a ser feitas experiências para se conseguir aumentar a taxa de libertação do hidrogénio quebrando-se as esferas.

4.3.5 Hidretos químicos (metálicos) em alta e baixa temperatura (Chemical Hydrides- high and low temperature)

Os vários tipos de metais com alguma percentagem de pureza ou puros podem combinar-se com o hidrogénio (sob alguma pressão). A equação geral é:



Estes decompõem-se quando aquecidos havendo uma libertação de hidrogénio (pode ser aproveitado o calor libertado da pilha de células de combustível). O hidrogénio pode assim ser armazenado em metais com densidades mais elevadas do que pela compressão simples.

É um sistema seguro (considerado muito mais seguro que um tanque de gasolina líquida) pois o hidrogénio é armazenado a uma pressão insignificante e assim a fuga não se dá de modo rápido e perigoso. Além disso a temperatura do recipiente cai com a libertação do hidrogénio inibindo a libertação deste. Estes tipos de sistemas de armazenamento são eficientes, sendo necessário utilizar um metal com boa capacidade de absorção a temperaturas apropriadas.

A curva da figura abaixo mostra que a pressão no recipiente aumenta com temperaturas mais elevadas e decresce com o decréscimo da temperatura.

Carregando e Descarregando um Cilindro de Hidretos Metálicos

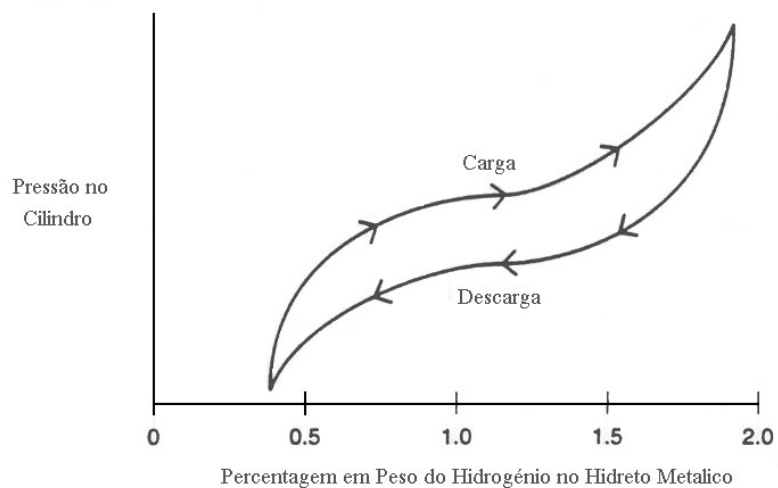


Figura 4.4 – Variação da pressão e da percentagem em peso do hidrogénio durante a carga e descarga dum cilindro de hidretos metálicos

FONTE: [Walt Pyle,98]

Quando as moléculas do hidrogénio chegam à superfície dos hidretos químicos (metálicos) livres são separadas em dois átomos de hidrogénio. Estes átomos são tão pequenos que conseguem entrar dentro da estrutura de liga de metais e vão ocupar os espaços entre os átomos metálicos.

Este tipo de absorção num metal ou por formação de um hidreto de metal é dispendiosa, pois depois do armazenamento do hidrogénio em alguns (metais ou hidretos) é preciso gastar energia de forma a contrariar o esfriar resultante da libertação do hidrogénio, evitando-se a diminuição do ritmo da libertação.

As desvantagens são particularmente notáveis quando são armazenadas quantidades maiores de hidrogénio, por exemplo em veículos devido à energia específica ser pobre (relação energia armazenada por peso). Estes podem ser até 30 vezes mais pesados e 10 vezes maiores que um tanque de gasolina com o mesmo conteúdo de energia [Desert,01].

Existe também a desvantagem do problema do aquecimento durante o enchimento e o esfriar durante a libertação do hidrogénio, o que é um problema grave, pois estas variações de temperatura podem degradar o tempo de vida dos hidretos químicos.

Um aspecto importante a ter em consideração é que o hidrogénio armazenado deve ter um grau de pureza muito elevado de forma a que não existam impurezas que reajam com o recipiente e o danifiquem, especialmente no que diz respeito, a resíduos de monóxido de carbono, oxigénio e água [Walt Pyle,98].

Esta forma de armazenamento a baixa pressão é indicada para aplicações portáteis que usem as pilhas de células de combustível, simplificando os sistemas de fornecimento do combustível.



Figura 4.5 – Tanque de hidretos químicos com uma capacidade de 100 Litros
FONTE: http://www.fuelcellstore.com/hci_product_desc.htm

4.3.6 Hidretos alcalinos (Alkaline earth hydrides)

Este método de armazenamento do hidrogénio é uma variação recente dos hidretos, oferecendo mais algumas vantagens do que os métodos anteriores.

Envolve a utilização do hidróxido de sódio, potássio ou componentes de lítio. Estes compostos de hidretos reagem com a água e libertam hidrogénio sem a adição externa de calor.

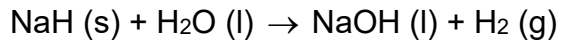
Actualmente o processo comercialmente mais desenvolvido envolve o uso do hidróxido de sódio (NaOH) que está disponível abundantemente como um material desperdiçado da indústria do papel, dos tecidos, do plástico, do petróleo e de outras indústrias.

O hidróxido de sódio (NaOH) é convertido em hidreto de sódio (NaH) pela separação do oxigénio com a adição de calor. A reacção que se dá é a seguinte:



O hidreto de sódio é assim petrificado, podendo ser guardado coberto com um plástico ou transportado facilmente.

Para produzir o hidrogénio as pedras são cortadas consoante o tamanho necessário sendo depois emergidas na água. A reacção que se dá é a seguinte:



Esta é uma reacção que se dá rapidamente libertando-se hidrogénio sobre pressão. Além do hidrogénio é também libertado hidróxido de sódio que pode ser recuperado e permitir que o processo original seja novamente repetido.

As vantagens deste processo são as mesmas dos outros hidretos metálicos, de não requererem pressões altas ou temperaturas criogénicas para o funcionamento. Podem ainda ser somadas outras vantagens em relação aos hidretos metálicos nomeadamente não exigirem calor para a libertação do hidrogénio, acabam os problemas de contaminação e os requerimentos a nível de estruturas de armazenamento. O processo de produção do hidrogénio pode ser controlado com alguma facilidade através das quantidades dos reagentes intervenientes na reacção.

Como os sistemas de hidretos metálicos, os de sódio são pesados e têm uma densidade de energia comparável aos outros hidretos. Uma outra desvantagem dos hidretos de sódio tem a ver com a sua elevada dureza que dificulta o corte das pedras de sódio.

Este processo é interessante como uma combinação de produção e armazenamento de forma conjunta.

4.3.7 Nanotubos de carbono (Carbon nanotubes)

Investigadores da Universidade Nordeste Boston (Northeastern University Boston), afirmaram em Dezembro de 1996 que fizeram um sólido cristalino, constituído tubos muito pequenos de carbono ('nanotubes') que podem armazenar hidrogénio debaixo de pressão até 300% da sua própria massa. Segundo os investigadores, com um volume de nanotubes igual ao tamanho de tanque de gasolina dum automóvel, permite a este uma autonomia de cerca de 8000 Km. Outros investigadores não têm atingido estes valores, alguns informaram que o material de nanotube pode armazenar 8% de hidrogénio da sua massa. Até mesmo estes resultados são bons, e se forem confirmados aumentos, existe a possibilidade

de simplesmente se trocar um recipiente pequeno de hidrogénio por um completamente carregado nos supermercado ou de o encher nas estações de combustíveis [Research,00].

4.3.8 Metanol

O metanol têm sido avaliado como um combustível aceitável para os automóveis, pois é um líquido que tem na sua constituição um alto conteúdo de hidrogénio.

O hidrogénio armazenado no metanol é extraído, embora a perda de energia nestes processos seja alta e a eficiência do sistema é por isso muito baixa. Esta situação pode ser melhorada através da construção de uma pilha de células de combustível que trabalhe directamente com metanol de alta eficiência.

Muita pesquisa nestas pilhas de células de combustível está a ser feita, mas ainda só se conseguiu alcançar uma percentagem pequena da eficiência potencial. O metanol tem a desvantagem de ser um fluido extremamente venenoso, com muitas semelhanças do etanol.

Tem-se por vezes assistido a certas afirmações de que o metanol pode ser transportado e pode ser “controlado” do mesmo modo que a gasolina, mas isto não é assim. O metanol é muito corrosivo, e uma fuga descontrolada de metanol poderia causar graves danos no ambiente.

Uma pilha de células de combustível, com um reformador de metanol emite CO_2 , na ordem dos 30 a 40 % do de um motor de combustão equivalente. Além disso, também há emissões de hidrocarbonetos e CO. Caso seja implementada em larga escala a distribuição de metanol, poderá resultar na libertação de substâncias venenosas para os humanos e animais.

Um armazenamento de metanol de forma segura poderá ser uma solução cara.

4.3.9 Gasolina e outros hidrocarbonetos

Ironicamente, o melhor modo para armazenar o hidrogénio está na forma de hidrocarbonetos, embora exija sistemas adicionais para o extraír, como já foi referido.

A gasolina e a nafta são uma forma de armazenamento de hidrogénio, pois são constituídas por este gás, que poderá ser retirado destes hidrocarbonetos. Muita pesquisa e desenvolvimento têm sido efectuada nesta área, muitas vezes com o apoio de grandes companhias petrolíferas. Estas investiram somas enormes numa infra-estrutura de gasolina e outros combustíveis fósseis, e estão a ficar preocupadas com o futuro. Estas soluções, tal como com o metanol, oferecem uma atractividade menor que as baseadas em hidrogénio “puro”, e são também tecnicamente muito mais complicadas. Um processador que transforme a gasolina em hidrogénio precisa de aproximadamente 30 minutos para aquecer antes de poder ser usado. Este processo levaria também à libertação de gases nocivos em particular CO e NOx.

Sendo assim o armazenamento do hidrogénio sobre a forma de combustível fóssil (num hidrocarboneto), numa economia futura baseada no hidrogénio parece ser uma solução pouco aceitável actualmente e no futuro, quer por questões técnicas, quer pelo cada vez maior cuidado com o meio ambiente.

Uma possibilidade que se põe actualmente e é tecnicamente possível é a substituição das infra-estruturas de armazenamento dos combustíveis fósseis por hidrogénio, ou até mesmo através de metanol (processamento a bordo do equipamento), o que significaria custos volumosos convertendo as estações de abastecimento.

Foi calculado que uma infra-estrutura deste tipo para o hidrogénio puro para os Estados Unidos da América, tem um custo aproximado de \$300 bilhões e para o metanol de cerca de \$100 bilhões. Porém este custo vai depender, ainda e de modo considerável, do método usado para armazenar o hidrogénio [Research, 00].

5. Desempenho das Células de Combustível

O objectivo deste capítulo é explicar o funcionamento das células de combustível, quer em termos teóricos, no seu desempenho ideal quer em termos práticos, no seu desempenho real.

O primeiro passo lógico para se entender o funcionamento de uma célula de combustível é definir o que se entende por desempenho ideal, associado à tensão ideal e ao seu rendimento ideal.

Uma vez determinado o desempenho ideal (em termos de tensão e rendimento), podem ser calculadas as perdas que serão deduzidas ao desempenho ideal para descrever o desempenho real, em termos de tensão e rendimento. É também feita neste capítulo uma referência às condições de funcionamento que afectam o desempenho, em função da temperatura, da pressão, dos componentes dos gases, etc...

Para finalizar, são deduzidas e apresentadas um conjunto de fórmulas úteis que descrevem o funcionamento das células de combustível, dando-se um exemplo com dados reais, obtidos laboratorialmente de uma célula de combustível de hidrogénio.

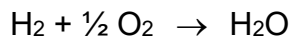
5.1 Desempenho Ideal (Teórico)

5.1.1. Tensão Teórica

Se não existisse nenhuma perda numa célula de combustível podia-se dizer que o processo era “reversível”, isto é, toda a energia livre de Gibbs é convertida em energia eléctrica e vice-versa, mas na prática é libertado algum calor. A energia livre de Gibbs pode ser definida como a energia disponível para fazer trabalho externo, envolve o movimento de electrões no circuito externo da célula, desprezando o trabalho feito por mudanças de volume e ou pressão.

Para se poder deduzir a tensão teórica de uma célula de combustível é necessário compreender o seu funcionamento básico.

Considere-se a célula de combustível de hidrogénio cuja, reacção química geral é lembrada:



Nesta célula de combustível circulam dois electrões no circuito externo para cada molécula de água produzida e cada molécula de hidrogénio usado.

Assim, para cada mole de hidrogénio usado (medida da “quantidade” de uma substância que tem em conta a sua massa molar) $2N$ electrões passam pelo circuito externo, onde N é o número de Avogadro (uma mole de qualquer substância tem sempre o mesmo número de entidades, sendo $6,022 \times 10^{23}$ moléculas que é o número de Avogadro).

A carga que circula no circuito externo é dada por:

$$-2 N e = - 2 F \quad (\text{Coulombs})$$

sendo $-e$ a carga de um electrão $1,602 \times 10^{-19}$ C e F a chamada constante de Faraday 96485 C.mol^{-1} (ou seja a carga de uma mole de electrões).

O trabalho (eléctrico) feito pela circulação no circuito externo é definido pelo produto da carga pela tensão:

$$W = -2F.E \quad (\text{Joules})$$

sendo E a tensão da célula de combustível.

Se o sistema não tiver nenhuma perda, ou seja for reversível, então o trabalho eléctrico feito é igual a energia livre de Gibbs libertada $\Delta \bar{g}_f$.

Logo:

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

Ter-se-á então:

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

Esta é a equação fundamental que fornece a tensão ou F.E.M. (Força Electro Motriz) da célula de combustível a hidrogénio, sem perdas.

Os valores de $\Delta \bar{g}_f$ para o combustível hidrogénio e para outros combustíveis podem ser obtidos de tabelas apresentadas no anexo 1. Na tabela 5.1 apresentam-se os valores de $\Delta \bar{g}_f$ para o combustível hidrogénio em função da temperatura, sendo os dois valores superiores de $\Delta \bar{g}_f$, obtidos com o produto água da reacção a sair na forma líquida, e os restantes valores de $\Delta \bar{g}_f$ com a água a sair na forma gasosa.

Tabela 5.1 - $\Delta \bar{g}_f$ para a reacção básica da célula de combustível de hidrogénio, a diferentes temperaturas Fonte: [James,00]

Temperatura (°C)	$\Delta \bar{g}_f$ (KJ/mole)
25	-237,2
80	-228,2
80	-226,1
100	-225,2
200	-220,4
400	-210,3
600	-199,6
800	-188,6
1000	-177,4

Por exemplo para uma célula de combustível de hidrogénio que funcione a 25°C têm $\Delta \bar{g}_f = -237,2$ KJ / mol, é:

$$E = \frac{237200}{2 \times 96485} = 1,229 \text{ V}$$

Para este cálculo da F.E.M. assumiu-se que o hidrogénio e o oxigénio são puros e estão à pressão padrão (1 atm).

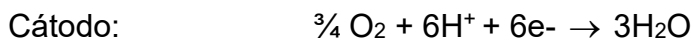
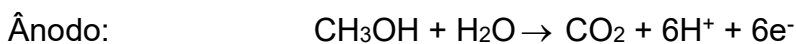
Este método de dedução da F.E.M. pode ser aplicado a qualquer outro tipo de célula de combustível. O único passo na dedução que é específico à célula de combustível de hidrogénio são os dois electrões para cada molécula que conduz ao algarismo dois na equação.

Assim, generalizando a equação a qualquer número de electrões por molécula, têm-se:

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

sendo Z o número de electrões transferido por cada molécula de combustível.

Considere-se a título exemplificativo a reacção de uma célula de combustível de metanol (alimentada directamente), cujas reacções são lembradas:



Logo por cada molécula de metanol 6 electrões circulam do ânodo para o cátodo. Para a reacção do metanol $\Delta \bar{g}_f$ é $-698,2 \text{ KJ/mol}$ [James,00].

Logo vêm:

$$E = \frac{698000}{6 \times 96485} = 1,21 \text{ V}$$

Este valor é parecido com a tensão da célula de combustível de hidrogénio.

Será visto mais à frente que a tensão experimental será menor do que estes valores teóricos da F.E.M. das células, devido à existência de perdas.

5.1.2. Limites de Rendimento

A definição do rendimento de uma célula de combustível não é taxativa e normalmente não pode ser atribuído um valor constante.

O rendimento de um dispositivo de conversão de energia é definido como a quantidade de energia útil produzida relativamente à variação da energia química armazenada que é libertada quando um combustível reage com um oxidante $\Delta \bar{h}_f$.

$$\eta = \frac{\text{Energia Útil}}{\Delta \bar{h}_f} \quad (\%)$$

O combustível (hidrogénio) e o oxidante (oxigénio) podem existir na presença um do outro à temperatura ambiente, mas se aquecidos a 580°C, estes explodem violentamente. Esta reacção de combustão pode ser forçada para os gases abaixo de 580° C com o fornecimento de uma chama, como nas máquinas de combustão.

Um catalisador e um electrólito, no caso das células de combustível podem aumentar a taxa de reacção do H₂ e O₂ (mesmo abaixo dos 580°C). É de notar que uma reacção não-combustível pode acontecer nas células de combustível a temperaturas maiores do que 580°C por causa da junção controlada do combustível e oxidante [Handbook, 2000].

O processo de libertação de energia calorífica é térmico e o processo da célula de combustível é electroquímico.

No caso das células de combustível, a variação da energia de Gibbs $\Delta \bar{g}_f$ está disponível como a energia útil à temperatura de conversão. O rendimento ideal (teórico) de uma célula de combustível, funcionando sem perdas é então:

$$\eta_{\text{máx}} = \frac{\Delta \bar{g}_f}{\Delta \bar{h}_f} \times 100\% \quad (\%)$$

A expressão compara a energia proveniente da “queima” do combustível pela que se se liberta da célula usando o mesmo combustível.

A quantidade de energia química armazenada, representada pelo símbolo é $\Delta \bar{h}_f$, tal como com a energia livre de Gibbs $\Delta \bar{g}_f$ é negativa, o que faz com que o sinal negativo não apareça na expressão.

Existem dois valores diferentes para o “queimar” do hidrogénio, que estão relacionados com o estado líquido ou gasoso da água que resulta da reacção $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$

a) sobre a forma de vapor:

$$\Delta \bar{h}_f = -241,83 \text{ KJ/mol}$$

b) sobre a forma líquida:

$$\Delta \bar{h}_f = -285,84 \text{ KJ/mol}$$

A diferença entre os dois valores de $\Delta \bar{h}_f$ (44,01 KJ/mole) é a entalpia molar da vaporização da água (conhecida por calor latente). Quando se refere o valor mais alto é o designado poder calorífico superior (HHV) e o valor mais baixo é o chamado poder calorífico inferior (LHV).

Existe um limite no rendimento para as células de hidrogénio, o qual é possível de comparar com os limites de “Carnot” nas máquinas de combustão:

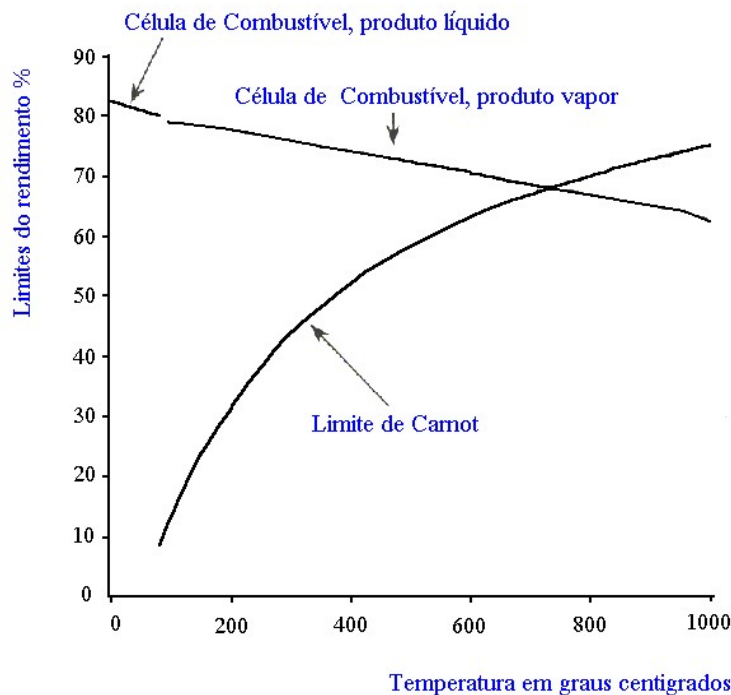


Figura 5.1 – Gráfico comparativo dos limites de rendimento das células de combustível de hidrogénio e das máquinas de combustão interna. FONTE: [James,00]

Embora o gráfico da Figura 5.1 mostre que às temperaturas mais baixas os rendimentos são melhores, as perdas de tensão quase sempre são menores a temperaturas mais altas.

O desperdício do calor nas células de combustível de temperaturas mais altas, é mais vantajoso para aplicações de cogeração do que o das células de combustível de temperaturas mais baixas.

Ao contrário de afirmações feitas frequentemente pelos defensores das células de combustível, estas não têm sempre um limite de rendimento mais alto que as máquinas de combustão interna. Podem ser combinadas as células de combustível de altas temperaturas com máquinas de combustão interna tornando os sistemas mais eficientes.

Continuando com o exemplo dado para o cálculo da tensão teórica da célula de combustível de hidrogénio, agora para o rendimento teórico máximo têm-se:

$$\bar{\Delta g}_f = -237,2 \text{ KJ/mol}$$

Produto água líquida \Rightarrow

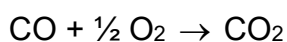
$$\text{Temp} = 25^\circ\text{C} \Rightarrow \bar{\Delta h}_f = -285,84 \text{ KJ/mol}$$

$$\eta_{\text{máx}} = \frac{\bar{\Delta g}_f}{\bar{\Delta h}_f} \times 100 \%$$

$$= \frac{-237,2}{-285,84} \times 100 \%$$

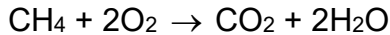
$$= 82,98 \%$$

Se for usada uma célula de combustível que usa como combustível o monóxido de carbono:



$\bar{\Delta g}_f$ varia cada vez mais depressa com a temperatura, e o valor do rendimento cai aproximadamente dos 82% aos 100°C para os 52% aos 1000°C [James,00].

Por outro lado para uma célula de combustível que têm como combustível o gás natural e a reacção química:



$\bar{\Delta g}_f$ é bastante constante com a temperatura, e o valor máximo possível do rendimento quase não muda [James,00].

Assim, como se pode observar o declínio no rendimento máximo com a temperatura, associada à célula de combustível de hidrogénio, não acontece exactamente do mesmo modo para os outros tipos de células de combustível.

5.2 Desempenho Real

5.2.1 Tensão de Funcionamento

Em 5.1.1 foi visto que o valor teórico da tensão em circuito aberto pode ser determinada pela fórmula:

$$E = \frac{-\bar{\Delta g}_f}{Z.F}$$

Constatou-se ainda que esta era aproximadamente 1,23 V para a célula de combustível de hidrogénio a funcionar a 25°C e 1,21 V para a célula de metanol também a funcionar a 25°C.

Porém, depois de uma célula de combustível ser construída e posta em funcionamento verifica-se que a tensão é frequentemente menor que o previsto teoricamente.

As figuras 5.2 e 5.3 mostram o desempenho prático respectivamente para uma célula de combustível de hidrogénio a funcionar à pressão normal e a 25°C, e para uma célula de combustível directa de metanol também a funcionar à temperatura de 25°C, com um combustível líquido de uma solução com uma concentração de 1 M de metanol.

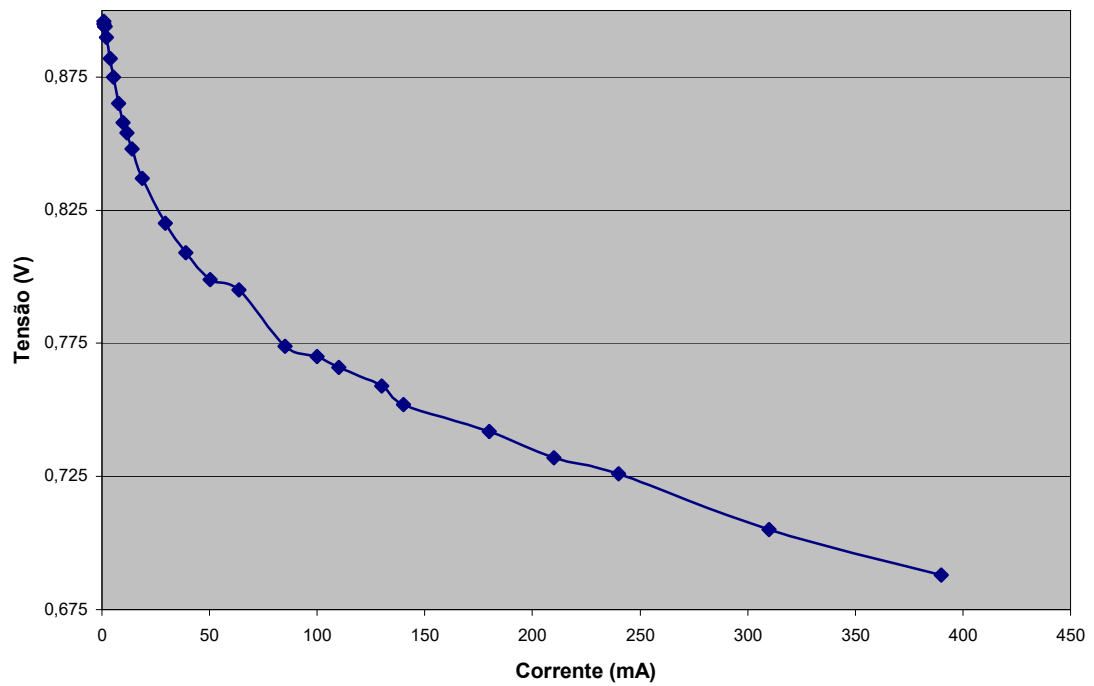


Figura 5.2 – Curva característica de uma célula de combustível de hidrogénio (tecnologia PEM).

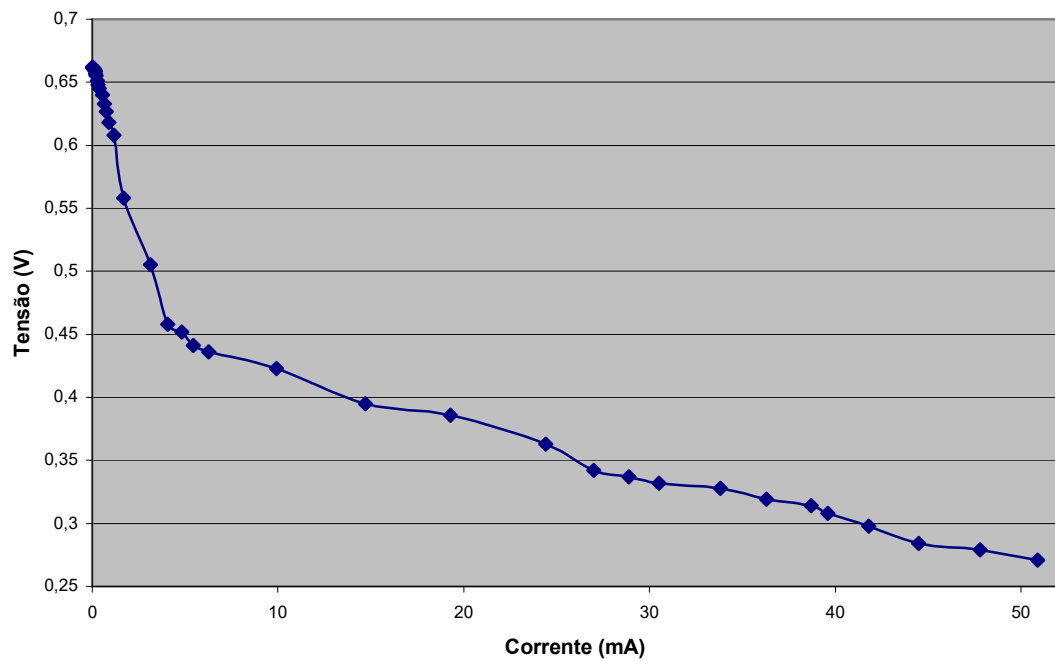


Figura 5.3 – Curva característica de uma célula de combustível de metanol (concentração 1M).

A partir da observação das curvas características vê-se que a tensão da célula de combustível de hidrogénio (tecnologia PEM) fica perto de 0,9 V com uma corrente de saída baixa ou nula e na de metanol de cerca de 0,6 a 0,7 V. Esta tensão é chamada tensão sem carga. Pode-se observar que quanto mais corrente é pedida pela carga, menor é a tensão de saída, isto é, nas células de combustível a tensão desce, de uma forma quase exponencial com a corrente. A corrente por sua vez, depende do valor da carga eléctrica ligada à célula. No essencial a curva característica das células de combustível mostra o rendimento electroquímico da célula de combustível para qualquer corrente de funcionamento, pois o rendimento é facilmente determinado a partir da tensão da célula (ver secção 5.2.2.).

Actualmente é prática corrente os projectistas de células de combustível usarem frequentemente o termo “densidade de corrente” em lugar de corrente para caracterizarem o desempenho das células de combustível. A densidade de corrente (A/cm^2) é calculada dividindo a corrente pela área activa da célula de combustível.

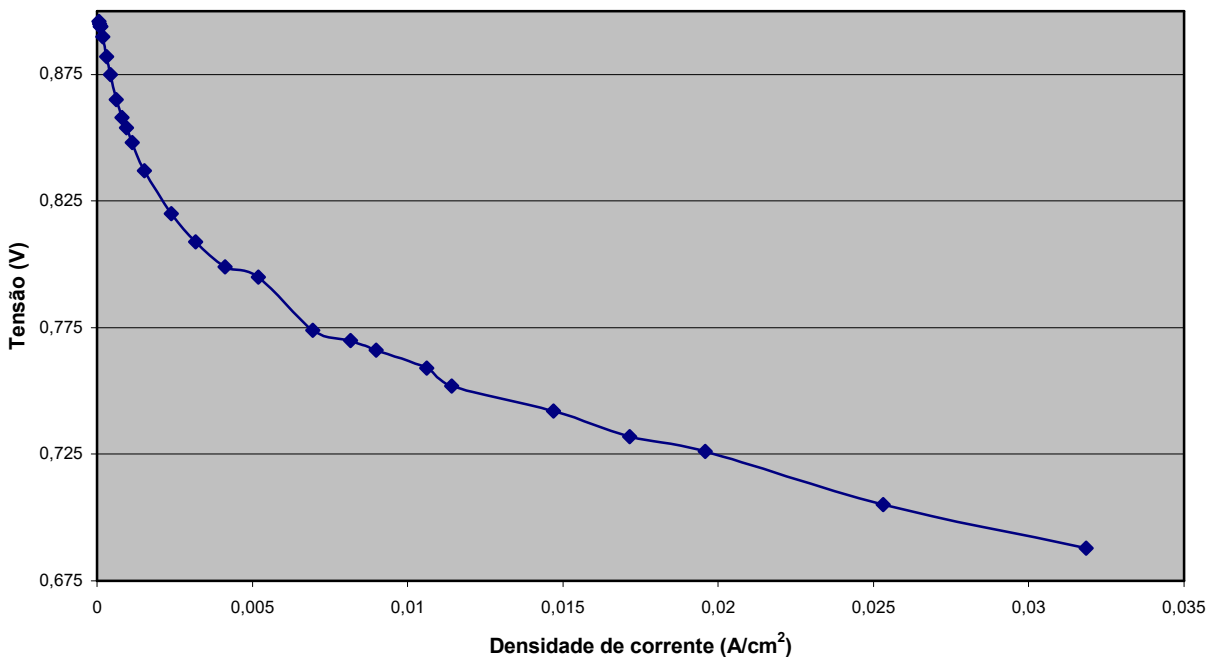


Figura 5.4 - Gráfico da densidade de corrente duma célula de combustível de hidrogénio (tecnologia PEM).

Como a tensão aumenta com o decréscimo da carga, as células de combustível exibem um desempenho excelente para cargas parciais. Contrariamente as máquinas de combustão interna funcionam mais eficazmente à plena carga e denotam uma diminuição rápida do rendimento com a diminuição de carga.

A queda da tensão é causada por factores físicos e químicos associados a vários fenómenos relacionados com o funcionamento das células de combustível.

As três razões básicas da queda de tensão, são as perdas:

- de activação
- óhmicas
- de concentração

O afastamento da tensão ideal da célula é o resultado directo da soma destes factores causadores de perdas sobre a curva característica de carga. Assim podem-se dividir as curvas características das células de combustível fundamentalmente em 3 zonas, cada qual com o seu tipo de perda predominante. As células de combustível bem projectadas devem apenas funcionar nas regiões verdes (figura 5.5).

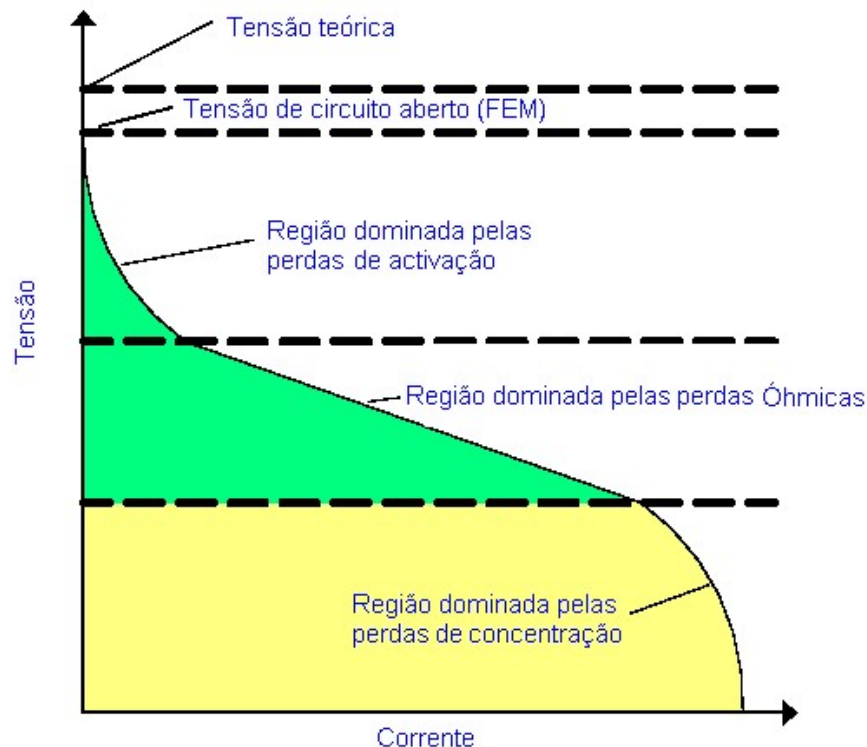


Figura 5.5 - Tipo de perda predominante consoante a região da célula de combustível.

Perdas de Activação

As perdas de activação estão relacionadas com a barreira de energia, barreira de potencial, que deve ser superada para se iniciar uma reacção química entre dois reagentes. Quando são solicitadas baixas correntes, a taxa de transferência de electrões é lenta e uma parte da tensão do eléctrodo é perdida para compensar a falta de actividade electro-catalítica.

As formas possíveis de se diminuírem as perdas de activação são a elevação da temperatura de funcionamento das células, o uso de catalisadores mais eficazes, o aumento da rugosidade dos eléctrodos (aumenta a área da superfície das reacções), o incremento da pressão (coloca mais reagentes na zona do catalisador) e o uso de concentrações mais altas de reagentes (por exemplo o uso de O₂ puro em vez do ar).

Perdas Óhmicas

As perdas óhmicas acontecem por causa da resistência ao fluxo de iões no electrólito (ou membrana), da resistência a circulação dos electrões nos materiais dos eléctrodos e das ligações dos terminais da célula.

As perdas óhmicas dominantes, pelo electrólito (ou membrana), podem ser reduzidas diminuindo a separação dos eléctrodos e aumentando a condutividade iónica do electrólito (ou membrana). O electrólito (ou membrana), eléctrodos e as ligações dos terminais da célula obdecem à lei de Ohm ($U=IR$), a quantidade de tensão perdida (queda de tensão) varia linearmente com a intensidade de corrente fornecida.

Perdas de Concentração

As perdas de concentração resultam quando as reacções dos eléctrodos se dão parcialmente através de efeitos de transferência de massa.

Surgem quando, os reagentes são consumidos a taxas maiores do que podem ser fornecidos e o produto acumula-se a uma taxa maior do que pode ser removido. Em casos extremos estes efeitos podem inibir as reacções completamente e a tensão cai para zero.

As perdas apontadas permitem justificar a diferença entre a f.e.m. (tensão em circuito aberto) e a tensão em carga.

Deste modo pode-se construir um modelo equivalente das células de combustível formado por uma fonte DC e duas resistências conforme se observa na figura.

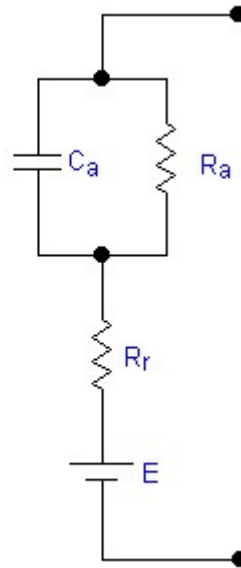


Figura 5.6 - Circuito equivalente de uma célula de combustível

À resistência que representa as perdas de activação deve ser associada um condensador em paralelo. Esse condensador têm a ver com o fenómeno conhecido por dupla camada de carga que ocorre quando dois materiais diferentes são postos em contacto, onde as cargas de um dos materiais se tende a deslocar para outro e vice versa, estabelecendo-se uma diferença de potencial como das placas de um condensador se tratasse. Este condensador do modelo têm como consequência que a variação de tensão não possa, à semelhança do que acontece nos condensadores, ter uma variação rápida e assim obriga a que qualquer variação de tensão nos terminais da carga seja suavizada, o que é importante, porque se for pedida uma variação de carga à célula a sua tensão variará suavemente.

A resistência R_a ainda incluirá as perdas devidas ao fenómeno da concentração caso existam, por razões de uma concepção deficiente. A resistência R_r representa as perdas óhmicas.

5.2.1.1 Técnicas de medição de perdas numa célula de combustível

Em termos práticos quais são os métodos possíveis para se observarem os diferentes tipos de perdas ?

Um método que permite distinguir os tipos de perdas de forma fácil é o “electrical impedance spectroscopy”. Consiste no uso de uma corrente alternada de frequência variável injectada na célula de combustível. A tensão pode assim ser medida e a impedância ser calculada. Para frequências mais altas os condensadores nos circuitos terão menor impedância. Por representação gráfica da impedância versus frequência é possível achar os valores do circuito equivalente (ver figura 5.6). Às vezes é até mesmo possível distinguir entre as perdas no cátodo e no ânodo, e as de concentração e o tipo de perdas de activação.

Devido às capacidades serem grandes e as impedâncias pequenas, são necessários geradores de sinais e sistemas de medida especiais. As frequências usadas são muito baixas (da ordem dos 10 mHz), implicando ensaios demorados [James,00].

Uma técnica alternativa que pode ser executada com recurso a equipamento electrónico padrão é a da “interrupção da corrente”. Esta pode ser usada para dar resultados quantitativos precisos, dando indicações qualitativas rápidas, na situação em que a célula de combustível está a fornecer uma corrente para a qual a queda de concentração (ou transporte de massa) é desprezável.

As perdas de concentração ou de transporte de massa só são importantes a correntes mais elevadas, e num sistema bem projectado, com um bom fornecimento de combustível e oxidante, elas são muito pequenas.

Sendo a queda de tensão causada pelas perdas óhmicas e pelas de activação, se a corrente deixar de ser pedida, a dupla camada de carga levará algum tempo até desaparecer, e assim vai existir uma queda de tensão associada, mas as perdas óhmicas serão imediatamente reduzidas a zero. A tensão varia como é mostrado na figura 5.7, se a carga for desligada instantaneamente.

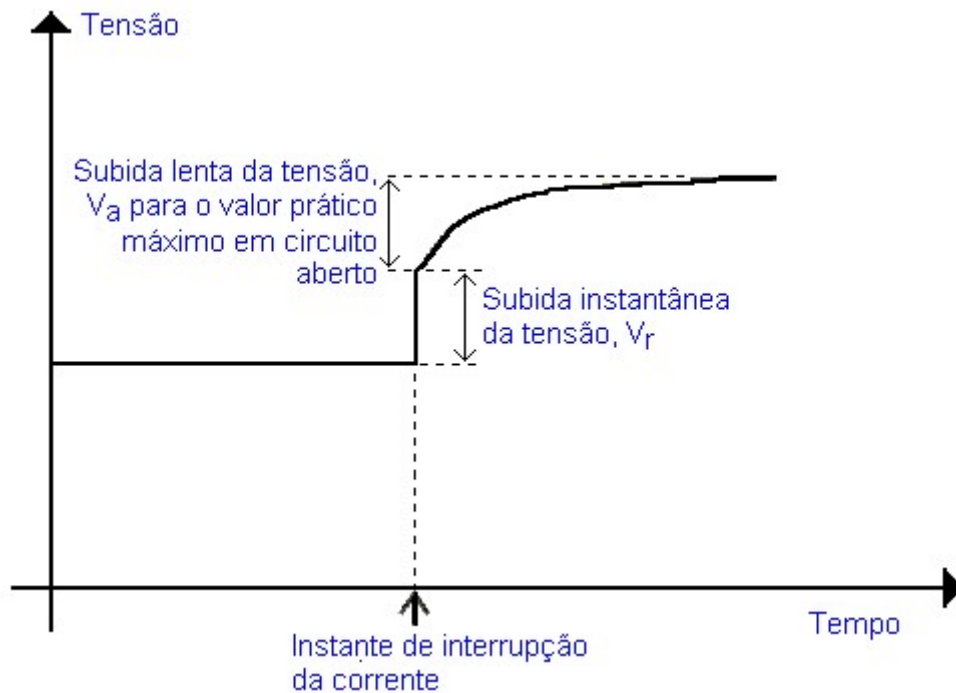


Figura 5.7 - Esboço do gráfico da tensão versus tempo depois da corrente ser interrompida

O circuito necessário para este teste de interrupção da corrente é mostrado na figura seguinte.

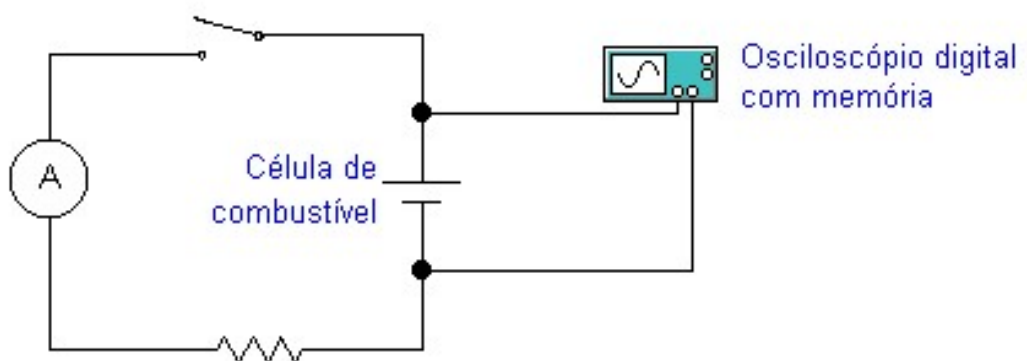


Figura 5.8 - Circuito básico para a execução do teste da interrupção da corrente

O interruptor é fechado, e a resistência da carga ajusta-se para a corrente de teste desejada. A base de tempo do osciloscópio é fixada de forma adequada, e em seguida a corrente de carga é interrompida. No osciloscópio, em modo "hold" activo, são apresentadas no monitor as tensões V_r e V_a como na figura 5.9 (5.9a) célula de combustível PEM e 5.9b) célula de combustível de metanol).

