**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ESTADUAL ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**HIDRODINÂMICA DO ESCOAMENTO NOS CANAIS CATÓDICOS
DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA POLIMÉRICA
CONDUTORA DE PRÓTONS**

SANDRO SKODA

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau
de Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear Materiais.**

**Orientador:
Dr. Marcelo Linardi**

**SÃO PAULO
2014**

AGRADECIMENTOS

Desejo manifestar os meus sinceros agradecimentos a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Ao Professor Doutor Marcelo Linardi, Diretor de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, pela orientação, apoio e incentivo durante todas as fases deste trabalho.

Ao Professor Doutor Eric Robalinho da Universidade Nove de Julho UNINOVE, pela co-orientação e auxílio no desenvolvimento da parte numérica da tese.

Ao Professor Doutor Edgar Ferrari Cunha do Centro de Células a Combustível e Hidrogênio – CCCH, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, pela co-orientação e auxílio no desenvolvimento da parte experimental da tese.

Ao Professor Doutor Dionísio Furtunato da Silva do Centro de Células a Combustível e Hidrogênio – CCCH, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, pelo auxílio no desenvolvimento da parte experimental da tese.

Quero agradecer também a todos os colegas amigos do Centro de Células a Combustível e Hidrogênio – CCCH, em especial ao André L. R. Paulino pelo desenvolvimento do projeto da placa metálica do cátodo da célula e auxílio na parte numérica, ao Vinicius Andrea e ao Cleverson A. Goulart pela confecção dos conjuntos de eletrodos membrana (MEAs) utilizados na célula a combustível PEM transparente em que foram feitos os experimentos.

Ao Engenheiro Ângelo Massatoshi Ebesui da empresa Electrocell pelas modificações introduzidas em uma célula a combustível PEM de linha tornando a placa com os canais catódicos visualmente acessíveis a fim de se acompanhar o desenvolvimento dos fenômenos que aí acontecem com a instalação de uma

placa de fechamento transparente de policarbonato e fabricação da placa metálica revestida com uma película de ouro especialmente desenvolvida para esta aplicação.

Ao Centro de Células a Combustível e Hidrogênio – CCCH do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, meus agradecimentos pelo fornecimento das instalações e equipamentos, possibilitando as condições para a realização tanto dos experimentos quanto as simulações da parte numérica.

Finalmente, desejo agradecer com grande estima e respeito à minha mãe Elza, à minha esposa Sônia e aos meus filhos Alessandro, Sônia Regina e Adriano, que me incentivaram com seu apoio, carinho e paciência a concluir este trabalho.

Sandro Skoda

HIDRODINÂMICA DO ESCOAMENTO NOS CANAIS CATÓDICOS DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA POLIMÉRICA CONDUTORA DE PRÓTONS

Sandro Skoda

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo estudar as regiões dos canais catódicos de uma célula a combustível de membrana polimérica condutora de prótons – PEM unitária, em que há acúmulo de água e os padrões de escoamento desta água nos canais, bem como as condições de operação em que isto ocorre. Esta água acumulada nos canais catódicos tem duas origens distintas, a saber: 1. água produzida na reação de redução do oxigênio no sítio catalítico do cátodo, 2. água de condensação formada a partir do vapor de água proveniente do umidificador de oxigênio.

O arranjo experimental desenvolvido permitiu a perfeita visualização dos fenômenos; a saber: iniciando-se com gotículas que emergem da camada de difusão gasosa do cátodo, passando estas gotículas a se aglutinarem por um processo de coalescimento aumentando de tamanho até formarem um filme nas paredes dos canais. Em continuidade a este processo há um adensamento do filme com a formação de bolsões (*slugs*) de água líquida que ocupam a área de passagem do oxigênio nos canais. O bloqueio da passagem do oxigênio pelo bolsão de água líquida no canal impede que o oxigênio alcance os sítios catalíticos da camada catalítica do cátodo onde ocorre a reação de redução do oxigênio, cessando desta forma a reação, constituindo-se num dos mais sérios problemas das células a combustível do tipo membrana polimérica, uma vez que afeta diretamente o desempenho da célula. A formação contínua desses *slugs* e seu agrupamento é um fenômeno denominado de encharcamento (*flooding*) da célula. Para se observar estes fenômenos que ocorrem no interior dos canais catódicos utilizou-se de um protótipo de célula a combustível transparente unitária de 5 cm² de área geométrica cuja placa de fechamento foi feita de policarbonato transparente. A célula foi alimentada com o combustível hidrogênio pelo lado do ânodo e com o oxidante oxigênio pelo lado do cátodo. Nos experimentos utilizou-se um espectro de temperaturas variando de 25°C a 55°C. A temperatura máxima da célula ficou limitada a 55°C uma vez que o policarbonato começa a se degradar com água a 60°C por isso não se utilizando temperaturas na faixa de 70°C a 90°C que são as temperaturas de operação das células PEM comerciais. As vazões de oxigênio e de hidrogênio usadas foram de 60 mL min⁻¹ e de 100 mL min⁻¹ respectivamente. A faixa de potencial variou de 0,1 V a 1,0 V. Foram utilizados cargas de platina de 0,4 mg cm⁻² no eletrodo anódico e no eletrodo catódico. Os resultados experimentais foram comparados aos resultados numéricos na forma de curvas de polarização que medem o desempenho da célula apresentando uma boa concordância entre si, deste modo validando o modelo numérico usado. Para fazer a modelagem matemática da placa com os canais catódicos usou-se o software comercial COMSOL *Multiphysics* 4.3a, no qual se implementou uma função chave que indica o equilíbrio líquido/vapor, obtendo-se como resultados numéricos a distribuição de saturação em um espectro de temperaturas de 25°C a 55°C e de potenciais de 0,1 V a 1,0 V.

Palavras chaves: Célula a Combustível, Encharcamento, Escoamento com bolsões.

HYDRODYNAMICS FLOW CHANNELS IN THE CATHODE OF A PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL

Sandro Skoda

ABSTRACT

This work aims to study the regions of the cathode channels of a proton exchange membrane fuel cell – PEMFC, in which there is accumulation of water, this water flow patterns in the channels, as well as the operating conditions at which this occurs. This accumulated water in the cathode channels has two distinct origins, namely: 1. Water formed in the reaction of the oxygen reduction at the cathode catalytic site. 2. Water from the condensation formed due to the water vapor coming from the oxygen humidifier. The developed experimental setup allowed the perfect visualization of the phenomena, as it follows: starting with droplets that emerge from the cathode gas diffusion layer, then these droplets undergo a process of coalescence, increasing in size to form a film on the walls of the channels. Continuing this process, there is a thickening of the film with the formation of liquid water slugs, occupying the area of the oxygen passage in the channels. Blocking the passage of the oxygen through the slug of liquid water in the channel prevents oxygen from reaching the catalytic sites of the cathode catalyst layer, where the oxygen reduction reaction occurs. Thereby, the reaction is stopped, constituting one of the most serious problems of the proton exchange membrane fuel cell, since the cell performance is directly affected. Continuous formation of these slugs and their grouping is a phenomenon called flooding of the cell. The study of these phenomena inside the cathodic channel of a transparent prototype PEM fuel cell (the end of the cathode plate constructed of polycarbonate, which is a transparent material), with 5 cm² geometric area, was used. The cell was fed with hydrogen fuel at the anode and with oxidant oxygen at the cathode. In the experiments, a range of temperatures varying from 25°C to 55°C was used. The maximum temperature of the cell was limited to 55°C, once the polycarbonate starts to degrade with water at 60°C, therefore not using temperatures between 70°C and 90°C, which are the operating temperatures of commercial PEM fuel cells. The flow rates of oxygen and hydrogen commonly used were, respectively, 60 mL min⁻¹ and 100 mL min⁻¹. The potential range varied from 0.1 V to 1.0 V. Anodic and cathodic electrodes, with platinum loading of 0.4 mg cm⁻², were used. The experimental results were compared with the numerical results in the form of polarization curves that measure cell performance, having good agreement with each other and, thereby, validating the numerical model used. The mathematical modeling of the cathode side, a COMSOL Multiphysics 4.3a commercial software was used, in which a switch function was implemented, which indicates the liquid / vapor equilibrium. Numerical results, as the distribution of saturation and the distribution of the water mole fraction, in a range of temperatures from 25°C to 55°C and potential of 0.1 V to 1.0 V, were obtained.

Keywords: Fuel Cell, Flooding, Slug Flow

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 OBJETIVOS	25
3 REVISÃO DA LITERATURA	26
4 METODOLOGIA	39
4.1 Parte experimental	39
4.2 Parte numérica	47
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1 Parte experimental	60
5.1.1 Efeito do tempo de operação	61
5.1.2 Efeito da temperatura na célula	78
5.1.3 Efeito da vazão de oxigênio	81
5.2 Parte numérica	83
6 CONCLUSÕES	105
7 TRABALHOS FUTUROS	107
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	Valores dos parâmetros geométricos do COMSOL <i>Multiphysics</i> 4.3a	55
TABELA 2	Valores dos parâmetros físicos do COMSOL <i>Multiphysics</i> 4.3a	56
TABELA 3	Valores da condutividade da membrana Nafion 115 (k_m) calculados a partir do gráfico da FIG. 16	58
TABELA 4	Valores dos parâmetros de operação	59
TABELA 5	Canais e alturas de colunas de água medidas na foto da FIG. 24 e alturas calculadas	76
TABELA 6	Canais e alturas de colunas de água medidas na foto da FIG. 31 e alturas calculadas	77

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	Esquema de uma célula a combustível PEM	20
FIGURA 2	Esquema simplificado dos fenômenos de transporte de água na membrana Nafion	22
FIGURA 3	Esquema dos padrões de escoamento em um canal do cátodo	23
FIGURA 4	Padrões de escoamento em canais de células a combustível PEM	33
FIGURA 5	Regimes de escoamento bifásico em células a combustível PEM	34
FIGURA 6	Padrões de escoamento em experimento <i>ex situ</i> em termos de velocidades superficiais de gás e líquido	35
FIGURA 7	Vista da bancada de testes com a célula a combustível unitária	40
FIGURA 8	Célula a combustível PEM unitária transparente utilizada nos experimentos	41
FIGURA 9	Vista explodida da célula a combustível PEM unitária transparente	42
FIGURA 10	Placa metálica dourada do cátodo: (a) detalhe, (b) desenho ..	43
FIGURA 11	Fotografia do conjunto eletrodos membrana (MEA), utilizado nos experimentos	44
FIGURA 12	Fotografia da máquina de impressão E1 da EKRA	45
FIGURA 13	Curva da tangente hiperbólica: (a) para a relação entre densidades e (b) para a relação entre pressões parciais	51
FIGURA 14	Geometria utilizada no modelo de canais paralelos	52
FIGURA 15	Detalhe da malha para o modelo de canais paralelos	54
FIGURA 16	Condutividade da membrana em função da temperatura	57
FIGURA 17	Detalhe dos canais de escoamento de gás O ₂ no cátodo mostrando o acúmulo de água líquida na forma de bolsões (<i>slugs</i>)	61

FIGURA 18	Fotografia da célula operando em circuito aberto, temperatura de 25°C; vazão $O_2 = 60 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $H_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{O_2} = p_{H_2} = 1 \text{ atm}$; O_2 desumidificado	62
FIGURA 19	Fotografia da placa do cátodo, após 3 min de operação, $i = 2 \text{ A}$; $T = 25^\circ\text{C}$; vazão $O_2 = 60 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $H_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{O_2} = p_{H_2} = 1 \text{ atm}$; O_2 desumidificado	63
FIGURA 20	Fotografia da placa do cátodo, após 5 min de operação, $i = 2 \text{ A}$; $T = 25^\circ\text{C}$; vazão $O_2 = 60 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $H_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{O_2} = p_{H_2} = 1 \text{ atm}$; O_2 desumidificado	64
FIGURA 21	Fotografia da placa do cátodo, após 10 min de operação, $i = 2 \text{ A}$; 25°C ; vazão $O_2 = 60 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $H_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{O_2} = p_{H_2} = 1 \text{ atm}$; O_2 desumidificado	65
FIGURA 22	Fotografia da placa do cátodo, após 15 min de operação, $i = 2 \text{ A}$; $T = 25^\circ\text{C}$; vazão $O_2 = 60 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $H_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{O_2} = p_{H_2} = 1 \text{ atm}$; O_2 desumidificado	66
FIGURA 23	Fotografia da placa do cátodo, após 30 min de operação, $i = 2 \text{ A}$; $T = 25^\circ\text{C}$; vazão $O_2 = 60 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $H_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{O_2} = p_{H_2} = 1 \text{ atm}$; O_2 desumidificado	67
FIGURA 24	Fotografia da placa do cátodo, após 1 h de operação, $i = 2 \text{ A}$; $T = 25^\circ\text{C}$; vazão $O_2 = 60 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $H_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{O_2} = p_{H_2} = 1 \text{ atm}$; O_2 desumidificado	68
FIGURA 25	Fotografia da placa do cátodo, $t = 0$; $T = 25^\circ\text{C}$; vazão $O_2 = 60 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $H_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{O_2} = p_{H_2} = 1 \text{ atm}$; O_2 desumidificado	69
FIGURA 26	Fotografia da placa do cátodo, após 3 min de operação, $i = 2 \text{ A}$; $T = 25^\circ\text{C}$; vazão $O_2 = 60 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $H_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{O_2} = p_{H_2} = 1 \text{ atm}$; O_2 umidificado	70
FIGURA 27	Fotografia da placa do cátodo, após 5 min de operação, $i = 2 \text{ A}$; $T = 25^\circ\text{C}$; vazão $O_2 = \text{mL min}^{-1}$; vazão $H_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{O_2} = p_{H_2} = 1 \text{ atm}$; O_2 umidificado	71

FIGURA 28	Fotografia da placa do cátodo, após 10 min de operação, $i = 2$ A; $T = 25^{\circ}\text{C}$; vazão $\text{O}_2 = 60 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $\text{H}_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{\text{O}_2} = p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$; O_2 umidificado	71
FIGURA 29	Fotografia da placa do cátodo, após 15 min de operação, $i = 2$ A; $T = 25^{\circ}\text{C}$; vazão $\text{O}_2 = 60 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $\text{H}_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{\text{O}_2} = p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$; O_2 umidificado	72
FIGURA 30	Fotografia da placa do cátodo, após 30 min de operação, $i = 2$ A; $T = 25^{\circ}\text{C}$; vazão $\text{O}_2 = 60 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $\text{H}_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{\text{O}_2} = p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$; O_2 umidificado	73
FIGURA 31	Fotografia da placa do cátodo, após 1 h de operação, $i = 2$ A; $T = 25^{\circ}\text{C}$; vazão $\text{O}_2 = 60 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $\text{H}_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{\text{O}_2} = p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$; O_2 umidificado	74
FIGURA 32	Comparação entre o experimento com oxigênio desumidificado (FIG. 24), no instante de 60 min, e o experimento com oxigênio umidificado (FIG. 31), no instante de 60 min, para obter os volumes de água da reação de redução e de água de condensação	75
FIGURA 33	Curvas experimentais de polarização e de potência a diferentes temperaturas de operação: 35°C , 45°C e 55°C	79
FIGURA 34	Curvas de polarização e de potência nas vazões de oxigênio de 60 mL min^{-1} e 115 mL min^{-1} a 25°C	82
FIGURA 35	Curvas de polarização experimental e numérica a 55°C ; $p_{\text{H}_2} = p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$; vazão $\text{O}_2 = 115 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $\text{H}_2 = 230 \text{ mL min}^{-1}$; O_2 umidificado	84
FIGURA 36	Distribuição da fração molar de água a 55°C ; $0,6 \text{ V}$; 2 A ; vazão $\text{O}_2 = 115 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $\text{H}_2 = 230 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{\text{O}_2} = p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$	85
FIGURA 37	Distribuição da saturação a 55°C ; $0,6 \text{ V}$; 2 A ; vazão $\text{O}_2 = 115 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $\text{H}_2 = 230 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{\text{O}_2} = p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$	85
FIGURA 38	Curvas de polarização experimental e numérica a 35°C ; $p_{\text{O}_2} = p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$; $i = 2 \text{ A}$; vazão $\text{O}_2 = 115 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $\text{H}_2 = 230 \text{ mL min}^{-1}$; O_2 umidificado	86

FIGURA 39	Distribuição da fração molar de água a 35°C; 0,6 V; $i = 2$ A; vazão $O_2 = 115 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $H_2 = 230 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{O_2} = p_{H_2} = 1 \text{ atm}$	87
FIGURA 40	Distribuição da saturação de água a 35°C; 0,6V; $i = 2$ A; $p_{O_2} = p_{H_2} = 1 \text{ atm}$; vazão $O_2 = 115 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $H_2 = 230 \text{ mL min}^{-1}$	87
FIGURA 41	Resultados numéricos do nível de saturação de água: (a) a 0,6 V e (b) a 0,4 V; $T = 25^\circ\text{C}$; $p_{O_2} = p_{H_2} = 1 \text{ atm}$; vazão $O_2 = 115 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $H_2 = 230 \text{ mL min}^{-1}$	89
FIGURA 42	Resultados numéricos da fração molar de água no potencial de 0,6 V a 35°C; vazão $O_2 = 115 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $H_2 = 230 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{O_2} = p_{H_2} = 1 \text{ atm}$	90
FIGURA 43	Resultados numéricos da fração molar de água no potencial de 0,6 V a 55°C; vazão $O_2 = 115 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $H_2 = 230 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{O_2} = p_{H_2} = 1 \text{ atm}$	90
FIGURA 44	Plano médio no canal central da célula	91
FIGURA 45	Vista em corte do canal central do cátodo, mostrando as 11 linhas de leitura dos valores de fração molar do oxigênio	92
FIGURA 46	Gráfico da variação da fração molar do oxigênio ao longo das 11 linhas do canal central do cátodo com o potencial variando de 0,1 V a 0,95 V; $T = 35^\circ\text{C}$; $p_{O_2} = p_{H_2} = 1 \text{ atm}$; vazão $O_2 = 115 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $H_2 = 230 \text{ mL min}^{-1}$; O_2 umidificado	93
FIGURA 47	Linhas 1 e 2 em que foram feitas as leituras numéricas	94
FIGURA 48	Frações mássicas de água em função do comprimento do canal e dos potenciais. Resultados numéricos obtidos a $T = 25^\circ\text{C}$, vazões de $O_2 = 115 \text{ mL min}^{-1}$ e $H_2 = 230 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{O_2} = p_{H_2} = 1 \text{ atm}$; O_2 umidificado	95
FIGURA 49	Fração molar de O_2 em função do comprimento do canal e potenciais a $T = 25^\circ\text{C}$ e vazões de $O_2 = 115 \text{ mL min}^{-1}$ e $H_2 = 230 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{O_2} = p_{H_2} = 1 \text{ atm}$	96

FIGURA 50	Representação do nível de saturação de água para $T = 25^{\circ}\text{C}$ e $V_{cel} = 0,4 \text{ V}$	98
FIGURA 51	Representação do nível de saturação de água para $T = 25^{\circ}\text{C}$ e $V_{cel} = 0,6 \text{ V}$	98
FIGURA 52	Representação do nível de saturação de água para $T = 45^{\circ}\text{C}$ e $V_{cel} = 0,4 \text{ V}$	99
FIGURA 53	Representação do nível de saturação de água para $T = 45^{\circ}\text{C}$ e $V_{cel} = 0,6 \text{ V}$	99
FIGURA 54	Curvas de polarização numérica e experimental a 25°C ; $p_{O_2} = p_{H_2} = 1 \text{ atm}$; vazão $O_2 = 60 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $H_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$; O_2 umidificado	100
FIGURA 55	Curvas de polarização numérica e experimental a 35°C ; $p_{O_2} = p_{H_2} = 1 \text{ atm}$; vazão $O_2 = 60 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $H_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$; O_2 umidificado	101
FIGURA 56	Curvas de polarização numérica e experimental a 45°C ; $p_{O_2} = p_{H_2} = 1 \text{ atm}$; vazão $O_2 = 60 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $H_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$; O_2 umidificado	101
FIGURA 57	Curvas de polarização numérica e experimental a 55°C ; $p_{O_2} = p_{H_2} = 1 \text{ atm}$; vazão $O_2 = 60 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $H_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$; O_2 umidificado	102
FIGURA 58	Curvas de polarização numérica e experimental a 25°C ; 35°C ; 45°C e 55°C ; $p_{O_2} = p_{H_2} = 1 \text{ atm}$; vazão $O_2 = 60 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $H_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$; O_2 umidificado	103
FIGURA 59	Diferença entre alturas de colunas de água total (a) e água de reação de redução do O_2 (b) no cátodo, no caso experimental; mesma diferença entre (c) e (d) para o caso numérico, nas condições de operação de 2 A ; $0,6 \text{ V}$; $T = 25^{\circ}\text{C}$; vazão $O_2 = 60 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $H_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{H_2} = p_{O_2} = 1 \text{ atm}$	104

