

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA – POSMEC**

RENZO FABRICIO FIGUEROA PIÑA

**MODELAGEM DA ELETRO-OXIDAÇÃO DE ETANOL SOBRE
CATALISADOR PtSn/C APLICADA A CÉLULAS A
COMBUSTÍVEL DE ETANOL DIRETO DO TIPO MEMBRANA
TROCADORA DE PRÓTONS (DEPEMFC)**

Florianópolis
2013

Renzo Fabricio Figueroa Piña

**MODELAGEM DA ELETRO-OXIDAÇÃO DE ETANOL SOBRE
CATALISADOR PtSn/C APLICADA A CÉLULAS A
COMBUSTÍVEL DE ETANOL DIRETO DO TIPO MEMBRANA
TROCADORA DE PRÓTONS (DEPEMFC)**

Tese submetida ao Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Mecânica da
Universidade Federal de Santa Catarina
para a obtenção do Grau de Doutor em
Engenharia Mecânica na área de
Engenharia e Ciências Térmicas
Orientador: Prof. Amir Antônio Martins
de Oliveira Jr., Ph.D.

Florianópolis
2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Figueroa Piña, Renzo Fabricio
MODELAGEM DA ELETRO-OXIDAÇÃO DE ETANOL SOBRE
CATALISADOR PtSn/C APLICADA A CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE
ETANOL DIRETO DO TIPO MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTONS
(DEPEMFC) / Renzo Fabricio Figueroa Piña ; orientador,
Amir Antônio Martins de Oliveira Jr. - Florianópolis, SC,
2013.

208 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Mecânica.

Inclui referências

1. Engenharia Mecânica. 2. Células a combustível. 3.
Eletro-Oxidação de etanol. 4. Catalisador PtSn/C. I.
Martins de Oliveira Jr., Amir Antônio. II. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Mecânica. III. Título.

Renzo Fabricio Figueroa Piña

**MODELAGEM DA ELETRO-OXIDAÇÃO DE ETANOL SOBRE
CATALISADOR PtSn/C APLICADA A CÉLULAS A
COMBUSTÍVEL DE ETANOL DIRETO DO TIPO MEMBRANA
TROCADORA DE PRÓTONS (DEPEMFC)**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor em Engenharia Mecânica”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Florianópolis, 1 de março de 2013.

Prof. Júlio César Passos, Dr.
Coordenador do Curso

Prof. Amir Antônio Martins de Oliveira Jr., Ph.D.
Orientador

Banca Examinadora:

Prof. Amir Antônio Martins de Oliveira Jr., Ph.D. – Presidente

Prof. Luiz Fernando Figueira da Silva. Dr. – Relator

Prof. Edson Bazzo. Dr. Eng.

Prof. Luiz Fernando Dias Probst. Dr.

Prof. Jader Riso Barbosa Jr. Ph.D.

Prof. José Alexandre Matelli. Dr. Eng.

Dedico esta tese:
A meus pais Rosalba e Manuel.
A meus irmãos: Jack, Oswaldo, Carlos e Santa.
A meus Sobrinhos: Joel Fabricio, Diego, José David, Karla, Susana,
Gabriela e Luciana.
A minhas avós: Otilia e Silvia

AGRADECIMENTOS

Meus mais sinceros agradecimentos ao Prof. Amir Antônio M. de Oliveira Jr. pela paciência na orientação desta tese e pelos conselhos dados durante este período no LabCET. Sendo sempre uma referência pessoal e acadêmica.

Ao Prof. Edson Bazzo pelos conselhos e longas conversas com muita sabedoria e ensinamentos.

Aos Professores membros da banca pela disposição na participação e pelas sugestões realizadas neste trabalho meus sinceros agradecimentos.

Agradeço imensamente a meus amigos Colombianos do LabCET: Luis Evelio Garcia, William Carrillo, Leonel Rincón, Alvaro Restrepo, Nury Nieto e Juan Pablo Flórez. Obrigado por fazer do LabCET uma pequena Colômbia, muchachos.

A Veronica Moreno Arguello pelo apoio incondicional durante a execução deste trabalho, muito obrigado.

A meus amigos Colombianos em Florianópolis muito obrigado pelos momentos vividos neste período de minha vida. Agradeço a Veronica Moreno, Tatiana Pineda, Julian Lopez, Jaime Lozano, Sergio Gomez, Jesus Alberto Ortiz, Raquel Bitencourt e Juan Pablo Quimbayo. A Ana Maria Herrera Almanza obrigado

A meus amigos do Labcet: Cirilo Bresolin, Fabio Pereira, Raphael Miyake, Paulo Henrique dos Santos, Ricardo Hartmann, Roberta Minusi, Amir De Toni, Leandro Alves, Eduardo Burin, Marcos Ouro, Eduardo Hartmann, Fernando Pereira, Roberto Wolf, Rafael Catapan, Rafael Moser, Raquel Dotta, Talita e Oba.

A Sara Dotta pela amizade e pela preocupação do bem-estar dos Colombianos, muito obrigado minha Sarinha.

Ao técnico Gilson Maia pela amizade e ensinamento, muito obrigado. A Dona Celsi pelos cafés maravilhosos que foram o combustível destas longas jornadas de trabalho.

A meus irmãos Jack, Osvaldo, Carlos e Santa pelo apoio durante este tempo longe de casa.

Agradeço aos POSMEC, CAPES e CNPQ pelo apoio acadêmico e financeiro.

RESUMO

Neste trabalho desenvolve-se a modelagem da reação eletroquímica de oxidação de etanol em células a combustível de etanol direto tipo PEM (DEPEMFC). O modelo da célula DEPEMFC considera a cinética de eletro-oxidação de etanol, o transporte de massa e a resistência elétrica dos diversos materiais que formam a célula a combustível. A reação eletroquímica de oxidação do etanol sobre eletrodos bimetálicos de PtSn suportados em tecido de carbono é representada através de um mecanismo cinético de 4 etapas entre 6 espécies químicas. As espécies químicas consideradas são etanol (C_2H_5OH), água (H_2O), acetaldeído (CH_3CHO), radical ácido acético (CH_3CO), radical hidroxila (OH) e ácido acético (CH_3COOH). O mecanismo de Langmuir-Hinshelwood prevê a adsorção de etanol e água em sítios catalíticos de Pt e Sn, respectivamente, a reação superficial envolvendo acetaldeído, radical ácido acético e radical hidroxila, e a dessorção de ácido acético como produto final. O resultado líquido do mecanismo cinético é a formação de 4 elétrons ao invés de 12, conforme previsto pela reação global para produtos saturados. Isso causa a redução da eficiência de primeira lei da célula de 97% para 11%. Os resultados do modelo são expressos em termos de 3 constantes cinéticas e de equilíbrio e geram a curva de polarização do ânodo. As equações do modelo cinético são completadas pelas demais equações de transporte e equilíbrio permitindo a modelagem de DEPEMFC. A comparação com medições disponíveis na literatura revelam boa concordância. O trabalho é finalizado com a análise da influência dos parâmetros cinéticos, concentração de etanol e temperatura. A cinética eletroquímica revela-se como o fenômeno determinante do desempenho da DEPEMFC.