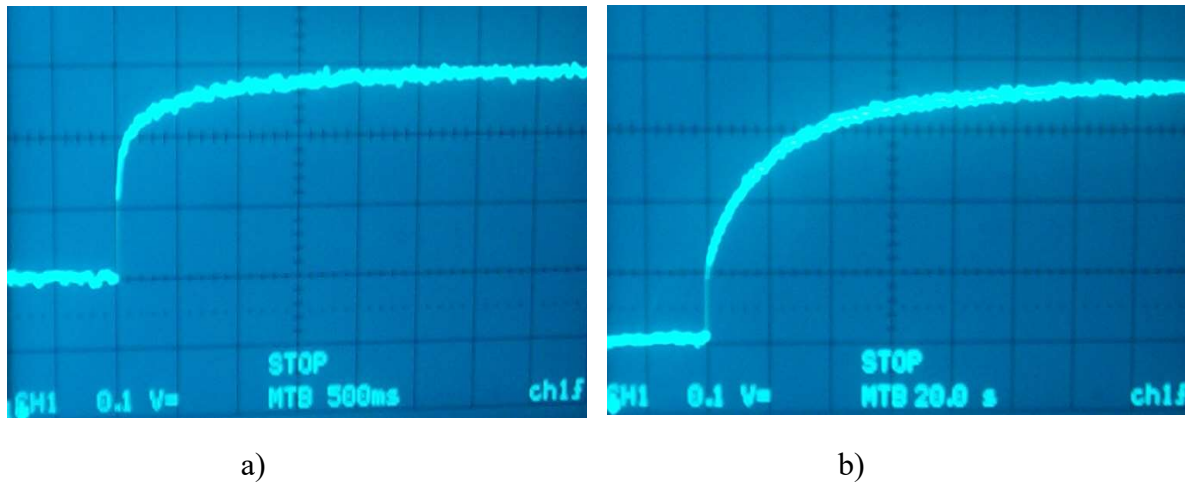


Figura 5.9 - Fotografias do monitor do osciloscópio, sendo a do lado esquerdo de uma célula de combustível PEM e do lado direito duma célula directa de metanol. Em ambos os casos a carga resistiva aplicada é de 1Ω sendo a corrente que circula no circuito fornecida pela célula de 410 mA para a PEM e de 47,8 mA para a de metanol.

O tempo de base do osciloscópio tem de variar consoante os tipos de células de combustível (a partir da figura acima vê-se que para a tecnologia PEM é de 0,5 s por divisão e da de metanol 20 s por divisão), dependendo da sua capacidade.

Embora o método seja simples, quando se pretendem resultados qualitativos, devem ser tidos em conta com cuidado, pois é possível algum erro na leitura do V_r , devido a não serem bem definidos os limites da transição vertical.

Conhecidas as tensões de perdas (activação e óhmica), bem como a corrente que circula no circuito equivalente é possível calcular a potência perdida na activação e a óhmica pela simples multiplicação da corrente pelo V_r e V_a , bem como, as perdas totais de uma célula de combustível bem dimensionada a funcionar de forma correcta (ver secção 6.2).

Estes dois exemplos práticos são mostrados por causa da informação qualitativa que dão, da importância dos diferentes tipos de quedas de tensão descritos e variável em cada um deles.

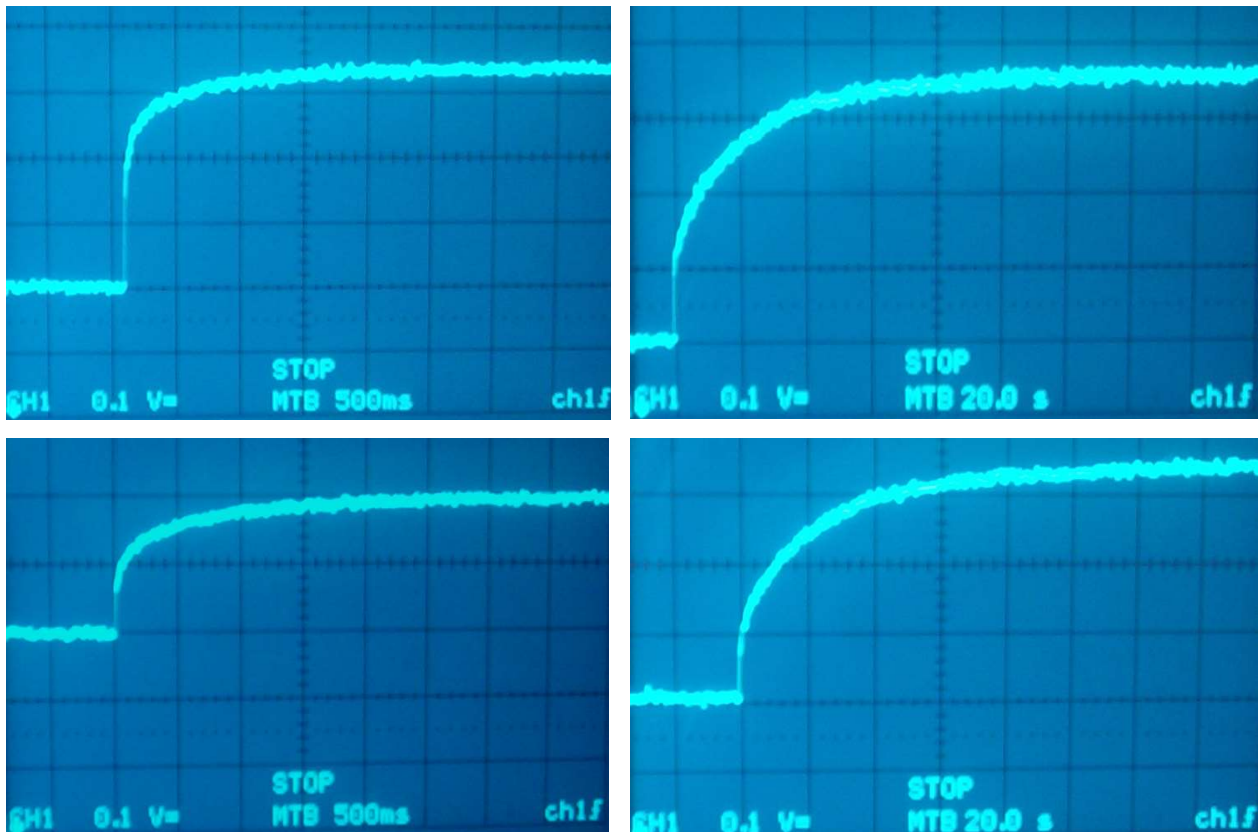


Figura 5.10 - Nas fotografias são mostradas as perdas para uma célula de combustível PEM do lado esquerdo e para uma DMFC do lado direito. As duas imagens superiores foram obtidas com uma carga resistiva de $0,5 \Omega$ e uma corrente de 580 mA para a PEM e 50,8 mA para a DMFC. As inferiores foram obtidas com uma carga resistiva de $3,3 \Omega$ e com uma corrente de 180 mA para a PEM e 38,5 para a DMFC.

Por observação das fotografias das figuras 5.9 e 5.10 pode dizer-se que nas células de combustível de hidrogénio (Ex: PEMFC) de baixas temperaturas a queda de tensão de activação (no cátodo) é importante, especialmente a baixas correntes, mas a queda de tensão óhmica tem um papel importante. A queda de tensão de activação é aproximadamente igual à óhmica, sendo portanto, as perdas de activação são semelhantes as óhmicas.

Nas células de combustível que usam o metanol como combustível directamente sobre os eléctrodos, como é visível nas fotografias, existe uma queda de tensão de activação considerável no ânodo e no cátodo e assim a queda de tensão de activação torna-se muito maior que a queda óhmica, fazendo prevalecer o valor das perdas de activação sobre o das óhmicas.

Em células de combustível que funcionam com temperaturas mais altas (MCFC e SOFC), a queda de tensão de activação torna-se menos importante face à queda de tensão óhmica, isto é, as perdas óhmicas são as dominantes [Gregor,2003].

5.2.1.2 Parâmetros do desempenho nas células de combustível

A forma da curva característica de uma célula de combustível está dependente da temperatura de funcionamento, da pressão da célula, da constituição dos gases, utilizações, etc... Assim, uma “família” de curvas características pode ser desenhada caracterizando o desempenho da célula em função desses parâmetros.

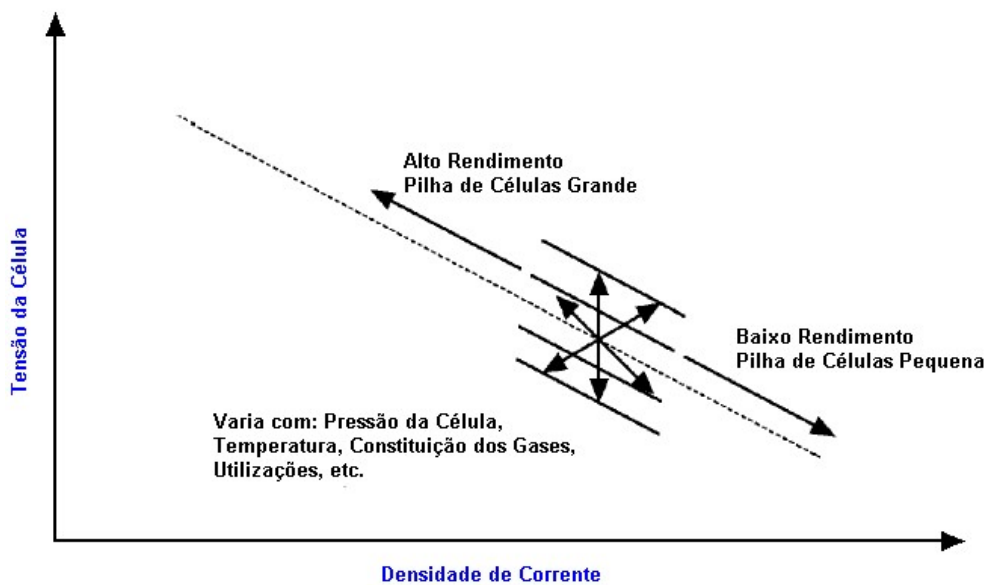


Figura 5.11 - Flexibilidade dos pontos de funcionamento de acordo com os parâmetros da célula [Handbook,00].

De uma maneira genérica qualquer variação de parâmetros (temperatura, pressão,...) que faça com que os valores da tensão da curva característica subam é benéfica, desde que isto resulte em uma maior potência e rendimento electroquímico. A afirmação inversa também é verdade.

Os valores da tensão das curvas características nas células de combustível, de forma genérica sobem com o aumentar da pressão de funcionamento e descem com o diminuir da pressão de funcionamento.

A razão para isto é que a taxa da reacção química é proporcional às pressões parciais do hidrogénio e do oxigénio. Assim, o efeito do aumento da pressão é mais evidente quando se usa um oxidante diluído (como ar) ou um combustível diluído. As pressões mais altas ajudam a forçar o contacto do oxidante (ex: oxigénio) e do combustível (ex: hidrogénio) com o electrólito (ou membrana).

Embora um aumento na pressão promova a reacção electroquímica, introduz outros problemas. As placas separadoras das pilhas de células de combustível trabalham melhor a uma pressão mais baixa, pois exibem menores perdas de reagentes. Para maiores pressões os vedantes das células de combustível funcionam de baixo de um esforço adicional. Na compressão do ar ou de qualquer outro gás é necessário um consumo de energia. Outros componentes dos sistemas devem ser projectados adequadamente, tendo alguns deles de aumentar em tamanho e custo devido ao aumento da pressão.

Um outro factor que pode influenciar as curvas características de uma célula de combustível é o envelhecimento, existindo uma tendência para a descida da curva característica com o aumento da “idade”.

O uso de um combustível puro (como o hidrogénio) ou oxidante (como o oxigénio) sobe os valores da tensão das curvas características das células. Este efeito é essencialmente o da pressão parcial: quando nenhum outro gás está presente, toda a força de pressão disponível ajuda o hidrogénio e o oxigénio a entrarem em contacto com o electrólito (ou membrana) e nenhum é perdido pressorizando outros gases. Na figura 5.12 mostra-se como o uso de um oxidante puro, o oxigénio, permite que a célula forneça a carga, correntes mais elevadas a uma maior tensão do que se fosse usado o ar. A forma como estes resultados são obtidos podem ser vista na secção 6.1.1.

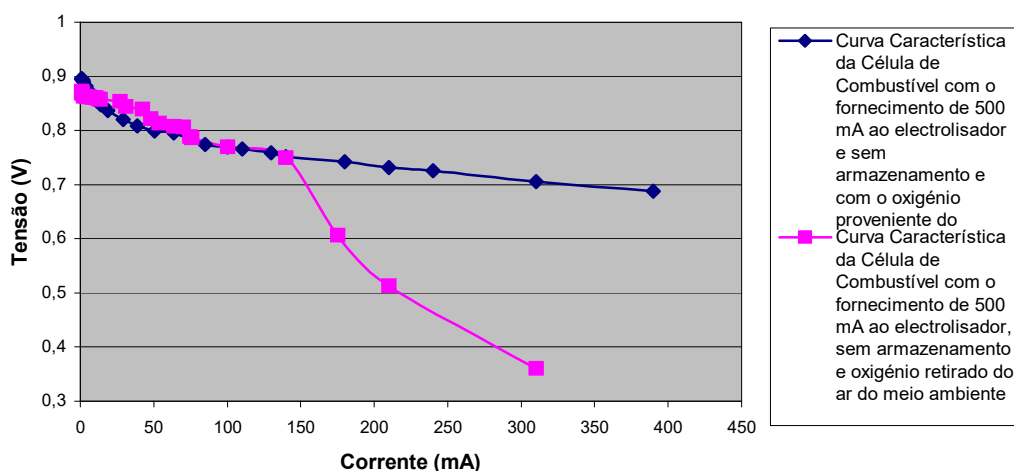


Figura 5.12 – Comparação da curva característica de uma PEM com a utilização do oxigénio puro do electrolisador e do meio ambiente.

Em termos práticos, a partir de certos valores, aumentos na pressão de entrada do reagente e do oxidante, mesmo que possam aumentar a capacidade de resposta em termos de potência que a célula é capaz de fornecer, não são economicamente rentáveis. Por causa deste factor as células de combustível funcionam tipicamente a pressões de apenas algumas atmosferas.

Em alguns casos o combustível usado poderá não ser um gás, mas um líquido, como é o caso da célula de combustível com tecnologia directa do metanol. Nesta situação o que passa a influenciar a curva característica não é a pressão do gás combustível de entrada, mas sim a concentração da solução do combustível líquido. Na figura 5.13 são representadas as curvas características de uma célula de combustível directa de metanol para três concentrações diferentes. O processo de obtenção destas curvas é descrito em 6.1.2.

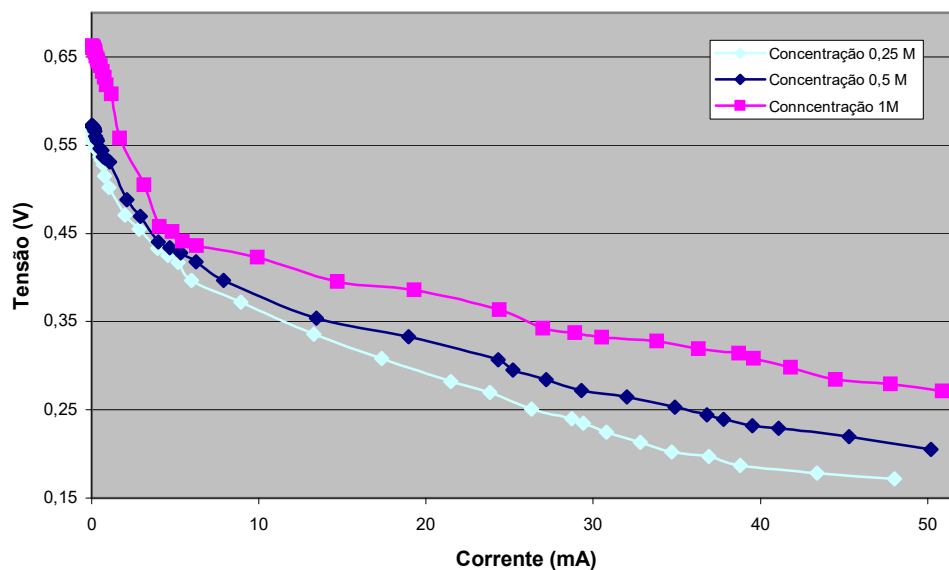


Figura 5.13 – Gráfico comparativo das curvas características da célula de combustível de metanol.

A curva característica das células de combustível sobe com o aumento da temperatura de funcionamento e desce com o decréscimo da temperatura de funcionamento. A razão para isto é que para temperaturas de funcionamento mais altas melhora-se a transferência de massa dentro das células de combustível, o que resulta num decréscimo da resistência da célula. Os aumentos da temperatura, diminui a condução de electrões nos metais, mas a condução iónica num electrólito

(ou membrana) aumenta. O resultado final destes efeitos é que melhora a taxa de reacção.

Como no funcionamento a alta pressão, o funcionamento com temperaturas elevadas afecta mais severamente todos os componentes dos sistemas, alguns dos quais devem ser projectados adequadamente.

A curva característica das células de combustível sobe com o aumento de gás reagente. De forma recíproca, a curva característica desce com a diminuição de gás reagente. A razão para isto é que uma maior quantidade de gás reagente aumenta a possibilidade de um número de moléculas de hidrogénio e oxigénio se interagirem com o electrólito. A falta de reagentes suficientes na célula de combustível (“sofrer de fome”), pode causar danos permanentes nesta.

Associado a estes termos aparece o conceito de “stoichiometry” que pode ser definido como a relação da quantidade de gás presente relativamente a quantidade de gás que é preciso para que a reacção seja completa. Assim, uma relação de “stoichiometric” de 1,0 fornece o número correcto exacto de moléculas de gás necessárias para completar a reacção. Se a relação de “stoichiometric” for menor que 1,0 significa que se está a fornecer gás de forma insuficiente e se for maior que um está a fornecer gás em excesso. Assim uma relação de “stoichiometric” de 3,0 fornece três vezes o número de moléculas de gás necessárias.

Quando a relação de “stoichiometric” aumenta, a tensão resultante da célula de combustível aproxima-se assintoticamente da sua tensão superior, como é visível na figura seguinte:

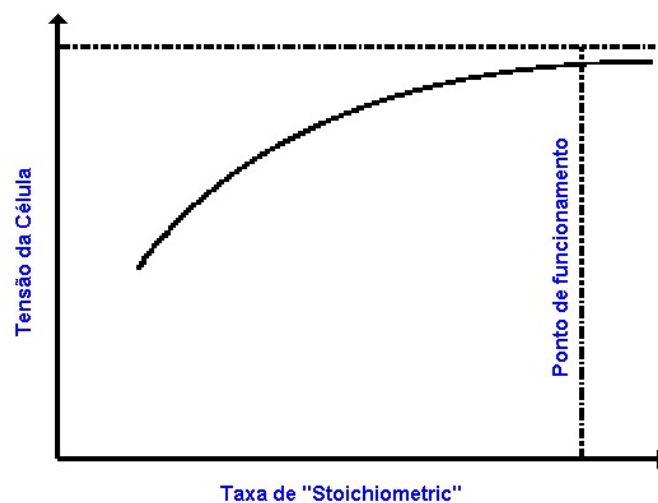


Figura 5.14 - Efeito da “Stoichiometry” na tensão da célula de combustível [Desert,01].

Em termos práticos a relação de “stoichiometric” fornece um indicador fundamental para se comparar a utilização do gás para dispositivos de conversão de energia diferentes. Por exemplo as centrais a vapor funcionam tipicamente com uma relação de “stoichiometric” de ar de 4 e os geradores eléctricos diesel com uma relação de cerca de 7,0 [Desert,01].

Quanto às células de combustível a relação de “stoichiometric” do hidrogénio é da ordem dos 1,4 e a do ar de 2,0 com a carga do ponto de funcionamento, mas estes valores poderão subir quando funcionarem com pouca potência [Desert,01].

O combustível em excesso que sai da célula de combustível pode ser reciclado ou pode reagir quimicamente para produzir calor.

5.2.1.3 Curvas de potência

Considerando que a curva característica de uma célula de combustível indica a relação entre a tensão e a corrente, os seus valores podem ser usados para se obter a curva de potência. A potência eléctrica é o produto da tensão aos terminais da célula pela corrente fornecida por esta ($P=UI$). Qualquer ponto ao longo da curva representa graficamente a potência instantânea. Na figura seguinte são mostradas curvas de potências reais para as células de combustível de hidrogénio e de metanol.

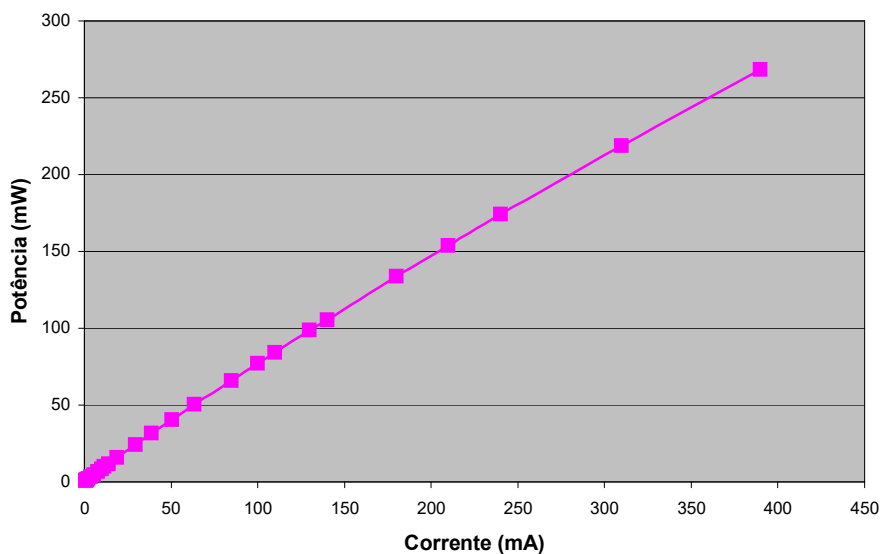


Figura 5.15 – Curva de potência de uma célula de combustível de hidrogénio (PEM).

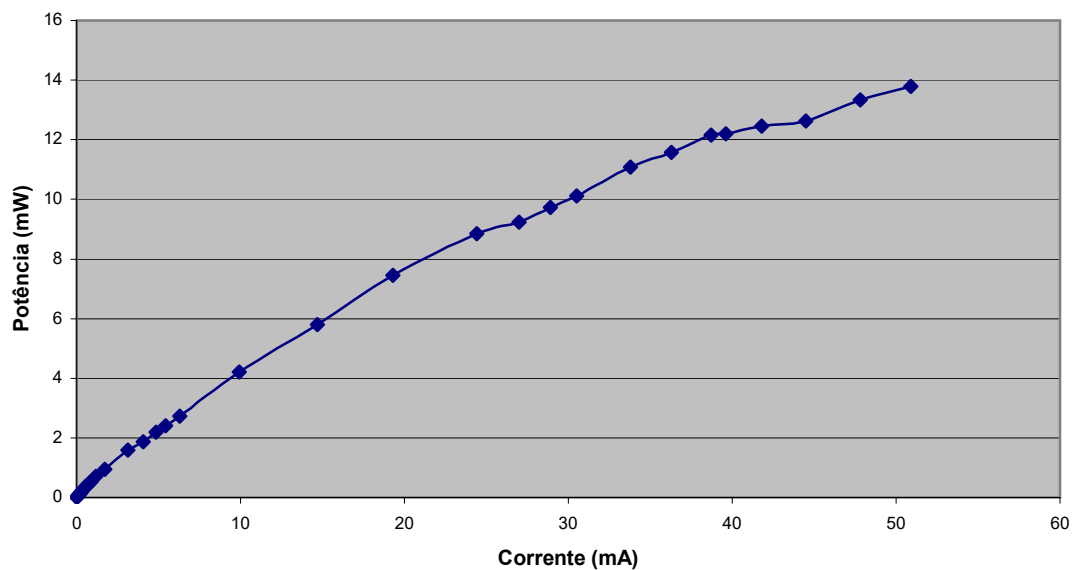


Figura 5.16 – Curva de potência de uma célula de combustível directa de metanol (concentração 1M).

O máximo valor da potência verifica-se quando a resistência interna da célula é igual à resistência eléctrica do circuito externo (princípio da máxima transferência de potência).

Os projectistas de células de combustível avaliam o desempenho global de uma pilha de células de combustível em termos de densidade de potência por volume. A densidade de potência é calculada de forma bastante simples, ou seja dividindo o valor da máxima potência pelo seu volume físico, vindo as unidades em W/l. A evolução do estado da arte das células de combustível tem permitido que as densidades de potência sejam cada vez maiores.

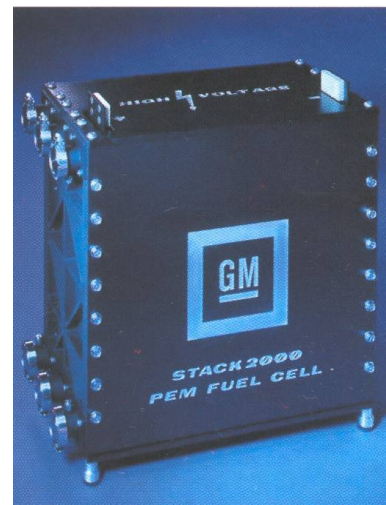
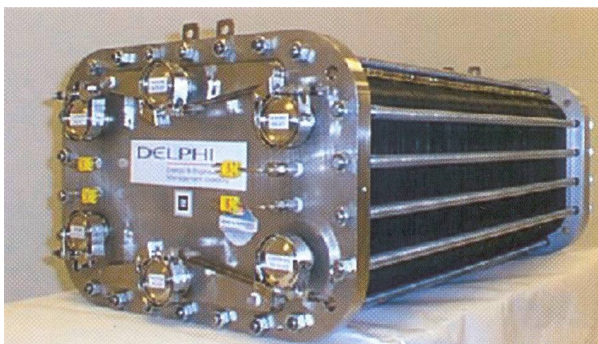


Figura 5.17 - A figura mostra a evolução na densidade de potência, das pilhas de células de combustível da GM. A pilha do lado esquerdo é de 1997 e têm uma densidade de potência de 0,26 Kw/l, a do lado direito é de 2000 sendo a densidade de potência de 1,6 Kw/l [Gregor,03].

5.2.2. Rendimento

As células de combustível, funcionam com os produtos da reacção à mesma temperatura que os reagentes e a temperaturas constantes. Por causa desta reacção isotérmica, mais energia química dos reagentes é convertida em energia eléctrica, em vez de ser consumida para elevar a temperatura dos produtos. O processo de conversão electroquímico tem menos perdas que a reacção da combustão. Na célula, electroquímica, nenhum dos critérios que definem as máquinas de calor como, receber o calor de uma fonte a maior temperatura, por exemplo numa central nuclear, converter parte desse calor em trabalho, com recurso por exemplo a uma turbina, deitar fora os restos de calor para sítios de menor temperatura, como lagos, rios, atmosfera, isto é funcionar segundo o ciclo termodinâmico, é satisfeito. Assim, o ciclo de Carnot que limita o valor máximo do trabalho à temperatura mais alta do ciclo é irrelevante nas células electroquímicas.

O trabalho máximo para uma célula electroquímica, $W_{\max, \text{célula}}$, como já foi referido é igual à variação da energia de Gibbs, $\Delta \bar{g}_f$, entre os produtos e os reagentes.

$$W_{\max, \text{célula}} = - \Delta \bar{g}_f$$

O trabalho, que é feito pelo movimento de electrões através de uma diferença no potencial eléctrico, é representado por W_{cell} . Em termos eléctricos, o trabalho é feito por electrões com uma carga $n_e \cdot F$ que se move por aplicação de uma diferença de potencial, E , donde:

$$W_{\text{célula}} = n_e \cdot F \cdot E$$

Na fórmula acima n_e é o número de electrões que são transferidos por mole de combustível e F é a carga transportada por mole de electrões, isto é, a constante de Faraday (96485 C.mol⁻¹).

Assim partindo-se da definição geral de rendimento (ver 5.12)

$$\eta = \frac{\text{Energia Útil}}{\Delta \bar{h}_f} = \frac{\Delta \bar{g}_f}{\Delta \bar{h}_f} = \frac{W_{\text{célula}}}{HHV} = \frac{n_e FE}{HHV}$$

Tal como em 5.12 o HHV só é aplicado quando a água sai na forma líquida senão terá que se usar o LHV.

Assim para uma célula de combustível de hidrogénio (ex: PEMFC) a 25°C e 1 atmosfera a fórmula vêm:

$$\eta = \frac{n_e FE}{HHV} = \frac{2.96,485 E}{285,840} = \frac{192,97 E}{285,840} = 0,6751 E$$

Pelo que se a célula apresentar 0,7 V aos seus terminais com uma carga:

$$\eta = 0,6751 \times 0,7$$

$$\eta = 0,4725 = 47,25\%$$

Este rendimento prático significa que 47,25% do hidrogénio é convertido em electricidade e os restantes 52,75% não reagem na célula ou reagindo de forma não electroquímica (sem contribuir com os electrões para a corrente da célula).

Na prática nem todo o combustível que é introduzido nas células de combustível é utilizado, existindo sempre algum que é desperdiçado. Assim pode ser definido um coeficiente de utilização de combustível como:

$$\mu_f = \frac{\text{massa de combustível que reage na célula}}{\text{massa de combustível que entra na célula}}$$

O rendimento na célula de hidrogénio é então determinado por:

$$\eta = \mu_f \cdot 0,6751 E$$

Uma boa estimativa para μ_f é 0,95 [James,00].

Assim, a fórmula aproximada do rendimento para a célula de combustível de hidrogénio com o uso do HHV vêm:

$$\eta = 0,95.0,6751 E$$

$$\eta = 0,6413 E$$

A partir da multiplicação de 0,6413 pelos valores da tensão (célula PEM) da figura 5.2 obtêm-se o gráfico de rendimento para a célula de combustível PEM.

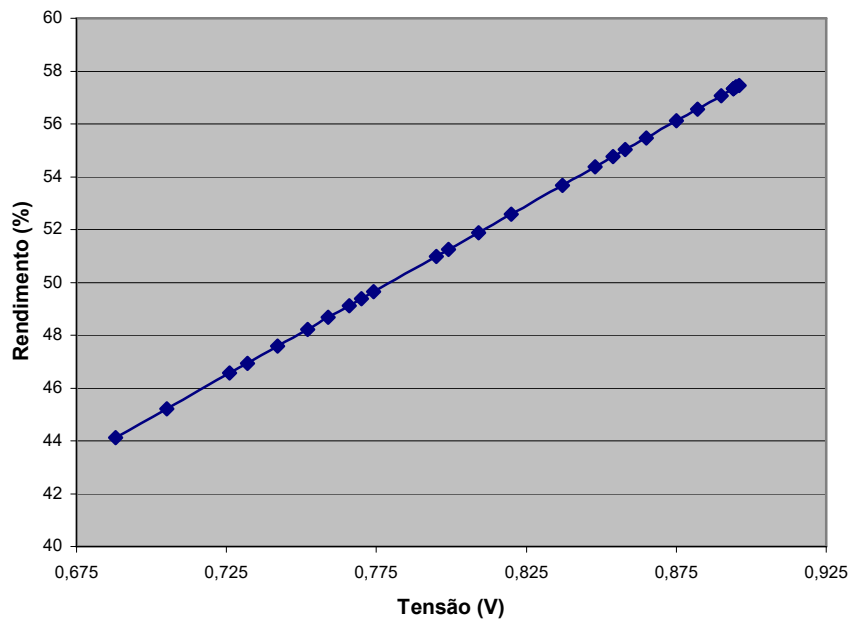


Figura 5.18 – Gráfico do rendimento de uma célula de combustível PEM em relação à tensão.

Outra forma possível de gráfico de rendimento é em relação à corrente. Na figura 5.19 é mostrado o gráfico de rendimento versus corrente construído com os valores da figura 5.2 para a PEM.

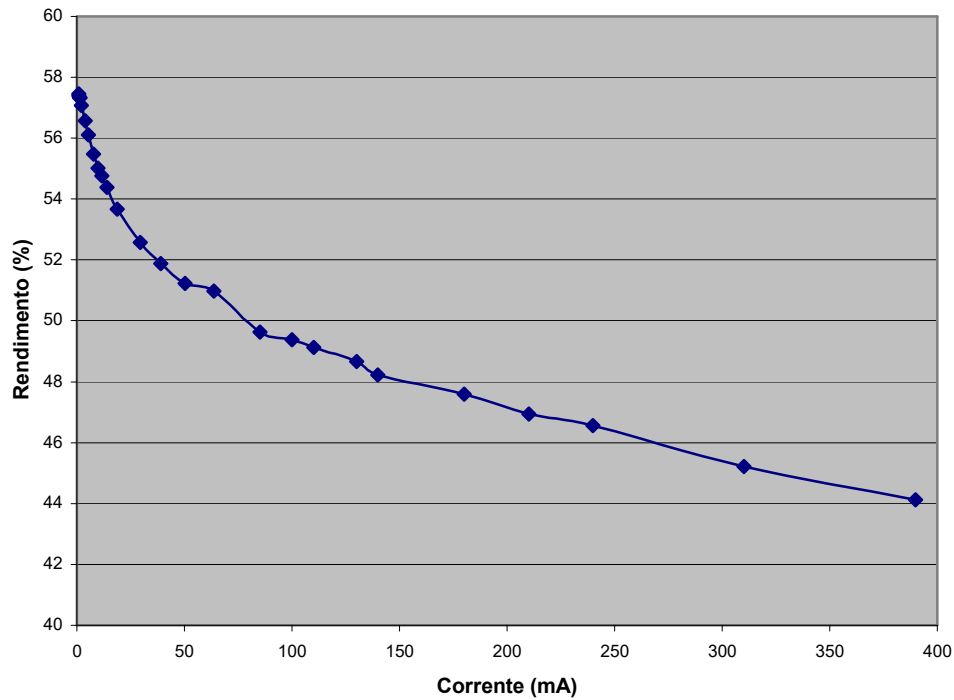


Figura 5.19 – Gráfico do rendimento de uma célula de combustível PEM em relação à corrente.

Com o LHV (água na forma gasosa) viria:

$$\eta = \mu_f \frac{n_e FE}{LHV} = 0,95 \cdot \frac{2.96,485.E}{241,83} = 0,7581 E$$

Deste modo é possível calcular o rendimento de uma célula de combustível com uma boa precisão, muito simplesmente a partir da sua tensão. Para qualquer outro tipo de célula de combustível que não a de hidrogénio o raciocínio será exactamente o mesmo, podendo para tal os valores de $\Delta \bar{h}_f$ ser retiradas de tabelas próprias para o efeito (ver anexo1), consoante o produto resultante da reacção, as condições da reacção (número de electrões que circulam no circuito externo e factor de utilização de combustível) e ser aplicados os valores à fórmula já referida:

$$\eta = \mu_f \frac{n_e FE}{\Delta \bar{h}_f}$$

Uma célula de combustível pode funcionar com diferentes densidades de corrente, expressas normalmente em mA/cm². A correspondente tensão da célula determina o rendimento da célula de combustível. Uma diminuição da intensidade da corrente aumenta a tensão da célula de combustível, aumentando também o rendimento da célula de combustível. Projectar uma célula de combustível para um rendimento elevado à medida que cresce a carga, aumenta o custo de investimento. Isto deve-se a que para se manter a tensão elevada com um maior pedido de potência é requerido um aumento da área activa da célula de combustível, diminuindo no entanto o custo de funcionamento.

Os sistemas com aplicação prática de células de combustível, como já foi referido, requerem equipamento adicional para regular os gases e os fluxos de fluídos, adequada manutenção, gestão da produção eléctrica e o controlo do processo. Alguns dos sistemas incluem reformadores para o processamento do combustível. Todos estes equipamentos introduzem perdas e reduzem o rendimento global do sistema do seu ideal teórico.

De forma a maximizar-se o rendimento global de um sistema de células de combustível devem usar-se células de combustível e outros sistemas de apoio com bom rendimento. Há que ter em atenção que a existência de um simples componente de baixo rendimento pode comprometer o global.

Um termo que se usa por vezes nas células de combustível é o rendimento de corrente:

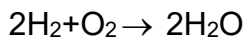
$$\eta I = \frac{I}{-nFN_{fuel}}$$

I é a corrente que é fornecida e N_{fuel} é a taxa do fluxo de combustível em mol/segundo. Esta expressão permite obter o inverso da “stoichiometry” que foi definida na secção anterior.

5.3 Outras expressões úteis usadas nas células de combustíveis

Nesta secção mostram-se expressões usadas no dimensionamento dos sistemas de células de combustível. Estas destinam-se a sistemas com células de combustível de hidrogénio, embora o raciocínio para células que usem outros tipos de combustíveis possa ser semelhante. Serão mostradas deduções de expressões para os reagentes (combustível, hidrogénio e oxidante, oxigénio ou ar) e para os produtos (fluxo de saída de ar, produção de água e produção de calor).

Considerando a reacção básica de uma célula:



Da reacção química é visível que são fornecidas exactamente 2 moles de hidrogénio para cada mole de oxigénio. Isto produz exactamente 4 Faradays de carga, desde que sejam transferidos dois electrões por cada mole de hidrogénio. É importante ter em atenção que os reagentes (combustível e oxidante) não podem ser fornecidos a uma taxa inferior à de uma relação de “stoichiometric” de um.

Num sistema de células de combustível a informação mais importante e que é conhecida quase sempre é a potência eléctrica P_e . Uma outra informação básica é a tensão comum de cada célula de combustível da pilha V_c . Esta poderá ser obtida experimentalmente medindo, mas se tal não for possível, uma vez que a maioria das células de combustível funciona entre 0,6 e 0,7 V poderá ser considerado $V_c = 0,65$ V como uma boa aproximação. Este valor deverá ser mais alto se as células de combustível forem pressurizadas.

Assim, as fórmulas para o consumo de reagentes e oxidantes e para os produtos que saem da célula (água, calor e fluxo de saída de ar) são deduzidas em função da tensão de cada célula da pilha V_c e da potência eléctrica da célula de combustível inteira P_e .

5.3.1 Consumo de Reagentes (Combustível e Oxidante)

a) Hidrogénio usado

Da reacção da célula de combustível mostrada na secção anterior 5.3 sabe-se que:

$$\text{Carga} = 2.F.\text{quantidade de H}_2$$

Sendo I a corrente e t o tempo:

$$I.t = 2.F.\text{quantidade de H}_2$$

Dividindo pelo tempo e invertendo os membros da expressão vem:

$$2.F.\text{fluxo de H}_2 = I$$

Logo:

$$\text{Fluxo de H}_2 = \frac{I}{2.F} \quad \text{mol/s}$$

Mas isto é para uma única célula, assim para uma pilha de n células vem:

$$\text{Fluxo de H}_2 = \frac{n.I}{2.F} \quad \text{mol/s} \quad [5.1]$$

Outra forma de expressar o fluxo de H_2 mais útil é em kg/s , sem precisar de se saber o número de células e em função da potência. Considerando V_c a tensão de cada célula na pilha, então a potência vêm:

$$P_e = V_c.I.n$$

Assim:

$$I = \frac{P_e}{V_c \cdot n}$$

Substituindo o I na equação [5.1] vêm:

$$\text{Fluxo de H}_2 = \frac{P_e}{2F \cdot V_c} \text{ mol/s}$$

Para mudar de moles/s para kg/s, sabendo que a massa molar do hidrogénio é $2,02 \times 10^{-3}$ Kg/mol, então:

$$\text{Fluxo de H}_2 = \frac{2,02 \times 10^{-3} \cdot P_e}{2 \cdot V_c \cdot F} \text{ Kg/s}$$

Ou seja, substituindo a constante de Faraday:

$$\text{Fluxo de H}_2 = 1,05 \times 10^{-8} \frac{P_e}{V_c} \text{ Kg/s} \quad [5.2]$$

Esta expressão só se aplica a uma célula de combustível de hidrogénio. No caso de ser usada uma mistura de hidrogénio/monóxido de carbono proveniente do processamento de um hidrocarboneto, as coisas serão diferentes, dependendo da porção de monóxido de carbono presente. O resultado poderá ainda ser transformado para uma taxa de volume, usando a densidade do hidrogénio às condições PTN que é $0,084 \text{ Kg/m}^3$. Esta taxa de uso de hidrogénio é útil para se saber qual a energia eléctrica que pode ser produzida de uma determinada massa ou volume de hidrogénio.

b) Oxigénio usado / Ar usado

O procedimento para se chegar à expressão que permite calcular o fluxo de oxigénio é análogo ao do hidrogénio.

Do funcionamento básico da célula de combustível sabe-se que:

Carga = $4.F$.quantidade de O_2

Sendo I a corrente e t o tempo:

$I.t = 4.F$.quantidade de O_2

Dividindo pelo tempo e invertendo os membros da expressão vem:

$4.F$.fluxo de $O_2 = I$

Logo:

$$\text{Fluxo de } O_2 = \frac{I}{4.F} \quad \text{mol/s}$$

Isto é para uma célula simples, para uma pilha de n células temos:

$$\text{Fluxo de } O_2 = \frac{n.I}{4.F} \quad \text{mol/s} \quad [5.3]$$

Tal como no hidrogénio outra forma mais útil de se ter é a expressão é em Kg/s, podendo-se desconhecer o número de células da pilha, e no lugar da corrente têm-se potência. Considerando V_c a tensão de cada célula na pilha, temos:

$$P_e = V_c.I.n$$

Assim:

$$I = \frac{P_e}{V_c.n}$$

Substituindo o I na equação [5.3] vem:

$$\text{Fluxo de O}_2 = \frac{P_e}{4.F.V_c} \text{ mol/s}$$

Para mudar de moles/s para Kg/s, sabendo que a massa molar do oxigénio é 32.10^{-3} Kg/mol, então:

$$\text{Fluxo de O}_2 = \frac{32.10^{-3}.P_e}{4.V_c.F} \text{ Kg/s}$$

Ou seja, substituindo o valor da constante de Faraday:

$$\text{Fluxo de O}_2 = 8,29 \times 10^{-8} \cdot \frac{P_e}{V_c} \text{ Kg/s} \quad [5.4]$$

Esta expressão permite calcular o fluxo de oxigénio para qualquer sistema de células de combustível com uma determinada potência. Porém o fluxo de oxigénio é normalmente retirado do ar atmosférico, assim é preciso adaptar a expressão.

Considerando o passo intermédio do fluxo do oxigénio em que:

$$\text{Fluxo de O}_2 = \frac{P_e}{4.F.V_c} \text{ mol/s}$$

Sabe-se que a proporção molar do ar que é oxigénio é 0,21 e a massa molar do ar é $28,97 \times 10^{-3}$ Kg/mole, então a equação poderia ser adaptada para o fluxo de ar:

$$\text{Fluxo de ar} = \frac{28,97 \times 10^{-3}.P_e}{0,21.4.F.V_c} \text{ Kg/s}$$

Substituindo a constante de Faraday:

$$= 3,57 \times 10^{-7} \cdot \frac{P_e}{V_c} \text{ Kg/s}$$

Se a “stoichiometry” for λ , a equação do fluxo de ar utilizado será a seguinte:

$$\text{Fluxo de ar} = 3,57 \times 10^{-7} \cdot \lambda \cdot \frac{P_e}{V_c} \quad \text{Kg/s} \quad [5.5]$$

Na prática o Kg/s não é uma unidade muito usada para o fluxo de massa e como tal a equação poderá ser convertida para outras unidades. Para tal multiplica-se por 3050 para converter a m³/h, com 5,1.10⁴ para l/min e por 847 para l/s.

5.3.2 Saída de produtos da célula

a) Fluxo de saída de ar

Por vezes é importante distinguir o fluxo de entrada do ar e o fluxo de saída. A diferença é causada pelo consumo do oxigénio presente no ar da entrada.

Normalmente existe vapor de água no ar de saída, mas nestes cálculos considera-se o “ar seco” pois a produção de água será considerada no ponto 5.3.2 b. Sem dúvidas que o fluxo de saída do ar é:

Fluxo de saída do ar = Fluxo de ar na entrada - oxigénio usado

Assim, recorrendo às expressões obtidas em [5.4] e [5.5] é possível escrever uma nova fórmula para o fluxo de saída do ar da célula de combustível.

$$\text{Fluxo de saída do ar} = 3,57 \times 10^{-7} \cdot \lambda \cdot \frac{P_e}{V_c} - 8,29 \times 10^{-8} \cdot \frac{P_e}{V_c} \quad \text{Kg/s}$$

$$\text{Fluxo de saída do ar} = (3,57 \times 10^{-7} \cdot \lambda - 8,29 \times 10^{-8}) \cdot \frac{P_e}{V_c} \quad \text{Kg/s} \quad [5.6]$$

b) Produção de Água

Nas células de combustível alimentadas a hidrogénio a água é produzida a uma taxa de uma molécula para cada dois electrões. Então pode ser desencadeado o mesmo raciocínio para a dedução das fórmulas que com o hidrogénio usado e com o oxigénio usado.