LISTA DE SIGLAS

CCCH	Centro de Célula a Combustível e Hidrogênio
CFD	<i>Computational Fluid Dynamics</i> (Dinâmica dos Fluidos Computacional)
DOF	<i>Degrees of Freedom</i> (graus de liberdade)
GDL	<i>Gas Diffusion Layer</i> (camada de difusão gasosa)
MEA	<i>Membrane Electrode Assembly</i> (conjunto eletrodos membrana)
NHE	<i>Normal Hydrogen Electrode</i> (eletrodo de referência de hidrogênio)
PEMFC	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i> (célula a combustível de membrana trocadora de prótons)
PTFE	<i>Polytetrafluorethylene</i> (politetrafluoretileno)
ROH	Reação de oxidação do hidrogênio
RRO	Reação de redução do oxigênio
VOF	<i>Volume of Fluid</i> (elementos de volume)

LISTA DE SÍMBOLOS

a	coeficiente linear da equação de Tafel
a_c	área superficial específica (cm ² mg ⁻¹)
atm	atmosfera
A	área da seção transversal do campo de fluxo (m ²)
A	ampère
b	coeficiente angular da equação de Tafel
cm	centímetro
c_i	concentração do componente i
C	concentração
⁰ C	grau Celsius
d	profundidade do canal
$drag$	coeficiente de transporte de água
D_i^T	coeficiente de difusão térmico
D_{ij}	componente ij da matriz de difusividade de Fick
D_{ik}	componente ik da matriz de difusividade de Maxwell Stefan
D	coeficiente de difusão da espécie reagente (m ² s ⁻¹)
D_{elet}	coeficiente de difusão no eletrólito
$E=E_{cel}=V_{cel}$	potencial da célula (V)
E_a^0	potencial de equilíbrio no ânodo (V)
E_c^0	potencial de equilíbrio do cátodo (V)
E_{total}^0	potencial de equilíbrio total (V)
F	constante de Faraday (96487 A s mol ⁻¹)
$\mathfrak{J}_i$	fluxo de massa da espécie i
Gb	gigabites
H ₂	hidrogênio
i_m	densidade de corrente (iônica) na membrana
i_a	densidade de corrente anódica (mA cm ⁻²)
i_c	densidade de corrente catódica (mA cm ⁻²)
i_l	densidade de corrente limite (mA cm ⁻²)
i_0^{ref}	densidade de corrente de troca de referência

i	densidade de corrente (mA cm^{-2})
$i_{0,a}$	densidade de corrente de troca anódica
$i_{0,c}$	densidade de corrente de troca catódica
J	joule
k_{cat}	permeabilidade do catalisador (m^2)
k_p	permeabilidade do meio poroso (m^2)
k_d	constante para cálculo de difusividades
k_i	condutividade eletrônica do componente i (S m^{-1})
k_m	condutividade da membrana (S m^{-1})
k^0	taxa efetiva de troca iônica
k'	taxa real de troca eletrônica
K	kelvin
K_i	constante de Henry para o gás i ($\text{Pa m}^3 \text{m}^{-1}$)
kg	quilograma
kW	quilowatt
l	largura do canal de distribuição de gases
L	comprimento do campo de escoamento (m)
L_c	carga de platina (mg Pt cm^{-2})
m	metro
mA	miliampère
mg	miligrama
min	minuto
mL	mililitro
mm	milímetro
mol	mol
M	massa molar da mistura
M_i	massa molar do componente i
n	número de elétrons envolvidos na reação
n	vetor normal à superfície estudada
O_2	oxigênio
Pa	Pascal
p_i^{ref}	pressão de referência do componente i (Pa)

p_i	pressões parciais do componente i (Pa)
$p_{a,ent}$	pressão de entrada anódica (Pa)
$p_{c,ent}$	pressão de entrada catódica (Pa)
Pt	platina
P	pressão total (Pa)
Q	vazão através da célula ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)
r_i	frações volumétricas do componente i
R	constante universal dos gases ($8314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
R_i	resistências internas da célula ($\Omega \text{ cm}^2$)
Re	número de Reynolds
s	segundo
S	condutância elétrica
t	tempo
$T = T_{cel}$	temperatura de operação da célula ($^{\circ}\text{C}$)
T_{ref}	temperatura de referência (25°C)
T_u	temperatura dos umidificadores
u	vetor velocidade (m s^{-1})
$v_{0,i}$	velocidade inicial do gás i
V	volt
$V_{ativ,a}$	polarização anódica por ativação (V)
V_{conc}	polarização por concentração (V)
V_{resist}	polarização por resistência ôhmica (V)
$V_{ativ,c}$	polarização catódica por ativação (V)
V_{ativ}	polarização por ativação (V)
y	distância fracionária
$\alpha_{O,a}$	coeficiente de transferência de carga de oxidação, anódico
$\alpha_{O,c}$	coeficiente de transferência de carga de oxidação, catódico
$\alpha_{R,a}$	coeficiente de transferência de carga de redução, anódico
$\alpha_{R,c}$	coeficiente de transferência de carga de redução, catódico
γ	coeficiente de pressão
δ	espessura da camada de difusão

η	viscosidade do fluido ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$)
η_0	viscosidade na temperatura T_0
θ	resistividade iônica
μ	sobrepotencial reduzido
μm	micrometro
v	volume de difusão atômico
ρ	densidade do fluido (kg m^{-3})
σ_{cat}	porosidade do catalisador
ϕ_i	potencial do componente i
ω_i	fração mássica do componente i
$\partial\Omega_a$	camada catalítica do ânodo
$\partial\Omega_c$	camada catalítica do cátodo
$\partial\Omega_m$	membrana condutora de prótons
$\partial\Omega_{ent-H_2}$	entrada para o gás H_2 umidificado
$\partial\Omega_{sai-H_2}$	saída para o gás H_2 umidificado
$\partial\Omega_{ent-O_2}$	entrada para o gás O_2 umidificado
$\partial\Omega_{sai-O_2}$	saída para o gás O_2 umidificado
ΔH	variação de entalpia
ΔS	variação de entropia
∂	operador derivada parcial
∇	operador gradiente
$=$	igual a

Índices subscritos e sobrescritos:

a	valor anódico
c	valor catódico
cat	catalisador
e	eletrodo (ânodo ou cátodo)
ent	valor de entrada
in	valor inicial
m	membrana
ref	valor de referência

<i>R</i>	reação de redução
<i>sai</i>	valor de saída
<i>T</i>	transposta
<i>O</i>	reação de oxidação

1 INTRODUÇÃO

Células a combustível são sistemas eletroquímicos que transformam a energia química de um combustível em energia elétrica e calor de forma direta com alimentação contínua de um combustível, Linardi (2010). Suas propriedades notáveis são alta eficiência na conversão de energia da ordem de 50% e possibilidade de emissão zero de poluentes, para que atendam às necessidades energéticas de uma sociedade moderna em rápido crescimento.

Entre todos os tipos de células a combustível, a célula a combustível de membrana com troca de prótons (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell* - PEMFC), também chamada de célula a combustível de eletrólito polimérico (*Polimeric Eletrolite Fuel Cell* - PEFC) alcançou um estágio adiantado de desenvolvimento, particularmente para as aplicações automotivas, como carros com 70 kW e ônibus com 250 kW, estacionárias e portáteis, Barbir (2005). Além de sua alta densidade de potência, as células a combustível PEM trabalham em baixas temperaturas de 60°C a 90°C, produzindo somente água como subproduto e podem ser montadas compactamente, (Jiao et al. 2007; Bao et al. 2006; Nguyen 2006; Kim et al. 2005).

Uma PEMFC típica consiste de placas bipolares com canais de gás, camadas difusoras gasosas (*Gas Diffusion Layers* - GDLs) e uma membrana polimérica condutora de prótons com camada catalítica (com catalisador de platina) em cada lado, chamado de conjunto eletrodo membrana (*Membrane Electrode Assembly* - MEA). Os componentes de uma célula a combustível PEM são mostrados na FIG. 1.

O funcionamento de células PEM ocorre a partir da alimentação externa e contínua de um combustível, normalmente hidrogênio (H_2), e um oxidante normalmente oxigênio (O_2), ou ar. No ânodo ocorre a reação de oxidação do H_2 em prótons e elétrons. Os elétrons são transportados por um circuito externo do ânodo para o cátodo, enquanto os prótons são transportados até o cátodo através do eletrólito. No cátodo ocorre a reação de redução do O_2

com os prótons provenientes do ânodo e elétrons do circuito externo, gerando água e calor.

FIGURA 1. Esquema de uma célula a combustível PEM, Y.Wang et al. (2008).

As reações eletroquímicas que acontecem simultaneamente em ambos os lados da membrana, ou seja, no ânodo e no cátodo, em uma célula a combustível PEM são as seguintes:

No ânodo:

No cátodo:

Global:

Na reação global, EQ. (3), o potencial de equilíbrio é 1,23 V (vs NHE), a temperatura ambiente.

Existem dois fatores limitantes presentes no cátodo que influenciam o desempenho da célula a combustível PEM, um é a cinética lenta da reação de

redução do oxigênio, quando comparada à reação de oxidação do hidrogênio no ânodo. A velocidade da reação de redução do oxigênio é de quatro a seis ordens de grandeza menor do que a reação de oxidação do hidrogênio, Song et al. (2007). O outro fator é a limitação do transporte de massa imposto pela água líquida, especialmente em altas densidades de corrente. Este fato dificulta, frequentemente, a remoção de água do cátodo da célula a combustível que compromete a transferência de oxigênio para os sítios de reação no eletrodo cátodo, Song et al. (2007).

A acumulação de água líquida é a principal causa da limitação de transporte da massa de oxigênio em uma célula a combustível PEM. Deste modo, o gerenciamento de água é um ponto crítico na tecnologia da PEMFC. A presença de água em uma célula a combustível PEM é, entretanto, essencial para manter a membrana hidratada e sua condutividade iônica, mas o excesso de acumulação de água líquida pode levar ao encharcamento (*flooding*) das camadas catalíticas e das GDLs bem como à obstrução dos canais e uma redução no desempenho e durabilidade, Kandlikar (2008), Kandlikar et al. (2009), Anderson et al. (2010), Li et al. (2008), Owejan et al. (2009), Spornjak et al. (2009), Zhang et al. (2006), Liu et al. (2008).

O encharcamento dos eletrodos é o aspecto mais importante do gerenciamento de água, juntamente com a desidratação da membrana e a umidificação do gás de entrada.

Os mecanismos de transporte de água na membrana da célula PEM são por gradiente de concentração (difusão – no sentido ânodo/cátodo e difusão de volta no sentido cátodo/ânodo), por potencial elétrico (migração) e por efeito eletro osmótico em que os prótons produzidos na reação de oxidação do hidrogênio na camada catalítica do ânodo cruzam a membrana carregando moléculas de água via arraste eletro osmótico para a camada catalítica do cátodo, onde ocorre a reação de redução do oxigênio com formação de água. Um esquema simplificado dos mecanismos de transporte de água na membrana é mostrado na FIG. 2.

FIGURA 2. Esquema simplificado dos fenômenos de transporte de água na membrana Nafion, Linardi (2010).

Devido às baixas temperaturas de operação durante a partida normal (25°C) e, portanto baixas pressões de saturação, os fenômenos bifásicos são inevitáveis nas células a combustível, Y. Wang et al. (2008).

O processo de formação de água líquida nos canais da placa de escoamento do cátodo tem sua origem no sítio catalítico da camada catalítica do cátodo, onde ocorre a reação eletroquímica de redução do oxigênio que produz água. Estas moléculas de água migram pela estrutura porosa da camada de difusão gasosa do cátodo por difusão até atingir a interface camada de difusão gasosa/canal de gás, onde afloram na forma de gotículas de água ao longo do canal. Com o decorrer do tempo formam-se mais gotículas, havendo um coalescimento das mesmas, evoluindo para um filme de água nas paredes do canal. Este processo continua com o aumento da espessura do filme até se transformar em bolsões (*slugs*) de água. Estes bolsões que são os responsáveis pelo bloqueio do canal, impedindo que o oxigênio chegue ao sítio catalítico para reagir e, consequentemente, provocando o encharcamento do canal.

Os padrões de escoamento bifásico influenciam a perda de carga e a distribuição de água líquida nos canais de escoamento, afetando o desempenho da célula a combustível. A água líquida retida é uma preocupação especial para ambientes com baixos números de Bond $10^{-4} \leq Bo \leq 10^{-1}$ e baixos números de Suratman $10^3 \leq Su \leq 10^5$, Liu et al. (2008). O número de Bond é a relação da força gravitacional pela tensão superficial de uma superfície líquida e o número de Suratman é a relação da tensão superficial pela força viscosa:

$$Bo = \frac{\rho g L^2}{\gamma} \quad (4)$$

$$Su = \frac{\gamma \rho L}{\mu^2} \quad (5)$$

onde ρ é a diferença de densidade entre as fases, g é a aceleração da gravidade, L é um comprimento característico tal como o raio da gota, γ é a tensão superficial e μ é a viscosidade dinâmica. Para números baixos de Bond e Suratman, verifica-se que os padrões de escoamento são escoamento com bolsões, núcleo-anular e escoamentos de transição, Liu et al. (2008).

Os padrões de escoamento bifásico no canal do cátodo são mostrados na FIG.3.

FIGURA 3. Esquema dos padrões de escoamento em um canal do cátodo, Y. Wang (2008).

Nem todos os estudos de escoamento bifásico apresentam os mesmos padrões de escoamento e a falta de consistência ressalta a dificuldade na compreensão e caracterização do escoamento bifásico nas células em operação.

O escoamento bifásico e o transporte em canais são de extrema importância para a operação da célula a combustível, particularmente no regime envolvendo baixo potencial na célula e, portanto, alta densidade de corrente. Neste regime as vazões de hidrogênio e de oxigênio através dos canais são excessivamente baixas, resultando em uma acumulação substancial de água líquida.

A flutuação acentuada no potencial da célula, a baixa vazão, tem forte impacto na durabilidade da célula a combustível PEM, Y. Wang et al. (2008). Outras considerações importantes acerca do encharcamento por água líquida dos canais são: (1) a estagnação do combustível leva à corrosão do carbono na camada catalítica do cátodo, (2) a estagnação do oxigênio conduz à penetração de hidrogênio residual pela membrana no cátodo além da combustão H_2/O_2 e formação de pontos quentes, (3) uma má distribuição do escoamento entre canais paralelos, levando à instabilidade operacional e a perdas de rendimento, (4) aumento das perdas no transporte de massa nas densidades de corrente altas, Y. Wang et al. (2008).

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é estudar os fenômenos de escoamento que ocorrem nos canais catódicos de uma célula a combustível PEM. Para se atingir este objetivo foram utilizadas duas ferramentas inovadoras, a saber: célula transparente e função chave numérica.

A célula transparente possibilitou a visualização ótica direta dos fenômenos de escoamento nos canais catódicos.

A função chave numérica permitiu a visualização gráfica das regiões dos canais catódicos em que existe a maior probabilidade de haver acúmulo de água líquida.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Além do empenho no campo experimental, muitas tentativas têm sido feitas para modelar e simular o escoamento e o transporte de gases e líquidos nas células a combustível PEM. A Fluidodinâmica Computacional (*Computational Fluid Dynamics* – CFD) é uma ferramenta muito poderosa no projeto da célula a combustível e na otimização de sua operação. Na literatura, os primeiros modelos de células a combustível PEM datam do início dos anos 90 por Springer et al. (1991) e Bernardi e Verbrugge (1991). A partir de então os modelos foram ficando cada vez mais detalhados, aumentando o seu grau de complexidade de unidimensional, escoamento monofásico, isotérmico, estado estacionário e para uma camada para modelos tridimensionais, escoamento bifásico, não isotérmico, transiente e para camadas múltiplas. Entretanto, devido a vários fenômenos complexos que ocorrem nas células a combustível PEM, a modelagem e simulação das células a combustível PEM ainda permanecem um desafio. As dificuldades incluem escoamento bifásico, reação eletroquímica, transporte de carga, difusão em meios porosos e acoplamento de escalas de comprimento diferentes (tais como componentes nanométricos de catalisadores, poros heterogêneos em escala micrométrica nas camadas de difusão gasosa (*Gas Diffusion Layers* – GDLs) e a escala milimétrica dos canais do campo de escoamento).

Várias revisões foram publicadas acerca dos modelos de células a combustível com o decorrer dos anos. Weber e Newman (2004) apresentaram vários tipos de modelo de transporte em cada camada da célula a combustível. Entretanto, sua revisão focou principalmente em modelos unidimensionais e o escoamento bifásico nos canais de gás não foram considerados. Wang (2004) resumiu os modelos fundamentais para a engenharia das células a combustível PEM, mas a sua revisão se limitou aos métodos de dinâmica dos fluidos computacional (CFD). Biyikoglu (2005) apresentou uma revisão com aspectos diferentes de modelagem e simulação, incluindo modelagem CFD e projeto do

campo de escoamento. Tao et al. (2006) apresentaram uma revisão abrangente da modelagem matemática das células a combustível PEM, que focou especialmente na validação do modelo e na influência dos parâmetros. Djilali et al. (2008) fizeram uma discussão crítica acerca das estratégias computacionais para a membrana polimérica, eletrodos de difusão gasosa porosos e microcanais. Estratégias de multiescalas também foram discutidas. Siegel (2008) apresentou um panorama detalhado a respeito da literatura que versa sobre os modelos de célula a combustível com um foco sobre estratégias de modelagem e hipóteses normalmente usadas nos modelos.

Os esforços de modelagem do escoamento têm-se concentrado mais nas camadas catalíticas e nas camadas de difusão gasosa, sendo poucos os modelos que versam sobre encharcamento dos canais citados na literatura, como os modelos de Chen (2007), Zhu et al.(2007b), Le e Zhou (2008), Jiao et al. (2006), Quan e Lai (2007) e Wang et al. (2008). Nas células a combustível PEM o escoamento bifásico gás/líquido ocorre simultaneamente com a transferência de massa, transferência de calor e reações eletroquímicas e é afetado pelas propriedades dos materiais nos diferentes componentes da célula. O transporte de água líquida foi incorporado aos modelos de células a combustível no início dos anos 2000. Nestes modelos a água líquida era tratada como uma espécie sólida que ocupava somente uma fração de volume, Baschuk e Li (2000), enquanto no modelo de Natarajan e Nguyen (2001) o transporte convectivo da água líquida não foi considerado. Com a expansão da potência computacional das máquinas, modelos de escoamento bifásico mais complexos têm sido aplicados na modelagem das células a combustível PEM, Chen et al. (2005), He et al. (2007), Zhan et al. (2006), Zhu et al. (2007b), Le e Zhou (2009), Jiao et al. (2006), Quan e Lai (2007), Wang et al (2008), Ding et al. (2010). Entre estes modelos de CFD podemos citar: 1.modelo multifluido, 2.modelo de mistura e 3.método de elementos de volume.

1. O modelo multifluido foi primeiro usado na modelagem de células a combustível PEM por Berning e Djilali (2003). No modelo de Berning e Djilali (2003), cada fase é representada por um sistema de equações de conservação completo (massa, quantidade de movimento e energia) e as duas fases são acopladas pelo estado de saturação. Segundo Litster e Djilali (2005), o modelo de Berning e Djilali (2003) tem somente umas poucas hipóteses, mas exige um

grande número de variáveis dependentes e o acoplamento das fases pode conduzir a soluções instáveis.