Palavras-chaves: Etanol, Célula a combustível, Eletroquímica, Catálise.

ABSTRACT

In this work, the modeling of the electrochemical reaction of ethanol oxidation in fuel cells for direct ethanol PEM (DEPEMFC) is developed. The fuel cell DEPEMFC model considers the ethanol electro-oxidation kinetics, as well as the mass transport and electrical resistance of the different materials that form the fuel cell. The electrochemical oxidation reaction of ethanol on PtSn bi-metallic electrodes supported on carbon fabric is represented by a 4-steps kinetic mechanism involving 6 chemical species. The chemical species considered are ethanol (C_2H_5OH), water (H_2O), acetaldehyde (CH_3CHO), acetic acid radical (CH_3CO), hydroxyl radical (OH), and acetic acid (CH_3COOH). The Langmuir-Hinshelwood mechanism provides the adsorption of ethanol and water in the catalytic sites of Pt and Sn, respectively, the surface reaction involving acetaldehyde, acetic acid radical and hydroxyl radical, and the desorption of acetic acid as final product. The net result of the kinetic mechanism is the formation of 4 electrons instead of 12 as predicted by the overall reaction to saturated products. This causes a reduction in the cell's first law efficiency from 97 % to 11 %. The model results are expressed in terms of three kinetic and equilibrium constants and generate the anode polarization curve. The equations for the kinetic model are completed by other transport and equilibrium equations allowing for the charge and electrical modeling of the DEPEMFC. The comparison with measurements available in the literature result in good agreement. The work is completed with the analysis of the effects of the kinetic parameters, ethanol concentration, and temperature on the fuel cell performance. In all situations analyzed the electrochemical kinetics is the phenomenon determinant of the DEPEMFC performance.

Keywords: Ethanol, Fuel Cell, Electrochemical, Catalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Cronologia resumida da historia das células a combustível.	30
Figura 2. Principio da células a combustível inventada por William R. Grove em 1839.	31
Figura 3. Esquema de uma célula a combustível do tipo PEM.	33
Figura 4. Produção de álcool no Brasil.	35
Figura 5. Principio de funcionamento da célula a combustível de etanol direto.	38
Figura 6 - Reação de oxidação e redução que acontece na superfície do ânodo e cátodo.	48
Figura 7- Componentes da energia de ativação da reação eletroquímica. A curva superior representa a soma das componentes química e elétrica que são mostradas individualmente nas curvas inferiores.	51
Figura 8- Típica curva de polarização da célula PEM mostrando as regiões perdas de ativação(cátodo e ânodo), resistência ôhmica e transporte de massa. Também mostra o trabalho reversível.	55
Figura 9 - Curva de polarização da célula PEM mostrando as perdas da ativação do cátodo e ânodo, resistência ôhmica e transporte de massa.	56
Figura 10-Típica curva de polarização da célula a DMFC adaptada para a célula DEPEMFC.	56
Figura 11- Curva de polarização prevista para uma pilha de células a combustível tipo PEM Ballard Mark V, temperatura de operação 70°C ...	60
Figura 12- Principio de funcionamento e partes que constituem a célula a combustível de etanol direto (DEFC).	61
Figura 13- Célula a combustível unitária, uma pilha de 2 e outra de 14 células.	65
Figura 14- Pilha ou “ <i>stack</i> ” de células a combustível e os diferentes componentes de uma célula unitária.	65
Figura 15- a) canais paralelos, (b) canais tipo serpentina, (c) canais tipo interdigitados (<i>interdigitated</i>) (Weng et al. 2005).	67
Figura 16- Esquema que mostra o escoamento de gases em canais interdigitados (<i>interdigitated</i>),	68
Figura 17- Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do papel e do tecido de carbono submetidos a tratamento de limpeza.	70
Figura 18- Imagens realizadas no MEV (aumento de 200x) da espessura do tecido de carbono (A1) e do papel de carbono (B1) sem impregnação e impregnadas com 0,20 g de pó de carbono e 20% de PTFE (A2) e 13% de PTFE (B2).	71
Figura 19- Efeito dos diferentes materiais usados como aditivos na platina para a eletro-oxidação de etanol em uma célula a combustível unitária.	73