Carga = $2.F$.quantidade de H_2O obtida

Sendo I a corrente e t o tempo:

$I.t = 2.F$.quantidade de H_2O obtida

Dividindo pelo tempo e invertendo os membros da expressão vem:

$2.F$.produção de $H_2O = I$

Logo:

$$\text{Produção de } H_2O = \frac{I}{2.F} \quad \text{mol/s}$$

Esta expressão é para uma única célula, assim para uma pilha de n células vem:

$$\text{Produção de } H_2O = \frac{n.I}{2.F} \quad \text{mol/s} \quad [5.7]$$

Mas é mais útil ter-se a fórmula em Kg/s. Sendo V_c a tensão de cada célula na pilha, temos:

$$P_e = V_c.I.n$$

$$I = \frac{P_e}{n.V_c}$$

Substituindo o I na equação [5.7] vem:

$$\text{Produção de H}_2\text{O} = \frac{P_e}{2.F.V_c} \quad \text{mol/s}$$

Para mudar de mol/s para Kg/s, sabendo que a massa molar da água é $18,02 \times 10^{-3}$ Kg por mole, então:

$$\text{Produção de H}_2\text{O} = \frac{18,02 \times 10^{-3} \cdot P_e}{2.F.V_c} \quad \text{Kg/s}$$

Ou seja, substituindo o valor da constante de Faraday:

$$\text{Produção de H}_2\text{O} = 9,34 \times 10^{-8} \cdot \frac{P_e}{V_c} \quad \text{Kg/s} \quad [5.8]$$

c) Produção de Calor:

Quando uma célula se encontra em funcionamento é produzido calor.

Se toda a energia proveniente do combustível hidrogénio, conhecida por “Poder Calorífico” (também designada por: valor de aquecimento, ou entalpia de formação), for transformada em energia eléctrica, a F.E.M. seria dada por:

$$E = \frac{-\Delta \bar{h}_f}{2.F}$$

Em que $F=96485 \text{ C.mol}^{-1}$

Se o produto água sair na forma líquida, ou seja $\Delta \bar{h}_f = - 285,84 \text{ KJ/mol}$.

$$E = \frac{285840}{2 \times 96485} = 1,48 \text{ V}$$

Se o produto água sair na forma de vapor logo $\Delta \bar{h}_f = -241,83 \text{ KJ/mol}$.

$$E = \frac{241830}{2 \times 96485} = 1,25 \text{ V}$$

Estas são as tensões que são obtidas para um sistema com eficiência a 100% referida ao poder calorífico superior ou inferior.

A diferença entre a tensão obtida na prática e esta tensão está relacionada com a energia que não é convertida em electricidade, i.e. a energia é convertida em calor.

Para uma pilha de n células com uma corrente I , o calor gerado é:

a) Se o produto água sair na forma líquida:

$$\text{Potência de aquecimento} = n \cdot I \cdot (1,48 - V_c) \quad \text{Watts}$$

Assim em termos de potência eléctrica temos:

$$\text{Potência de aquecimento} = P_e \left(\frac{1,48}{V_c} - 1 \right) \quad \text{Watts} \quad [5.9]$$

b) Se o produto água sair na forma de vapor:

$$\text{Potência de aquecimento} = n \cdot I \cdot (1,25 - V_c) \quad \text{Watts}$$

Logo em termos de potência eléctrica vêm:

$$\text{Potência de aquecimento} = P_e \left(\frac{1,25}{V_c} - 1 \right) \quad \text{Watts} \quad [5.10]$$

5.3.3 Aplicação a uma célula de combustível de hidrogénio (PEM) do Kit de célula de combustível Hydo – Genius™ School

Nesta secção do trabalho são aplicadas um conjunto de expressões a uma célula de combustível concreta, mostrando-se a sua importância para o dimensionamento dos sistemas de células de combustível.

A descrição do kit de célula de combustível Hydo – Genius™ School, usado bem como o modo de o colocar em funcionamento e os cuidados a ter serão descritos no anexo 2. A forma de recolher os dados (V_c e I) aplicados nesta secção é descrita em 6.1.1.

O kit é constituído por uma célula simples ($n=1$) e foi colocado em funcionamento com uma alimentação de 500 mA ao electrolisador (sem armazenamento).

Com a aplicação de uma carga $R = 2,2 \Omega$ obtiveram-se os seguintes valores:

$$\text{Tensão: } V_c = 0,732 \text{ V}$$

$$\text{Corrente: } I = 210 \text{ mA}$$

$$\text{Potência: } P_e = n \cdot V_c \cdot I = 1 \times 0,732 \times 210 = 153,72 \text{ mW}$$

- Cálculo do fluxo de hidrogénio, a partir de [5.1] e [5.2]

$$\text{Fluxo de H}_2 = \frac{n \cdot I}{2 \cdot F} = \frac{1 \times 0,21}{2 \times 96485} = 1,088 \times 10^{-6} \quad \text{mol/s}$$

$$\text{Fluxo de H}_2 = 1,05 \times 10^{-8} \cdot \frac{P_e}{V_c} = 1,05 \times 10^{-8} \cdot \frac{0,15372}{0,732} = 2,205 \times 10^{-9} \text{ Kg/s}$$

- Cálculo do fluxo de oxigénio, considerando [5.3] e [5.4]

$$\text{Fluxo de O}_2 = \frac{n \cdot I}{4 \cdot F} = \frac{1 \times 0,21}{4 \times 96485} = 5,44 \cdot 10^{-7} \quad \text{mol/s}$$

$$\text{Fluxo de O}_2 = 8,29 \times 10^{-8} \cdot \frac{P_e}{V_c} = 8,29 \times 10^{-8} \cdot \frac{0,15372}{0,732} = 1,7409 \times 10^{-8} \quad \text{Kg/s}$$

- Se em vez do oxigénio for usado o ar, a partir de [5.5]

$$\text{Fluxo de Ar} = 3,57 \times 10^{-7} \cdot \lambda \cdot \frac{P_e}{V_c} = 3,57 \times 10^{-7} \cdot \lambda \cdot \frac{0,15372}{0,732} = 7,497 \times 10^{-8} \cdot \lambda \text{ Kg/s}$$

Em 5.2.2. foi visto que o rendimento para a célula de H₂ pode ser calculado de forma aproximada a partir da tensão da célula então, assim o cálculo do λ é feito do seguinte modo:

$$\eta = 0,6413 \cdot E = 0,6413 \times 0,732 = 0,4694316$$

como $\eta \cdot I = \frac{1}{\lambda}$

logo: $0,21 \times 0,4694316 = \frac{1}{\lambda}$

$$\lambda = 10,14$$

Então:

$$\text{Fluxo de Ar} = 7,497 \times 10^{-8} \cdot 10,14 = 7,6019 \times 10^{-7} \text{ Kg/s}$$

- Fluxo de saída de ar da célula tendo em conta [5.6]

$$\begin{aligned} \text{Fluxo de Ar} &= (3,57 \times 10^{-7} \cdot \lambda - 8,29 \times 10^{-8}) \cdot \frac{P_e}{V_c} \text{ Kg/s} \\ &= (3,57 \times 10^{-7} \cdot 10,14 - 8,29 \times 10^{-8}) \cdot \frac{0,15372}{0,732} \text{ Kg/s} \\ &= 7,4278 \times 10^{-7} \text{ Kg/s} \end{aligned}$$

- Produção de água, considerando [5.7] e [5.8]

$$\text{Produção de água} = \frac{n \cdot I}{2 \cdot F} = \frac{1 \times 0,21}{2 \times 96485} = 1,088 \times 10^{-6} \text{ mol/s}$$

$$\text{Produção de água} = 9,34 \times 10^{-8} \cdot \frac{P_e}{V_c} = 9,34 \times 10^{-8} \cdot \frac{0,15372}{0,732} = 1,9614 \times 10^{-8} \text{ Kg/s}$$

- Cálculo da produção de calor em termos de potência eléctrica, tendo em conta que o produto água da célula de combustível sai na forma líquida

Aplicando-se a expressão [5.9] temos:

$$\begin{aligned} \text{Potência de aquecimento} &= P_e \left(\frac{1,48}{V_c} - 1 \right) = 0,15372 \cdot \left(\frac{1,48}{0,732} - 1 \right) = 0,15708 \text{ W} \\ &= 157,08 \text{ mW} \end{aligned}$$

6. Ensaios Práticos com Células de Combustível

O sexto capítulo pode ser visto como uma continuação do anterior. Após explicado o comportamento das células de combustível, (no quinto capítulo), este capítulo apresenta um conjunto de testes práticos para avaliar o desempenho nas células de combustível.

São usadas uma célula de combustível PEM do Kit de célula de combustível Hydro-Genius™ School e uma célula de combustível DMFC do Hydro-Genius Extension Kit Methanol Fuel Cell (Ver descrição de ambos os conjuntos no Anexo 2).

A utilização de duas células de combustível diferentes é fundamental de forma a se poder verificar que o desempenho varia consoante a célula de combustível, nomeadamente na resposta à carga, no tipo de perdas existente e no rendimento.

Os testes experimentais aqui efectuados são das curvas características e das perdas para ambas as células de combustível. É também demonstrada a validade da primeira lei de Faraday aplicada à célula de combustível de hidrogénio (PEM), assim como o cálculo do rendimento de Faraday e energético desta.

A oportunidade de testar os comportamentos das células de combustível com dados práticos, permite estudar um conjunto de conceitos.

6.1 Curvas Características das Células de Combustível

6.1.1 Curva Característica duma Célula de Combustível PEM

Introdução

A célula de combustível de hidrogénio produz energia eléctrica combinando quimicamente hidrogénio e oxigénio.

Uma bateria convencional fornece energia eléctrica da mesma maneira, excepto que neste caso a reacção química da matéria activa dos eléctrodos, por exemplo a base do níquel e cádmio, esgota-se e a bateria tem que ser recarregada invertendo-se a reacção química à custa de energia eléctrica.

Pelo contrário, numa célula de combustível produz-se sempre energia eléctrica enquanto forem fornecidos o hidrogénio e oxigénio.

A corrente e a tensão está dependente da carga aplicada à célula de combustível e podem ser relacionadas através da sua curva característica.

O processo de produção de energia eléctrica numa célula de combustível é inverso da electrólise. A partir do anexo 3 em 1.2 (experiência da curva característica do electrolisador PEM) e das curvas características da célula de combustível apresentadas nesta secção é possível validar este facto.

Objectivos

Primeiro: verificar que na célula de combustível se dá a reacção inversa da electrólise da água, isto é, a combinação do hidrogénio com o oxigénio para se produzir energia eléctrica e água.

Segundo: investigar o comportamento de uma célula de combustível de hidrogénio, nomeadamente a relação corrente versus tensão (curva característica da célula de combustível) e de corrente versus potência (curva de potência da célula de combustível).

Material necessário

Tabela 6.1 - Material preciso para o estudo da curva característica duma célula de combustível PEM

Descrição	Quantidade
Kit de Célula de combustível Hydro-Genius™ School	1
Multímetros Univolt DT-64	2
Fonte de alimentação Thurlby PL320	1
Resistências (0,5Ω; 1Ω; 1,8Ω; 2,2Ω; 2,7Ω; 3,3Ω; 3,9Ω; 4,7Ω; 5,6Ω; 6,8Ω; 8,2Ω; 10Ω; 15Ω; 22Ω; 39Ω; 56Ω; 68Ω; 82Ω; 100Ω; 150Ω; 220Ω; 390Ω; 560Ω; 680Ω; 820Ω; 1KΩ)	Uma de cada valor

Procedimentos

- Montar o equipamento como mostra a Figura 6.1.

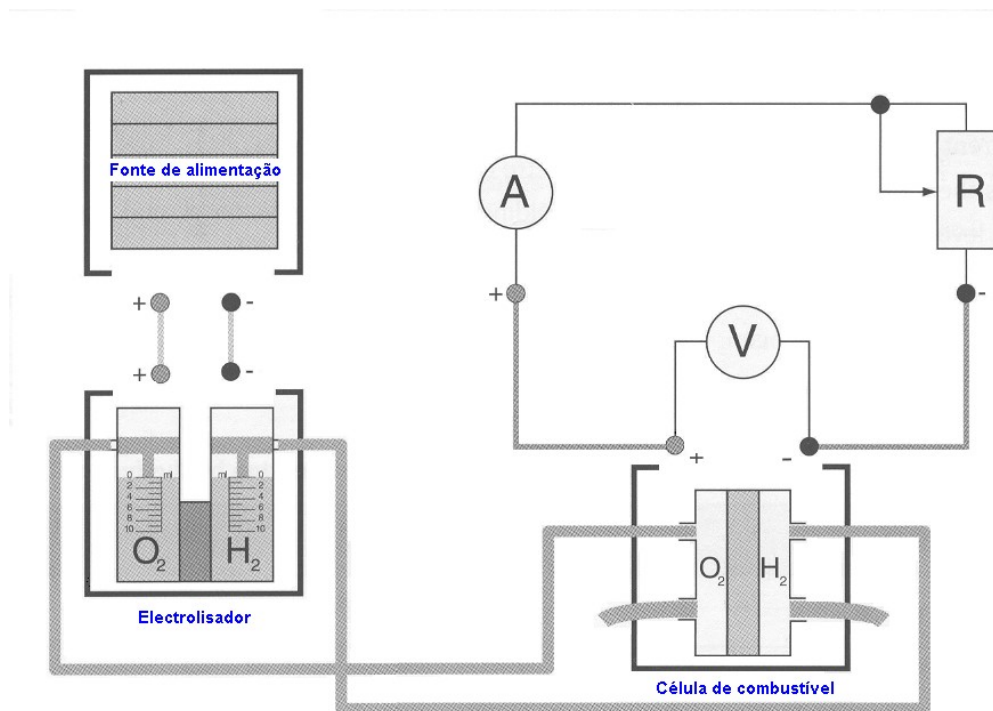


Figura 6.1 – Montagem para o estudo da curva característica duma célula de combustível PEM

- Verificar se os tubos de passagem do hidrogénio e oxigénio estão ligados correctamente à célula de combustível.
- Colocar o electrolisador, no modo de operação contínuo, alimentando-o a partir da fonte com uma determinada corrente (320mA ou 500mA). Não exceder 1 A.

- Para evitar o aparecimento de variações na curva característica, colocar em funcionamento a célula de combustível durante cerca de 10 minutos com uma intensidade de corrente de aproximadamente 150 mA (resistência 3,3 Ω).
- Após terminado este período de tempo aplicar várias cargas diferentes (resistências) na saída da célula de combustível e medir os valores respectivos de tensão e corrente.
- Voltar a repetir todos os passos anteriores, mas com o tubo do oxigénio retirado, isto é, utilizando o oxigénio existente no meio ambiente.

Resultados e sua interpretação

As medidas de tensão e corrente são as constantes nas tabelas 6.2 a 6.5 e a partir dos dados obtidos foram feitos os gráficos de:

- curva característica da célula de combustível;
- curva de potência da célula de combustível.

Tabela 6.2 - Valores de corrente, tensão, potência com o fornecimento de 320 mA ao electrolisador e sem armazenamento de gases no electrolisador

Carga aplicada (Ω)	Corrente (mA)	Tensão (V)	P=U.I (mW)
0,5	320	0,692	221,44
1	220	0,717	157,74
1,8	160	0,736	117,76
2,2	94,8	0,765	72,52
2,7	91,5	0,765	70,00
3,3	86,0	0,766	65,88
3,9	84,3	0,767	64,66
4,7	77,1	0,770	59,37
5,6	71,0	0,772	54,81
6,8	64,3	0,775	49,83
8,2	58,5	0,778	45,51
10	51,2	0,782	40,04
15	38,9	0,790	30,73
22	29,0	0,798	23,14
39	12,2	0,820	10,00
56	10,85	0,822	8,92

68	8,33	0,828	6,90
82	6,03	0,832	5,02
100	5,84	0,835	4,88
150	5,07	0,837	4,24
220	3,53	0,843	2,98
390	2,10	0,850	1,79
560	1,257	0,855	1,08
680	1,083	0,856	0,93
820	0,925	0,859	0,80
1000	0,470	0,860	0,40

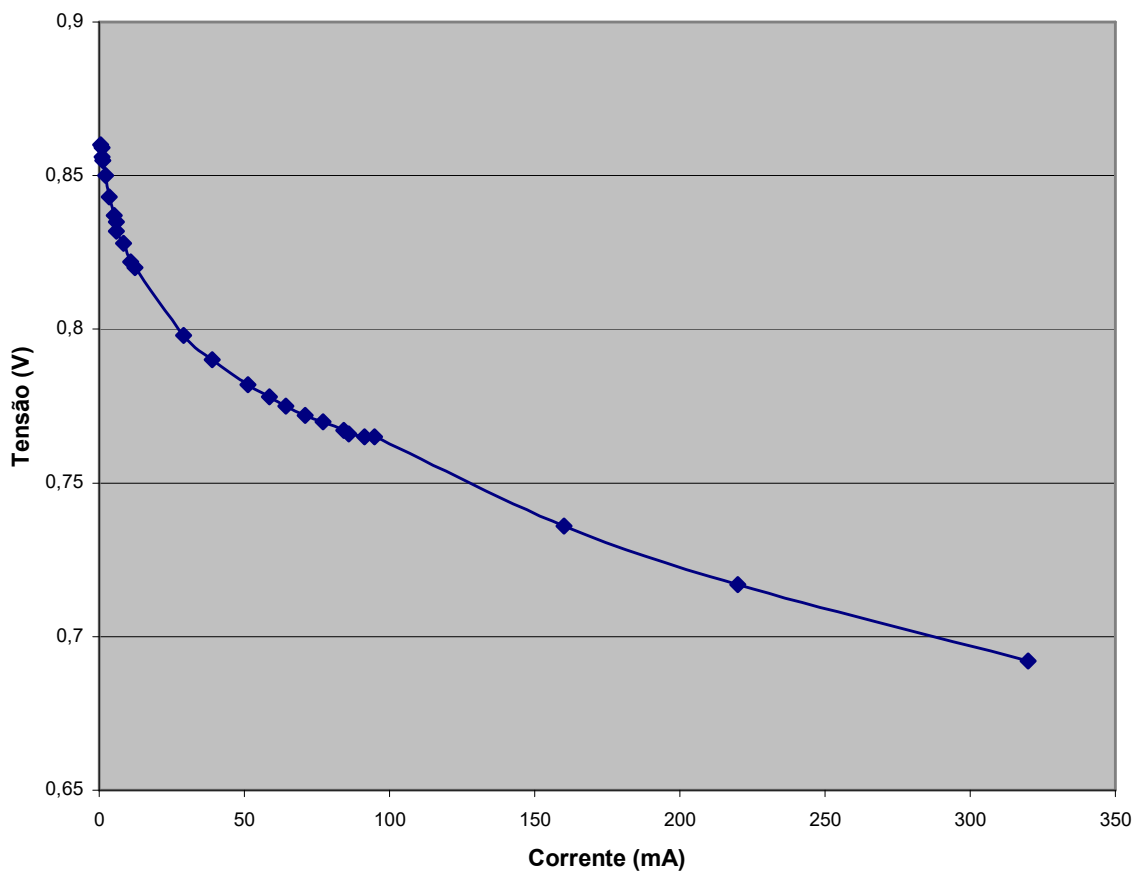


Figura 6.2 – Curva característica da célula de combustível com o electrolisador a 320mA, sem armazenamento de gases

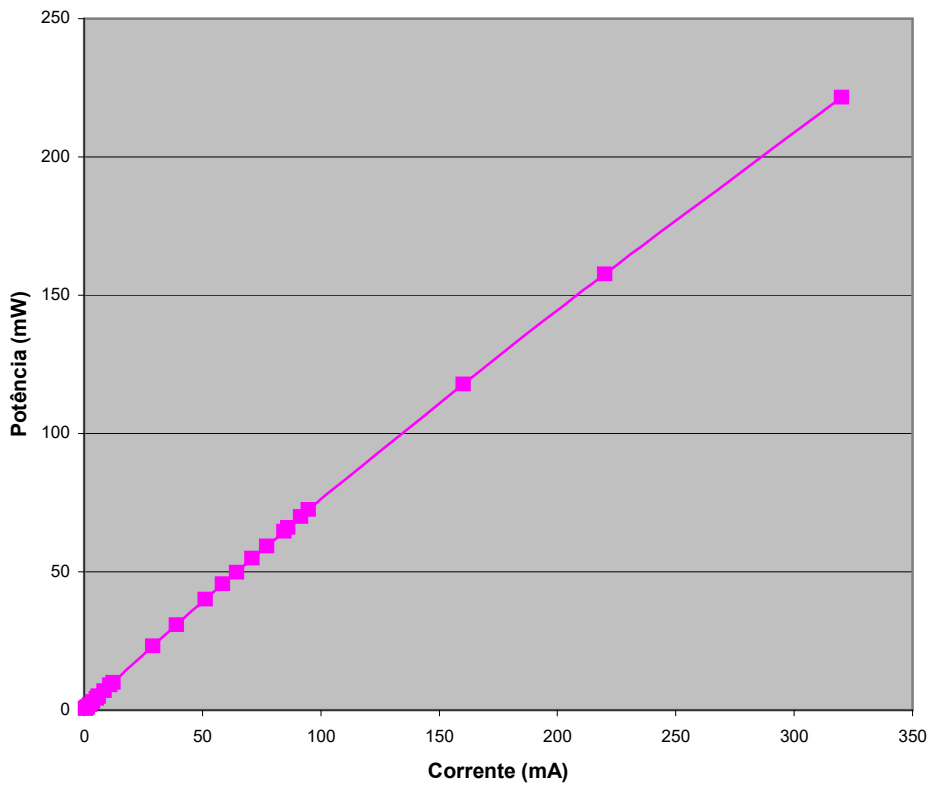


Figura 6.3 – Curva de potência da célula de combustível com o electrolisador a 320 mA, sem armazenamento de gases

Tabela 6.3 - Valores de corrente, tensão, potência com o fornecimento de 500 mA ao electrolisador e sem armazenamento

Carga aplicada (Ω)	Corrente (mA)	Tensão (V)	$P=U.I$ (mW)
0,5	390	0,688	268,32
1	310	0,705	218,55
1,8	240	0,726	174,24
2,2	210	0,732	153,72
2,7	180	0,742	133,56
3,3	140	0,752	105,28
3,9	130	0,759	98,67
4,7	110	0,766	84,26
5,6	100	0,770	77,00
6,8	85,0	0,774	65,79
8,2	63,6	0,795	50,56
10	50,4	0,799	40,27
15	38,9	0,809	31,47
22	29,4	0,820	24,11
39	18,8	0,837	15,74
56	13,9	0,848	11,79
68	11,5	0,854	9,82

82	9,8	0,858	8,41
100	7,69	0,865	6,65
150	5,38	0,875	4,71
220	3,74	0,882	3,30
390	2,23	0,890	1,99
560	1,56	0,894	1,40
680	1,29	0,894	1,15
820	0,968	0,895	0,87
1000	0,816	0,896	0,73

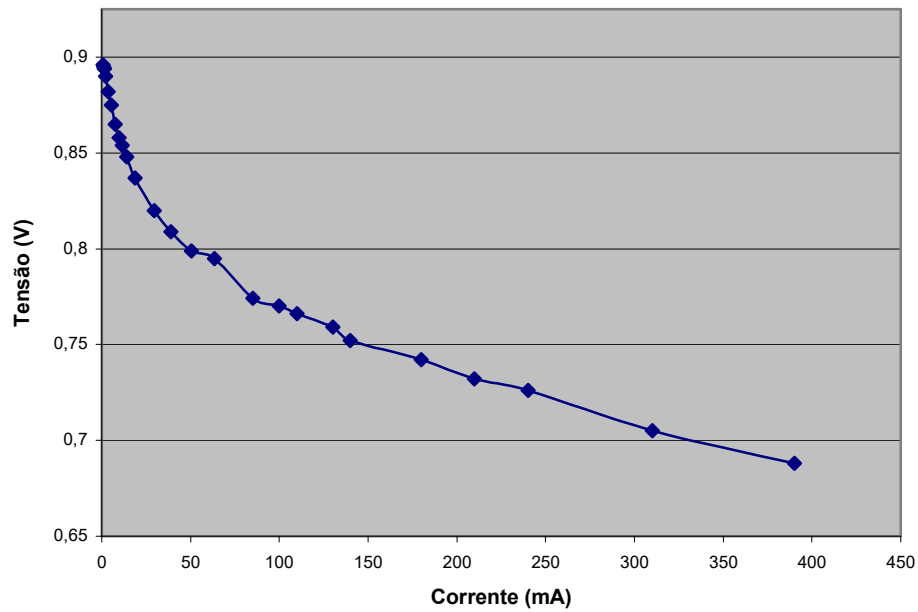


Figura 6.4 – Curva característica da célula de combustível com o electrolisador a 500mA, sem armazenamento de gases

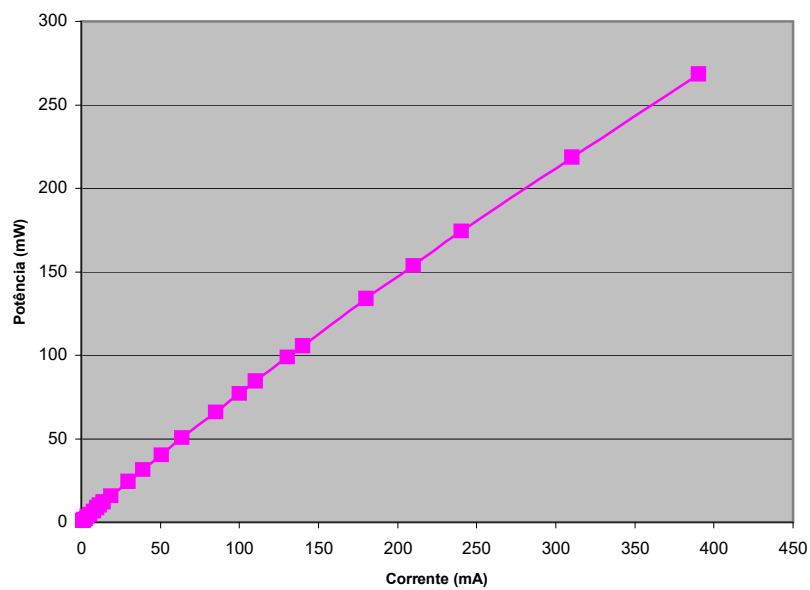


Figura 6.5 – Curva de potência da célula de combustível com o electrolisador a 500mA, sem armazenamento de gases

Tabela 6.4 - Curva característica da célula de combustível com o fornecimento de 320 mA ao electrolisador, sem armazenamento e oxigénio retirado do ar do meio ambiente

Carga aplicada (Ω)	Corrente (mA)	Tensão (V)	P=U.I (mW)
0,5	280	0,390	109,20
1	190	0,550	104,50
1,8	170	0,600	102,00
2,2	110	0,731	80,41
2,7	79	0,782	61,78
3,3	72,1	0,784	56,53
3,9	67,5	0,790	53,33
4,7	60,5	0,791	47,86
5,6	53,5	0,792	42,37
6,8	49,9	0,794	39,62
8,2	47,4	0,795	37,68
10	42,8	0,800	34,24
15	35,4	0,809	28,64
22	25,6	0,829	21,22
39	17,5	0,844	14,77
56	12,3	0,854	10,50
68	10,5	0,857	9,00
82	8,31	0,863	7,17
100	7,28	0,865	6,30
150	5,26	0,873	4,59
220	3,62	0,875	3,17
390	2,18	0,876	1,91
560	1,50	0,877	1,32
680	1,25	0,877	1,10
820	0,946	0,877	0,83
1000	0,792	0,876	0,69

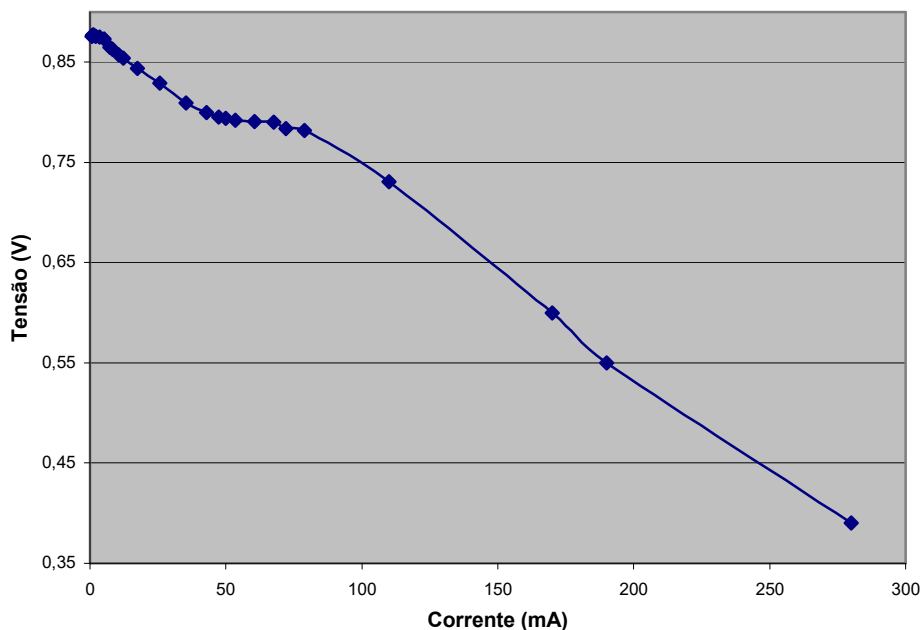


Figura 6.6 – Curva característica da célula de combustível PEM com o oxigénio retirado do ar, corrente no electrolisador a 320 mA, sem armazenamento de gases

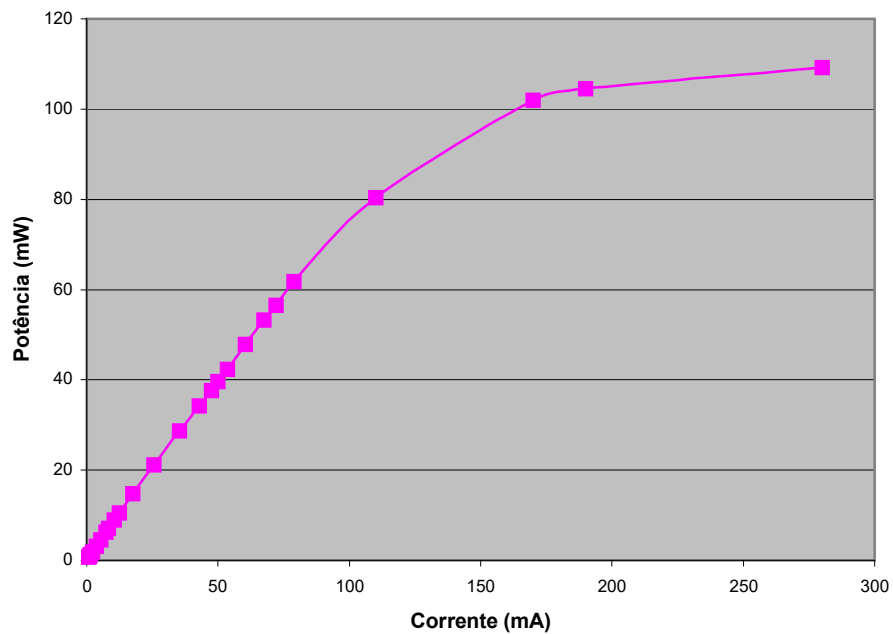


Figura 6.7 – Curva de potência da célula de combustível com o oxigênio retirado do ar, electrolisador a 320 mA, sem armazenamento de gases

Tabela 6.5 - Curva característica da célula de combustível com o fornecimento de 500 mA ao electrolisador, sem armazenamento e oxigênio retirado do ar do meio ambiente

Carga aplicada (Ω)	Corrente (mA)	Tensão (V)	$P=U.I$ (mW)
0,5	310	0,360	111,60
1	210	0,513	107,73
1,8	175	0,606	106,05
2,2	140	0,749	104,86
2,7	100	0,770	77,00
3,3	75,7	0,786	59,50
3,9	74,6	0,788	58,79
4,7	70,0	0,806	56,42
5,6	63,4	0,807	51,16
6,8	53,4	0,813	43,41
8,2	48,0	0,821	39,41
10	42,1	0,839	35,32
15	30,8	0,844	26,00
22	26,9	0,853	22,95
39	13,6	0,857	11,66
56	12,1	0,858	10,38
68	10,5	0,860	9,03
82	8,31	0,861	7,16
100	5,98	0,862	5,16
150	5,25	0,862	4,53
220	3,65	0,863	3,15

390	2,17	0,863	1,87
560	1,52	0,867	1,32
680	1,25	0,869	1,09
820	1,06	0,870	0,92
1000	0,795	0,872	0,69

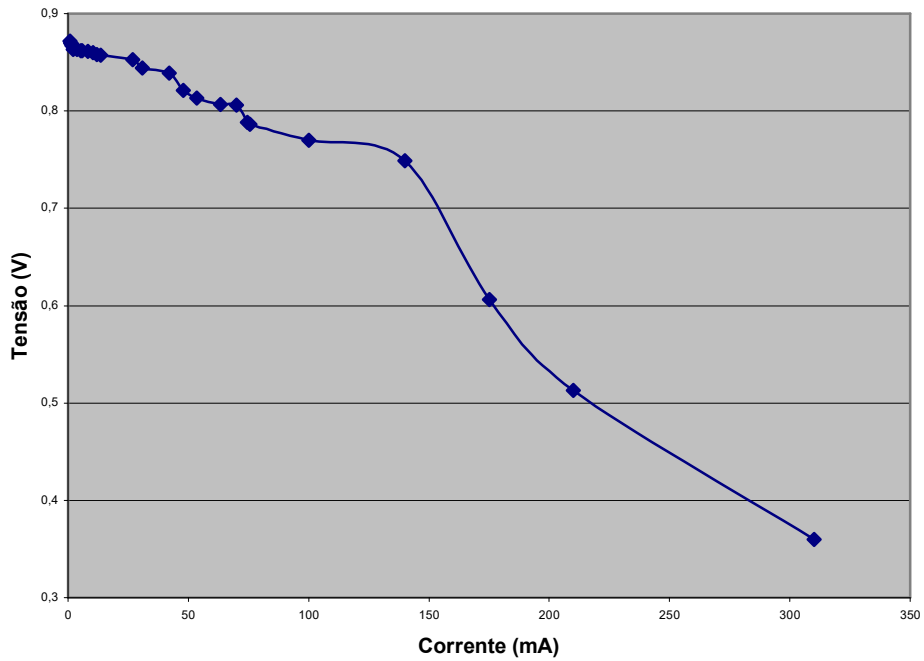


Figura 6.8 - Curva característica da célula de combustível com o oxigênio retirado do ar, electrolisador a 500 mA, sem armazenamento de gases

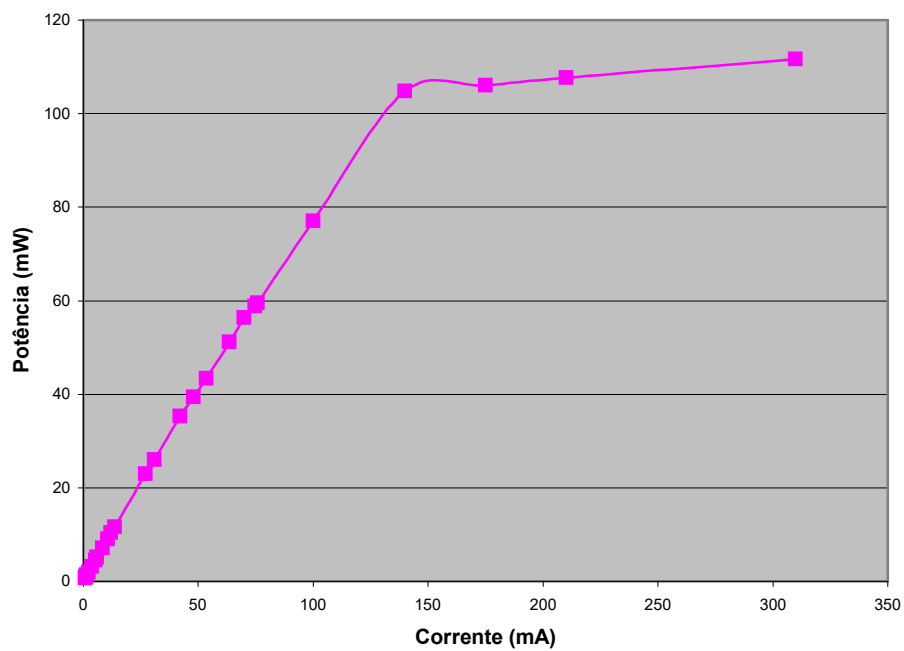


Figura 6.9 – Curva de potência da célula de combustível com o oxigênio retirado do ar, electrolisador a 500 mA, sem armazenamento de gases

Na célula de combustível, a curva característica depende dos materiais de que são feitos os eléctrodos incluindo o catalisador, da resistência interna, da temperatura e do volume de hidrogénio e oxigénio fornecidos.

Estes factores fazem com que a tensão teórica da célula de hidrogénio desça dos 1,23 vistos em 5.1.1. para um valor menor.

A partir da observação dos 4 gráficos da curva característica da célula de combustível a tensão chega próximo de 0,9 V, com uma corrente de saída muito baixa ou nula. Esta tensão é chamada tensão em vazio ou sem carga. No caso da célula de combustível é muito dependente do volume de gases fornecidos como pode ser verificado na experiência usando uma carga de 1 K Ω . Com o electrolisador a 500 mA sem armazenamento de gases, com oxigénio e hidrogénio proveniente do electrolisador a célula de combustível apresenta a saída uma tensão de 0,896 V, enquanto que sobre as mesmas condições, mas com o electrolisador a 320 mA vai existir um menor fornecimento de gases, apresentando a saída da célula de combustível uma tensão de 0,860 V (ver figura 6.10).

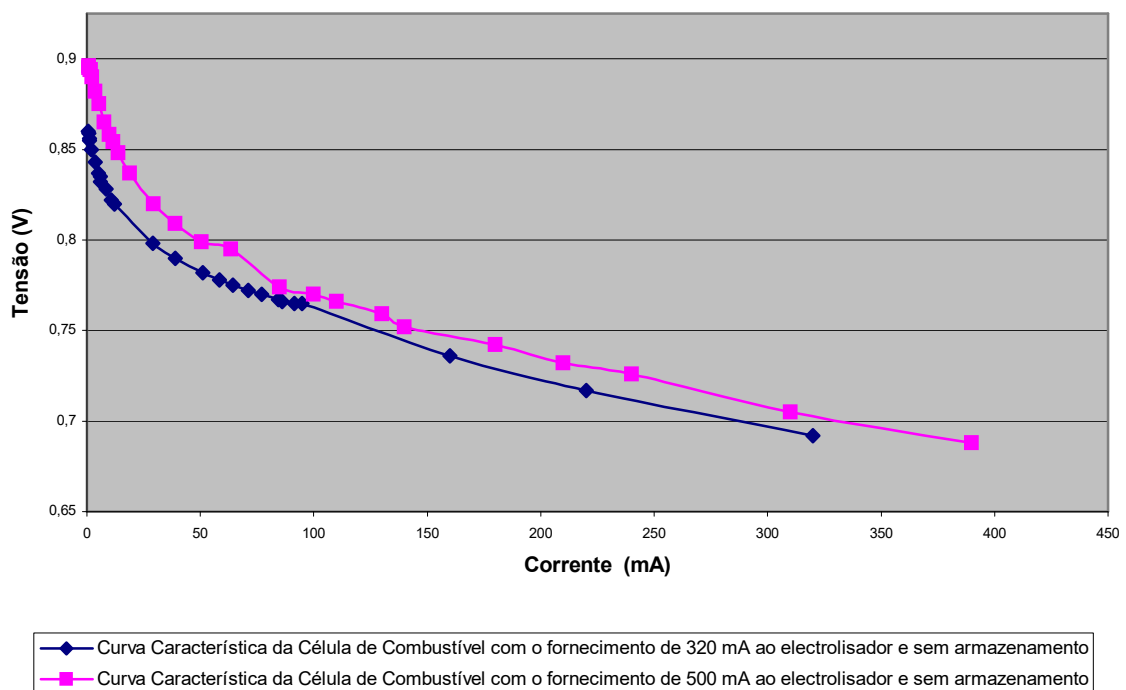


Figura 6.10 – Comparação de curvas características da célula de combustível (PEM) com fornecimento de diferentes quantidades de gases

Outro factor que poderá influenciar na tensão, e que também se pode observar experimentalmente é a pureza dos gases de entrada, isto é, quanto mais elevada for maior tende a ser a tensão. Se se considerar o electrolisador a fornecer gases a 500 mA, se for fornecido o oxigénio e o hidrogénio produzido por este, temos uma tensão saída da célula de combustível de 0,896. Caso se forneça apenas o hidrogénio produzido pelo electrolisador e o oxigénio venha do meio ambiente, temos uma tensão de 0,872. Esta situação da utilização do oxigénio do ar em vez do produzido por electrólise irá provocar além de uma diminuição do rendimento, uma degradação do tempo de vida da célula de combustível PEM, pois o ar é formado por outros gases além do oxigénio e ainda contém poeiras.

Resulta assim uma descida na curva característica mais acentuada a partir de um determinado valor de corrente como resultado da redução do oxigénio fornecido (ver Figura 6.11).

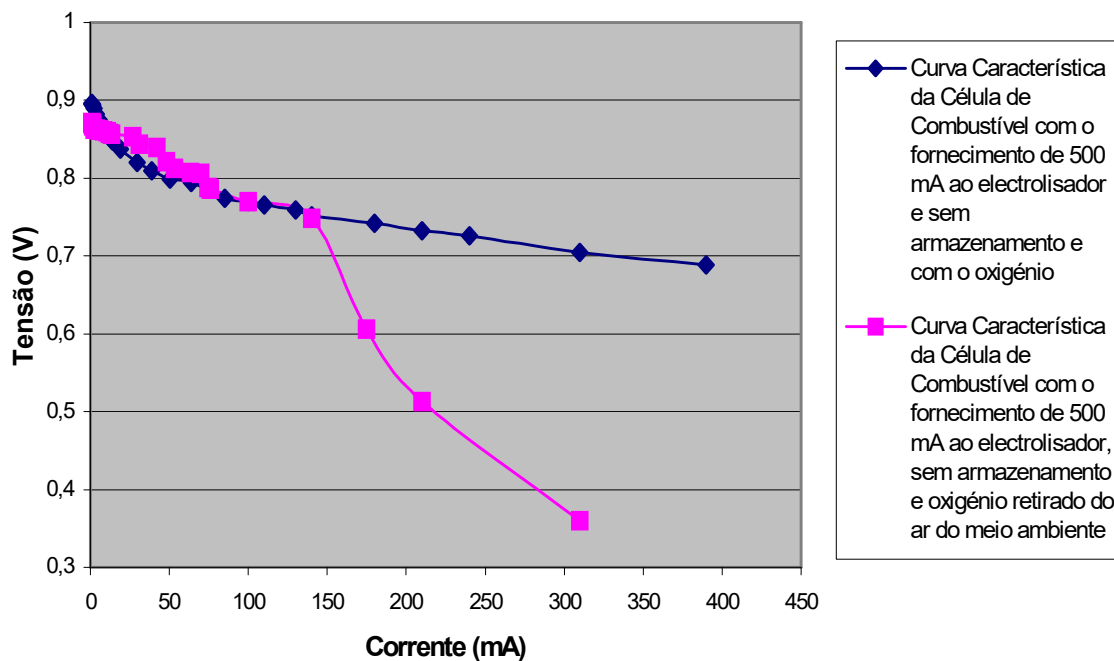


Figura 6.11 – Comparação das curvas características da célula de combustível com a utilização do oxigénio do electrolisador e do meio ambiente

Em todas as 4 situações (verificadas experimentalmente) se observa que quanto maior a corrente fornecida pela célula de combustível, menor se torna a tensão, devido à maior queda interna.