2. O modelo de mistura foi inicialmente usado para células a combustível PEM por Wang et al. (2001), que utilizaram o mesmo sistema de equações do modelo multifluido. Cada fase é modelada usando-se uma equação de conservação de massa individual, mas uma única equação da quantidade de movimento é resolvida para se obter o campo de velocidades da mistura, em que as propriedades físicas são a média das duas fases. Cada velocidade de fase pode então ser extraída da velocidade da mistura no pós-processamento. Gurau et al. (2008), comentaram que o modelo de mistura era limitado a escoamentos sem transições de fase ou produção de fase, porque o termo de quantidade de movimento para mudança de fase era desconsiderado.

3. O método de elementos de volume foi desenvolvido por Hirt e Nichols (1981) na década de 70 como um modo flexível para simular contornos livres complicados. Este método tornou-se popular na simulação de escoamentos gás/líquido em canais de escoamento de gás de célula a combustível, sendo aplicado pela primeira vez por Quan et al. (2005). Este modelo pode simular fluidos imiscíveis pela resolução de um sistema simples de equações de quantidade de movimento e então rastrear a fração de volume de cada um dos fluidos através do domínio. Devido a sua capacidade de considerar a tensão superficial e efeitos de adesão à parede, o comportamento da gotícula de líquido pode ser capturado e rastreado. Este modelo é adequado a escoamentos dominados pela tensão superficial e escoamento de gás em canais com materiais de parede diferentes, sendo difícil o acoplamento deste modelo às reações eletroquímicas na célula a combustível.

O conjunto eletrodos membrana (MEA) também consiste de meios porosos com um comprimento de escala muito menor do que aquele da camada de difusão gasosa (GDL). Le et al. (2008) desenvolveram um modelo tridimensional geral de células a combustível PEM e acoplaram o método de elementos de volume com as reações eletroquímicas, transferência de calor e transporte de espécies. As gotículas do líquido estavam inicialmente localizadas nos canais de gás em serpentina do lado do cátodo. Além disso, Le et al. (2009) utilizaram este modelo para investigar o comportamento de escoamento da água líquida em canais de escoamento com arranjo em serpentina e em paralelo e

seus efeitos sobre o desempenho da célula a combustível PEM. Entretanto, o método de elementos de volume usando um algoritmo de seguimento da interface foi incapaz de identificar a interface gás/líquido, sem conhecer a microestrutura dos meios porosos. Portanto, neste modelo, a camada de difusão gasosa, a camada catalítica e a membrana foram todos assumidos como meios homogêneos. Estes resultados confirmam que não é apropriado aplicar o método de elementos de volume para simular esta região.

Conforme Kandlikar (2008), o escoamento bifásico nas células a combustível é diferente do escoamento bifásico tradicional de outras aplicações. Kandlikar (2008) constatou que a quantidade de água varia ao longo do comprimento do canal quando a água penetra dentro dos canais da camada de difusão gasosa (GDL) depois da reação eletroquímica na superfície catalítica. Isto significa que a geração de gotículas de água e a remoção delas na superfície da GDL dentro do canal devem ser consideradas. Segundo Ous et al. (2007), este problema é agravado pela localização da gotícula emergente devido ao processo de remoção de água depender de a gotícula ser criada sobre a superfície porosa da GDL e ir em direção ao centro do canal ou em direção à parede do canal. As superfícies do canal também têm ângulos de contato diferentes, uma vez que as placas do campo de escoamento e a GDL tem ângulos de contato diferentes, que podem influenciar o comportamento da gotícula. Uma vez que a gotícula é removida da superfície da GDL, ela pode coalescer com gotículas a jusante, formando padrões de escoamento bifásicos. Também, o escoamento bifásico nos canais de escoamento da célula a combustível caracteriza-se por uma razão de escoamento gás/líquido grande e uma fração molar decrescente do gás reagente ao longo do canal devido ao consumo de hidrogênio e de oxigênio. Por conseguinte, o padrão de escoamento bifásico pode variar ao longo do canal, o que torna muito difícil prever o padrão de escoamento bifásico.

Para Wang et al. (2006), as distribuições de temperaturas não uniformes criadas por pontos quentes localizados podem também alterar a quantidade de água que permanecerá na fase gasosa, o que afeta o equilíbrio de água no canal de escoamento. Ainda segundo Wang et al. (2006), a distribuição de corrente não uniforme muda a quantidade de água, que está sendo produzida, podendo também levar à distribuição de água não uniforme nos canais. Wang et al. (2006), também constatou que para múltiplos canais paralelos, a distribuição

de corrente não uniforme causa distribuição de gás não uniforme em cada canal, acarretando uma má distribuição do gás agravando a produção de água de maneira descontínua.

Na célula a combustível a água flui para os canais de escoamento de gás provinda da camada de difusão gasosa (GDL) e o comportamento destas gotículas é importante para se compreender o desenvolvimento do escoamento. Schilberg e Kandlikar (2007) forneceram uma revisão detalhada dos mecanismos de descolamento das gotículas de água, arrolando as variáveis de operação relevantes, tais como as dimensões do canal, tamanhos das gotículas, número de Reynolds, propriedades da GDL, temperatura, taxa de injeção de água e condições de escoamento do gás.

Uma característica importante da gotícula é o seu diâmetro de descolamento crítico, que é o tamanho máximo da gotícula sobre uma superfície específica. O diâmetro de descolamento crítico sobre uma GDL é uma função da vazão do ar (ou do oxigênio), dependendo do fluido que se usa como oxidante na célula. No presente trabalho foi utilizado o oxigênio, devido à célula apresentar um desempenho superior com oxigênio em relação ao ar, minimizando as perdas por polarização de concentração, conforme verificado por Barbir (2005). O diâmetro de descolamento depende também da taxa de injeção de água e ângulos de contato com o material da GDL.

O material da GDL sem politetrafluoretileno (PTFE) é altamente hidrofílico o que facilita a difusão da água em vez da formação de gotículas.

Ous e Arcoumanis (2007) mostraram que o descolamento da gotícula causado pela velocidade do ar é inversamente proporcional ao tamanho da gotícula, ou seja gotículas menores descolam-se a velocidades maiores. Gotículas maiores são mais fáceis de serem removidas do que gotículas achatadas, devido a força de arraste ser maior em relação a força de adesão à superfície. Uma deformação maior da gotícula diminui a tensão superficial entre a água e o papel de fibra de carbono levando ao descolamento. A temperatura também é uma variável importante no processo de descolamento da gotícula. Theodorakakos et al. (2006) verificaram que quando a temperatura aumenta, a tensão superficial diminui, o que permite que as gotículas sejam removidas da GDL a velocidades menores.

Chen et al. (2005) desenvolveram um modelo de gotícula cilíndrica bidimensional simplificada para prever a instabilidade de uma gotícula de água simples baseado em um equilíbrio de forças macroscópicas e uma aproximação da geometria da gotícula. Seus resultados qualitativos indicaram que, aumentando o comprimento do canal de escoamento e diminuindo a altura do canal, ou tornando a superfície da GDL mais hidrofóbica, reduziria o diâmetro de descolamento crítico e aumentaria a remoção de gotículas. O mesmo modelo de Chen (2007) também previu a velocidade crítica do gás necessária para uma gotícula de água esférica se descolar da superfície da GDL. Verificou-se que a velocidade crítica do gás variava inversamente com o tamanho da gotícula de água e diminuía com o aumento da hidrofobicidade da superfície da GDL, abaixando a altura do canal. Entretanto, a aproximação geométrica usada neste modelo simplificado resultaria em uma força de arraste imprecisa sobre a gotícula, principalmente a altas velocidades de escoamento do gás. Estudos paramétricos com o método de elementos de volume (*volume of fluid method*-VOF) feito por Zhu et al. (2007b) também mostraram que a altura do canal bem como a largura do poro tinham um impacto significativo sobre o descolamento da gotícula de água. Verificou-se que a velocidade crítica diminui com o aumento do tamanho da gotícula e diminuição do diâmetro do poro da GDL. As superfícies de GDL mais hidrofóbicas ajudam no descolamento da gotícula, devido a forças capilares menores, como mostrado por He et al. (2007) usando o modelo multifluido. Zhu et al. (2007a) verificaram que a velocidade crítica do ar para o descolamento das gotículas diminuía com o aumento da hidrofobicidade da superfície e o aumento do tamanho inicial das gotículas.

Theodorakakos et al. (2006) mediram experimentalmente os ângulos de contato e as condições de operação serviram de dados de entrada para o modelo numérico baseado no método VOF (*Volume of Fluid*) onde a água foi injetada de um tubo simples. Os resultados mostraram que temperaturas mais altas facilitam o descolamento das gotículas, devido às menores tensões superficiais e forças de adesão.

Shirani et al. (2008) usaram o método VOF para investigar o movimento de uma gotícula de líquido. Ao estudar os efeitos da velocidade do gás, a densidade e a viscosidade da água e a tensão superficial sobre a

deformação da gotícula eles verificaram que a forma da gotícula era fracamente correlacionado com o número de Reynolds.

Técnicas de fabricação diferentes podem alterar a rugosidade da superfície, que muitas vezes é apenas relatado pelo fabricante como um valor médio. Kandlikar et al. (2003) verificaram que a rugosidade da superfície é especialmente importante para canais com diâmetros hidráulicos pequenos (0,62-1,067mm), quando a perda de carga e a taxa de transferência de calor podem ser aumentadas com o aumento da rugosidade superficial. O trabalho de Dunbar et al. (2008) sugeriu que os bolsões de água líquida nos canais frequentemente moviam-se entre defeitos de superfície. Estes resultados sugerem que a rugosidade da superfície influencia o escoamento nas células a combustível PEM.

Taitel et al. (2003) constataram que as gotículas de água líquida aparecem em áreas preferenciais em vez de se distribuírem uniformemente ao longo do canal. Uma vez descolada, a gotícula move-se ao longo do canal de escoamento, onde ela pode se agrupar com outras gotículas para formar os bolsões (*slugs*). A formação de gotícula na superfície da GDL em células a combustível PEM é difícil de ser estudada em simulações numéricas. As gotículas têm sido classificadas em duas categorias: aderentes e não aderentes às paredes do canal. Aquelas que aderem às paredes do canal crescem mais rápido e atingem um tamanho maior, que as não aderentes. A localização onde as gotículas de água são inicialmente observadas também varia com os tempos de operação longos (3000 horas). Murahashi et al. (2008) observaram que depois de 161 h, 2036 h e 3092 h, as gotículas emergentes moviam-se em direção a saída com o tempo.

O desempenho da célula a combustível PEM em operação também é afetado pelos padrões de escoamento bifásico, impactando na perda de carga e na distribuição de água líquida nos canais de escoamento. Padrões de escoamento típicos de células a combustível em operação podem ser vistos na FIG. 4 extraído trabalho de Hussaini e Wang (2009).

FIGURA 4. Padrões de escoamento em canais de células a combustível PEM. Hussaini et al. (2009)

As células a combustível operam em umidades relativas e temperaturas diferentes, com configurações de canais de escoamento diferentes, vazões de gases diferentes e superfícies (GDL e canal) diferentes, tornando bastante difícil a identificação dos padrões de escoamento nos canais. Os resultados individuais obtidos são para configurações específicas e pouco se tem feito para determinar o efeito que as condições de operação têm sobre o escoamento bifásico de uma maneira geral. Em experimentos *ex situ* foram investigados padrões de escoamento relativos à célula a combustível em operação. Liu et al. (2008) identificou regimes de escoamento similares aos dos experimentos feitos no local. Regimes de escoamento característicos de escoamento bifásico fora do local pertinentes às células a combustível estão mostrados esquematicamente na FIG. 5.

FIGURA 5. Regimes de escoamento bifásico em células a combustível PEM, Liu et al. (2008).

As regiões cinza na FIG. 5 representam a água líquida, enquanto as brancas representam o ar. Vários pesquisadores têm observado os regimes de escoamento mostrados na FIG. 5. Estes regimes incluem o escoamento com bolsão (*slug*) (FIG. 5a) onde uma gotícula discreta cresce até ter um tamanho próximo à dimensão do canal, bloqueando a passagem do gás, Liu et al. (2008), escoamento de transição de bolsão para anular (FIG. 5b), Liu et al. (2008), escoamento ondulado estratificado (FIG. 5c), Dunbar et al. (2008) e escoamento estratificado (ou anular) (FIG. 5d) que ocorre em altas velocidades superficiais do gás com pequenas variações na perda de carga, Liu et al. (2008). Lu et al. (2009) verificaram que a baixas velocidades de gás (razões estequiométricas abaixo de 5) havia predominância de bolsões ou semi bolsões. Foi descrito também um escoamento misto, que é considerado uma maneira efetiva de se remover água, devido às gotículas de líquido estarem dispersas no gás e serem removidas por convecção. Entretanto, o escoamento misto requer altas velocidades do gás, resultando em perdas de potencial em uma célula a combustível em operação. O escoamento em filme ou escoamento estratificado é, portanto, considerado o padrão de escoamento mais favorável para a remoção de água dos canais de escoamento de gás, pois requer uma velocidade do gás mínima para se atingir o padrão de escoamento desejado.

Mapas com padrões de escoamento são úteis por mostrarem como a velocidade superficial do gás e do líquido podem ser exploradas para se obter um

regime de escoamento particular. Hussaini e Wang (2009) construíram um mapa de escoamento mostrando velocidades superficiais de gás e líquido superficiais diferentes em regiões diferentes. Trabold (2005) recomenda operar os canais no regime de escoamento anular, o que requer uma velocidade superficial do gás de 5 ms^{-1} a 6 ms^{-1} . Este regime permite que a água seja removida de cima das paredes do canal, deixando a superfície da GDL disponível para transportar o gás. Um mapa do padrão de escoamento foi feito por Lu et al. (2009), FIG. 6. Eles verificaram que a velocidade superficial do gás teria de ser maior do que 3 ms^{-1} para evitar o escoamento com bolsão.

FIGURA 6. Padrões de escoamento *ex situ* do experimento em termos de velocidades superficiais de gás e líquido, Lu et al. (2009).

Mapas de padrão de escoamento foram gerados em termos de velocidades superficiais de gás e líquido também para outras aplicações. Lu et al.

(2009) verificaram que o padrão de escoamento com borbulhamento não é observado em células a combustível PEM, devido a alta relação entre a vazão de gás e a vazão de líquido necessária. Em micro canais a tensão superficial, a inércia e a viscosidade são parâmetros importantes. Forças diferentes podem ser combinadas para formar vários grupos adimensionais como discutido por Akbar et al. (2003), que podem ajudar a criar mapas de regime de escoamento adimensionais com grande relevância para as células a combustível.

O encharcamento por água no cátodo amplia o efeito de limitação de transporte de massa, diminuindo significativamente o desempenho da célula a combustível. Quando a água no cátodo não pode ser removida da célula a combustível na forma de vapor ocorre a formação de água líquida que impede o transporte de oxigênio. Um transporte de oxigênio menor resulta numa concentração de oxigênio mais baixa nos sítios reativos, implicando em um sobrepotencial de concentração mais alto. Este efeito torna-se mais importante quando a densidade de corrente aumenta e limita a densidade de corrente máxima e a densidade de potência máxima gerada pela célula a combustível. Weber et al. (2004), Pasaogullari et al. (2005) e Y.Wang et al. (2008) introduziram uma pressão capilar zero como condição de contorno que representa uma hipótese mais física. Song et al. (2006) impuseram uma constante de saturação de água líquida na interface camada de difusão gasosa/canal de gás e mostraram que a distribuição de água líquida no conjunto eletrodo membrana (MEA) é afetada, significativamente, pelo valor de saturação de água líquida escolhido. Entretanto, seus estudos de transporte de água líquida nos canais de gás não foram acoplados às condições de entrada da célula a combustível.

O encharcamento por água nos canais de gás e suas influências sobre o desempenho da célula foi descrito por Tüber et al. (2003), Yang et al. (2004), Liu et al. (2007), Masuda et al. (2008) e Hussaini e Wang (2009). Yang et al. (2004) conduziram um experimento para observar a evolução da água nos canais de gás através de uma célula a combustível PEM transparente. Foi observado que a água emerge primeiro de algumas localizações preferenciais sobre a superfície da camada de difusão gasosa (GDL) e cresce até tocar o canal de gás onde se forma um filme de água. Este fluxo de água é forçado a sair do canal de gás pela tensão de cisalhamento do fluxo do ar de entrada. Foi observado dos dados experimentais de Masuda et al. (2008), uma relação inversa entre a

quantidade de água líquida dentro do canal de gás e o potencial de saída da célula a combustível. Esta relação indica que a saturação de água líquida na interface camada de difusão gasosa/canal de gás, devido ao encharcamento do canal de gás, impedirá a remoção de água do MEA, causando, portanto encharcamento por água e transporte restrito de oxigênio. Esta perda no transporte de massa é uma das principais consequências devido ao escoamento bifásico nos canais de gás discutido por Wang Y. et al. (2008). Um modelo de célula a combustível mais geral que inclui o encharcamento por água dos canais de gás é imprescindível para se alcançar um entendimento mais profundo do impacto da presença da água líquida sobre o desempenho da célula a combustível.

Para se observar os fenômenos que ocorrem nos canais de escoamento da célula a combustível PEM existem várias técnicas de visualização experimental entre as quais podemos citar: 1. Visualização ótica; 2. Radiografia neutrônica; 3. Imageamento por ressonância magnética; 4. Método do raio X.

No trabalho presente está se utilizando a técnica da visualização ótica em que a placa transparente da célula é de policarbonato. Por este motivo as demais técnicas de visualização não serão abordadas.

Na técnica de visualização ótica observa-se o escoamento bifásico nos canais catódicos diretamente através de uma placa transparente da célula a combustível PEM. Uma câmera digital é normalmente usada para capturar os padrões de escoamento bifásico através de uma janela transparente, Tüber et al. (2003), Weng et al. (2006), Zhang et al. (2006), Liu et al. (2008), Masuda et al. (2008), Spornjak et al. (2007), Ge et al. (2007), Ma et al. (2006).

Uma preocupação com esta técnica é que os materiais utilizados na janela transparente podem não apresentar as mesmas propriedades das placas de campo de escoamento de grafite usadas comercialmente. Ding et al. (2010) verificaram que a hidrofobicidade do material tem um grande impacto sobre o escoamento bifásico. Portanto, os padrões de escoamento observados nas células a combustível transparentes podem diferir daqueles em uma célula a combustível com placas de grafite. Devido a muito dos materiais transparentes não serem eletricamente condutivos, eles não podem ser usados para ter contato com a camada de difusão gasosa como um condutor eletrônico. Mesmo em experimentos *ex situ* ao se tratar de múltiplos canais, ainda é impossível de se

observar o escoamento bifásico através da camada de difusão gasosa como já citado. A rugosidade da superfície é outra propriedade importante do material a qual influencia a perda de carga total, He et al. (2010) ou a condensação de água, Chen et al. (2008) que por sua vez alteram os padrões de escoamento bifásico.

Outra desvantagem desta técnica é que ela não é capaz de fornecer informação quantitativa como volume de água líquida e razão de cobertura de água sobre cada parede. Spornjak et al. (2007) verificaram que algumas quantidades tais como as velocidades das gotículas podem ser medidas do processamento pós-imagem, mas o fundo refletivo da camada de difusão gasosa normalmente dificulta o processamento. Cho et al. (2008) correlacionaram as imagens com um sinal de perda de carga ou perda de potencial, mas mesmo assim é fornecida apenas informação qualitativa acerca da célula.

Conforme Chang et al. (2006), apesar destas desvantagens, a visualização óptica das células a combustível fornece um método para validar os modelos existentes e compreender os impactos singulares das variáveis principais, sendo isto particularmente importante na incorporação do escoamento nos modelos existentes.

4 METODOLOGIA

4.1 Parte experimental

A parte experimental foi desenvolvida em uma bancada de teste do Laboratório de Sistemas de Células a Combustível localizado no Centro de Células a Combustível e Hidrogênio (CCCH) do IPEN. Na FIG. 7 é mostrado o aparato experimental utilizado nos experimentos.

Os instrumentos do painel da bancada de testes foram fornecidos pela empresa Electrocell.