Figura 20- Imagens dos catalisadores: (a) PtSnO_2/C , (b) PtSn , usando microscópio eletrônico de transmissão (MET)	75
Figura 21- Representação esquemática da eletro oxidação de etanol sobre catalisador PtSn	76
Figura 22- Intermediários propostos para reação de eletro oxidação de etanol sobre platina em meio ácido.....	78
Figura 23- Estrutura da membrana de Nafion®, sendo que $n=5$, $x=1000$ e $m \simeq 1$	79
Figura 24- Equilíbrio de fase da água vapor com a membrana de Nafion (isoterma de adsorção) na temperatura de 30 °C.....	117
Figura 25- Estrutura tipo “micelar invertida” para o Nafion® hidratado....	83
Figura 26- Modelagem e morfologia do transporte protônico dentro uma membrana PFSA.....	84
Figura 27- Diagrama mostrando as diferentes áreas de desenvolvimento em células PEM.....	85
Figura 28- Publicações realizadas de célula de etanol direto DEPEMFC (Song e Tsiakara , 2005).....	86
Figura 29- Publicações realizadas de célula de etanol direto período 2006 até 2012.....	87
Figura 30- Curva de polarização estacionaria da densidade de corrente (j) versus tensão (E) para catalisadores $\text{Pt-Nafion}^\circledast$ e $\text{PtSn-Nafion}^\circledast$	88
Figura 31- Curva de Polarização para eletro oxidação de etanol sobre catalisadores de Pt e PtSn (100:20) (30 % w do metal).....	89
Figura 32- Comparação das características do ânodo para a oxidação de etanol sobre eletrodos constituídos de $\text{Pt-X-Nafion}^\circledast$ ($\text{X}=\text{Pt},\text{PtRu},\text{PtSn}$)....	90
Figura 33- Curva de polarização da eletro oxidação sobre catalisadores de PtRu e PtSn , $C_{\text{EtOH}}=1,0$ M, $T=90$ °C.....	91
Figura 34- Curvas de polarização do ânodo da célula de etanol direto (DEFC) com eletrodos a base de catalisadores PtSnO_2/C , $\text{PtSn}/\text{C-EG}$, $\text{PtSn}/\text{C-B}$ e $T=90$ °C.....	92
Figura 35- Curva de polarização $j(\text{E})$ para oxidação de etanol sobre catalisadores de Pt/C e PtSn/C (30% de carga). Relação atômica Pt/Sn de 100:10, 100:20 , 100:30 e 100:50.....	93
Figura 36- Curva de polarização $j(\text{E})$ para oxidação de etanol gerada pelo Modelo para PtSn de (100:10) até a(100:50) na $T=293$ K e $C_{\text{EtOH}}= 1,0$ M.93	
Figura 37- Eletro-oxidação de etanol sobre catalisadores $\text{PtSn}/\text{XC72}$ (80:20) e $\text{PtSn}/\text{XC72}$ (90:10).....	94
Figura 38- Voltamograma de varredura linear para oxidação de etanol sobre eletro-catalisadores Pt/C , $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}$ e PtRu/C	95
Figura 39- Curva de polarização do ânodo da DEFC com diferentes camadas de catalisador em 90 °C, gravado em um escâner em uma velocidade de 1 mV/s.....	96
Figura 40- Esquema da eletro oxidação de etanol sobre catalisador PtSn .105	

Figura 41- Comparação da curva de polarização do modelo com os dados experimentais do catalisador PtSn-Nafion® para T=25 °C e $C_{EtOH} = 1,5 \times 10^{-2} M$.	111
Figura 42- Comparação da curva de polarização do modelo com os dados experimentais Lamy et al. (2001) para catalisador PtSn-Nafion® para T=90 °C e $C_{EtOH}=1,0 M$.	112
Figura 43-Comparação da curva de polarização do modelo com os dados experimentais Song et al. (2006) para eletrodos com catalisador PtSn/C para T=90 °C e $C_{EtOH}=1,0 M$.	113
Figura 44- Comparação das curvas de polarização do ânodo do modelo com os eletrodos a base de catalisadores PtSnO ₂ /C, PtSn/C.EG e PtSn/C.B.	114
Figura 45- Comparação das curvas de polarização do modelo com o eletrodos do catalisadore PtSn/C.	115
Figura 46- Eletro-oxidação de etanol sobre catalisadores PtSn/XC72 (80:20) e PtSn/XC72 (90:10).	116
Figura 47- Comparação do modelo com os catalisadores (a) PtSn (90:10)/XC72 e (b) PtSn (80:20)/XC72.	117
Figura 48- Comparação do modelo com o catalisador Pt ₃ Sn/C.	118
Figura 49- Comparação do modelo com os dados experimentais do catalisador SL Pt ₃ Sn/C.	119
Figura 50- Comparação do modelo com as curva de polarização j(E) para oxidação de para PtSn: (a)100:10, ,(b) 100:20 ,(c) 100:300 e (d) 100:50 na T=20 °C e $C_{EtOH}=1,0 M$.	120
Figura 51- Curva de polarização j(E) para oxidação de etanol gerada pelo modelo para PtSn de (100:10) até a(100:50) na T=293 K e $C_{EtOH}=1,0 M$.	121
Figura 52- Sensibilidade relativa (S_{β})do catalisador PtSn (100:20) (Vigier et al. 2004a).	124
Figura 53-- Sensibilidade relativa ($S_{k_{41}}$)do catalisador PtSn (100:20) (Vigier et al. 2004a).	124
Figura 54- Curva de polarização do modelo para o catalisador Pt ₃ Sn/C. Para diferentes concentrações de etanol e T=298 K.	126
Figura 55- Curvas de polarização gerada pelo modelo da densidade de corrente para catalisador PtSn-Nafion® nas diferentes concentração de etanol e na Temperatura de 25 °C.	127
Figura 56- Curva de polarização gerada pelo modelo para diferentes concentrações de etanol e T=20 °C.	128
Figura 57- Curva de polarização do modelo para os catalisadores PtSn (90:10) XC72 e PtSn (80:20)XC72 para diferentes concentrações de etanol e T=293 K.	129
Figura 58- Curvas de polarização j(E) do modelo para oxidação de PtSn: (a)100:30 e (b) 100:50.	129