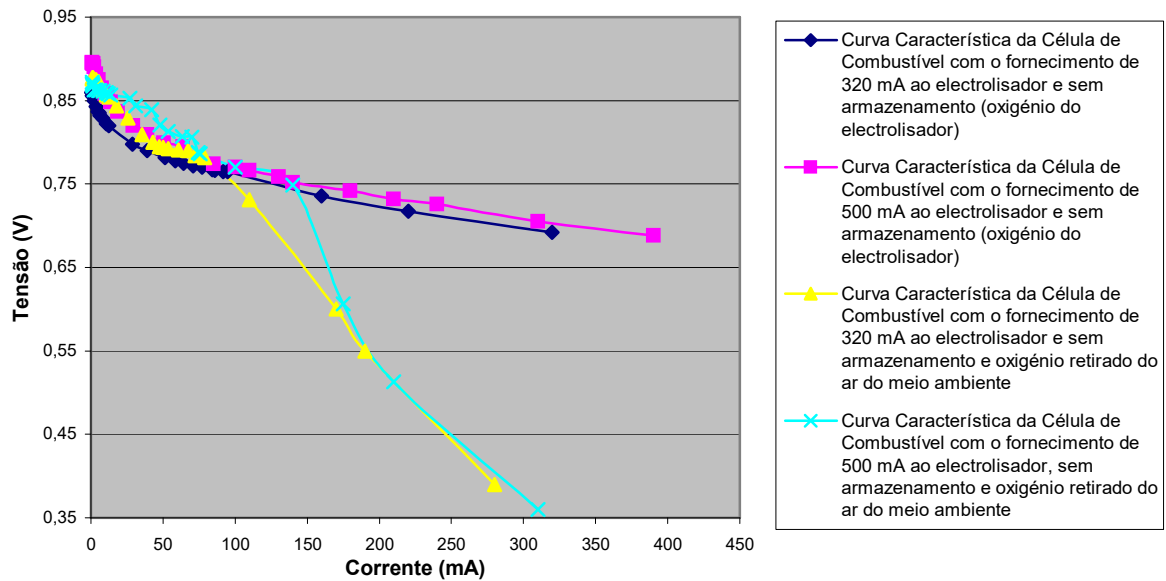


Figura 6.12 – Gráfico comparativo das curvas características da célula de combustível

Em termos práticos procura-se que uma célula de combustível seja capaz de fornecer uma elevada intensidade de corrente com a maior tensão possível. Isto é, as quedas de tensão devidas as perdas de concentração possam ser desprezáveis. Estas perdas de concentração são detectáveis em gráficos de curvas características através de uma queda acentuada no valor da tensão com um ligeiro aumento no valor da corrente.

Através da observação da figura 6.12 é visível que se o oxigénio for proveniente do electrolisador estas perdas de concentração são desprezáveis. No caso da utilização do ar proveniente do meio ambiente é perfeitamente visível a existência deste tipo de perdas, num caso a partir de cerca de 100 mA e no outro a partir de 150 mA. Como já foi referido as células de combustível não devem funcionar em pontos de funcionamento onde existam este tipo de perdas, devido a existência de uma descida no rendimento.

Relativamente à potência fornecida à carga pela célula de combustível com o oxigénio e hidrogénio produzido por electrólise, à medida que a intensidade de corrente aumenta, a potência também cresce (ver figura 6.13).

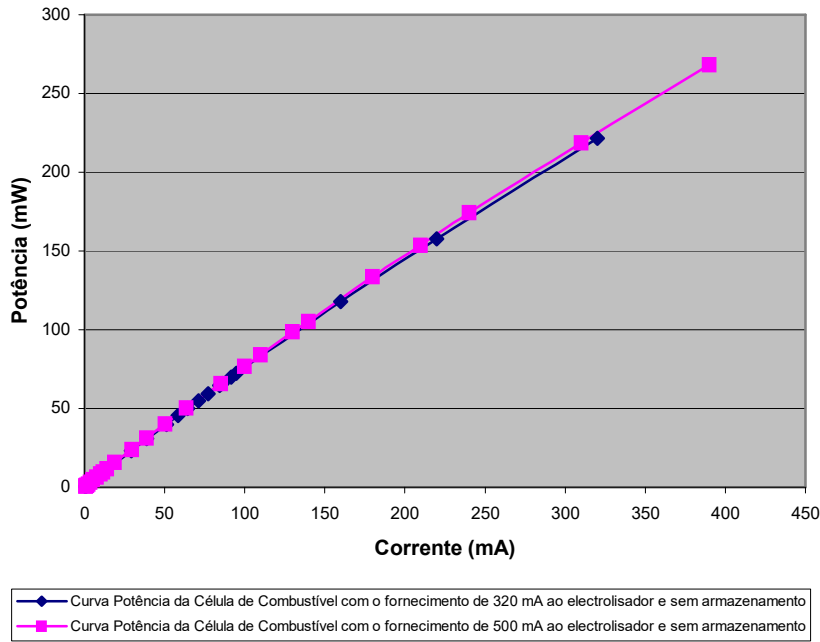


Figura 6.13 - Curva de Potência com o electrolisador a 300 e 500mA sem armazenamento com a utilização do oxigénio e hidrogénio proveniente deste, pela célula de combustível

Quando o oxigénio é retirado do ar, nota-se que a célula não consegue atingir os 120 mW de potência, pois à medida que a corrente cresce a partir de certo valor a tensão vai decair consideravelmente (ver Figura 6.14).

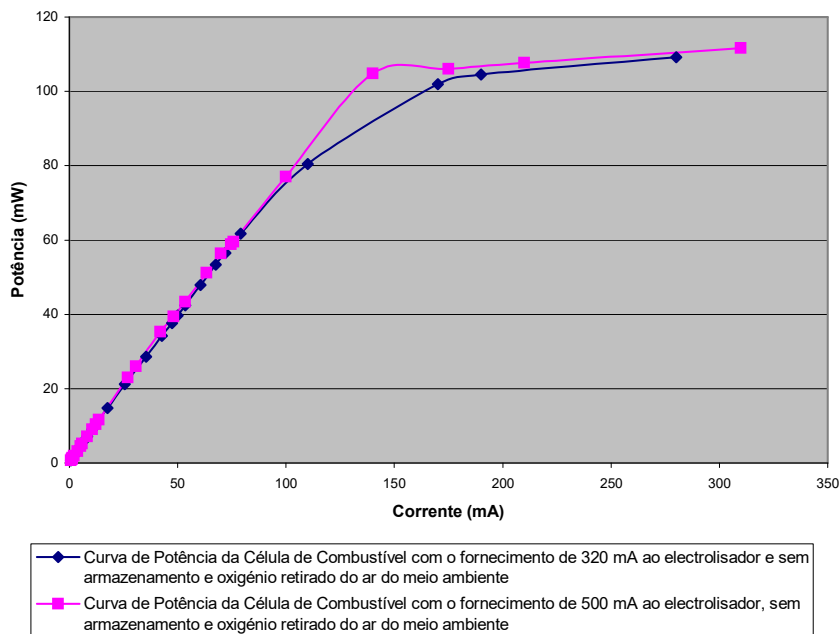


Figura 6.14 - Curva de Potência com o oxigénio proveniente do ar, com o electrolisador a 300 e 500 mA

Isto como já foi referido tem como causa a fraca pureza de um dos gases (oxigénio que é retirado do ar) limitando a reacção electroquímica e fazendo descer consideravelmente o rendimento da célula para cargas um pouco maiores. Sendo assim, pode-se concluir que a cargas mais elevadas o fornecimento e concentração dos gases são factores decisivos que determinam o comportamento da célula de combustível.

6.1.2 Curva Característica duma Célula de Combustível Directa de Metanol

Introdução

Uma célula de combustível directa de metanol produz uma f.e.m. usando directamente como combustível uma solução de metanol e oxidando-o em gás carbónico (dióxido de carbono).

A célula de combustível fornecerá tanta energia quanta a solução líquida de metanol for capaz de dar.

Como o armazenamento do metanol é mais fácil do que o do hidrogénio, este tipo de célula é mais adequada em aplicações móveis.

As correntes e as tensões produzidas nesta célula de combustível dependem da carga aplicada e pode ser vista a sua variação na curva característica. A potência produzida pela célula de combustível irá depender da carga aplicada.

Objectivos

Estudar o comportamento de uma célula de combustível directa de metanol no que diz respeito à variação da corrente com a tensão (curva característica da célula de combustível) e em termos de corrente versus potência (curva de potência da célula de combustível). Este comportamento da célula de combustível é estudado para três concentrações diferentes: 0,25M, 0,5M e 1M.

Material necessário

Tabela 6.6 - Material preciso para o estudo da curva característica de uma célula de combustível DMFC

Descrição	Quantidade
Célula de combustível directa de metanol	1
Garrafas com soluções de metanol 0,25M; 0,5M; 1M	3 concentrações
Bocal de injeção para as garrafas	1
Multímetros Univolt DT-64	2
Cabos "banana"	4
Resistências (0,5Ω; 1Ω; 1,8Ω; 2,2Ω; 2,7Ω; 3,3Ω; 3,9Ω; 4,7Ω; 5,6Ω; 6,8Ω; 8,2Ω; 10Ω; 15Ω; 22Ω; 39Ω; 56Ω; 68Ω; 82Ω; 100Ω; 150Ω; 220Ω; 390Ω; 560Ω; 680Ω; 820Ω; 1KΩ; 1,5KΩ; 1,8KΩ; 2,2KΩ; 2,7KΩ; 3,3KΩ; 3,9KΩ; 4,5KΩ; 5,6KΩ; 6,8KΩ; 8,2 KΩ; 10KΩ; 15KΩ)	Uma de cada valor

Procedimentos

- Montar o equipamento como mostra a Figura 6.15.

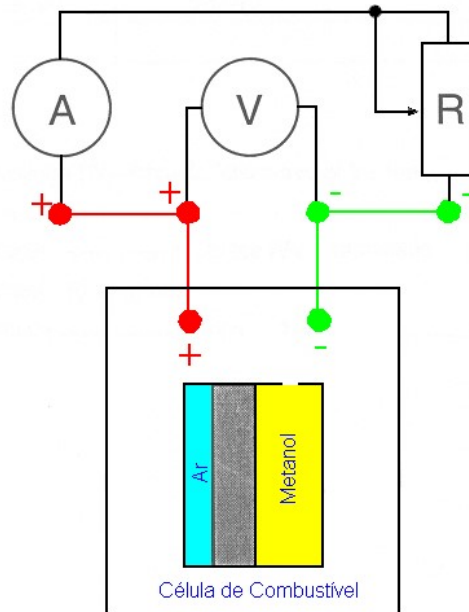


Figura 6.15 – Montagem típica para o estudo da curva característica de uma DMFC

- Colocar inicialmente o circuito em aberto (sem carga resistiva).
- Encher o tanque da célula de combustível com a solução de metanol à concentração de 0,25 M.
- Verificar se não existe nenhuma bolha de ar dentro do tanque e se o tanque está completamente cheio de forma a obter-se um valor correcto de tensão na experiência.
- Aguardar durante 5 a 10 minutos com a célula de combustível sem carga. A tensão no voltímetro estabiliza neste periodo de tempo a cima de 500 mV. Aplicar uma carga resistiva de $3,3 \Omega$ durante 2 minutos. O amperímetro deverá detectar uma corrente >10 mA. Esperar outros 3 minutos com a célula de combustível sem carga. Após este procedimento inicial, a célula de combustível segundo o fabricante está preparada para funcionar.
- Registrar a curva característica da célula de combustível através da variação dos valores da resistência de carga. Para tal começa-se com a célula de combustível sem carga (valor da resistência teóricamente infinito) e vai-se

diminuindo progressivamente o valor da resistência, isto é, a corrente vai sendo aumentada. Registrar a tensão e a corrente para cada valor de carga resistiva, esperando 60 segundos entre cada leitura.

- Após terminadas as leituras, retirar a carga da célula de combustível. Retirar as rolhas do tanque da célula de combustível e deitar fora a solução de metanol.
- Repetir os passos anteriores primeiro para a solução de metanol 0,5 M e finalmente para a solução de 1 M.

Resultados e sua interpretação

As medidas de tensão e corrente para uma célula de combustível directa de metanol constam nas tabelas 6.7, 6.8, 6.9 e a partir dos dados obtidos são feitos os gráficos:

- curva característica da célula de combustível DMFC;
- curva de potência da célula de combustível DMFC.

Tabela 6.7 - Valores de corrente, tensão e potência com a utilização de uma solução de metanol de 0,25 M

Carga aplicada (Ω)	Corrente (mA)	Tensão (V)	P=U.I (mW)
0,5	48,0	0,172	8,26
1,0	43,4	0,178	7,72
1,8	38,8	0,187	7,26
2,2	36,9	0,197	7,27
2,7	34,7	0,202	7,01
3,3	32,8	0,213	6,99
3,9	30,8	0,225	6,93
4,7	29,4	0,235	6,91
5,6	28,7	0,240	6,89
6,8	26,3	0,251	6,60
8,2	23,8	0,270	6,43
10	21,5	0,282	6,06
15	17,34	0,308	5,34
22	13,30	0,336	4,47
39	8,91	0,372	3,31
56	5,96	0,397	2,37
68	5,16	0,417	2,15
82	4,57	0,425	1,94

100	3,95	0,433	1,71
150	2,84	0,455	1,29
220	2,00	0,471	0,94
390	1,034	0,502	0,52
560	0,781	0,515	0,40
680	0,677	0,528	0,36
820	0,585	0,533	0,31
1000	0,493	0,537	0,26
1500	0,345	0,544	0,19
1800	0,289	0,545	0,16
2200	0,240	0,547	0,13
2700	0,197	0,551	0,11
3300	0,164	0,553	0,09
3900	0,138	0,553	0,08
4500	0,116	0,555	0,06
5600	0,098	0,557	0,05
6800	0,084	0,560	0,05
8200	0,067	0,562	0,04
10000	0,056	0,563	0,03
15000	0,037	0,565	0,02
Sem carga	0,000	0,567	0,00

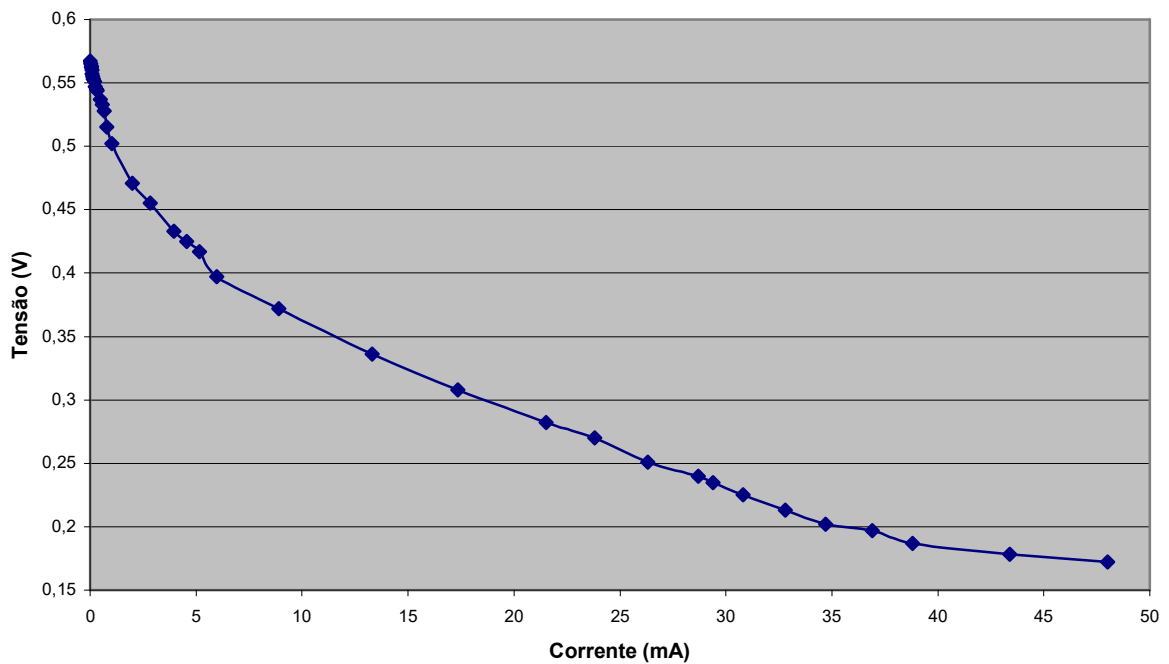


Figura 6.16 – Curva característica da célula de combustível de metanol (concentração 0,25M)

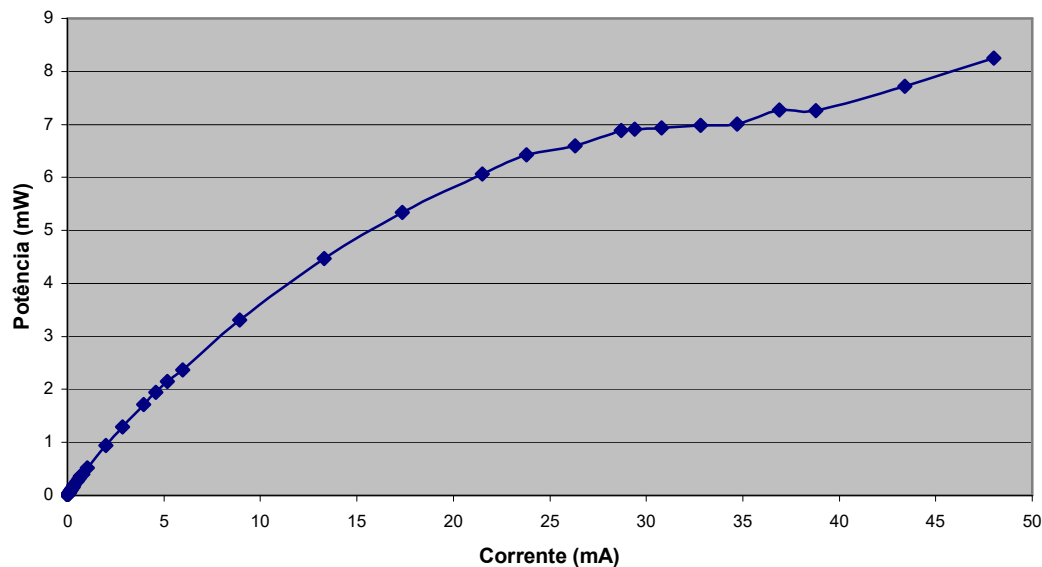


Figura 6.17 – Curva de potência da célula de combustível de metanol (concentração 0,25M)

Tabela 6.8 - Valores de corrente, tensão e potência com a utilização de uma solução de metanol de 0,5 M

Carga aplicada (Ω)	Corrente (mA)	Tensão (V)	$P=U.I$ (mW)
0,5	50,2	0,205	10,29
1,0	45,3	0,220	9,97
1,8	41,1	0,229	9,41
2,2	39,5	0,232	9,16
2,7	37,8	0,239	9,03
3,3	36,8	0,244	8,98
3,9	34,9	0,253	8,83
4,7	32,0	0,265	8,48
5,6	29,3	0,272	7,97
6,8	27,2	0,284	7,72
8,2	25,2	0,295	7,43
10	24,3	0,307	7,46
15	18,95	0,333	6,31
22	13,44	0,354	4,76
39	7,87	0,397	3,12
56	6,23	0,418	2,60
68	5,33	0,428	2,28
82	4,67	0,434	2,03
100	4,00	0,440	1,76
150	2,92	0,469	1,37
220	2,09	0,488	1,02
390	1,09	0,531	0,58
560	0,808	0,535	0,43
680	0,687	0,537	0,37
820	0,595	0,544	0,32
1000	0,499	0,546	0,27
1500	0,350	0,555	0,19
1800	0,295	0,557	0,16
2200	0,244	0,560	0,14

2700	0,202	0,566	0,11
3300	0,168	0,568	0,10
3900	0,142	0,569	0,08
4500	0,119	0,570	0,07
5600	0,100	0,570	0,06
6800	0,085	0,571	0,05
8200	0,068	0,571	0,04
10000	0,056	0,571	0,03
15000	0,037	0,572	0,02
Sem carga	0,000	0,572	0,00

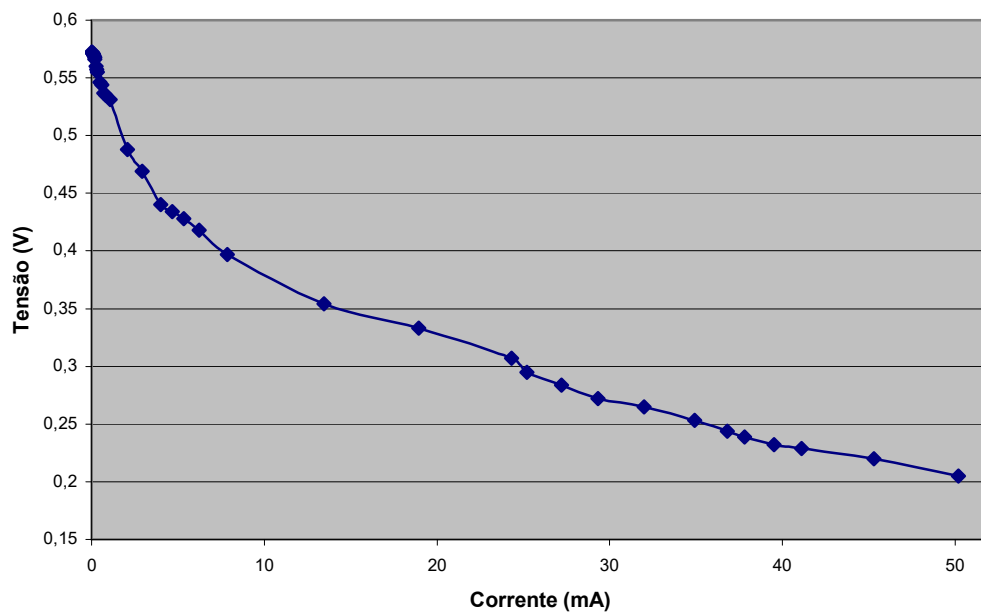


Figura 6.18 – Curva característica da célula de combustível de metanol (concentração 0,5M)

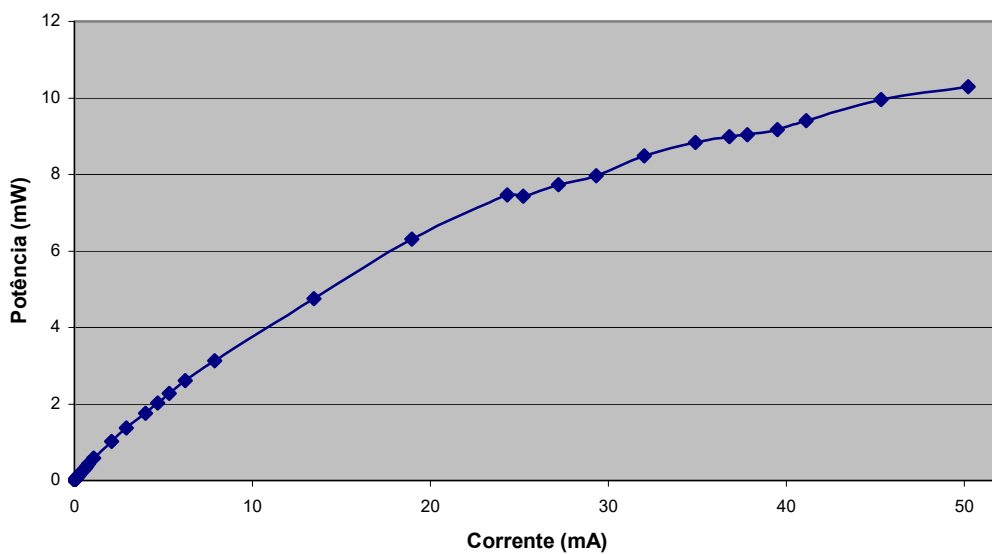


Figura 6.19 – Curva de potência da célula de combustível de metanol (concentração 0,5M)

Tabela 6.9 - Valores de corrente, tensão e potência com a utilização de uma solução de metanol de 1 M

Carga aplicada (Ω)	Corrente (mA)	Tensão (V)	P=U.I (mW)
0,5	50,9	0,271	13,79
1,0	47,8	0,279	13,34
1,8	44,5	0,284	12,64
2,2	41,8	0,298	12,46
2,7	39,6	0,308	12,20
3,3	38,7	0,314	12,15
3,9	36,3	0,319	11,58
4,7	33,8	0,328	11,09
5,6	30,5	0,332	10,13
6,8	28,9	0,337	9,74
8,2	27,0	0,342	9,23
10	24,4	0,363	8,86
15	19,3	0,386	7,45
22	14,7	0,395	5,81
39	9,93	0,423	4,20
56	6,27	0,436	2,73
68	5,44	0,441	2,40
82	4,83	0,452	2,18
100	4,07	0,458	1,86
150	3,14	0,505	1,58
220	1,703	0,558	0,95
390	1,176	0,608	0,72
560	0,883	0,618	0,54
680	0,759	0,627	0,48
820	0,658	0,633	0,42
1000	0,555	0,640	0,36
1500	0,388	0,645	0,25
1800	0,327	0,648	0,21
2200	0,271	0,651	0,18
2700	0,223	0,655	0,15
3300	0,185	0,657	0,12
3900	0,157	0,659	0,10
4500	0,131	0,660	0,09
5600	0,111	0,661	0,07
6800	0,094	0,660	0,06
8200	0,075	0,661	0,05
10000	0,062	0,661	0,04
15000	0,042	0,662	0,03
Sem carga	0,000	0,662	0,00

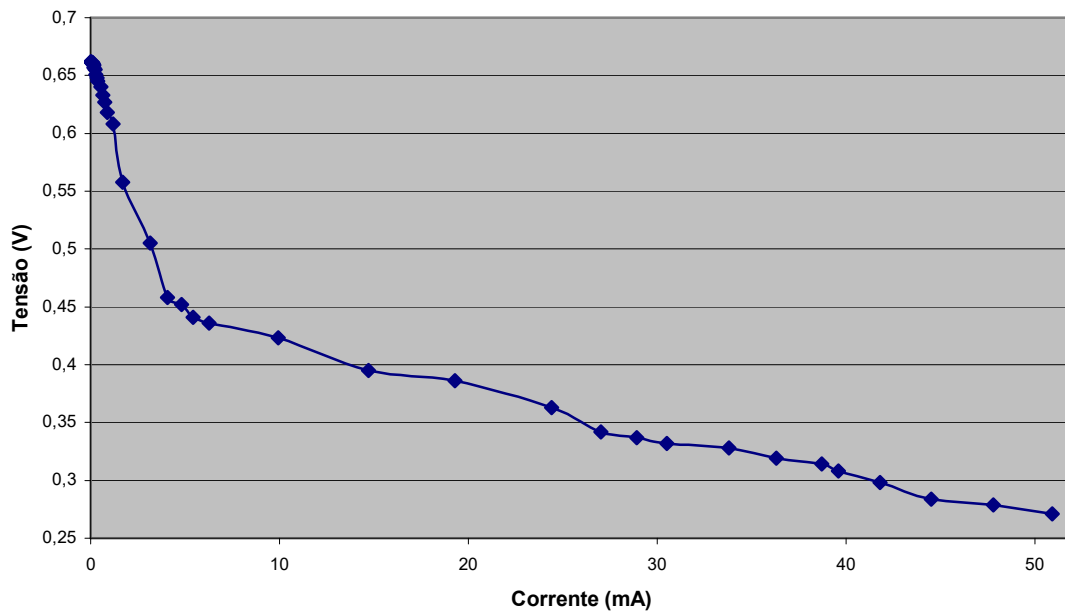


Figura 6.20 – Curva característica da célula de combustível de metanol (concentração 1M)

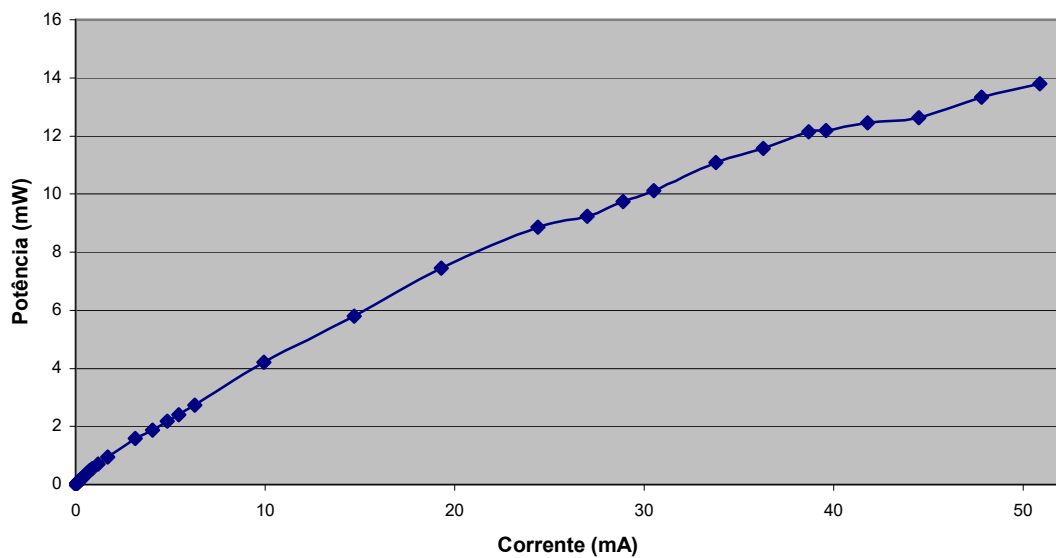


Figura 6.21 – Curva de potência da célula de combustível de metanol (concentração 1M)

Como foi demonstrado no capítulo 5 uma célula de combustível de metanol tem uma tensão teórica de 1,21 V. Em termos práticos a tensão de funcionamento não vai além dos a 0,66 V (ver dados obtidos), dependendo esse valor do valor da corrente, que é solicitada.

Com uma corrente muito pequena ou zero a tensão da célula de combustível é da ordem dos 0,6 V. Esta é chamada tensão sem carga. Tal como na célula de combustível PEM (hidrogénio), quanto mais corrente for pedida à célula, menor se torna o valor da tensão.

Para a mesma experiência poderão existir flutuações nos valores da corrente e tensão. Estas variações são completamente normais dependendo do estado prévio da célula (o grau de secura da membrana antes da experiência, quanto tempo a unidade funcionou antes da experiência e o tempo de espera depois de a unidade estar cheia com o metanol).

Depois de tratados os dados experimentais é possível ver mais facilmente que o valor da corrente depende da concentração de metanol como mostra o gráfico da figura 6.22.

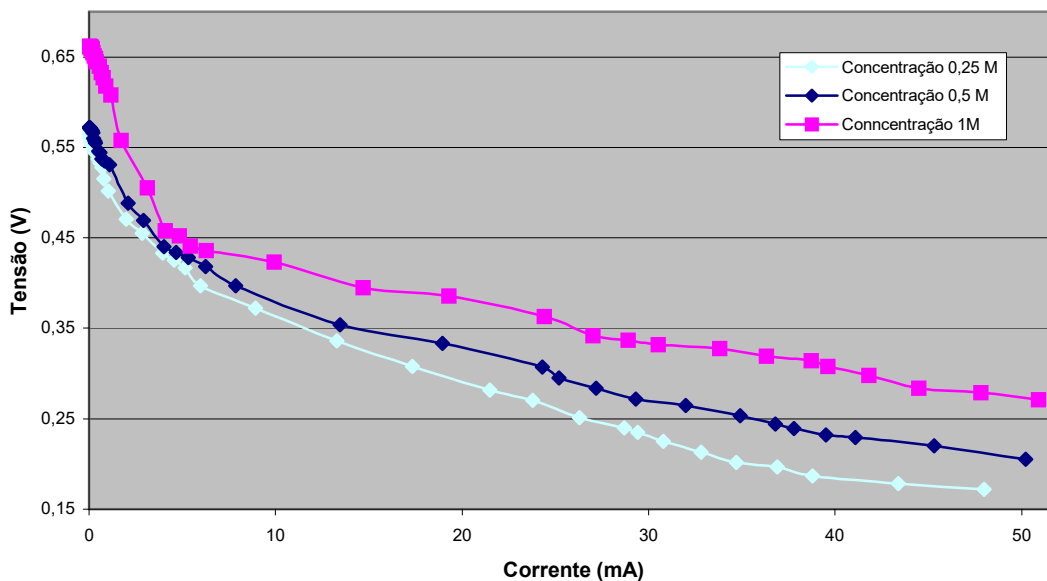


Figura 6.22 – Gráfico comparativo das curvas características da célula de combustível de metanol para diferentes concentrações

Tal como já foi abordado no capítulo 5 é possível distinguir os vários tipos de quedas de tensão devido às perdas.

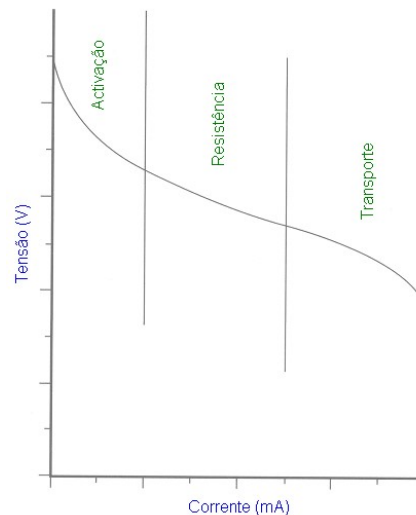


Figura 6.23 – Divisão da curva característica em três zonas

A intensidade da corrente é influenciada pelos processos catalíticos (tipo, quantidade e distribuição de catalisadores). A intensidade da corrente é também influenciada pela resistência global da célula (o material, resistência da membrana, contactos eléctricos, pressão de contacto). O desempenho da célula cai significativamente quando a resistência se torna elevada.

Para grandes densidades de corrente o valor da corrente é também determinado pelo transporte dos reagentes para o eléctrodo (transporte por difusão), i.e., quanto volume de metanol por unidade de tempo chega ao catalisador para ser convertido.

A partir da observação das curvas características da figura 6.22 é possível distinguir duas zonas distintas de queda de tensão. Uma onde a queda de tensão de activação é a dominante até aproximadamente 4 mA e outra a partir deste valor onde a queda de tensão resistiva se evidencia em relação aos outros tipos. A zona mostrada em 6.23 onde a queda de tensão devida as perdas de transporte (concentração) domina, não se detecta na figura 6.22. Significa que a célula de combustível com as cargas aplicadas funciona nas duas zonas correctas, estando bem projectada para estas cargas.

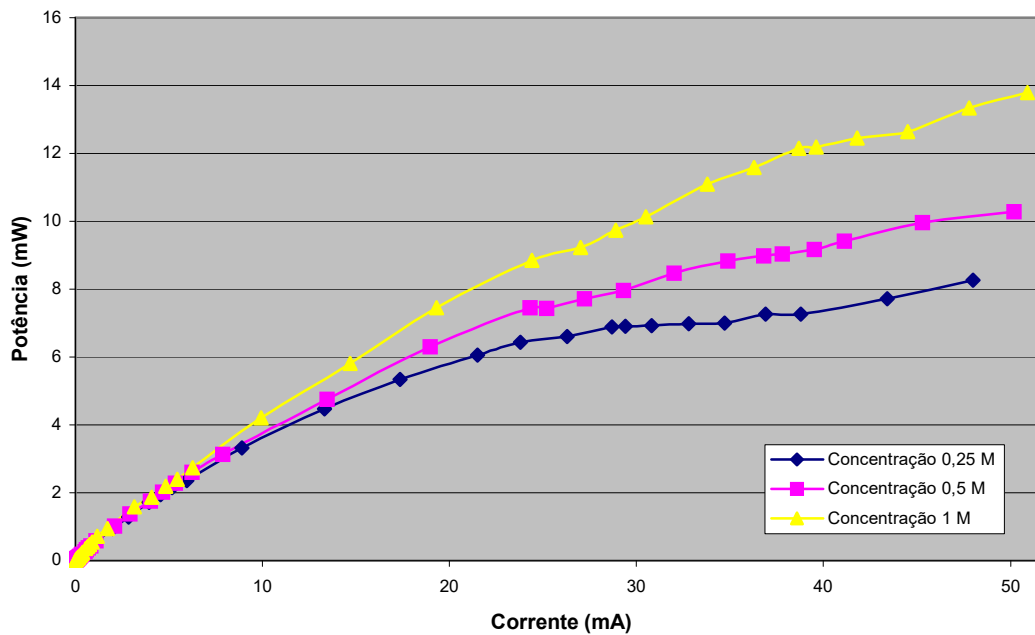


Figura 6.24 – Curva de potência de uma célula de combustível de metanol em função da concentração de metanol

Em aplicações práticas de células de combustível de metanol, por exemplo na indústria automóvel, é importante atingir-se uma alta densidade. O gráfico da Figura 6.24 mostra que uma maior concentração de metanol permite que a célula forneça mais potência para uma mesma corrente.

O desenvolvimento técnico da célula de combustível de metanol está ainda distante da célula de combustível de hidrogénio (valores de tensão geralmente menores na célula de metanol em comparação com a de hidrogénio devido às maiores perdas nas de metanol. Isto é visível comparando as curvas características).

A célula de combustível de metanol tem muitas vantagens devido a sua estrutura técnica simples (produção directa de corrente a partir deste combustível líquido). Actualmente existem trabalhos pelo mundo inteiro para se desenvolverem aplicações práticas para as células de combustível de metanol, sendo o objectivo principal aumentar a densidade de potência e o tempo de vida das células. Um aspecto importante neste contexto é achar o catalisador mais satisfatório.

Uma última consideração importante é que a célula de combustível de metanol liberta para a atmosfera apenas uma pequena parte do CO₂ que é emitido por um motor de combustão interna de igual potência.

6.2 Perdas nas células de combustível

6.2.1 Perdas na célula de combustível PEM (hidrogénio)

Introdução

A tensão limite que uma célula de combustível de hidrogénio/oxigénio é capaz de fornecer a partir das reacções electroquímicas é de 1,23 V. A tensão real de uma célula de combustível é sempre mais baixa que este valor, sendo esta diferença da tensão medida na célula chamada de queda de tensão. A queda de tensão é um parâmetro decisivo que permite um cálculo genérico das perdas existentes na célula de combustível, indo determinar o rendimento geral de uma célula de combustível. Esta queda de tensão depende de vários factores que irão determinar a forma da curva característica.

Entre estes factores encontra-se a sobretensão de arranque (influência do catalisador), a resistência interna e a sobretensão de difusão (influência do transporte do material). Relacionadas com estes factores vão aparecer os três tipos principais de perdas explicadas no capítulo 5.

Como já foi dito existem dois métodos para a detecção e cálculo das perdas nas células de combustível sendo o da “interrupção da corrente”, o aplicado neste estudo das perdas numa célula de combustível PEM.

Objectivos

Através do estudo das perdas é possível justificar a diferença entre a tensão em circuito aberto (f.e.m.) e a tensão em carga numa célula de combustível.

Pretende-se ainda distinguir e calcular os diferentes tipos de perdas, a diferentes cargas aplicadas à célula PEM (hidrogénio), verificando-se quais são as predominantes.

Material necessário

Tabela 6.10 - Material preciso para o estudo das perdas de uma célula de combustível PEM

Descrição	Quantidade
Kit de célula de combustível Hydro-Genius™	1
Multímetros Univolt DT-64	2
Cabos tipo “banana” e “corcodilo”	7
Interruptor de duas posições ON-OFF	1
Resistências (0,5Ω; 1Ω; 3,3Ω; 8,2Ω; 22Ω; 56Ω; e 100Ω)	Uma de cada valor
Osciloscópio digital com memória PHILIPS PM3394 200 MHz 200 MS/s	1
Fonte de alimentação Thurlby PL320	1

Procedimentos

- Montar o equipamento de acordo com a figura 6.25 e 6.26.

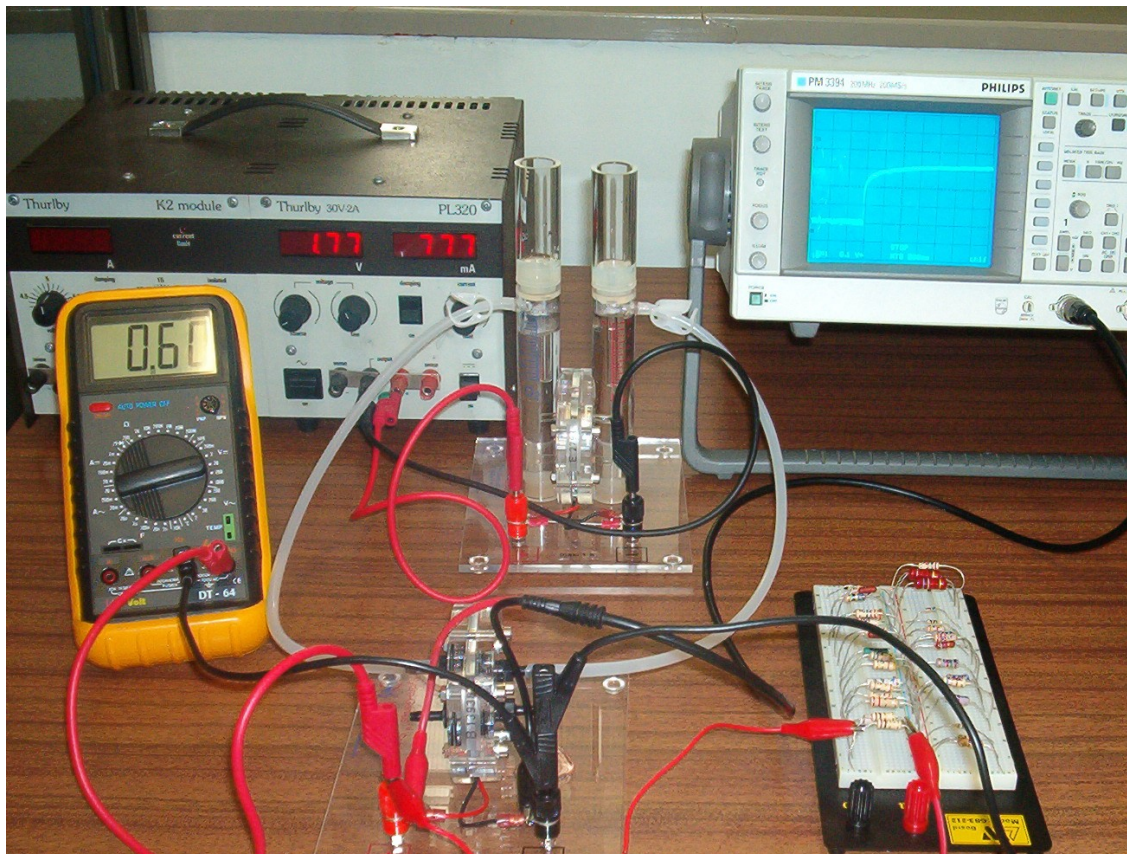


Figura 6.25 – Fotografia da montagem prática para o teste das perdas numa célula de combustível PEM

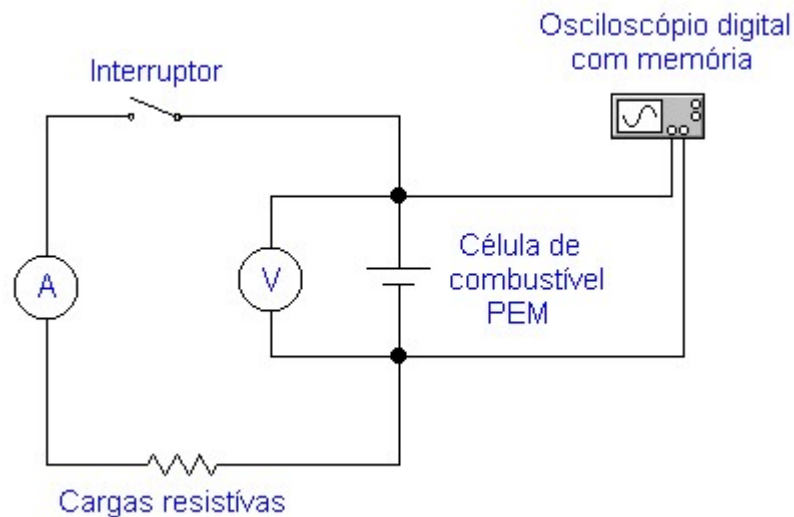


Figura 6.26 - Esquema das ligações eléctricas efectuadas na figura 6.25

- Verificar se os tubos de passagem do hidrogénio estão correctamente ligados entre o electrolisador e a célula de combustível PEM.
- Colocar o electrolisador, no modo de operação contínuo (ver anexo 2) alimentando-o a partir da fonte de alimentação (Thurlby PL320) com uma corrente próxima de 1A, mas nunca excedendo este valor. Este valor deve estar próximo da capacidade máxima de produção de gases no electrolisador, de forma a assegurar-se a resposta correcta por parte da célula à carga.
- Colocar em funcionamento a célula de combustível durante cerca de 10 minutos com uma intensidade de corrente de aproximadamente 150 mA (resistência 3,3 Ω), de forma a evitar variações na curva característica e consequentemente melhorar o desempenho da célula PEM.
- Aplicar várias cargas diferentes na saída da célula de combustível, e fechar o interruptor.
- Para cada uma das cargas resistivas abrir o interruptor. Pode assim, ser vista no osciloscópio a variação da interrupção da corrente ao longo do tempo, tendo as bases de tempo e de tensão sido fixadas de forma conveniente.

