



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO TECNOLÓGICO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL
EXPERIMENTAIS A MEMBRANA POLIMÉRICA
TROCADORA DE PRÓTONS**

THAIS ARANHA DE BARROS SANTORO

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais.

Orientador:
Prof. Dr. Marcelo Linardi

São Paulo
2004

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

ESTUDO TECNOLÓGICO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL
EXPERIMENTAIS A MEMBRANA POLIMÉRICA TROCADORA DE PRÓTONS

Thais Aranha de Barros Santoro



Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Linardi

São Paulo

2004

Revisado pelo autor

AGRADECIMENTOS

Ao IPEN pela infra-estrutura necessária para a realização deste trabalho.

À FAPESP e à CAPES pelo apoio financeiro.

Ao Dr. Marcelo Linardi pela paciência, apoio e orientação.

Ao Dr. Adonis M. Saliba Silva pela colaboração e incentivo durante a execução deste trabalho.

Ao Nuno Amaral pelo apoio e incentivo constantes.

À Gabriela G. Eugênio pela ajuda fundamental.

À Regina Aranha Campos pelo apoio.

À Iraí Florentino pelo incentivo.

À Deiby Santos Gouveia e ao Sérgio Akio pela colaboração na confecção deste trabalho.

Aos meus amigos do IPEN que de uma forma ou de outra colaboraram para a execução deste trabalho.

E a Deus por estar sempre ao meu lado.

ESTUDO TECNOLÓGICO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL EXPERIMENTAIS A MEMBRANA POLIMÉRICA TROCADORA DE PRÓTONS

Thais Aranha de Barros Santoro

RESUMO

Neste trabalho foram realizados estudos experimentais para se atingir um desempenho otimizado de uma célula do tipo PEM unitária com área ativa de 25cm^2 .

Para tanto foram utilizadas análise de curvas de polarização, metodologia de superfície de resposta, projeto experimento e metodologia de regressão.

Estas diferentes técnicas de análise identificaram as interações dos parâmetros estudados, os quais são: a temperatura de umidificação, a temperatura de operação da célula, a vazão de hidrogênio, a vazão de oxigênio e a vazão dos dois gases com uma relação estequiométrica de 1:0,5.

Os estudos foram realizados com MEAs confeccionados pelo método híbrido de spray e prensagem a quente, desenvolvido pelo grupo de células a combustível do IPEN e com MEAs equivalentes comerciais.

As condições experimentais de confecção dos MEAs provocaram uma importante variação na quantidade de catalisador (platina) nos eletrodos, o que se mostrou de grande influência nos resultados em estudo.

Os valores otimizados correspondem aos seguintes valores: vazão de oxigênio de 30 a 35% de consumo (70 a 65% de excesso), temperatura de operação da célula de 60 a 62°C e teor de platina de 0,41mg. A vazão de hidrogênio e a temperatura de umidificação, não se mostraram muito relevantes, nos inte. valos estudados.

ABSTRACT

Experimental studies to achieve an optimized behavior of a unit PEM-fuel cell with an active area of 25cm² were carried out.

Polarization curves, surface response methodology and regression methodology were used for the analysis.

The different methodologies identified the interactions between the parameters that were studied. These parameters were: humidifying temperature, fuel cell operating temperature and the flows of hydrogen and oxygen.

MEAs were produced by the spray and hot pressing hybrid method, developed at IPEN. The studies were done with these MEAs and equivalent commercial ones.

The MEAs producing method used induced an important variation on the quantity of platinum in the electrodes. This fact has showed to have a great influence in the results.

The optimized values were: oxygen flow from 30 to 35% of consume (70 to 65% of excess), fuel cell operating temperature from 60 to 62°C and 0.41mg of platinum in the electrodes. The hydrogen flows and the humidifying temperature have not showed a major influence in the fuel cell behavior, in the studied variable range.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	3
2.1. Tipos e características das células a combustível	6
2.1.1. Célula alcalina	7
2.1.2. Célula com membrana polimérica	8
2.1.3. Célula de metanol direto	9
2.1.4. Célula de ácido fosfórico	10
2.1.5. Célula de carbonatos fundidos	11
2.1.6. Célula de óxido sólido	12
2.2. Células PEMC	14
2.2.1. O conjunto eletrodo/membrana/eletrodo	17
2.3. Termodinâmica da célula a combustível	20
3. OBJETIVOS	24
4. METODOLOGIA	25
4.1. Otimização de experimentos pelo planejamento fatorial e obtenção de superfícies de resposta	25
4.2. Planejamento fatorial	25
4.3. Metodologia de superfície de resposta	26
4.4. Método de fabricação de MEAs utilizado	27
4.4.1. Tratamento da membrana	27
4.4.2. Preparação dos eletrodos de difusão gasosa e dos MEAs	28
4.5. Construção das curvas de polarização	29
4.6. Medidas de impedância eletroquímica	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1. Efeito da temperatura de operação	33
5.2. Efeito da temperatura de umidificação	36
5.3. Efeito das vazões gasosas	39
5.4. Efeito estatístico	45
5.5. Modelo de regressão múltipla	61
5.6. otimização total	69
6. CONCLUSÃO	71
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Parâmetros para controle experimental.	32
TABELA 2. Condições de operação da célula a combustível tipo PEM organizadas de forma aleatória para o estudo estatístico.	47
TABELA 3 Resultados experimentais obtidos a partir dos diagramas de Bode e Nyquist e medidas de tensão.	48
TABELA 4. Resultados estatísticos significativos, onde (L) é uma função linear e (Q) é uma função quadrática.	49
TABELA 5. Número de indivíduos da população estudada com a média, máximo, mínimo e desvio padrão.	63
TABELA 6. Coeficiente de regressão, erro padrão, valor t, valor p e limite de confiança para potencial da célula (V_{cel}).	65
TABELA 7. Ajustagem geral.	66

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Esquema de funcionamento das células a combustível ácida.	6
FIGURA 2. MEA	15
FIGURA 3. Estrutura do polímero trocador de íons perfluorcarbono.	15
FIGURA 4. Representação esquemática do Nafion®.	16
FIGURA 5. Regiões de polarização de uma curva de polarização típica de uma célula a combustível tipo PEM.	23
FIGURA 6. Curvas de polarização com variação da temperatura da célula de 55 a 80°C, para o MEA comercial.	34
FIGURA 7. Curvas de polarização com variação da temperatura da célula de 55 a 80°C, para o MEA TS 01.	35
FIGURA 8. Curvas de polarização com variação da temperatura da célula de 55 a 80°C, para o MEA TS 02.	35
FIGURA 9. Curvas de polarização com variação da temperatura da célula de 55 a 80°C, para o MEA comercial.	36
FIGURA 10. Curvas de polarização com variação da temperatura de umidificação de 60 a 90°C, para o MEA comercial.	38
FIGURA 11. Curvas de polarização com variação da temperatura de umidificação de 60 a 90°C, para o MEA TS 01.	38
FIGURA 12. Curvas de polarização com variação da temperatura de umidificação de 60 a 90°C, para o MEA TS 02.	39
FIGURA 13. Curvas de polarização com variação da temperatura de umidificação de 60 a 90°C, para o MEA TS 03.	39
FIGURA 14. Curvas de polarização com variação do fluxo de H ₂ de 50 a 90% de consumo, para o MEA TS 01.	40
FIGURA 15. Curvas de polarização com variação do fluxo de H ₂ de 50 a 90% de consumo, para o MEA TS 02.	40

FIGURA 16 Curvas de polarização com variação do fluxo de O ₂ de 35 a 75% de consumo, para o MEA comercial.	41
FIGURA 17 Curvas de polarização com variação do fluxo de O ₂ de 35 a 75% de consumo, para o MEA TS 01.	42
FIGURA 18 Curvas de polarização com variação do fluxo de O ₂ de 35 a 75% de consumo, para o MEA TS 02.	42
FIGURA 19. Curvas de polarização com variação do fluxo de O ₂ de 35 a 75% de consumo, para o MEA TS 03.	43
FIGURA 20. Curvas de polarização com variação do fluxo de H ₂ e O ₂ de 35 a 75% de consumo, para o MEA comercial.	44
FIGURA 21. Curvas de polarização com variação do fluxo de H ₂ e O ₂ de 35 a 75% de consumo, para o MEA TS 01.	44
FIGURA 22. Curvas de polarização com variação do fluxo de H ₂ e O ₂ de 35 a 75% de consumo, para o MEA TS 02.	45
FIGURA 23 Curvas de polarização com variação do fluxo de H ₂ e O ₂ de 35 a 75% de consumo, para o MEA TS 03.	45
FIGURA 24. Superfície de resposta para a variável T _{0M} com os parâmetros tensão da célula, TCEL e VO ₂	51
FIGURA 25. Superfície de resposta para a variável T _{0M} com os parâmetros tensão da célula, PT e TCEL.	52
FIGURA 26. Superfície de resposta para a variável T _{5M} com os parâmetros tensão da célula, PT e VO ₂	53
FIGURA 27. Superfície de resposta para a variável T _{5M} com os parâmetros tensão da célula, TCEL e VO ₂	54
FIGURA 28. Superfície de resposta para a variável T _{5M} com os parâmetros tensão da célula, PT e TCEL.	55
FIGURA 29. Superfície de resposta para a variável ZBF com os parâmetros tensão da célula, PT e VO ₂	56
FIGURA 30. Superfície de resposta para a variável ZBF com os parâmetros tensão da célula, TCEL e VO ₂	57

FIGURA 31. Superfície de resposta para a variável ZBF com os parâmetros tensão da célula, PT e VO ₂ .	58
FIGURA 32. Superfície de resposta para a variável ÂNGPM com os parâmetros tensão da célula, TCEL e VO ₂ .	59
FIGURA 33. Superfície de resposta para a variável ÂNGPM com os parâmetros tensão da célula, TCEL e VO ₂ .	59
FIGURA 34. Superfície de resposta para a variável ÂNGPM com os parâmetros tensão da célula, TCEL e VO ₂ .	60
FIGURA 35. Superfície de resposta para a variável FREQPM com os parâmetros tensão da célula, TCEL e VO ₂ .	61
FIGURA 36. Superfície de resposta para a variável FREQPM com os parâmetros tensão da célula, TCEL e VO ₂ .	61
FIGURA 37. Superfície de resposta para a variável FREQPM com os parâmetros tensão da célula, TCEL e VO ₂ .	62
FIGURA 38. Diagrama de bolhas.	64
FIGURA 39. Gráfico de Pareto para o coeficiente de regressão linear, para o potencial da célula.	65
FIGURA 40. Regressão múltipla do potencial da célula, com valores observados versus valores preditos.	67
FIGURA 41. Distribuição logarítmica dos resíduos para a variável dependente potencial da célula.	68
FIGURA 42. Variação do teor de platina para a média do cátodo e ânodo.	69

1. INTRODUÇÃO

Em 1973 ocorreu a primeira crise do petróleo, marcando o fim da era do combustível barato e abundante. Entre 1981 e 1983 houve uma nova alta nos preços, chegando a US\$ 36 por barril. Apesar da queda em 1986 para US\$ 10 por barril, o caráter finito das reservas e a ameaça de nova alta nos preços provocou um desafio pelo desenvolvimento de processos substitutivos do petróleo e de melhoria de eficiência energética, reduzindo, assim, a dependência dos países em relação aos combustíveis fósseis (Ene02). Em 2004 o preço chegou a mais de US\$ 40 por barril, reforçando esta tendência (Ban04).

Desde então, diversas alternativas tecnológicas já foram estudadas e outras alternativas em curso foram incentivadas, como, por exemplo, a geração nuclear e o desenvolvimento e o uso de energias renováveis (biomassa, solar, eólica, células a combustível etc.). Além disso, melhorias na eficiência do uso e da produção de eletricidade estão sendo consideradas (Ene02).

O desenvolvimento econômico pode ser considerado uma grandeza diretamente proporcional ao consumo de energia elétrica. A Califórnia (EUA), por exemplo, passou por "apagões" programados, enquanto o Brasil presenciava as conseqüências do mau planejamento do setor energético, o qual é quase que totalmente dependente de usinas hidrelétricas e, conseqüentemente, dos impactos de sistemas hidro-meteorológicos (Chr99).

Os países menos desenvolvidos sempre buscaram a industrialização como forma de melhorar o padrão de vida de sua população, com um conseqüente aumento do consumo energético. O risco de colapsos no fornecimento de energia elétrica, então, se multiplicou e está levando o setor privado a aumentar seus investimentos em formas alternativas de geração e o setor público a estimular não apenas os grandes, mas também os pequenos projetos destinados a ampliar a oferta de eletricidade (Efe01).

Além de serem finitos, os combustíveis fósseis possuem um caráter poluidor, causando um aumento do efeito estufa, tão discutido nos últimos anos.

Uma fonte alternativa de energia que tende a ser expressiva no futuro é o hidrogênio, devido às suas características energéticas, associadas ao fato de não causar poluição ambiental. Ter-se-ia, então, num futuro não muito distante, a chamada economia do hidrogênio. Para tanto, severas e custosas mudanças estruturais no sistema de geração, armazenamento e distribuição de energia devem ser consideradas.

Todos estes redimensionamentos representam enormes custos e mudanças de mentalidade político-administrativa.

As aplicações de célula combustível podem ser a portátil, a veicular, substituindo os combustíveis fósseis e as fontes estacionárias de energia (Ros01).

Este último tipo de produção de eletricidade é considerado pelo projeto institucional de células a combustível do IPEN (CNEN-SP), onde se insere o contexto deste trabalho.

2. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Uma célula a combustível consiste basicamente em uma célula eletroquímica, na qual o abastecimento de um combustível e um oxidante é realizado de maneira externa e contínua (Tic98).

Combinando-se, por exemplo, hidrogênio e oxigênio numa célula a combustível, produz-se água, energia elétrica e calor. Neste caso trata-se do processo inverso da eletrólise da água, onde se consome a energia elétrica para produção de hidrogênio e oxigênio.

O uso das células a combustível traz um aproveitamento muito superior do combustível primário e outra principal vantagem é o forte caráter ambiental, já que é uma fonte de energia de baixo impacto nesta área (Wen00).

Ao contrário dos motores a combustão, que têm sua eficiência teórica máxima determinada pelo Ciclo de Carnot, a eficiência teórica máxima das células a combustível é dada pelo quociente entre a energia livre de reação ΔG_r e a entalpia da reação ΔH_r , segundo a equação (1). A célula a combustível transforma diretamente a energia química em eletricidade e calor, em lugar de combustão seguida de trabalho mecânico, como nos motores à combustão interna. Portanto, sua eficiência de conversão pode ser muito maior.

Outra principal vantagem é o forte caráter ambiental, já que é uma fonte de energia de baixo impacto nesta área (Wen00).

$$\varepsilon_{ideal} = \frac{\Delta G_R}{\Delta H_R} \quad (1)$$

A eficiência de uma termoelétrica, por exemplo, obedece ao Ciclo de Carnot. Seu funcionamento consiste na queima do combustível para gerar vapor e este vapor moverá uma turbina, gerando eletricidade. Na célula a combustível tem-se apenas reações eletroquímicas que geram eletricidade e calor diretamente.

Atualmente a tecnologia de célula a combustível apresenta-se como uma das mais promissoras fontes de energia para a humanidade, podendo ser utilizada em aplicações estacionárias em residências, hospitais etc., ou fontes móveis de energia em veículos terrestres, marítimos ou espaciais (Sci99), ou ainda como substituição de baterias em aplicações portáteis.

O princípio das células a combustível foi primeiramente observado pelo físico britânico Sir William R. Grove no Royal Institution na cidade de Londres, em 1839 (Bak97)

William Grove sabia que a água pode ser “quebrada” em hidrogênio e oxigênio com a passagem de corrente elétrica e observou em seus experimentos que o oposto ocorria por alguns segundos quando desligava seus aparatos, ou seja, a união eletroquímica do hidrogênio e do oxigênio, e observou então a geração de eletricidade.

Células a combustível, no entanto, permaneceram não mais do que curiosidades de laboratório por mais de um século (Sci99). Apenas nos anos 60 a NASA (National Aeronautics and Space Administration) desenvolveu versões deste aparato para suprir energia em aeronaves usadas na missão espacial Gemini.

As células a combustível atuam como estações de geração distribuída de energia, gerando eletricidade com o oxigênio do ar e qualquer combustível rico em hidrogênio, tais como metanol, etanol, e até mesmo derivados do petróleo (gasolina e gás natural). No entanto, dentre as várias possibilidades de combustíveis, apenas o uso de hidrogênio puro emite somente vapor de água, sendo neste caso considerado de emissão zero (Bak97).

O estímulo da não agressão ao meio ambiente vindo principalmente da Europa fez com que carros elétricos fossem desenvolvidos. Porém, estão sujeitos a limitações, tais como a recarga das baterias, que requer longas horas. Hoje esta tecnologia está presente também em projetos de substituição das baterias de telefones celulares, *laptops*, além de suprimento de energia em residências e em veículos automotores elétricos (Sci99).

Por outro lado, muitos são os obstáculos que ainda devem ser vencidos como a produção, suprimento e armazenamento de hidrogênio, fato que exige uma ampla reforma no sistema de abastecimento de combustível.

A estocagem de hidrogênio não é simples, necessitando temperaturas extremamente baixas ou pressões muito altas se estiver na forma líquida, sem mencionar o sistema de ventilação e detecção.

O metanol, se usado como combustível, exige a adição de sistemas elaborados como o de reforma, quando não utilizado diretamente na célula, o que também necessita de novos desenvolvimentos para um bom desempenho.

O etanol e a gasolina necessitam sistemas de reforma que ainda estão sendo estudados.

A conversão de energia na célula a combustível ocorre por meio de duas reações eletroquímicas parciais em dois eletrodos, separados por um eletrólito apropriado, ou seja, a oxidação de um combustível no ânodo e a redução de um oxidante no cátodo.

Como principais componentes das células a combustível temos, então, o ânodo, eletrodo do combustível onde ocorre sua oxidação. Ele fornece a interface entre o combustível e o eletrólito, catalisa a reação de oxidação e conduz elétrons para o circuito externo. O cátodo é o eletrodo do oxigênio onde ocorre a redução. Ele fornece a interface entre o oxigênio e o eletrólito, catalisa a reação de redução e conduz elétrons do circuito externo até a reação catódica. O eletrólito transporta espécies iônicas envolvidas nas reações eletrolíticas e previne a condução eletrônica entre os eletrodos (curto circuito).

Outros componentes indispensáveis são as camadas difusoras; placas bipolares com canais de distribuição de gases e vedações compatíveis com os MEAs (Membrane Electrode Assembly).

A Fig. (1) ilustra o funcionamento de uma célula a combustível ácida.

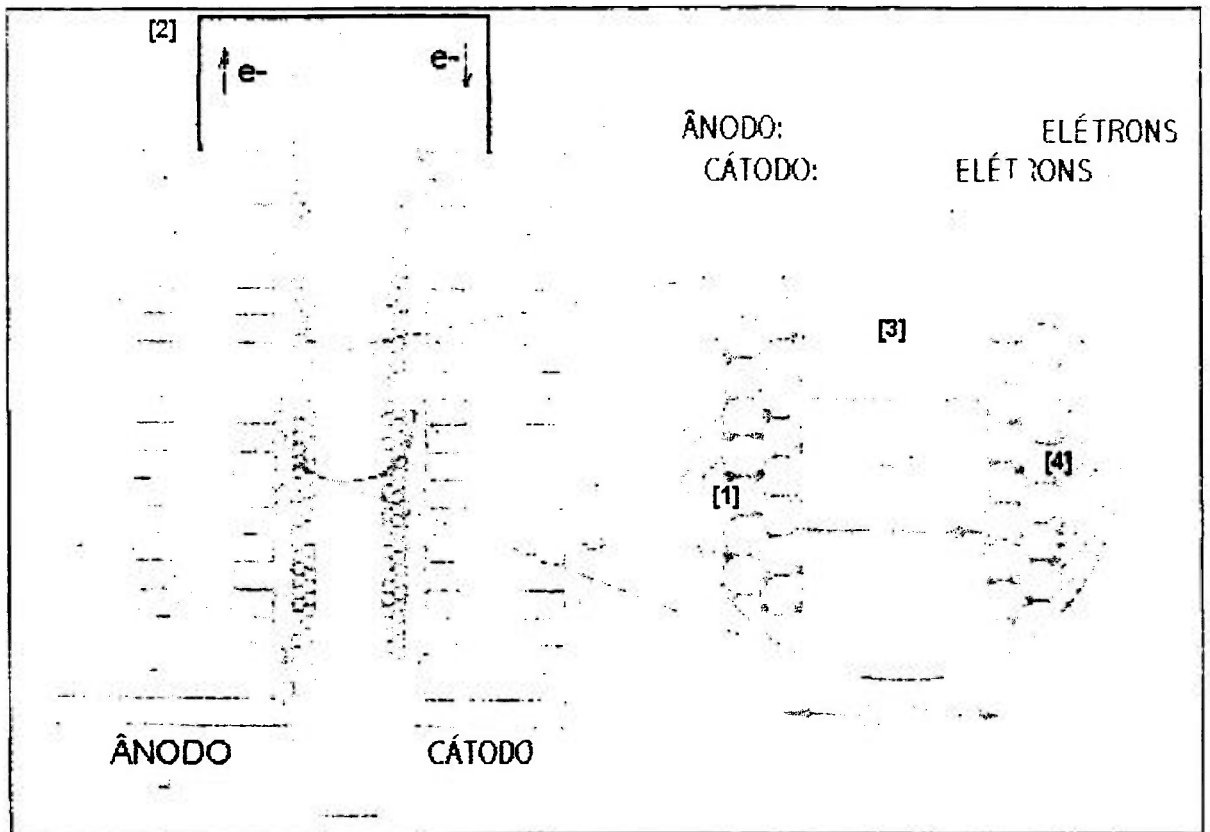


FIGURA 1. Esquema de funcionamento das células a combustível ácida (Sci99).

Em [1] o hidrogênio perde elétrons no ânodo formando H_3O^+ , que migra pela membrana em direção ao cátodo. Em [2] os elétrons livres atravessam um circuito externo enquanto em [3] o íon H_3O^+ se difunde pelo fino eletrólito. No cátodo, os íons hidrônio (H_3O^+), elétrons e o oxigênio se combinam [4] formando água (Sci99).

2.1. Tipos e características das células a combustível

A classificação das células a combustível pode ser feita de acordo com a temperatura de operação, o tipo do combustível, do oxidante e do eletrólito e da sua aplicação. Os vários tipos de células envolvem materiais constituintes distintos e técnicas de construção diversas.

As células de baixa temperatura de operação (até 200 °C) são: a alcalina (AFC-Alkaline Electrolyte Fuel Cell), a de membrana polimérica (PEMFC-Proton Exchange Membrane Fuel Cell), a de metanol direto (DMFC-Direct Methanol Fuel Cell) e a de ácido fosfórico (PAFC-Phosphoric Acid Fuel Cell).

As de alta temperatura de operação (acima de 200 °C) são: a de carbonatos fundidos (MCFC-Molten Carbonate Fuel Cell) e a de óxido sólido (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell).

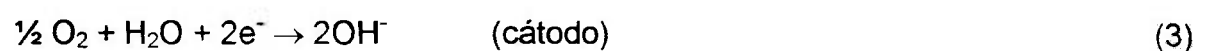
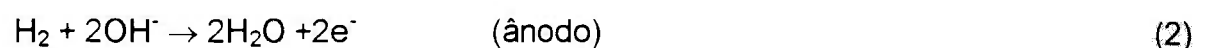
A seguir, cada tipo de célula a combustível é descrito com mais detalhes.

2.1.1. Célula alcalina (AFC)

A célula a combustível alcalina foi desenvolvida pela NASA para prover energia para as espaçonaves e água para os astronautas (Bri95) na missão Apolo (Kor96).

O eletrólito utilizado é o KOH líquido fixado por uma fina camada de pó de SiC, com partículas da ordem de frações de micrômetros.

Os eletrodos porosos são, atualmente, constituídos por partículas de carvão ativo dopados com platina, e essas partículas são recobertas por fibras microscópicas de PTFE. As reações envolvidas são:



Este tipo de célula opera na faixa de 60°C a 90°C, com uma eficiência teórica máxima de 83%, e real na faixa de 30% a 45% (elétrica).

Suas desvantagens incluem seu alto custo, alta sensibilidade ao CO₂, exigindo gases de alimentação muito puros, não aceitando, então, gases de reforma, e a necessidade de remoção da água formada, por recirculação do eletrólito, para manter sua concentração estável.

2.1.2. Célula com membrana polimérica (PEMFC)

Esta célula vem sendo desenvolvida para propulsão de veículos automotores como automóveis e ônibus, espaçonaves e unidades estacionárias de pequeno (1 a 10 KW) e médio portes (100 a 250 KW).

A primeira maior aplicação deste sistema foi no projeto espacial Gemini (Kor96).

Atualmente a *Ballard* lidera o mercado com seus módulos (empilhamento de células) para carros e ônibus (Sci 99). As reações envolvidas nesta célula são:



O eletrodo da PEMFC é constituído por partículas de carvão ativo (“carbon black”) com platina ancorada na sua superfície. Essas partículas de carvão são recobertas pelo próprio material da membrana, maximizando a interface trifásica, gás, condução eletrônica e iônica. Estes eletrodos são chamados de EDS (Eletrodos de Difusão Gasosa).