Figura 59- Gráfico de Arrhenius para a constante cinética k_{40}	131
Figura 60- Esquema da célula de etanol direto (DEPEMFC) usada na modelagem.	134
Figura 61- Esquema do ânodo da célula DEPEMFC.	137
Figura 62- Cátodo da célula DEPEMFC assumido para a modelagem.	144
Figura 63- Comparação entre a previsão do modelo com os dados experimentais de Lamy et. al (2001).	147
Figura 64- Comparação entre a previsão do modelo de Zhu et al. (2008) para um célula DEPEMFC trabalhando com catalisador $PtSnO_2/C$	148
Figura 65- Comparação da previsão do modelo com os dados experimentais de Zhu et al (2008) para um célula DEPEMFC trabalhando com catalisador $PtSn/C_EG$	152
Figura 66- Comparação das previsões do modelo com os dados experimentais de Zhou et al (2004) para um célula DEPEMFC trabalhando com catalisador $PtSn/C$	153
Figura 67- Curvas de polarização prevista pelo modelo para os sistemas de (a) Lamy, song , Wang, Zhu $PtSn/C_B$, Zhu $PtSn/C_EG$ e $PtSnO_2/C$, e (b) Vigier (90:10), Vigier (80:20), Delime e Colmati.	158
Figura 68- Curvas de densidade de potência prevista pelo modelo para os sistemas de (a) Lamy, song , Wang, Zhu $PtSn/C_B$, Zhu $PtSn/C_EG$ e $PtSnO_2/C$, e (b) Vigier (90:10), Vigier (80:20), Delime e Colmati.	159
Figura 69- Curvas de eficiência prevista pelo modelo para os sistemas de (a) Lamy, song , Wang, Zhu $PtSn/C_B$, Zhu $PtSn/C_EG$ e $PtSnO_2/C$, e (b) Vigier (90:10), Vigier (80:20), Delime e Colmati.	161
Figura 70- Curva da relação de potencial (η_i / η) contra a relação de densidade de corrente (j / j_{max}). Para os sistemas na temperaturas de 363 K: (a) Lamy e (b) Zhu $PtSn/C_B$, e na $T=293$ K (c) Vigier (90:10) e (d) Vigier (80:20).	163
Figura 71- Curvas de polarização para uma célula DEPEMFC operando com um catalisador Pt_1Sn_1/C na $C_{EtOH} = 1 \times 10^{-3}$ mol/cm ³ e nas temperaturas de 333 K, 348 K e 363 K.	166
Figura 72- Densidade de potência (W_{ele}) vs densidade de corrente (j_{cel}) para uma célula DEPEMFC operando com um catalisador Pt_1Sn_1/C . Para $C_{EtOH} = 1 \times 10^{-3}$ mol/cm ³ e nas temperaturas de 333 K, 348 K e 363 K.	168
Figura 73- Eficiência da célula DEPEMFC operando com um catalisador Pt_1Sn_1/C para uma concentração de etanol 1×10^{-3} mol/cm ³ e nas temperaturas de 333 K, 348 K e 363 K.	169
Figura 74- Sobrepotencial da célula DEPEMFC operando com um catalisador Pt_1Sn_1/C para uma concentração de etanol 1×10^{-3} mol/cm ³ e nas temperaturas de 333 K, 348 K e 363 K.	170

Figura 75- Sobrepotenciais de ativação, concentração ânodo e cátodo, ôhmicos. Da célula DEPEMFC operando com um catalisador Pt_1Sn_1/C em uma $C_{EtOH} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ e nas temperaturas de 333 K, 348 K e 363 K.	171
Figura 76- Curva de Polarização para diferentes valores de resistência ôhmica (R_b).	173
Figura 77- Potência para diferentes valores de resistência total (R_b).	173
Figura 78- Eficiência para diferentes valores de resistência total (R_b).	174
Figura 79- Sobrepotenciais para diferentes valores de resistência total (R_b).	175
Figura 80- Sobrepotenciais de ativação, concentração ânodo, concentração cátodo e sobrepotenciais ôhmicos para os três valores de resistência ôhmicas (R_b).	176
Figura A.1 - Célula a combustível de etanol direto composições de entrada e saída.	195
Figura A. 2. Reator da análise de equilíbrio químico do sistema etanol-água.	198
Figura A.3. Produção molar dos produtos da reação etanol-água para $P=1 \text{ atm}$.	200
Figura A.4. Moles de H_2 a diferentes pressões e temperatura.	201
Figura A.5. Moles CO_2 de carbono a diferentes pressões e temperatura.	202
Figura A.6. Moles de CO a diferentes pressões e temperatura.	203
Figura A.7. Moles de $C(s)$ a diferentes pressões e temperatura.	203
Figura A.8. Moles de metano a diferentes pressões e temperatura.	204
Figura A.9 Moles de H_2O a diferentes pressões e temperatura.	205
Figura A.10 Moles de CH_3COOH a diferentes pressões e temperatura.	206
Figura A.11. Moles de CH_3CHO a diferentes pressões e temperatura	207
Figura A.12. Moles de C_2H_4 a diferentes pressões e temperatura	208

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Algumas características das células a combustíveis mais importantes.	34
Tabela 2. Parâmetros de operação de sistemas PEMFC operando com reformador externo para geração de 5 kW a partir de diferentes combustíveis primários.	37
Tabela 3- Constantes da equação (2.78).	59
Tabela 4- Parâmetros termodinâmicos associados com a oxidação eletroquímica do hidrogênio, etanol e outros álcoois	63
Tabela 5- Propriedades mecânicas médias do grafites comerciais.	68
Tabela 6- Diferentes membranas comerciais.	80
Tabela 7- Resumo do estado de arte da célula a combustível de etanol direto DEPEMFC.	99
Tabela 8- Principais artigos sobre modelagem de células a combustível de etanol direto.	101
Tabela 9- Algumas propriedades e características das espécies químicas majoritárias do mecanismo proposto de eletro-oxidação de etanol.	105
Tabela 10- Parâmetros cinéticos do modelo ajustados às medições de Delime et al. (1999).	111
Tabela 11- Parâmetros cinéticos do modelo ajustado às medições de Lamy et al. (2001).	111
Tabela 12- Parâmetros cinéticos obtidos do ajuste às medições de Song et al. (2006).	112
Tabela 13 - Parâmetros cinéticos obtidos do ajuste às medições de Zhu et al. (2008).	113
Tabela 14- Parâmetros cinéticos ajustados às medições de Vigier et al. (2004).	115
Tabela 15- Parâmetros cinéticos obtidos do ajuste às medições de Viger et al. (2006).	116
Tabela 16- Parâmetros cinéticos obtidos do ajuste às medições de Colmati et al. (2007).	118
Tabela 17- Parâmetros cinéticos ajustados para as medições de Wang et al. (2008)	119
Tabela 18- Parâmetros cinéticos obtidos do ajuste às medições de Vigier et al. (2004).	120
Tabela 19- Parâmetros cinéticos do modelo da equação (3.35) para eletrodos a base de catalisadores de PtSn/C aplicados para a eletro oxidação de etanol em DEPEMFCs.	122