Resultados e sua Interpretação

As leituras de corrente e tensão nos multímetros para as diferentes cargas são:

Tabela 6.11 - Dados obtidos a partir da experiência prática do teste das perdas com os multímetros

Carga Aplicada (Ω)	Tensão (V) Com carga (interruptor fechado)	Tensão (V) Sem carga (interruptor aberto)	Corrente com carga (mA)	Potência Total Perdida (mW) $P=I.(U_{sem\ carga} - U_{carga})$
0,5	0,562	0,901	580	196,00
1	0,622	0,902	410	114,80
3,3	0,713	0,902	180	34,02
8,2	0,774	0,901	59,1	7,50
22	0,799	0,901	29,2	2,98
56	0,821	0,901	13,6	1,09
100	0,837	0,900	7,5	0,47

A partir dos dados práticos constantes na tabela é possível construir os gráficos:

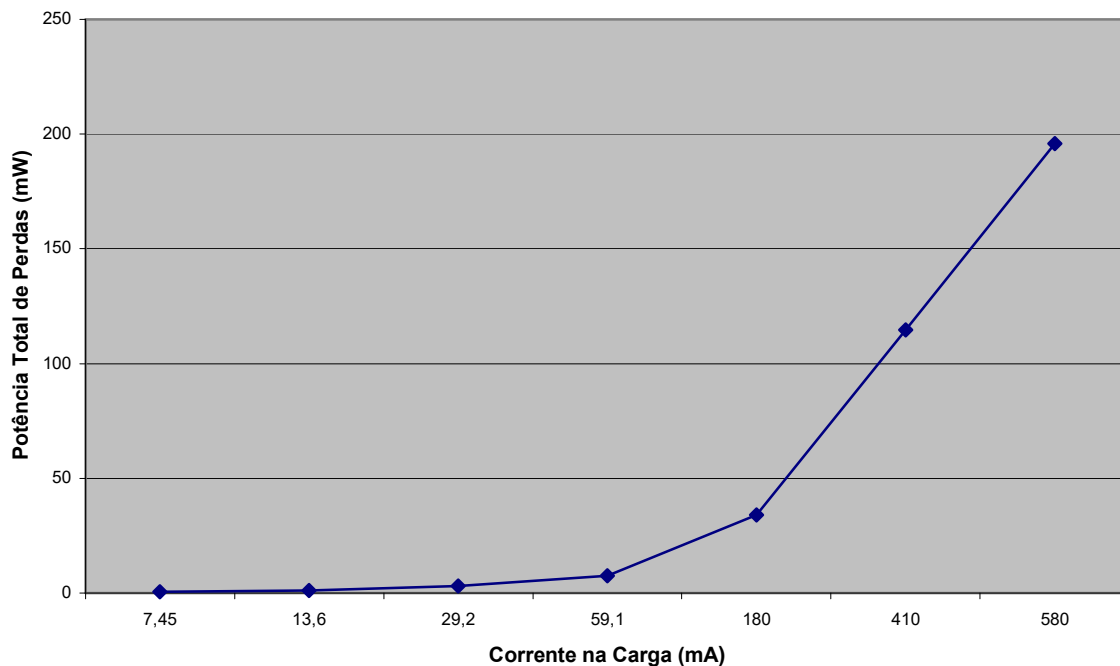


Figura 6.27 – Potência total de perdas em função da corrente pedida à célula de combustível PEM

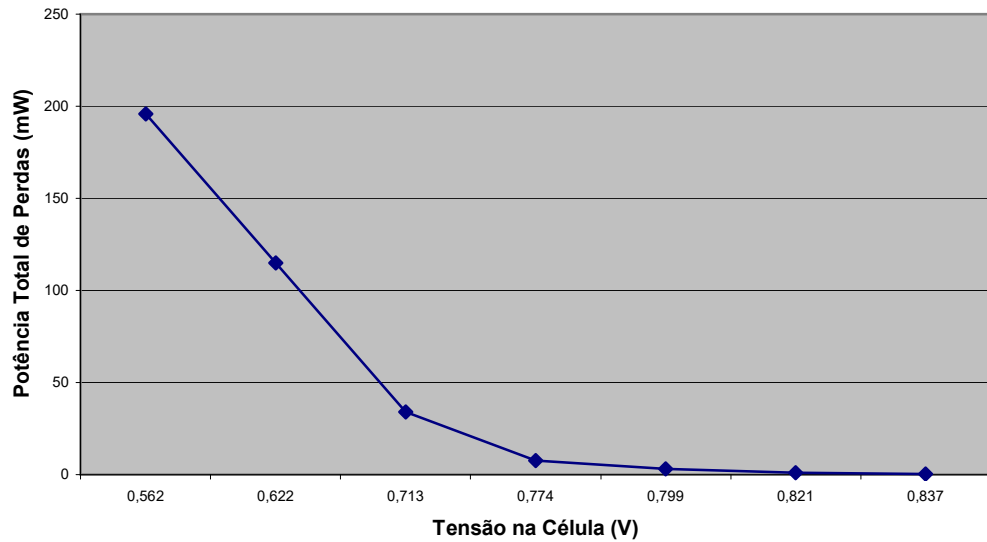
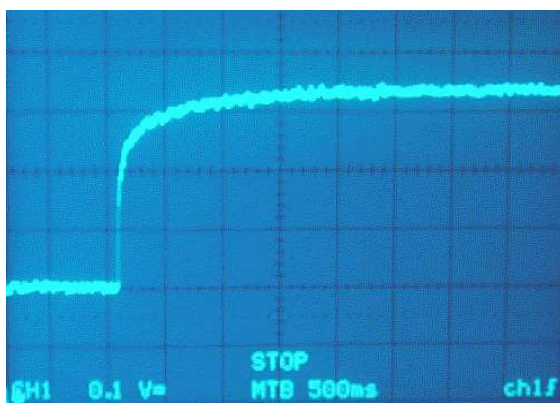


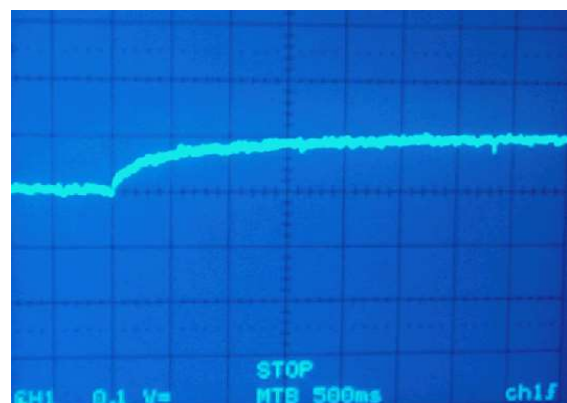
Figura 6.28 – Potência total de perdas em função da tensão na célula PEM

Na célula de combustível a potência total de perdas aumenta com o aumento da corrente na carga (figura 6.27). Este aumento da potência total de perdas tem como consequência uma diminuição do valor da tensão na célula (figura 6.28).

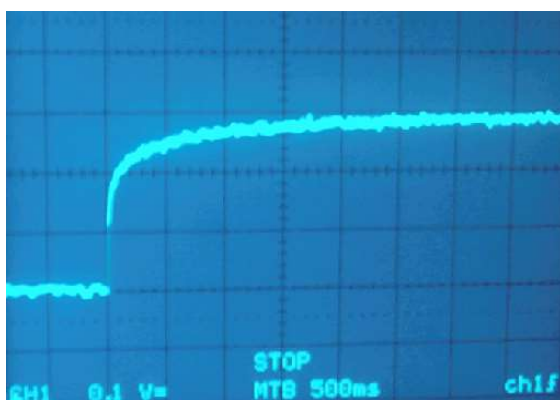
A partir do ecrã do osciloscópio foram tiradas as seguintes fotografias para as diferentes cargas:



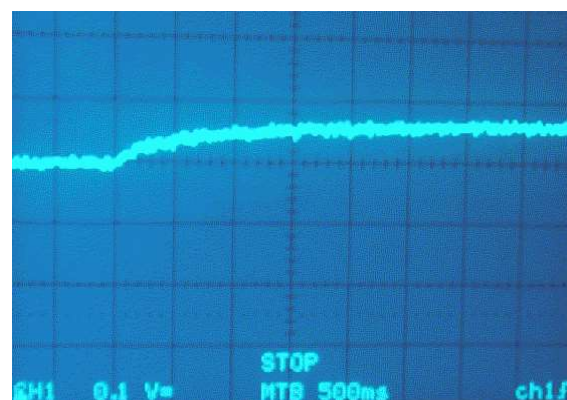
0,5 Ω



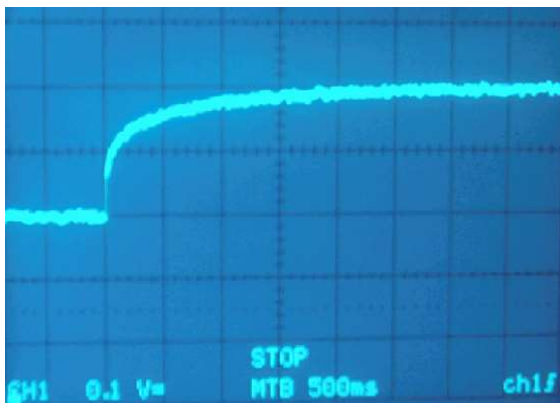
22 Ω



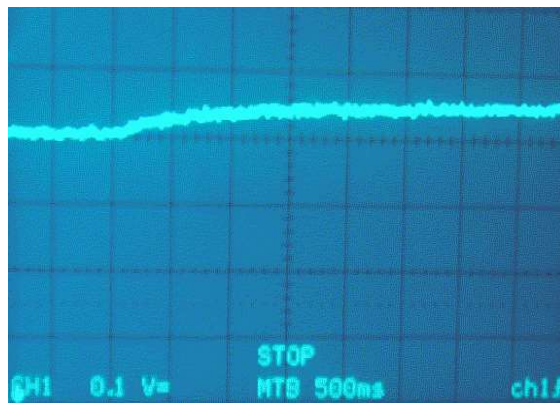
1 Ω



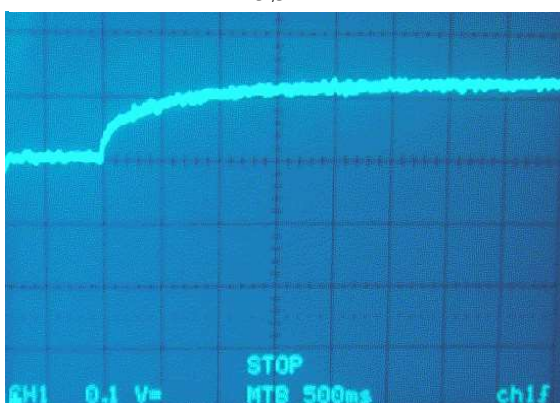
56 Ω



3,3 Ω



100 Ω



8,2 Ω

Figura 6.29 – Fotografias dos registos do ecrã do osciloscópio, demonstrativas das quedas de tensão devidas às perdas, para diferentes solicitações de carga a uma célula de combustível PEM

Como já foi referido em 5.2.1 é possível observar nos gráficos uma subida vertical, V_r , que corresponde a queda de tensão devida à resistência provocada pela lei de Ohm e uma subida lenta da tensão representada por V_a que corresponde as perdas de activação (arranque).

A partir de uma análise das fotografias (Figura 6.29) é possível fazer um estudo das perdas, embora possam existir erros de leitura. A tabela seguinte apresenta para a célula de combustível PEM os valores das tensões V_r e V_a , fornecendo uma ideia sobre as perdas com diferentes cargas da célula PEM.

Tabela 6.12 – Quedas de tensão (V_r e V_a) e perdas na célula PEM com diferentes cargas

Carga (Ω)	Queda de V_r (V)	Queda de V_a (V)	Corrente na carga (mA)	Perdas Óhmicas ($V_r \cdot I$)	Perdas de arranque ($V_a \cdot I$)	Perdas Totais
0,5	0,175	0,150	580	101,50	87,00	188,50
1,0	0,150	0,150	410	61,50	61,50	123,00
3,3	0,100	0,125	180	18,00	22,50	40,50
8,2	0,050	0,100	59,1	2,96	5,91	8,86
22	0,025	0,075	29,2	0,73	2,19	2,92
56	-	0,075	13,6	-	1,02	1,02
100	-	0,050	7,5	-	0,37	0,37

A partir da tabela 6.12 é possível traçar o gráfico com a evolução das perdas em função da carga aplicada e das perdas em função da corrente no circuito.

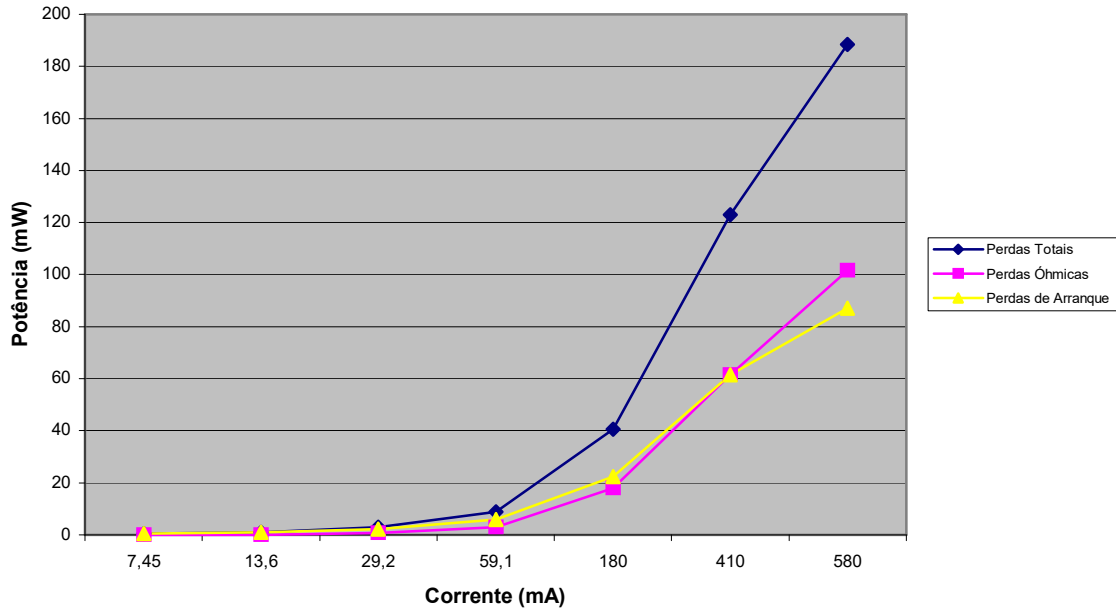


Figura 6.30 - Perdas na célula de combustível PEM, em função da corrente solicitada

Em termos genéricos para as diferentes cargas nesta célula de combustível PEM, as perdas ôhmicas são semelhantes às de activação, embora a baixas correntes as perdas de activação possam ser ligeiramente maiores.

6.2.2 Perdas numa célula de combustível directa de metanol

Introdução

A tensão limite que a célula de combustível directa de metanol é capaz de fornecer a partir de reacções electroquímicas é 1,21 V, sendo ligeiramente inferior à da célula PEM. Mas como já foi visto em 6.12, a tensão prática é consideravelmente inferior, sendo esta diferença nas células de combustível designada por queda de tensão. Em qualquer tipo de célula de combustível a partir da queda de tensão é possível efectuar o cálculo das perdas existentes numa célula de combustível.

Esta queda de tensão, como já foi referido tem a ver fundamentalmente com a queda de tensão de activação, queda de tensão causada pela resistência interna e a queda por difusão.

Nesta secção do trabalho será aplicado um dos dois possíveis métodos para o estudo das perdas numa célula de combustível directa de metanol que é o teste designado por interrupção da corrente.

Objectivos

Tal como com a célula de combustível PEM é objectivo na célula de combustível directa de metanol justificar a variação entre a força electromotriz (tensão em circuito aberto) e a tensão em carga.

Verificar se existe algum tipo de perda predominante e calcular embora que de forma aproximada o valor para cada uma.

Material necessário

Tabela 6.13 – Material preciso para o estudo das perdas de uma célula de combustível DMFC

Descrição	Quantidade
Hydro-Genius Extension Kit Methanol Fuel Cell	1
Multímetros Univolt DT-64	2
Cabos tipo “banana” e “crocodilo”	5
Interruptor de duas posições ON-OFF	1
Resistências (0,5Ω; 1Ω; 3,3Ω; 8,2Ω; 22Ω; 56Ω; e 100Ω)	Uma de cada valor
Osciloscópio digital com memória PHILIPS PM3394 200 MHz 200 MS/s	1

Procedimentos

- Efectuar a montagem de acordo com a figura 6.31 e 6.32.

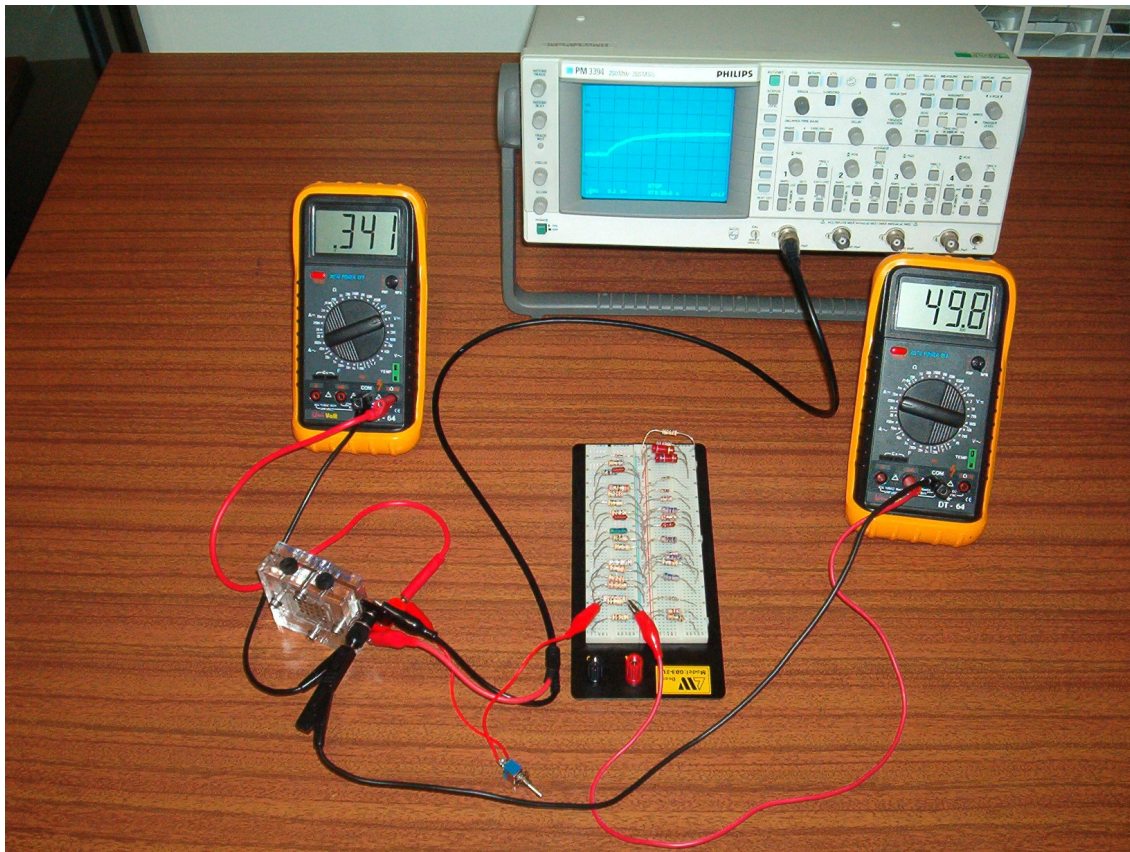


Figura 6.31 – Fotografia da montagem prática para o teste das perdas numa célula de combustível DMFC

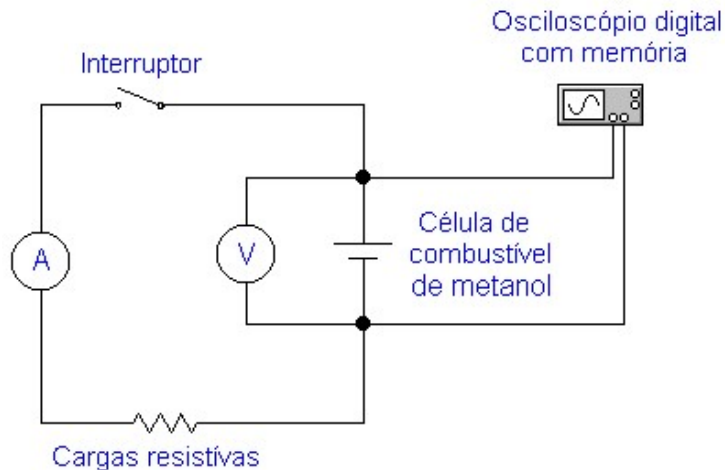


Figura 6.32 – Esquema das ligações eléctricas efectuadas na figura 6.31

- Encher o tanque da célula de combustível com a solução de metanol com uma concentração de 1M.
- Tapar as saídas do tanque da célula de combustível com as rolhas, e verificar que o tanque está completamente cheio até cima, sem bolhas de ar no seu interior.
- Esperar 5 a 10 minutos com a célula de combustível sem carga (mantem-se o interruptor aberto). A tensão no voltímetro irá começar a subir chegando a um valor superior a 500 mV no final deste tempo. Aplicar uma carga resistiva $3,3 \Omega$ durante 2 minutos (fechar o interruptor). O amperímetro deverá detectar uma corrente $>10 \text{ mA}$. Esperar mais 3 minutos com a célula de combustível sem carga (com o interruptor aberto). Após estes procedimentos iniciais a célula de combustível (segundo o fabricante) fica em condições de responder optimamente às cargas resistivas.
- Aplicar as várias cargas resistivas diferentes na saída da célula de combustível.
- Para cada uma das cargas resistivas com o interruptor inicialmente fechado é medida quer a corrente que circula no circuito, quer a tensão nos terminais da célula.
- Abrir o interruptor do circuito retirando a carga de serviço, após se ter fixado de forma adequada as bases de tempo e de tensão. No osciloscópio é registada a variação da interrupção da corrente ao longo do tempo. Para cada valor de carga é observada um tipo de transição, podendo ser memorizada no osciloscópio digital.

Resultados e sua Interpretação

Os valores de corrente e tensão obtidos pelos multímetros para as diferentes cargas resistivas são apresentados na tabela seguinte:

Tabela 6.14 - Dados obtidos a partir da experiência prática do teste das perdas com os multímetros para a célula de combustível DMFC

Carga Aplicada (Ω)	Tensão (V) Com carga (interruptor fechado)	Tensão (V) Sem carga (interruptor aberto)	Corrente com carga (mA)	Potência Total Perdida (mW) $P=I.(U_{\text{sem carga}} - U_{\text{carga}})$
0,5	0,272	0,658	50,8	19,61
1,0	0,279	0,659	47,8	18,16
3,3	0,312	0,659	38,5	13,36
8,2	0,345	0,660	26,8	8,44
22	0,394	0,661	14,6	3,90
56	0,435	0,661	6,30	1,42
100	0,453	0,661	4,04	0,84

Com os valores práticos obtidos, constantes da tabela acima é possível efectuar o gráfico que relaciona a potência total de perdas com a corrente na carga.

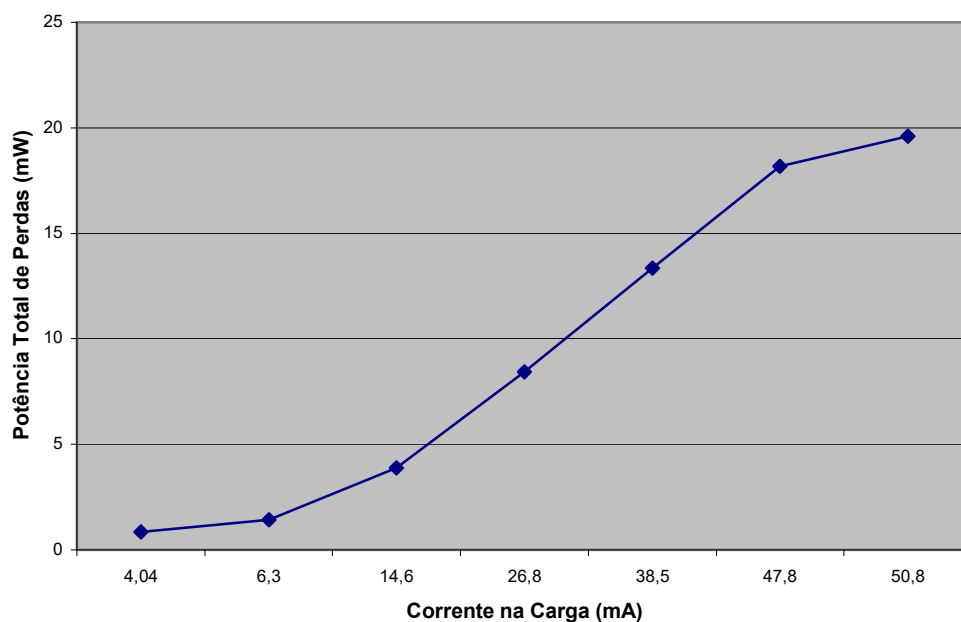


Figura 6.33 – Potência total de perdas em função da corrente pedida à célula DMFC

De forma análoga à célula de combustível PEM, na DMFC à medida que aumenta a corrente fornecida pela célula, a potência total de perdas também aumenta (figura 6.33). Este aumento do valor da potência total de perdas vai provocar uma descida do valor da tensão (figura 6.34).

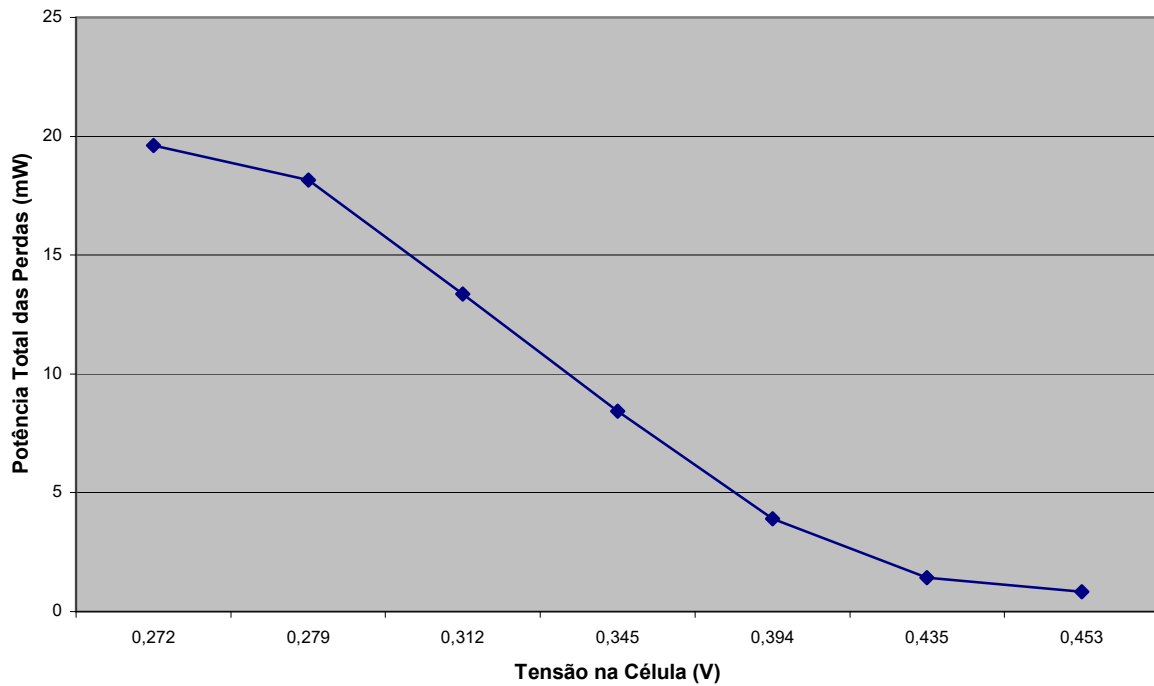
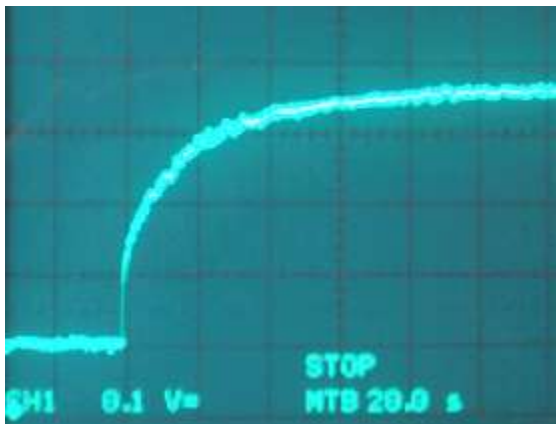
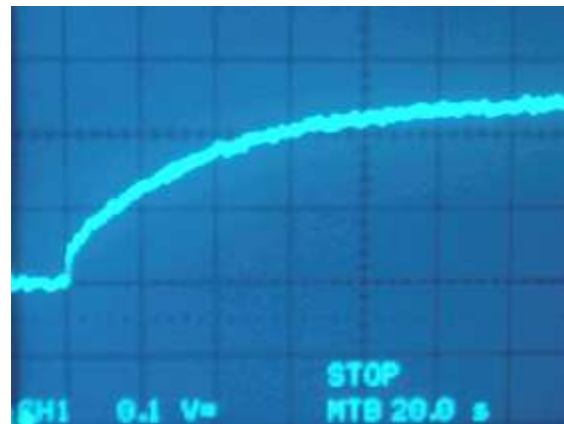


Figura 6.34 – Potência total de perdas em função da tensão na célula DMFC

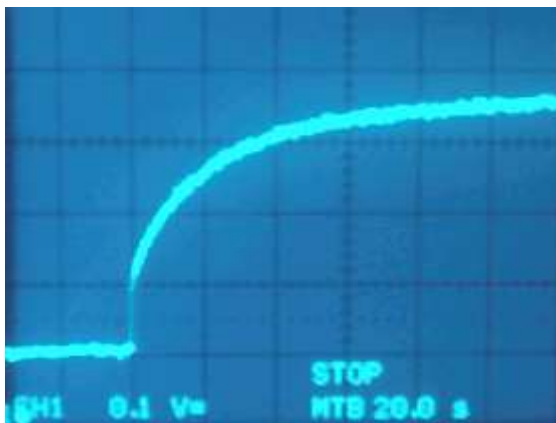
A partir do monitor do osciloscópio foram tiradas fotografias com diferentes cargas resistivas para a célula de combustível de metanol.



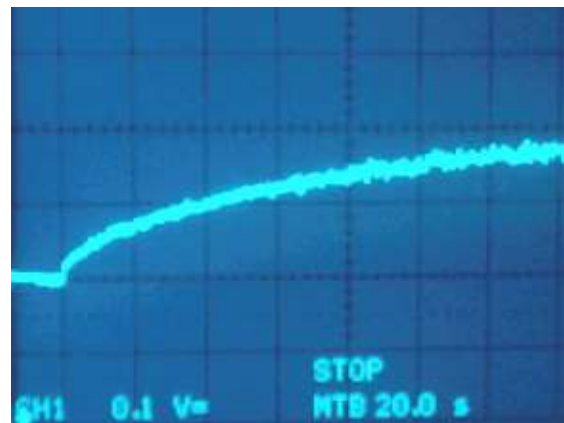
0,5 Ω



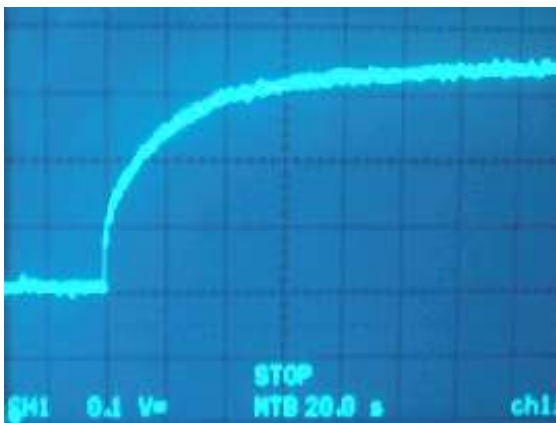
22 Ω



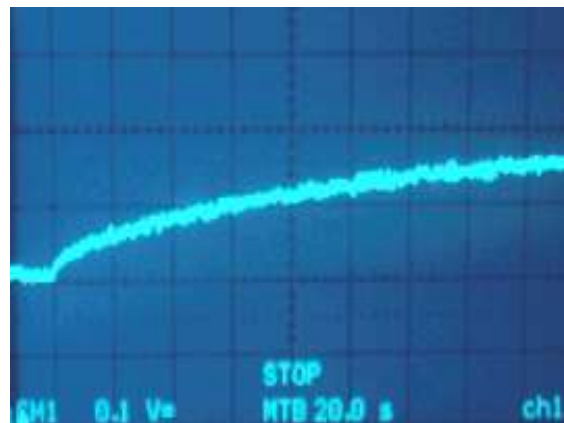
1 Ω



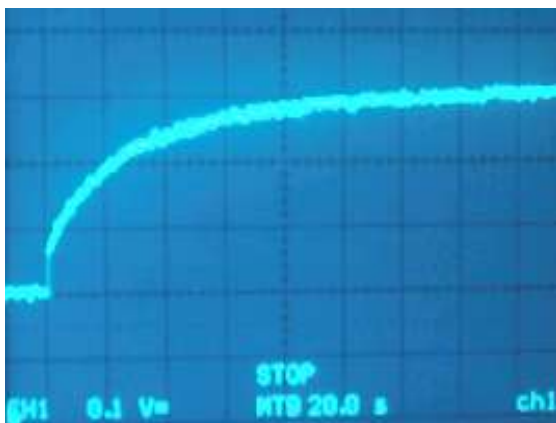
56 Ω



3,3 Ω



100 Ω



8,2 Ω

Figura 6.35 – Fotografias dos registos do ecrã do osciloscópio demonstrativas das quedas de tensão devidas às perdas para diferentes solicitações de carga a uma célula de combustível DMFC

Como no caso duma célula de combustível PEM, visto em 6.2.1. ou em qualquer célula de combustível a partir das fotografias é possível observar uma subida vertical V_r que corresponde à queda de tensão devida à resistência interna e uma subida lenta da tensão representada por V_a que corresponde as perdas de activação.

Assim, com os registos da figura 6.35, é possível fazer um cálculo aproximado das perdas, embora com um certo grau de imprecisão por existirem erros de leituras.

Na tabela 6.15 apresentam-se os valores das tensões V_r e V_a da figura 6.38, dando uma ideia da variação das perdas com diferentes cargas aplicadas à célula de combustível directa de metanol.

Tabela 6.15 – Quedas de tensão e perdas na DMFC para diferentes cargas.

Carga (Ω)	Queda de V_r (V)	Queda de V_a (V)	Corrente na carga (mA)	Perdas Óhmicas ($V_r \cdot I$)	Perdas de arranque ($V_a \cdot I$)	Perdas Totais
0,5	0,125	0,250	50,8	6,35	12,70	19,05
1,0	0,100	0,250	47,8	4,78	11,95	16,73
3,3	0,100	0,225	38,5	3,85	8,66	12,51
8,2	0,075	0,225	26,8	2,01	6,03	8,04
22	0,050	0,200	14,6	0,73	2,92	3,65
56	0,025	0,175	6,30	0,16	1,10	1,26
100	0,012	0,150	4,04	0,05	0,61	0,66

A partir dos dados constantes na tabela 6.15 pode ser traçado o gráfico das potências de perdas em função da corrente pedida.

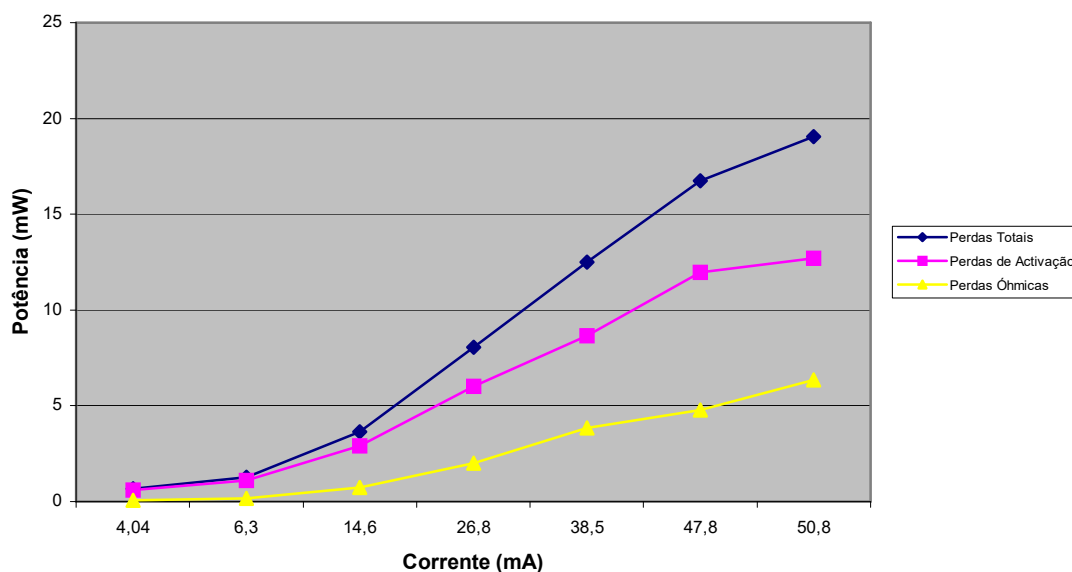


Figura 6.36 – Perdas na célula de combustível DMFC em função da corrente solicitada

Nesta célula de combustível directa de metanol é visível em termos gerais que as perdas de activação são maiores que as óhmicas. É também perfeitamente visível que, tal como nas células de combustível PEM (Ver 6.2.1), as perdas de activação em termos de percentagem de perdas totais aumentam com uma diminuição da corrente.

Pela análise dos dois casos usados experimentalmente um para a PEMFC e outro para a DMFC é possível observar que as perdas variam consoante o tipo de célula de combustível.

6.3 Primeira Lei de Faraday aplicada a uma Célula de Combustível de Hidrogénio (PEMFC)

Introdução

A primeira lei de Faraday diz que: “A quantidade de uma substância consumida ou produzida nos eléctrodos (cátodo ou ânodo) durante uma electrólise é directamente proporcional à quantidade de electricidade (carga eléctrica) passada pela célula electrolítica.”

Uma reformulação no enunciado da lei permite a sua aplicação às células de combustível que utilizam hidrogénio: “A quantia de hidrogénio que é consumido numa célula de combustível é directamente proporcional à quantidade de electricidade produzida.”

Objectivos

Investigar como o volume de hidrogénio consumido pela célula de combustível varia:

- com tempo, se a corrente produzida se mantiver constante;
- com a corrente produzida, durante um intervalo de tempo de constante

A partir dos resultados obtidos testar se a primeira lei de Faraday se aplica à célula de combustível.

Material necessário

Tabela 6.16 - Material preciso para o estudo da primeira lei de Faraday numa célula de combustível de hidrogénio

Descrição	Quantidade
Kit de célula de combustível Hydro-Genius™ School	1
Fonte de alimentação Thurlby PL320	1
Torneiras (impedir a saída dos gases)	2
Multímetros Univolt DT-64	2
Resistências (1Ω; 2,7Ω, 4,7 Ω; 6,8Ω; 8,2Ω; 10Ω; 56Ω; 100Ω)	Uma de cada valor
Cronômetro	1

Procedimentos

- Encher os cilindros de armazenamento de gás do electrolisador de água destilada até a marca de 0 ml.
- Ligar a célula de combustível ao electrolisador como é mostrado na figura 6.37.

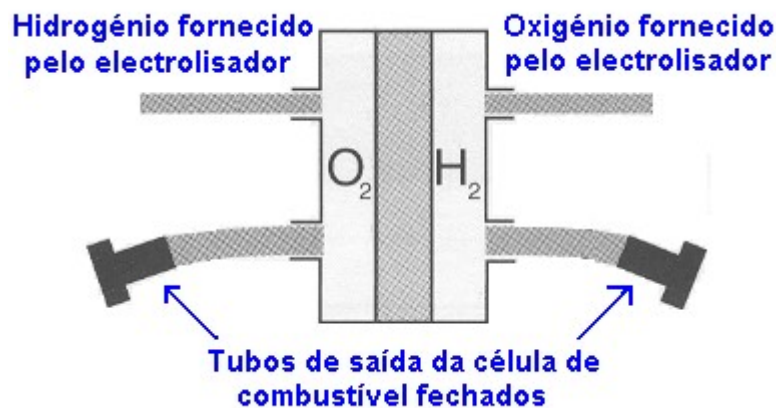


Figura 6.37 – Esquema indicativo de como ligar as entradas e as saídas da célula de combustível PEM

- Montar o circuito eléctrico, como mostrado na Figura 6.1, com célula de combustível sem carga.
- Alimentar o electrolisador com uma corrente constante de 320 mA de forma a que os gases produzidos no electrolisador circulem por todo o sistema, com as torneiras da saída dos gases abertas de forma a que se existir sujidade

esta possa ser expulsa.

- Aplicar à célula de combustível uma carga resistiva de $2,7\Omega$ (corrente com uma intensidade de aproximadamente 130 mA) durante cerca de 8 minutos.
- Desligar a carga da célula de combustível e parar o fornecimento energético ao electrolisador.
- Fechar as torneiras colocadas nos tubos de saída dos gases da célula de combustível.
- Voltar a ligar o electrolisador à sua fonte de energia e interromper o fornecimento de energia quando for alcançada a marca dos 10 ml no cilindro de armazenamento do hidrogénio.
- Medir as fugas do cilindro de armazenamento do hidrogénio num período de 5 minutos.
- Reencher o cilindro de armazenamento do hidrogénio, ligado o fornecimento de energia ao electrolisador até ser atingida outra vez a marca dos 10 ml.
- Restabelecer as ligações eléctricas da célula de combustível, aplicando uma carga resistiva de $2,7\Omega$.
- Registar o volume de hidrogénio consumido pela célula de combustível do cilindro de armazenamento do hidrogénio em intervalos de 30 segundos, durante 7 minutos.
- Após terminadas as leituras, interromper as ligações eléctricas da célula de combustível.
- Ligar o fornecimento de energia ao electrolisador até o cilindro de armazenamento do hidrogénio neste atingir a marca dos 10 ml.
- Restabelecer as ligações eléctricas da célula de combustível, com diferentes níveis de corrente sucessivamente fixados, seleccionando várias resistências diferentes (1Ω ; $2,7\Omega$; $8,2\Omega$; 100Ω) e registar o volume de hidrogénio consumido pela célula de combustível, do cilindro de armazenamento de hidrogénio do electrolisador em 180 segundos para cada um desses valores de corrente.

Resultados e sua Interpretação

A taxa de fugas de hidrogénio para um período de tempo de 5 minutos é:

$$V_{H_2 \text{ perda}} = 1 \text{ ml}$$

Logo a taxa de fugas de hidrogénio por minuto é:

$$V_{H_2 \text{ perda}} = 0,2 \text{ ml/min}$$

Ao volume de hidrogénio medido foram descontadas as perdas (0,1 ml por cada 30 segundos) pelo que os resultados apresentados nas duas tabelas seguintes se referem apenas ao volume consumido pela célula de combustível.