As vantagens desta célula compreendem a operação na faixa de 65°C a 90°C, que facilita aplicações portáteis e móveis, a alta densidade de potência e eficiência elevada e a operação flexível (fácil “liga e desliga”). Por ser robusta, é

mais adequada para unidades móveis e mesmo utilizando ar como alimentação no cátodo, apresenta emissão zero para NOx.

Como desvantagens pode-se considerar o custo da membrana e do catalisador; a contaminação do catalisador por CO (sensível a CO acima de 10 ppm), exigindo etapas de purificação para hidrogênio proveniente de reforma de hidrocarbonetos e álcoois.

2.1.3. Célula de metanol direto (DMFC)

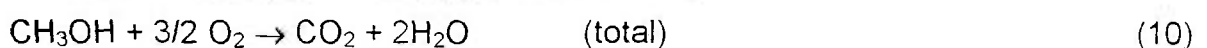
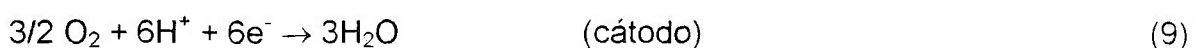
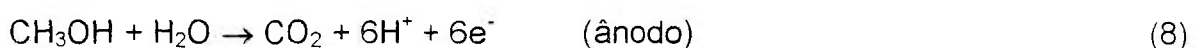
As DMFC têm seus componentes semelhantes à célula PEM. O combustível utilizado é o metanol (sem reforma). Durante seu funcionamento ocorrem reações de oxidação direta do metanol. No entanto, os produtos de reações intermediárias provocam o envenenamento da Pt por CO, o que provoca uma significativa diminuição na densidade de corrente e potência elevada da célula.

O eletrodo da DMFC é constituído por partículas de carvão ativo com platina e rutênio ancoradas na sua superfície, semelhante aos eletrodos da célula PEM.

O eletrólito utilizado é a membrana de Nafion® que não é ideal, pois é permeável ao metanol, possibilitando a ocorrência de potenciais mistos na célula.

Uma solução intermediária seria a reforma do metanol, produzindo hidrogênio, que será então usado numa célula tipo PEM.

As reações envolvidas numa DMFC são:



A maior vantagem deste tipo de célula é a não utilização de hidrogênio gasoso e sim a oxidação direta do metanol, combustível líquido, mais adequado a várias aplicações.

2.1.4. Célula de ácido fosfórico (PAFC)

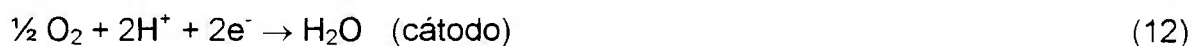
As células de ácido fosfórico foram criadas no final da década de 60 e obtiveram um grande avanço com a invenção do Teflon®, o que possibilitou a construção de eletrodos com melhor difusão gasosa, devido à natureza hidrofóbica do teflon, diminuindo, assim, o teor de catalisador para um mesmo desempenho (App99).

Nos anos 80 já havia 40 unidades de 40kW em escala de demonstração nos Estados Unidos. A empresa ONSI, hoje UTC, dos Estados Unidos, já vendeu, até o ano de 2000, mais de 200 unidades e possui mais 200 encomendadas. A empresa Fuji, no Japão, também está produzindo este tipo de célula, mas estas são bem mais caras que as da UTC.

Sua aplicação é a produção estacionária de eletricidade, sendo utilizada em locais onde a interrupção de energia elétrica é muito prejudicial, como em bancos, empresas de processamento de dados, hospitais etc. Para aplicações residenciais, entretanto, ainda são muito caras (US\$ 4.000,00/kW), devendo ter seu preço reduzido pela metade para este fim.

O eletrólito utilizado é líquido, o H_3PO_4 , fixado com uma fina camada de pó de SiC. Seu eletrodo poroso é constituído por partículas de carvão ativo, sendo essas partículas recobertas por fibras microscópicas de PTFE. As reações envolvidas são:





Suas vantagens são a maior tolerância a CO (até 1%); operação simples e de fácil controle e disponibilidade no mercado, possuindo maior desenvolvimento da tecnologia e possibilitando o uso do gás natural como combustível primário seguido de reforma. Sua eficiência elétrica real é de 42%, chegando a 80% se a energia térmica também for utilizada.

As desvantagens englobam o difícil controle da porosidade do eletrodo e a eficiência limitada pelo efeito de envelhecimento da célula.

2.1.5. Célula de carbonatos fundidos (MCFC)

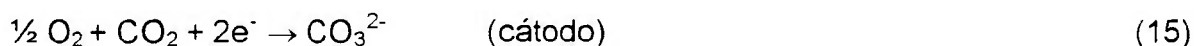
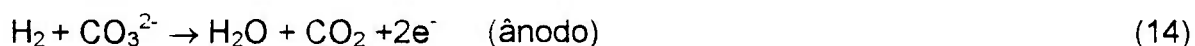
Liderada em seu desenvolvimento pela empresa ERC, nos Estados Unidos, nos anos 90, esta célula opera a 650°C, portanto não é sensível a CO e CO₂ e não necessita de metal nobre como catalisador, pois os processos eletroquímicos são ativados termicamente.

O maior teste de campo realizado até 2000, pela ERC, com 2MW, só funcionou por 3.000 horas, com a produção de apenas alguns picos de 1MW. Atualmente, pensa-se em construir estações menores de 200KW a 300KW (Wen00).

O eletrólito utilizado é líquido, a mistura eutética de Li₂CO₃/K₂CO₃ fixada por uma camada fina de pó de LiAlO₂.

Seu eletrodo poroso é constituído por um “cernet” de NiO com Li de 70% a 75% de porosidade.

As reações envolvidas são:



As vantagens deste tipo de célula são: insensibilidade a CO e CO₂ (o CO₂ faz parte da reação para redução do O₂), a não necessidade de metais nobres, a utilização de Ni como catalisador, a alta capacidade de co-geração, eletricidade e calor, podendo até substituir uma caldeira numa indústria, a alta eficiência teórica máxima e a possibilidade de reforma parcial de um combustível primário no próprio corpo da célula.

Como desvantagens têm-se problemas de materiais compatíveis por dilatação térmica, corrosão, problemas de envelhecimento da célula (queda de eficiência com o tempo), problemas microestruturais, como mudança da morfologia dos eletrodos devido à alta temperatura e a necessidade de reciclagem de CO₂ (reação de redução de oxigênio).

2.1.6. Célula de óxido sólido (SOFC)

Este tipo de célula opera de 800°C a 1000°C com a cinética das reações eletrônicas bastante favorecida nessa faixa de temperatura, não necessitando de metais nobres como catalisador

Começou com unidades de 3kW, depois 25kW e 100kW com sucesso (década de 90) pela empresa Westinghouse (Kor96).

As células unitárias planas podem ter configurações do tipo cilíndrica ou quadrada. O tipo tubular é o de melhor sucesso tecnológico até o presente (Kor96).

A reforma interna do combustível primário é possível, mas como a reação de reforma é mais rápida consumindo calor da célula, uma pré-reforma é utilizada para se evitar este problema (Bri95).

O eletrólito utilizado é sólido, material cerâmico ZrO_2 estabilizado com Y_2O_3 . Seu cátodo poroso é constituído por óxidos mistos do tipo $La(Sr)_xMnO_{3+x}$. O ânodo é constituído de um "cernet" de ZrO_2/Y_2O_3 e Ni metálico. As reações envolvidas são:



Em 2000 estavam em demonstração unidades de 250kW, com previsão de unidades, no futuro, de 1MW (Wen00).

Pode-se considerar como vantagens a alta eficiência teórica de 96% e real de mais de 80% (cinética favorável devido à temperatura), a utilização de componentes sólidos apenas, a possibilidade de reforma do combustível primário no próprio corpo da célula e a não necessidade de metais nobres para a eletrocatalise (Kor96).

Problemas de compatibilidade de materiais (expansão térmica devido à temperatura), necessidade de pré-reforma, dificuldade de fabricação dos MEAs (conjunto eletrodos - eletrólito) devido aos diferentes coeficientes de dilatação e problemas de resistência dos materiais a altas temperaturas, a atmosfera redutora e oxidante são algumas de suas desvantagens.

2.2. Células PEMFC

As células PEM, por serem objeto deste trabalho, serão discutidas mais detalhadamente neste capítulo.

A célula de membrana polimérica pode ser considerada a mais promissora para as aplicações móveis e portáteis. Sua utilização em aplicação estacionária também tem sido muito estudada ultimamente (Blo96).

Ela tem atraído muito a atenção recentemente por causa da crescente necessidade de eficientes fornecedores de energia para veículos automotores não poluidores, principalmente nas regiões urbanas (Ric97).

Este tipo de célula consiste em uma membrana polimérica sólida que funciona como eletrólito conduzindo os íons H^+ quando umidificada, também funcionando como isolante elétrico, localizada entre os eletrodos de difusão gasosa, constituídos por partículas de carvão ativo com platina (catalisador) ancorada na sua superfície, formando um "sanduíche". Os eletrodos de difusão gasosa possuem uma camada catalítica onde se encontra o eletrocatalisador (Pt) e uma camada difusora. A camada difusora pode ser de papel ou tecido de carbono com canais hidrofóbicos e distribui os gases uniformemente pela camada catalítica. A Fig. (2) mostra o denominado conjunto Eletrodo-Membrana-Eletrodo (EME, do inglês MEA Membrane Electrode Assembly) (Blo96).

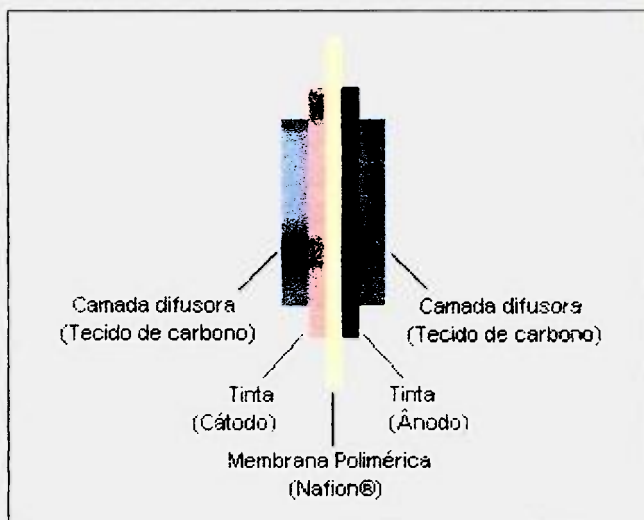


FIGURA 2. MEA (Membrane Electrode Assembly)

O eletrólito utilizado é sólido, a membrana Nafion®. Esta membrana é um polímero perfluorado resistente quimicamente ao ambiente agressivo de operação, pois foi desenvolvida inicialmente para a eletrólise cloro/soda nos anos 60, pela empresa norte-americana DuPont. É composta por um polímero perfluorado de tetrafluorpolietileno, onde, em um de seus lados, um éter faz a ligação com um ácido etil sulfônico perfluorado. A Fig. (3) mostra a estrutura do polímero trocador de íons perfluorado.

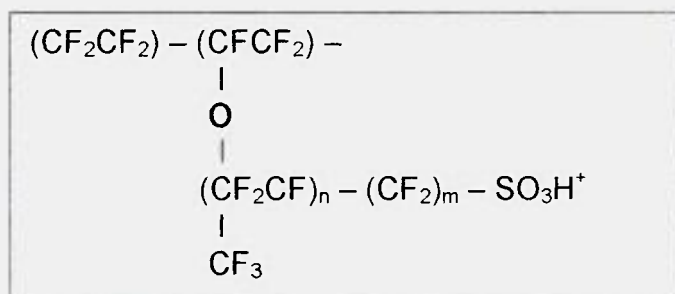


FIGURA 3. Estrutura do polímero trocador de íons perfluorcarbono (Kor96).

As pontas das cadeias, onde se encontra o grupo sulfônico, formam uma espécie de bolha na estrutura quando a membrana está em contato com a água e a membrana incha. Estas bolhas são interligadas, e responsáveis pela condução de prótons e água pela membrana, sob efeito de um campo elétrico e por difusão. Esta estrutura consiste em um filme delgado relativamente estável mecanicamente. A Fig. (4) ilustra a difusão de prótons através de poros

interconectados em uma membrana Nafion® solvatada com água.

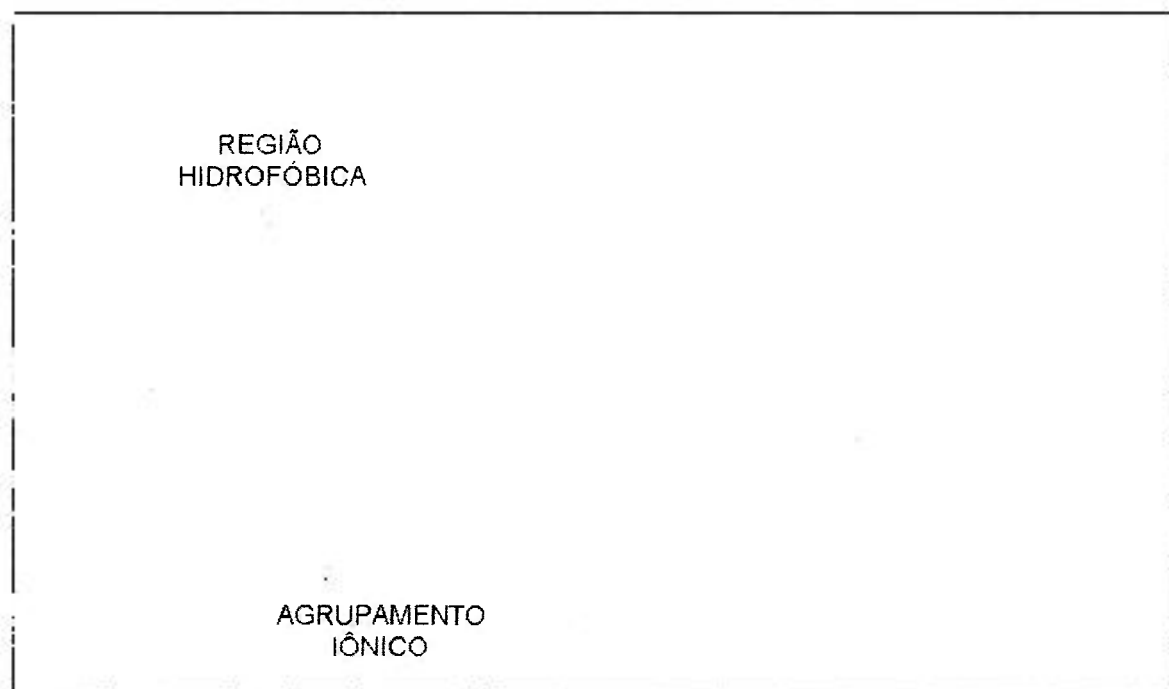


FIGURA 4. Representação esquemática do Nafion® (Kor96).

Um dos desenvolvimentos tecnológicos mais importantes deste tipo de célula foi a impregnação das partículas de negro de fumo com Nafion®, aumentando a superfície de contato e reduzindo a carga de catalisador (platina) de vários miligramas para frações de miligramas (de 4,0 para 0,3 a 0,5 mg de Pt por cm^2), para um mesmo desempenho, reduzindo, assim, seu custo, um dos fatores que restringe sua utilização.

As camadas difusoras que distribuem o gás reagente removem os produtos (cátodo) e excesso dos gases e conecta eletricamente a camada catalisadora ao circuito externo. A camada catalisadora em contato com o eletrólito promove a reação eletroquímica onde se encontram três fases: gasosa, hidrogênio (H_2) ou oxigênio (O_2) material do eletrodo com catalisador e eletrólito.

Como citado anteriormente, as células a combustível tipo PEM podem utilizar gases de reforma, onde se obtém hidrogênio a partir de combustíveis primários como gás natural, metanol, entre outros. Os gases de reforma, no entanto, possuem traços de CO e CO_2 .

A utilização de co-catalisador em associação à platina, que é envenenada pelo monóxido de carbono oriundo do processo de reforma, unindo-se à sua superfície catalítica de maneira muito estável, pode aumentar a tolerância deste tipo de célula a combustível ao CO (App99).

Os co-catalisadores, como é o caso do rutênio, ligam-se à platina e fornecem espécies ricas em oxigênio na vizinhança da platina contaminada, possibilitando a oxidação do CO a CO₂ (que não é absorvido) a baixos potenciais, melhorando o desempenho da célula.

Os gerenciamentos de calor e água são os fatores de maior sensibilidade das células PEM, sendo estes correlacionados. A falta de água faz com que a membrana não conduza eficientemente os prótons e o excesso da mesma dificulta a difusão dos gases pelos eletrodos, prejudicando a reação. O calor influencia na evaporação ou condensação da água, favorecendo um dos problemas citados acima (Kor96).

2.2.1. O conjunto eletrodo/membrana/eletrodo (MEA)

O chamado MEA consiste em uma membrana com dois eletrodos de difusão gasosa constituídos de negro de fumo com platina dispersa e duas camadas difusoras que podem ser de papel Torey ou tecido de carbono, com espessura de 100 a 300µm. Sua característica porosa assegura a difusão eficiente de cada gás reagente para os eletrodos, atingindo assim as superfícies catalíticas.

A membrana separa as semi-reações e permite a passagem de prótons para completar a reação global. Os elétrons gerados neste processo criam a corrente no circuito externo que pode ser aproveitada para outros fins.

Esta camada permite o suprimento de vapor de água até a membrana, mantendo-a úmida, e seus poros proporcionam a retirada da água líquida formada no cátodo, evitando o acúmulo desta, o que prejudicaria o funcionamento da

célula. Estes fenômenos ocorrem pois o tecido ou papel de carbono possui poros hidrofóbicos tratados com PTFE.

Existem vários processos estabelecidos de fabricação de MEA, sendo os mais usados os relacionados nas patentes citadas a seguir.

I) Patente US – Nº 5.861.222 (Wen99) refere-se ao processo de fabricação de um eletrodo de difusão gasosa com porosidade entre 40% e 75%.

II) Patente US – Nº 5.869.416 (Mus99) refere-se ao processo de fabricação de uma tinta composta por partículas catalíticas ativas. Um ligante polimérico e um composto orgânico com pKa de pelo menos 18 e β (parâmetro de basicidade) menor que 0,66.

III) Patente US – Nº 5.871.860 (Fro99) refere-se ao processo de fabricação de um eletrodo não uniforme, utilizando-se uma membrana polimérica experimental da Dow Chemical Co.

IV) Patente US – Nº 5.879.828 (Deb99) refere-se ao processo de fabricação dos MEAs onde os eletrodos são formados por uma densa distribuição de partículas de catalisador encapsuladas em C.I. PIGMENT RED 149 (elemento nanoestruturado) da Hoescht Co.

V) Patente US – Nº 5.882.810 (Mus99) refere-se ao processo de fabricação de MEAs com camadas catalíticas com polímeros de diferentes pesos equivalentes, sendo que a camada mais próxima à membrana possui o polímero de menor peso equivalente.

VI) Patente US – Nº 5.998.057 (Kos99) refere-se à produção de um eletrodo de difusão gasosa com a aplicação, por meio de pincel, de uma suspensão de PTFE e carbono (Vulcan XC –72) em água e isopropanol em um tecido de carbono não trançado.

VII) Patente US - Nº 6.017.650 (Ram00) refere-se à fabricação de eletrodos com a adição de um ligante hidrofóbico de forma decrescente de dentro para fora.

VIII) Patente US - Nº 6.042.959 (Deb00) refere-se ao processo de fabricação de MEAs com o preenchimento parcial dos poros de uma membrana polimérica inerte com eletrólito condutor de íons (solução de Nafion®).

IX) Patente US - Nº 6.054.230 (Kat00) refere se ao processo de fabricação de MEAs com eletrodos produzidos por extrusão e calandragem.

X) Patente US - Nº 6.060.181 (Uch00) refere-se à fabricação de um eletrodo a partir de um líquido contendo um solvente orgânico, um metal nobre suportado em negro de fumo e um colóide de eletrólito.

XI) Patente US - Nº 6.136.463 (Kin00) refere-se à produção de um eletrodo com a aplicação de duas camadas catalíticas, uma com Teflon® e a outra com Nafion® e uma camada difusora.

XII) Patente US - Nº 6.171.721 (Nar01) refere-se ao processo de fabricação de MEAs por meio do processo de deposição ("Stutter Deposition") do catalisador na membrana polimérica.

XIII) Patente WO – Nº 99/56.335 (Rob99) refere-se ao processo de fabricação de uma camada difusora com poros hidrofóbicos e hidrofílicos interligados.

XIV) Patente WO – Nº 00/26.975 (Kra00) refere-se à fabricação de MEAs com a aplicação de um selante na periferia da camada difusora.

XV) Patente WO – Nº 00/72.391 (Hun00) refere-se ao processo de aplicação da membrana catalítica sobre a membrana polimérica e se dá pelo método CCVD ("Combustion Chemical Vapor Deposition").

XVI) Patente WO – Nº 00/79.628 (Bal00) refere-se à adição de materiais não condutores, como a sílica ou alumina, no eletrodo alimentado com hidrogênio contaminado com CO, para oxidar o CO em CO₂.

XVII) Patente WO – Nº 01/71.840 (Hee01) refere-se ao processo de produção de eletrodos para células a combustível a partir de uma tinta que utiliza um alcanodiol como solvente da solução de Nafion®.

XVIII) Patente WO – Nº 01/80.336 (Ham01) refere-se à fabricação de um MEA com a produção da membrana eletrolítica a partir de uma solução de Nafion® com peso equivalente entre 1000 e 1200.

Neste trabalho utilizou-se um processo de fabricação de MEAs desenvolvido pelo grupo de células a combustível do IPEN onde se combinam técnicas de spray e prensagem a quente. Produziu-se, então, a patente “Método híbrido de spray e prensagem a quente” sob pedido de depósito do INPI, Brasil, em junho de 2003 (Lin03).

2.3. Termodinâmica da célula a combustível

Como citado na introdução deste trabalho, as células a combustível têm sua eficiência teórica máxima determinada pelo quociente entre a energia livre de reação ΔG_R e a entalpia de reação ΔH_R , e não pelo Ciclo de Carnot como nas máquinas térmicas convencionais (Wil94).

A equação que determina a eficiência de uma célula a combustível é dada por:

$$\varepsilon_{ideal} = \Delta G_R / \Delta H_R \quad (21)$$

Onde:

$$\Delta H_R = \Delta G_R + T\Delta S_R \quad (22)$$

Aqui ΔH_R representa a energia total da reação e ΔG_R a parte desta energia que pode ser convertida em trabalho elétrico e em calor irreversível $T\Delta S_R$.

Não se pode utilizar a equação de Nernst rigorosamente nos sistemas reversíveis eletroquímicos fora do estado de equilíbrio, para o cálculo dos potenciais dos eletrodos, sendo este, uma aproximação aceitável, em alguns casos (Tic98).

Para que uma reação eletroquímica ocorra, vários são os processos que devem acontecer. O primeiro é a aproximação das espécies reagentes na interface eletrodo/catalisador/eletrólito. O segundo é a transferência de carga, onde as espécies reagentes se transformam em produtos e, finalmente, para garantir a eletroneutralidade elétrica do sistema, ocorre uma corrente eletrônica através do circuito externo e uma corrente iônica através da solução.

Com isso, observam-se valores de potencial do eletrodo diferentes dos valores de equilíbrio, e quanto maior for a corrente que atravessa as interfaces eletrodo/eletrólito, maior a diferença entre estes valores. Portanto o potencial é função da corrente:

$$E = f(I) \quad (23)$$

Os desvios em relação ao valor de equilíbrio são chamados de polarização eletródica.

As três etapas citadas anteriormente, se forem rápidas, determinam uma polarização eletródica baixa, mas em muitos casos, uma ou várias etapas podem ser lentas, levando a uma polarização eletródica alta. Pode-se, então, ter (Tic98):

Polarização por transporte de massa numa corrente elevada ou a baixa concentração de reagentes leva ao esgotamento da espécie reagente na superfície do eletrodo. Com isso a velocidade de chegada das espécies reagentes na superfície determinará a velocidade de reação. Esta polarização é dada pela equação:

$$\eta_c = (RT / nF) \ln (1 - i / i_l) \quad (24)$$

Onde i_l é a densidade de corrente limite.

Polarização por ativação, em que uma corrente baixa e, ou uma alta concentração de reagente, a transferência do elétron do eletrodo para a espécie ou da espécie para o eletrodo é limitada por uma barreira de energia de ativação, que também pode se tornar a etapa determinante da reação.

Para o caso de uma reação eletroquímica onde $\eta_a \geq 50 - 100$ mV, η_a é descrita pela equação de Tafel (Bal04):

$$\eta_a = (RT / \alpha Nf) \ln (i / i_0) \quad (25)$$

Onde i_0 é a densidade de corrente de troca e α é o coeficiente de transferência de elétrons da reação (Bal04).

A polarização por queda ôhmica (μ, ohm) ocorre quando há uma dificuldade na manutenção da eletroneutralidade da solução devido à resistência ôhmica dos íons responsáveis pelo transporte de carga (podendo este eletrólito ter uma baixa condutividade, por exemplo) (Tic 98). Como o eletrólito e os eletrodos obedecem à lei de Ôhm, as perdas podem ser expressas por esta relação (Bal 04):

$$\eta_{\text{ohm}} = i R \quad (26)$$

O potencial da célula a combustível é função da contribuição do potencial do ânodo, do cátodo e da polarização ôhmica.

$$E_{\text{cel}} = \Delta E^{\circ}_e - |\eta_{\text{cátodo}}| - \eta_{\text{ânodo}} - i R \quad (27)$$

A equação (27) indica que o fluxo de corrente da célula resulta do decréscimo de seu potencial de equilíbrio devido às polarizações nos eletrodos e por polarização ôhmica.