Tabela 20- Parâmetros cinéticos PtSn/C de Andreadis e Tsiakara (2006). .	130
Tabela 21- Parâmetros cinéticos do modelo ajustados aos valores calculados de Andreadis e Tsiakaras (2006), adotando $k_{41} = 0$	131
Tabela 22- Parâmetros utilizados na simulação da célula DEPEMFC para comparação com a curva experimental de Lamy et al. (2001).	146
Tabela 23- Parâmetros para a simulação da célula DEPEMFC operando com catalisador PtSnO ₂ /C.....	149
Tabela 24- Parâmetros para a simulação da célula DEPEMFC operando com catalisador PtSn/C_EG.....	150
Tabela 25- Parâmetros para a simulação da célula DEPEMFC operando com catalisador PtSn/C_EG.....	151
Tabela 26- parâmetros para a simulação da célula DEPEMFC para a verificação da curva de polarização de Zhou et al. (2004).	154
Tabela 27- Parâmetros cinéticos para eletrodos a base de PtSn/C para a eletro-oxidação de etanol em uma célula DEPEMFC.	155
Tabela 28- Parâmetros termofísicos do modelo da célula DEPEMFC.	156
Tabela 29- Parâmetros de desempenho em $E = 0,6$ V e no ponto de potência máxima para os vários sistemas, conforme previsto pelo modelo.	162
Tabela 29- Parâmetros cinéticos do catalisador Pt ₁ Sn ₁ /C	165
Tabela 30- Parâmetros fornecidos na tensão de 0,6 V e na densidade de corrente 475 mA/cm ² para as temperaturas de 363 K, 348 K e 333 K.....	167
Tabela 31- Parâmetros fornecidos na tensão de 0,6 V e densidade de corrente 475 mA/cm ² da célula DEPEMFC para as diferentes resistência ôhmicas (R _b).....	174
Tabela A.1. Variação da energia de Gibbs para a reação global.	197
Tabela A.2. Variação da energia de Gibbs para a reação anódica.....	197
Tabela A.3. Condições de operação	199
Tabela A.4. Temperatura de ebulição da mistura etanol-água para a relação molar R=3.	199

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descrição	Unidade
a_i	Atividade da espécie química i	
A_{cel}	Área ativa da célula a combustível	cm^2
C_{EtOH}	Concentração molar do etanol	mol/m^3
$C_{\text{H}_2\text{O}}$	Concentração molar da água	mol/m^3
$D_{\text{EtOH}}^{\text{d}}$	Coefficiente de difusão binário do etanol na água no GDL	m^2/s
$D_{\text{EtOH}}^{\text{d,eff}}$	Coefficiente de difusão efetivo do etanol	m^2/s
D_{O_2}	Coefficiente de difusão do oxigênio	m^2/s
E	Potencial elétrico da célula a combustível	V
E°	Potencial elétrico da célula a combustível padrão	V
EtOH	Etanol	
e^-	Elétrons	
F	Constante de Faraday	C/mol
ΔG	Varição da energia de Gibbs	kJ
ΔG°	Varição da energia de Gibbs padrão	kJ
ΔG^{\ddagger}	Energia de Gibbs de ativação	kJ/mol
$(\Delta G^{\ddagger})^{\circ}$	Energia de Gibbs de ativação padrão	kJ/mol
$(\Delta G^{\circ})_e$	Energia de Gibbs de ativação padrão componente elétrico	kJ/mol
$\Delta \bar{g}_f$	Varição da energia de Gibbs específica em base molar.	kJ/mol
GDL ou gdl	Camada difusora de gás	
ΔH_{R}	Varição da entalpia de reação	kJ
H	Entalpia	kJ
I_{cel}	Corrente elétrica da célula	A
j	Densidade de corrente elétrica	A/cm^2
j_{cel}	Densidade de corrente elétrica da célula	A/cm^2
j_0	Densidade de corrente elétrica de troca da célula	A/cm^2

Símbolo	Descrição	Unidade
j_{lim}	Densidade de corrente elétrica limite	A/cm ²
k^d	Coefficiente de transferência de massa de etanol no gdl	cm/s
k_f	Coefficiente de transferência de massa no canal	cm/s
k_{40}	Constante cinética global	cm/s
k_{41}	Constante cinética global	cm/s
l_d	Espessura do gdl	cm
l_c	Espessura da camada de catalisador	cm
l_m	Espessura da membrana	cm
M_i	Massa molar da espécie i	kg/mol
n_e	Número de elétrons	
N_i	Fluxo molar da espécie química i	mol/s-cm ²
$N_{H_2O}^d$	Fluxo molar da água no gdl	mol/s-cm ²
$N_{H_2O}^m$	Fluxo molar da água na membrana	mol/s-cm ²
R	Relação molar água-etanol	mol/mol
R_u	Constante universal dos gases	kJ/mol-K
R_t	Resistência total	Ω cm ²
R_b	Resistência eletrônica	Ω cm ²
R_m	Resistência da membrana	Ω cm ²
r_i	Velocidade de reação de etanol por massa de catalisador.	mol/kgcat-s
S	Entropia	kJ/K
T	Temperatura de operação da célula a combustível	K
t_m	Espessura da membrana	cm
v^d	Velocidade superficial da água no gdl	cm/s
\dot{W}_{el}	Potência elétrica gerada pela célula a combustível.	kW
x_i	Fração molar da espécie química i .	mol/mol
Y_i	Fração mássica da espécie química i	kg/kg

Símbolo	Descrição	Unidade
Alfabeto:		
μ	Potencial químico	kJ/mol
β_{12}^*	Coefficiente cinético da transferência de carga	
α	Coefficiente de transferência de carga	
ε^d	Fração de vazio ou porosidade do gdl	m ³ /m ³
ε_i	Eficiência da célula a combustível	
ρ_i	Densidade da espécie i	kg/m ³
η	Sobrepotencial ou potencial de polarização	V
$\Delta\phi$	Potencial da célula	V
γ	Ordem aparente da reação	
λ	Conteúdo de água na membrana em relação ao grupo sulfônico	
λ_{H_2O}	Coefficiente eletro-osmótico do arrasto da água	
θ_i	Fração de cobertura da espécie i	
v_i	Velocidade da reação superficial	mol/s
σ_m	Condutividade iônica na membrana	$\Omega\text{ cm}^2$

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	29
1. Introdução	29
1.1 Visão geral	29
1.2 Breve histórico	30
1.3 Descrição da operação e classificação das células a combustível	32
1.4 Combustíveis para células a combustível	34
1.5 A célula a combustível de etanol direto	38
1.6 Objetivos	39
1.7 Organização do documento	40
CAPÍTULO 2	41
2. Aspectos fundamentais da célula a combustível	41
2.1 Termodinâmica química	41
2.2 Critérios para uma reação espontânea	42
2.3 Efeito da temperatura e da pressão sobre a variação da energia de Gibbs	43
2.4 Equilíbrio de uma mistura de gases	44
2.5 O trabalho máximo para uma célula eletroquímica	45
2.6 Equação de Nernst e tensão de circuito aberto	45
2.7 Cinética eletroquímica	47
2.7.1 Reações de oxidação e redução	47
2.7.2 Reações no cátodo	48
2.7.3 Equação de Butler-Volmer	50
2.8 Curva de polarização e conceito de perda de tensão	54
2.9 Características e componentes da célula a combustível de etanol direto	60
2.10 Descrição dos componentes da célula a combustível de etanol direto (DEMPFC)	63
2.10.1 Placas coletoras	66
2.10.2 Camada distribuidora do gás ou GDL (<i>gas diffusion layer</i>)	69
2.10.3 Camada de catalisador	71
2.10.4 Membrana polimérica	77
2.11 Revisão da literatura sobre células a combustível de etanol direto tipo PEM (DEPEMFC)	85
2.12 Trabalhos experimentais	87
2.13 Trabalhos de modelagem	97
CAPÍTULO 3	103
3. Mecanismo cinético para eletro-oxidação de etanol sobre catalisador de platina-estanho	103