- Para $R = 2,7\Omega$ (constante) vai existir uma corrente constante de 160 mA:

Tabela 6.17 - Consumo de hidrogénio ao longo do tempo para 160 mA

Tempo (s)	Consumo de Hidrogénio (ml)
0	0,0
30	0,4
60	0,8
90	1,2
120	1,6
150	2,0
180	2,4
210	2,8
240	3,2
270	3,6
300	4,0
330	4,4
360	4,8
390	5,2
420	5,6

- Para um intervalo de tempo constante de 3 minutos (180s), variando o valor da resistência:

Tabela 6.18 - Consumo de hidrogénio durante 3 minutos para diferentes valores de corrente

Resistência (Ω)	Corrente (mA)	Consumo de Hidrogénio (ml)
1	320	7,90
2,7	160	4,15
8,2	60,3	1,65
100	8,7	0,40

A partir destes dados pode-se representar graficamente o consumo de hidrogénio versus tempo e o consumo de hidrogénio versus corrente:

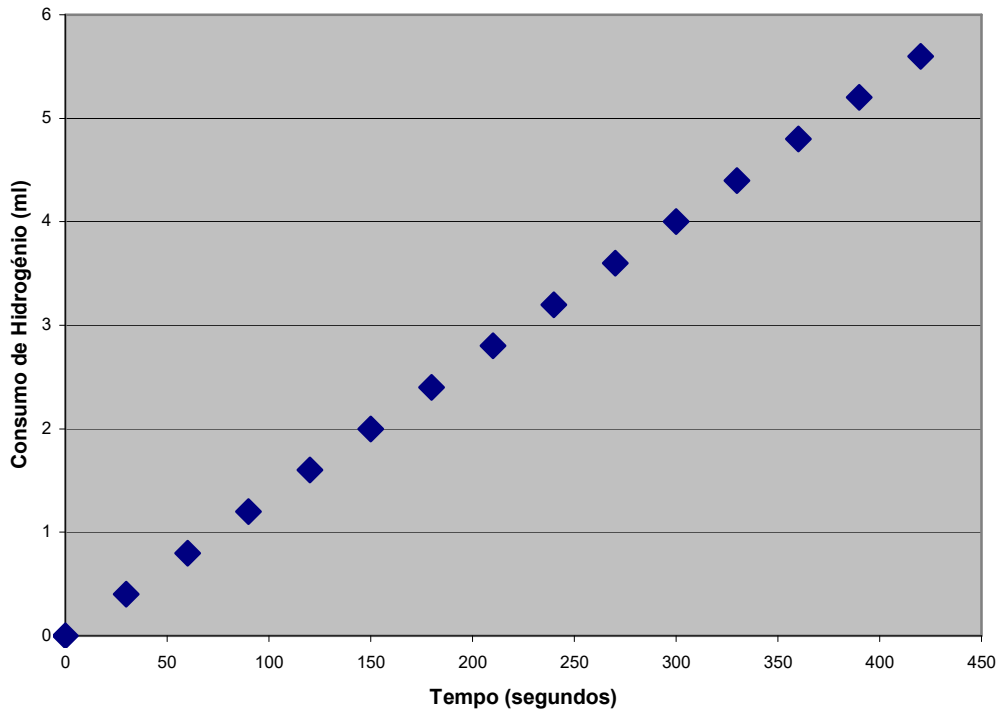


Figura 6.38 - Consumo de hidrogénio ao longo do tempo para 160 mA

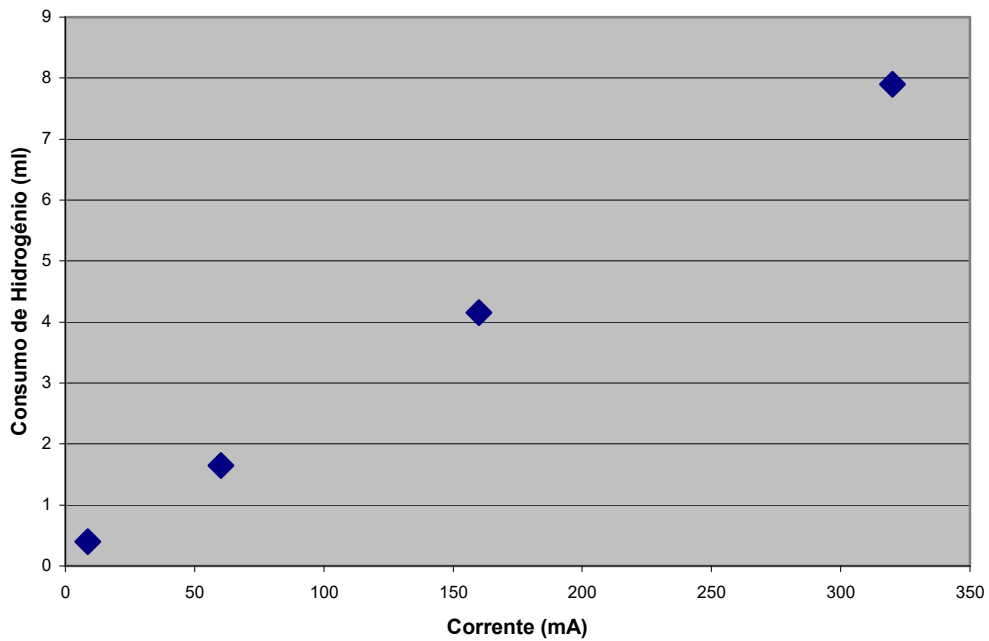


Figura 6.39 - Consumo de hidrogénio durante $t=180$ segundos para diferentes valores de corrente

No gráfico do “Consumo de hidrogénio ao longo do tempo para 160 mA” é possível ver que o consumo de volume de hidrogénio é proporcional ao tempo, sendo a intensidade da corrente constante.

$$V=K_1.t$$

No gráfico seguinte “Consumo de hidrogénio durante t=180 segundos para diferentes valores de corrente” existe uma proporcionalidade entre o volume de hidrogénio consumido e as várias correntes, com um tempo constante de 180s.

$$V=K_2.I$$

Se $V=K_1.t$ e $V=K_2.I$, então:

$$V=K.I.t \quad \text{sendo} \quad I.t=Q$$

Logo o volume é proporcional à carga:

$$V=K.Q$$

A partir da relação para o volume molar V_m

$$V = n. V_m$$

A penúltima expressão a cima traduz a 1ª lei de Faraday.

Num electrolisador a quantidade de uma substância produzida nos eléctrodos (cátodo ou ânodo) durante electrólise é directamente proporcional à quantidade de electricidade (carga eléctrica) passada pela célula electrolítica. Mas o que se passa na célula de combustível é a reacção inversa da electrólise:

A quantidade de hidrogénio que é consumido numa célula de combustível é directamente proporcional à quantidade de electricidade produzida.

6.4 Rendimento de FARADAY e Rendimento Energético numa Célula de Combustível

Introdução

O rendimento de Faraday de uma célula de combustível é a relação entre a quantidade teórica de hidrogénio usada pela célula de combustível para fornecer um determinado fluxo de corrente e a quantidade de hidrogénio medida experimentalmente.

O rendimento energético da célula de combustível é a relação entre a electricidade obtida e o conteúdo energético do hidrogénio consumido.

Objectivos

Comparar o volume de hidrogénio usado pela célula de combustível com o volume que deveria ter sido usado em termos teóricos para produzir uma certa quantidade de electricidade, e assim calcular o rendimento de Faraday da célula de combustível.

Relacionar a energia eléctrica produzida pela célula de combustível e a energia libertada por combustão do hidrogénio para calcular o rendimento energético da célula de combustível.

Material necessário

Tabela 6.19 - Material necessário à determinação do rendimento de Faraday e rendimento energético de uma célula de combustível de hidrogénio PEM.

Descrição	Quantidade
Kit de Célula de Combustível Hydro-Genius™ School	1
Fonte de alimentação Thurlby PL320	1
Multímetros Univolt DT-64	2
Resistências (1,8Ω; 2,2Ω; 3,3Ω;100Ω)	Uma de cada valor
Torneiras (impedir saída de gases)	2
Cronómetro	1

Procedimentos

- Encher os cilindros de armazenamento de gases do electrolisador de água destilada até à marca de 0 ml.
- Ligar a célula ao electrolisador como indicado na figura 6.37.
- Montar o circuito eléctrico da figura 6.1. A célula de combustível deve estar inicialmente sem carga, isto é, os cabos da célula de combustível devem estar removidos.
- Ajustar o electrolisador para uma corrente constante (320mA).
- Limpar o sistema inteiro com os gases do electrolisador com as torneiras abertas e a células de combustível sem carga.
- Ligar a célula de combustível uma resistência de $1,8\Omega$ (170 mA) durante aproximadamente 180 segundos.
- Remover os cabos da célula de combustível e interromper o fornecimento de energia ao electrolisador.
- Fechar as torneiras da saída de gás da célula de combustível.
- Religar o electrolisador à sua fonte de energia, começando este a armazenar gás nos cilindros de armazenamento. Quando for alcançada a marca dos 10 ml no cilindro de armazenamento de hidrogénio, interromper o fornecimento de energia do electrolisador.
- Registrar a perda de hidrogénio do cilindro de armazenamento de hidrogénio com a célula de combustível durante um período de 5 minutos. Determinar o volume de fuga de hidrogénio em ml por minuto.
- Religar o electrolisador à sua fonte de energia e reencher o cilindro de armazenamento até à marca de 10 ml.
- Para a determinação do rendimento energético da célula de combustível restabelecer as ligações eléctricas da célula de combustível com uma carga resistiva de 100Ω e $2,2\Omega$.
- Anotar o volume de hidrogénio consumido pela célula de combustível do cilindro de armazenamento do hidrogénio do electrolisador durante 180 segundos. Medir também e anotar a tensão e a corrente da célula de combustível.
- Interromper as ligações eléctricas da célula de combustível.
- Repetir os últimos quatro passos duas vezes e calcular os valores médios do

volume de hidrogénio consumido.

Resultados e sua interpretação:

Para a célula de combustível sem carga para um período de 5 minutos obtivesse uma perda em termos de volume de Hidrogénio de 1 ml. Logo a taxa de fuga é de 0,2 ml por minuto.

Para a célula de combustível com carga:

Considerando $R = 2,2\Omega$ e $t = 180s$:

Tabela 6.20 - Num intervalo de 3 minutos com uma resistência de $2,2\Omega$ aplicada à célula PEM são efectuadas 3 leituras dos valores da tensão na célula, corrente à saída da célula e volume de hidrogénio consumido. É depois calculada a média desses valores de forma a aumentar-se a precisão.

Leitura	Tensão (V)	Intensidade (mA)	Volume Consumido (ml)
1	0,793	78,8	2,5
2	0,785	76,0	2,5
3	0,765	82,8	2,5
Média	0,781	79,2	2,5

A célula de combustível consome: $V_{H_2 \text{ experimental}} = 2,5 \text{ ml} - 0,2 \text{ ml} \times 3 = 1,9 \text{ ml}$ para fornecer uma corrente constante de 79,2 mA durante 3 minutos.

Considerando $R = 100\Omega$ e $t = 180s$:

Tabela 6.21 - Num intervalo de 3 minutos com uma resistência de 100Ω aplicada à célula PEM, são efectuadas três leituras dos valores da tensão na célula, corrente à saída da célula e o volume de hidrogénio consumido. É depois calculada a média desses valores de forma a aumentar a precisão.

Leitura	Tensão (V)	Intensidade (mA)	Volume Consumido (ml)
1	0,796	40,0	1,5
2	0,796	35,2	1,5
3	0,784	40,3	1,5
Média	0,792	38,5	1,5

A célula de combustível consome: $V_{H_2 \text{ experimental}} = 1,5 \text{ ml} - 0,2 \text{ ml} \times 3 = 0,9 \text{ ml}$

para fornecer uma corrente constante de 38,5 mA durante 3 minutos.

Cálculo do rendimento de Faraday da célula de combustível

O rendimento de Faraday é como já afirmado, a relação entre o volume teórico de hidrogénio consumido pela carga com uma certa intensidade de corrente e o consumo de hidrogénio determinado experimentalmente:

$$\eta = V_{\text{H}_2 \text{ teórico}} / V_{\text{H}_2 \text{ experimental}}$$

O consumo teórico esperado de hidrogénio, pode ser calculado pela a 2ª lei de Faraday.

$$I \cdot t = n \cdot Z \cdot F \quad \text{e} \quad n = V / V_m$$

$$V_{\text{H}_2 \text{ teórico}} = I \cdot t \cdot V_m / (Z \cdot F)$$

Onde:

I é a corrente produzida pela célula;

t é o intervalo de tempo;

V_m é o volume molar (volume ocupado por uma mole de moléculas de substância) a 20°C e a pressão normal (atmosférica) ou seja, 24 l por mole;

Z é o número de electrões que são obtidos a partir de uma partícula (mole);

F é a constante de Faraday tendo como valor 96 484 C.mol⁻¹;

$V_{\text{H}_2 \text{ experimental}}$ é o volume que a célula de combustível consome experimentalmente, para fornecer uma determinada corrente num período de tempo fixo.

Para $R = 2,2\Omega$

$$V_{\text{H}_2 \text{ experimental}} = 1,9 \text{ ml}$$

$$V_{H_2 \text{ teórico}} = I \cdot t \cdot V_m / (Z \cdot F)$$

$$V_{H_2 \text{ teórico}} = 79,2 \text{ mA} \times 180 \text{ s} \times 24 \text{ l mol}^{-1} / (2 \times 96\,484 \text{ C mol}^{-1})$$

$$V_{H_2 \text{ teórico}} = 1,773 \text{ ml}$$

$$\eta = V_{H_2 \text{ teórico}} / V_{H_2 \text{ experimental}}$$

$$\eta = 0,933157 = 93,31 \%$$

Para R = 100 Ω

$$V_{H_2 \text{ experimental}} = 0,9 \text{ ml}$$

$$V_{H_2 \text{ teórico}} = I \cdot t \cdot V_m / (Z \cdot F)$$

$$V_{H_2 \text{ teórico}} = 38,5 \text{ mA} \times 180 \text{ s} \times 24 \text{ l mol}^{-1} / (2 \times 96\,484 \text{ C mol}^{-1})$$

$$V_{H_2 \text{ teórico}} = 0,8619 \text{ ml}$$

$$\eta = V_{H_2 \text{ teórico}} / V_{H_2 \text{ experimental}}$$

$$\eta = 0,9576717 = 95,77 \%$$

O rendimento de Faraday da célula de combustível pode diminuir pelas razões seguintes:

- Reacções electroquímicas paralelas que forneçam menos electrões com o mesmo volume de hidrogénio consumido;
- Reacção química entre hidrogénio e oxigénio nos catalisadores (oxidação catalítica / combustão);

- Recombinação de hidrogénio e oxigénio ou difusão por fuga.

Cálculo do rendimento energético da célula de combustível

O rendimento energético da célula de combustível é, como se afirmou, a relação entre a electricidade obtida e o conteúdo de energia teórica do hidrogénio consumido.

η = energia eléctrica obtida / conteúdo de energia teórica do hidrogénio consumido

$$\eta = U \cdot I \cdot t / (H_{O_{H_2}} \cdot V_{H_2 \text{ experimental}})$$

$H_{O_{H_2}}$ é o poder calorífico do hidrogénio, e na experiência é quantificável com a água no estado líquido após a reacção. O valor de $H_{O_{H_2}}$ é 12 770 kJ/m³ a 0°C e 11 920 kJ/m³ a uma temperatura de 20°C. Para os cálculos a seguir considera-se a temperatura ambiente de 20°C.

Para R = 2,2Ω

$$\eta = U \cdot I \cdot t / (H_{O_{H_2}} \cdot V_{H_2 \text{ experimental}})$$

$$\eta = (0,781 \text{ V} \times 79,2 \text{ mA} \times 180 \text{ s}) / (11\,920 \text{ KJ/m}^3 \times 1,9 \text{ ml})$$

$$\eta = 0,491606 = 49,16 \%$$

Para R = 100Ω

$$\eta = U \cdot I \cdot t / (H_{O_{H_2}} \cdot V_{H_2 \text{ experimental}})$$

$$\eta = (0,792 \text{ V} \times 38,5 \text{ mA} \times 180 \text{ s}) / (11\,920 \text{ KJ/m}^3 \times 0,9 \text{ ml})$$

$$\eta = 0,503356 = 50,34 \%$$

A partir dos cálculos é possível verificar, tal como já foi afirmado, que quanto maior é a carga (menor resistência), menor se torna o rendimento (2,2 Ω de carga \rightarrow rendimento 49,16 %; 100 Ω de carga \rightarrow rendimento 50,34 %). Logo quando se projecta uma pilha de células de combustível tem que se ter em conta que esta deverá ter o rendimento o mais elevado possível, para satisfazer a carga. Tal como já foi dito, deverá ser projectada para funcionar sobre o ponto “ótimo” de funcionamento.

6.5 Conclusão

Uma curva característica permite que se relacione a tensão e a corrente numa célula de combustível, estando esta “curva” dependente da carga. Nas células de combustível à medida que a corrente pedida pela carga aumenta, a tensão aos terminais da célula tende a descer, bem como o seu rendimento.

Neste capítulo, foi visto que a tensão aos terminais de uma célula está dependente da quantidade de gases fornecida (maior quantidade implica maior tensão de saída) e do grau de pureza dos gases usados (oxigénio puro em vez do contido no ar permite a obtenção de uma maior tensão).

Na célula de combustível de metanol foi verificado que quanto mais elevada é a concentração da solução de metanol maior é a tensão de saída da célula. Os valores de tensão da célula de combustível de metanol são geralmente menores em comparação com a célula de combustível de hidrogénio, devido à existência de maiores perdas na de metanol.

Do estudo das curvas de potência de uma forma global foi possível concluir que à medida que a corrente pedida pela carga aumenta, a potência fornecida à carga também aumentava. Na célula PEM este aumento no valor da potência era maior com a utilização de maiores quantidades de gases e com a utilização de oxigénio puro em vez do retirado do ar. No caso do oxigénio retirado do ar e para os valores mais elevados de corrente, nota-se mesmo uma tendência, para uma diminuição da taxa de crescimento da potência com o aumento da corrente na célula de combustível PEM, ficando comprometida a resposta em termos de potência. Logo, pode concluir-se que para cargas mais altas o fornecimento e a concentração dos gases são factores que determinam o comportamento da célula de combustível.

Com a célula de combustível de metanol constatou-se que quanto maior é a concentração de metanol mais potência se consegue fornecer à célula para uma mesma corrente. Estes aumentos do valor da potência com o incremento da corrente são mais lentos para valores mais altos de corrente, devido ao aumento das perdas, levando ao decréscimo do rendimento da célula de combustível.

Com o método da interrupção da corrente é possível interpretar a diferença entre a tensão em vazio e a tensão em carga numa célula de combustível. Esta diferença de tensão permite determinar as perdas.

Nas duas células de combustível testadas foi possível concluir que à medida que a corrente pedida pela carga aumenta, a perda de potência também aumenta e a tensão diminui.

Na célula de combustível PEM foram obtidas perdas óhmicas semelhantes às de activação para as diferentes cargas, embora com a diminuição da corrente as perdas de activação em termos de percentagem de perdas totais possam ser ligeiramente maiores.

Relativamente à célula de combustível DMFC observou-se que para as diferentes cargas as perdas de activação são sempre maiores que as óhmicas. Constatou-se ainda que as perdas de activação em termos de percentagem de perdas totais aumentam com a diminuição da corrente.

Assim, comparando os resultados das perdas na célula de combustível PEM e na DMFC é possível concluir que as diferentes perdas variam consoante o tipo de célula de combustível.

Demonstrou-se também, para a célula de combustível PEM, a existência de uma proporcionalidade entre a quantidade de hidrogénio consumido pela célula de combustível e a quantidade de electricidade produzida.

No que diz respeito ao rendimento de Faraday, constatou-se que à medida que a corrente fornecida pela célula de combustível aumenta, este diminui. Afirmção que se mantém verdadeira também para o rendimento energético da célula de combustível, o que é perfeitamente lógico que o rendimento energético vá diminuindo com o aumento do valor da corrente, devido à existência de maiores perdas.

7. Conclusão

Neste último capítulo da tese faz-se um balanço dos temas abordados, assim como dos resultados e conclusões obtidas. São ainda referidas algumas áreas com interesse para serem abordadas em futuros estudos.

7.1 Conclusões Finais

O objectivo proposto na origem da tese consistia em estudar a produção de energia eléctrica a partir de combustíveis hidrogenados com células de combustível e toda a sua conjuntura envolvente.

A estrutura do trabalho apresentada (no capítulo 2) parte de uma visão generalista da produção de energia com a geração distribuída, onde não existe dúvida que as células de combustível poderão ser uma mola impulsadora.

O desenvolvimento dos dois capítulos seguintes (3º e 4º) organizados a partir de pesquisa bibliográfica especializada (livros técnicos, revistas da especialidade, informação cedida por fabricantes de sistemas de células de combustível, nomeadamente resultante de contactos efectuados durante a minha visita a Feira de Hannover, documentação recolhida na Internet de fabricantes e de instituições de ensino/investigação nesta área) foi de alguma complexidade na recolha e demora na sua escrita, pois a informação disponível era tão diversificada que foi necessário fazer uma selecção do material.

Nesta parte do trabalho é possível concluir que as células de combustível são uma enorme área de investigação, onde são desejáveis ainda mais investimentos, apesar de ter tido um desenvolvimento significativo na última década. O grande interesse nestes investimentos reside na possibilidade das células de combustível terem um rendimento da conversão da energia química em energia eléctrica de aproximadamente duas vezes superior à máquina convencional na conversão da energia calorífica em mecânica.

Outros factores que podem impulsionar mais investimentos são a possibilidade de se diminuírem as importações de petróleo dos países produtores, diminuindo o défice comercial e ainda a criação de novos empregos, a possibilidade da redução

significativa da contaminação do ar atmosférico e ainda poder permitir a cogeração.

Assim, a produção de energia a partir de combustíveis hidrogenados pode ser útil para resolver problemas como: o crescente aumento do consumo de energia; a poluição causada por fontes energéticas convencionais; as crises petrolíferas; as limitações dos combustíveis fósseis.

Têm existido factores limitadores às energias renováveis como o armazenamento e transporte. Com o uso de células de combustível e com a tecnologia do hidrogénio, a potência eléctrica produzida por fontes de energia renováveis pode estar disponível onde e quando necessária, de forma limpa, eficiente e sustentável.

Pode ainda concluir-se que, consoante o tipo de tecnologia, poderão existir nas células de combustível diferentes elementos constituintes, variações no princípio de funcionamento, diferentes sistemas de apoio, diversas aplicações práticas, diferentes custos envolvidos, vários combustíveis, diversas vantagens e desvantagens.

Nos capítulos 5 e 6 destaca-se a informação sobre o comportamento das células de combustível. Aqui viu-se que quer a tensão teórica, quer o rendimento teórico tinham valores superiores ao experimental, factos justificáveis pelos processos não serem sistemas sem perdas, isto é, terem perdas que se repercutem em quedas de tensão.

A possibilidade de testar este comportamento com dados reais (práticos) foi necessariamente uma oportunidade única de valorização, que permitiu comparar um grande número de conceitos. Estas experiências foram efectuadas com duas células de combustível de tecnologias diferentes (PEMFC e DMFC) e embora com comportamentos ligeiramente diferentes perante as cargas em termos genéricos foi possível verificar que:

- Com o aumento da corrente pedida a tensão na carga desce.
- Existem um conjunto de factores que podem influenciar a tensão (quantidade de volume de gases fornecidos, grau de pureza dos gases, concentração da solução usada com combustível e embora que não tenham sido colocados no trabalho dados para diferentes temperaturas foi percebido pessoalmente que os valores da tensão tendem a subir com o aumento da temperatura e da pressão). Assim, para valores mais elevados de potência, estes factores tornam-se decisivos determinando o comportamento das células.

- As quedas de tensão são diferentes consoante o tipo de célula de combustível, devido à variação da natureza das perdas presentes. Aqui foi de enorme importância a aplicação prática da técnica da interrupção da corrente que não só permitiu distinguir as perdas presentes, mas também quantificá-las de forma aproximada.

Para uma célula de combustível de hidrogénio (PEMFC) foi possível verificar que a quantidade do hidrogénio que é consumida pela célula é directamente proporcional à quantidade de electricidade produzida, o que vem de encontro com a primeira lei de Faraday.

Um aspecto importante demonstrado foi o alto rendimento eléctrico para uma célula de combustível de hidrogénio que pode andar na ordem dos 50%, valor bastante superior aos geradores convencionais. Também foi possível verificar que quanto maior é a carga (menor resistência), menor se torna o rendimento. Portanto, quando se projecta uma pilha de células de combustível, deve ter-se em conta que estas devem funcionar nos seus pontos “óptimos” de funcionamento, isto é, devem funcionar com o rendimento o mais elevado possível, fornecendo potência para satisfazer a carga da forma mais económica e segura.

7.2 Linhas Mestras Possíveis Para Futuros Desenvolvimentos

Ao longo do desenvolvimento desta tese foram identificadas um conjunto de áreas possíveis, que têm interesse em ser abordadas em trabalhos futuros.

Destas linhas mestras para possíveis futuros desenvolvimentos são de destacar as seguintes:

- Desenvolver a aplicação prática dos sistemas de células de combustível com as fontes de energias renováveis, nomeadamente com a eólica e a solar. Destaca-se aqui a possibilidade da produção de energia eléctrica a partir destas fontes renováveis que pode ser fornecida a um electrolisador o qual decompõe a água nos seus constituintes, sendo estes armazenados em depositos próprios para o efeito. Quando existir uma solicitação de energia eléctrica por parte da carga as células de combustível vão consumir os gases armazenados produzindo energia eléctrica. Este tipo de solução poderá ser bastante interessante para se responder ao aumento do consumo de energia

a nível mundial de forma limpa, no caminho do desenvolvimento sustentado.

- Alargar os estudos práticos a outros tipos de pilhas de células de combustível de forma a ser possível efectuar mais comparações em termos de desempenho entre os vários tipos de tecnologias, isto é, vantagens e desvantagens.
- Tentar quantificar os verdadeiros custos de produção de energia das unidades convencionais, incluindo os custos com a poluição e comparar com os sistemas de pilhas de células de combustível.
- Efectuar estudos técnico-económicos para a implementação prática de pilhas de células de combustível no nosso país a gás natural. Por exemplo com uma PC25 da ONSI de 200 kW eléctricos ou com a de 250 kW da Ballard Generation Systems.
- Complementar os estudos efectuados das perdas com o método “Electrical Impedance Spectroscopy” de forma a aumentar a precisão dos testes das perdas.
- Estudar a interligação dos sistemas de células de combustível com a rede eléctrica.

8. Bibliografia e Referências Usadas

- [Arthur,01] - Arthur W. Quade, “Fuel Cells: Technology, Status and Applications”, 2001
- [Banerjee,00] - Bem Banerjee, Dr. Arshad Mansoor e Art Mannion, “The Trend and the Benefits of Multi-Energy Services for a New Generation of Industrial and Commercial Customers”, Artigo apresentado na Conference UIE 2000, Proceedings of the International Conference, Parque das Nações, Lisboa 1-4 Novembro 2000.
- [Beckhaus,02] - P. Beckhaus, G. Buchholz, A. Graw, G. Krost e J. Matics, “Solar Hydrogen Based Energy Supply for Residential Development”, Artigo apresentado no *World Renewable Energy Congress VII*, http://www.uni-duisburg.de/FB9/EAUN/mitarbeiter/natics/solar_hydrogen.PDF, Germany 2002.
- [Casanova,01] - Allan C. Casanova e Stephen E. Veyo, “Pre-commercial Demonstration Projects for SOFC Simple-Cycle and SOFC/Turbine Hybrid Systems”, *Power Journal* (Magazine of the Siemens Power Generation Group), http://www.pg.siemens.de/download/pool/3_PJ_1_01_e_casanova_neu.pdf, Janeiro de 2001.
- [Chemistry,00] - Martyn Berry e Averil Macdonald, “Chemistry through Hydrogen Clean Energy for the Future”, Berlin-Germany, 2000, ISBN 3-935161-01-8.
- [Cook,01] - Brian Cook, “An Introduction to Fuel Cells and Hydrogen Technology”, *Heliocentris*, Vancouver (Canada), <http://www.fuelcellstore.com/products/heliocentris/INTRO.pdf>, Dezembro de 2001.
- [Delgado,02] - Joaquim Duarte Barroca Delgado, “Gestão da Qualidade Total Aplicada ao Sector do Fornecimento da Energia Eléctrica”, *Tese de Doutoramento apresentada na Universidade de Coimbra*, Setembro de 2002.
- [Desert,01] - Andre Lanz, James Heffel e Colin Messer, “Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies”, *College of the Desert and Sunline Transit Agency*, Palm Desert (USA), http://www.ott.doe.gov/otu/field_ops/hydrogen_class.html, Dezembro de 2001.
- [DOE,01] – “Greening Federal Facilities – An Energy, Environmental, and Economic Resource Guide for Federal Facility Managers and Designers (Second Edition)”, *Department of Energy (United States of America)*, <http://www.eere.energy.gov/femp/techassist/pdf/29267.pdf>, Maio de 2001.
- [DOE,02] - “A National Vision of America’s Transition to a Hydrogen Economy – To 2030 and Beyond”, *United States Department of Energy*, Washington, http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/vision_doc.pdf, Novembro de 2001.

- [DOE,95] - “HYDROGEN The Fuel for The Future”, *U.S. Department of Energy (DOE)*, Março 95.
- [Erin Boedecker,2000] - Erin Boedecker, John Cymbalsky e Steven Wade, “Modeling Distributed Electricity Generation in the NEMS Buildings Models”, *Energy Information Administration / Issues in Midterm Analysis and Forecasting*, <http://www.eia.doe.gov/oiaf/analysispaper/pdf/distgen.pdf>, 2000.
- [ERSE,00] - “Caracterização do Sector Eléctrico, Portugal Continental”, *Entidade Reguladora do Sector Eléctrico (ERSE)*, <http://www.erse.pt/files/RegP154.pdf>, 2000.
- [Glossary,00] – “Fuel Cell Glossary (Second Edition)”, *US Fuel Cell Council*, Washington, <http://www.usfcc.com>, Maio de 2000.
- [Gregor,03] - Gregor Hoogers, “Fuel Cell Technology Handbook”, *CRC PRESS*, Boca Raton (Florida), 2003
- [Handbook,00] - “Fuel Cell Handbook (Fifth Edition)”, *U.S. Department of Energy (Office of Energy – National Energy Technology Laboratory)*, Morgantown, West Virginia, Outubro de 2000, ISBN 0-8493-0877-1.
- [HOPE,00] - HOPE Pilot™ (“Hydrogen Outreach Program for Education” – *United States Department of Energy*), M.R.S. Enterprises, Setembro de 2000.
- [hydro-Genius™,99] – “Operating Instructions hydro-Genius™ School (2nd revision)”, *Heliocentris*, Berlin (Germany), Novembro 1999.
- [hydro-Genius™ Extension,00] – “hydro-Genius™ Extension Kit Methanol Fuel Cell”, *Heliocentris*, Berlin (Germany), 15 de Maio de 2000.
- [James,00] - James Larminie e Andrew Dicks, “Fuel Cell Systems Explained”, *John Wiley & Sons LTD*, Londres, 2000, ISBN 0-471-49026-1.
- [Jouanne,00] - Annette von Jouanne, Alan Wallace e Alexandre Yokochi, “Hybrid Distributed Generation Systems Using Renewable Energy Sources to Enhance Fuel Cell Technologies”, Artigo apresentado na Conference UIE 2000, Proceedings of the International Conference, Parque das Nações, Lisboa 1-4 Novembro 2000.
- [Koppel,01] - Tom Koppel e Jay Reynolds, “A Fuel Cell Primer: The Promise and the Pitfalls”, Maio 2001, ISBN 0-471-64629-6.
- [Little,00] - Arthur D. Little, “Opportunities for Micropower and Fuel Cell / Gas Turbine Hybrid Systems in Industrial Applications”, <http://www.eere.energy.gov/der/microturbines/pdfs/microtext.pdf>, 2000.

- [Martyn,00] - Martyn Berry e Averil Macdonald, “Science through Hydrogen Clean Energy for the Future”, Berlin-Germany, 2000, ISBN 3-935161-00-X.
- [Martins,02] - Laura Martins, Pilhas de Combustível, Apontamentos da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, *Departamento de Engenharia Electrotécnica e de Computadores*, Porto, <http://www.fe.up.pt/~cdm/QAE/documentos/PC.pdf>, 2002.
- [Mench,02] - Matthew M. Mench, Chao-yang Wang e Stefan T. Thynell, “An Introduction to Fuel Cells and Related Transport Phenomena”, *Department of Mechanical and Nuclear Engineering of the Pennsylvania State University*, USA, <http://mtrl1.me.psu.edu/Document/jtpoverview.pdf>, Dezembro de 2002.
- [Moisés,01] - Paulo Moisés Almeida da Costa, “Repartição de perdas em redes eléctricas de distribuição partilhadas, com Produção em Regime Especial”, *Tese de mestrado apresentada na FEUP*, Porto 2001.
- [Mortada,01] - Valério Mortada, “Notas sobre Geração Distribuída”, http://www.inee.org.br/down_loads%5Cforum%5Cnotas%20sobre%20GD.pdf, Julho 2001.
- [Opel,03] – Fuel Cell Technology – “Energy for the Mobility of Tomorrow”, *Adam Opel AG*, Russelsheim, Germany, 2003.
- [Pehnt,02] - Martin Pehnt, “Life Cycle Assessment of Fuel Cell Systems”, *Institute for Energy and Environmental Research IFEU GmbH, Heidelberg (Germany)*, <http://www.ifeu.de/verkehr/seiten/Fuel%20cell%20Handbook%20chapter%20mit%20kopfzeile.pdf>, 2002.
- [Physics,00] - Averil Macdonald, “Physics through Hydrogen Clean Energy for the Future”, Berlin-Germany, 2000, ISBN 3-935161-02-6.
- [Philipson,00] - Lorrin Philipson e H. Lee Willis, “Understanding Electric Utilities and De-Regulation”, *ABB Electric Systems Technology Institute Raleigh*, North Carolina, 2000, ISBN: 0824719204.
- [Rastler,00] - Dan Rastler, “Overview of Distributed Resources”, Area Manager Distributed Resources, *EPRI Solutions*, http://www.afe39.org/pdf_files/SantaClara%20Energy%20Engineers.pdf, 2000.
- [Research,00] - Martyn Berry e Averil Macdonald, “Energy through Hydrogen Research Notes”, Berlin-Germany, ISBN 3-935161-03-4, 2000.
- [Santos,02] - Fernando Miguel Soares Mamede dos Santos, “Estudo da Tecnologia do Hidrogénio “PEM” Aplicada à Produção de Energia Eléctrica”, Trabalho apresentado na disciplina de *Laboratório de Sistemas de Energia do MEEC na Universidade de Coimbra*, Setembro de 2002.

- [Santos(a),02] - Fernando Miguel Soares Mamede dos Santos, “A Geração Distribuída e as Células de Combustível”, Trabalho apresentado na disciplina de *Seminário do MEEC na Universidade de Coimbra*, Setembro de 2002.
- [Schilken,01] - Peter Schilken, "Nouvelles Technologies de Petite Cogénération", *ADEME/Energie-cités*, Abril de 2001.
- [Simader,01] - Dr. Gunter R. Simader, “Fuel Cell Technologies for Natural Gas – Part II”, *EVA- the Austrian Energy Agency*, http://www.eva.wsr.ac.at/publ/pdf/fuelcell_gas2.pdf, Lisboa 21 de Novembro de 2001.
- [UNFCCC,00] - Protocolo de Quioto, no âmbito da convenção Quadro das Nações Unidas para as Alterações Climáticas (UNFCCC), elaborado em Dezembro de 1997, estabelece para os países signatários compromissos quantificados relativos às suas emissões de gases de efeito de estufa.
- [UNL,02] - Sistemas de Células de Combustível, Diapositivos da aula 9 da disciplina de Controlo e Decisão na Energia do Mestrado em Engenharia Electrotécnica e Computadores 2002/03 da Universidade Nova de Lisboa, <http://www.dee.fct.unl.pt/meec/0203/cde/slides/Aula09-FuelCells.pdf>, Lisboa.
- [Walt Pyle,98] - Walt Pyle, “Solar Hydrogen Chronicles”, *H-Ion Solar Inc.*, Richmond, California,1998, ISBN 0-9663703-0-9.
- [Weiss,00] – Malcolm A. Weiss, John B Heywood, Elisabeth M. Drake, Andreas Schafer, and Felix F. Au Yeung, “On the Road in 2020”, *Energy Laboratory of Massachusetts*, <http://web.mit.edu/energylab/www/>, Outubro de 2000.
- [Willis Scott, 98] - H. Lee Willis e Walter G. Scott, “Distributed Power Generation, Planning and Evaluation”, *ABB Power T&D Company, Inc.* Raleigh, North Carolina 1998, ISBN 0-8247-0336-7.

ANEXOS

Anexo 1 – Tabelas com os Valores da Energia de Gibbs e do “Poder Calorífico”

Nesta secção são mostrados dados termodinâmicos de componentes químicos usados em células de combustível, nomeadamente a energia de Gibbs ($\Delta \bar{g}_f$) e o “Poder Calorífico” ($\Delta \bar{h}_f$).

Tabela A1 - Valores de $\Delta \bar{g}_f$ e $\Delta \bar{h}_f$, sendo $\Delta \bar{g}_f$ obtido à temperatura de 25° C e à pressão de uma atmosfera. Fonte: [Gregor,03]

Composto químico (gasoso/líquido)	Nome comum	Massa molar (g/mol)	$\Delta \bar{h}_f$ (KJ/mol)	$\Delta \bar{g}_f$ (KJ/mol)
H ₂ O (l)	água	18,02	-285,83	-237,13
H ₂ O (g)	vapor de água	18,02	-241,82	-228,57
CH ₄	metano	16,04	-74,81	-50,72
C ₃ H ₆ (g)	propano	42,08	20,42	62,78
C ₄ H ₁₀ (g)	butano	58,13	-126,15	-17,03
C ₈ H ₁₈ (l)	octano	114,23	-249,90	6,40
C ₈ H ₁₈ (l)	iso-octano	114,23	-255,10	-
CH ₃ OH (l)	metanol	32,04	-238,66	-166,27
CH ₃ OH (g)	metanol	32,04	-200,66	-161,96
C ₂ H ₅ OH (l)	etanol	46,07	-277,69	-174,78
C ₂ H ₅ OH (g)	etanol	46,07	-235,10	-168,49
CO	monóxido de carbono	28,01	-110,53	-137,17
CO ₂	dióxido de carbono	44,01	-393,51	-394,36
H ₂	hidrogénio	2,02	0	0
O ₂	oxigénio	32,00	0	0

Para diferentes temperaturas, os valores de $\Delta \bar{g}_f$ poderão ser encontrados em livros de termodinâmica, bem como, a forma de serem obtidos [James,00]. Esta forma de obter $\Delta \bar{g}_f$ não é referida no trabalho devido à sua complexidade e por se afastar do ponto central da tese. Assim nesta tese apenas são dados alguns dos valores de $\Delta \bar{g}_f$ e $\Delta \bar{h}_f$ (a diferentes temperaturas) para as células de combustível de hidrogénio e monóxido de carbono.

Tabela A₂ - Valores de $\Delta\bar{g}_f$, $\Delta\bar{h}_f$ e a variação entre estes $\Delta\bar{s}$ consoante a temperatura em questão.

Fonte: [James,00]

Temperatura (C)	Célula de hidrogénio			Célula de monóxido de carbono		
	$\Delta\bar{h}_f$ (KJ/mol)	$\Delta\bar{s}$ (KJ/mol)	$\Delta\bar{g}_f$ (KJ/mol)	$\Delta\bar{h}_f$ (KJ/mol)	$\Delta\bar{s}$ (KJ/mol)	$\Delta\bar{g}_f$ (KJ/mol)
100	-242,6	-0,0466	-225,2	-283,4	-0,0877	-250,7
300	-244,5	-0,0507	-215,4	-283,7	-0,0888	-232,7
500	-246,2	-0,0533	-205,0	-283,4	-0,0890	-214,6
700	-247,6	-0,0549	-194,2	-282,8	-0,0887	-196,5
900	-248,8	-0,0561	-183,1	-282,0	-0,0883	-178,5

Anexo 2 – Características dos Kits Usados

1. Breves Considerações

1.1 Célula com Membrana de Troca de Protões (Proton Exchange Membrane – PEM)

As células com membrana de troca de protões, são conhecidas também por células de polímero sólido devido ao facto de o electrólito ser constituído por uma membrana de um polímero (Nafion).

Este tipo de células têm uma temperatura de funcionamento da ordem dos 80°C, tendo uma elevada densidade de potência, bem como, uma resposta bastante rápida às variações de carga. Os eléctrodos são de carbono poroso e os rendimentos eléctricos, para o caso de se usar a membrana de troca de protões num electrolisador, é de aproximadamente de 90%, enquanto numa célula combustível é de cerca de 50%.

Os seus factores negativos são o elevado custo da membrana de polímeros e do catalizador (platina), bem como, a facilidade da contaminação deste pelo monóxido de carbono.

Como será visto ao longo deste trabalho laboratorial a conversão electroquímica de energia dentro da célula de combustível com a membrana PEM é exactamente o fenómeno inverso da electrólise da água que se passa num electrolisador com a membrana PEM.

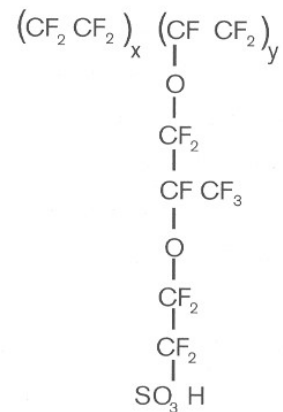


Figura A1 - Estrutura química do Nafion

a) Electrolisador PEM

Há muitos anos que se estuda a utilização de electrólitos líquidos como meio de obtenção dos seus componentes. A água pura (destilada) tem uma concentração de iões muito baixa, e não pode ser dissociada através de métodos convencionais devido à sua baixa condutividade. Nos últimos anos têm-se vindo a desenvolver o uso de electrólitos ditos sólidos. O electrolisador da água tem os eléctrodos separados por uma membrana que impede os gases da dissociação de a atravessarem livremente (caso contrário uma reacção extremamente perigosa, explosiva de hidrogénio e oxigénio seria formada) mas deixa passar os iões, permitindo que o circuito seja fechado. Os eléctrodos e a membrana de electrólito sólido estão muito próximos, sendo a membrana tão fina quanto possível, de modo a que a resistência eléctrica do circuito seja baixa.

A tensão teórica necessária para decompor a água é 1.23 V, mas na prática, a tensão de célula tem que ser mais alta, para que a electrólise se comece a dar. Bons eléctrodos e uma boa afinação da escolha dos catalisadores podem trazer a tensão de funcionamento para 1.7 - 1.9 V. Com uma tensão de funcionamento próxima da tensão de decomposição teórica, consegue-se um maior rendimento do processo e um menor desperdício de energia.

Numa célula típica, o electrólito dispõe de uma membrana fina feita por exemplo de Nafion. A membrana tem aproximadamente 0.25 mm de espessura, o cátodo tem uma estrutura de carbono porosa e está coberto com uma camada de platina muito fina. Relativamente ao ânodo é uma mistura de ruthenium e óxidos de irídio como catalisadores, sobre uma base de carbono porosa.

A estrutura de apoio do ânodo consiste em titânio coberto com platina, e o suporte do cátodo é fibra de carbono. O carbono leva a corrente, e contém canais, de forma, que água destilada possa penetrar em toda a superfície do eléctrodo.

No ânodo, são oxidadas as moléculas de água formando-se o oxigénio/ protões e libertando-se os electrões. No cátodo os protões são reduzidos, capturando electrões, para formar o hidrogénio. O circuito é fechado e as cargas são equilibradas por protões que atravessam a membrana do lado do ânodo para o lado do cátodo.

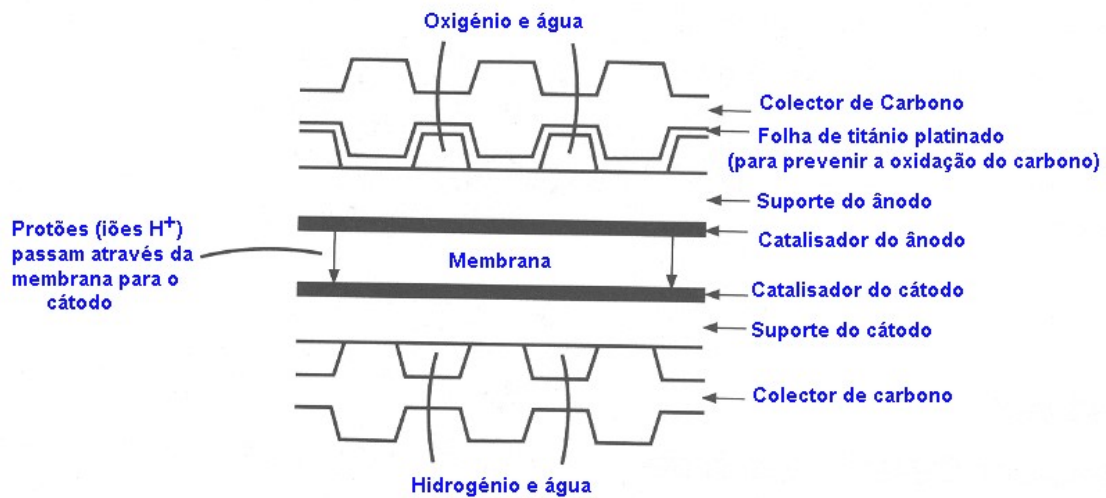
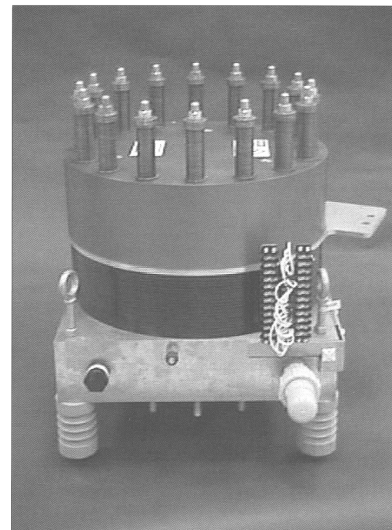


Figura A₂ - Diagrama que mostra a electrólise da água usando uma membrana electrolítica de polímero

O electrolisador PEM dissocia a água pura em hidrogénio e oxigénio. Idealmente a energia eléctrica fornecida aos electrolisadores deste tipo deverá ser de fontes renováveis, nomeadamente do Sol e do vento.