Onde $\Delta E^{\circ}_e = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ânodo}}$ é dada pela equação de Nernst.

Na Fig. (5) pode-se identificar as três regiões de polarização que são bem definidas para uma célula a combustível.

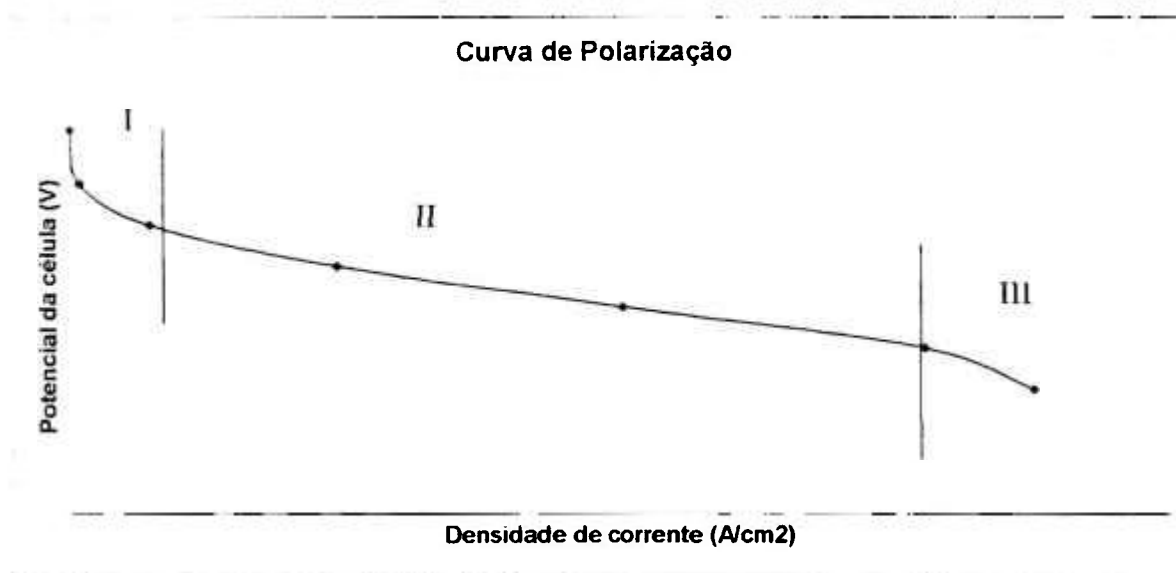


FIGURA 5. Regiões de polarização de uma curva de polarização típica de uma célula a combustível tipo PEM.

A região de baixas densidades de corrente (I) torna-se a etapa determinante da reação pela polarização por ativação, com uma queda exponencial acentuada de potencial devido a transferência do elétron do eletrodo para a espécie ou da espécie para o eletrodo, principalmente para a reação de oxidação do oxigênio que é desfavorecida nestas condições de temperatura e tensão. Esta relação é dada pela equação de Butler -Volmer.

$$i = i_0 \{ \exp[(\beta F \eta) / RT) - \exp ((1 - \beta) F \eta) / RT] \} \quad (28)$$

A região linear (II) é determinada essencialmente pela polarização ôhmica devido à resistência do fluxo de elétrons no circuito externo e ao fluxo de íons no eletrólito, equação (29).

$$\Delta E = \Delta E_0 - R_c I \quad (29)$$

Finalmente a região a altas densidades de corrente (III) é determinada pela polarização por transporte de massa com uma queda exponencial acentuada na curva, pela dificuldade de chegada das espécies reagentes à superfície ativa dos eletrodos.

É importante lembrar que em cada região da Fig. (5) não existe a atuação de um único efeito de polarização, mas sim o maior predomínio de um deles.

3. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho consiste na otimização dos parâmetros de operação de uma célula a combustível unitária do tipo membrana trocadora de prótons (PEMFC) de área ativa de 25 cm², para posteriores estudos e desenvolvimentos tecnológicos do grupo de célula combustível tipo PEM do IPEN.

Esta otimização tem como enfoque os seguintes parâmetros: vazão de alimentação de combustível, vazão de alimentação de oxidante, temperatura de célula e temperatura de umidificação (pressão de vapor de água na alimentação).

O estudo e a determinação ótima destes parâmetros serão obtidos pela realização de experimentos de longa duração e construção de curvas comparativas de densidade de corrente em relação ao potencial da célula, ou seja, obtenção experimental de curvas de polarização, além da realização de projeto experimento e análise de superfícies de resposta, visando a redução da amostragem devido ao elevado número de variáveis interdependentes.

Outro aspecto relevante para o presente trabalho é a confecção e teste de eletrodos e conjuntos Eletrodo / Membrana / Eletrodo (MEA pelo método híbrido de spray e prensagem a quente) para operação na célula unitária.

4. METODOLOGIA

4.1. Otimização de experimentos pelo planejamento fatorial e obtenção de superfícies de resposta.

A determinação da influência de uma ou mais variáveis, sobre uma outra variável de interesse, é um dos problemas mais comuns que um experimento pode enfrentar (Net95).

Tem-se, então, um certo número de fatores (controlados experimentalmente) F_1, F_2, \dots, F_k , atuando sobre o sistema em estudo, produzindo as respostas R_1, R_2, \dots, R_j . O objetivo deste tipo de experimento é descobrir a função que atua sobre os fatores (as variáveis de entrada) que produz, como saída, as respostas observadas.

Determina-se quais são os fatores e as respostas de interesse para o sistema que se deseja estudar. Em seguida deve-se definir claramente o objetivo que se pretende alcançar com o experimento, para se definir o tipo de planejamento experimental a ser utilizado.

4.2. Planejamento fatorial

Os níveis em que cada fator será estudado, ou seja, os valores dos fatores que serão empregados nos experimentos, devem ser especificados. Por exemplo, temperaturas de 70°C, 75°C, 80°C e 85°C e utilização de catalisadores diferentes A, B e C, em um experimento qualquer.

Cada ensaio experimental é definido por uma combinação destes níveis, sendo o planejamento fatorial a realização de experimentos para todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Como no caso citado

anteriormente, 4 níveis num fator e 3 no outro, serão necessários no mínimo $4 \times 3 = 12$ ensaios diferentes, sendo este um planejamento fatorial 4×3 .

A listagem de todas as combinações é chamada matriz de planejamento.

De forma geral se houver n_1 níveis no fator 1, n_2 níveis no fator 2 e n_k níveis do fator k, ter-se-á um planejamento fatorial $n_1 \times n_2 \times \dots \times n_k$.

Deve-se, no entanto, fazer pelo menos uma duplicata dos experimentos para obter uma estimativa do erro experimental associado à determinação de uma resposta individual. Esta determinação é importante para se decidir se existem ou não efeitos estatisticamente significativos dos fatores sobre uma resposta.

Para o caso mais simples de todos, o planejamento fatorial tem todas as variáveis estudadas em apenas dois níveis. Havendo k variáveis controladas experimentalmente (k fatores), o planejamento de dois níveis irá requerer a realização de $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$ ensaios diferentes. Este é chamado de planejamento fatorial 2^k .

Quando o efeito de uma variável depende de outra, dizemos que as variáveis interagem.

Para evitar a ocorrência de distorção estatística nos resultados os ensaios devem ser realizados em ordem totalmente aleatória.

4.3. Metodologia de superfície de resposta

Esta metodologia é utilizada com grande sucesso na modelagem de diversos processos industriais. A metodologia de superfície de resposta (Response Surface Methodology) é uma técnica de otimização que se baseia no planejamento fatorial. Esta metodologia foi introduzida por G.E. Box na década de 1950.

A técnica é constituída de duas etapas distintas que são repetidas tantas vezes quantas forem necessárias para se atingir uma região ótima da superfície investigada. A primeira etapa é a modelagem que normalmente é feita ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamentos fatoriais. A outra etapa é o deslocamento, seguindo-se a trajetória em que a resposta é mais pronunciada, caminho da máxima inclinação de um determinado modelo.

O deslocamento é feito com novos experimentos que se deslocam acive acima, mas se for longe demais, começam a descer. Para-se, então, o deslocamento e começa-se o exame da região que apresentou melhor rendimento. Para isso faz-se um novo planejamento idêntico ao primeiro, mas centrado em torno do ponto correspondente a estes melhores valores.

O planejamento em estrela é realizado para este fim, geralmente quando se tem mais parâmetros do que níveis. Para se realizar um planejamento estrela acrescenta-se ao planejamento já existente um planejamento idêntico, porém girado de 45 graus em relação ao planejamento de partida. O resultado é uma distribuição ortogonal.

Pode-se, então, escrever a equação do modelo ajustado.

Na metodologia de superfície de resposta não tem como restrição o número de variáveis nem o número de respostas, podendo ser aplicada a qualquer número de variáveis independentes e pode modelar simultaneamente várias respostas.

4.4. Método de fabricação de MEAs utilizado

4.4.1. Tratamento da membrana

O procedimento utilizado pelo grupo de Células a combustível do IPEN para a limpeza, ativação e hidratação das membranas é descrito a seguir:

A membrana é recortada em pedaços de aproximadamente 10 x 10cm, lavada com água ultrapura (qualidade Millipore – modelo Elix 3) durante 1 hora a 80°C, a seguir, ela é tratada com água oxigenada 3% (água oxigenada 10 volumes) durante 1 hora a 80°C, para eliminar as impurezas orgânicas que porventura estejam contidas no polímero.

A membrana é então lavada com água ultrapura para eliminar os traços de água oxigenada, durante 1 hora a 80°C por 3 vezes.

Para eliminar as impurezas metálicas ela é limpa com solução aquosa de ácido sulfúrico 1mol L⁻¹ durante 1 hora a 80°C.

Finalmente, para eliminar os traços de ácido sulfúrico, lavagem com água ultrapura durante 1 hora a 80°C por 3 vezes.

Terminado o procedimento de tratamento, a membrana deve ser guardada em água ultrapura, com frasco fechado, até o momento de sua utilização. A membrana não deve ser manipulada com as mãos ou objetos metálicos.

4.4.2. Preparação dos eletrodos de difusão gasosa e dos MEA's

Após o tratamento da membrana polimérica, prepara-se a tinta catalítica e a produção dos eletrodos de difusão gasosa pelo processo híbrido de spray e prensagem a quente.

A tinta catalítica utilizada para fabricação dos eletrodos é composta por 0,4g de material catalisador com 20 % em massa de Pt, 10g de água ultrapura (qualidade Millipore – modelo Elix 3) (resistividade de ~10 M Ω cm), e 2,18g de solução de ionômero do Nafion® em água a 10% em massa, sobre uma membrana de Nafion® 115. A preparação da tinta consiste em pesar o negro de fumo com 20% em massa de Pt em uma balança analítica e, em seguida, adicionar a água ultrapura. A suspensão é, então, colocada em um banho de ultra-som (Desruptor de Células Ultra-Sônico Unique) por 30 segundos. Adiciona-

se a solução de Nafion[®] na suspensão anterior e agita-se magneticamente por 12 horas.

Para se aplicar a tinta nas faces da membrana polimérica, esta é montada em uma moldura metálica, entre juntas de Teflon[®]. O conjunto é encaixado numa chamada mesa de vácuo, previamente aquecida. A tinta catalítica é aplicada verticalmente, por spray, com movimentos de vai e vem, na primeira face da membrana. O conjunto é retirado da mesa de vácuo e colocado na estufa, a 100 °C. O conjunto é pesado e recolocado na mesa de vácuo, em posição inversa da anterior sobre a qual é aplicada a tinta catalítica na segunda face da membrana. O controle da quantidade de platina é feito através de pesagem em balança analítica

Após atingir a quantidade de platina desejada, membrana é removida da moldura metálica.

Em seguida são cortados dois pedaços de tecido de carbono com 5cm de lado, ajustando-os nas faces das camadas catalíticas, utilizados como camadas difusoras. A membrana, com as camadas catalíticas e difusoras, é colocada em uma máscara de fibra de vidro com Teflon[®] entre duas placas metálicas. O conjunto é colocado na prensa hidráulica (Marconi – MA 098). O aquecimento é ligado elevando-se a temperatura até 120°C. Aplica-se, então, a pressão de 5 toneladas por 2 minutos. O conjunto é retirado da prensa e, após o resfriamento, o MEA está pronto para ser instalado na célula a combustível.

4.5. Construção das curvas de polarização

O MEA mais os espaçadores de Teflon[®] são colocados entre placas de grafite (Electrochem, EUA) que possuem dois orifícios, sendo que um deles permite a entrada do gás que alimenta a célula e o outro é o responsável pela eliminação do excesso de gás que não reagiu. O sistema é parafusado, permitindo a mobilidade do conjunto.

O hidrogênio passa através de uma câmara de umidificação, onde é aquecido e saturado com vapor d'água, em seguida é distribuído uniformemente pelo eletrodo através de canais em forma de serpentina presentes entre os dois orifícios das placas de grafite. O oxigênio também é distribuído uniformemente pelo eletrodo, mas não foi umidificado nestes experimentos.

As placas de grafite contêm ainda, orifícios para a entrada de um termopar e um conjunto de resistências que permitem a programação e o controle de temperatura. O sistema é também conectado a coletores de corrente chamado carga dinâmica (TDI-Modelo RBL488) A célula já montada é monitorada por uma estação de trabalho que permite o controle da temperatura das câmaras de umidificação, da pressão e fluxo de massa dos gases reagentes, além do controle de corrente e potencial.

As curvas de polarização, medidas nas células unitárias experimentais ligadas às cargas dinâmicas, são uma medida direta do desempenho e eficiência de cada eletrodo/MEA.

Cada curva de polarização é realizada sob a condição de valor um constante de excesso de gases, ou seja, os valores de vazões são ajustados ponto a ponto, segundo a corrente produzida, para um mesmo fator de utilização; assim, as condições de umidificação da membrana são mantidas constantes em toda a curva. O procedimento adotado para a construção da curva de polarização foi o seguinte:

Após um período de estabilização do sistema em funcionamento de aproximadamente 2 horas, aciona-se a carga dinâmica na corrente máxima.

As medições de corrente e tensão são realizadas de dois em dois minutos com a redução da corrente de dois em dois amperes, sendo que a partir de 2,0A, baixa-se para 1,0A, a seguir para 0,5A e, finalmente para circuito aberto (0,0A).

Observa-se que no final do experimento são realizadas medições com intervalos menores de corrente (de 0,1 em 0,1 A) para que pontos mais próximos no gráfico possam ser obtidos, aumentando a precisão nesta região. Com isso obtemos uma maior confiabilidade no gráfico. Os resultados obtidos podem variar

com a qualidade e utilização do MEA. Deve-se, entretanto, ter os mesmos critérios para se comparar diferentes curvas de polarização.

Para as curvas de polarização realizadas neste trabalho, os parâmetros variados foram:

- a) temperatura da célula (55 a 80°C),
- b) temperatura de umidificação (60 a 90°C),
- c) fluxo de H₂ (50 a 90% de consumo),
- d) fluxo de O₂ (35 a 75% de consumo),
- e) fluxo dos gases com variação estequiométrica constante H₂; O₂ (1;0,5).

Obtiveram-se diversas curvas de polarização com os MEAs produzidos da mesma maneira, aspergindo-se uma tinta com 0,4g de material catalisador, 10g de água ultrapura e 2,18g de solução de ionômero sobre uma membrana de Nafion® 115, seguido de prensagem a quente por dois minutos.

4.6. Medidas de impedância eletroquímica

A célula é colocada em operação por um período de 2 horas, variando-se as condições para cada experimento. Após o período de estabilização, foram realizados experimentos de impedância utilizando-se a carga dinâmica (TDI– Modelo RBL488) acoplada a um PC4 Potenciostato/ Galvanostato/ZRA com “software” EIS300 da Gamry Instruments. Os experimentos realizados obedeceram a um intervalo de meia hora entre eles. Em todos os experimentos de impedância foi aplicada uma perturbação AC de 5 mV rms com a frequência variando de 0,1 Hz a 10 kHz. Para estes experimentos o eletrodo de trabalho foi considerado como sendo o cátodo e o contra-eletrodo foi considerado como sendo o ânodo, que também foi usado como eletrodo de referência.

Três projetos experimento foram realizados, para se identificar a região de melhor performance da célula.

Para tanto, espectros de impedância eletroquímica foram obtidos com a célula a combustível unitária do tipo PEM, operando em diferentes condições, de acordo com a ordem aleatória estabelecida, mantendo-se constante a corrente a 2.5 A. Um planejamento estrela foi realizado com alguns dos experimentos no ponto central e outros variando com um fator de dois níveis dentro do cubo elaborado, e pontos de estrela fora deste cubo. Este arranjo de experimentos produz uma variação operacional dos parâmetros suficiente para a análise estatística que foi realizada posteriormente.

Os resultados foram analisados no programa STATÍSTICA (Sta96).

Os parâmetros escolhidos para controle experimental na fase de otimização estão mostrados na Tab. (1):

TABELA 1. Parâmetros para controle experimental.

1. Temperatura de funcionamento da célula (T_{cel})	60 à 80°C
2. Vazão de H_2 (V_{H_2})	35 a 95% de consumo
3. Vazão de O_2 (V_{O_2})	35 a 75% de consumo

Como variáveis dependentes utilizamos: tensão antes (T_{0M}) e após (T_{5M}) a realização das curvas de espectroscopia de impedância, impedância Z a baixas frequências (ZBF), frequência no ponto mínimo ($FREQPM$) e ângulo no ponto mínimo ($ANGPM$).

Variando-se os parâmetro de controle experimental de forma aleatória foram obtidas as variáveis dependentes através do multímetro e das curvas de Bode e de Nyquist dos experimentos de impedância eletroquímica.

Os 30 resultados obtidos após o término da seqüência de experimentos foram analisados no programa de estatística para Windows de onde se pôde determinar, juntamente com o resultado das curvas de polarização, os pontos de ótimos da célula a combustível unitária nestas condições.

5 . RESULTADOS E DISCUSSÃO

Três MEAs foram produzidos pelo método híbrido de spray e prensagem a quente, desenvolvido no pelo grupo de células a combustível do IPEN (Lin03), com uma carga de catalisador de aproximadamente 0,4mg de platina em cada eletrodo. Foram obtidos diversas curvas de polarização com estes MEAs confeccionados com uma tinta contendo 0,4g de material catalisador, 10g de água ultra pura e 2,18g de solução de ionômero sobre uma membrana de Nafion® 105.

Um MEA comercial da Electrochem contendo a mesma carga de catalisador, 0,4mg de platina no cátodo e 0,4mg de platina no ânodo, também foi utilizado como referência, para comparação.

Os parâmetros analisados e suas faixas de estudo foram: temperatura da célula (55 a 80°C), temperatura de umidificação (60 a 90°C), fluxo de hidrogênio (50 a 90% de consumo), fluxo de oxigênio (35 a 75% de consumo) e fluxo dos gases com variação estequiométrica constante, hidrogênio; oxigênio (1: 0,5), (35 a 75% de consumo). Cada parâmetro foi variado individualmente, mantendo-se constantes os outros em: temperatura da célula 65°C, temperatura de umidificação 80°C, fluxo de hidrogênio 50% de consumo, fluxo de oxigênio 50% de consumo com variação estequiométrica constante, hidrogênio; oxigênio (1 : 0,5).

Para os experimentos foram utilizados os seguintes MEAs: *MEA Comercial* Electrochem com 0,4mg de platina no cátodo e no ânodo e Nafion® 105. Os MEAs produzidos no laboratório são: *MEA TS 01* com 0,47mg de platina no cátodo, 0,48mg de platina no ânodo , *MEA TS 02*, com 0,40 e 0,41mg de platina no cátodo e no ânodo, respectivamente , e *MEA TS 03* com 0,41 e 0,44mg de platina no cátodo e no ânodo, todos os MEAs produzidos no laboratório contém a membrana de Nafion® 105.

5.1. Efeito da temperatura de operação

A análise das curvas de polarização foram realizadas levando-se em conta uma tensão de operação utilizada comercialmente, em uma célula a combustível do tipo PEM. O valor estipulado foi, então, 600mV.

Como pode ser observado nas Fig. (6), (7), (8) e (9), ao se variar a temperatura da célula de 55 a 80°C, com intervalos de 5°C entre eles, e mantendo os outros parâmetros constantes, observou-se uma melhora em seu desempenho conforme o aumento da temperatura, chegando a maiores densidades de corrente a 75 e 80°C. Este fato se explica pela ativação térmica dos processos envolvidos na célula, como ativação e transporte de massa. Uma outra explicação seria a melhor uniformidade de distribuição de água, pois esta é introduzida na célula a aproximadamente 80°C. Desta forma a água não se condensa na entrada da célula, o que prejudicaria seu desempenho.

Pode ser observado também que a baixas densidades de corrente, até por volta de 400mA/cm², a influência da temperatura da célula é muito pequena. Isso pode indicar que na região de polarização por ativação existe uma fraca dependência com a temperatura no intervalo estudado.

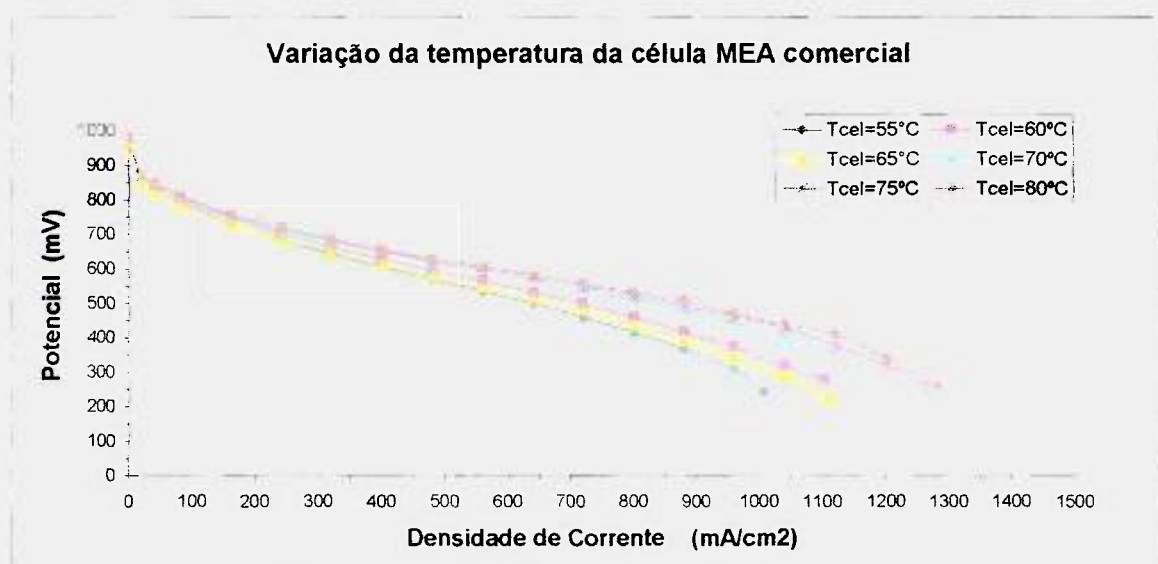


FIGURA 6. Curvas de polarização com variação da temperatura da célula de 55 a 80°C, para o MEA comercial.

Ao escolhermos um potencial de 600 mV para análise, observou-se no gráfico da Fig. (6) que a temperatura ideal de operação está entre 75 e 80°C.

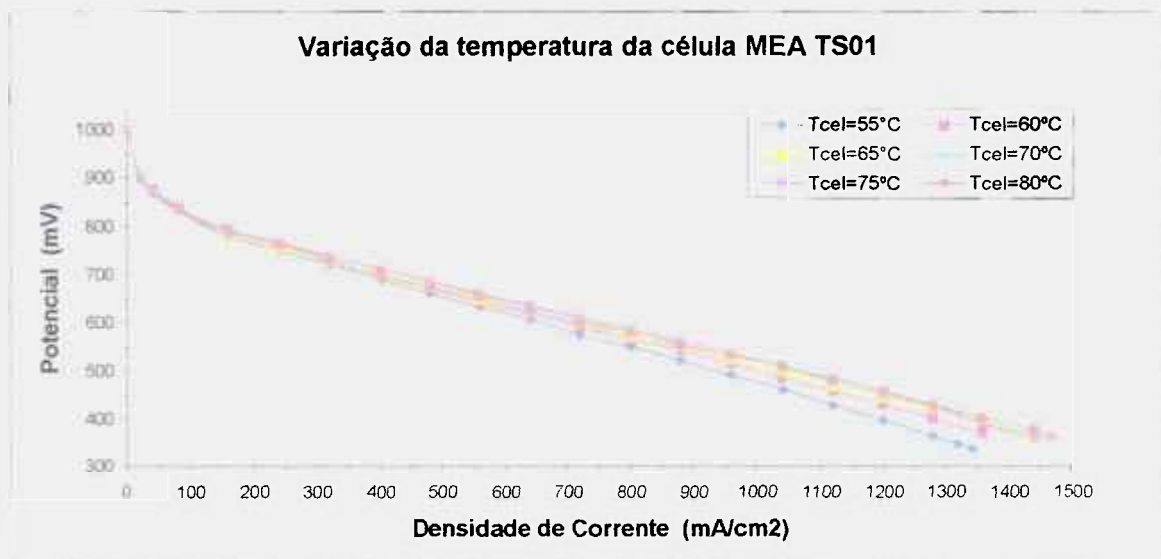


FIGURA 7. Curvas de polarização com variação da temperatura da célula de 55 a 80°C, para o MEA TS 01

Do mesmo modo pela Fig. (7), observou-se um melhor desempenho na célula com o MEA TS 01, para a temperatura de 75°C.