A bancada de testes se constitui dos seguintes componentes, cuja numeração é referida na FIG. 7:

1. Rotâmetro de medição da vazão de hidrogênio de 0 a 500 mL min⁻¹;
2. Rotâmetro de medição da vazão de oxigênio de 0 a 500 mL min⁻¹;
3. Umidificador de hidrogênio;
4. Umidificador de oxigênio;
5. Válvula de regulação da vazão de hidrogênio;
6. Válvula de regulação da vazão de oxigênio;
7. Monitor para controle do processo;
8. Carga dinâmica;
9. Termopar tipo K para controle de temperatura da célula;
10. Termopar tipo K para controle de temperatura do umidificador de hidrogênio;
11. Termopar tipo K para controle de temperatura do umidificador de oxigênio;
12. Célula a combustível tipo PEM transparente unitária de 5 cm² de área geométrica de eletrodos.

FIGURA 7. Vista da bancada de testes com a célula a combustível unitária

Os testes foram realizados em uma célula a combustível PEM unitária com uma placa de fechamento do cátodo transparente de policarbonato. A principal restrição no policarbonato é que ele tem sua estrutura alterada com água a 60°C, tornando o material opaco impedindo a visualização dos canais de escoamento do cátodo, além da placa de policarbonato ficar empenada, devido ao calor e dessa forma comprometer o sistema de vedação da célula. Por estes motivos os experimentos foram realizados abaixo de 55°C.

Na FIG. 8 é mostrada a célula a combustível PEM transparente utilizada para fazer os experimentos.

FIGURA 8. Célula a combustível PEM unitária transparente utilizada nos experimentos

Os componentes da célula a combustível PEM unitária transparente estão mostrados em uma vista explodida na FIG. 9, onde a numeração é referida a:

1. Placa metálica de fechamento do ânodo, de aço;
2. Placa de grafite com canais de escoamento de hidrogênio no ânodo;
3. Guarnição de vedação no ânodo, de fibra de vidro teflonada;
4. Conjunto eletrodos membrana (MEA);
5. Guarnição de vedação do cátodo, de fibra de vidro teflonada;
6. Placa metálica dourada com canais de escoamento de oxigênio no cátodo, de alumínio;
7. Calço de alojamento da placa metálica dourada do cátodo, de policarbonato;
8. Placa de policarbonato com coletor de entrada e saída de oxigênio do cátodo;
9. Placa de fechamento de policarbonato do cátodo.

FIGURA 9. Vista explodida da célula a combustível PEM unitária transparente

A placa metálica de fechamento do ânodo confere ao conjunto da célula a combustível PEM transparente uma estabilidade em termos de resistência mecânica. A placa de grafite tem, na face voltada para o ânodo, três canais de escoamento do hidrogênio, usinados no grafite na configuração de serpentina com os três canais dispostos em cinco passes. O conjunto eletrodos membrana (MEA) é constituído das camadas difusoras gasosas, hidrofóbicas, que não contém catalisador associadas ao ânodo e ao cátodo, que fazem a distribuição do hidrogênio e do oxigênio nas camadas catalíticas do ânodo e do cátodo e também o contato elétrico dos eletrodos com as placas metálicas e de grafite; das camadas catalíticas do ânodo e do cátodo, hidrofílicas, que contém uma carga de platina de $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$ em ambos os eletrodos e de uma membrana de Nafion 115 que é um polímero perfluorado baseado no PTFE (politetrafluoretileno), por onde migram os prótons de hidrogênio entre os eletrodos e também tem a função de separar o hidrogênio do oxigênio. A placa metálica dourada contém nove canais retos paralelos, por onde escoam o oxigênio puro, que reage no sítio catalítico do cátodo e também conduz os elétrons. O

detalhe da placa dourada está mostrado na FIG. 10a. O desenho da placa dourada do cátodo está mostrado na FIG. 10b.

FIGURA 10. Placa metálica dourada do cátodo: (a) detalhe e (b) desenho

Na FIG. 10b podem ser visualizados os nove canais retos paralelos da placa do cátodo de 22,6 mm de comprimento por 1 mm de largura e 1 mm de profundidade, usinados em uma placa de alumínio de 1 mm de espessura revestida por uma película de 2 μm de ouro e 50 μm de níquel.

O conjunto eletrodos membrana (MEA) com eletrodos de área geométrica de 5 cm^2 utilizado neste trabalho está mostrado na FIG. 11.

FIGURA 11. Fotografia do conjunto eletrodos membrana (MEA), utilizado nos experimentos

Neste MEA em que os eletrodos tem área geométrica de 5 cm^2 , foram utilizados tanto para o ânodo quanto para o cátodo camadas de difusão gasosa em tecido de carbono EC-CC1-060T fornecido pela empresa Eletro Chem Inc. O tecido de carbono tratado com 30% PTFE tem uma espessura de $150 \text{ }\mu\text{m}$. As camadas catalíticas foram aplicadas sobre o tecido de carbono de ambos os eletrodos com uma carga de platina de $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$. A deposição das camadas catalíticas sobre o tecido de carbono foi feita em uma máquina de impressão E1 da empresa EKRA.

Na FIG. 12 é mostrada a fotografia da máquina de impressão E1 da EKRA.

FIGURA 12. Fotografia da máquina de impressão E1 da EKRA do Laboratório do CCCH

Foi usada uma membrana hidratada de Nafion 115 da empresa DuPont com uma espessura de 145 μm como eletrólito nos experimentos. Esta membrana constitui-se de um polímero perfluorado em que os grupos sulfônicos estão ligados à estrutura do tetrafluoropolietileno.

Foi utilizado o procedimento de prensagem a quente aplicado aos MEAs de Andrade (2008), conforme se segue:

1. Aquecimento da prensa até a temperatura de 105°C sem o MEA;
2. Inserção do MEA dentro da prensa e espera-se estabilizar a temperatura em 105°C;
3. Colocação do MEA só encostado na face da prensa ao ser atingida a temperatura de 105°C;
4. Elevação da temperatura da prensa para 125°C;

5. Estabilização da temperatura do conjunto prensa/MEA em 125°C e aplicação de uma carga de 5 toneladas durante 2 minutos;
6. Abertura da prensa e extração do MEA prensado, deixando-o esfriar ao ar ambiente.

Para obter as curvas de polarização e de densidade de potência para o estado estacionário foi usado um simulador de carga Electronic Load – CDE 50A – 2 V, fornecido pela empresa Electrocell. A célula a combustível transparente foi sempre operada com hidrogênio puro e oxigênio puro, umidificando-se o hidrogênio às temperaturas de umidificação de 45°C, 55°C e 65°C e o oxigênio às temperaturas de umidificação de 40°C, 50°C e 60°C para temperaturas de célula de 35°C, 45°C e 55°C respectivamente, usando controladores de temperatura que operam sobre as resistências de aquecimento.

As curvas de polarização representam o desempenho de cada conjunto eletrodos membrana (MEA). Outras informações adicionais acerca da célula a combustível em operação podem ser extraídas do gráfico que relaciona o potencial com a densidade de corrente como a curva das densidades de potência, uma vez que a densidade de potência é o produto do potencial pela densidade de corrente.

Nos experimentos utilizou-se vazão de hidrogênio de 100 mL min⁻¹ e vazão de oxigênio de 60 mL min⁻¹ e as duas vazões foram mantidas constantes com excesso estequiométrico no decorrer dos experimentos. A umidificação da membrana foi mantida constante durante a confecção da curva de polarização no monitor de controle do processo da bancada de testes. O sistema de aquisição de dados usando o *software* SC Dinamica, fornecido pela empresa Electrocell, faz o ajuste ponto a ponto da curva de polarização, conforme a corrente gerada. O comportamento da curva de polarização dá o desempenho do MEA.

As imagens do encharcamento por água nos canais de escoamento do cátodo da célula a combustível PEM transparente foram registradas por uma câmera digital marca Nikon, modelo Coolpix P7000.

4.2 Parte numérica

O computador no qual foram feitas as simulações numéricas contem 2 processadores Xeon E5-2690 com 32 Gb de memória RAM.

As equações governantes com suas condições de contorno apropriadas foram discretizadas pelo método dos elementos finitos e resolvidas por um *software* comercial COMSOL *Multiphysics* 4.3a.

O modelo numérico contem equações de conservação, equações de reação e relações constitutivas, como descrito a seguir:

- A equação de Tafel para a reação de redução na camada catalítica catódica;
- A equação de Butler-Volmer para a reação na camada catalítica anódica;
- A lei de Ohm para o transporte de carga iônica e eletrônica;
- As equações de Navier-Stokes para escoamento livre nos canais;
- As equações de Brinkman para o escoamento em camadas porosas;
- As equações de Maxwell-Stefan para o transporte das espécies químicas.

As hipóteses usadas no modelo foram:

- Propriedades dos gases são ideais;
- Misturas de gases ideais;
- Escoamento incompressível;
- Escoamento laminar e monofásico.
- Estruturas dos eletrodos e da membrana isotrópico e homogêneo.
- Estado estacionário.

As reações eletroquímicas descritas pelas equações (1) a (3) ocorrem nos eletrodos e sua cinética, responsável pelo sobrepotencial de ativação, é descrita pela equação de Butler-Volmer:

$$i = i_0 \exp \frac{-\alpha_R F}{RT} \eta - \exp \frac{\alpha_O F}{RT} \eta \quad (6)$$

onde i é a densidade de corrente, i_0 é a densidade de corrente de troca, α_R e α_0 são os coeficientes de transferência, T é a temperatura de operação, F e R são as constantes de Faraday e dos gases respectivamente e η é o sobrepotencial.

Quando o sobrepotencial é alto como no caso do cátodo, a equação de Butler-Volmer é simplificada para a equação de Tafel:

$$\eta = A \ln \frac{i}{i_0} \quad (7)$$

onde A é a inclinação da curva de Tafel.

O transporte de carga no eletrodo e no eletrólito está baseado na lei de Ohm, a saber:

$$\nabla \mathbf{i}_k = \mathbf{Q}_k \quad (8)$$

$$\mathbf{i}_k = -\sigma_k \nabla \phi_k \quad (9)$$

onde $\mathbf{i}_k$ é a densidade de corrente, $\mathbf{Q}_k$ é um termo fonte, σ_k é a condutividade e ϕ_k é o potencial, enquanto k denota um índice que é l para o eletrólito e s para o eletrodo.

Nos canais, o escoamento de gás é governado pelas equações de Navier-Stokes para fluidos incompressíveis:

$$\nabla \cdot \rho \mathbf{u} = 0 \quad (10)$$

$$\rho \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = -\nabla \cdot (-p \mathbf{I} + \boldsymbol{\tau}) \quad (11)$$

$$\boldsymbol{\tau} = \mu \nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T - \frac{2}{3} \mu \nabla \cdot \mathbf{u} \mathbf{I} \quad (12)$$

onde ρ é a densidade, $\mathbf{u}$ é o vetor velocidade, p é a pressão, $\boldsymbol{\tau}$ é o tensor da tensão viscosa e μ é a viscosidade dinâmica.

Nos meios porosos, presentes nas camadas catalíticas e de difusão gasosa, as equações de Navier-Stokes são trocadas pelas equações de Brinkman:

$$\nabla \cdot \rho \mathbf{u} = Q_{br} \quad (13)$$

$$\frac{\rho}{\varepsilon_p} (\mathbf{u} \cdot \nabla) \frac{\mathbf{u}}{\varepsilon_p} = \nabla \cdot \left(-p \mathbf{I} + \frac{\tau}{\varepsilon_p} - \frac{\mu}{K} + \frac{Q_{br}}{\varepsilon_p^2} \right) \mathbf{u} \quad (14)$$

onde Q_{br} é fonte ou sumidouro de massa, ε_p é a porosidade e K é a permeabilidade dos meios porosos.

O transporte de espécies químicas em misturas de gases ideais é descrito pela equação de Maxwell-Stefan:

$$\rho \mathbf{u} \cdot \nabla \omega_i = \nabla \cdot \left(\rho \omega_i \sum_{k=1}^Q \mathbf{D}_{ik} \mathbf{d}_k \right) + R_i \quad (15)$$

$$\mathbf{d}_k = \nabla x_k + \frac{1}{p} [(x_k - \omega_k) \nabla p] \quad (16)$$

$$x_k = \frac{\omega_k}{M_k} M \quad (17)$$

$$\frac{1}{M} = \sum_{i=1}^Q \frac{\omega_i}{M_i} \quad (18)$$

onde os índices i e k representam as espécies diferentes, ρ é a densidade da mistura, ω_i é a fração em massa, $\mathbf{D}_{ik}$ são as difusividades dos multicomponentes, $\mathbf{d}_k$ é a força motriz difusional, R_i é a taxa de produção ou de consumo, x_k é a fração molar, p é a pressão total, M_k é a massa molar e M é a massa molar média da mistura.

Neste trabalho foi utilizada a função chave de controle de equilíbrio entre as fases líquido/vapor de Siegel et al. (2004). Esta função chave possibilitou a visualização gráfica das regiões dos canais catódicos com maior probabilidade de acúmulo de água. A função chave líquido/vapor é dada pela equação (19),

$$\gamma_{LV} = 1 - 0,5 \left[1 + \tanh \left(61 \frac{\rho_{WV}^g}{\rho_{SAT}^g} - 59 \right) \right] \quad (19)$$

γ_{LV} é um para $\frac{\rho_{WV}^g}{\rho_{SAT}^g} < 0,98$ e zero nos demais casos.

onde ρ_{WV}^g é a densidade do vapor de água na fase gasosa e ρ_{SAT}^g é a densidade do vapor de água saturado na fase gasosa.

A densidade da mistura na fase gasosa é determinada pela temperatura, pressão e massa molar da mistura, usando a equação dos gases ideais, equação (20)

$$\rho = \frac{p}{RT \sum_i M_i x_i} \quad (20)$$

onde R é a constante do gás ideal [$J.mol^{-1}.K^{-1}$], T a temperatura [K], M a massa molar [$kg.mol^{-1}$] e x a fração molar. A pressão p é determinada localmente nas camadas do ânodo e do cátodo. A equação dos gases ideais foi utilizada para calcular as densidades dos gases, uma vez que uma das hipóteses do modelo considera o comportamento dos gases usados na célula como sendo aproximadamente igual ao gás ideal. Aplicando-se a equação dos gases ideais equação (20) à relação entre as densidades do vapor de água na fase gasosa e do vapor de água saturado na fase gasosa da equação (19) obtêm-se a seguinte relação:

$$\frac{\rho_{WV}^g}{\rho_{SAT}^g} = \frac{p_{WV}^g}{p_{SAT}^g} \quad (21)$$

A função chave de controle de equilíbrio entre as fases líquido/vapor foi implementada neste *software* comercial. O funcionamento da função chave ocorre do seguinte modo: quando a relação da densidade do vapor de água pela densidade do vapor saturado é menor do que 0,98 a função chave fornece o valor de um, ou seja, indica que a água está na fase vapor, e quando a relação é maior ou igual a 0,98 o seu valor é zero, indicando que está na fase líquida. A relação entre densidades e pressões parciais é dada pela equação (21). A função chave originalmente criada por Siegel et al. (2008) foi usada nas camadas catalíticas, camadas de difusão gasosa e canais de gases do ânodo e do cátodo. No caso estudado a função chave foi implementada apenas nos canais de gás oxigênio do cátodo, utilizando a pressão de vapor da água e a pressão parcial do vapor no cátodo. A pressão de vapor da água de 3,1691 kPa foi obtida da tabela de

propriedades termodinâmicas do vapor de água, Van Wylen e Sonntag (1975), entrando-se na tabela com a temperatura de operação da célula de 25°C. A pressão parcial do vapor no cátodo é calculada pelo programa, que executa o produto da pressão parcial no cátodo pela fração molar de água no cátodo. Foi elaborado um estudo do comportamento da função tangente hiperbólica da equação (19) para os casos das relações entre densidades e entre pressões parciais como mostrado na FIG. 13.

FIGURA 13. Curva da tangente hiperbólica: (a) para a relação entre densidades e (b) para a relação entre pressões parciais

Comparando-se a FIG. 13a com a FIG. 13b observa-se que o tempo de chaveamento para o caso da relação entre pressões parciais FIG. 13b é praticamente instantâneo sendo mais adequado para aplicação à função chave por fazer a mudança da pressão parcial do vapor saturado (valor zero) para a pressão parcial do vapor no cátodo (valor um) instantaneamente.

Neste estudo foi usado um modelo tridimensional para uma célula a combustível PEM unitária com área geométrica de 5 cm². A geometria utilizada no modelo de canais paralelos está mostrada na FIG. 14.

FIGURA 14. Geometria utilizada no modelo de canais paralelos, Skoda (2013)

Neste modelo matemático foram adotadas as seguintes condições de contorno:

1. Para o fluxo dos gases nos canais de distribuição e para os meios porosos.

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{n} = u_0 \quad \text{Entrada/Saída} \quad (22)$$

$$p = p_0 \quad \text{Saída/Pressão} \quad (23)$$

$$\eta \nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^t \cdot \mathbf{n} = 0 \quad \text{Neutro} \quad (24)$$

$$\mathbf{u} = 0 \quad \text{Sem escorregamento} \quad (25)$$

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{t} = 0, p = p_0 \quad \text{Fluxo normal/Pressão} \quad (26)$$

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{n} = 0 \quad \text{Escorregamento/Simetria} \quad (27)$$

2. Nas interfaces eletrodo/membrana que relaciona os fluxos de massa de hidrogênio (consumido na camada catalítica anódica), oxigênio e água (consumidos na camada catalítica catódica) com as densidades de corrente locais.

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{\tilde{J}}_{H_2} = -\frac{i_a}{2F} \quad \text{em } \partial\Omega_a \quad (28)$$

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{\tilde{J}}_{O_2} = \frac{i_c}{4F} \quad \text{em } \partial\Omega_c \quad (29)$$

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{\tilde{J}}_{H_2O} = drag \frac{i_c}{F} \quad \text{em } \partial\Omega_c \quad (30)$$

3. Para entrada e saída dos valores de pressão.

$$p = p_{a,ent} \quad \text{em } \partial\Omega_{ent-H_2} \quad (31)$$

$$p = p_{ref} \text{ em } \partial\Omega_{sai-H_2} \quad (32)$$

$$p = p_{c,ent} \text{ em } \partial\Omega_{ent-O_2} \quad (33)$$

$$p = p_{ref} \text{ em } \partial\Omega_{sai-O_2} \quad (34)$$

4. Para as distribuições de potencial no ânodo, membrana e cátodo.

$$\nabla \cdot (-k_e \nabla \phi_e) = 0 \text{ em } \partial\Omega_a \quad (35)$$

$$\nabla \cdot (-k_m \nabla \phi_m) = 0 \text{ em } \partial\Omega_m \quad (36)$$

$$\nabla \cdot (-k_e \nabla \phi_e) = 0 \text{ em } \partial\Omega_c \quad (37)$$

onde k_e é a condutividade eletrônica ($S m^{-1}$) dos eletrodos, k_m é a condutividade iônica da membrana ($S m^{-1}$) e ϕ_e e ϕ_m são os potenciais nos eletrodos e na membrana, respectivamente.

5. Para a determinação do potencial total.

$$\phi_e = 0 \text{ em } \partial\Omega_a \quad (38)$$

$$\phi_e = V_{cel} \text{ em } \partial\Omega_c \quad (39)$$

6. Para a densidade de corrente na interface ânodo/ membrana e na interface cátodo/membrana.

$$(-k_e \nabla \phi_e) \cdot \mathbf{n} = i_a \text{ em } \partial\Omega_a \quad (40)$$

$$(-k_e \nabla \phi_e) \cdot \mathbf{n} = i_c \text{ em } \partial\Omega_c \quad (41)$$

7. Para as densidades de corrente entre membrana e eletrodos normais ao domínio da membrana.

$$(-k_m \nabla \phi_m) \cdot \mathbf{n} = -i_a \text{ em } \partial\Omega_a \quad (42)$$

$$(-k_m \nabla \phi_m) \cdot \mathbf{n} = -i_c \text{ em } \partial\Omega_c \quad (43)$$

Na FIG. 15 é mostrado o detalhe das malhas estruturadas compostas de elementos hexaédricos, com exceção da membrana que é formada de elementos tetraédricos. A malha consiste de 506.000 elementos para o modelo de canais paralelos.