3.1	Mecanismo cinético PtSn/C	103
3.2	Ajuste dos parâmetros do modelo	110
3.3	Resumo dos parâmetros cinéticos calculados dos trabalhos experimentais	121
3.4	Sensibilidade relativa aos parâmetros cinéticos	122
3.5	Análise do efeito da concentração de etanol	125
3.6	Análise do efeito da temperatura	130
	CAPÍTULO 4	133
4.	Modelagem da célula DEPEMFC considerando o modelo cinético desenvolvido	133
4.1	Potencial termodinâmico	134
4.2	Sobrepotenciais da ativação (η_a)	136
4.3	Sobrepotenciais de concentração ânodo (η_a)	136
4.3.1	Transporte de etanol do canal até a superfície do GDL	137
4.3.2	Transporte de massa na camada difusora (GDL) e membrana	138
4.4	Polarização ôhmica (η_{ohm})	142
4.5	Sobrepotenciais no cátodo	143
4.6	Resultados e comparação com a literatura	145
4.6.1	Análise do desempenho de DEPEMFC reportadas na literatura	154
4.6.2	Efeitos da temperatura (T) e da resistência ôhmica (R_b)	165
4.6.3	Resistência ôhmica (R_b)	171
	CAPÍTULO 5	177
5.	Conclusões	177
5.1	Recomendações para trabalhos futuros	179
	REFERÊNCIAS	181
	Apendice A	195
	Análise termodinâmica da reação etanol - água (DEPEMFC)	195
A.1	Introdução	195
A.2	Análise termodinâmica da reação global e da reação anódica da oxidação de etanol na célula a combustível	196

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

1.1 Visão geral

O estudo das células a combustível insere-se no esforço mundial de desenvolvimento de novas formas de conversão de energia, especialmente, daquelas que aproveitam fontes renováveis. O uso de fontes renováveis e distribuídas na geração de trabalho e calor reduz a emissão de dióxido de carbono com origem fóssil, reduz perdas de transmissão e distribuição, aumenta a confiabilidade do sistema energético nacional, fomenta a criação de empregos e negócios ligados à cadeia de renováveis e aumenta a segurança energética ao focar em fontes com disponibilidade nacional. Dentre as diferentes rotas tecnológicas para geração de energia elétrica de forma sustentável, destacam-se as células a combustível. Estas são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química em potência elétrica e energia térmica sem partes móveis nem ruído. Estes sistemas operam sem a necessidade de combustão, com maior eficiência e menores emissões de poluentes que os equipamentos tradicionais de geração de energia a partir de combustíveis gasosos ou líquidos. As aplicações mais importantes para as células a combustível são as centrais de produção de eletricidade estacionárias, a geração descentralizada, veículos elétricos motorizados e equipamentos elétricos portáteis (Hirschenhofer et al. 1998).

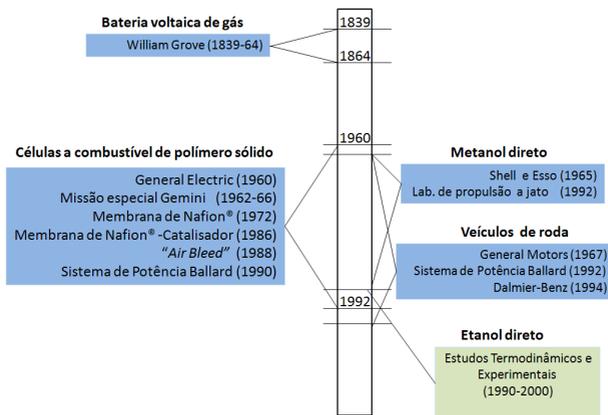
Esta tese enfoca no estudo da célula trocadora de prótons de etanol direto (DEPEMFC) a fim de modelar os fenômenos físicos e químicos em cada uma das partes que as formam. Especificamente, pretende-se fazer a modelagem matemática da reação eletroquímica no ânodo através de um mecanismo detalhado para a oxidação eletroquímica do etanol. Posteriormente, esse modelo é acoplado aos modelos para os demais componentes da célula com a finalidade de avaliar o desempenho quando são variados diferentes parâmetros de operação. A modelagem matemática desenvolvida é geral para qualquer célula tipo PEM, mas especialmente direcionada para células a combustível de etanol direto (DEPEMFC). O modelo proposto compreende o transporte do fluxo molar e carga (iônica e eletrônica) através dos componentes da célula como também inclui o modelo de catálise heterogênea para a eletro-oxidação de etanol. A modelagem matemática é essencial para

fornecer uma maior compreensão dos parâmetros que afetam o desempenho de uma célula, ou, de uma pilha de células a combustível (um *stack*). A simulação numérica também contribuiu para reduzir os custos envolvidos nas pesquisas experimentais.

1.2 Breve histórico

O desenvolvimento de células a combustível transcorre por mais de 150 anos, desde a sua invenção em 1839. William R. Grove (1811-1896) é considerado o inventor da célula a combustível. Era advogado de profissão e Juiz do Tribunal de Justiça do Reino Unido, posteriormente, tornando-se professor de filosofia experimental no Instituto Real em Londres e seu vice-presidente. Na Figura 1, apresenta-se um resumo histórico do desenvolvimento e aplicação das células a combustível, baseado em diagrama semelhante de Hooger (2003).