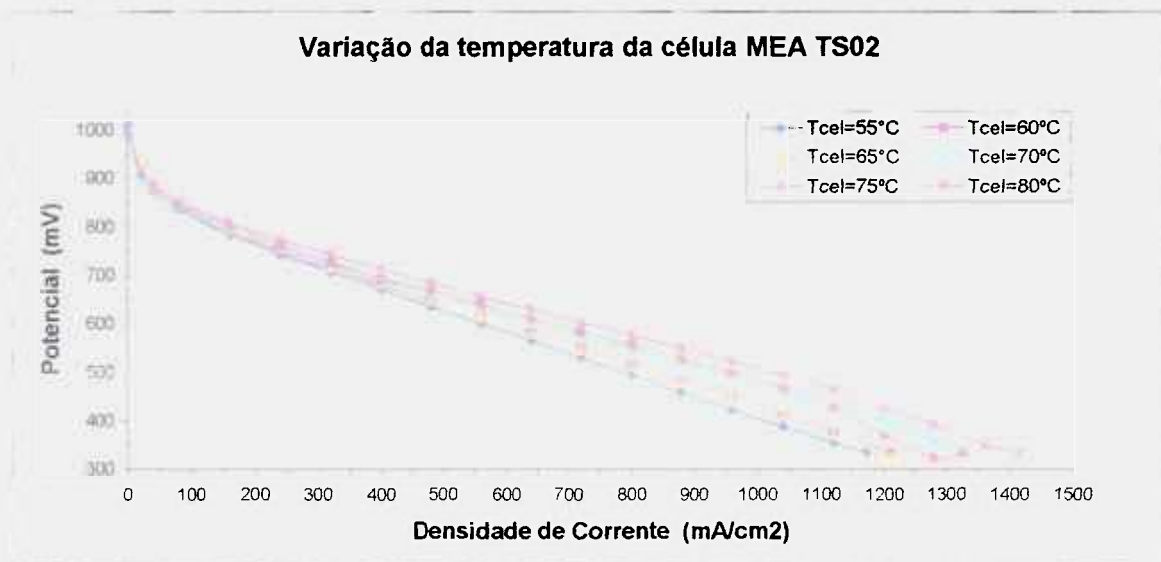


FIGURA 8. Curvas de polarização com variação da temperatura da célula de 55 a 80°C, para o MEA TS 02.

Na Fig. (8), observa-se a temperatura da célula que produz melhor desempenho como sendo 75°C.

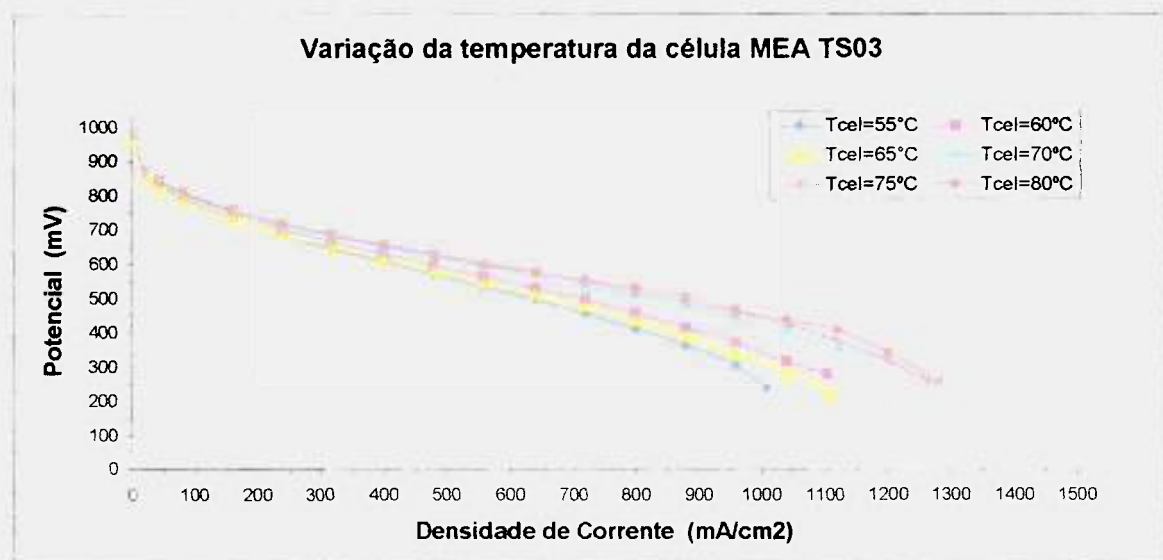


FIGURA 9. Curvas de polarização com variação da temperatura da célula de 55 a 80°C, para o MEA comercial.

Novamente a curva de melhor desempenho da célula, com o MEA TS 03 (Fig. 9) está em torno de 75°C, que se localiza levemente acima da curva de 80°C.

Uma outra observação em experimentos prévios foi o fato de que, quando se eleva a temperatura acima de noventa graus, a célula apresenta uma queda em seu desempenho, se comportando de forma muito instável, isto pode ser explicado pelo ressecamento da membrana polimérica aumentando a resistência desta ao transporte iônico.

O transporte de água na célula é fundamental para que ocorra a condutividade protônica, e, para isso, a membrana deve permanecer hidratada, assim como os eletrodos pois estes possuem ionômero em sua composição. O transporte de água na membrana é o resultado entre a eletro osmose e a difusão reversa e pode não ser totalmente homogênea ao longo da membrana.

O excesso de água deve ser removido para minimizar o sobrepotencial de transporte de massa (difusão) devido a inundação.

O gerenciamento de água está proximamente ligado ao gerenciamento de temperatura, pois esta pode provocar a evaporação ou condensação de água.

5.2. Efeito da temperatura de umidificação

Nos gráficos seguintes, Fig. (10), (11), (12) e (13) pode-se observar a influência da temperatura de umidificação na célula. A curva mais uniforme foi obtida a 80°C. A menores temperaturas seu desempenho fica menos estável, provavelmente, devido a maiores variações de concentração de água no sistema. A maiores temperaturas, seu rendimento é prejudicado, provavelmente, por uma alta condensação de água na entrada da célula e nos canais de distribuição de gases internos, diminuindo a área ativa dos eletrodos.

Apesar desta pequena variação, a temperatura de umidificação não se mostrou uma variável muito importante no desempenho da célula. No entanto, a altas densidades de corrente, na região de polarização por transporte de massa, observou-se uma maior variação, principalmente nas Fig. (10) e (13). O relevante é que a estas densidades de corrente, a temperatura de umidificação que produz uma melhor performance é de 80°C. Isto pode estar relacionado a maior produção de água pelo sistema nestas condições, o que requer uma menor umidificação por parte do gás de alimentação.

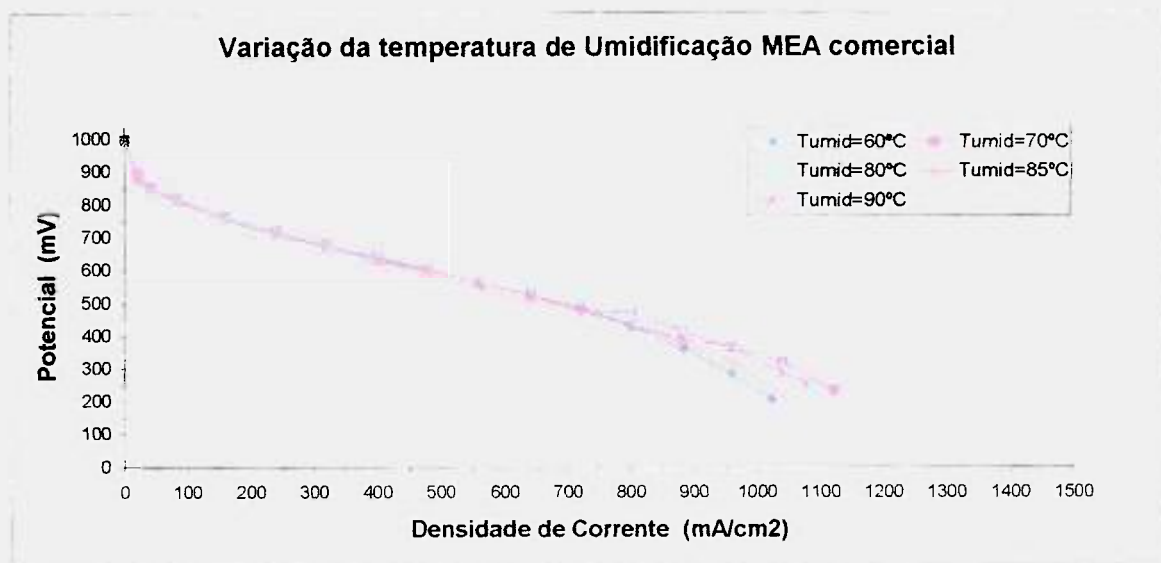


FIGURA 10 Curvas de polarização com variação da temperatura de umidificação de 60 a 90°C, para o MEA comercial.

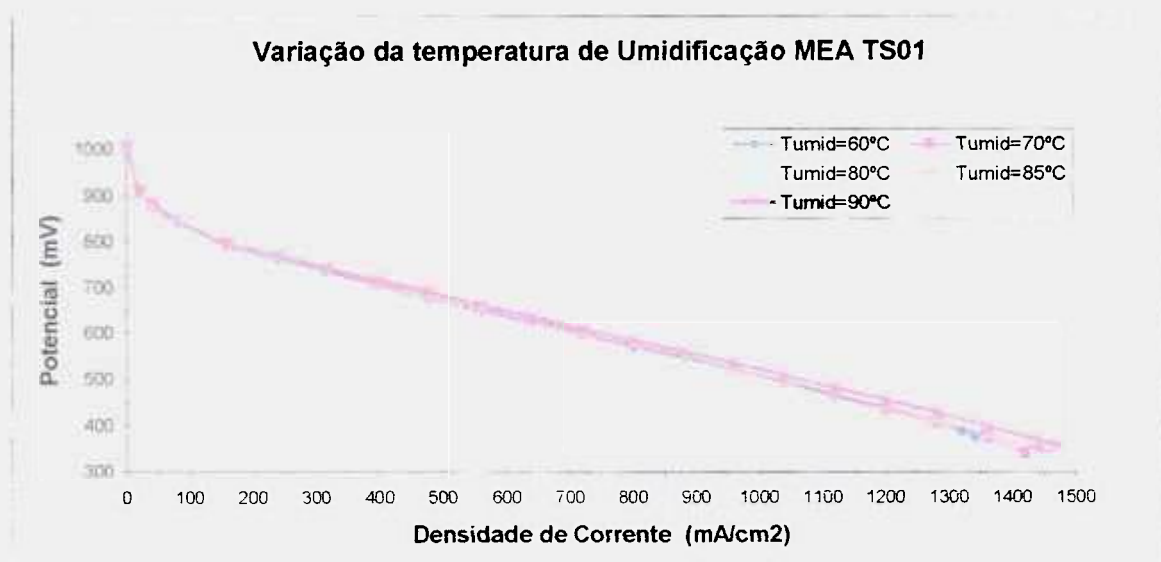


FIGURA 11 Curvas de polarização com variação da temperatura de umidificação de 60 a 90°C, para o MEA TS 01.

A umidificação do gás oxidante fornecido no cátodo não foi estudada, pois a água formada neste eletrodo foi considerada suficiente para a manutenção da umidade da membrana nesta região.

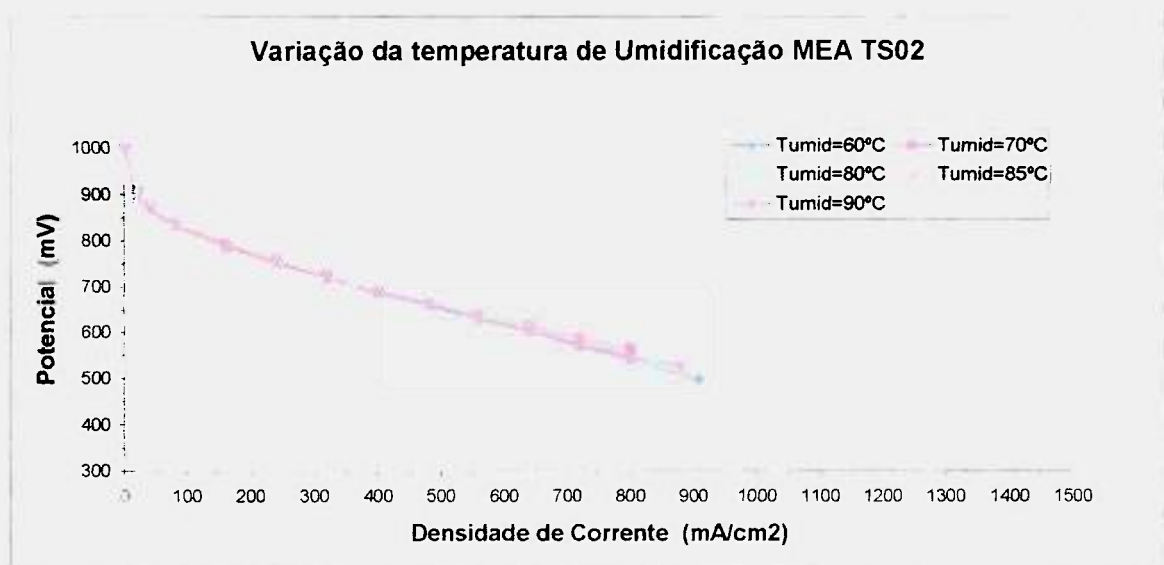


FIGURA 12 Curvas de polarização com variação da temperatura de umidificação de 60 a 90°C, para o MEA TS 02.

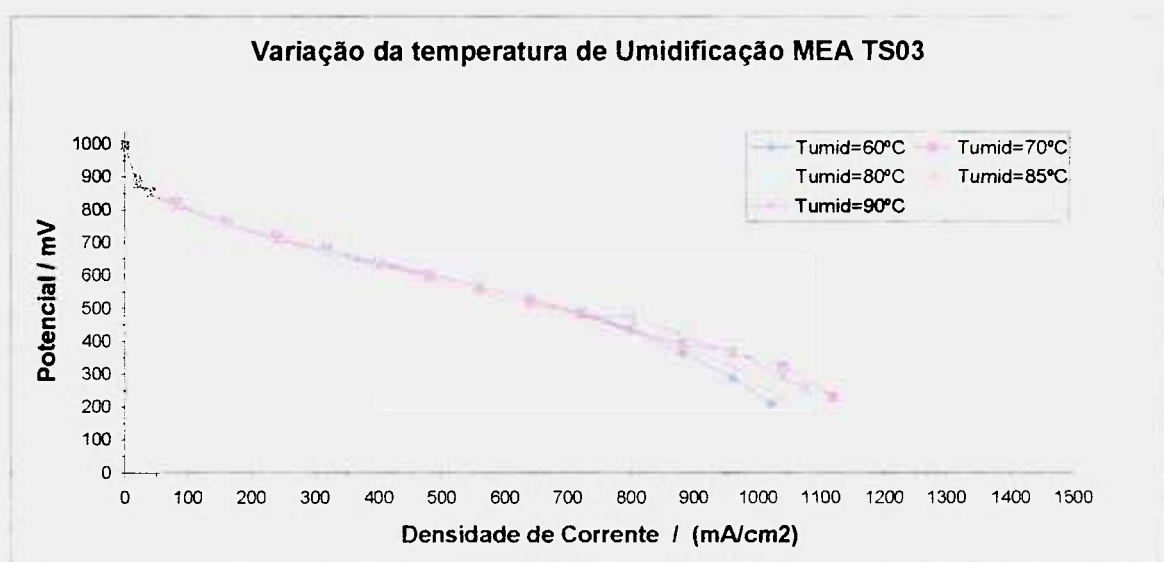


FIGURA 13 Curvas de polarização com variação da temperatura de umidificação de 60 a 90°C, para o MEA TS 03.

5.3. Efeito das vazões gasosas

Nos gráficos a seguir, observou-se a influência da vazão de gases, onde o H_2 variou de 50 a 90% de consumo, ou seja, com 50 a 10% de excesso. Para o oxigênio, manteve-se constante a porcentagem de consumo em 50%, as outras variáveis também foram mantidas constantes, como citado anteriormente.

A variável vazão de hidrogênio, não se mostrou muito relevante, como pode ser observado nas Fig. (14) e (15).

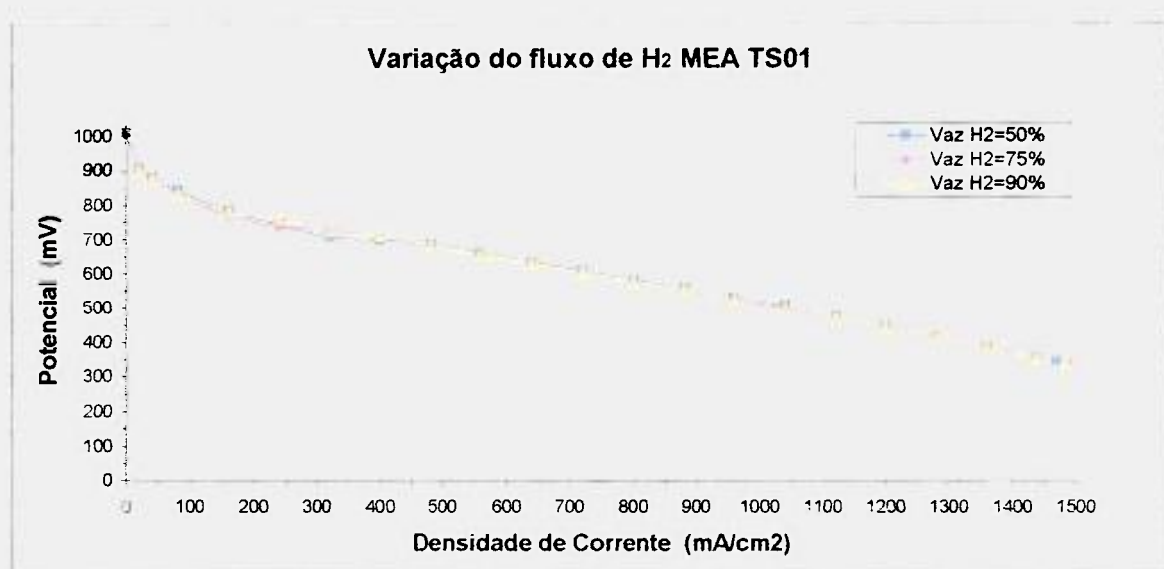


FIGURA 14 Curvas de polarização com variação do fluxo de H_2 de 50 a 90% de consumo, para o MEA TS 01.

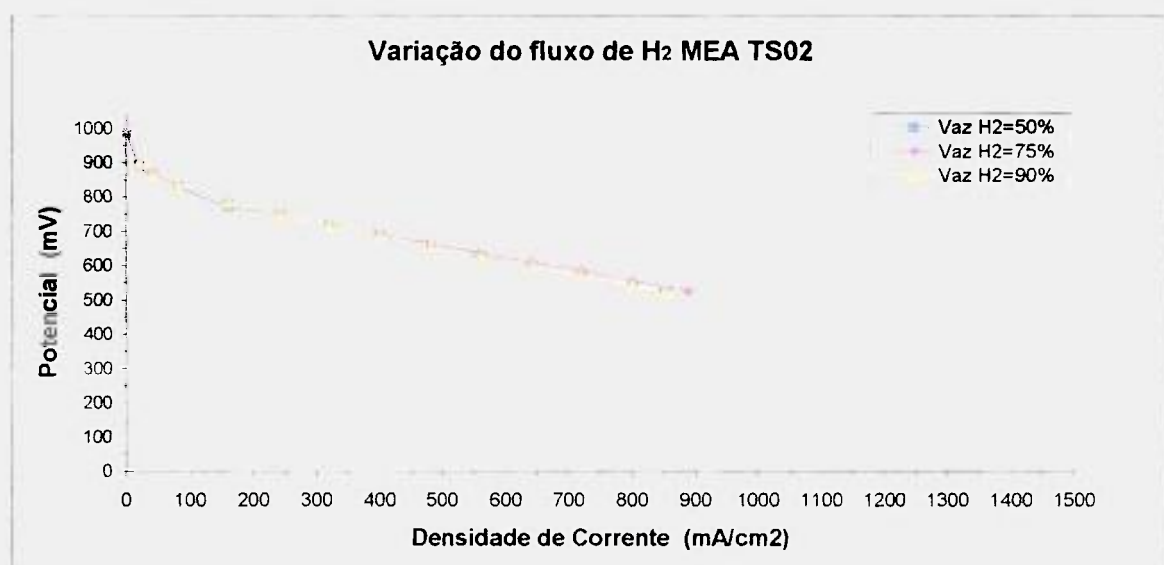


FIGURA 15 Curvas de polarização com variação do fluxo de H_2 de 50 a 90% de consumo, para o MEA TS 02.

Por outro lado a vazão de oxigênio, com porcentagem de consumo de hidrogênio mantida constante em 50%, já começa a apresentar uma maior variação a 600 mV, como pode ser observado nas Fig. (16), (17), (18) e (19), o que também fica evidente quando se varia a vazão dos dois gases numa proporção estequiométrica de 1 para 0,5 (Fig. 19, 20, 21 22 e 23).

Quanto maior a vazão de oxigênio, ou seja, maior o excesso, melhor o desempenho da célula. Este fato se explica devido ao arraste de água formada no cátodo, melhorando as condições de difusão de oxigênio (em contra corrente) até os sites ativos nesta faixa de estudo.

Esta tendência interessante fica evidenciada nas Fig. (17) e (21) onde, a baixas vazões de oxigênio, a célula apresentou um comportamento atípico e muito instável. Este comportamento se deu na região de polarização por queda ôhmica, onde aparentemente, todo o oxigênio está sendo consumido provocando o acúmulo de água na cátodo prejudicando a reação, pois neste caso, o excesso de gás não era suficiente para arrastar a água formada. Porém a maiores densidades de corrente, este fenômeno diminuiu, provavelmente devido ao aumento de vazão do oxigênio (que ocorre para se manter a porcentagem de consumo dos gases), arrastando a água formada no cátodo.

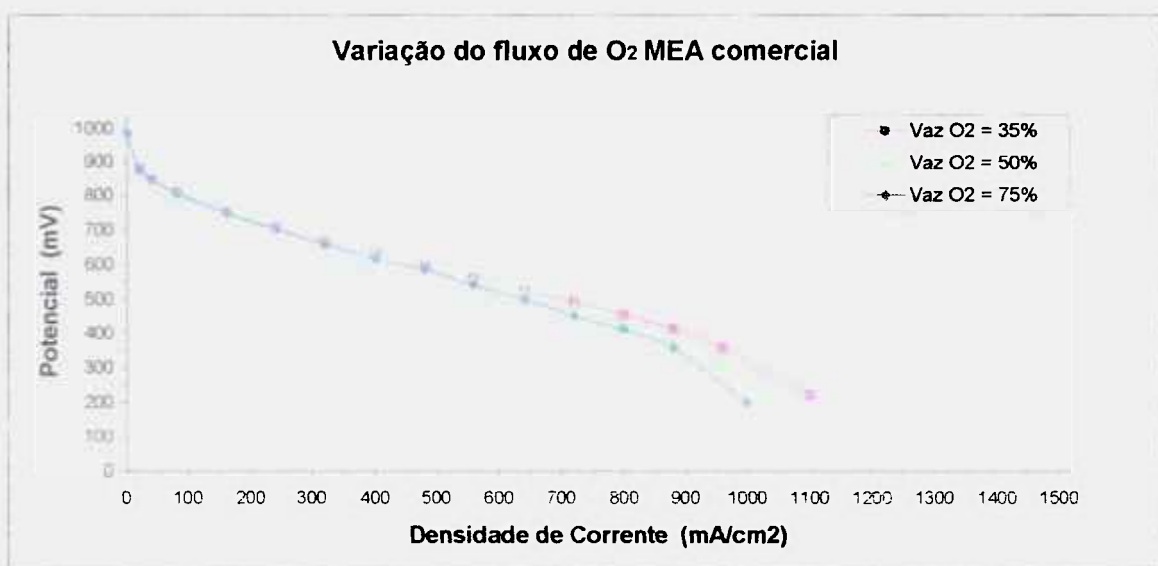


FIGURA 16 Curvas de polarização com variação do fluxo de O₂ de 35 a 75% de consumo, para o MEA comercial.