FIGURA 15. Detalhe da malha para o modelo de canais paralelos, Skoda (2013)

As reações eletroquímicas e de transporte de carga foram modeladas usando-se a interface Distribuição de Corrente Secundária. A interface Escoamento Livre e nos Meios Porosos foi usada para modelar o transporte da quantidade de movimento. A difusão dos reagentes e produtos foi modelada com a interface Transporte de Espécies Concentradas.

Os parâmetros geométricos deste código computacional estão listados na TAB. 1.

TABELA 1. Valores dos parâmetros geométricos do COMSOL *Multiphysics* 4.3a.

Símbolo	Valor	Unidade	Parâmetro	Referência
n_c	3		nº de canais por volta	contados
n_s	5		nº de voltas na serpentina	contados
n_p	9		nº de canais paralelos	contados
L	$2,32 \times 10^{-2}$	m	Comprimento do canal	projeto
W_c	8×10^{-4}	m	Largura do canal	projeto
W_{c2}	1×10^{-3}	m	Largura do canal do catodo	projeto
W_p	8×10^{-4}	m	Largura da parede	projeto
W_{p2}	$1,77 \times 10^{-3}$	m	Largura da parede do catodo	projeto
W	$2,32 \times 10^{-2}$	m	Largura total	projeto
A	$5,38 \times 10^{-4}$	m ²	Área total	calculado
H_c	1×10^{-3}	m	Profundidade do canal	projeto
H_{gdl}	$2,5 \times 10^{-4}$	m	Espessura da GDL	estimado ^a
H_{mem}	$1,84 \times 10^{-4}$	m	Espessura da membrana	medido
H_{cat}	$3,5 \times 10^{-5}$	m	Espessura da camada catalítica	medido
H	$2,75 \times 10^{-3}$	m	Espessura total	medido

^a Estimado da espessura descomprimida, fração vazia e grau de compressão.

Os parâmetros físicos deste código computacional estão listados na TAB. 2.

TABELA 2. Valores dos parâmetros físicos do COMSOL *Multiphysics* 4.3a.

Símbolo	Valor	Unidade	Parâmetro	Referência
$W_{H_2,ent}$	0,70		Fração mássica H_2 na entrada	calculado
$W_{O_2,ent}$	0,98		Fração mássica O_2 na entrada	calculado
$X_{H_2,ent}$	0,95		Fração molar H_2 na entrada	calculado
$X_{O_2,ent}$	0,97		Fração molar O_2 na entrada	calculado
$C_{H_2,ent}$	35,46	$mol\ m^{-3}$	Concentração de H_2 entrada	calculado
$C_{O_2,ent}$	36,10	$mol\ m^{-3}$	Concentração de O_2 entrada	calculado
$V_{H_2,ent}$	8,22	ms^{-1}	Velocidade de entrada anodo	calculado
$V_{O_2,ent}$	4,61	ms^{-1}	Velocidade de entrada catodo	calculado
σ_{gdl}	0,7		Porosidade da GDL	COMSOL
K_{gdl}	1×10^{-12}	m^2	Permeabilidade da GDL	calculado
σ_{cat}	0,35		Porosidade do catalisador	COMSOL
K_{cat}	2×10^{-13}	m^2	Permeabilidade do catalisador	calculado
k_m	12	$S\ m^{-1}$	Condutividade iônica da mem.	calculado
k_{gdl}	1000	$S\ m^{-1}$	Condutividade eletrônica da GDL	calculado
μ_a	$1,19 \times 10^{-5}$	Pa.s	Viscosidade dinâmica no anodo	COMSOL
μ_c	$2,46 \times 10^{-5}$	Pa.s	Viscosidade dinâmica no catodo	COMSOL
M_{H_2}	2×10^{-3}	$kg\ mol^{-1}$	Massa molar do hidrogênio	constante
M_{O_2}	32×10^{-3}	$kg\ mol^{-1}$	Massa molar do oxigênio	constante
M_{H_2O}	18×10^{-3}	$kg\ mol^{-1}$	Massa molar da água	constante
D_{H_2,H_2O}	$1,02 \times 10^{-4}$	$m^2\ s^{-1}$	Difusividade binária H_2/H_2O	calculado
D_{O_2,H_2O}	$3,15 \times 10^{-5}$	$m^2\ s^{-1}$	Difusividade binária O_2/H_2O	calculado
$c_{H_2}^{ref}$	2,4183	$mol\ m^{-3}$	Concentração de H_2 de referência	calculado
$c_{O_2}^{ref}$	1,4486	$mol\ m^{-3}$	Concentração de O_2 de referência	calculado
$drag$	3		Coeficiente de transporte de H_2O	Broka, 1995
F	96485	$A\ s\ mol^{-1}$	Constante de Faraday	constante
R	8,3145	$J\ mol^{-1}K^{-1}$	Constante universal dos gases	constante
p_{v,H_2}	$1,6 \times 10^4$	Pa	Pressão de vapor de água	calculado
p_{v,O_2}	$1,2 \times 10^4$	Pa	Pressão de vapor de água	calculado
e_a	2		Elétrons na reação anódica	constante
e_c	4		Elétrons na reação catódica	constante
$E_{0,a}$	0	V	Potencial de equilíbrio do ânodo	constante
$E_{0,c}$	0,9	V	Potencial de equilíbrio do cátodo	constante

Continua

Continuação da Tabela 2. Valores dos parâmetros físicos do COMSOL *Multiphysics* 4.3a.

Símbolo	Valor	Unidade	Parâmetro	Referência
$i_{0,a}$	2×10^3	$A \cdot m^{-2}$	Densidade corrente troca anódica	Larmine e Dicks, 2003
$i_{0,c}$	1	$A \cdot m^{-2}$	Densidade corrente troca catódica	Larmine e Dicks, 2003

O valor da condutividade da membrana k_m varia com a temperatura. O valor de k_m foi extraído do gráfico da condutividade em função da temperatura (Matos, 2008), sendo $k_m = \sigma$, mostrado na FIG. 16.

FIGURA 16. Condutividade da membrana em função da temperatura. (Matos, 2008)

O gráfico da FIG. 16 foi construído com medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica obtidas com um analisador de frequências Solartron 1260, com uma perturbação de 10 mV na faixa de frequência de 30 MHz a 100 MHz, para análise de 12 amostras de membranas. O parâmetro k_m está definido como σ neste gráfico do tipo Arrhenius. As membranas estão 100% umidificadas tanto a Ncast quanto a de Nafion 115. O valor da condutividade da

membrana $\sigma = k_m$ foi calculado para temperatura da célula de 55°C. A 55°C para o Nafion 115 tem-se o valor para $\ln \sigma$ de -2,15 como:

$$\ln \sigma = \log_e \sigma, \sigma = k_m, \ln \sigma = -2,15 \text{ S.cm}^{-1}, \log_e \sigma = -2,15 \text{ S.cm}^{-1} \therefore \sigma = e^{-2,15} \quad (22)$$

$$e^{-2,15} = 0,1163 \cong 0,116 \text{ S.cm}^{-1} = 11,6 \text{ S.m}^{-1} \therefore k_m = 11,6 \text{ S.m}^{-1}$$

Os valores calculados da condutividade da membrana Nafion 115 (k_m) estão listados na TAB. 3.

TABELA 3. Valores da condutividade da membrana Nafion 115 (k_m) calculados, a partir do gráfico da FIG. 16, Matos (2008).

T (°C)	$\ln \sigma \text{ (S.cm}^{-1}\text{)}$	$k_m \text{ (S.m}^{-1}\text{)}$
25	-2,475	8,4
30	-2,45	8,6
35	-2,375	9,3
40	-2,3	10,1
45	-2,25	10,5
50	-2,2	11,1
55	-2,15	11,6
60	-2,075	12,6
65	-2	13,5
70	-1,975	13,9
75	-1,925	14,6
80	-1,85	15,7

Os parâmetros de operação estão listados na TAB. 4.

TABELA 4. Valores dos parâmetros de operação.

Símbolo	Valor	Unidade	Parâmetro	Referência
T	328	K	Temperatura célula (55°C)	operação
$T_{u_{H_2}}$	338	K	Temperatura umidificador H_2	operação
$T_{u_{O_2}}$	333	K	Temperatura umidificador O_2	operação
p_{ref}	$1,013 \times 10^5$	Pa	Pressão de referência (atm)	constante
V_{cell}	0,6	V	Potencial da célula	operação

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Parte experimental

O direcionamento da parte experimental teve o intuito de verificar a influência que certos parâmetros como temperatura, vazão de oxigênio e tempo de operação têm sobre o desempenho da célula. Os experimentos de tempo de operação da célula foram realizados com o gás oxigênio em duas condições distintas, umidificado e desumidificado. Por meio de uma análise dimensional dos canais de escoamento do gás oxigênio para os casos umidificado e desumidificado conseguiu-se quantificar o volume de água total acumulada nos canais e o volume de água produzida na reação de redução do O_2 , respectivamente. O volume de água formada pela condensação das partículas de água em suspensão presentes no oxigênio umidificado foi obtido pela diferença entre o volume de água total e o volume de água produzida na reação de redução.

Na FIG. 17 são mostrados detalhes dos canais de gás oxigênio no cátodo com acúmulo de água líquida formando bolsões (*slugs*), Skoda (2013), impedindo a passagem do oxigênio em direção aos sítios catalíticos do cátodo, e consequentemente, impossibilitando a reação de redução do oxigênio no cátodo.

FIGURA 17. Detalhe dos canais de escoamento de gás O_2 no cátodo, mostrando o acúmulo de água líquida na forma de bolsões (*slugs*), Skoda (2013)

5.1.1 Efeito do tempo de operação

Nas FIG. 18 a 31 é mostrado o processo de evolução da condensação da água líquida nos canais do campo de escoamento do cátodo da célula a combustível PEM unitária transparente com o decorrer do tempo. As condições de operação utilizadas nos experimentos foram as seguintes: 1. Temperatura da célula: 25°C ; 2. Pressão: 1 atm; 3. Vazão de oxigênio no cátodo: 60 mL min^{-1} ; 4. Vazão de hidrogênio: 100 mL min^{-1} . Durante a progressão do processo de acúmulo de água na célula a combustível PEM transparente ela foi submetida a corrente constante de 2 A.

No estudo do efeito do tempo de operação foi observado que há uma geração contínua de água por condensação nos canais de escoamento do cátodo.

Na sequência de FIG. 18 a 24 não se umidificou o oxigênio, apenas o hidrogênio. Nas FIG. 25 a 31 o oxigênio foi também umidificado. As FIG. 18 e 25 foram obtidas durante a alimentação do sistema com os reagentes, entretanto com a célula operando em circuito aberto. A condensação de água não foi observada e os canais de escoamento estavam livres de água. As FIG. 19 a 24 e 25 a 31 foram obtidas com a célula operando a uma corrente constante de 2 A. As imagens da água líquida nos canais de escoamento foram registradas nos seguintes momentos: 3 min; 5 min; 10 min; 15 min; 30 min e 1 h, a corrente de

operação de 2 A. A água produzida na reação eletroquímica de redução do oxigênio na camada catalítica do cátodo penetrou através da GDL e atingiu os canais de escoamento, aparecendo na superfície interna ao polycarbonato. No início, na condição de circuito aberto, nenhuma condensação de vapor de água foi observada. Depois de 3 min de operação a uma corrente constante de 2 A alguma neblina tornou-se visível. Pode-se ver que a neblina consiste de gotículas de água muito pequenas que condensaram na superfície da GDL com os canais de escoamento. Entre 5 e 30 min de operação da célula, o tamanho das gotículas aumentou e elas se acumularam nos canais de escoamento. Finalmente, as gotículas de água coalesceram-se formando colunas de água líquida nos canais de escoamento. Resultou disso que um volume cada vez maior dos canais de escoamento foi ocupado pela água líquida no decorrer da operação.

FIGURA 18. Fotografia da célula operando em circuito aberto, $T = 25^{\circ}\text{C}$; vazão $\text{O}_2 = 60 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $\text{H}_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{\text{O}_2} = p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$; O_2 desumidificado

Na FIG. 18 o gás oxigênio não está umidificado, enquanto o gás hidrogênio está umidificado. Este experimento foi feito com gás oxigênio desumidificado para se verificar o volume de água acumulado nos canais de

escoamento do cátodo, sendo esta água formada a partir da reação de redução do oxigênio. Portanto, a água acumulada nos canais do cátodo foi apenas água produzida da reação de redução do oxigênio, descartando a água condensada proveniente do umidificador. No instante inicial, por a célula estar funcionando na condição de circuito aberto, ou seja, com a célula operando sem carga, observou-se que não há a presença de gotículas de água nos canais.

FIGURA 19. Fotografia da placa do cátodo, após 3 min de operação, $i = 2$ A; $T = 25^{\circ}\text{C}$; vazão $\text{O}_2 = 60 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $\text{H}_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{\text{O}_2} = p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$; O_2 desumidificado

Na FIG. 19 observa-se o surgimento da neblina nos canais com a formação das gotículas de água nos canais do cátodo com três minutos de funcionamento da célula. Como se utilizou oxigênio sem umidificação e a célula neste instante está com carga de 2 A, ocorreu a reação de redução do oxigênio com a produção de água e, conseqüentemente, o surgimento das gotículas de água nos canais do cátodo.

Esta água condensada é exclusivamente proveniente da reação de íons de hidrogênio com o oxigênio que ocorre na célula.

FIGURA 20. Fotografia da placa do cátodo, após 5 min de operação, $i = 2 \text{ A}$; $T = 25^\circ\text{C}$; vazão $\text{O}_2 = 60 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $\text{H}_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{\text{O}_2} = p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$; O_2 desumidificado

Como mostrado na FIG. 20, no instante correspondente a cinco minutos tem-se a continuidade do processo de formação de gotículas de água nos canais de escoamento do cátodo com o aumento do tamanho das já existentes. Como o oxigênio continua desumidificado e a célula continua a ser alimentada com uma carga constante de 2 A, houve o prosseguimento da produção de água na reação de redução do oxigênio.

FIGURA 21. Fotografia da placa do cátodo, após 10 min de operação, $i = 2 \text{ A}$; $T = 25^\circ\text{C}$; vazão $O_2 = 60 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $H_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{O_2} = p_{H_2} = 1 \text{ atm}$; O_2 desumidificado

No instante correspondente a dez minutos de operação da célula conforme mostrado na FIG. 21, houve um crescimento contínuo do tamanho das gotículas de água com um agrupamento das mesmas no processo chamado de coalescimento. A água presente na forma de gotículas foi originária só da reação de redução do oxigênio, uma vez que não há umidificação do oxigênio.

Na FIG. 22 é apresentada uma foto dos canais de escoamento do oxigênio no cátodo decorridos quinze minutos de operação, vendo-se a formação de colunas de água como resultado do processo de coalescimento das gotículas de água. Devido o gás oxigênio ser desumidificado a água observada nas colunas de água foi proveniente única e exclusivamente da reação de redução do oxigênio.

FIGURA 22. Fotografia da placa do cátodo, após 15 min de operação, $i = 2 \text{ A}$; $T = 25^\circ\text{C}$; vazão $\text{O}_2 = 60 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $\text{H}_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{\text{O}_2} = p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$; O_2 desumidificado

Passados trinta minutos de operação foi tirada uma foto dos canais de escoamento do cátodo conforme está mostrado na FIG. 23 e nota-se uma diminuição na altura da coluna de água do canal 6 de 7 mm para 4,3 mm. Este fato pode ser explicado pela pressão exercida pelo peso próprio da coluna de água em sua base fazendo com que parte da água acumulada na coluna escoe pelo *manifold* (coletor) de saída do cátodo, diminuindo desta forma a altura da coluna de água. Como nos instantes anteriores o gás oxigênio injetado na célula não está umidificado, a água presente na coluna foi somente aquela originada da reação de redução do oxigênio.

FIGURA 23. Fotografia da placa do cátodo, após 30 min de operação, $i = 2 \text{ A}$; $T = 25^\circ\text{C}$; vazão $\text{O}_2 = 60 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $\text{H}_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{\text{O}_2} = p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$; O_2 desumidificado

Com a célula operando durante uma hora, notou-se que em todos os canais de escoamento, exceto no canal 1, houve a formação de coluna de água, não tendo mudança na altura da coluna no canal 6 no período de trinta minutos, ou seja, a altura da coluna de 4,3 mm permaneceu constante nos instantes de trinta minutos e de uma hora, interpretando-se com isso que a quantidade de água produzida pela reação de redução do oxigênio foi igual a quantidade de água que saiu da célula durante este período de trinta minutos, FIG. 24. Como o oxigênio que entra na célula permaneceu desumidificado, a água acumulada nos canais de escoamento na forma de coluna de água foi somente devida à reação de redução do oxigênio.

FIGURA 24. Fotografia da placa do cátodo, após 1 hora de operação $i = 2$ A; $T = 25^{\circ}\text{C}$; vazão $\text{O}_2 = 60 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $\text{H}_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{\text{O}_2} = p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$; O_2 desumidificado

No experimento seguinte, procedeu-se a umidificação do oxigênio de modo a observar a formação de água de condensação nos canais de escoamento do oxigênio no cátodo, além da água produzida na reação de redução do oxigênio proveniente dos sítios catalíticos do cátodo. A ideia de se fazer este experimento com oxigênio umidificado teve o objetivo de se quantificar a água acumulada por condensação, proveniente da umidificação do oxigênio, obtida pela diferença entre a água total acumulada (no experimento atual) e a água produzida na reação de redução do oxigênio (no experimento anterior com oxigênio não umidificado). As demais condições de operação foram mantidas as mesmas, a saber, carga constante de 2 A, temperatura da célula de 25°C , pressão do oxigênio e do hidrogênio de 1 atm, vazão de oxigênio de 60 mL min^{-1} e vazão de hidrogênio de 100 mL min^{-1} .

No instante inicial, devido ao fato de que a célula funciona na condição de circuito aberto, ou seja, com a célula operando sem carga, observou-se que não houve a presença de gotículas de água nos canais, como pode ser visto na FIG. 25.

FIGURA 25. Fotografia da placa do cátodo, $t = 0$; $T = 25^{\circ}\text{C}$; vazão $\text{O}_2 = 60 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $\text{H}_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{\text{O}_2} = p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$; O_2 umidificado; $i = 0 \text{ A}$ (circuito aberto)

No instante correspondente a três minutos de operação da célula na corrente de 2 A notou-se a formação de neblina conforme observado na FIG. 26. Esta neblina foi causada pelo surgimento das primeiras gotículas nos canais catódicos originárias dos dois fenômenos, que ocorrem paralelamente no cátodo, o da água formada pela condensação das partículas de água em suspensão presentes no oxigênio umidificado e da água produzida na reação de redução do oxigênio.

FIGURA 26. Fotografia da placa do cátodo, após 3 min de operação, $i = 2 \text{ A}$; $T = 25^\circ\text{C}$; vazão $\text{O}_2 = 60 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $\text{H}_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{\text{O}_2} = p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$; O_2 umidificado

Decorridos cinco minutos de operação da célula houve uma continuidade no processo de formação de gotículas de água nos canais de escoamento do cátodo com o aumento do tamanho das já existentes. Vê-se na FIG. 27 o agrupamento das gotículas de água de maior tamanho nos canais 3 e 6. O fenômeno do agrupamento das gotículas de água é chamado de coalescimento das gotículas.

Transcorridos dez minutos de operação da célula, pode ser visto na FIG. 28 que o processo de aglutinação das gotículas de água de tamanhos maiores continuou, formando bolsões de água (*slugs*) que obstruíram a passagem do oxigênio pelos canais de escoamento 2, 5, 7 e 8, impedindo-o de alcançar e reagir no sítio catalítico catódico.

FIGURA 27. Fotografia da placa do cátodo, após 5 min de operação, $i = 2$ A; $T = 25^\circ\text{C}$; vazão $\text{O}_2 = 60 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $\text{H}_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{\text{O}_2} = p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$; O_2 umidificado

FIGURA 28. Fotografia da placa do cátodo, após 10 min de operação, $i = 2$ A; $T = 25^\circ\text{C}$; vazão $\text{O}_2 = 60 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $\text{H}_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{\text{O}_2} = p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$; O_2 umidificado

Após quinze minutos de operação da célula notou-se a existência de colunas de água em todos os canais de escoamento, exceto na saída do canal 1 com formação de meniscos, como é mostrado na foto da FIG. 29. Esta formação de colunas de água na saída dos canais de escoamento pode ser explicada pelo deslocamento dos bolsões de água que migram para a saída dos canais, acumulando-se nestas regiões, tomando a forma de colunas de água. Esta água é proveniente da condensação do vapor de água arrastado pelo oxigênio mais a água produzida na reação de redução do oxigênio.