Figura A₃ - Electrolisador PEM da “Proton Energy Systems”, com uma pilha de células com capacidade para produzirem 10 m³ por hora, com um grau de pureza superior a 99,99%.



A energia armazenada no hidrogénio produzido durante a electrólise da água pode alimentar uma célula de combustível.

b) Célula de Combustível PEM:

A célula básica consiste em dois eléctrodos planos de carbono porosos, unidos a uma membrana de electrólito de um polímero. Nas extremidades dos eléctrodos estão os terminais dos fluxos dos gases. Estes contêm canais para assegurar que

os gases entrem em contacto com a área total dos eléctrodos, permitindo também a saída da água que for produzida.

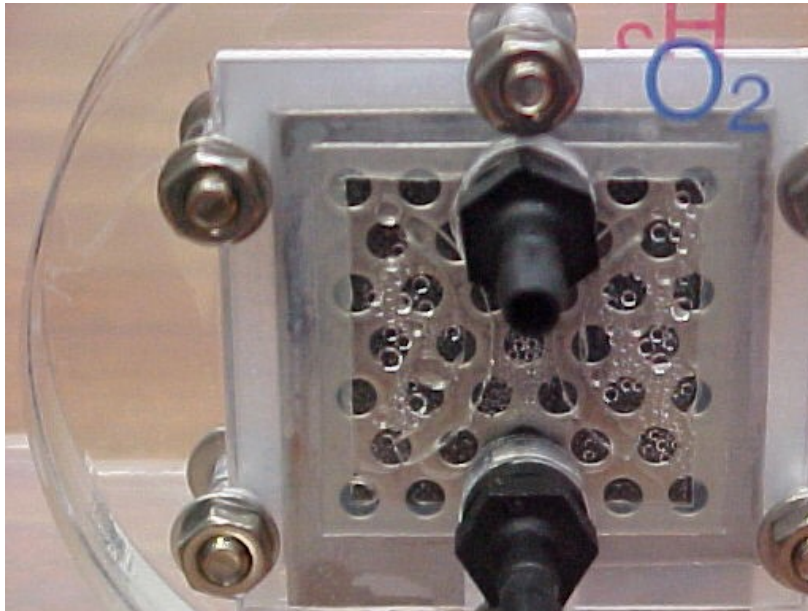


Figura A4 - Ilustra a formação de água na célula de combustível

A oxidação (perda de electrões) acontece no ânodo e a redução (ganho de electrões) no cátodo.

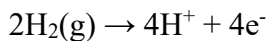
O combustível, hidrogénio, é oxidado no ânodo e liberta electrões. Estes electrões podem circular do ânodo (terminal negativo da célula) para o circuito externo e de seguida para o cátodo (terminal positivo).

Os iões de hidrogénio vão passar pela membrana do electrólito de polímero (membrana de troca de protões) que se comporta como se dum filtro se tratasse deixando passar apenas estes, que ao chegarem ao cátodo vão equilibrar as cargas.

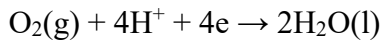
Uma célula de combustível pode assim fornecer, uma corrente da mesma maneira que uma bateria. Porém, distingue-se de uma bateria, pois uma célula de combustível não precisa de ser electricamente recarregada e seus eléctrodos permanecem quimicamente inalterados.

As reacções que acontecem na célula de combustível PEM são:

- No ânodo:



- No cátodo:



- Global:

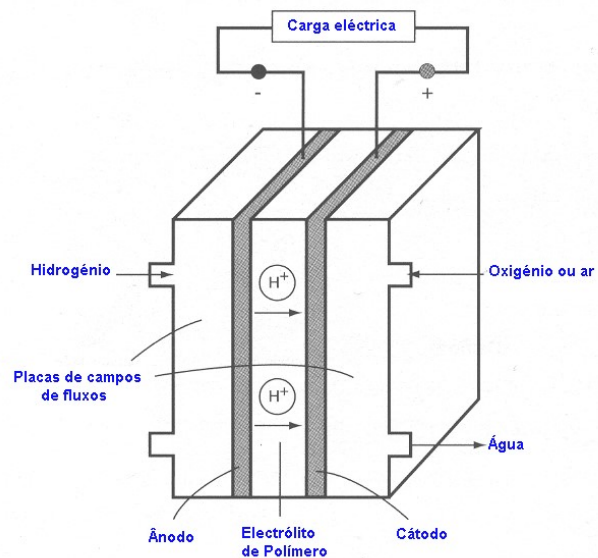
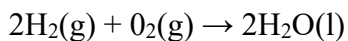


Figura A5 - Mostra o funcionamento de uma célula de combustível PEM

Uma célula de combustível de hidrogénio tem um valor máximo de tensão teórica de 1.23 V, que é a tensão mínima necessária para a decomposição da água através da electrólise. Na prática, por causa das perdas causadas por parte de reacções paralelas, resistência interna da célula e difusão ineficiente dos gases, a tensão obtida é de 0.6 a 0.9V.

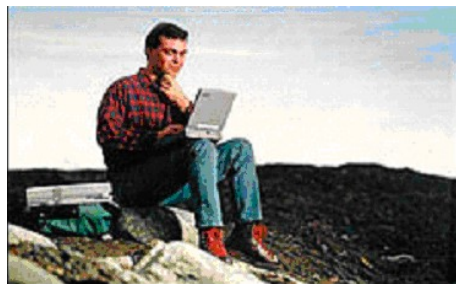
Como normalmente são pretendidas tensões maiores, estas são conseguidas ligando várias células em série. Podem também ser ligadas células em paralelo para fornecem correntes mais elevadas que a fornecida por uma unidade.

O valor máximo da corrente que pode ser produzida por uma célula de combustível é proporcional à área de superfície dos eléctrodos. Na actualidade o valor máximo de densidade de corrente por área de superfície é aproximadamente 2 A/cm².

Sem a utilização de um catalisador as reacções nos eléctrodos seriam muito lentas. Nas células de combustível de hidrogénio normalmente a platina é o catalisador.

Devido ao facto das células de combustível se poderem associar em série e em paralelo, são usadas para todos os tipos de aplicações, desde dispositivos portáteis (tais como fontes das câmaras de vídeo e computadores portáteis) até centrais capazes de fornecerem grandes potências. São também ideais para aplicações automóveis onde é exigida uma resposta rápida.

Figura A₆ - Pilha de Células de Combustível, com Membrana de troca de Protões da Ballard, aplicada a um computador portátil.



1.2 Célula de Combustível Directa de Metanol (DMFC)

Este tipo de células quebra a regra geral da designação com base no tipo de electrólito usado, para tomar o nome do combustível consumido, o metanol.

A célula usa a tecnologia de membrana de troca de protões [Gregor,03].

As DMFC, podem funcionar com electrólitos ácidos ou alcalinos. A reacção indesejável com os carbonatos das alcalinas leva a que se opte preferencialmente pelos meios ácidos.

O funcionamento de uma célula de combustível directa a metanol pode ser explicado de maneira simples da seguinte forma:

- 1- O metanol (diluído com a água) é cataliticamente oxidado resultando CO_2 no ânodo.
- 2- O processo continua através dos electrões que são encaminhados para o circuito externo. Estes fornecem electricidade à carga (uma lâmpada, motor eléctrico,...) e fluem para o cátodo.
- 3- A reacção liberta protões (iões de hidrogénio) que atravessam a membrana que separa a área do ânodo da do cátodo.
- 4- No cátodo os protões reagem com o oxigénio do ar, absorvendo os electrões e formando-se água.

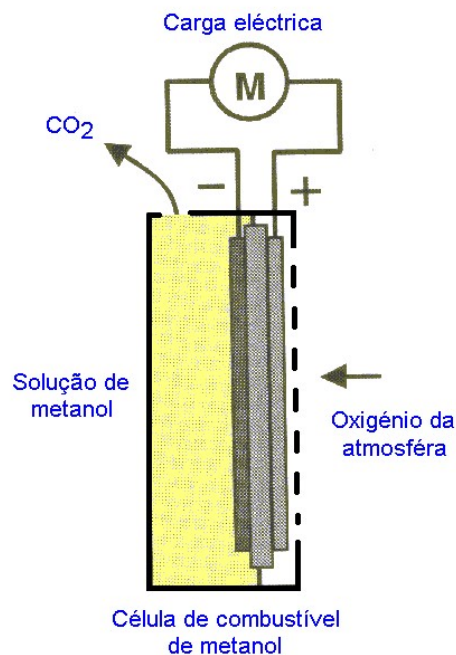
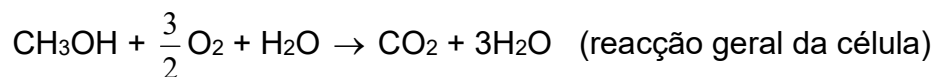
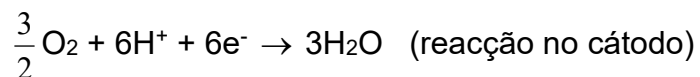
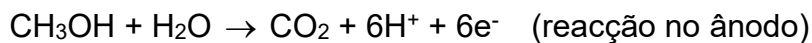


Figura A7 - Diagrama de funcionamento de uma célula de combustível de metanol

As reacções químicas são:



A grande vantagem das DMFC é que utilizam o metanol como combustível líquido que é relativamente barato e mais fácil de obter do que o hidrogénio.

Os dados de potência eléctrica são influenciados pela quantidade de tempo que a unidade funcionou antes da experiência, se a membrana estava seca antes da experiência, e o tempo de espera, depois de a unidade estar cheia com metanol.

Devido ao facto de que a membrana do electrólito se distende ligeiramente quando a célula de combustível está cheia, e se retrai quando está seca, a membrana pode-se deformar. Não existe nenhuma maneira de minimizar este processo. Isto pode conduzir a variações na corrente da célula, e faz com que leve algum tempo a estabilizar, nomeadamente se estiver sem funcionar (a membrana seca) durante um período alargado de tempo.

Se o tanque e a estrutura dos eléctrodos porosos da célula de combustível de metanol, contêm uma pequena quantidade não desejada de oxigénio do ar, depois de serem cheios, pode conduzir imediatamente à formação de um potencial após o enchimento, o que faz com que a tensão (sem carga) não atinja o valor máximo. Logo é importante nas células de combustível directas de metanol eliminar a presença indesejável das bolhas.

Um aspecto importante a ter em consideração é que a oxidação do metanol é uma reacção complexa na qual o CO_2 é um dos produtos da reacção, contribuindo para o efeito de estufa.

Pequenos volumes de produtos de pre-oxidação, por exemplo ácido fórmico, também são produzidos. Estas substâncias afectam o potencial eléctrico do ânodo do metanol, devendo ser removidas. A consequência pode ser inibições que influenciam os níveis dos valores de tensão e corrente.

O impacto combinado destes efeitos reflecte-se na tensão e na corrente que pode flutuar de uma experiência para outra.

2. O Kit hydro-Genius™ School

2.1 Introdução e Informações de Segurança

O Kit de célula de combustível hydro-Genius™ permite a realização de um conjunto de experiências de demonstração associadas à tecnologia do hidrogénio.

Este conjunto é comercializado com dois tipos diferentes de electrolisadores: o alcalino e o PEM que separa directamente a água destilada em hidrogénio e oxigénio, sem qualquer necessidade de ionização suplementar do electrólito. A opção do electrolisador cabe ao utilizador. Caso este opte pelo alcalino a célula de combustível também será alcalina ou se optar pela tecnologia PEM a célula também será PEM.

Foi feita a opção pela PEM (Membrana de Troca de Protões), fundamentalmente por questões de segurança, pois a tecnologia alcalina requer a utilização no electrolisador de uma solução aquosa com 6% de hidróxido de potássio (KOH) para melhorar a ionização do electrólito. Esta por ser caustica poderá causar graves lesões, caso entrasse em contacto com os olhos, bem como, poderia efectuar queimaduras na pele. Isto levaria a que se tivesse de utilizar equipamento de protecção, como luvas e óculos para reduzir este tipo de riscos.

A desvantagem do Kit PEM é que no electrolisador tem de se usar sempre água com um grande grau de pureza, água destilada, senão as membranas do kit são rapidamente destruídas.

O kit de célula de combustível hydro-Genius™ segundo o fabricante vem equipado com dispositivos de segurança.

No entanto, o funcionamento incorrecto pode conduzir a perigos para saúde do operador do kit hydro-Genius™, bem como, de outras pessoas ou objectos presentes no meio envolvente.

Todas as pessoas que o montem, coloquem em funcionamento ou efectuem a manutenção da unidade, devem ler o manual e seguir rigorosamente as instruções do fabricante que o acompanham.

Deve ter-se em consideração que o poder energético contido, nas mesmas condições de temperatura, pressão e volume, no hidrogénio puro é cerca de quatro vezes superior ao do gás natural. Existe assim todo um conjunto de cuidados a ter, nomeadamente não fumar ou fazer fogo nas proximidades do kit, quando este se

encontra em funcionamento.

2.2 Constituição e características técnicas do kit

a) Um Painel Solar:



Figura A₈ - Painel Solar

Tabela A₃ - Características técnicas do painel fotovoltaico

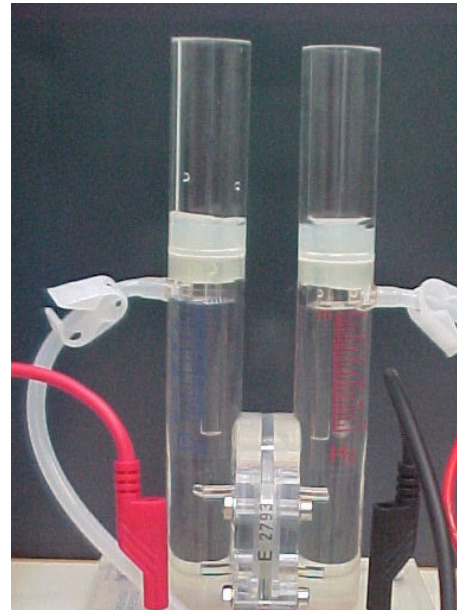
Dimensões	96 mm x 120 mm x 80 mm
Tensão nos terminais	3,5 V
Corrente de curto circuito	245 mA
Ponto de máxima potência:	
Tensão	2,9 V
Corrente	200 mA
Potência	0,64 Watt

Por forma de facilitar a regulação nos ensaios e aumentar a precisão das medidas não foi utilizado o painel solar, mas sim uma fonte de alimentação Thurlby PL320.



Figura A₉ - Fonte de alimentação Thurlby PL320

b) O Electrolisador PEM :

Figura A₁₀ - Electrolisador PEMTabela A₄ - Características técnicas do electrolisador PEM

Dimensões	130 mm x 160 mm x 190 mm
Consumo de água destilada a 300 mA	1 ml/10 h
Quantidade de água transportada do lado do oxigénio para o de hidrogénio a 500 mA	1 ml/h
Tensão de funcionamento	1,4 - 1,9 V
Corrente	0 - 1 A
Produção de hidrogénio	max. 7 ml/min

c) A Célula de combustível PEM :

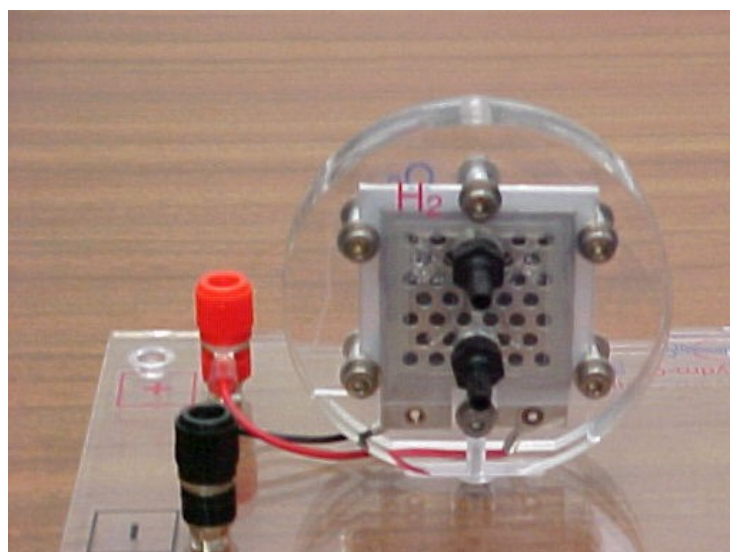
Figura A₁₁ - Célula de combustível PEM

Tabela A₅ - Características técnicas da célula de combustível PEM

Dimensões	130 mm x 160 mm x 190 mm
Tensão de funcionamento	0,4 – 1 V
Corrente máxima	2 A
Consumo de hidrogénio a 2 A	15 ml/min

d) O Motor :

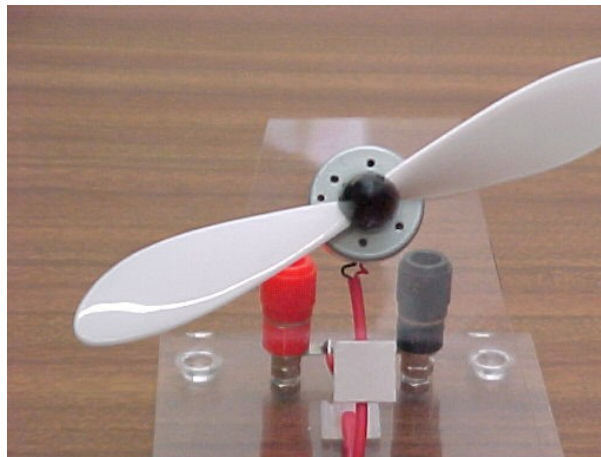
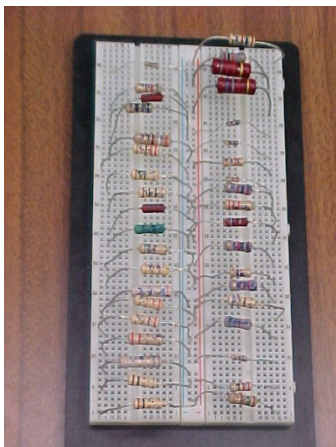


Figura A₁₂ - Motor

Tabela A₆ - Características técnicas do motor eléctrico

Dimensões	90 mm x 80 mm x 130 mm
Tensão de funcionamento	0,2 V – 3 V
Corrente de dreno em funcionamento sem hélice	10 mA – 15 mA
Corrente de dreno em funcionamento com a hélice	10 mA – 125 mA
Valor máximo da corrente de dreno	250 mA
Tensão de funcionamento com a célula de combustível e hélice	Aprox 0,8 V
Corrente de funcionamento com a célula de combustível e a hélice	Aprox 25 mA

e) Outro material, não incluído no kit, usado em conjunto com este:



- **Cargas resistivas:** (0,5Ω; 1Ω; 1,8Ω; 2,2Ω; 2, 7Ω; 3,3Ω; 3,9Ω; 4,7Ω; 5,6Ω; 6,8Ω; 8,2Ω; 10Ω; 15Ω; 22Ω; 39Ω; 56Ω; 68Ω; 82 Ω; 100Ω; 150Ω; 220Ω; 390Ω; 560Ω; 680Ω; 820Ω; 1KΩ; 1,5KΩ; 1,8KΩ; 2,2KΩ; 2,7KΩ; 3,3KΩ; 3,9KΩ; 4,5KΩ; 5,6KΩ; 6,8KΩ; 10KΩ; 15KΩ) com uma tolerância máxima de erro de ±5 %.

Figura A₁₃ - Cargas resistivas

- **O Multímetro Univolt DT-64:**



Figura A₁₄ - Multímetro Univolt DT-64

Tabela A₇ - Características técnicas dos multímetros Univolt DT-64

Tensão DC:

Campo de medida	Resolução	Precisão
2 V	1 mV	$\pm 0,5\%$ da leitura ± 1 dígito

Corrente DC:

Campo de medida	Resolução	Precisão	Tensão aos terminais
2 mA	1 μ A	$\pm 0,8\%$ da leitura ± 1 dígito	110mV / mA
20 mA	10 μ A	$\pm 0,8\%$ da leitura ± 1 dígito	15mV / mA
200 mA	0,1 mA	$\pm 1,5\%$ da leitura ± 1 dígito	5,0mV / mA
20 A	1 mA	$\pm 2,0\%$ da leitura ± 5 dígitos	0,03V / A

- **Água destilada:**



Figura A₁₅ – Garrafa de água destilada

- Osciloscópio Philips PM 3394:

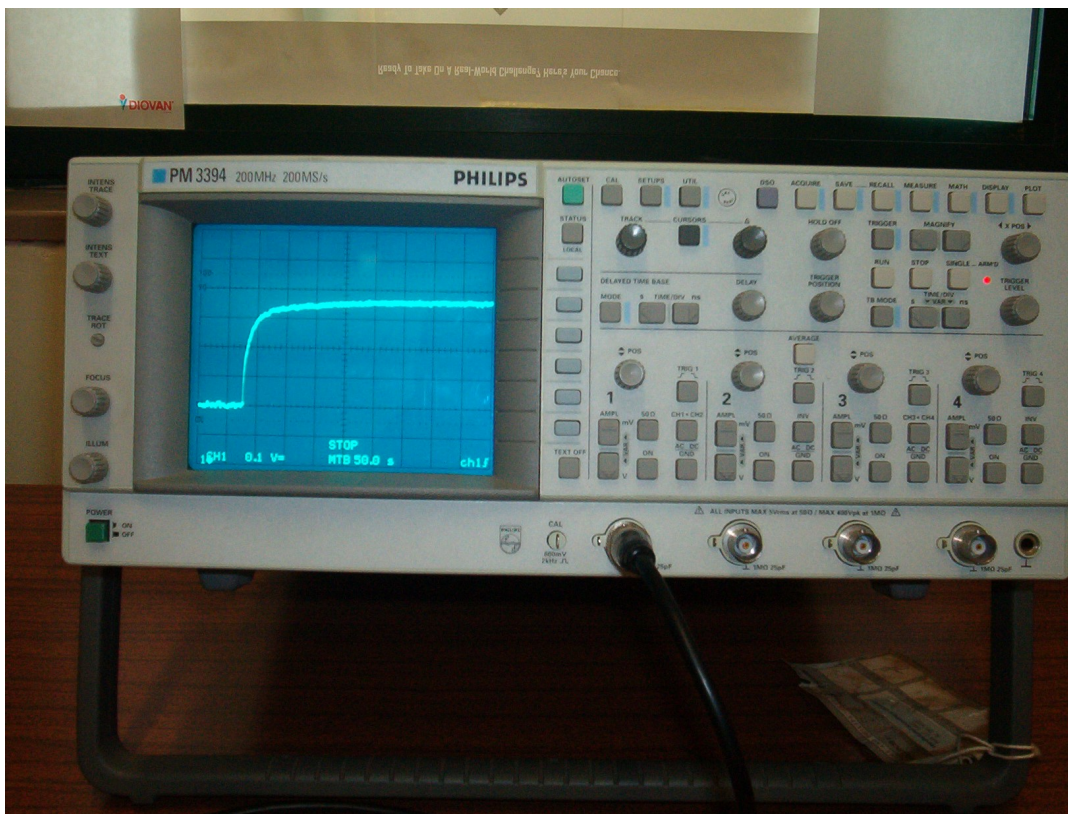


Figura A16 – Osciloscópio PM 3394 digital com memória da Philips de 200 MHz, 200 MS/s

f) Acessórios:

Cabos eléctricos usados nas ligações:



Figura A17 - Cabos “banana”



Figura A18 - Cabos “crocodilo”

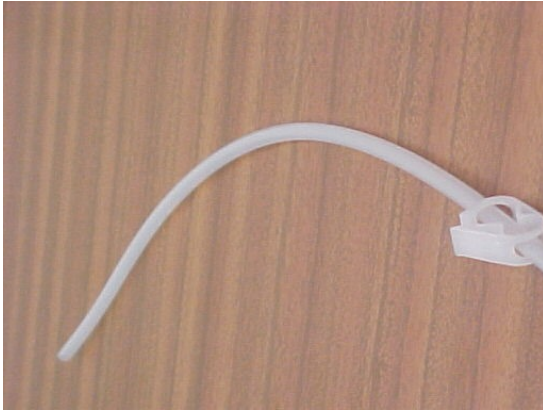
Tubos de transporte de gases com pinça ou torneira:

Figura A₁₉ - Tubo + pinça para impedir a saída dos gases do electrolisador



Figura A₂₀ - Tubo + torneira para impedir a saída dos gases da célula de combustível

2.3 Campo de Aplicação e Funções do hydro-Genius™

O kit hydro-Genius™ é uma miniatura de uma central solar a hidrogénio que foi criada e construída especialmente com propósitos pedagógicos. Os componentes usados são idênticos a uma central solar a hidrogénio que fornece potência em modo isolado da rede eléctrica.

Sendo assim funciona do seguinte modo:

1. O módulo solar converte luz em tensão (corrente).
2. Esta corrente dissocia no electrolisador a água em hidrogénio e oxigénio.
3. Os gases produzidos são armazenados na unidade de electrólise.
4. Os gases alimentam a célula de combustível, onde são reconvertidos directamente em corrente contínua.
5. A corrente alimenta o motor eléctrico, que coloca em movimento a hélice.

2.3.1 Painel Solar

O painel solar pode ser colocado em funcionamento com uma variedade de fontes energéticas:

- Luz solar
- Lâmpada de halógeno até 150 watts de potência
- Lâmpada de incandescência até 150 watts de potência

A fonte de iluminação têm que assegurar uma iluminação constante da superfície das células solares. O módulo solar pode ser ajuntado em diferentes ângulos sobre a mesa com um tripé.

Como já foi referido neste trabalho o módulo solar (painel solar) não foi usado, nem foi alvo de estudos, sendo substituído por uma fonte de alimentação.

2.3.2 Electrolisador PEM

Preparação dos cilindros de armazenamento de gases:

1. Deitar água destilada no cilindro de armazenamento pelo menos até à marca de 10 ml.
2. Colocar o tubo de transbordamento pequeno com a rolha no cilindro, de armazenamento de gás mais baixo.
3. Repetir os passos 1 e 2 para o outro cilindro de armazenamento. O electrolisador deve ser cheio com água destilada antes de a electrólise começar. São precisos aproximadamente 50 ml de água destilada.

O electrolisador PEM só deve ser cheio com água destilada. Outros líquidos destruirão o electrolisador rapidamente.

Para o funcionamento em modo de armazenamento (Fig. A₂₁) devem ser cheios ambos os cilindros de armazenamento de água destilada até à marca de 0 ml.

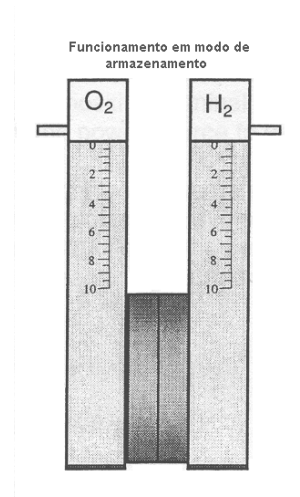


Figura A₂₁

Como uma quantidade pequena de água é transportada do lado do oxigénio para o lado do hidrogénio durante a electrólise (aproximadamente 1 ml/h com uma corrente de electrólise constante de 500 mA), os dois cilindros de armazenamento devem ser cheios com níveis diferentes (Fig. A22), caso a unidade seja usada durante muito tempo, isto é, em operação contínua.

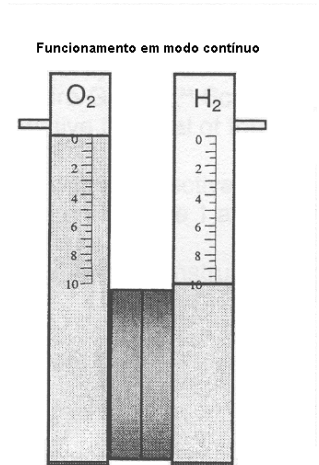


Figura A22

Formas de Fornecimento de Energia Eléctrica ao electrolisador

Painel solar. A corrente máxima fornecida (corrente de curto circuito) pelo módulo solar não deve exceder 1 A. O módulo solar do hydro-Genius™ está projectado de forma optimizada para a operação com o electrolisador.

Fonte de alimentação. A corrente da fonte de alimentação deve ser limitada a um máximo de 1 A, pois como já foi referido correntes maiores podem destruir o electrolisador.

Quando se utilizam fontes de alimentação é importante serem ligadas correctamente, isto é ligar o terminal positivo da fonte de alimentação ao terminal positivo do electrolisador hydro-Genius™ e o terminal negativo da fonte de alimentação ao terminal negativo do electrolisador.

O kit vem equipado com um díodo protector, que provoca um curto-circuito da fonte de alimentação se for ligada com a polaridade invertida. Uma corrente superior a 1 A, com a polaridade invertida pode conduzir à destruição do díodo protector.

Manutenção do electrolisador (PEM)

Se o nível do líquido no lado do oxigénio no electrolisador PEM descer a baixo da marca dos 10 ml, deve-se deitar mais água destilada no cilindro de forma a reenchê-lo. No lado de hidrogénio o nível de água destilada pode ser reduzido à marca de 10 ml. Se necessário retirar a água em excesso.

2.3.3 Célula de combustível

Fontes de Hidrogénio para célula de combustível hydro-Genius™

a) Electrolisador hydro - Genius™

É o método mais simples e mais seguro para a produção dos gases necessários. Basta ligar o tubo de saída do hidrogénio do electrolisador ao bocal de entrada do hidrogénio na célula de combustível e proceder da mesma maneira no lado do oxigénio.

Depois de o electrolisador entrar em funcionamento, a célula de combustível hydro-Genius™ está em condições de responder à solicitação de carga.

b) Garrafas com hidrogénio e oxigénio sobre pressão

A célula de combustível hydro-Genius™ pode ser fornecida com hidrogénio e oxigénio provenientes de garrafas de laboratório sobre pressão. A célula de combustível também pode funcionar usando o oxigénio do ar ambiente, embora com redução na potência máxima.

Quando se opta por este tipo de fornecimento de gases à célula de combustível tem que se ter em atenção à pressão que não poderá ultrapassar os 0,6 bar. Para tal deve-se usar um redutor de pressão, evitando-se que a célula possa ser danificada.

c) Gás comprimido canalizado

De um modo semelhante à utilização com a garrafa sobre pressão, a célula de combustível do kit hydro-Genius™ pode ser colocada em funcionamento também usando um redutor de pressão no gás canalizado do laboratório.

A pureza do hidrogénio deve ser pelo menos 99.9%.

A célula hydro-Genius™ não é projectada para funcionar, debaixo de pressão. Quando se regula a pressão, o redutor de pressão deve ser manuseado com enorme precaução para se evitar as variações súbitas de pressão.

2.4 Colocação em funcionamento do Kit

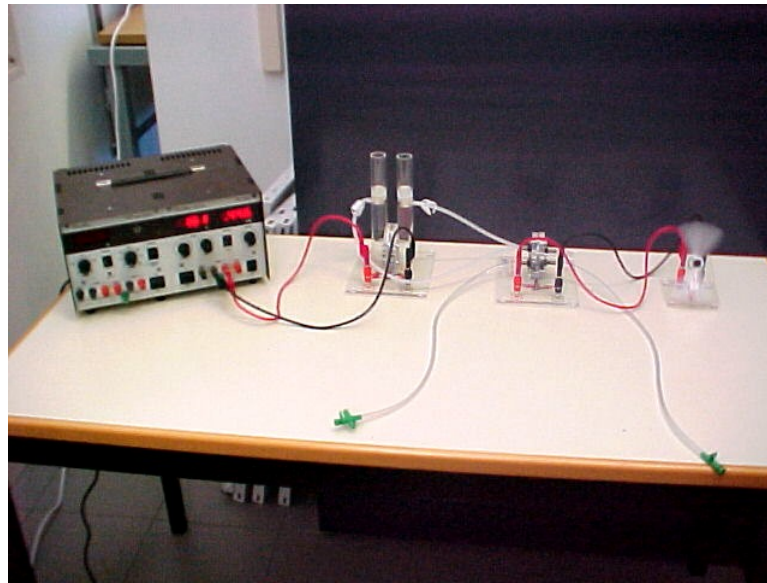


Figura A₂₃ - Conjunto em funcionamento de fonte de alimentação + electrolisador + célula de combustível + motor

- Colocar o conjunto numa base horizontal e estável.
- Fazer as ligações entre a fonte de energia (módulo solar ou fonte de alimentação) e o electrolisador. Como se tem referido o terminal positivo da fonte de energia deve ser ligado ao terminal positivo do electrolisador. O terminal negativo da fonte de energia deve ser ligado ao terminal negativo do electrolisador.
- Aplicar o tubo de gás para ligar do bocal do hidrogénio no electrolisador (ou de outra fonte alternativa) ao bocal superior do hidrogénio na célula de combustível. Proceder da mesma maneira com o oxigénio.
- Iluminar o módulo solar suficientemente, ou fixar uma corrente de entre 150 mA e 1 A na fonte de alimentação.
- Deve-se observar um desenvolvimento distinto de gases no electrolisador. O oxigénio desenvolve-se num dos tubos cilíndricos do electrolisador e o hidrogénio no outro.
- Fazer as ligações do motor.
- Passados 10 a 20 minutos a célula de combustível deve ter um fornecimento de gás suficientemente capaz de pôr em funcionamento o pequeno motor eléctrico (Motor hydro-Genius™) ou fornecer corrente para uma carga adequada.

3. Hydro-Genius Extension Kit Methanol Fuel Cell

3.1 Introdução e Informações de Segurança

A extensão do Kit de célula de combustível de metanol hydro-Genius™ da heliocentris foi concebido de forma a permitir a realização de um conjunto de experiências e permitir a demonstração da tecnologia da célula de combustível de metanol e os seus componentes, com objectivo pedagógico.

É necessário ter presente que o uso de soluções de metanol é uma fonte de perigo que pode ter como consequência perigo para a saúde. Existem diferenças consideráveis em termos de potencial de risco entre o metanol não diluído “puro” e o metanol diluído com uma concentração até 1 mol/l. O metanol não diluído “puro” é altamente inflamável e tóxico quer através da ingestão ou inalação. Logo em termos de segurança deve-se manter afastado de fontes de ignição, manter o recipiente bem fechado, evitar o contacto com a pele e em caso de acidente ou indisposição, deve ser consultado o médico.

As soluções diluídas de metanol necessárias às experiências com a célula de combustível de metanol devem ser preparadas por pessoas bem instruídas e treinadas debaixo de uma chaminé aspiradora (exaustor) em bom estado de funcionamento.

Para uma solução diluída de metanol até 1 mol/l (valor máximo de concentração usado no Kit) há que ter em atenção que esta solução de metanol se torna perigosa se for ingerida, devendo ser consultado imediatamente o médico.



Figura A₂₄ - Garrafa com uma solução de metanol de concentração 1 Molar (1mol/l)

3.2 Constituição e Características Técnicas

a) Célula de Combustível de metanol:

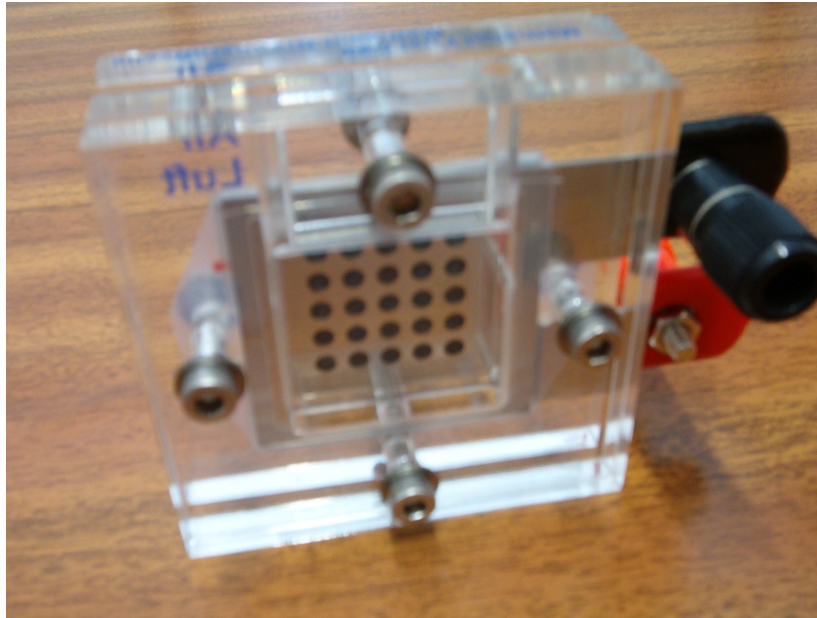
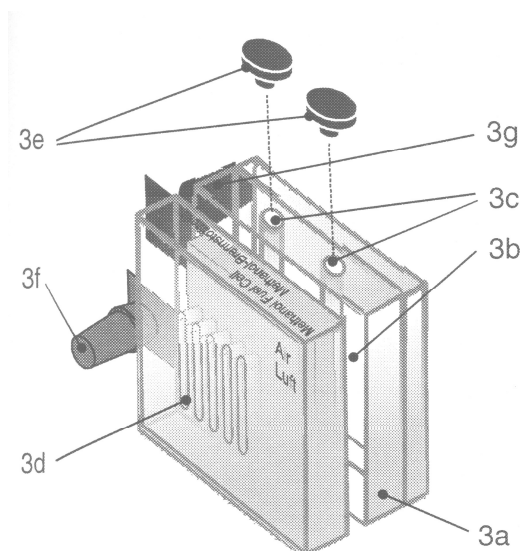


Figura A25 - Fotografia da célula de combustível de metanol do kit

Esta é constituída por:



3. Célula de combustível

3a. Estrutura de suporte

3b. Tanque para a solução de metanol

3c. Entrada para a solução de metanol

3d. Entrada de ar

3e. Rolhas para as entradas de metanol

3f. Terminal positivo

3g. Terminal negativo

Figura A26 - Constituição da célula de combustível de metanol do kit

Tabela A₈ - Características técnicas da célula de combustível DMFC

Dimensões	70 mm x 85 mm x 40 mm
Tensão	0,1-0,6 V
Corrente	Máx. 100 mA
Consumo de metanol	Aprox. 20 μ mol metanol/minuto com uma corrente de 100 mA
Temperatura Ambiente de Funcionamento	10 – 35°C

b) Garrafas com rolhas para as soluções de 1 M, 0,5 M e 0,25 M



Figura A₂₇ - Garrafas contendo soluções de metanol com uma concentração de 1 M; 0,5 M e 0,25 M

c) Um bocal de injeção para as garrafas, que têm como função facilitar a entrada do metanol na célula de combustível

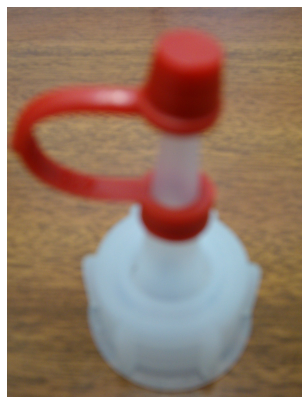


Figura A₂₈ - Bocal de injeção que deve ser enroscado na garrafa com a concentração de metanol pretendida para a célula de combustível

Para além deste material básico é também utilizado neste Kit da célula de combustível de metanol um conjunto de material já descrito, como as cargas resistivas (Figura A₁₃), os multímetros Univolt DT-64 (Figura A₁₄), a água destilada (Figura A₁₅), o metanol puro (que diluído em água destilada permite a preparação das soluções), cabos crocodilo e banana (Figuras A₁₇ e A₁₈), um osciloscópio digital com memória (Figura A₁₆).

3.3 Preparação do funcionamento

a) Preparação das Soluções

Como já foi referido a preparação das soluções de metanol deve ser feita por pessoas qualificadas e apenas debaixo de uma chaminé aspiradora (com exaustor) em funcionamento.

Para a preparação das soluções deve-se apenas usar metanol “puro” e água destilada (desionizada), sendo possíveis dois métodos.

Metodo 1: Preparação das soluções usando uma balança de precisão.

Para tal é necessário o seguinte material:

- As garrafas de armazenamento das soluções de metanol incluídas no kit.
- Uma balança de precisão.
- Uma pipeta para a medição do metanol.
- Uma garrafa limpa com água destilada.
- Um frasco com metanol puro.

Procede-se da seguinte forma:

- 1- Começa-se por pesar a garrafa de armazenamento vazia ou fixa-se uma tara para a garrafa vazia colocando o peso a zero na balança.
- 2- Deitar a quantidade de água destilada pretendida na garrafa de armazenamento e determinar o peso da água destilada.

- 3- Acrescentar metanol na garrafa de armazenamento, gota a gota com a pipeta até à concentração necessária (percentagem de peso) seja alcançada.

Tabela A₉ - Mostra a percentagem de massa de metanol que é necessário juntar com água destilada para uma determinada concentração molar da solução

Concentração molar da solução	Percentagem de massa (peso) do metanol
0,25 mol/l	0,8 % de peso
0,5 mol/l	1,6 % de peso
1 mol/l	3,2 % de peso

- 4- Coloca-se a rolha na garrafa e agita-se a garrafa com força. A solução está assim preparada.

Método 2: Preparação das soluções usando uma pipeta graduada ou proveta.

Para tal é necessário o seguinte material:

- As garrafas de armazenamento das soluções de metanol incluídas no kit.
- Uma proveta graduada ou pipeta graduada.
- Um frasco volumétrico, por exemplo de 250 ml com tampa.
- Uma garrafa limpa com água destilada.
- Um frasco com metanol puro.
- Um funil.

Uma solução pode ser preparada da seguinte forma:

- 1- Encha a proveta graduada (ou pipeta) com a quantidade de metanol não diluído necessária.

Para um frasco volumétrico de 250 ml:

Tabela A₁₀ - Indica o volume de metanol que 250 ml de solução (água+metanol) deve conter para uma determinada concentração molar de solução

Concentração molar da solução	Volume de metanol
0,25 mol/l	2,5 ml
0,5 mol/l	5 ml
1 mol/l	10 ml

- 2- Deitar o metanol no frasco volumétrico e encher o frasco com água destilada até a marca dos 250 ml.
- 3- Fechar bem o frasco com a tampa e agitar bem o frasco.
- 4- Encher a garrafa de armazenamento do kit com a solução de metanol. O procedimento destes quatro passos deverá ser repetido três vezes para as três garrafas de armazenamento do kit para as diferentes concentrações (0,25M;0,5M;1M).

b) Colocação das soluções de metanol (no tanque) na célula

Para se encher o tanque da célula de combustível segundo o fabricante é necessária uma solução aquosa de metanol com uma concentração entre 0,25 e 1 mol/l, preparada segundo um dos métodos já descrito.

O procedimento é o seguinte:

- 1- Cortar o bocal de injeção com uma tesoura. Este passo deve-se executar apenas quando o bocal nunca foi usado, logo pela primeira vez de utilização. Depois começa-se o procedimento pelo segundo passo.
- 2- Atarraxar bem o bocal sobre a garrafa de armazenamento com a concentração de metanol seleccionada.
- 3- Retirar as rolhas das entradas de abastecimento do tanque da célula de combustível.
- 4- Encher o tanque da célula de combustível até cima com a solução de metanol. Neste ponto deve-se ter em atenção que não devem existir bolhas de ar no tanque e que este está completamente cheio de forma a que se retire a máxima potência da célula.
- 5- Tapar o tanque com as rolhas.
- 6- Segundo o fabricante a célula de combustível fica pronta para o funcionamento dentro de aproximadamente 5-10 minutos. Quando se põe a funcionar pela primeira vez este período de tempo poderá ser maior.