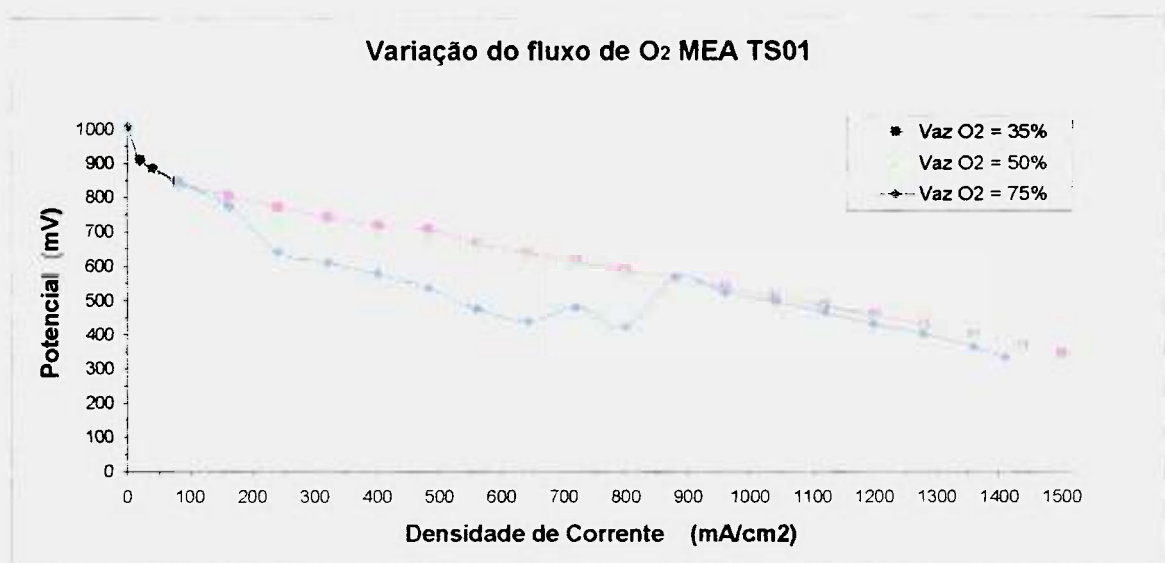


FIGURA 17 Curvas de polarização com variação do fluxo de O₂ de 35 a 75% de consumo, para o MEA TS 01.

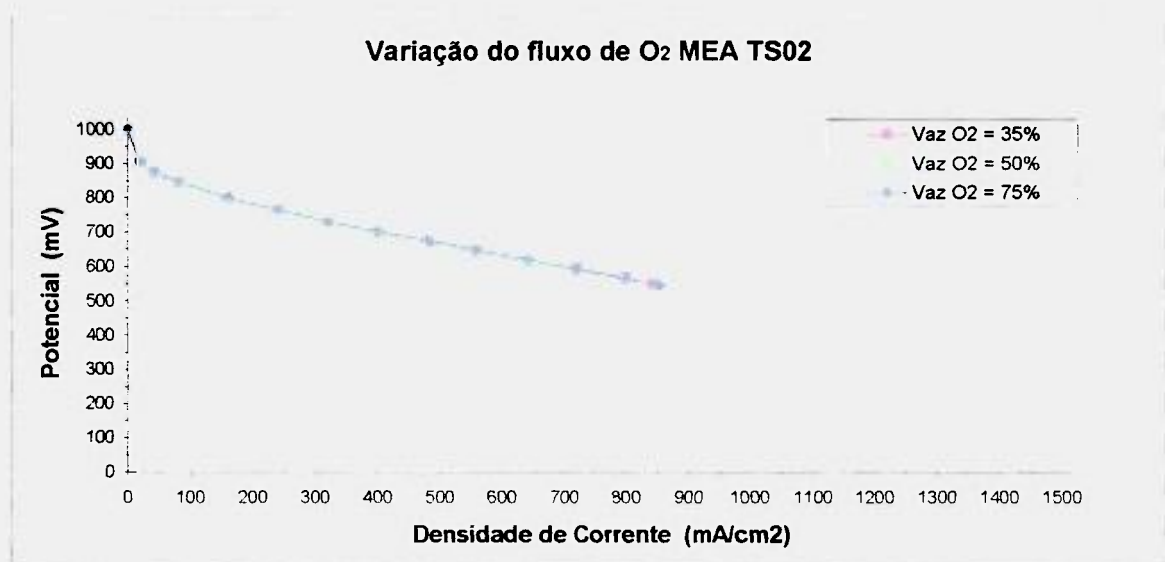


FIGURA 18 Curvas de polarização com variação do fluxo de O₂ de 35 a 75% de consumo, para o MEA TS 02.

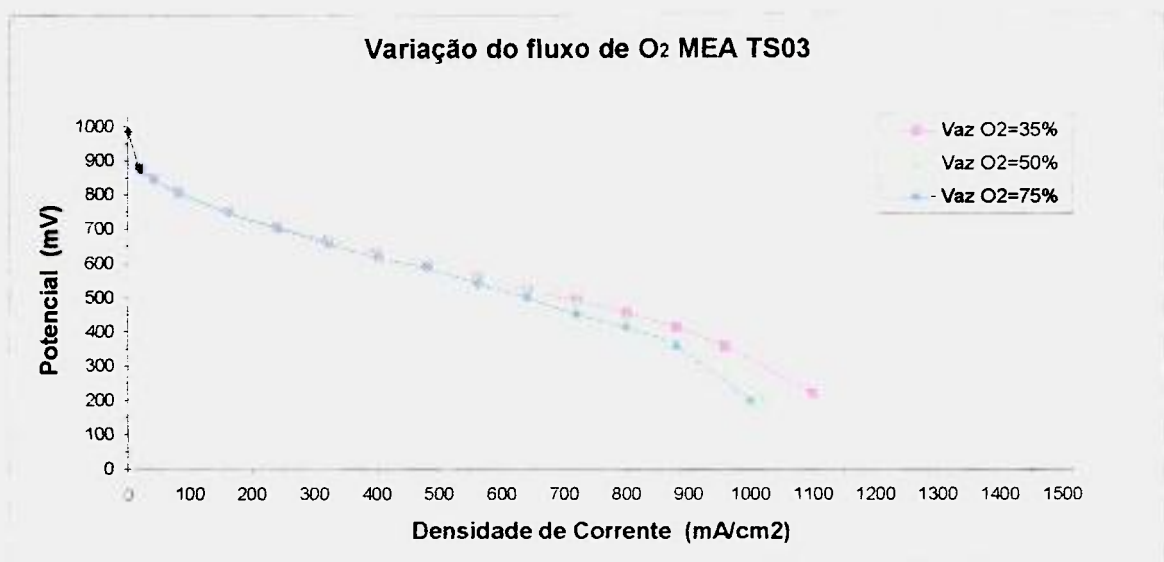


FIGURA 19. Curvas de polarização com variação do fluxo de O₂ de 35 a 75% de consumo, para o MEA TS 03.

Os gráficos a seguir apresentam a variação de comportamento da célula em função do fluxo dos gases, variando-se a porcentagem de consumo de forma estequiométrica (1: 0,5) para manter as mesmas condições de umidificação da membrana.

Como pode ser observado nas Fig. (20), (21), (22) e (23) a vazão dos gases em conjunto provoca uma variação na performance da célula. Levando-se em consideração que a variação da porcentagem de consumo do hidrogênio não provocou alterações em seu comportamento, pode-se considerar que esta variação é provavelmente devida ao fluxo de oxigênio.

A mesma explicação foi citada sobre o excesso de oxigênio, se aplica neste caso, no intervalo estudado.

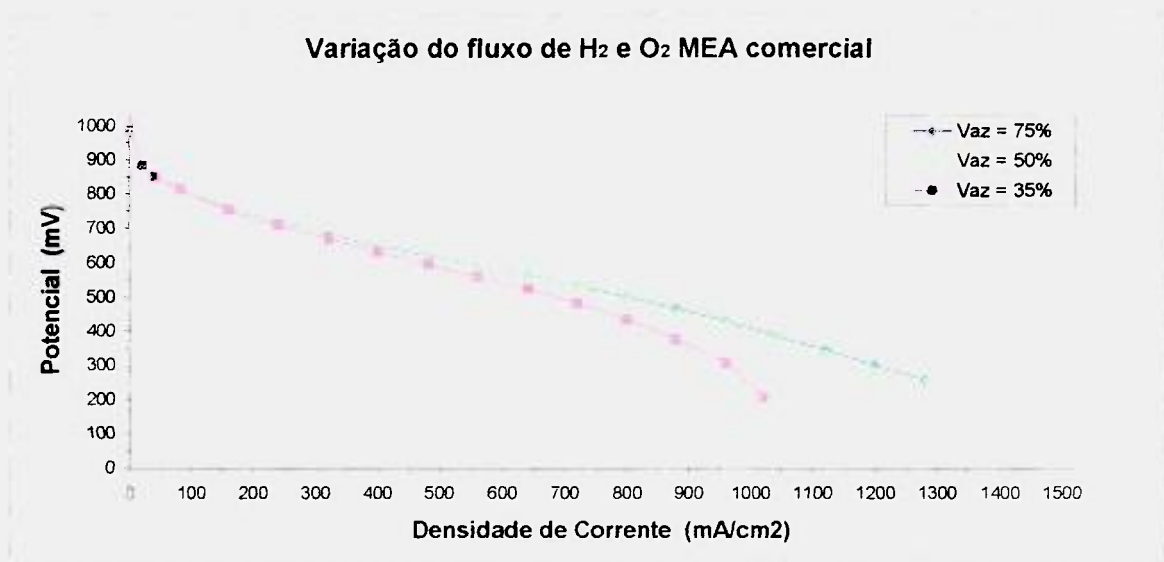


FIGURA 20. Curvas de polarização com variação do fluxo de H₂ e O₂ de 35 a 75% de consumo, para o MEA comercial.

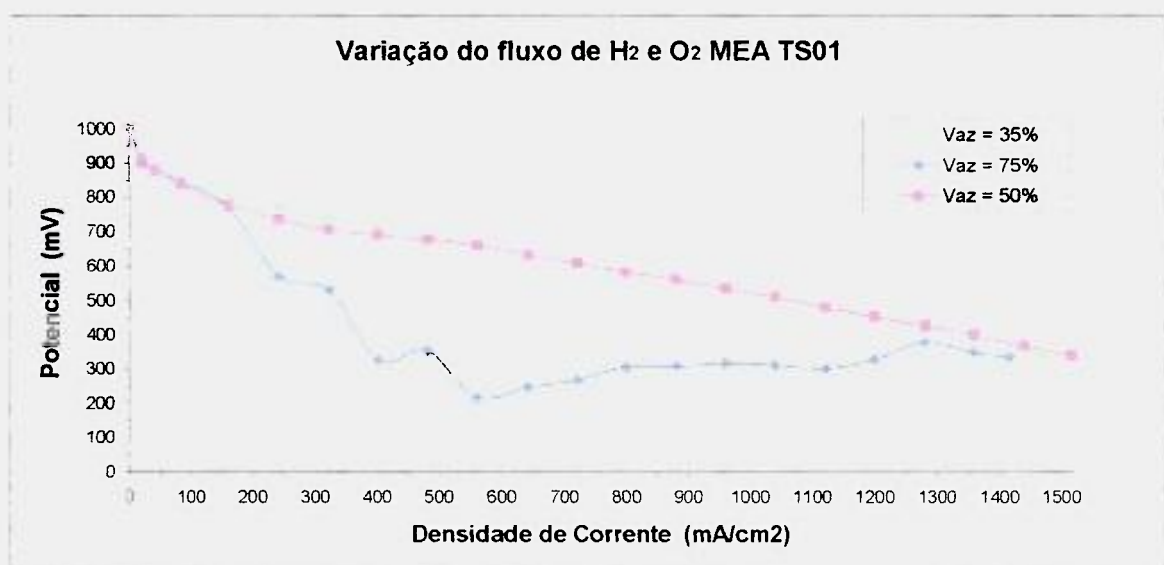


FIGURA 21. Curvas de polarização com variação do fluxo de H₂ e O₂ de 35 a 75% de consumo, para o MEA TS 01.

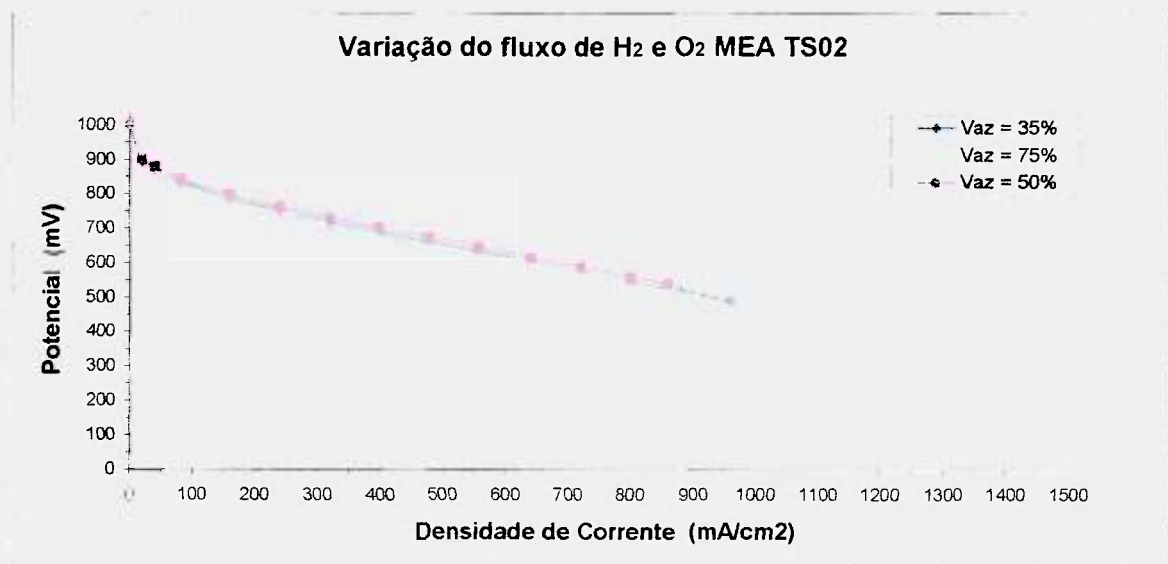


FIGURA 22. Curvas de polarização com variação do fluxo de H₂ e O₂ de 35 a 75% de consumo, para o MEA TS 02.

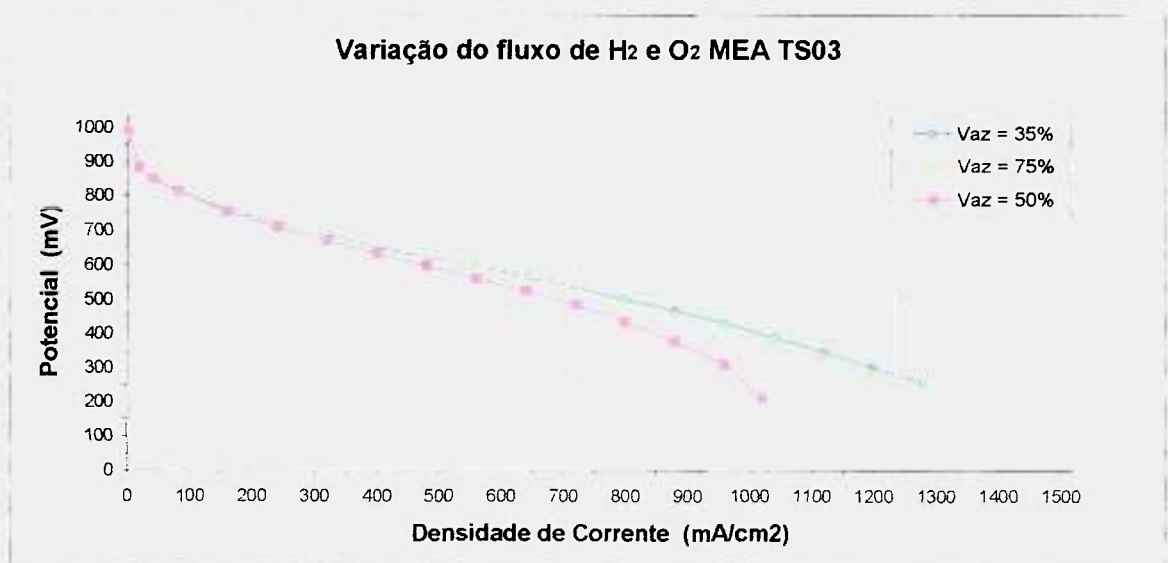


FIGURA 23 Curvas de polarização com variação do fluxo de H₂ e O₂ de 35 a 75% de consumo, para o MEA TS 03.

5.4. Efeito estatístico

Espectros de impedância eletroquímica foram obtidos, com a célula a combustível unitária do tipo PEM em diferentes condições de operação de acordo com a ordem aleatória estabelecida indicada na Tab.(2) com a temperatura de funcionamento da célula (T_{cel}) variando de 60 a 80°C, vazão de hidrogênio (VH_2) variando de 5 a 55% de excesso e vazão de oxigênio (VO_2) variando de 25 a 65% de excesso.

Experimentos foram realizados com a utilização da metodologia de superfície de resposta, onde um planejamento estrela foi realizado com alguns dos experimentos no ponto central e outros variando com um fator de dois níveis dentro do cubo elaborado, e pontos de estrela fora deste cubo. Este arranjo de experimentos produz uma variação operacional dos parâmetros suficiente para a análise estatística que foi realizada posteriormente no programa STATÍSTICA V.5.1.

A Tab. (3) apresenta os resultados obtidos de tensão antes (T_{0M}) e após (T_{5M}) a realização das curvas de espectroscopia de impedância eletroquímica, coletados através do multímetro. A impedância Z a baixas frequências (ZBF), a frequência no ponto mínimo ($FREQPM$) e o ângulo no ponto mínimo ($ANGPM$), foram coletados nas curvas de Bode e de Nyquist dos experimentos de impedância eletroquímica.

O ponto mínimo no diagrama de Bode foi escolhido pois, para o ângulo de fase e a frequência correspondente, nesta região, tem-se a interface entre dois fenômenos eletroquímicos de cinéticas diferentes (as reações do cátodo e do ânodo). Esta região indica, também, o quanto o sistema é capacitivo ou resistivo, onde em sistemas puramente capacitivos o ângulo será de -90° em baixas frequências, e quando ele vai se afastando deste ângulo, ocorre a variação de intensidade dos efeitos resistivos, que são, então, intensificados (Nar00).

No caso da impedância a baixas frequências, o valor da impedância (Z real) com a menor frequência corresponde a resistência total do conjunto eletrodo/eletrólito (Wil04).

TABELA 2. Condições de operação da célula a combustível tipo PEM organizadas de forma aleatória para o estudo estatístico.

	Replica	Bloco	Tcel	VH ₂	VO ₂
1	1	1	60	5	35
2	1	1	60	55	65
3	1	1	80	5	65
4	1	1	80	55	35
5 (C)	1	1	70	30	50
6	1	2	60	5	35
7	1	2	60	55	65
8	1	2	80	5	65
9	1	2	80	55	35
10 (C)	1	2	70	30	50
11	1	3	60	5	65
12	1	3	80	55	35
13	1	3	70	5	35
14	1	3	70	55	65
15	1	3	70	30	50
16	1	3	70	5	65
17 (C)	1	3	70	55	35
18	2	1	60	5	35
19	2	1	60	55	65
20	2	1	80	30	50
21	2	1	80	30	50
22 (C)	2	1	70	30	50
23	2	2	60	5	50
24	2	2	60	55	50
25	2	2	80	30	35
26	2	2	80	30	65
27 (C)	2	2	70	30	50
28	2	3	60	30	50
29	2	3	80	30	50
30	2	3	70	5	50
31	2	3	70	55	50
32	2	3	70	30	35
33	2	3	70	30	65
34 (C)	2	3	70	30	50

TABELA 3 Resultados experimentais obtidos a partir dos diagramas de Bode e Nyquist e medidas de tensão.

	Tensão (0min)	Tensãc (5min)	ZBF	ANGPM	FREQPM
1	774	766	26,11	24,99	25,21
2	769	769	25,86	24,99	25,28
3	769	762	27,37	20,00	26,99
4	755	757	30,29	20,00	25,54
5 (C)	762	762	27,26	24,99	24,43
6	809	801	26,48	20,00	23,82
7	799	794	26,39	20,00	23,83
8	781	778	26,93	20,00	24,94
9	755	752	33,91	31,25	20,01
10 (C)	770	771	27,76	24,99	22,46
11	798	791	29,70	20,00	23,78
12	786	782	28,04	20,00	24,73
13	776	777	28,58	24,99	23,67
14	775	777	28,38	20,00	24,05
15	777	777	28,13	20,00	24,43
16	779	778	28,14	24,99	24,05
17 (C)	777	778	27,78	24,99	24,45
18	762	761	26,63	24,99	23,68
19	765	765	25,92	24,99	24,40
20	762	757	28,28	20,00	25,70
21	759	756	26,95	24,99	24,49
22 (C)	762	763	27,13	24,99	24,13
23	771	770	26,82	24,99	22,31
24	772	772	26,36	24,99	23,08
25	769	769	26,12	24,99	25,46
26	758	749	32,20	24,99	21,33
27 (C)	748	748	31,94	31,25	20,48
28	767	765	29,22	24,99	24,00
29	771	768	29,28	20,00	24,78
30	767	766	29,19	24,99	23,60
31	768	768	27,98	24,99	24,51
32	762	764	28,32	20,00	24,54
33	767	767	27,79	24,99	24,26
34 (C)	764	763	28,01	24,99	24,52

Utilizando-se o software de estatística (Sta96), para Windows, pôde-se realizar uma tabela de probabilidades de erro, onde, pôde-se identificar os fatores de maior influência e a possível interação entre eles. Nesta etapa foi incluída a quantidade de platina que realmente estava contida nos MEAs produzidos no laboratório, onde o MEA TS 01 possui o cátodo com 0,47mg de platina e o ânodo com 0,48mg de platina, o MEA TS 02, possui 0,40 e 0,41mg de platina no cátodo e no ânodo, respectivamente e finalmente o MEA TS 03 possui 0,41 e 0,44mg de platina em cada eletrodo, na mesma ordem dos anteriores.

Na Tab. (4) são observados os resultados estatísticos obtidos.

TABELA 4. Resultados estatísticos significativos, onde (L) é uma função linear e (Q) é uma função quadrática.

	p T_0M	p T_5M	p ZBF	p ANGPM	p FREQPM
(1)TCEL (L)	0,012256	0,011756	0,012347	0,026915	0,020386
TCEL (Q)			0,040033	0,032999	
(2)VO2 (L)	0,031056	0,007451	0,005122	0,001155	0,001002
VO2 (Q)					0,002485
(3)PT (L)	0,000006	0,000026	0,000000	0,000000	0,000000
PT (Q)			0,000002		
1L by 2L					0,039532

Na Tab. (4) só foram considerados os valores p (probabilidade de erro) iguais ou menores que 0,05 como significativos.

Os valores de p maiores que 0,05 indicam que o parâmetro analisado, provavelmente não influencia o comportamento da célula, por outro lado, quanto menor este valor, maior a influência deste parâmetro (BOX78). Os valores do parâmetro vazão de hidrogênio não são mostradas nesta tabela (Tab.4) pois ele apresentou valores p maiores que 0,05, isso indica sua menor influência no desempenho da célula.

A variável tensão anterior ao experimento de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) (T_0M) apresenta valores p baixos para temperatura da célula (p = 0,012256), vazão de oxigênio (p = 0,031056), e quantidade de platina (p = 0,000006), sendo que a quantidade de platina é o fator de maior influência em seu desempenho.

Para a variável tensão após o experimento de EIE (T_5M) o resultado se mostrou semelhante, mas com uma influência da vazão de oxigênio 2,3% mais acentuada que no caso anterior. A quantidade de platina (p = 0,000026) também apresenta uma forte influência nesta variável.

A impedância a baixas frequências, por outro lado, indica que a resistência total do sistema eletrodo/eletrólito possui uma forte influência da temperatura de operação da célula (p = 0,012347) e do quadrado desta temperatura (p = 0,040033), uma maior influência da vazão de oxigênio (p = 0,005122), e

finalmente uma influência extremamente acentuada da quantidade de platina e seu quadrado ($p = 0,000000$ e $p = 0,000002$)

Para o ângulo no ponto mínimo obteve-se um resultados de $p = 0,026915$ para a temperatura de operação e a célula, indicando uma forte influência deste parâmetro no desempenho da célula, o que é reforçado com o valor de $p = 0,032999$ para o seu quadrado. A vazão de oxigênio também é um fator importante com $p = 0,001155$, mas o sistema sofre uma maior variação em função da quantidade de platina contida nos eletrodos ($p = 0,000000$).

Finalmente, para frequência no ponto mínimo foram obtidos os valores p em função da temperatura da célula, vazão de oxigênio e seu quadrado e quantidade de de platina no eletrodos respectivamente $0,020386$, $0,001002$, $0,002485$ $0,000000$, confirmando a forte influência destes parâmetros no desempenho da célula. Uma observação interessante, é que esta variável indica uma interação dos parâmetros temperatura da célula e vazão de oxigênio com $p = 0,039532$, o que já foi detectado por experimentos anteriores aos deste trabalho.

A seguir são apresentadas as superfícies de resposta (Fig. (24) a (37)) para cada variável dependente e suas respectivas equações (Eq. (30) a (34))

Nas equações o primeiro número corresponde ao coeficiente de regressão, somado e subtraído pelo desvio padrão e multiplicado pelos parâmetros analisados.

Para a variável voltagem anterior ao experimento (T_{0M}) tem-se a equação (30):

$$T_{0M} = (865,837 \pm 24,054) - [0,430 \pm 0,161 (TCEL)] + [0,243 \pm 0,108 (VO_2)] - [258,857 \pm 46,089 (PT)] \quad (30)$$

As Fig. (24) e (25) apresentam as superfícies de resposta geradas para a variável T_{0M} .