FIGURA 29. Fotografia da placa do cátodo, após 15 min de operação, $i = 2$ A; $T = 25^{\circ}\text{C}$; vazão $\text{O}_2 = 60 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $\text{H}_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{\text{O}_2} = p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$; O_2 umidificado

Após trinta minutos de operação verificou-se que houve um acréscimo de 1 mm na altura da coluna da água do canal 6, quando se compara a FIG. 30 à FIG. 29. Pode-se interpretar este aumento na altura da coluna de água, devido à célula ser alimentada com oxigênio umidificado, o que ocasionou a condensação do vapor de água arrastado pelo oxigênio em adição à água produzida na reação de redução do oxigênio, incrementando o volume de água acumulada.

FIGURA 30. Fotografia da placa do cátodo, após 30 min de operação, $i = 2 \text{ A}$; $T = 25^\circ\text{C}$; vazão $\text{O}_2 = 60 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $\text{H}_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{\text{O}_2} = p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$; O_2 umidificado

Depois de transcorrida uma hora de operação na célula, constatou-se na FIG. 31 que a célula está encharcada, com todos os canais apresentando colunas de água, exceto o canal 1. Comparando-se a FIG. 31 com a FIG. 30 observa-se que em média, tem-se aproximadamente as mesmas alturas de colunas de água. Esta observação pode ser entendida como um equilíbrio entre a água formada por condensação do vapor de água arrastado pelo oxigênio mais a água formada pela reação de redução do oxigênio com a água que escoava pelo *manifold* de saída do cátodo.

Este acúmulo de água formando colunas de água líquida na saída dos canais do cátodo foi responsável pela redução de desempenho da célula, uma vez que bloqueou a passagem do oxigênio pelos canais e aumentou a área de encharcamento.

FIGURA 31. Fotografia da placa do cátodo, após 1 h de operação, $i = 2$ A; $T = 25^{\circ}\text{C}$; vazão $\text{O}_2 = 60 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $\text{H}_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{\text{O}_2} = p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$; O_2 umidificado

Notou-se ainda que as colunas de água líquida e os respectivos meniscos apresentaram-se mais definidos no caso do oxigênio umidificado, do que no experimento com o oxigênio não umidificado.

As gotículas da FIG. 31 apresentam um tamanho maior do que as da FIG. 30 indicando um coalescimento de gotículas mais intenso na FIG. 31.

Na sequência, FIG. 32, foi feita uma comparação entre a FIG. 24 do experimento com oxigênio desumidificado, no instante de sessenta minutos, e a FIG. 31 do experimento com oxigênio umidificado, no instante de sessenta minutos, com a finalidade de se obter os volumes de água da reação de redução e de água de condensação. Entende-se por água de condensação a água formada pela condensação do vapor de água presente na corrente de oxigênio umidificado.

FIGURA 32. Comparação entre o experimento com oxigênio desumidificado (FIG. 24), no instante de 60 min, e o experimento com oxigênio umidificado (FIG. 31), no instante de 60 min, para obter os volumes de água da reação de redução e de água de condensação.

O volume de água total acumulada nos canais de escoamento do cátodo representado na FIG. 24, que é o volume de água produzida na reação de redução do oxigênio foi calculado a partir da medição da altura da coluna de água em cada um dos nove canais multiplicando-se pela área da base da coluna de 1 mm², que é a mesma para todos os canais. Fazendo o somatório dos volumes de

cada canal obteve-se um volume total de $3,1 \times 10^{-2}$ mL de água produzida na reação de redução do oxigênio.

Para determinar a altura da coluna de água no canal em cada canal fez-se uma análise dimensional dos canais aplicando-se a lei das proporções, a saber:

$$\frac{H_p}{L_p} = \frac{H_f}{L_f} \therefore H_p = \frac{H_f}{L_f} \cdot L_p \quad (23)$$

Onde: H_p = altura da coluna de água no canal (calculada) [mm]

L_p = comprimento do canal de projeto [22,6 mm]

H_f = altura da coluna de água medida na foto [mm]

L_f = comprimento do canal medido na foto [mm]

Na TAB. 5 estão listados os 9 canais com suas respectivas alturas de colunas de água medidas na foto da FIG. 24 e alturas de colunas de água calculadas. Na foto da FIG. 24 foi medido um comprimento do canal $L_f = 100$ mm.

TABELA 5. Canais e alturas de colunas de água medidas na foto da FIG. 24 e alturas calculadas

Canal	H_f	H_p
1	0	0
2	17	3,8
3	19	4,3
4	21	4,7
5	20	4,5
6	19	4,3
7	18	4,0
8	9	2,0
9	17	3,8
		$H_p = 31,4$ mm

Área da base do canal = $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} = 1 \text{ mm}^2$

Volume total = $31,4 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}^2 = 31,4 \text{ mm}^3$

$1 \text{ mL} = 10^3 \text{ mm}^3$

} Volume total = $3,1 \times 10^{-2}$ mL

Para o cálculo do volume de água de condensação acumulada nos canais da FIG. 31 foi calculada a diferença entre o volume de água acumulada total nos canais (água produzida na reação de redução do oxigênio mais a água de condensação) e o volume de água produzida na reação de redução do oxigênio já calculada, valendo $3,1 \times 10^{-2}$ mL. O volume de água acumulada total nos canais é calculado de maneira análoga ao cálculo do volume de água produzida na reação de redução do oxigênio. Portanto tem-se: Volume água de condensação = Volume água total ($5,5 \times 10^{-2}$ mL) – Volume água reação redução ($3,1 \times 10^{-2}$ mL) = $2,4 \times 10^{-2}$ mL.

Obteve-se com este procedimento simples uma maneira de se quantificar os volumes de água da reação de redução e de água de condensação.

Na TAB. 6 estão listados os 9 canais com suas respectivas alturas de colunas de água medidas na foto da FIG. 31 e alturas de colunas de água calculadas. Na foto da FIG. 31 foi medido um comprimento do canal $L_f = 91$ mm.

TABELA 6. Canais e alturas de colunas de água medidas na foto da FIG. 31 e alturas calculadas

Canal	H_f	H_p
1	0	0
2	24	5,9
3	27	6,6
4	29	7,1
5	27	6,6
6	32	8,0
7	36	8,5
8	22	5,4
9	27	6,6
		$H_p = 54,6$ mm

Área da base do canal = $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} = 1 \text{ mm}^2$

Volume total = $54,6 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}^2 = 54,6 \text{ mm}^3$

$1 \text{ mL} = 10^3 \text{ mm}^3$

} Volume total = $5,5 \times 10^{-2}$ mL

Procedeu-se em seguida ao cálculo da vazão (teórica) em massa de água gerada dentro da célula devido a reação de redução do oxigênio conforme Barbir (2005), com a finalidade de se comparar com o valor obtido experimentalmente de $3,1 \times 10^{-2}$ mL. Assim, foi possível estabelecer uma metodologia simples e útil para a obtenção dos volumes da água produzida na reação de redução do oxigênio e da água de condensação.

A vazão em massa de água ($m_{H_2O,ger}$) resultou em $1,867 \times 10^{-4}$ g. s⁻¹. O volume de água depois de uma hora de operação da célula produzido na reação de redução do oxigênio é de $67,2 \times 10^{-2}$ mL. Este número quando comparado com o valor de $3,1 \times 10^{-2}$ mL é cerca de 21 vezes maior. Esta discrepância pode ser explicada devido ao fato de $67,2 \times 10^{-2}$ mL ser o volume de água acumulada durante uma hora de operação da célula sem que haja fluxo de água pelo *manifold* de saída do cátodo. Foi observado experimentalmente que parte desta água acumulada escoou pelo *manifold* de saída neste período de uma hora. Já o volume de $3,1 \times 10^{-2}$ mL foi obtido pela medição das alturas das colunas de água nos canais na FIG. 24 no instante de uma hora.

5.1.2 Efeito da temperatura na célula

Obviamente, a formação de água líquida ou vapor de água nos canais de escoamento da célula a combustível depende da temperatura e da pressão de operação da célula. Mantendo-se a pressão dos gases constante (como é o caso neste trabalho, em que tanto a pressão de hidrogênio quanto a de oxigênio são mantidas constantes a 1 atm), um aumento da temperatura pode acentuar a vaporização. A remoção do vapor de água difere bastante da remoção da água líquida em canais de escoamento pequenos, devido à elevada tensão superficial.

Logo, a quantidade de água líquida presente no campo de escoamento a temperaturas baixas é bem maior do que em temperaturas altas. Quando a célula a combustível opera em temperaturas baixas (como por exemplo, 25°C), ocorre um grande acúmulo de água líquida nos canais de escoamento, principalmente do cátodo. Este acúmulo de água líquida nos canais forma colunas de água, como já comprovado. Com a elevação do nível destas colunas de água, a água líquida pode reduzir o espaço nos canais de escoamento e as áreas onde acontecem as reações eletroquímicas bem como bloquear a passagem do gás

oxigênio pelos canais de gás. Nesta condição de operação, o desempenho da célula a combustível é baixo, uma vez que os canais de escoamento estão preenchidos com a água líquida. Com o aumento da temperatura na célula a altura das colunas de água líquida nos canais de escoamento diminui, devido à taxa de condensação a temperaturas altas ser bem menor do que em temperaturas baixas. Em temperaturas mais altas, como 55°C, uma grande quantidade de vapor de água é removida para fora dos canais de escoamento, antes de se condensar com o consequente desaparecimento das colunas de água. Quando a temperatura aumenta a pressão do vapor de água saturado pode aumentar, e então o fluxo de gás oxigênio arrasta mais vapor de água antes da condensação a uma temperatura mais elevada.

Para melhorar o desempenho da célula a combustível é preciso, portanto, otimizar a temperatura da mesma. As curvas de polarização e de potência descrevem o desempenho da célula nas temperaturas de 35°C, 45°C e 55°C a uma vazão de oxigênio de 60 mL min⁻¹ e de hidrogênio de 100 mL min⁻¹, conforme pode ser observado na FIG. 33.

FIGURA 33. Curvas experimentais de polarização e de potência a diferentes temperaturas de operação: 35°C, 45°C e 55°C.

Como se pode observar na FIG. 33, o desempenho da célula melhorou com o aumento da temperatura, ou seja, houve um incremento do potencial da célula com o aumento da temperatura numa mesma densidade de corrente, em todo o intervalo de medidas. Estes resultados experimentais estão coerentes com os obtidos por Barbir (2005), que variou a temperatura da célula, aumentando gradualmente de -10°C até 60°C , resultando em curvas de polarização em que se nota, nitidamente, um ganho de potencial com a elevação da temperatura, para uma dada densidade de corrente.

Os efeitos da temperatura na célula, que melhoram seu desempenho relacionam-se a dois fatores conforme descrito por Liu et al. (2008). O primeiro é que a cinética eletroquímica é função direta da temperatura acelerando a atividade do catalisador. O segundo fator é que uma temperatura mais elevada reduz a condensação, que por sua vez diminui a água líquida, melhorando o transporte de massa no campo de escoamento do cátodo da célula. Então, o desempenho da célula a combustível PEM é fraco em temperatura baixa, devido à limitação de transferência de massa, e à fraca atividade do catalisador. Logo, com o aumento da temperatura da célula, a condensação da água no campo de escoamento se reduz e a transferência de massa é acelerada. Entretanto, há limites para a temperatura da célula. No caso de ser muito elevada, o vapor de água pode ser removido facilmente dos canais de escoamento, sem que haja a condensação do vapor, evitando a formação de água líquida na célula a combustível. Entretanto, esta situação afeta o desempenho da célula, pois não haveria água suficiente na membrana polimérica para possibilitar o transporte dos prótons. A membrana tornar-se-ia seca e sua resistência à condução de prótons aumentaria acentuadamente e o desempenho da célula declinaria abruptamente. Logo as células a combustível PEM devem operar dentro de uma faixa de temperaturas moderadas, entre 50°C e 90°C a 1atm. Outras dificuldades de gerenciamento de água tais como encharcamento (*flooding*) por água ou desidratação da membrana poderão acontecer localmente, levando a uma perda de desempenho da célula. Portanto, o gerenciamento de água e o gerenciamento térmico estão ligados entre si e são pontos cruciais para se obter um alto desempenho da célula.

5.1.3 Efeito da vazão de oxigênio

A vazão de gás oxigênio no cátodo pode contribuir para a remoção de água líquida presente nos canais de escoamento. Conforme visto na foto da FIG. 22, que foi obtida depois de quinze minutos de funcionamento da célula nas condições de operação de oxigênio desumidificado à corrente constante de 2 A, pressão atmosférica, temperatura da célula de 25°C e vazão de oxigênio de 60 mL min⁻¹, há a formação de colunas de água líquida nos canais de escoamento. A vazão de oxigênio puro de 60 mL min⁻¹ é muito baixa para remover a água líquida que vem dos sítios eletroquímicos da célula a combustível e o encharcamento por água do campo de escoamento é muito intenso. Verificou-se que, com o aumento da vazão do gás oxigênio há um menor acúmulo de água líquida no campo de escoamento. Uma vazão de gás mais alta remove mais água e, conseqüentemente, reduz o grau de encharcamento da célula. Durante a operação de células a combustível uma vazão de gás oxigênio suficiente deve ser fornecida para remover o excesso de água líquida para fora da célula. Se a quantidade de água líquida removida pelo gás oxigênio for menor do que aquela proveniente dos sítios eletroquímicos haverá encharcamento dos canais de escoamento do cátodo. Na figura 34 estão representadas as curvas de polarização e de potência nas vazões de oxigênio de 60 mL min⁻¹ e de 115 mL min⁻¹ a 25°C.

FIGURA 34. Curvas de polarização e de potência nas vazões de oxigênio de 60 mL min⁻¹ e 115 mL min⁻¹ a 25°C.

Pode-se ver que tanto a curva de polarização e de potência para as vazões de oxigênio de 60 mL min⁻¹ e de 115 mL min⁻¹ a 25°C coincidem, depreendendo-se disso que não houve mudança de desempenho da célula com este aumento da vazão de oxigênio. De acordo com a literatura, Liu et al. (2008) verificaram que há uma melhora do desempenho da célula de uma vazão de oxigênio de 30 mL min⁻¹ para 115 mL min⁻¹ a 25°C, significando que com vazões maiores de gás oxigênio há uma remoção de água maior dos canais de escoamento de gás, não ocorrendo a formação de colunas de água nos canais que implica no encharcamento da célula. Por outro lado observaram também que, quando a vazão de oxigênio era aumentada para 300 mL min⁻¹ a 25°C, havia uma queda de desempenho acentuada na célula, devido a uma quantidade de água removida muito maior, resultando na desidratação da membrana.

5.2 Parte numérica

Na parte numérica foi utilizado um *solver* da COMSOL, o *Multiphysics* 4.3a modificado, Robalinho (2009), para resolver as equações de conservação, equações de reação e relações constitutivas. Entre elas cita-se: equação de Tafel para a reação de redução na camada catalítica catódica; equação de Butler-Volmer para a reação na camada catalítica anódica; lei de Ohm para o transporte de carga iônica e eletrônica; equações de Navier-Stokes para escoamento livre nos canais; equações de Brinkman para o escoamento em camadas porosas; equações de Maxwell-Stefan para o transporte das espécies químicas.

Uma das principais contribuições na parte numérica para a originalidade deste trabalho foi a implementação da função chave proposta por Siegel et al. (2004), adaptada ao *solver* da COMSOL. Os resultados numéricos da distribuição da fração molar de água, da distribuição da saturação por água nos canais da placa do cátodo foram obtidos mediante a aplicação da função chave. Outra contribuição deste estudo consiste no fato de que a grande maioria dos resultados obtidos em outros estudos da literatura dizem respeito a análise do escoamento feita em um único canal do campo de escoamento, enquanto neste trabalho é feita uma análise de escoamento em todos os nove canais de escoamento retos e paralelos de toda a placa catódica, aproximando-se mais do processo real.

Outra modificação implantada no *software* original foi a substituição na tabela de parâmetros da condutividade da membrana, que passou de fixa com a temperatura para variável. O valor da condutividade da membrana que varia com a temperatura foi extraído do gráfico que relaciona a condutividade com a temperatura, do trabalho de Matos (2008). Nas curvas de polarização obtidas numericamente, observou-se que o parâmetro condutividade da membrana tem grande influência sobre a inclinação da curva de polarização na região de polarização por queda ôhmica. Esta influência é devido ao aumento da resistência da membrana, resultando em perda de potencial e, conseqüentemente, na queda de desempenho da célula. As curvas de polarização são uma representação do desempenho da célula. Fixando-se a corrente, quanto maior for o potencial tanto melhor será o desempenho da célula. Foram obtidas curvas de polarização numéricas nas temperaturas de 25°C, 35°C, 45°C e 55°C e comparadas a curvas de polarização experimentais nestas mesmas temperaturas em um mesmo

gráfico. Verificou-se, nesse gráfico, que havia um ganho de potencial com o aumento da temperatura, ou seja, há uma melhora no desempenho da célula com a elevação da temperatura. Este efeito da melhora de desempenho com o aumento da temperatura também foi comprovado por Barbir (2005).

Na FIG. 35 estão mostradas as curvas de polarização experimental e numérica para uma célula operando a temperatura de 55°C.

FIGURA 35. Curvas de polarização experimental e numérica a 55°C; $p_{H_2} = p_{O_2} = 1$ atm; vazão de $O_2 = 115$ mL min⁻¹; vazão de $H_2 = 230$ mL min⁻¹; O_2 umidificado.

A curva de polarização obtida para os dados numéricos comparada com a curva de polarização para os dados experimentais apresentaram uma boa concordância entre si, sendo desta forma validado o modelo matemático utilizado, como observado na FIG. 35.

O resultado numérico para a distribuição da fração molar da água à temperatura de 55°C e potencial de 0,6 V está mostrado na FIG. 36.

Como pode ser visto da FIG. 36 a maior fração molar de água de 0,1 está localizada na saída dos canais centrais 4 e 5 (da esquerda para a direita da figura), indicando que o acúmulo de água nos canais do cátodo foi muito pequeno

com a célula à temperatura de 55°C, visto que a fração molar de água é insignificante nos demais canais, verificou-se a presença de algumas poucas gotículas de água nesses canais centrais a 55°C.

Os resultados para a distribuição da saturação nas mesmas condições de temperatura 55°C e potencial 0,6 V estão mostrados na FIG. 37.

FIGURA 36. Distribuição da fração molar de água a 55°C; 0,6V; 2 A; vazão $O_2 = 115 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $H_2 = 230 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{O_2} = p_{H_2} = 1 \text{ atm}$.

FIGURA 37. Distribuição da saturação a 55°C; 0,6V; 2 A; vazão $O_2 = 115 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $H_2 = 230 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{O_2} = p_{H_2} = 1 \text{ atm}$.

Verificou-se na FIG. 37 a ausência de água líquida em todos os canais do cátodo, estando os mesmos preenchidos com vapor de água nas condições de temperatura de 55°C e de potencial de 0,6 V.

Um novo experimento foi conduzido a 35°C e as curvas de polarização estão mostradas na FIG. 38, com as respostas numéricas correspondentes mostradas nas FIG. 39 e 40.

FIGURA 38. Curvas de polarização experimental e numérica a 35°C; $p_{H_2} = p_{O_2} = 1$ atm; $i = 2$ A; vazão de $O_2 = 115$ mL min⁻¹; vazão de $H_2 = 230$ mL min⁻¹; O_2 umidificado.

Na FIG. 38 observou-se também uma boa concordância entre as duas curvas de polarização, com um descolamento no trecho final da curva numérica, correspondendo à região de polarização por transferência de massa. Este descolamento, porém não é importante, devido as células a combustível operarem fora desta região.

Na FIG. 39 constatou-se que houve um aumento na fração molar da água para 0,12 nos canais 3, 4 e 5, quando comparado com a fração molar da água da FIG. 36. Este resultado está em conformidade com a diminuição da temperatura de 55°C para 35°C, ou seja, a fração molar da água aumenta quando

a temperatura diminui, sendo a fração molar da água inversamente proporcional à temperatura.