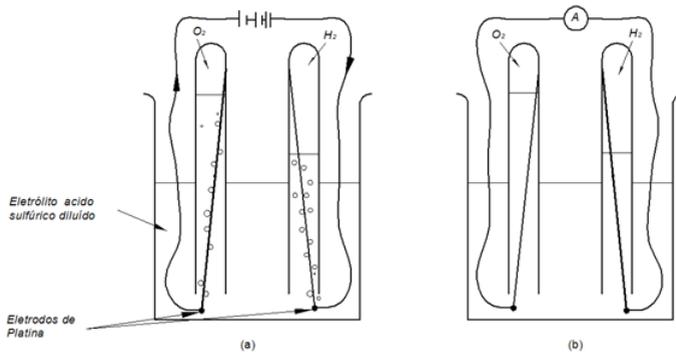
Figura 1. Cronologia resumida da historia das células a combustível.



Fonte: adaptado de Hooger, 2003.

A primeira célula a combustível de hidrogênio e oxigênio, diluído em ácido sulfúrico (o eletrólito), foi descrita num trabalho de janeiro de 1839 para complementar a publicação realizada em dezembro de 1838 da *"The Philosophical Magazine"* de Londres. A nova célula consistia de duas barras de platina cercadas por tubos que continham hidrogênio e oxigênio, respectivamente, gerados pela eletrólise prévia do eletrólito (Figura 2(a) e (b)).

Figura 2. Princípio da células a combustível inventada por William R. Grove em 1839.



Fonte: adaptado Larminie e Dicks, 2003.

A primeira aplicação importante de uma célula a combustível de polímero sólido (PEMFC) foi realizada pela NASA na missão espacial Gemini que aconteceu de 1962 até 1966, utilizando uma PEMFC desenvolvida pela companhia General Electric alimentada por hidrogênio e oxigênio, ambos armazenados criogenicamente. O eletrólito foi uma fina membrana trocadora de prótons H^+ , cuja espessura era aproximadamente de 0,25 mm. A primeira membrana usada foi poliestireno sulfonado e posteriormente se utilizou uma membrana mais estável feita de politetrafluoretileno sulfonado (Nafion-PTFE). A potência da célula a combustível a bordo da missão espacial Gemini era de 1 kW. Era composta por 96 células unitárias divididas em três grupos de 32, cuja densidade de potência era 38 mW/m^2 para uma tensão de 0,38 V por célula. A remoção da água era feita através de um meio poroso (Blomen e Mugerwa, 1993).

Mais recentemente, a partir de 1965, as células de metanol direto (DMFC), precursoras das células de etanol direto que são o foco desse trabalho, receberam atenção visando o uso em veículos elétricos. Foram imaginadas como a solução ideal para automóveis por usar um combustível líquido, relativamente barato, com maior densidade volumétrica de energia e de armazenamento relativamente mais simples e seguro em relação ao hidrogênio. Os estudos iniciais deste tipo de célula se desenvolveram entre 1960 e 1970, principalmente financiados pelas multinacionais Shell e Exxon. Os estudos mostraram que este tipo de célula apresenta baixa densidade de corrente devido, principalmente, ao sobrepotencial de ativação no ânodo. Também encontraram que a atividade do catalisador PtRu/C diminuía devido ao envenenamento

causado pela deposição do carbono resultante do processo de eletro-oxidação incompleta do metanol. A densidade de potência atingida pela DMFC foi de 15 mW/m^2 para uma tensão de $0,5 \text{ V}$ em $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Nessa época, a baixa densidade de potência de 7 W/kg e os altos custos dos materiais nobres utilizados como catalisadores foram considerados inaceitáveis para o mercado (Blomen e Mugerwa, 1993).

1.3 Descrição da operação e classificação das células a combustível

As células a combustível geralmente recebem o nome de acordo com o tipo de eletrólito que estas utilizam. Os tipos mais conhecidos são:

AFC, *alkaline fuel cell*, célula a combustível alcalina,

PAFC, *phosphoric acid fuel cell*, célula a combustível de ácido fosfórico,

MCFC, *molten carbonate fuel cell*, célula a combustível de carbonato fundido,

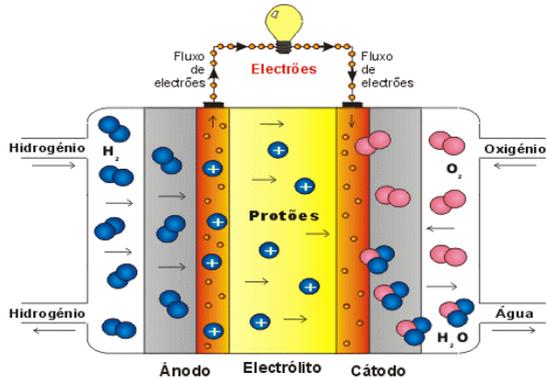
SOFC, *solid oxide fuel cell*, célula a combustível de óxido sólido,

SPFC, *solid polymer fuel cell*, célula a combustível de polímero sólido, ou,

PEMFC, *próton exchange membrane fuel cell*, célula a combustível de membrana trocadora de prótons.

A estrutura física de uma célula a combustível é constituída basicamente por um bloco que contém o eletrólito em contato com um ânodo e um cátodo poroso de cada lado. Na Figura 2, apresenta-se um esquema da célula a combustível do tipo PEM.

Figura 3. Esquema de uma célula a combustível do tipo PEM.



Fonte: Células de Combustível - Energia do Futuro,
(<http://celulasdecombustivel.planetaclix.pt/tipos.html>).

Este tipo de célula é alimentada por hidrogênio gasoso no lado do ânodo que sofre dissociação em íon hidrogênio na superfície do catalisador. Os íons hidrogênio migram ao longo do eletrólito até o lado do cátodo onde estes se combinam com íons oxigênicos formando água. Os elétrons liberado no ânodo como resultado da dissociação do hidrogênio gasoso se deslocam pelos eletrodos produzindo potência elétrica.

A Tabela 1, mostra algumas das características mais importante dos diferentes sistemas de células a combustível existentes, apresentando o tipo, eletrólito, combustível, temperatura de operação e outras características, conforme adaptado de Basu (2007).

Tabela 1. Algumas características das células a combustíveis mais importantes.