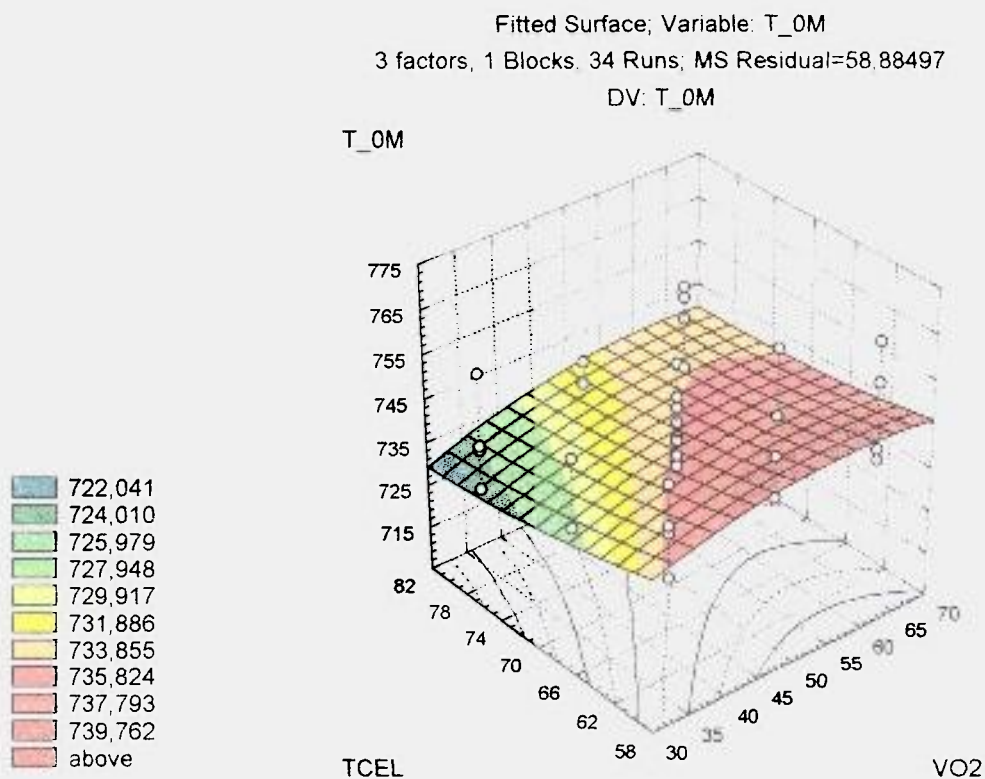


FIGURA 24. Superfície de resposta para a variável T_0M com os parâmetros tensão da célula, TCEL e VO2.

Como pode ser constatado na Fig. (24), as maiores tensões são obtidas a baixas temperaturas (por volta de 60°C) e vazões de oxigênio por volta de 60% de excesso.

O fato do aumento da vazão de oxigênio melhorar o desempenho da célula, neste intervalo, já foi discutido e se deve ao fenômeno de arraste de água formada no cátodo. Quanto ao efeito da temperatura, esta varia pouco, pois já foi praticamente otimizada, e, além disso, o resultado aparentemente contraditório se deve a interferência de outras variáveis, que neste caso não se mantiveram constantes.

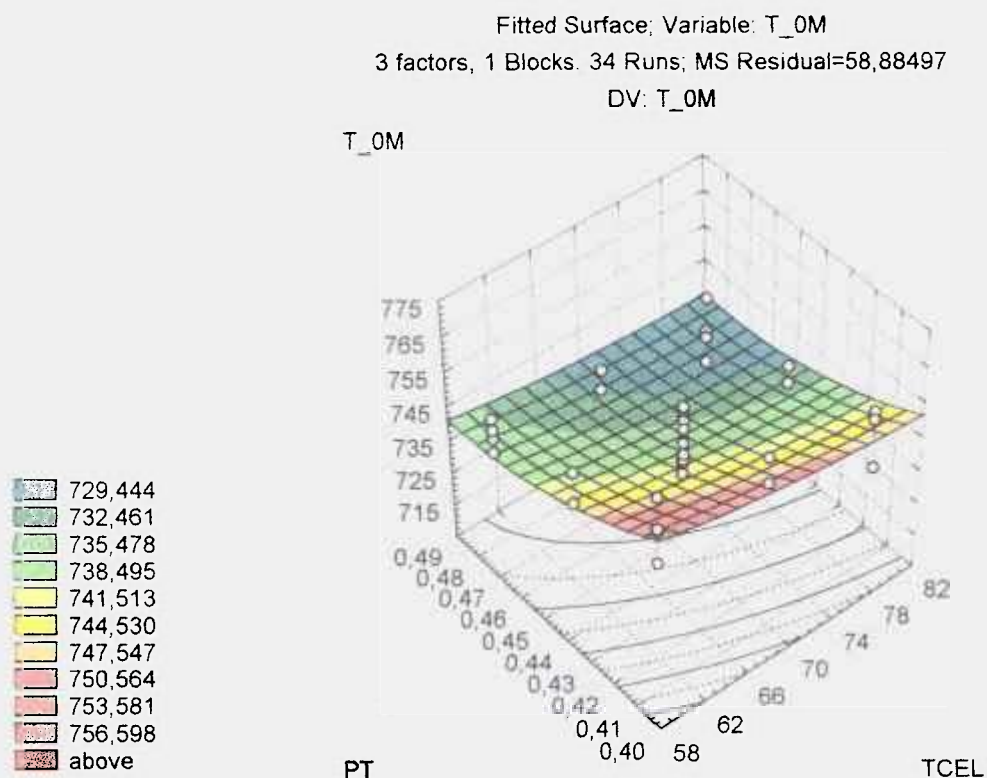


FIGURA 25. Superfície de resposta para a variável T_0M com os parâmetros tensão da célula, PT e TCEL.

Na Fig. (25) pode se verificar uma tendência de melhora do desempenho da célula quando se diminui a quantidade de platina. Esse fenômeno provavelmente decorre do erro de reprodutibilidade oriundo, por sua vez, da confecção manual do MEA. Para melhor investigação desse caso particular, seria oportuno observar uma maior faixa de concentração de platina e automatizar o método de confecção do MEA.

Para a variável voltagem posterior ao experimento (T_5M) tem-se a equação (31):

$$T_{5M} = (850,257 \pm 23,899) - [0,430 \pm 0,160 (TCEL)] + [0,307 \pm 0,107 (VO_2)] - [227,143 \pm 45,791 (PT)] \quad (31)$$

As Fig. (26), (27) e (28) apresentam as superfícies de resposta geradas para a variável T_5M.

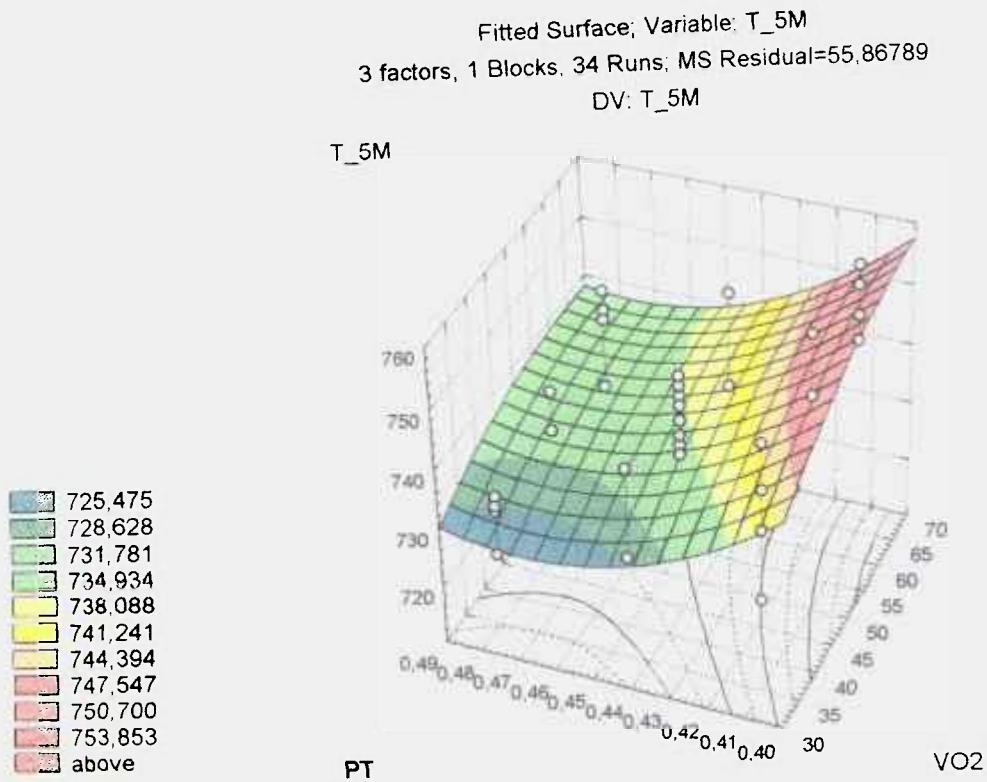


FIGURA 26. Superfície de resposta para a variável T_5M com os parâmetros tensão da célula, PT e VO₂.

A Fig.(26) indica que, para um melhor desempenho da célula, ou seja, maiores tensões, devem-se utilizar baixas concentrações de platina (por volta de 0,41mg) e vazões de oxigênio em torno de 65% de excesso, repetindo as observações anteriores.

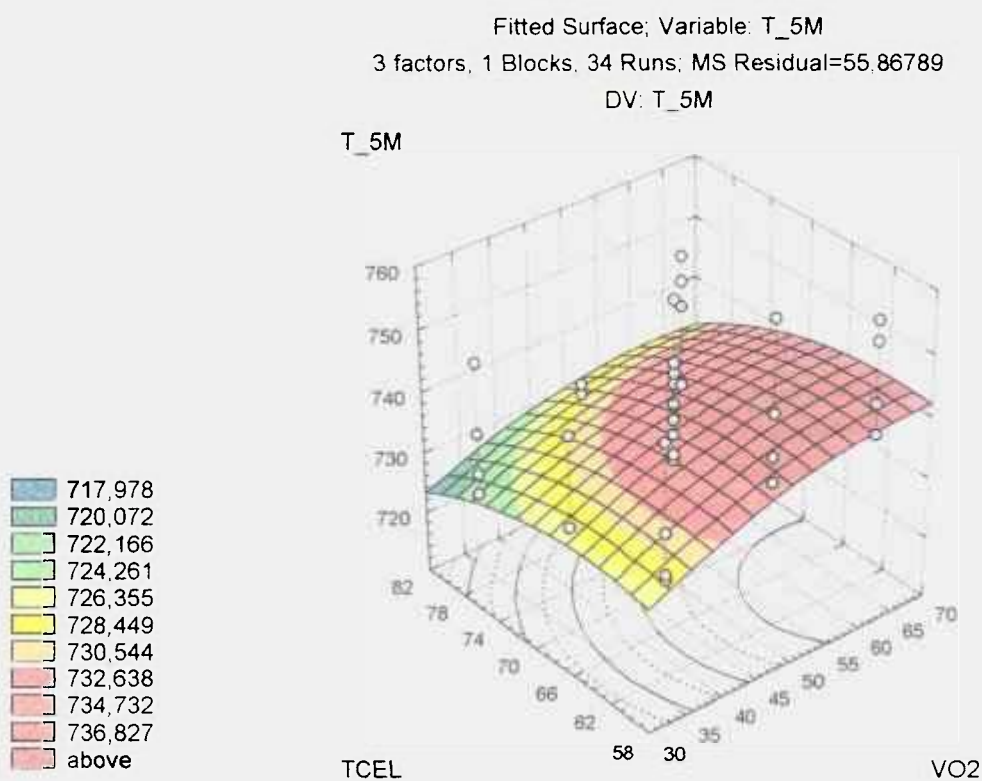


FIGURA 27. Superfície de resposta para a variável T_5M com os parâmetros tensão da célula, TCEL e VO₂.

Na Fig. (27), as maiores tensões são obtidas a baixas temperaturas da célula (por volta de 60°C) e a baixas vazões de oxigênio, por volta de 60% de excesso como na Fig. (24).

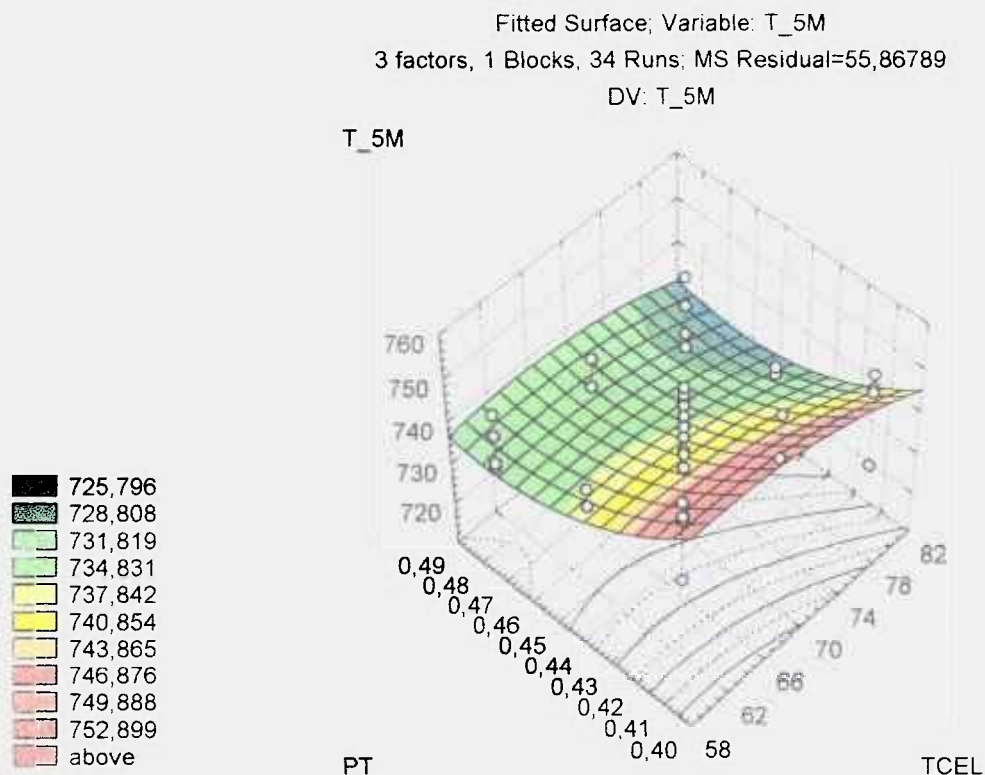


FIGURA 28. Superfície de resposta para a variável T_5M com os parâmetros tensão da célula, PT e TCEL.

Igualmente, pode-se observar, na Fig. (28), que um maior desempenho da célula é obtido a baixas concentrações de platina (de 0,40 a 0,41mg) e baixas temperaturas de operação (próximo a 60°C).

Para a variável impedância a baixas freqüências (ZBF) tem-se a equação (32):

$$ZBF = (537,570 \pm 71,832) - [1,440 \pm 0,706 (TCEL)] + [0,010 \pm 0,005 (TCEL)^2] - [0,060 \pm 0,019(VO_2)] - [2116,350 \pm 366,078 (PT)] + [2440,700 \pm 411,228 (PT)^2] \quad (32)$$

Esta equação não descreve o fenômeno que está ocorrendo, mas produz uma curva de ajuste dos pontos.

As Fig. (29), (30) e (31) apresentam as superfícies de resposta geradas para a variável ZBF.

A variável ZBF (impedância a baixas freqüências) medida no diagrama EIE de Bode teoricamente se correlaciona de modo direto com a polarização por resistência ôhmica na reação catódica, portanto, quanto maior o ZBF, pior é o desempenho da célula, pois a resistência aumenta.

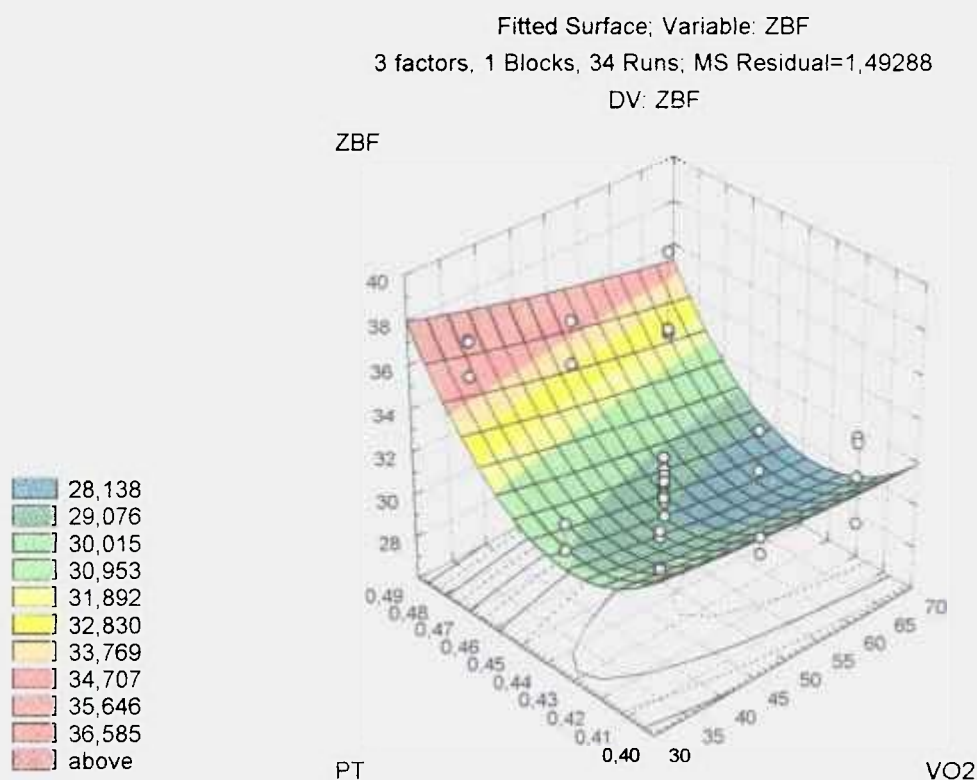


FIGURA 29. Superfície de resposta para a variável ZBF com os parâmetros tensão da célula, PT e VO₂.

A Fig.(29) indica que para um melhor desempenho da célula, ou seja, menor impedância a baixas freqüências, devem-se utilizar baixas concentrações de platina (por volta de 0,43mg/cm²) e vazões de oxigênio em torno de 65% de excesso, como verificado anteriormente.

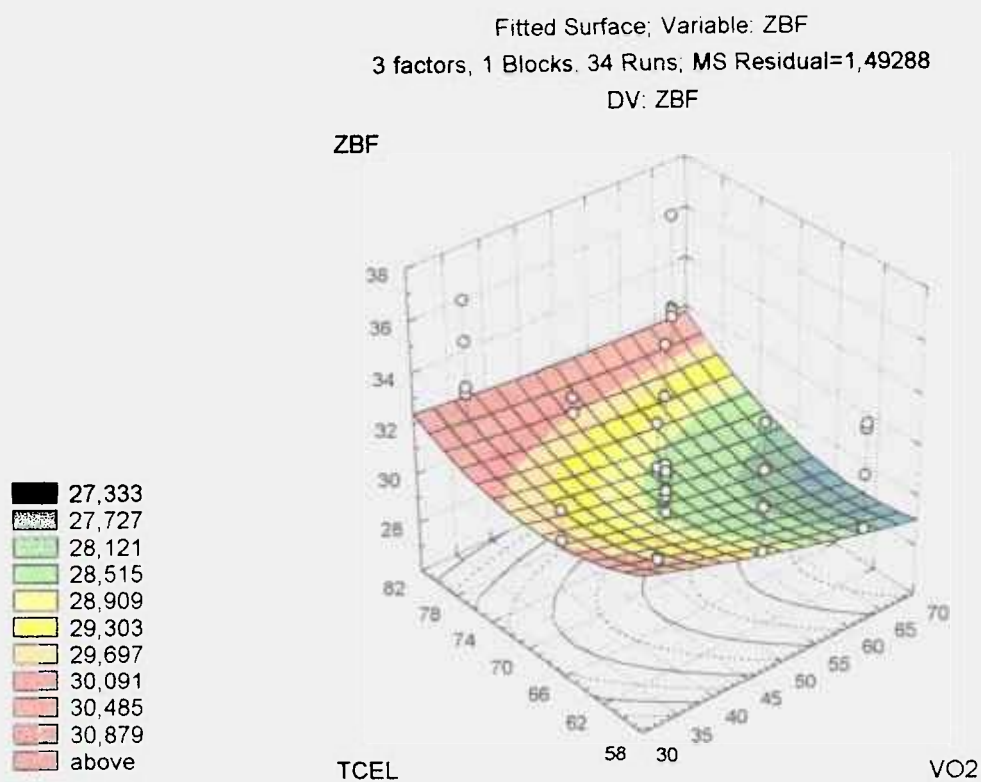


FIGURA 30. Superfície de resposta para a variável ZBF com os parâmetros tensão da célula, TCEL e VO₂.

Igualmente, na Fig. (30), as maiores tensões são obtidas a baixas temperaturas da célula (por volta de 62°C) e a altas vazões de oxigênio (65 a 70% de excesso).

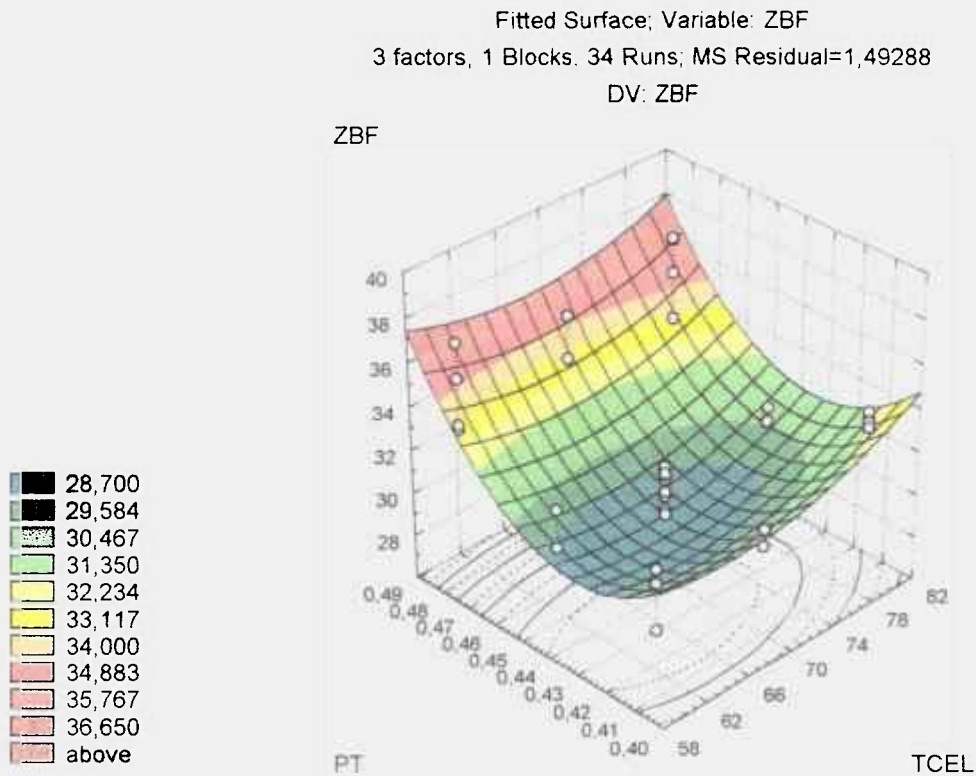


FIGURA 31. Superfície de resposta para a variável ZBF com os parâmetros tensão da célula, PT e VO₂.

Pode-se observar, na Fig. (31), que um maior desempenho da célula é obtido a baixas concentrações de platina (0,43mg) e baixas temperaturas de operação (próximo a 62°C).

Para a variável ângulo no ponto mínimo (ÂNGPM), tem-se a equação (33):

$$\begin{aligned} \hat{\text{ÂNGPM}} = & - (308,720 \pm 138,573) + [2,930 \pm 1,362 (\text{TCEL})] - [0,020 \pm 0,009 (\text{TCEL})^2] + \\ & [0,130 \pm 0,036(\text{VO}_2)] + [1134,220 \pm 706,218 (\text{PT})] - [1393,65 \pm 793,317 (\text{PT})^2] \end{aligned} \quad (33)$$

As Fig. (32), (33) e (34) apresentam as superfícies de resposta geradas para a variável ÂNGPM e apresentam a tendência para o melhor desempenho da célula para os valores de 0,41mg de platina, 0,65% de excesso de oxigênio e temperatura de operação da célula por volta de 65°C.