Na FIG. 40 estão representados os resultados numéricos da distribuição da saturação de água líquida nos canais paralelos de escoamento do cátodo nas condições de operação da célula a temperatura de 35°C e potencial de 0,6 V.

FIGURA 39. Distribuição da fração molar da água a 35°C; 0,6V; $i = 2$ A; vazão $O_2 = 115 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $H_2 = 230 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{O_2} = p_{H_2} = 1 \text{ atm}$.

FIGURA 40. Distribuição da saturação de água a 35°C; 0,6V; $i = 2$ A; vazão $O_2 = 115 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $H_2 = 230 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{O_2} = p_{H_2} = 1 \text{ atm}$.

Verificou-se pela FIG. 40 que houve uma grande tendência para a saturação de água nos canais 2, 3, 4, 5 e 6 (da esquerda para a direita), representando quase 2/3 da extensão dos canais preenchidos com água líquida.

Comparando-se a FIG. 40 com a FIG. 37 notou-se um aumento significativo da saturação de água com a diminuição de temperatura de 55°C para 35°C, sendo este fato compatível com o aumento da taxa de condensação à temperatura mais baixa de 35°C, no que implica uma queda no desempenho da célula conforme visto na FIG. 33 da parte experimental deste trabalho.

Uma sequência de respostas numéricas como as mostradas nas FIG. 41 (a) e (b) contribuem para demonstrar a importância das simulações computacionais na análise do gerenciamento de água a temperaturas e potenciais diferentes da célula a combustível. Na FIG. 41 (a) estão mostradas as respostas para o nível de saturação da água no potencial de 0,4V e na FIG. 41 (b) o potencial de 0,6 V, ambos na temperatura de 25°C.

Foi observado na FIG. 41 que a quantidade de água de saturação aumentou quando o potencial diminuiu com a densidade de corrente, permanecendo a mesma em 0,4 A cm⁻². Este comportamento pode ser observado em detalhe quando o potencial da célula cai como visto em (a) para (b). Neste caso, o volume de água de saturação nos canais de (b) foi maior do que nos canais de (a), resultando em um potencial mais baixo em (b).

(a)

(b)

FIGURA 41. Resultados numéricos do nível de saturação de água: (a) a 0,6V e (b) a 0,4V; $T = 25^{\circ}\text{C}$; $p_{H_2} = p_{O_2} = 1 \text{ atm}$; vazão de $O_2 = 115 \text{ mL min}^{-1}$; vazão de $H_2 = 230 \text{ mL min}^{-1}$

Comparando-se os resultados numéricos da FIG. 42 à temperatura de 35°C com os da FIG. 43 à temperatura de 55°C no mesmo potencial de 0,6 V para ambos os casos, observa-se que a fração molar de água a 35°C (0,1552) é maior

do que a fração molar de água a 55°C (0,1515), ou seja, a fração molar de água é inversamente proporcional à temperatura. Quanto maior a temperatura, menor a fração molar de água, uma vez que a taxa de condensação de água é reduzida com a elevação da temperatura.

FIGURA 42. Resultados numéricos da fração molar de água no potencial de 0,6 V a 35°C; vazão $O_2 = 115 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $H_2 = 230 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{O_2} = p_{H_2} = 1 \text{ atm}$

FIGURA 43. Resultados numéricos da fração molar de água no potencial de 0,6 V a 55°C; vazão $O_2 = 115 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $H_2 = 230 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{O_2} = p_{H_2} = 1 \text{ atm}$

Na FIG. 44 é mostrado o plano médio no canal central da célula que tem por objetivo mostrar a distribuição da fração mássica de água e da distribuição da fração molar de oxigênio neste canal. A posição em que o plano médio corta o canal central.

A escolha do canal central foi baseada no critério de que nessa região central é que está melhor representada a variação média da fração molar do oxigênio. Esta posição foi escolhida por representar uma região que normalmente há um acúmulo de água sendo, portanto, uma região de interesse a ser estudada no presente trabalho.

FIGURA 44. Plano médio no canal central da célula.

A FIG. 45 está mostrando um corte feito no centro do canal central da placa catódica para o estudo da variação da fração molar do oxigênio. As 11 linhas traçadas ao longo da altura do canal catódico no plano médio servem para fazer a leitura dos valores da fração molar do oxigênio. As linhas de leitura estão

numeradas de 1 a 11 no sentido crescente do topo do canal catódico para a interface canal/GDL do cátodo.

FIGURA 45. Vista em corte do canal central do cátodo, mostrando as 11 linhas de leitura dos valores de fração molar de oxigênio.

Na FIG. 46 observa-se que a maior variação da fração molar de oxigênio ocorre no conjunto de linhas que estão no potencial de 0,1 V com fração molar de 0,55 na saída do canal central e de 0,95 na entrada do mesmo canal com uma queda brusca da fração molar a 2 mm da saída do canal, indicando uma

quantidade ínfima de oxigênio (fração molar menor do que 0,47). No potencial de 0,6 V tem-se uma fração molar de O_2 de 0,88 na saída do canal e 0,95 na entrada do canal com uma queda na fração molar para 0,87 a 2 mm da saída do canal, notando-se que a quantidade de O_2 é menor na saída do canal central em relação ao O_2 existente na entrada do canal. Este comportamento é devido ao consumo de oxigênio ao longo do canal catódico, com presença de O_2 maior na entrada e menor na saída. Verifica-se ainda que, para potenciais acima de 0,75 V, a fração molar tem variação muito pequena, permanecendo praticamente constante.

FIGURA 46. Gráfico da variação da fração molar do oxigênio ao longo de 11 linhas do canal central do cátodo com potencial variando de 0,1 V a 0,95 V; $T = 35^{\circ}\text{C}$; $p_{H_2} = p_{O_2} = 1 \text{ atm}$; vazão de $O_2 = 115 \text{ mL min}^{-1}$; vazão de $H_2 = 230 \text{ mL min}^{-1}$; O_2 umidificado.

Na FIG. 47 observa-se o detalhe do plano médio no canal central da célula, no qual estão traçadas as linhas 1 e 2, nas quais foram feitas as leituras da fração mássica da água e da fração molar do oxigênio.

FIGURA 47. Linhas 1 e 2 em que foram feitas as leituras numéricas.

Observando-se a FIG. 47, tem-se que a linha 2 está situada na interface GDL/canal para que se possa fazer uma análise da evolução numérica das frações mássicas da água em função do comprimento do canal para diversos potenciais e para as temperaturas de 25°C, 35°C, 45°C e 55°C. A linha 1 está situada no topo do canal, no plano de contato do canal com a placa transparente de policarbonato.

Na FIG. 48 é mostrada a resposta numérica para as frações mássicas da água em função do comprimento do canal. As leituras foram feitas na base da

camada de difusão gasosa (GDL) do cátodo, interface da GDL/canal da linha 2 da FIG. 47.

FIGURA 48. Frações mássicas de água em função do comprimento do canal e dos potenciais. Resultados numéricos obtidos a: $T = 25^{\circ}\text{C}$, vazões de $\text{O}_2 = 115 \text{ mL min}^{-1}$ e $\text{H}_2 = 230 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{\text{O}_2} = p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$; O_2 umidificado.

No gráfico da fração mássica de água em função do comprimento do canal verificou-se um pico mais acentuado na curva de potencial de 0,1 V a 2 mm da saída do canal, correspondendo a uma fração mássica de água de 0,8, significando que o maior acúmulo de água ocorreu nesta posição do canal e neste potencial. Este resultado está em concordância com os resultados experimentais obtidos, conforme fotografia da placa do cátodo na FIG. 29, uma vez que se observou colunas de água nos canais de escoamento do cátodo com alturas aproximadas a esta nas condições de operação de temperatura da célula de 25°C , vazão de O_2 de 115 mL min^{-1} , vazão de H_2 de 230 mL min^{-1} e pressão

tanto para O_2 quanto para o H_2 de 1 atm. Outra informação que se extrai deste gráfico é que a fração mássica da água diminuiu com o aumento do potencial, sendo coerente com os resultados experimentais em que a célula apresentou um melhor desempenho a potenciais mais elevados com menos acúmulo de água nos canais.

A fração mássica de água é desprezível nos potenciais de 0,8 V e 0,9 V, mostrando que há uma quantidade ínfima de água nestes dois potenciais a 25°C.

Na FIG. 49 é mostrada a fração molar de O_2 , obtida a partir das linhas 1 e 2 da FIG. 47.

Fração molar de oxigênio em função do comprimento do canal a 25°C

FIGURA 49. Fração molar de O_2 em função do comprimento do canal e potenciais a $T = 25^\circ C$ e vazões de $O_2 = 115 \text{ mL min}^{-1}$ e $H_2 = 230 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{O_2} = p_{H_2} = 1 \text{ atm}$.

No gráfico da fração molar de O_2 em função do comprimento do canal verificou-se uma queda repentina na curva de potencial de 0,1 V a 2 mm da saída do canal, correspondendo a uma fração molar de oxigênio de 0,12, portanto ínfima, significando um maior acúmulo de água nesta posição do canal e neste potencial com o consequente bloqueio da passagem de oxigênio. Pode-se ainda depreender deste gráfico que a fração molar de oxigênio diminui com a diminuição do potencial.

A fração molar de oxigênio é praticamente constante nos potenciais de 0,8 V e 0,9 V, mostrando frações molares acima de 95% nestes dois potenciais a 25°C. Uma possível explicação para esta ocorrência é de o consumo de oxigênio ser mínimo ao longo do canal nestes dois potenciais.

Nas FIG. 50 a 53 são representadas as quantidades de água líquida no plano médio da altura dos canais catódicos da célula para a temperatura de 25°C nos potenciais de 0,4 V e 0,6 V e para a temperatura de 45°C nos potenciais de 0,4 V e 0,6 V, respectivamente.

Comparando-se as FIG. 50 e 51, observou-se que a quantidade de água diminuiu com o aumento do potencial à mesma temperatura de 25°C. Este comportamento já era esperado, uma vez que a taxa de evaporação aumenta com a temperatura.

Nota-se que nas FIG. 50 e 51 há um aumento progressivo do vapor de água com o aumento do potencial de 0,4 V para 0,6 V causando uma sensível melhora no desempenho da célula a combustível.

No potencial de 0,4 V a 25°C, ainda na figura 50, vê-se que a célula está quase que totalmente encharcada (*flooding*) com todos os canais de escoamento preenchidos com água líquida, evidenciando um bloqueio da passagem de oxigênio em todos os canais. Já no potencial de 0,6 V a 25°C, houve uma redução na quantidade de água acumulada nos canais de escoamento, porém persistindo o bloqueio à passagem de oxigênio nos canais.

Verificou-se ainda uma redução média na altura da coluna de água formada nos canais de 19%, quando se alterou o potencial de 0,4 V para 0,6 V a 25°C.

FIGURA 50. Representação do nível de saturação de água para $T = 25^\circ\text{C}$ e $V_{cel} = 0,4 \text{ V}$.

FIGURA 51. Representação do nível de saturação de água para $T = 25^\circ\text{C}$ e $V_{cel} = 0,6 \text{ V}$.

Nas FIG. 52 e 53 verificou-se que a quantidade de água diminuiu com o aumento do potencial mantendo-se a temperatura constante a 45°C para os dois casos.

FIGURA 52. Representação do nível de saturação de água para $T = 45^{\circ}\text{C}$ e $V_{cel} = 0,4 \text{ V}$.

FIGURA 53. Representação do nível de saturação de água para $T = 45^{\circ}\text{C}$ e $V_{cel} = 0,6 \text{ V}$.

A taxa de vaporização aumentou com a elevação do potencial de 0,4 V para 0,6 V e com o aumento da temperatura de 25°C para 45°C, quando se compara com as FIG. 50 e 51.

Com a diminuição do nível de saturação de água houve uma melhora no desempenho da célula a combustível PEM devido ao aumento de potencial de 0,4 V para 0,6 V.

Nas FIG. de 54 a 57 são mostradas as curvas de polarização numérica e experimental para as temperaturas de 25°C, 35°C, 45°C e 55°C.

FIGURA 54. Curvas de polarização numérica e experimental a 25°C; $p_{H_2} = p_{O_2} = 1$ atm; vazão de $O_2 = 60$ mL min^{-1} ; vazão de $H_2 = 100$ mL min^{-1} ; O_2 umidificado.

FIGURA 55. Curvas de polarização numérica e experimental a 35°C; $p_{H_2} = p_{O_2} = 1$ atm; vazão de $O_2 = 60$ mL min^{-1} ; vazão de $H_2 = 100$ mL min^{-1} ; O_2 umidificado.

FIGURA 56. Curvas de polarização numérica e experimental a 45°C; $p_{H_2} = p_{O_2} = 1$ atm; vazão de $O_2 = 60$ mL min^{-1} ; vazão de $H_2 = 100$ mL min^{-1} ; O_2 umidificado.

FIGURA 57. Curvas de polarização numérica e experimental a 55°C; $p_{H_2} = p_{O_2} = 1 \text{ atm}$; vazão de $O_2 = 60 \text{ mL min}^{-1}$; vazão de $H_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$; O_2 umidificado.

Comparando-se as curvas de polarização das FIG. 54 a 57 verificou-se que os dados numéricos e os dados experimentais das curvas de polarização a 25°C foram os que apresentaram uma melhor concordância entre si. Observou-se, principalmente, nos casos das curvas de polarização nas temperaturas de 45°C e de 55°C (FIG. 56 e 57), que houve um descolamento maior entre as curvas experimental e numérica, com a experimental apresentando potenciais superiores em relação à numérica, portanto, a curva experimental teve um desempenho melhor da célula na região de polarização por queda ôhmica. Já nos casos das curvas de polarização nas temperaturas de 25°C e de 35°C (FIG. 54 e 55), o descolamento entre as curvas experimental e numérica ocorreu na região de polarização por concentração, que é uma região onde a célula não opera, portanto de pouca relevância.

Na FIG. 58 é mostrada uma comparação entre as curvas de polarização numérica e experimental a 25°C, 35°C, 45°C e 55°C.

Curvas de polarização numérica e experimental a 25°C, 35°C, 45°C e 55°C

FIGURA 58. Curvas de polarização numérica e experimental a 25°C, 35°C, 45°C e 55°C; $p_{H_2} = p_{O_2} = 1 \text{ atm}$; vazão de $O_2 = 60 \text{ mL min}^{-1}$; vazão de $H_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$; O_2 umidificado.

Nota-se na FIG. 58 que entre as curvas de polarização numérica e experimental, a que está à temperatura de 55°C foi a que apresentou o melhor desempenho da célula. Este resultado está coerente com a literatura, Barbir (2005), e comprova que a temperatura é diretamente proporcional ao potencial e portanto ao desempenho da célula, como esperado.

Com o objetivo de ilustrar melhor o significativo resultado obtido neste trabalho, mostra-se, na FIG. 59 uma comparação dos resultados experimentais com oxigênio umidificado (a) (FIG. 31) e desumidificado (b) (FIG. 24) aos resultados numéricos (c) (FIG. 51) e (d) em condições de operação da célula equivalentes. O resultado numérico da FIG. 59 (d) foi obtido usando-se a mesma simulação que gerou o resultado da FIG. 51, porém modificando-se a função chave com a utilização de 56% do volume total de água acumulada nos canais.

Esta nova configuração, FIG. 59 (d), corresponde aproximadamente ao volume de água produzida na reação de redução do oxigênio anteriormente calculada. Os resultados numéricos apresentam volumes de água catódica maiores que os obtidos experimentalmente, uma vez que a implementação do modelo computacional considera sempre os gases umidificados e não há expulsão de água líquida, pois o modelo é monofásico.

Estes resultados mostram a utilidade desta ferramenta para a análise da distribuição de água dentro da célula e seu reflexo sobre o potencial da célula influenciando diretamente no desempenho da mesma.

FIGURA 59. Diferença entre alturas de água total (a) e água da reação de redução do O_2 (b) no cátodo, no caso experimental; mesma diferença entre (c) e (d) para o caso numérico, nas condições de operação de 2 A; 0,6 V; $T = 25^\circ\text{C}$; vazão $O_2 = 60 \text{ mL min}^{-1}$; vazão $H_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$; $p_{H_2} = p_{O_2} = 1 \text{ atm}$.

6 CONCLUSÕES

- O arranjo experimental escolhido, embora com limitações, mostrou-se adequado para a obtenção de dados tanto qualitativos quanto quantitativos para o estudo da distribuição de água nos canais catódicos. Na categoria dos qualitativos foram obtidas imagens significativas e esclarecedoras dos padrões de escoamento bifásico oxigênio/água nos canais da placa catódica da célula a combustível PEM transparente. Em termos de dados quantitativos foi possível mensurar com sucesso as alturas das colunas de água nos nove canais da placa catódica para os casos de oxigênio umidificado e desumidificado no instante de 60 minutos. No caso do oxigênio umidificado calculou-se o volume de água total nos canais catódicos da célula de $5,5 \times 10^{-2}$ mL. Já para o oxigênio desumidificado calculou-se o volume de água produzido na reação de redução do oxigênio de $3,1 \times 10^{-2}$ mL. O volume de água de condensação foi calculado pela diferença entre o volume total e o volume de água produzido na redução do oxigênio, obtendo-se o valor de $2,4 \times 10^{-2}$ mL. Por meio destes valores calculados concluiu-se que 56 % do volume total da água acumulada nos canais é água proveniente da reação de redução do oxigênio e os outros 44 % é de água de condensação.

- A construção de um protótipo de célula a combustível PEM transparente pela empresa Electrocell encubada no IPEN conforme projeto original possibilitou a visualização dos fenômenos (formação de gotículas de água líquida, coalescimento das gotículas com formação de um filme de água e posteriormente formação de bolsões (*slugs*) de água, denominado também de encharcamento (*flooding*)), que ocorrem nos canais catódicos em tempo real, permitindo dessa forma um melhor entendimento do funcionamento da célula PEM.

- A introdução da função chave possibilitou um melhor diagnóstico numérico permitindo a visualização da saturação por água líquida e vapor de água nos canais como comprovado nas FIG. 37, 40, 41, 50, 51, 52 e 53 do nível

de saturação de água. As FIG. 37 e 40 mostram o efeito da temperatura sobre o nível de saturação de água. Na FIG. 37 a célula está a temperatura de 55°C, notando-se a ausência de água saturada nos canais, que estão totalmente preenchidos com vapor de água. Já na FIG. 40 a temperatura da célula é de 35°C, com a maioria dos canais preenchida pela metade com água saturada demonstrando que o nível de saturação de água aumenta com a diminuição da temperatura. As FIG. 41 (a) e 41 (b) mostram os níveis de saturação da água a 0,6 V e 0,4 V, verificando-se um aumento do nível de saturação da água com a queda de potencial. Nas FIG. 50 e 51 a temperatura é de 25°C e nas FIG. 52 e 53 é de 45°C comprovando a mesma tendência de diminuição do nível de água saturada com o aumento da temperatura e aumento do potencial.

- As curvas de polarização obtidas nos experimentos e nas simulações numéricas mostraram os efeitos das temperaturas e das vazões de oxigênio sobre o desempenho da célula. Na FIG. 33 são mostradas as curvas de polarização e de potência experimentais para as temperaturas de operação de 35°C, 45°C e 55°C em que se observa o aumento do potencial e da densidade de potência com o aumento da temperatura. Desta forma, conclui-se que o desempenho da célula melhorou com o aumento da temperatura, dentro desta faixa de temperaturas. As curvas de polarização e de potência experimentais para as vazões de oxigênio de 60 mL min⁻¹ e 115 mL min⁻¹ a 25°C mostradas na FIG. 34 indicaram que o desempenho permaneceu inalterado para essa variação de vazão de oxigênio. Na FIG. 58 são mostradas as curvas de polarização experimentais e numéricas para as temperaturas de 25°C, 35°C, 45°C e 55°C, indicando uma melhora do desempenho da célula com o aumento da temperatura.

Devido à boa concordância dos dados da curva de polarização numérica com os dados da curva de polarização experimental tanto para o caso de temperatura de célula de 55°C (FIG. 35) como para o caso de temperatura de 35°C (FIG. 38), o modelo computacional de canais de escoamento paralelo pôde ser validado e, portanto, permitiu fornecer parâmetros de projeto de grandezas, que não se consegue medir experimentalmente.