3.4 Montagem e colocação em funcionamento da unidade produtora

É preciso ter em atenção que todos os componentes do kit de metanol “hydro-Genius™” devem ser colocados sobre uma base horizontal estável.

Depois de ser cheia com metanol a célula de combustível de metanol conforme o descrito em 3.3 b), esta estará pronta para um bom funcionamento após 5 a 10 minutos. Se a célula estiver há muito tempo sem ser usada a membrana pode encontrar-se seca e a célula levará mais tempo que os 10 minutos.

Após este período de tempo poderão ser feitas as ligações, consoante o tipo de experiência ou demonstração pretendida.

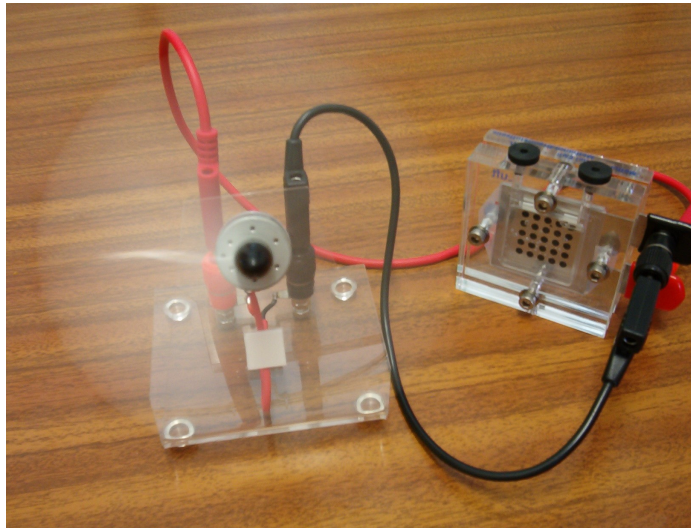


Figura A₂₉ - Célula de combustível de metanol a fornecer energia a um pequeno motor eléctrico

Os canais que dão entrada para o tanque da célula de combustível não devem ser completamente selados, pois há o CO₂ que é libertado durante o funcionamento da célula. Assim só devem ser usadas as rolhas incluídas com o kit para fechar as entradas, pois estas contêm válvulas de ventilação.

Um aspecto importante que é referido no manual de funcionamento do equipamento é que a célula de combustível de metanol não foi projectada para um funcionamento contínuo, devendo o metanol ser removido depois de 1-2 horas de funcionamento.

A célula de combustível deve estar sem metanol no reservatório quando se encontrar armazenada.

Anexo 3 - Estudo Prático dum Electrolisador

Com o fornecimento de corrente eléctrica ao electrolisador, o mesmo efectua a separação da água nos seus constituintes básicos: hidrogénio e oxigénio. Estes podem ser armazenados em tanques ou consumidos de imediato na(s) célula(s) de combustível.

1. Constituição química da água (2 volumes hidrogénio + 1 volume de oxigénio)

Introdução

A electrólise consiste na decomposição de uma substância nos seus elementos pela passagem de uma corrente eléctrica por esta. Há uma grande diferença entre a vulgar condução nos metais, nos quais não há nenhuma reacção observável, a não ser dissipação de calor, ao contrário na condução electrolítica numa substância em que por acção de uma corrente se dá uma separação química dos elementos O_2 e H_2 , libertando-se na forma gasosa, ou acumulando-se nos eléctrodos.

Numa electrólise convencional, o electrólito deve estar no estado de fusão ou ser uma solução diluída em água, de forma que os iões dissociados no electrólito se possam mover no líquido para os eléctrodos.

O valor da condutividade da água pura (destilada) é muito baixo, devido à fraca dissociação e a electrólise da água utilizando métodos convencionais não é possível.

O electrolisador e a célula de combustível que são usados neste kit têm por isso uma membrana de polímero sólido, sendo as reacções nos eléctrodos catalisadas (aceleradas) por partículas especiais de metais preciosos, nomeadamente a platina.

Objectivos

Com a realização deste trabalho prático tem-se como objectivo saber quais os gases libertados e a sua proporção durante a electrólise da água no electrolisador.

Pretende-se ainda saber o consumo em termos de proporção de volumes de gases da célula de combustível para a produção de energia eléctrica.

Material necessário

Tabela A₁₁ - Material necessário à determinação da constituição química da água (destilada)

Descrição	Quantidade
Kit de célula de combustível Hydro-Genius™ School Fuel Cell	1
Fonte de alimentação Thurlby PL320	1
Multímetros Univolt DT-64	2
Resistências (1Ω; 1,8Ω; 2,7Ω; 4,7Ω; 6,8Ω; 8,2Ω; 10Ω; 56Ω; 100Ω)	Uma de cada valor
Torneiras (impedir saída de gases)	2

Procedimentos

- Encher com água destilada os cilindros de armazenamento de gás do electrolisador até a marca de 0 ml.
- Ligar a célula de combustível ao electrolisador como se mostra na figura 6.1.
- Abrir as torneiras colocadas nos tubos de saída da célula de combustível (figura 6.37).
- Efectuar as ligações eléctricas como mostrado na figura 6.1.
- No início a célula de combustível deve estar sem carga, isto é, com os cabos que fornecem alimentação à carga desligados.
- Começar por purgar todo o sistema com os gases provenientes do electrolisador e para tal deve-se fornecer-lhe uma corrente de valor constante (320mA).
- Aplicar à célula de combustível uma carga (resistência) de 1,8 Ω durante aproximadamente 3 minutos, verificando-se que a corrente é de aproximadamente 190 mA.
- Após terminado este intervalo de tempo desligar os cabos de alimentação da

- carga a partir da célula de combustível.
- Parar o fornecimento de energia eléctrica ao electrolisador e fechar as duas torneiras na tubagem das saídas de gás da célula de combustível como mostra a figura 6.37.
 - Religar o electrolisador à sua fonte de energia, o que irá permitir o armazenamento de gás nos cilindros de armazenamento. Interromper o fornecimento de energia ao electrolisador, quando é alcançada a marca dos 10 ml no cilindro de armazenamento de hidrogénio.
 - Medir o volume de hidrogénio e oxigénio armazenado durante o tempo de ensaio.
 - Restabelecer a ligação eléctrica da célula de combustível a uma carga resistiva fixa de 1Ω e interrompendo-a quando o nível de enchimento do cilindro de armazenamento de hidrogénio alcançar a marca de 0 ml.
 - Medir o volume de oxigénio consumido, quando a célula de combustível consumir todo o hidrogénio armazenado (10 ml).

Resultados e sua Interpretação

Relativamente à decomposição da água no electrolisador vê-se que para o volume de hidrogénio produzido de 10 ml, se obtêm um volume de oxigénio igual a 5 ml (ver Figura A₃₀).

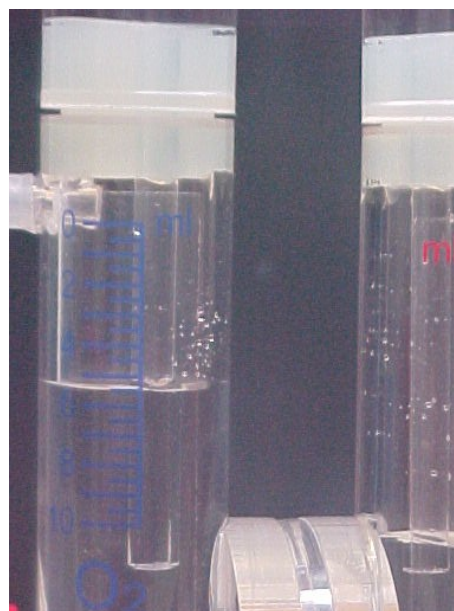
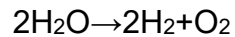
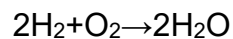


Figura A₃₀. Armazenamento da produção dos gases H₂ e O₂

Então é possível dizer que a decomposição da água se faz numa relação em volume de duas partes de hidrogénio, para uma de oxigénio.



Quanto ao consumo da célula de combustível verifica-se que por cada 10 ml de hidrogénio consumido, esta consome 5 ml de oxigénio. Logo na célula de combustível dá-se uma reacção inversa à da electrólise da água, sendo reconvertidos os gases armazenados e nas mesmas relações de partes de dois volumes de hidrogénio para um volume de oxigénio.



A electrólise da água requer energia eléctrica, enquanto que a célula de combustível liberta energia eléctrica. Logo isto prova que esta reacção química é reversível. Estas reacções envolvem perdas energéticas logo o seu nível de rendimento será logicamente inferior a 1.

2. Curva Característica do Electrolisador

Introdução

A curva característica do electrolisador mostra como a sua corrente vai variar com os diferentes valores da tensão aplicada.

Um electrolisador contém um electrólito e dois eléctrodos (o ânodo positivo e o cátodo negativo). Quando uma tensão é aplicada, os iões (os portadores de carga) no electrólito são atraídos aos eléctrodos e a corrente circula. Porém a tensão tem de ser suficientemente alta (suficiente energia) para que a água seja ionizada nos seus iões antes de uma corrente começar a circular – tensão de decomposição.

A partir deste valor mínimo de tensão à medida que a tensão aumenta a corrente fornecida ao electrolisador irá também aumentar e o ritmo do volume de gases produzidos aumenta.

Objectivos

Usando uma fonte de alimentação pretende-se investigar a relação entre a tensão e a corrente consumida pelo electrolisador na decomposição da água nos seus constituintes, bem como, saber a tensão mínima à qual o processo se começa a dar e a máxima tensão para a corrente limite de 1 A.

Material necessário

Tabela A₁₂ - Material para a construção da curva característica do electrolisador PEM

Descrição	Quantidade
Kit de célula de combustível Hydro-Genius™ School	1
Fonte de alimentação Thurlby PL320	1
Multímetros Univolt DT-64	2
Pinças (impedir a saída de gases)	2

Procedimentos

- Montar o equipamento como é mostrado na Figura A₃₁ tendo em atenção que o terminal positivo da fonte de alimentação deve ser ligado ao terminal positivo do electrolisador e o terminal negativo da fonte de alimentação ligado ao terminal negativo do electrolisador.

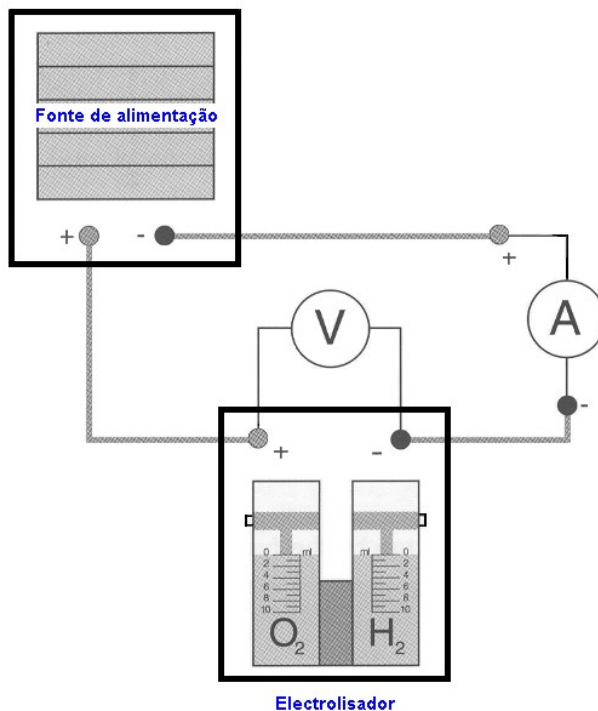


Figura A₃₁ – Ligações eléctricas entre uma fonte de alimentação e o electrolisador PEM

- Variar a tensão da fonte de alimentação com aumentos de 0.25 V entre 0 e 1.5 volts e 0,025 V entre 1.5 e V_{\max} , medindo a corrente fornecida.
- Parar com as leituras quando for atingido o valor máximo de tensão suportado pelo electrolisador V_{\max} ou antes do valor da corrente ultrapassar 1 A.

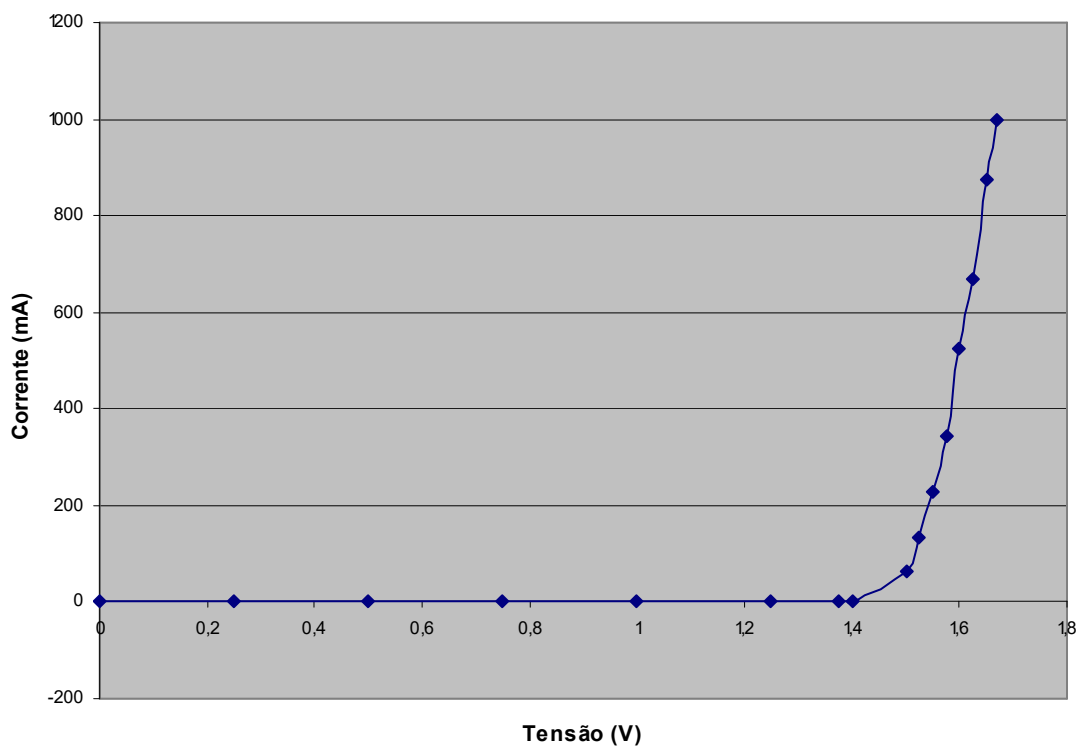
Resultados e sua interpretação

Na tabela 1 são apresentados os valores da tensão lidos, bem como, da corrente correspondente, podendo assim ser calculados os valores da potência fornecida ao electrolisador ($P=UI$).

Tabela A₁₃ - Corrente consumida pelo electrolisador PEM em função da tensão fornecida

Tensão (V)	Corrente (mA)	Potência Fornecida (mW)
0,000	0	0,0
0,250	0	0,0
0,500	0	0,0
0,750	0	0,0
1,000	0	0,0
1,250	0	0,0
1,375	0	0,0
1,400	1,0	1,4
1,500	65,2	97,8
1,525	133,4	203,4
1,550	230	356,5
1,575	343	540,2
1,600	523	836,8
1,625	670	1088,8
1,650	875	1443,8
1,669	1000	1669,0

A partir dos dados recolhidos da tensão e da corrente poderá assim ser representada graficamente a curva característica do electrolisador de membrana de troca de protões.

Figura A₃₂ - Curva Característica do Electrolisador

A corrente começa a circular a uma tensão de aproximadamente 1,4 V aumentando com o aumento da tensão. Com a aplicação de uma tensão inferior a este valor não existe corrente em circulação, logo não se vai dar a electrólise (decomposição da água) que levaria a que se libertasse oxigénio (ânodo) e hidrogénio (cátodo). Pode-se assim concluir que o electrolisador tem uma tensão de polarização, que impede a corrente.

Aumentando a tensão a cima de 1,4V, a pressão de gás nos eléctrodos alcança o nível da pressão de ar externa, e as bolhas de gás começam a subir nos eléctrodos.

Como é visível no gráfico da curva característica do electrolisador um aumento reduzido na tensão externa (controlada pela fonte de alimentação) após vencida a tensão de polarização conduz a desenvolvimento acentuado na corrente consumida, logo os gases (hidrogénio e oxigénio) são produzidos a um ritmo bastante mais elevado pois vai existir uma capacidade de electrólise superior, aumentando de forma exponencial.

Com o aumento da corrente consumida, vai logicamente aumentar também a potência fornecida ao electrolisador de forma directamente proporcional como é mostrado no gráfico seguinte.

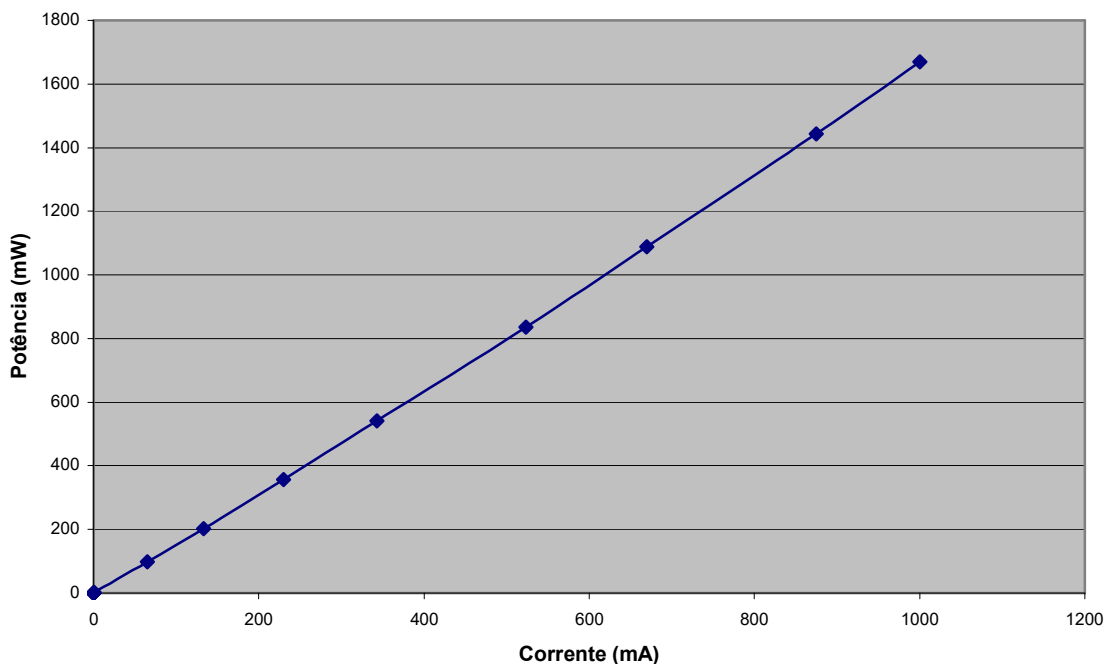


Figura A33 - Potência Fornecida ao Electrolisador

Relativamente à potência fornecida ao electrolisador em comparação com a tensão vai existir um aumento exponencial como é mostrado no gráfico seguinte, o que levará ao tal incremento também exponencial da capacidade da electrólise.

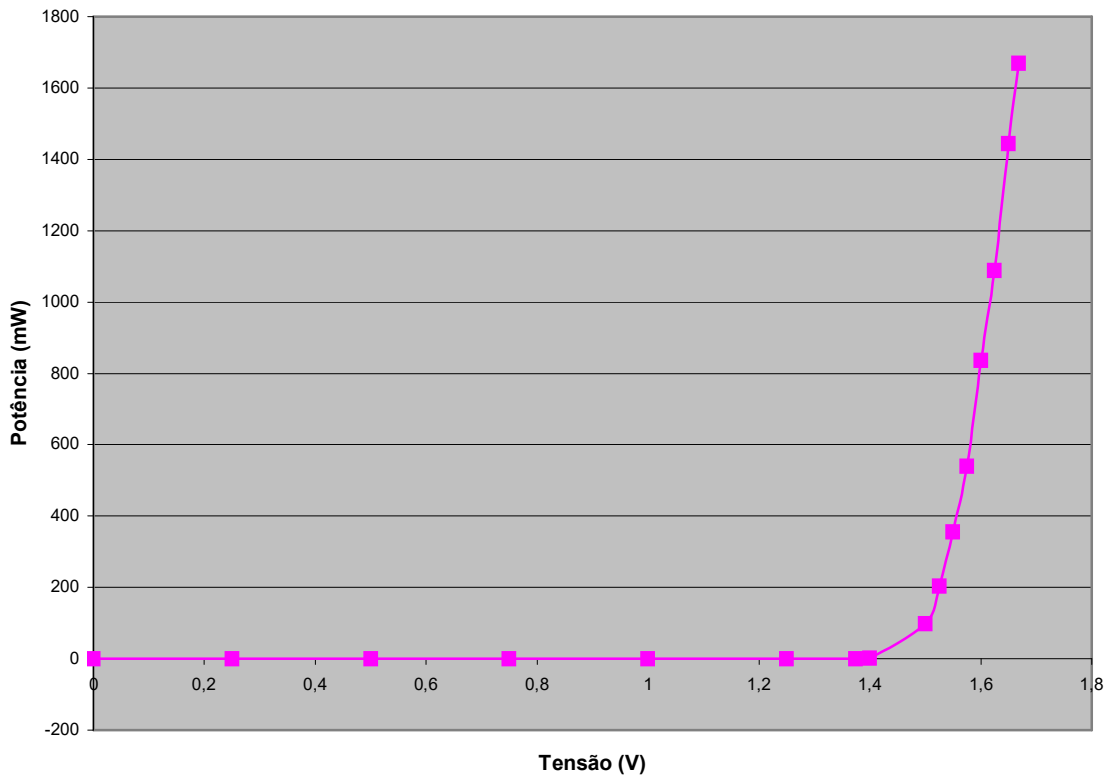


Figura A₃₄ - Potência Fornecida ao Electrolisador versus Tensão

O hydro-Genius™ School PEM Electrolyser não tem nenhum líquido, facilitador da ionização electrolito, sendo a função assumida por uma membrana de troca de prótons especial (PEM = Próton Exchange Membrane). Esta membrana substitui a acidez e a ionização causada tradicionalmente pelo ácido sulfúrico. Em ambientes ácidos o material dos electrodos têm de ser de metais preciosos.

A membrana deste electrolisador PEM do lado do oxigénio é coberta com uma liga especial de ruthenium-irídio e do lado de hidrogénio com platina, sendo também aplicadas quantidades muito pequenas de catalizadores sobre a forma de partículas minúsculas em ambos os lados da membrana. A corrente é conduzida para fora usando os electrodos revestidos a chapa de aço.

Na electrólise, a actividade catalítica dos electrodos é em geral um factor decisivo para se reduzir a tensão de funcionamento e assim aumentar o rendimento.

3. Dedução das Leis de Faraday no Electrolisador

Introdução

Com o estudo da relação de proporcionalidade entre o volume de hidrogénio produzido versus tempo (com uma corrente constante) e da relação de proporcionalidade entre o volume de hidrogénio produzido versus corrente (com um intervalo de tempo constante) é possível chegar a primeira Lei de Faraday: “ A quantidade n de material libertado electroliticamente é proporcional ao tempo t e à corrente I , isto é à carga eléctrica transportada.”

Com a primeira relação descrita em cima (volume de hidrogénio versus tempo, com uma corrente constante fornecida ao electrolisador) é ainda possível deduzir a segunda lei de Faraday: “A carga transportada (durante a libertação do hidrogénio) é proporcional à matéria libertada”.

Objectivos

Com a realização desta experiência pretende-se a partir da electrólise deduzir a primeira lei de Faraday, bem como, a segunda lei de Faraday.

Material necessário

Tabela A₁₄ - Material necessário à dedução das leis de Faraday no electrolisador PEM

Descrição	Quantidade
Kit de célula de combustível Hydro-Genius™ School	1
Fonte de alimentação Thurlby PL320	1
Multímetros Univolt DT-64	2
Pinça (impedir a saída dos gases)	1
Cronómetro	1
Água destilada	1

Procedimentos:

- Montar o equipamento como mostrado na Figura A₃₁ (ver na experiência anterior).
- Encher os cilindros de armazenamento de gases do electrolisador com água destilada até a marca de 0 ml.
- Apertar a pinça colocada no tubo de saída do hidrogénio do electrolisador.
- Restabelecer o fornecimento de energia ao electrolisador com uma corrente constante de 300 mA sendo o hidrogénio recolhido no cilindro de armazenamento (ver Figura A₃₅).

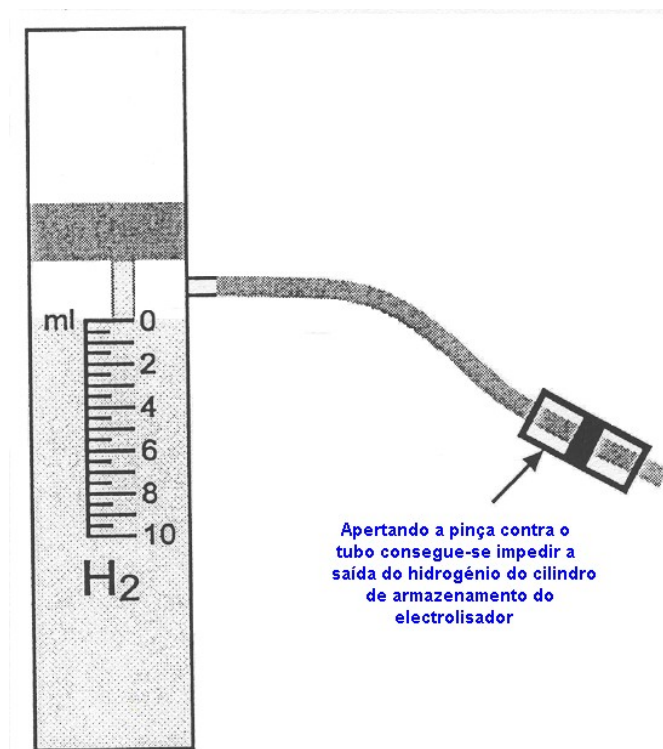


Figura A₃₅ - Ilustra a forma de se fazer o armazenamento de hidrogénio

- Registrar o volume de hidrogénio produzido em intervalos de 15 segundos até 210 segundos.
- Considerar um tempo constante de 150 segundos. Medir o volume de hidrogénio gerado a diferentes correntes, em intervalos de 50 mA entre 0 mA e 550 mA, tendo em atenção que a corrente no electrolisador nunca deverá ultrapassar 1 A.

- Para a dedução da segunda lei de Faraday fornecer ao electrolisador uma intensidade de corrente constante de 300 mA durante 270 segundos (4,5 minutos). Registrar o volume de hidrogénio produzido.

Resultados e sua Interpretação:

Para com uma intensidade constante de 300 mA obtiveram-se para os intervalos de tempo os seguintes volumes de hidrogénio, produzido por electrólise da água (decomposição em hidrogénio e oxigénio).

Tabela A₁₅ - Produção de hidrogénio pelo electrolisador fornecendo uma corrente constante de 300 mA ao longo do tempo

Tempo (s)	Volume de Hidrogénio Produzido (ml)
0	0
15	0,5
30	1
45	1,5
60	2
75	2,5
90	3
105	3,5
120	4
135	4,5
150	5
165	5,5
180	6
195	6,5
210	7

Para diferentes correntes em um tempo constante de 150 segundos, obtiveram-se os seguintes valores de volumes de hidrogénio produzido.

Tabela A₁₆ - Produção do hidrogénio pelo electrolisador num intervalo de 2,5 minutos usando diferentes intensidades de corrente

Corrente (mA)	Volume de Hidrogénio Produzido (ml)
0	0
50	0,75
100	1,5
150	2,5
200	3,5
250	4,5

300	5,25
350	6
400	7
450	8
500	9
550	10

A partir dos dados das tabelas A₁₅ e A₁₆ pode ser feitos os gráfico volume versus tempo e o gráfico volume versus corrente.

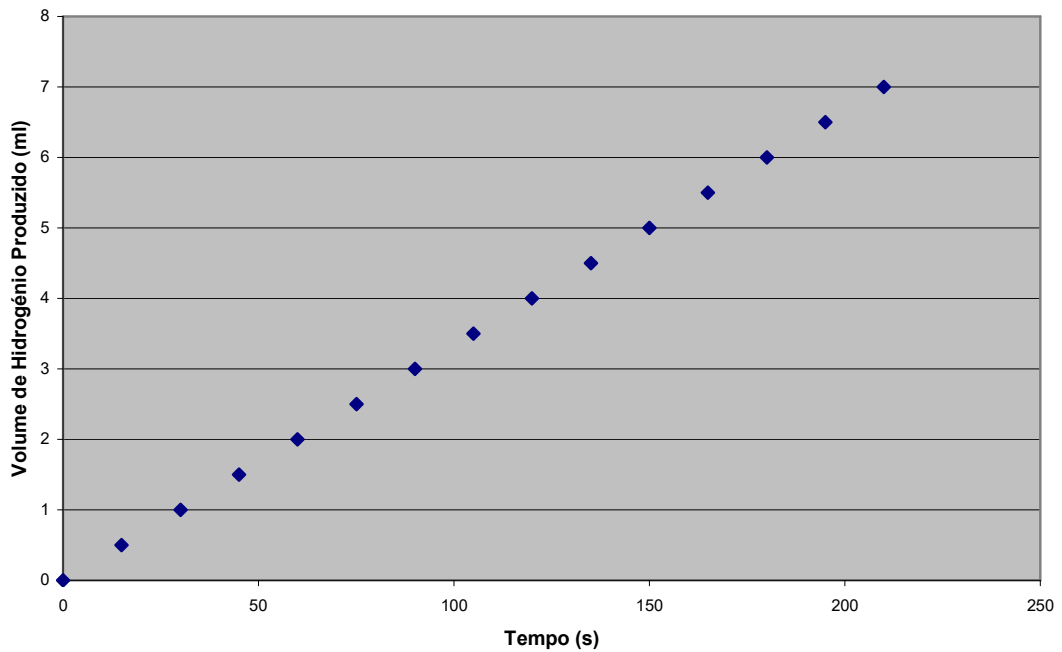


Figura A₃₆ - Volume de hidrogénio produzido versus tempo, com uma corrente de 300 mA

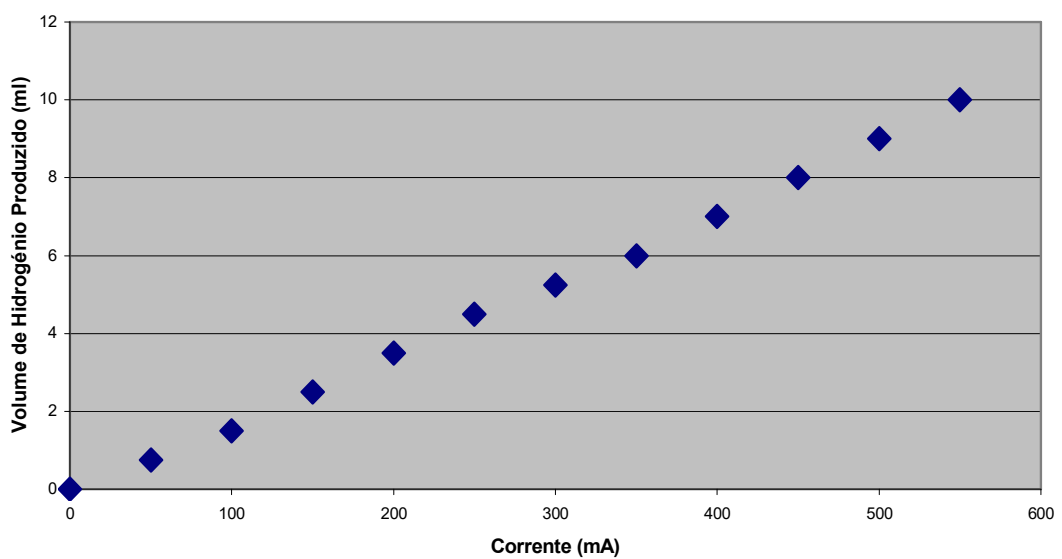


Figura A₃₇ - Volume de hidrogénio produzido para diferentes correntes durante 150 segundos

No gráfico volume de hidrogénio versus tempo, é possível observar que o volume de hidrogénio libertado é proporcional ao tempo (mantendo-se o valor da corrente fornecida ao electrolisador sempre com um valor constante 300 mA).

$$V=K_1.t$$

No outro gráfico volume de hidrogénio versus corrente pode ver-se uma proporcionalidade entre o volume de hidrogénio libertado a diferentes correntes (mantendo o intervalo de tempo constante a 150 segundos).

$$V=K_2.I$$

A partir destas conclusões poderá assim deduzir-se a primeira lei de Faraday:

Se $V=K_1.t$ e $V=K_2.I$, então:

$$V=K.I.t$$

em que

$$I.t=Q, \text{ sendo } Q \text{ a carga;}$$

Pode assim dizer-se que:

$$V=K.Q$$

Como o volume molar é o volume da molécula grama (massa molecular expressa em gramas) não dependendo nem da corrente nem do tempo, isto é, da carga é portanto constante. Uma vez que $V=n.V_m$, sendo V_m o volume molar. Se V é proporcional a Q então será porque n é proporcional a Q . Ou seja a quantidade de material libertado electroliticamente é proporcional à carga, isto é a corrente e ao tempo.

Assim é possível enunciar a primeira lei de Faraday:

A quantidade de n material, libertado electroliticamente, é proporcional ao tempo t e à corrente I, isto é a carga eléctrica transportada.

- Dedução da 2ª Lei de Faraday

Com o fornecimento ao electrolisador de uma intensidade de corrente constante de 300 mA em 270 segundos este produz 10 ml de hidrogénio.

$$I = 300 \text{ mA} = 0.3 \text{ A} \quad \text{e} \quad t = 270 \text{ s} = 4,5 \text{ m}$$

$$V = 10.0 \text{ ml}$$

A carga Q que circula durante a libertação do hidrogénio pode ser calculada e relacionada com a quantidade de material libertado da seguinte forma:

$$Q = I \cdot t$$

$$Q = 0.3 \text{ A} \cdot 270 \text{ s}$$

$$Q = 81 \text{ A} \cdot \text{s} = 81 \text{ C}$$

Assim, a produção de 10 ml de hidrogénio no electrolisador corresponde a uma carga eléctrica de 81 C.

Para se libertar uma mole de hidrogénio a carga molar Q_m necessária é:

$$Q_m = Q / n \quad \quad n = V / V_m$$

$$Q_m = Q \cdot V_m / V$$

Sendo V_m o volume molar, V o volume de hidrogénio produzido pelo electrolisador e Q a carga eléctrica fornecida ao electrolisador. O volume molar como já foi referido é uma constante e à temperatura de 20°C e à pressão atmosférica corresponde a 24 l por mole.

Substituindo pelos valores:

$$Q_m = Q \cdot V_m / V$$

$$Q_m (\text{H}_2) = 81 \text{ C} \times 24 \text{ l mol}^{-1} / (10 \times 10^{-3}) \text{ l}$$

$$Q_m(\text{H}_2) = 194\,400 \text{ C mol}^{-1} \text{ (Resultado obtido experimentalmente)}$$

Estudos rigorosos de investigações mostraram que 1 mole de todos os iões univalentes transportam 96 484 C.

O material-relacionado com a carga $Q_m = 96\,484 \text{ C mol}^{-1}$ é determinado com a constante de Faraday.

$$Q_m = Z \cdot F$$

onde Z é o número de electrões que são trocados para libertar uma mole do eléctrodo e F é a constante de Faraday.

Então:

$$Q_m (\text{H}_2) = 2 \cdot F = 2 \times 96\,484 \text{ C mol}^{-1}$$

$$Q_m (\text{H}_2) = 192\,968 \text{ C mol}^{-1} \text{ de (Resultado teórico).}$$

Comparando o resultado obtido experimentalmente com o teórico para a carga de hidrogénio molar verifica-se que a diferença é bastante pequena.

Pode assim afirmar-se que a 2ª lei de Faraday se aplica à relação entre a carga Q e quantidades arbitrarias de material:

$$Q=n.Z.F \quad \text{ou} \quad I.t=n.Z.F$$

4. Rendimento de Faraday e Rendimento Energético do Electrolisador

Introdução

Uma célula electrolítica, com a passagem de uma quantia definida de electricidade liberta ou deposita uma quantia definida de uma substância (um gás ou um metal).

O rendimento de Faraday de uma célula electrolítica pode ser expresso como a relação da quantidade de substância determinada experimentalmente e a quantidade calculada teoricamente.

Nesta experiência a substância produzida é o hidrogénio.

O rendimento energético do electrolisador é a relação entre o conteúdo de energia do hidrogénio e a quantidade de energia eléctrica requerida.

Objectivos

Este trabalho têm como finalidade através do uso do volume de molar de um gás e da constante de Faraday permitir calcular o volume de gás que deveria ser libertado na electrólise.

Tem também como objectivo encontrar o rendimento de Faraday do electrolisador podendo ser obtido comparando o volume de hidrogénio produzido experimentalmente com o volume teórico de hidrogénio produzido.

Para finalizar, pretende-se encontrar a relação entre o conteúdo de energia gerada do hidrogénio e a quantidade de energia eléctrica requerida ou seja o rendimento energético do electrolisador.

Material necessário

Tabela A₁₇ - Material necessário à determinação do rendimento de Faraday e rendimento energético do electrolisador

Descrição	Quantidade
Kit de célula de combustível Hydro-Genius™ School	1
Fonte de alimentação Thurlby PL320	1
Multímetros Univolt DT-64	2
Pinça (impedir a saída do gás)	1
Cronômetro	1

Procedimentos

- Montar o equipamento como mostrado na Figura A₃₁.
- Encher os cilindros de armazenamento de gás do electrolisador com água destilada até a marca de 0 ml.
- Apertar a pinça da saída do gás hidrogénio do electrolisador (o que faz com que, quando a fonte de energia for ligada, o hidrogénio será recolhido no cilindro de armazenamento).
- Fornecer uma corrente (constante) com a fonte de alimentação (ex: 320mA, 450 mA) ao electrolisador.
- Medir a tensão e registar o volume de hidrogénio libertado durante um determinado tempo (3 minutos).
- Tirar três medidas para o período de tempo (3 minutos) e usar o valor médio do para os cálculos do rendimento de Faraday e do rendimento energético.

Resultados e sua Interpretação

Tabela A₁₈ – Valores das leituras da tensão no electrolisador e do volume de H₂ produzido para uma corrente de 320 mA durante 3 minutos.

Leitura	Tensão (V)	Volume (ml)
1	1,565	6,75
2	1,566	7
3	1,566	7,25
Média das 3 leituras	1,566	7

Tabela A19 - Valores das leituras da tensão no electrolisador e do volume de H₂ produzido para uma corrente de 450 mA durante 3 minutos.

Leitura	Tensão (V)	Volume (ml)
1	1,588	10
2	1,588	9,75
3	1,588	9,5
Média das 3 leituras	1,588	9,75

A partir dos dados obtidos é assim possível calcular o rendimento de Faraday do electrolisador e o rendimento energético do electrolisador.

Cálculo do rendimento de Faraday do Electrolisador

O rendimento de Faraday é determinado a partir relação do volume de hidrogénio obtido experimentalmente e o volume de hidrogénio que se espera teoricamente.

$$\eta = V_{H2 \text{ experimental}} / V_{H2 \text{ teórico}}$$

O volume de hidrogénio esperado teoricamente pode ser calculado de acordo com a 2ª lei de Faraday:

$$I \cdot t = n \cdot Z \cdot F \qquad n = V / V_m$$

$$V_{H2 \text{ teórico}} = I \cdot t \cdot V_m / (Z \cdot F)$$

O volume molar (é o volume ocupado por uma mole de moléculas de substância) a 20°C e a pressão normal (atmosférica) é $V_m \approx 24 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$

F é a constante de Faraday tendo com valor $96\,484 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Z é o número de electrões que são trocados para se conseguir a libertação de uma mole do eléctrodo.

O rendimento de FARADAY para os electrolisadores normalmente é bastante

elevado, devendo estar perto de 1 (100%).

Cálculo do rendimento de Faraday do Electrolisador com o consumo de uma corrente de 320 mA

$$V_{H_2 \text{ teórico}} = I \cdot t \cdot V_m / (Z \cdot F)$$

sendo:

$$t=180 \text{ s}$$

$$U_{\text{média}}=1,566 \text{ V}$$

$$I =320 \text{ mA}$$

$$V_{H_2 \text{ médio}}=7 \text{ ml}$$

$$V_{H_2 \text{ teórico}} = 320 \text{ mA} \times 180 \text{ s} \times 24 \text{ l mol}^{-1} / (2 \times 96\,484 \text{ C mol}^{-1})$$

$$V_{H_2 \text{ teórico}} = 7,16 \text{ ml}$$

$$\eta = V_{H_2 \text{ experimental}} / V_{H_2 \text{ teórico}}$$

$$\eta = 7\text{ml} / 7,16\text{ml}$$

$$\eta = 0,977653 = 97,7653 \%$$

$$\eta \approx 98 \%$$

Cálculo do rendimento de Faraday do Electrolisador com o consumo de uma corrente de 450 mA

$$V_{H_2 \text{ teórico}} = I \cdot t \cdot V_m / (Z \cdot F)$$

sendo:

$$t=180 \text{ s}$$

$$U_{\text{média}}=1,588 \text{ V}$$

$$I =450 \text{ mA}$$

$$V_{H_2 \text{ médio}}=9,75 \text{ ml}$$

$$V_{H_2 \text{ teórico}} = 450 \text{ mA} \times 180 \text{ s} \times 24 \text{ l mol}^{-1} / (2 \times 96\,484 \text{ C mol}^{-1})$$

$$V_{H_2 \text{ teórico}} = 10,0742 \text{ ml}$$

$$\eta = V_{H_2 \text{ experimental}} / V_{H_2 \text{ teórico}}$$

$$\eta = 9,75 \text{ ml} / 10,0742 \text{ ml}$$

$$\eta = 0,967819 = 96,7819 \%$$

$$\eta \approx 97 \%$$

O rendimento de FARADAY do electrolisador expressa quanto da corrente é convertida na reacção desejada. Em electrolisadores comerciais industriais, o rendimento de FARADAY ainda deverá estar mais perto dos (100%). Se esta se afastar dos 100 % (1), significa que existem reacções secundárias no sistema (por exemplo corrosão). Neste caso apresentam grande desvantagem, pois não só encurtam o ciclo de vida do electrolisador, mas também provocam um maior consumo de energia.

Cálculo do Rendimento Energético do Electrolisador

O rendimento energético do electrolisador é a relação entre o conteúdo de energia do hidrogénio e a energia eléctrica.

$$\eta = \text{conteúdo de energia do hidrogénio} / \text{energia eléctrica}$$

$$\eta = H_{O_{H_2}} \cdot V_{H_2 \text{ experimental}} / (U \cdot I \cdot t)$$

$H_{O_{H_2}}$ é o poder calorífico do hidrogénio tendo como valor 12 770 kJ/m³ a 0°C e 11 920 kJ/m³ a uma temperatura de 20°C.

Cálculo do rendimento energético do Electrolisador com o consumo de uma corrente de 320 mA

$$\eta = H_{O_{H_2}} \cdot V_{H_2 \text{ experimental}} / (U \cdot I \cdot t)$$

$$\eta = 11\,920 \text{ KJ} / \text{m}^3 \times 7 \text{ ml} / (1,566 \text{ V} \times 320 \text{ mA} \times 180 \text{ s})$$

$$\eta = 0,925039 = 92,5039 \%$$

Cálculo do rendimento energético do Electrolisador com o consumo de uma corrente de 450 mA

$$\eta = H_{O_{H_2}} \cdot V_{H_2 \text{ experimental}} / U \cdot I \cdot t$$

$$\eta = 11\,920 \text{ KJ} / \text{m}^3 \times 9,75 \text{ ml} / (1,588 \text{ V} \times 450 \text{ mA} \times 180 \text{ s})$$

$$\eta = 0,903536 = 90,3536 \%$$

O rendimento energético varia com a tensão, para uma tensão de 1,566 V temos um rendimento aproximado de 92,5% e para 1,588 V cai para 90,35%. Uma tensão mais elevada produz mais quantidade de hidrogénio, mas o rendimento energético desce. Em aplicações práticas têm que se achar para cada electrolisador o seu ponto óptimo de funcionamento, tendo em conta que o rendimento energético deve o mais alto possível, nomeadamente quando a energia eléctrica utilizada tem um custo elevado.

Com alta densidade de potência, os sistemas comerciais alcançam rendimentos energéticos para o electrolisador da ordem dos 90%, logo estes trabalham com tensões próximo do limiar de funcionamento (mas superiores a 1,4 V).