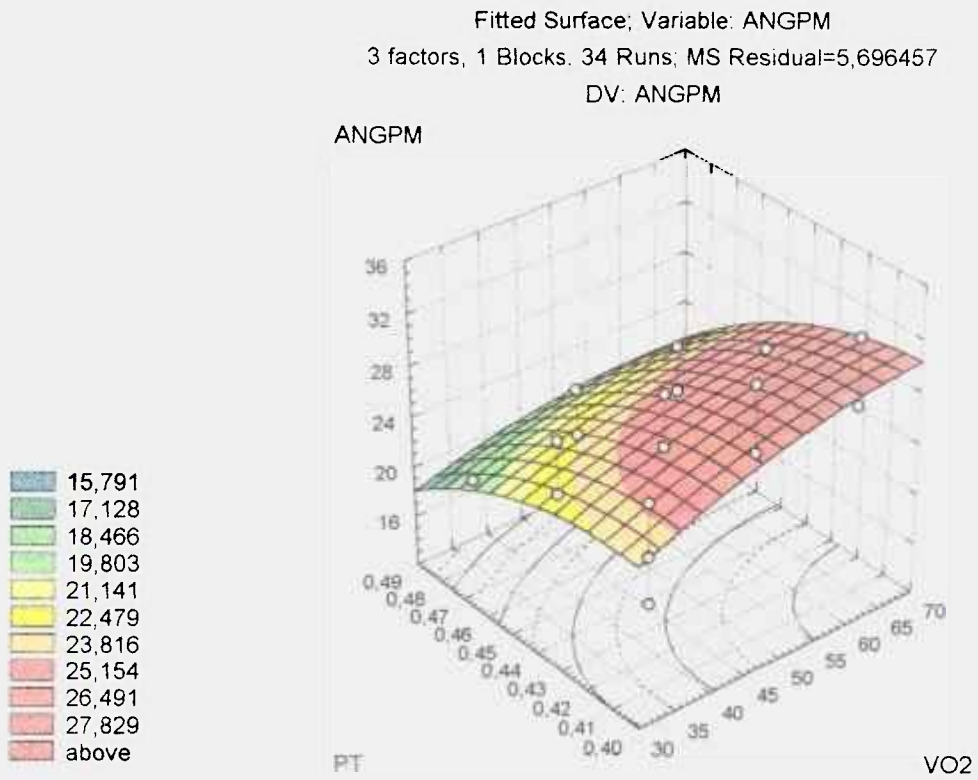


FIGURA 32. Superfície de resposta para a variável ÂNGPM com os parâmetros tensão da célula, TCEL e VO2.

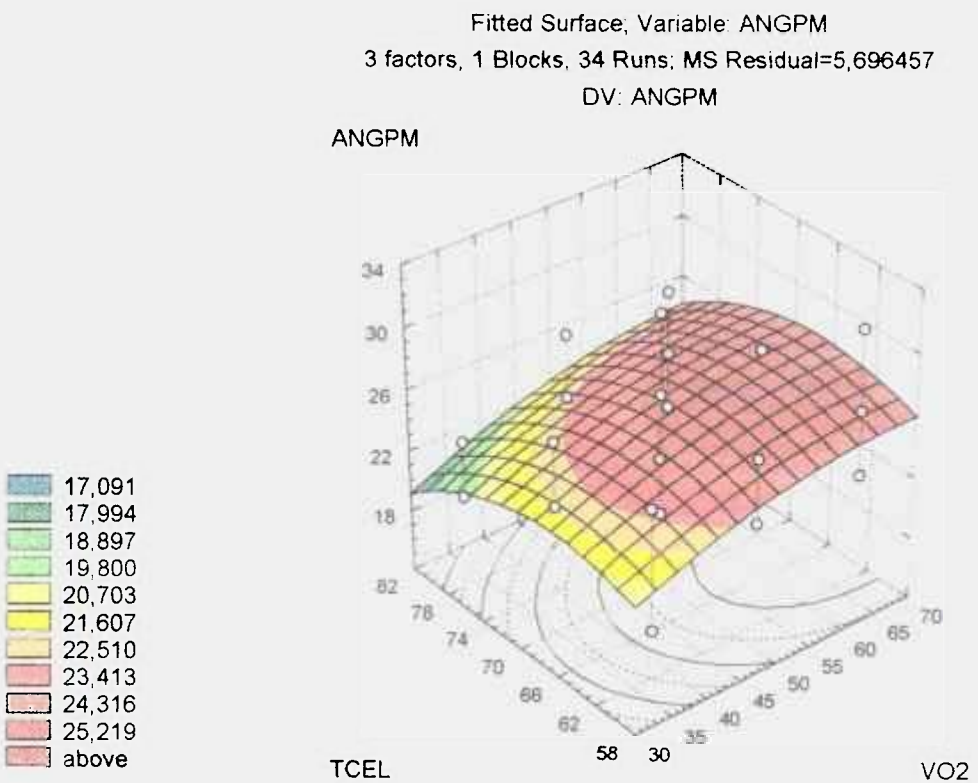


FIGURA 33. Superfície de resposta para a variável ÂNGPM com os parâmetros tensão da célula, TCEL e VO2.

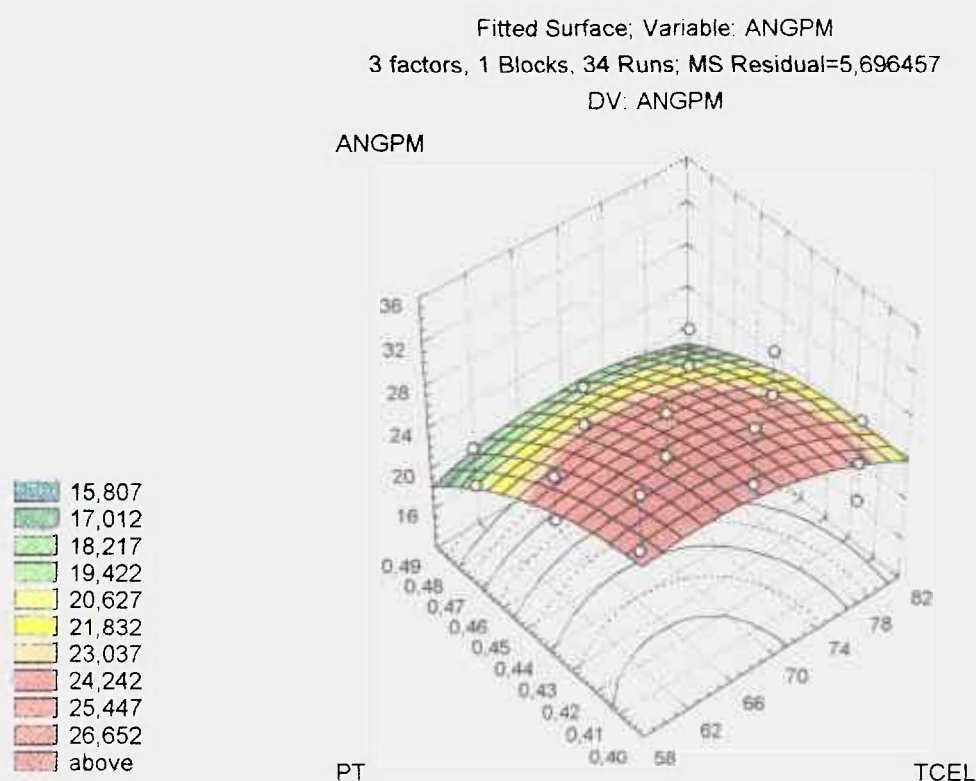


FIGURA 34. Superfície de resposta para a variável ÂNGPM com os parâmetros tensão da célula, TCEL e VO₂.

Para a variável frequência no ponto mínimo (FREQPM) tem-se a equação (34):

$$\text{FERQPM} = - (6,316 \pm 6,680) + [0,174 \pm 0,0640 (\text{TCEL})] - [0,236 \pm 0,144 (\text{VO}_2)] + [0,004 \pm 0,001(\text{VO}_2)^2] + [65,043 \pm 4,741 (\text{PT})] - [0,003 \pm 0,001 (\text{TCEL}) (\text{VO}_2)] \quad (34)$$

As Fig. (35) a (37) apresentam as superfícies de resposta geradas para a variável FREQPM, onde quanto menor a frequência, menor o efeito resistivo. Estas superfícies de resposta indicam a mesma tendência das anteriores com alta vazão de oxigênio (aproximadamente 65% de excesso), baixas temperaturas de operação da célula (por volta de 62°C) e baixas concentrações de platina (0,41mg).

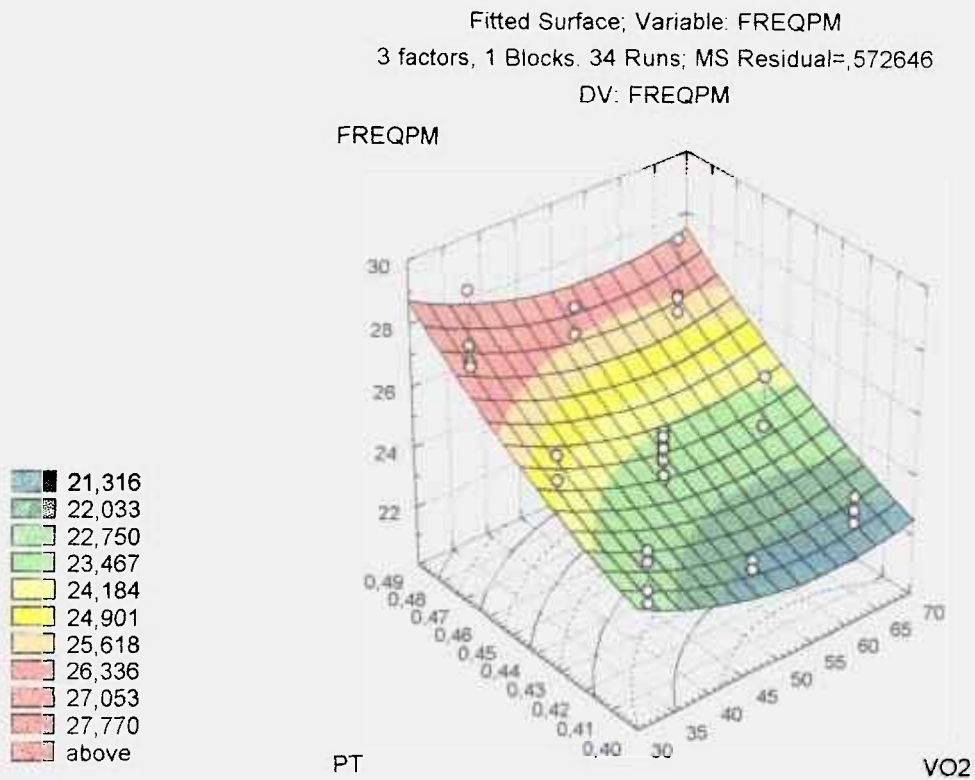


FIGURA 35. Superfície de resposta para a variável FREQPM com os parâmetros tensão da célula, TCEL e VO₂.

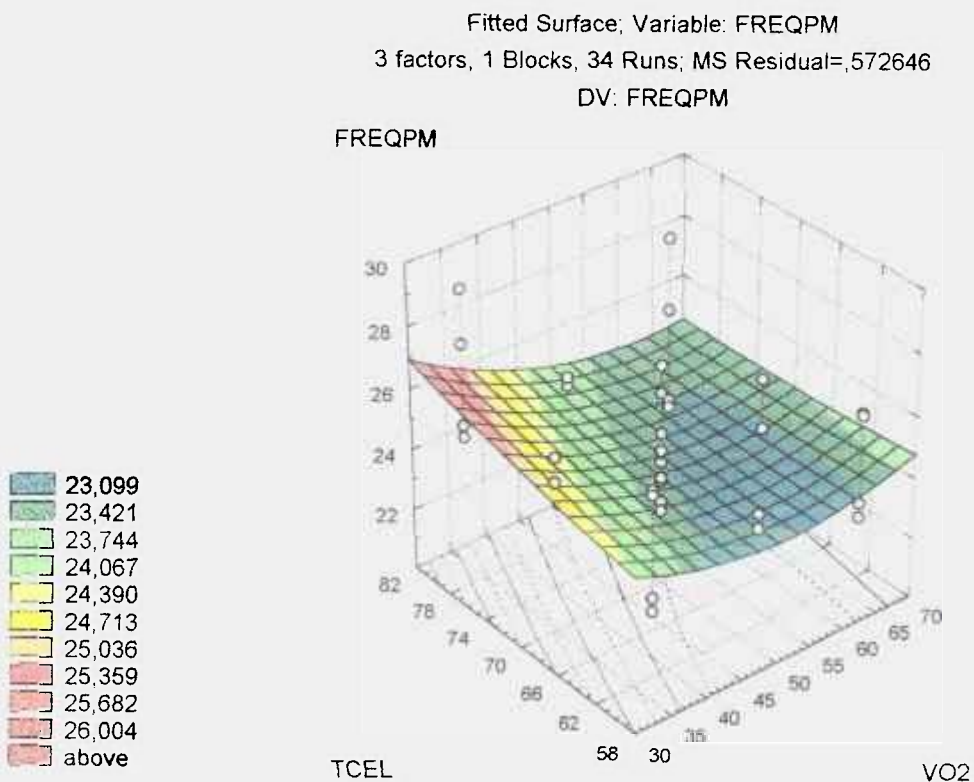


FIGURA 36. Superfície de resposta para a variável FREQPM com os parâmetros tensão da célula, TCEL e VO₂.

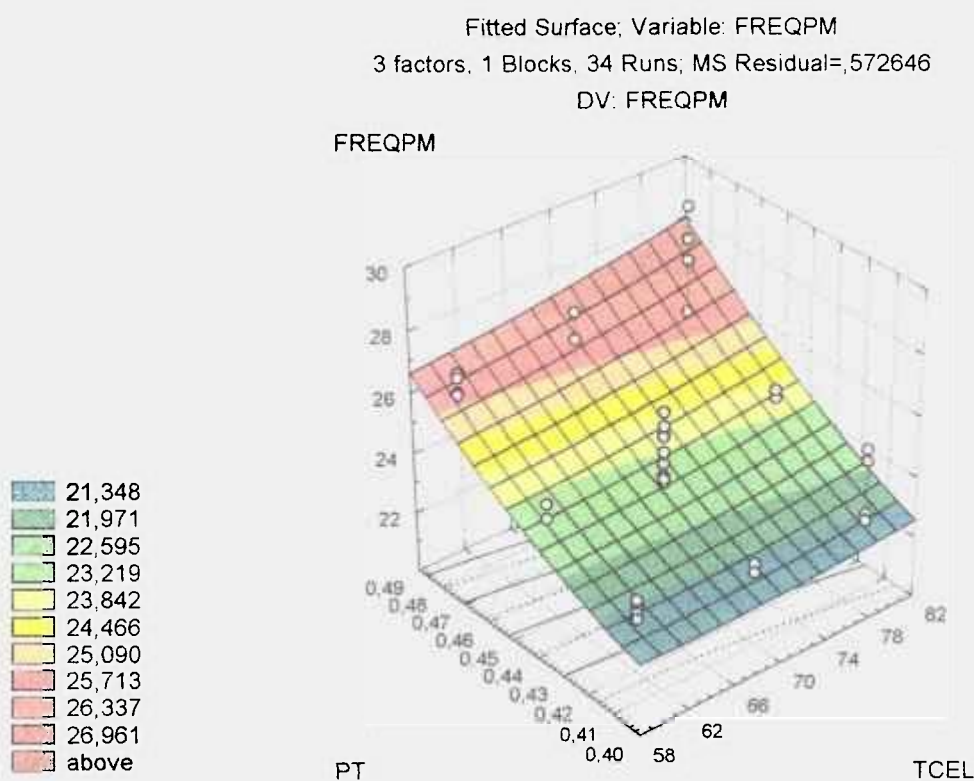


FIGURA 37. Superfície de resposta para a variável FREQPM com os parâmetros tensão da célula, TCEL e VO_2 .

A Fig.(37) indica que para um melhor desempenho da célula, ou seja, menor impedância a baixas frequências, devem-se utilizar baixas concentrações de platina (por volta de $0,41\text{mg}/\text{cm}^2$) e vazões de oxigênio em torno de 65% de excesso, como verificado anteriormente.

5.5. Modelo de regressão múltipla

O modelo de regressão múltipla é uma combinação feita para encontrar uma parametrização para diversas variáveis independentes e dar um valor para a variável dependente. Esta metodologia faz uma análise de significância relativa dos diversos parâmetros em relação ao parâmetro dependente, indicando qual variável influencia mais e qual influencia menos no comportamento do sistema em estudo.

Este modelo é utilizado para ajustar, através dos pontos encontrados experimentalmente, uma reta que explique fenomenologicamente o que observamos, com significância. Portanto, uma das bases da estatística de regressão múltipla é a distribuição normal.

As Tab. (5), (6), (7) e as Fig.(38) a (42) apresentam os resultados obtidos por esta metodologia.

TABELA 5. Estatística descritiva dos dados.

	N Válidos	Média	Mínimo	Máximo	Desv.Padrão
DensC	1282	577,5975	0	1516	434,924
VCel	1282	648,2771	200	1179	192,59
PCel	1282	7,3965	0	15,064	4,5073
CorA	1282	14,4551	0	38	10,9029
VH2	1282	206,4504	30,9422	730,016	143,3564
VO2	1282	107,5693	18,5653	372,964	74,0509
TC-H2	1282	52,6677	35	90	10,498
TC-O2	1282	49,9571	35	75	7,003
TCel	1282	65,9867	55	80	5,3508
TUmid	1282	79,9376	60	95	5,7256
PT-cátodo	1282	0,4539	0,41	0,48	0,0289
PT-ânodo	1282	0,4375	0,4	0,47	0,0327
PT-media	1282	0,4457	0,405	0,475	0,0304

A Tab. (5) oferece uma idéia geral da densidade dos pontos. Nesta tabela, em que N é o número de indivíduos da população estudada, são mostrados os valores de média, máximo, mínimo e desvio padrão para cada parâmetro estudado.

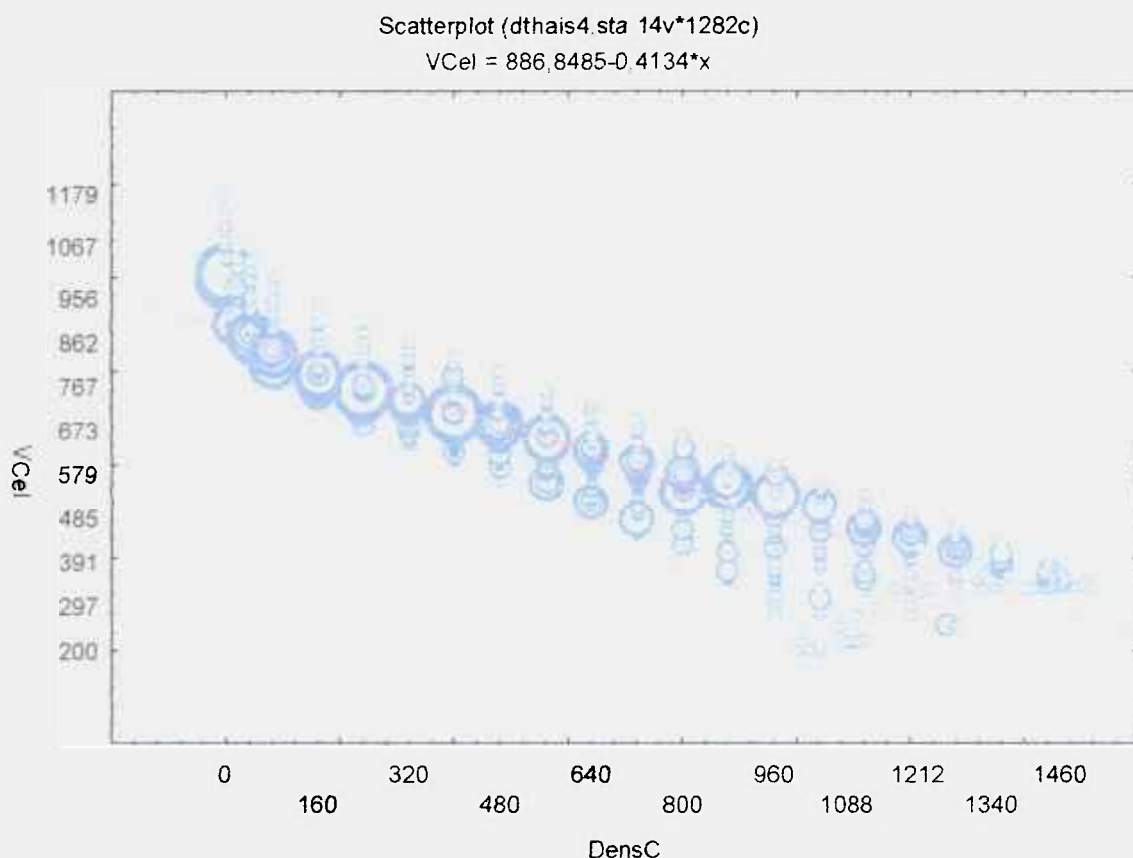


FIGURA 38. Diagrama de bolhas.

O diagrama de bolhas (Fig. 38) apresenta onde se localiza a maior frequência dos dados com a variação da tensão da célula, em função da densidade de corrente. Neste caso, os dados apresentam-se bem próximos à reta média, numa distribuição normal, indicando uma boa confiabilidade nos resultados. Este diagrama também ilustra o comportamento da célula, com os diferentes MEAs, na região de queda ôhmica. Observa-se uma maior influência do oxigênio na região de altas densidades de corrente, com a formação de bolhas mais finas, ou seja, uma maior variação na tensão da célula para a mesma densidade de corrente.

As variações observadas se devem, provavelmente, ao método de confecção do MEA que, como já mencionado, foi manual, introduzindo um erro na reprodutibilidade dos resultados.

Na Tab. (6), estão indicados o coeficiente de regressão, erro padrão, valor t, valor p e limite de confiança para potencial da célula (VCel), onde o valor t indica

o erro que se comete ao não se assumir a variável em estudo como variável dependente.

TABELA 6. Coeficiente de regressão, erro padrão, valor t, valor p e limite de confiança para potencial da célula (VCel).

	VCel coeficiente	VCel erro padrão	VCel t	VCel p	Limite de confiança	
					-95,00%	95,00%
Interceção	427,5600	31,5074	13,5701	0,0000	365,7500	489,3700
DensC	-0,5700	0,0128	-44,7852	0,0000	-0,6000	-0,5500
VH2	0,1500	0,0410	3,6868	0,0002	0,0700	0,2300
VO2	0,5600	0,0895	6,3059	0,0000	0,3900	0,7400
TCel	2,4600	0,2431	10,1356	0,0000	1,9900	2,9400
TUmid	0,2000	0,2275	0,8616	0,3891	-0,2500	0,6400
PT-cat	-2782,8400	136,6802	-20,3602	0,0000	-3050,9800	-2514,6900
PT-anod	3532,1700	121,4481	29,0838	0,0000	3293,9100	3770,4300

A Fig. (39) ilustra a Tab.(6).

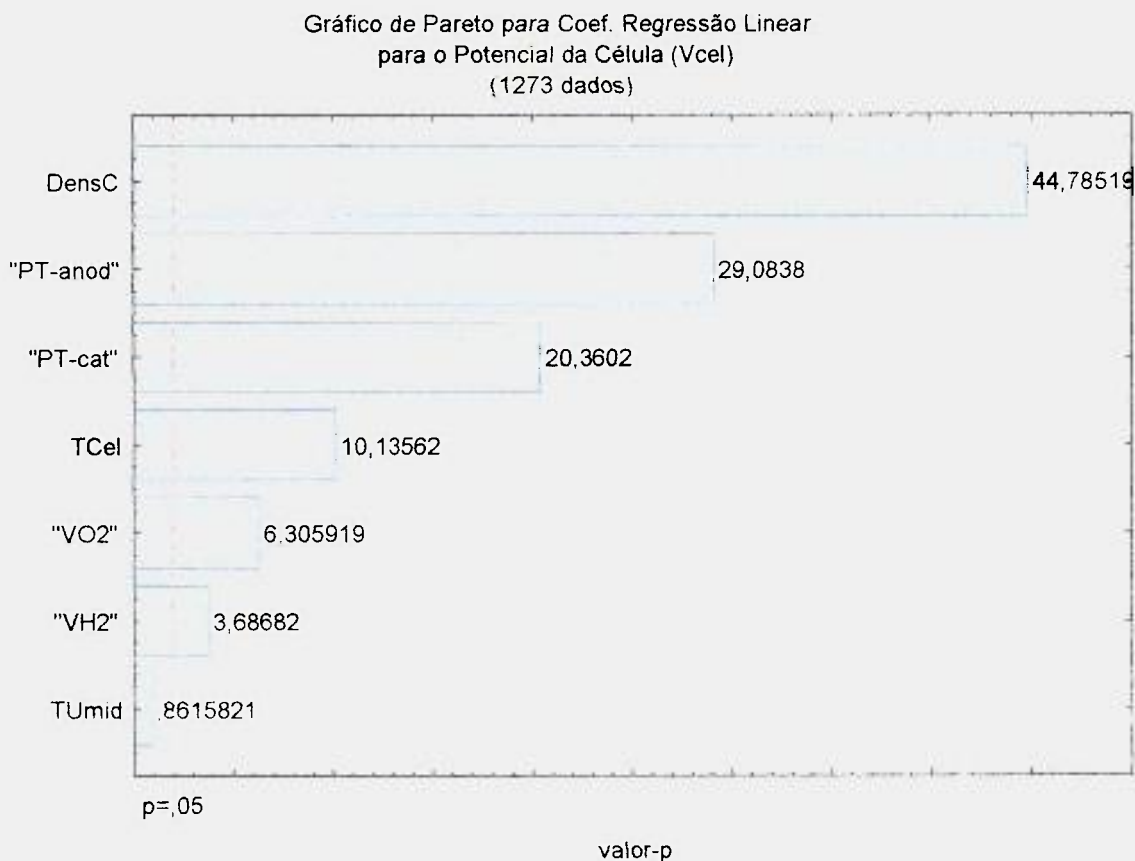


FIGURA 39. Gráfico de Pareto para o coeficiente de regressão linear, para o potencial da célula.