7 TRABALHOS FUTUROS

Os seguintes experimentos na bancada de testes podem ser sugeridos para trabalhos futuros:

- Experimento de medição do fluxo de saída de água líquida através do *manifold* de saída catódico com o decorrer do tempo, para se obter a quantidade de água líquida que é expulsa da célula pela vazão de oxigênio.
- Experimentos na faixa de temperaturas de 60°C a 90°C com substituição do material policarbonato por vidro na célula transparente.

São propostas as seguintes simulações numéricas visando a obter resultados numéricos mais aproximados aos fenômenos de escoamento que ocorrem em uma célula unitária real:

Simulações numéricas inicialmente com o modelo monofásico atual para uma célula unitária inteira para temperaturas variando na faixa de 60 a 90°C para aferir o comportamento da célula em termos de desempenho. São propostas simulações nas temperaturas de 60°C a 90°C, devido às células a combustível PEM comerciais operarem nesta faixa de temperaturas.

Simulações numéricas com a implementação do modelo bifásico no modelo atual para uma célula unitária inteira na faixa de temperaturas de 25°C a 90°C.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKBAR, M.K.; PLUMMER, D.A.; GHIAASIAAN, S.M., On gas-liquid two-phase flow regimes in microchannels, **Int. J. Multiphase Flow**, v. 29, n. 5, pp. 855-865, 2003.

ANDERSON, R.; ZHANG, L.; DING, Y.; BLANCO, M.; BI, X.; WILKINSON, D.P., A critical review of two-phase flow in gas flow channels of proton exchange membrane fuel cells, **J. Power Sources**, v. 195, pp. 4531-4553, 2010.

ANDRADE, A. B. DE, **Desenvolvimento de conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo para células a combustível a membrana trocadora de prótons (PEMFC) por impressão à tela**. Dissertação de Mestrado, IPEN, São Paulo, 2008.

BAO, C.; OUYANG, M.; YI, B., Modeling and control of air stream and hydrogen flow with recirculation in a PEM fuel cell system-I. Control-oriented modeling, **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 31, pp. 1879-1896, 2006.

BARBIR, F. **PEM Fuel Cells – Theory and Practice**, Elsevier Academic Press, 2005.

BASCHUK, J.J.; LI, X., Modeling of polymer electrolyte membrane fuel cells with variable degrees of water flooding, **J. Power Sources**, v. 86, pp. 181-196, 2000.

BAZYLAK, A., Liquid water visualization in PEM fuel cells: A review, **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 34, n. 9, pp. 3845-3857, 2009.

BERNARDI, D.M.; VERBRUGGE, M.W., Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte, **AIChE J.**, v. 37, n. 8, pp. 1151-1163, 1991.

BERNING, T.; DJILALI, N., A 3D, Multiphase, Multicomponent Model of the Cathode and Anode of a PEM Fuel Cell, **J. Electrochem. Soc.**, v. 150, pp. A1589-A1598, 2003.

BIYLKOGU, A., Review of proton exchange membrane fuel cell models, **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 30, n. 11, pp. 1181-1212, 2005.

BROKA, K., **Characterization of the Components of the Proton Exchange Membrane Fuel Cell**, Technical Licentiate Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 1995.

CAI, Y.H.; HU, J.; MA, H.P.; YI, B.L.; ZHANG, H.M., Effects of hydrophilic/hydrophobic properties on the water behavior in the micro-channels of a proton exchange membrane fuel cell, **J. Power Sources**, v. 161, n. 2, pp. 843-848, 2006.

CHANG, P.A.C.; ST-PIERRE, J.; STUMPER, J.; WETTON, B., Flow distribution in proton exchange membrane fuel cell stacks, **J. Power Sources**, v. 162, n. 1, pp. 340-355, 2006.

CHEN, K.S.; HICKNER, M.A.; NOBLE, D.R., Simplified models for predicting the onset of liquid water droplet instability at the gas diffusion layer/gas flow channel interface, **Int. J. Energy Research**, v. 29, n. 12, pp. 1113-1132, 2005.

CHEN, K.S., Predicting Water-Droplet Detachment from GDL/Channel Interfaces in PEM Fuel Cells, **Electrochem. Soc. Trans.**, v. 11, n. 1, pp. 715 – 724, 2007.

CHEN, Y.P.; SHI, M.; CHENG, P.; PETERSON, G.P., Condensation in microchannels, **Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering**, v. 12, n. 2, pp. 117-143, 2008.

CHO, J.; KIM, H.S.; MIN, K., Transient response of a unit proton exchange membrane fuel cell under various operating conditions, **J. Power Sources**, v. 185, n. 1, pp. 118-128, 2008.

DING, Y.; BI, H.T.; WILKINSON, D.P., Three-dimensional numerical simulation of water droplet emerging from a gas diffusion layer surface in micro-channels, **J. Power Sources**, v. 195, n. 21, pp. 7278-7288, 2010.

DJILALI, N.; SUI, P.C., Transport phenomena in fuel cells: from microscale to macroscale, **Int. J. Comp. Fluid Dynamics**, v. 22, n. 1-2, pp. 115-133, 2008.

DUNBAR, Z.W.; MASEL, R.I., Magnetic resonance imaging investigation of water accumulation and transport in graphite flow fields in a polymer electrolyte membrane fuel cell: Do defects control transport?, **J. Power Sources**, v. 182, n. 1, pp.76-82, 2008.

GE, S.; WANG, C.Y., Liquid Water Formation and Transport in the PEFC, **J. Electrochem. Soc.**, v.154, n. 10, pp. B998-B1005, 2007.

GURAU,V.; EDWARDS, R.V.; MANN, J.A.; ZAWODZINSKI, T.A., A Look at the Multiphase Mixture Model for PEM Fuel Cell Simulations, **Electrochem. Solid-State Letters**, v. 11, n. 8, pp. B132-B135, 2008.

HE, G.; MING, P.; ZHAO, Z.; ABUDULA, A.; XIAO, Y., A two-fluid model for two-phase flow in PEMFCs, **J. Power Sources**, v. 163, n. 2, pp. 864-873, 2007.

HE, G.; YAMAZAKI, Y.; ABUDULA, A., The effect of wall roughness on the liquid removal in micro-channels related to a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), **J. Power Sources**, v. 195, n. 6, pp. 1561-1568, 2010.

HIRT,C.W.; NICHOLS, B.D., Volume of fluid (VOF) method for the dynamics of free boundaries, **J. Comput. Physics**, v. 39, n. 1, pp. 201-225, 1981.

HUSSAINI,I.S.; WANG,C.Y., Visualization and quantification of cathode channel flooding in pem fuel cells, **J. Power Sources**, v. 187, n. 2, pp. 444-451, 2009.

JI, M.; WEI, Z., A Review of Water Management in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, **Energies**, v. 2, n. 4, pp. 1057-1106, 2009.

JIAO, K.; ZHOU, B.; QUAN, P., Liquid water transport in parallel serpentine channels with manifolds on cathode side of a PEM fuel cell stack, **J. Power Sources**, v. 154, n. 1, pp. 124-137, 2006.

JIAO, K.; ZHOU, B., Innovative gas diffusion layers and their water removal characteristics in PEM fuel cell cathode, **J. Power Sources**, v. 169, n. 2, pp. 296-314, 2007.

JIAO, K.; LI, X., Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells, **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 37, n. 3, pp. 221-291, 2011.

KANDLIKAR, S.G.; GRANDE, W.J., Evolution of Microchannel Flow Passages- Thermohydraulic Performance and Fabrication Technology, **Heat Transfer Eng.**, v. 24, n. 1, pp. 3-17, 2003.

KANDLIKAR, S.G., Microscale and macroscale aspects of water management challenges in PEM fuel cells, **Heat Transfer Eng.**, v. 29, n.7, pp. 575-587, 2008.

KANDLIKAR, S.G.; LU, Z., Fundamental research needs in combined water and thermal management within a proton exchange membrane fuel cell stack under normal and cold-start conditions, **J. Fuel Cell Sci. Technol.**, v. 6, pp. 044001-044013, 2009.

LARMINIE, J.; DICKS, A., **Fuel Cell Systems Explained**, Wiley, New York, 2003.

LE, A.D.; ZHOU, B., A general model of proton of proton exchange membrane fuel cell, **J. Power Sources**, v. 182, n. 1, pp. 197-222, 2008.

LE, A.D.; ZHOU, B., Fundamental understanding of liquid water effects on the performance of a PEMFC with serpentine – parallel channels, **Electrochim. Acta**, v. 54, n. 8, pp. 2137-2154, 2009.

LI, H.; TANG, Y.; WANG, Z.; SHI, Z.; WU, S.; SONG, D.; ZHANG, J.; FATIH, K.; ZHANG, JIU; WANG, H.; LIU, Z.; ABOUATALLAH, R.; MAZZA, A., A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell, **J. Power Sources**, v. 178, pp.103-117, 2008.

LINARDI, M. **Introdução à Ciência e Tecnologia de Células a Combustível**, Art Lieber Editora, São Paulo, SP, 2010.

LITSTER, S.; DJILALI, N.; **Transport Phenomena in Fuel Cells**, WIT Press, in: B. Suden, M.Faghri (Eds.), 175, 2005.

LIU, X.; GUO, H.; YE, F.; MA, C.F., Water flooding and pressure drop characteristics in flow channels of proton exchange membrane fuel cells, **Electroch. Acta**, v. 52, n. 11, pp. 3607 - 3614, 2007.

LIU, X.; GUO, H.; YE, F.; MA, C.F., Flow dynamic characteristics in flow field of proton exchange membrane fuel cells, **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 33, n. 3, pp. 1040-1051, 2008.

LU, Z.; KANDLIKAR, S.G.; RATH, C.; GRIMM, M.; DOMIGAN, W.; WHITE, A.D.; HARDBARGER, M.; OWEJAN, J.P.; TRABOLD, T.A., Water management studies in PEM fuel cells, Part II: Ex situ investigation of flow maldistribution, pressure drop and two-phase flow pattern in gas channels, **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 34, n. 8, pp. 3445-3456, 2009.

MA, H.P.; ZHANG, H.M.; HU, J.; CAI, Y.H.; YI, B.L., Diagnostic tool to detect liquid water removal in the cathode channels of proton exchange membrane fuel cells, **J. Power Sources**, v. 162, n. 1, pp. 469-473, 2006.

MASUDA, H.; ITO, K.; OSHIMA, T.; SASAKI, K., Comparison between numerical simulation and visualization experiment on water behavior in single straight flow channel polymer electrolyte fuel cells, **J. Power Sources**, v. 177, n. 2, pp. 303-313, 2008.

MATOS, B. R. DE, **Preparação e caracterização de eletrólitos compósitos NAFION – TiO_2 para aplicação em células a combustível de membrana de troca protônica**. Dissertação de Mestrado, IPEN, São Paulo, 2008.

MURAHASHI, T.; KOBAYASHI, H.; NISHIYAMA, E., Combined measurement of PEMFC performance decay and water droplet distribution under low humidity and high CO, **J. Power Sources**, v. 175, n. 1, pp. 98-105, 2008.

NATARAJAN, D.; NGUYEN,T.V., A Two-Dimensional, Two-Phase, Multicomponent, Transient Model for the Cathode of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using Conventional Gas Distributors, **J. Electrochem. Soc.**, v. 148, n. 12, pp. A1324 - A1335, 2001.

NGUYEN,T.V., Water Management by Material Design and Engineering for PEM Fuel Cells, **ECS Trans.**, v. 3, n. 1, pp. 1171-1180, 2006.

OUS, T.; ARCOUMANIS, C., Visualisation of water droplets during the operation of PEM fuel cells, **J. Power Sources**, v. 173, n. 1, pp. 137-148, 2007.

OWEJAN, J.P.; GAGLIARDO, J.J.; SERGI, J.M.; KANDLIKAR, S.G.; TRABOLD, T.A., Water management studies in PEM fuel cells, part I: fuel cell design and in situ water distributions, **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 34, pp. 3436-3444, 2009.

PASAOGULLARI, U.; WANG,C.Y.; CHEN,K.S., Two-phase transport in polymer electrolyte fuel cells with bilayer cathode gas diffusion media, **J. Electrochem. Soc.**, v. 152, n. 8, pp. A1574 – A1582, 2005.

QUAN, P.; LAI, M.C., Numerical study of water management in the air flow channel of a PEM fuel cell cathode, **J. Power Sources**, v. 164, n. 1, pp. 222-237, 2007.

QUAN, P.; ZHOU, B.; SOBIESIAK, A.; LIU, Z., Water behavior in serpentine micro – channel for proton exchange membrane fuel cell cathode, **J. Power Sources**, v. 152, pp. 131 – 145, 2005.

ROBALINHO, E., **Desenvolvimento de um modelo numérico computacional aplicado a uma célula a combustível unitária de 144 cm² tipo PEM**, Tese de Doutorado, IPEN, São Paulo, 2009.

SCHILBERG, C.; KANDLIKAR, S., in **Proceedings of the Fifth International Conference on Nanochannels, Microchannels and Minichannels**, Puebla, Mexico, 2007.

SHIRANI, E.; MASOOMI, S., Deformation of a Droplet in a Channel Flow, **J. Fuel Cell Science Technology**, v. 5, n. 4, pp. 041008-8, 2008.

SIEGEL, C., Review of computational heat and mass transfer modeling in polymer-electrolyte-membrane (PEM) fuel cells, **Energy**, v.33, n. 9, pp. 1331-1352, 2008.

SIEGEL, N.P.; ELLIS, M.W.; NELSON, D.J.; SPAKOWSKI, M.R., A two-dimensional computational model of a PEMFC with liquid water transport, **J. Power Sources**, v. 128, pp. 173 – 184, 2004.

SKODA, S.; ROBALINHO, E.; PAULINO, A.L.R.; CUNHA, E.F.; LINARDI, M., Modeling of Liquid Water Distribution at Cathode Gas Flow Channels in Proton Exchange Membrane Fuel Cell – PEMFC, **Proceedings of the COMSOL Conference 2013**, Rotterdam, ND, 2013.

SKODA, S.; ROBALINHO, E.; CUNHA, E.F.; PAULINO, A.L.R.; LINARDI, M., Numerical Analysis of the Liquid Water Distribution at Cathode Gas Flow Channels in PEM Fuel Cell, **J. Fuel Cell Science Technology – ASME**, confirmation of receipt of submission, FC-14-1040, 10/04/2014.

SKODA, S.; ROBALINHO, E.; CUNHA, E.F.; LINARDI, M., Improvement the Sensoring of PEM Fuel Cell by Numerical Techniques, **Proceedings of the COMSOL Conference 2014**, Curitiba, BR, 2014. In submission process.

SONG, C.; TANG, Y.;ZHANG, J.L.; ZHANG, J.; WANG, H.; SHEN, J.; MCDERMID, S.; LI, J.; KOZAK, P., PEM fuel cell reaction kinetics in the temperature range of 23-120°C, **Electrochim. Acta**, v. 52, n. 7, pp. 2552 – 2561, 2007.

SONG, D.; WANG, Q.; LIU, Z.S.; HUANG, C., Transient analysis for the cathode gas diffusion layer of pem fuel cells, **J. Power Sources**, v. 159, n. 2, pp. 928 – 942, 2006.

SPERNJAK, D.; PRASAD, A.K.; ADVANI, S.G., Experimental investigation of liquid water formation and transport in a transparent single-serpentine PEM fuel cell, **J. Power Sources**, v. 170, n. 2, pp.334-344, 2007.

SPERNJAK, D.; ADVANI, S.G.; PRASAD, A.K.; Simultaneous neutron and optical imaging in PEM fuel cells, **J. Electrochem. Soc.**, v. 156, pp. B109-B117, 2009.

SPRINGER, T.E., ZAWODZINSKI, T.A.; GOTTESFELD, S., Polymer Electrolyte Fuel Cell Model, **J. Electrochem. Soc.**, v. 138, n. 8, pp. 2334-2342, 1991.

TAITEL, Y., PUSTYLNICK, L.; TSHUVA, M.; BARNEA, D., Flow distribution of gas and liquid in parallel pipes, **Int. J. Multiphase Flow**, v. 29, n. 7, pp. 1193-1202, 2003.

TAO, W.Q.; MIN, C.H.; LIU, X.L.; HE, Y.L.; YIN, B.H.; JIANG, W., Parameter sensitivity examination and discussion of PEM fuel cell simulation model validation: Part I. Current status of modeling research and model development, **J. Power Sources**, v. 160, n. 1, pp. 359-373, 2006.

THEODORAKAKOS, A.; OUS, T.; GAVAISES, M.; NOURI, J.M.; NIKOLOPOULOS, N.; YANAGIHARA, H., Dynamics of water droplets detached from porous surfaces of relevance to PEM fuel cells, **J. Colloid Interface Science**, v. 300, n. 2, pp. 673-687, 2006.

TRABOLD, T.A., Minichannels in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, **Heat Transfer Engineering**, v. 26, n. 3, pp. 3-12, 2005.

TÜBER, K.; OCZA, D.P.; HEBLING, C., Visualization of water buildup in the cathode of a transparent pem fuel cell, **J. Power Sources**, v. 124, n. 2, pp. 403 – 414, 2003.

VAN WYLEN, G.J.; SONNTAG, R.E., **Fundamentos da Termodinâmica Clássica**, Editora Edgard Blücher Ltda, 1975.

YANG, X.G.; ZHANG, F.Y.; LUBAWY, A.L.; WANG, C.Y., Visualization of liquid water transport in a pefc, **Electrochem. Solid – State Letters**, v. 7, n. 11, pp. A408 – A411, 2004.

WANG, C.Y., Fundamental Models for Fuel Cell Engineering, **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, pp. 4727-4766, 2004.

WANG, M.; GUO, H.; MA, C., Temperature distribution on the MEA surface of a PEMFC with serpentine channel flow bed, **J. Power Sources**, v. 157, n. 1, pp. 181-187, 2006.

WANG, X.; NGUYEN, T.V., Modeling the effects of capillary property of porous media on the performance of the cathode of a pemfc, **J. Electrochem. Soc.**, v. 155, n. 11, pp. B1085 – B1092, 2008.

WANG, Y.; BASU, S.; WANG, C.Y., Modeling two-phase flow in pem fuel cell channels, **J. Power Sources**, v. 179, n. 2, pp. 603 – 617, 2008.

WANG, Z.H.; WANG, C.Y.; CHEN, K.S., Two-phase flow and transport in the air cathode of proton exchange membrane fuel cells, **J. Power Sources**, v. 94, n. 1, pp. 40 – 50, 2001.

WEBER, A.Z.; NEWMAN, J., Modeling transport in polymer-electrolyte fuel cells, **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, pp. 4679-4726, 2004.

WEBER, A.Z.; DARLING, R.M.; NEWMAN, J., Modeling two-phase behavior in pefcs, **J. Electrochem. Soc.**, v. 151, n. 10, pp. A1715 – A1727, 2004.

WENG, F.B.; SU, A.; HSU, C.Y.; LEE, C.Y., Study of water-flooding behavior in cathode channel of a transparent proton-exchange membrane fuel cell, **J. Power Sources**, v. 157, n. 2, pp. 674 – 680, 2006.

ZHAN, Z.; XIAO, J.; PAN, M.; YUAN, R., Characteristics of droplet and film water motion in the flow channels of polymer electrolyte membrane fuel cells, **J. Power Sources**, v. 160, n. 1, pp. 1-9, 2006.

ZHANG, F.Y.; YANG, X.G.; WANG, C.Y.; Liquid water removal from a polymer electrolyte fuel cell, **J. Electrochem. Soc.**, v. 153, pp. A225-A232, 2006.

ZHU, X.; SUI, P.C.; DJILALI, N., Dynamic behaviour of liquid water emerging from a GDL pore into a PEMFC gas flow channel, **J. Power Sources**, v. 172, n. 1, pp. 287 – 295, 2007a.

ZHU, X.; SUI, P.C.; DJILALI, N., Numerical simulation of emergence of a water droplet from a pore into a microchannel gas stream, **Microfluidics and Nanofluidics**, v. 4, n. 6, pp. 543-555, 2007b.