A variável dependente, que é o potencial da célula, se mostrou extremamente dependente da densidade de corrente, com um fator t de 44,8%. Isto significa que estaríamos cometendo um erro de quase 50% se não considerássemos este parâmetro no desempenho da célula. Este fato fica claro nas curvas de polarização analisadas anteriormente, onde a densidade de corrente varia amplamente com o potencial da célula (Fig. 6 a 23).

Além disso, observa-se no gráfico de Pareto (Fig. 39) que a carga de platina tanto no ânodo como no cátodo é de fundamental importância no desempenho da célula, e, apesar de ser da mesma ordem de grandeza da carga de platina no cátodo, são números diferentes.

A seguir são considerados a temperatura da célula, a vazão de oxigênio, vazão de hidrogênio e, finalmente, a temperatura de umidificação, que pode ser considerada quase desprezível, pois ao desconsiderá-la estaríamos cometendo um erro de apenas 0,86%. É importante notar que nas outras metodologias de análise também consideraram a temperatura de umidificação uma variável de pouca ou nenhuma influência no desempenho da célula.

Na Tab. (7) é apresentada numericamente, a confiabilidade dos resultados obtidos, com 94% de ajuste, ou seja, 94% dos desvios são explicados por este método de análise.

Tabela 7. Ajustagem geral.

	Multiplo	Multiplo	Ajuste	SS	df	MS	SS	df	MS	F	p
Vcel	0,9708	0,9424	0,9421	44742967	7	6391852	2733408	1273	2147,2	2976,8	0,00

Este comportamento é ilustrado na Fig. (40), onde se observa uma distribuição normal entre os valores preditos e os observados, acentuando a confiabilidade dos resultados.

Vale lembrar, que apesar das variáveis deste trabalho não terem sido previamente normalizadas, os valores obtidos resultam numa forma normalizada garantindo um resultado significativo.

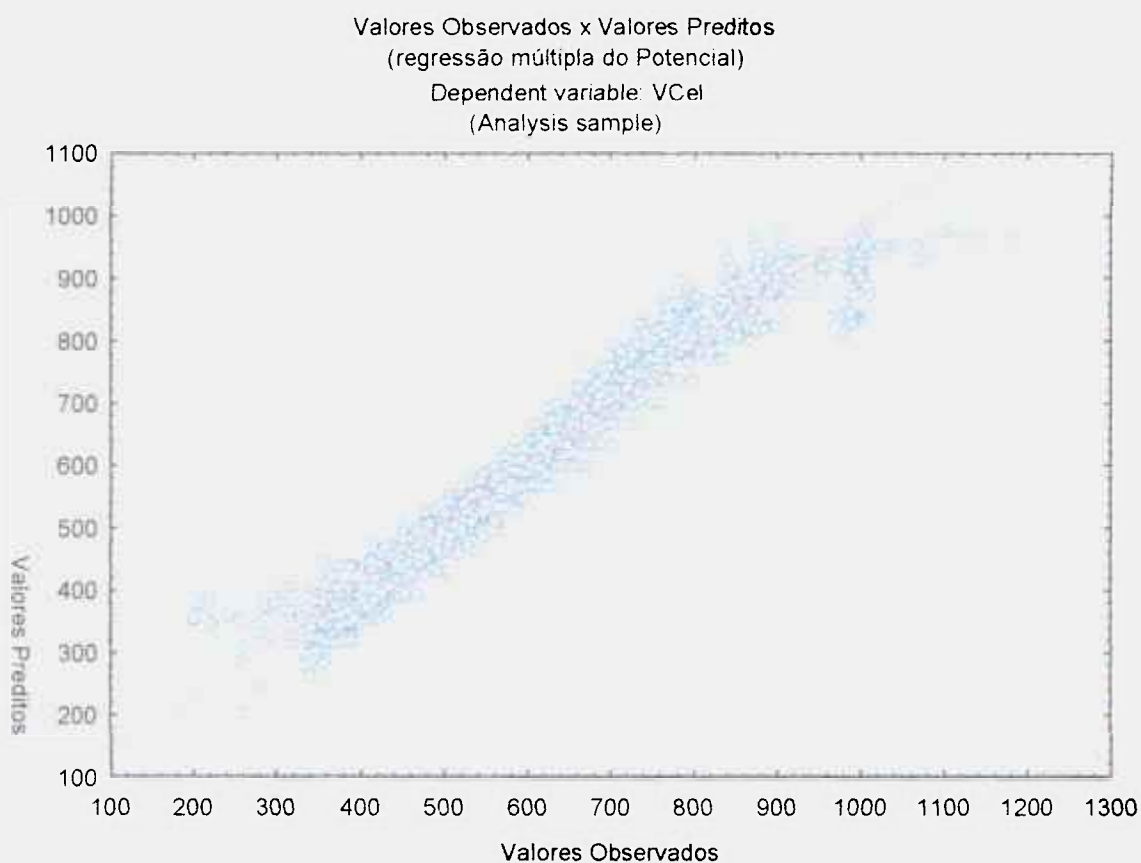


FIGURA 40. Regressão múltipla do potencial da célula, com valores observados versus valores preditos.

No gráfico da Fig. (41) fica confirmada esta tendência de normalidade com a distribuição logarítmica dos resíduos para a variável dependente potencial da célula.

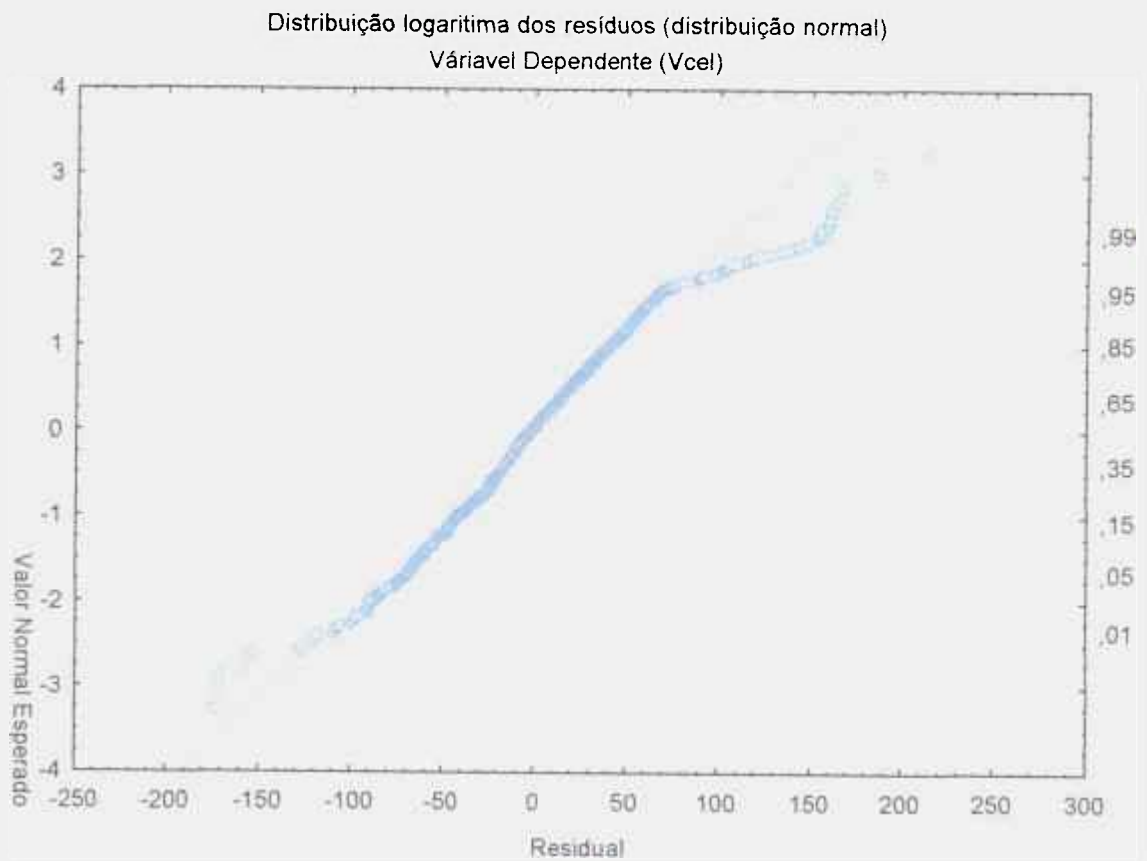


FIGURA 41. Distribuição logarítmica dos resíduos para a variável dependente potencial da célula.

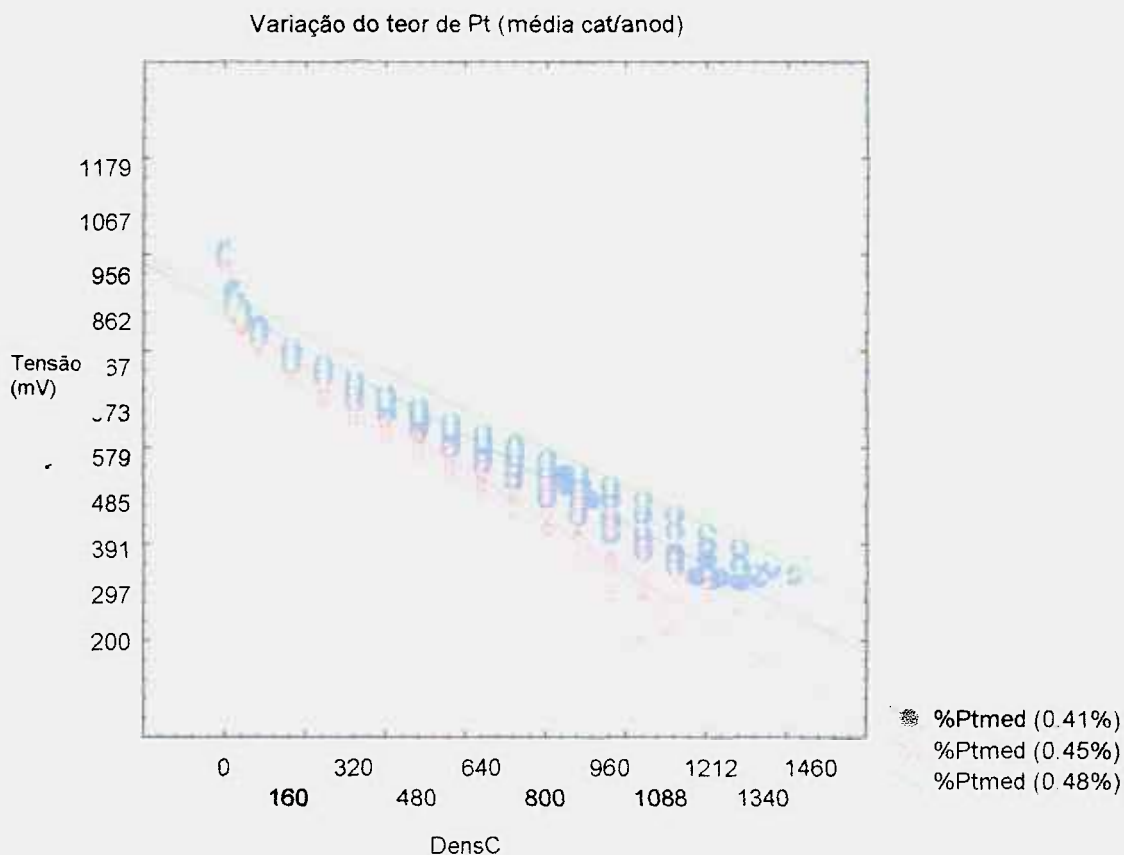


FIGURA 42. Variação do teor de platina para a média do cátodo e ânodo.

Na Fig. (42), pode-se observar que, ao se diminuir a quantidade de platina, a área abaixo da curva também diminui no intervalo estudado (de 0,41 a 0,48 mg de platina) ou seja, o potencial diminui para uma mesma densidade de corrente. Este fato indica que a quantidade de platina interfere diretamente no desempenho da célula, como é de se esperar, pois quanto mais platina, maior a área para as reações eletrolíticas.

Entretanto, é interessante notar que os MEAs com teor de platina no ânodo de 0,41mg (MEA TS 02, com 0,40mg de Pt no cátodo) e 0,45mg (MEA TS 03, com 0,41mg de Pt no cátodo), apresenta-se em ordem invertida no gráfico da Fig. (42). Aparentemente, a desproporção entre o cátodo e o ânodo não coopera para um processo estável de operação da célula. Porém, a razão mais plausível para esse fenômeno é, mais uma vez, a incerteza introduzida no método manual de confecção de MEA. De qualquer maneira, o desempenho destes dois MEAs ainda

são inferiores ao do MEA TS 01 com 0,48 e 0,47 mg de platina no ânodo e no cátodo respectivamente.

Esta observação é importante porque revela que um erro causado durante os experimentos pode ter induzido a falhas nas análises posteriores. Entretanto, fazendo-se todo um estudo generalizado, considerando não os experimentos em si, mas a nuvem média da população de dados, chega-se a conclusão que, variáveis que não foram consideradas no projeto experimento se mostraram extremamente importantes, como o caso da variação da concentração de platina nos eletrodos.

5.6. Otimização total

Para os experimentos nos quais cada parâmetro foi variado individualmente, chegaram-se às seguintes condições ótimas:

- 75°C para temperatura da célula;
- 80°C (com pouca influência) para temperatura de umidificação;
- 35% de consumo (65% de excesso) da vazão de oxigênio e;
- 35% de consumo (65% de excesso) para a vazão dos gases em razão estequiométrica de 1:0,5

Em relação ao parâmetro vazão de hidrogênio, percebeu-se que a variação se evidenciou como pouco relevante.

Para os experimentos nos quais todos os parâmetros foram variados simultaneamente, com projeto experimento e metodologia de superfície de resposta, chegaram-se às seguintes condições ótimas:

- 60 a 62°C para temperatura de operação da célula;

- 30 a 35% de consumo para vazão de oxigênio e;
- 0,41mg de teor de platina

Sendo novamente a vazão de hidrogênio, pouco relevante.

Para a temperatura de funcionamento da célula dois valores foram encontrados 75 e 60°C, mas isto pode ser explicado pela interação deste parâmetro com a vazão de oxigênio.

Para a análise de todos os valores coletados nos experimentos, com o método de regressão múltipla, chegou-se a seguinte ordem de importância dos parâmetros:

- densidade de corrente 44,8%;
- Pt no ânodo 29,1%;
- Pt no cátodo 20,4%;
- temperatura da célula 10,1%;
- vazão de oxigênio 6,3%;
- vazão de hidrogênio 3,7% e;
- temperatura de umidificação 0,9%

Neste caso um parâmetro não considerado inicialmente, se mostrou de extrema importância no desempenho da célula, o teor de platina nos eletrodos, mas de difícil controle no intervalo estudado.

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados anteriores, pode-se concluir que as células a combustível apresentam um funcionamento complexo em que os parâmetros analisados interagem uns com os outros.

As metodologias de superfície de resposta e de regressão fornecem novas possibilidades para se determinar as condições ótimas de operação da célula a combustível do tipo PEM experimental unitária (Membrana Trocadora de Prótons) para produção estacionária de energia. Essas condições se apresentaram como 30 a 35% de consumo para vazão de oxigênio; 60 a 62°C para temperatura de operação da célula; 0,41mg de platina (por motivos econômicos). A vazão de hidrogênio e a temperatura de umidificação são pouco relevantes nos casos estudados.

O erro experimental na confecção dos MEAs mostrou que o teor de platina no ânodo e no cátodo é realmente importante, de modo que altera de forma significativa as variáveis em estudo.

Dessa forma, seria oportuno que se realizassem novos projetos-experimento, considerando, como ponto de partida, a produção controlada de MEAs. Acredita-se que a sua produção automatizada forneceria parâmetros confiáveis de fabricação e, conseqüentemente, de análise dos MEAs, de tal modo que se efetivasse um estudo mais aprofundado e detalhado de todo processo experimental.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (App99) APPLEBY, A. J.; FÜJLKES, F.R. **Fuel cell handbook**. Van Nostrand Reinhold, 1999 p. 247-254
- (Bak97) BAKER, S.B.; MARU H.C. **Carbonate fuel cells – a decade of progress**. 4th International Symposium on Carbonate Fuel Cells, Electrochemical Society. Montreal. Maio de 1.997
- (Bal00) JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED CO. Ball, S. C.; Cooper, S. J.; Hards, G. A. **Gas diffusion substrate and electrode**. WO Pat. 00/79628, 28 dez. 2000.
- (Ban04) **Preço do petróleo cai com produção da OPEP**, Banco de Investimento. 23 Dez. 2003: Disponível na Internet via World Wide Web://baninvestimento.pt/mais_noticias.asp?Id_Area=D&Pagina=27 – 27K – 16 fev. 2004
- (Blo93) BLOMEN, L.J.M.; MUGERWA, M.N., 1993, **Fuel Cell Systems**, Plenum Press, New York, p.37-72.
- (Box78) BOX, G.E.P.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S. 1978, **Statistics for experimenters, an introduction to design, data analysis and model building**, John Wiley & sons, NY.
- (Car01) 3M INNOVATIVE PROPERTIES CO. Debe, M. K.; Larson, J. M.; Balsimo, W. V.; Steinbach, A. J.; Ziegler, R. J. **Membrane electrode assemblies**. US Pat. 6.183.668, 6 fev. 2001.
- (Cav00) GORE ENTERPRISE HOLDINGS, INC. Carlos A. Cavalca. **Fuel cell membrane electrode assemblies with improved power outputs**. Patent Number: WO 00/30201, 25 maio 2000.

- (Cav00) GORE ENTERPRISE HOLDINGS, INC. Cavalca, C.; Arps, J. H.; Murthy, M. **Fuel cell membrane electrode assemblies with improved power outputs and poison resistance.** WO Pat. 00/79630, 28 dez. 2000.
- (Chr99) CHRISTOFOLETTI, A. **Modelagem de sistemas ambientais.** São Paulo, S.P. Editora Edgard Blucher Ltda. p. 132-133. 1999
- (Deb99) MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY. Debe, M. K.; Poirier, R. J.; Wackerfuss, M. K.; Ziegler, R. J. **Membrane electrode assembly.** US Pat. 5.879.828, 9 mar. 1999.
- (Deb00) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY. Debe, K.; Pham, T. N.; Steinbach, A. J. **Membrane electrode assembly and method of its manufacture.** US Pat. 6.042.959, 28 mar. 2000.
- (Deb01) 3M INNOVATIVE PROPERTIES CO. Debe, M. K.; Larson, J. M.; Balsimo, W. V.; Steinbach, A. J.; Ziegler, R. J. **Membrane electrode assemblies.** US Pat. 6.183.668, 6 fev. 2001.
- (Deh01) STICHTING ENERGIEONDERZOEK CENTRUM NEDERLAND. De Heer, M. P.; De Bruijn, F. A. **Production of low-temperature fuel cell electrodes.** WO Pat. 01/71840, 27 set. 2001.
- (Efe01) EFEI ENERGY NEWS. **Energia com fontes renováveis pode ter incentivo.** N. 162, Edição 010503, Maio de 2.001
- (Ene02) **Fim da era do petróleo,** Energia Brasil. Jun. 2001 a Dez 2002.
Disponível na Internet via World Wide Web://energiabrasil.gov.br/ – 2K
- (Fal99) FALENSCHINI, G.; HACKER, V.; MUHR, M. **Amonia for Hight Density Hydrogen Sorage: 3rd International fuel Cell Conference: Nagoya.** Dezembro de 1999.

- (Fis99) DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT. Fischer, A.; Wendt, H.; Zuber, R.
Gas diffusion electrode for membrane fuel cells and method of its production. US Pat. 5.861.222, 19 jan. 1999.
- (Fre99) INTERNATIONAL FUEL CELLS CORPORATION. Robert R. Fredley.
Porous support layer for an electrochemical cell. WO Pat. 99/56335, 4 nov. 1999.
- (Fro99) JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY. Frost, J. C.; Gayscone, J. M.; Hards, G. A.; Wilkinson, D. P.; Prater, K. B.
Manufacture of electrodes. US Pat. 5.871.860, 16 fev. 1999.
- (Gay00) JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY. Gayscone, J. M.; Hards, G. A.; Hogarth, M. P.; Ralph, T. R. **Process for preparing a solid polymer electrolyte membrane.** WO Pat. 00/24074, 27 abr. 2000.
- (Ham01) 3M INNOVATIVE PROPERTIES CO. Hamrock, S. J.; Lewin, J. L.; Mao, S. S. **Membrane electrode assembly having annealed polymer electrolyte membrane.** WO Pat. 01/80336, 25 out 2001.
- (Hut00) MICROCOATING TECHNOLOGIES INC. Andrew T. Hunt. **Materials and processes for providing fuel cells and active membranes.** WO Pat. 00/72391, 30 nov. 2000.
- (Net95) NETO, B.B., SCARMINIO, I.S. BURNS, R.E. **Planejamento e otimização de experimentos.** Editora da Universidade de Campinas UNICAMP, Campinas, 1995 p.60 – 131.
- (Kar00) INTERNATIONAL FUEL CELLS, LLC. Krasij, M.; Breault, R. D. **Improved membrane electrode assembly for PEM fuel cell.** WO Pat. 00/26975, 11 maio 2000.

- (Kat00) JAPAN GORE-TEX, INC. Hiroshi Kato. **Ion exchange and electrode assembly for an electrochemical cell**. US Pat. 6.054.230, 25 abr. 2000.
- (Kin00) CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY. Kindler, A.; Yen, S. **HSPES membrane electrode assembly**. US Pat. 6.136.463, 24 out. 2000.
- (Kos99) MAGNET-MOTOR GESELLSCHAFT FÜR MAGNETMOTORISCHE TECHNIK GMBH. Koschany, A.; Lucas, C.; Schwesinger, T. **Gas diffusion electrode for polymer electrolyte membrane fuel cells**. US Pat. 5.998.057, 7 dez. 1999.
- (Lin84) LINDEN, D.. 1984, **Handbook of Batteries and Fuel Cells**, McGraw-Hill Book Company, New York.
- (Lin03) LINARDI, M.; BALDO, W.R.; BUENO, S. A.A. e SALIBA-SILVA, A. M. **“Método híbrido de spray e prensagem a quente”**, com patente sob pedido de depósito do INPI, Brasil, em julho de 2003.
- (Mei03) DE MELO, H.G., 2003, **Apostila do curso de Impedância**, Instituto de Química da USP, São Paulo.
- (Mou00) MOURA, L. A. A. **Qualidade e gestão ambiental – sugestões para implantação das normas ISO 14.000 nas empresas**. São Paulo, S. P.: Editora Juarez de Oliveira, 2000
- (Mus99) THE DOW CHEMICAL COMPANY. Mussel, R. D.; Regh, T. J. **Active layer for membrane electrode assembly**. US Pat. 5.882.810, 16 mar. 1999.
- (Nar00) CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY. Narayanan, S. R.; Jefferies-Nakamura, B.; Chun, W.; Ruiz, R. P.; Valdez, T. **Sputter-deposited fuel cell membranes and electrodes**. WO Pat. 99/16137, 28 dez. 2000.

- (Nar01) CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY. Narayanan, S. R.; Nakamura, B. J.; Chun, W.; Ruiz, R. P.; Valdez, T. I. **Sputter-deposited fuel cell membranes and electrodes**. US Pat. 6.171.721, 9 jan. 2001.
- (Ram00) DE NORA S.P.A. Ramunni, E.; Kienberger, M. **Gas-diffusion electrodes for polymeric membrane fuel cell**. US Pat. 6.017.650, 25 jan. 2000.
- (Rob99) THE DOW CHEMICAL COMPANY. Robert D. Mussel. **Electrode ink for membrane electrode assembly**. US Pat. 5.869.416, 9 fev. 1999.
- (Ros95) ROSSI, L. A. **Modelo avançado para planejamento de sistemas energéticos integrados usando recursos renováveis**, Ph. D. Tesis, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, p. 180, 1995
- (Sal99) SALIBA-SILVA, A. M.; CHAVES, R. A. P.; SENEDA, J. A. **Seminário sobre Superfície de Resposta**, Seminário, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, p. 1, 1999.
- (Sci99) SCIENTIFIC AMERICAN **The electrochemical engine for vehicles**. July 1999 p. 56-75
- (Spr95) BRITISH RAILWAYS BOARD; K.H. Spring. **Direct generation of electricity**. London, U.K. 1995 Academic Press p. 37-45
- (Sta96) STATSOFT INC, 1996, **STATISTICA Version 6.1 for Windows**.
- (Sos03) SOSSINA, M.H. 2003 **"Fuel cell materials and components"** Journal of Power Sources, pp. 138 – 178.
- (Tan98) STONEHART ASSOCIATES INC.; TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK; M. WATANABE. Tomoyuki Tada. **Process for forming a catalyst layer on an electrode by spray-drying**. US Pat. 5.843.519, 6 dez. 1998.

(Tic98) TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ E.R. *Eletroquímica*. São Paulo, S.P.
Editora USP. p. 169-164, 19981

(Uch00) MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL COMPANY. Uchida, M.;
Fukuoka, Y.; Sugawara, Y.; Eda, N. **Solid polymer type fuel cell and
method for manufacturing the same**. US Pat. 6.060.187, 9 maio
2000.

(Wen00) WENDT, H.; GÖTZ, M. E LINARDI, M., 2000, "**Tecnologia de Células a
Combustível**", Química Nova, 23 (4), pp. 538-546.