	PEMFC	DMFC	DEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Aplicações Primárias	Automóveis e geração estacionária	Portabilidade e geração estacionária	Portabilidade e geração estacionária	Veículos espaciais e produção de água potável	Geração de Potencia estacionária	Geração de Potencia estacionária	Geração da Potencia auxiliar nos veículos
Eletrólito	— Membrana Polímero (plástico)	Membrana Polímero (plástico)	Membrana Polímero (plástico)	KOH concentrado em água (30-50 %)	Acido fosfórico concentração 100%	Carbonato fundido retinido em uma Matriz de LiAlO ₂	Ítrio-estabilizado com dióxido de Zircônia
Temperatura de operação	50- 100 °C	0- 60 °C	0 - 90 °C	50- 200 °C	150- 220 °C	600-700 °C	700-1000 °C
Carga transportada	H ⁺	H ⁺	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Componente primário da célula	Base-Carbono	Base-Carbono	Base-Carbono	Base-Carbono	Base-Grafite	Aço inox	Cerâmica
Catalisador	Platina	Pt-Pt/Ru	Pt-Pt/Sn	Platina	Platina	Nickel	Perovskita (CaTiO ₃)
Combustível primário	H ₂	Metanol	Etanol	H ₂	H ₂	H ₂ , CO, CH ₄	H ₂ , CO
Tempo de partida (Star-up)	s-min.	s-min.	s-min.	horas	horas	horas	horas
Densidade de Energia (kW/m ³)	3,8 – 6,5	0,6	0,6	1	0,8-1,9	1,5-2,6	0,1-1,5
Eficiência da célula a combustível	50 - 60 %	30 – 40 %	30 – 40 %	50 – 60 %	55 %	55 – 65 %	55 – 65 %

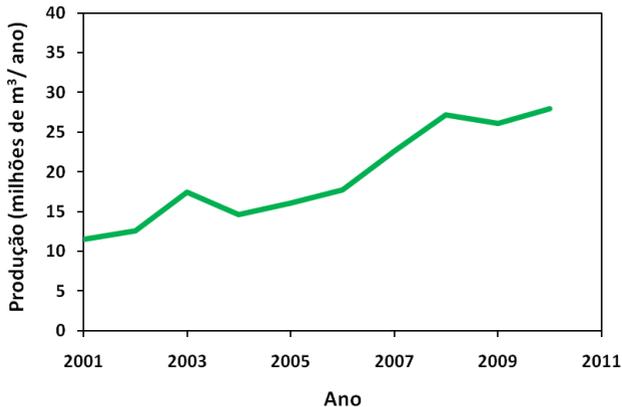
Fonte: adaptado de Basu (2007).

1.4 Combustíveis para células a combustível

O hidrogênio pode ser gerado por meio de um grande número de processos, envolvendo diversas fontes. Uma das formas para obter o hidrogênio é pela extração a partir de combustíveis como etanol, metanol e hidrocarbonetos. A molécula de etanol, com fórmula química C₂H₅OH, permite produzir, idealmente, 3 moles de hidrogênio gasoso por mol de etanol, com, potencialmente, uma alta eficiência energética. O Brasil é um dos únicos países a desenvolver uma infraestrutura para a produção e distribuição de álcool combustível. O etanol, produzido principalmente a partir de cana de açúcar, teve produção aproximada de 28 milhões de m³ em 2010, como se mostra na (BEN, 2011). Sendo o etanol um combustível abundante e renovável, este se apresenta como

alternativa interessante para a produção de hidrogênio para células a combustível.

Figura 4. Produção de álcool no Brasil.



Fonte: Balanço Energético Nacional (BEN, 2011).

Uma das formas de extração do hidrogênio a partir de uma molécula portadora de hidrogênio (um hidrocarboneto, por exemplo), é através dos processos químicos genericamente denominados de reforma. Nesses processos, o átomo de hidrogênio é extraído da molécula original e combinado na forma de hidrogênio gasoso e água. O processo é endotérmico e requer o fornecimento externo de calor ou a combinação com um processo simultâneo de oxidação, originando um processo denominado autotérmico, a fim de fornecer a energia térmica necessária para completar a reforma (Figuerola, 2006). A reforma externa, entretanto, requer a utilização de um equipamento adicional, operando usualmente em alta temperatura (acima de 900 K), o que torna o custo total maior e a operação do sistema mais complexa. Os sistemas PEMFCs a etanol direto, por outro lado, são alimentados diretamente com etanol líquido. Quando comparados com as PEMFCs a hidrogênio puro, estes são mais compactos, pois não requerem a presença do pesado e volumoso reformador externo de combustível e podem ser aplicados especialmente para a geração de potência elétrica em aplicações móveis. Essas considerações têm estimulado os pesquisadores a usar diretamente combustíveis líquidos para alimentar as células a combustível, deixando de lado as dificuldades associadas à manipulação, armazenamento, transporte e distribuição do hidrogênio.

A Tabela 2 mostra os parâmetros necessários para a geração de 5 kW de potência elétrica em uma célula a combustível como também alguns combustíveis utilizados para a extração de hidrogênio e suas respectivas vazões mássicas e volumétricas. Nesta tabela assume-se um sistema a célula a combustível PEM típica operando a 80 °C com eficiência global (de primeira lei) de 0,5. A tabela considera que a célula pode operar com hidrogênio engarrafado ou com hidrogênio obtido a partir da reforma a vapor de metano ou etanol. Nestes casos, R é a razão molar água/combustível utilizada no reator de reforma produzindo produtos em equilíbrio na temperatura T (da tabela) e pressão $P = 1$ atm. A hipótese de equilíbrio químico na saída do reformador leva à máxima produção possível de hidrogênio para cada combustível e condições de operação. Nessa condição, as frações molares de CO são elevadas e, portanto, nessa tabela não existem considerações a respeito da remoção do CO ou do efeito deste no envenenamento da membrana polimérica. Essas considerações, e outras, são discutidas em Figueroa (2006). A tabela, portanto, oferece uma visão da operação ideal do sistema reformador/célula PEM. Observa-se da última coluna da tabela que o volume ocupado no armazenamento do combustível a 20 °C, 1 atm, pode chegar a ser 2240 vezes menor quando se compara o hidrogênio a 1 atm e o etanol. Mesmo com o engarrafamento do hidrogênio a 250 bar, o volume ocupado pelo etanol ainda seria aproximadamente 9 vezes menor. O armazenamento criogênico do hidrogênio (1 kg de H₂ líquido ocupa 14 litros) reduz essa diferença para apenas 2,6 vezes, porém, a um custo de investimento e de operação muito maior, além da massa adicional dos vasos de pressão e do sistema de criogenia. Esses aspectos estimulam o estudo da conversão de fontes de átomos de hidrogênio em forma líquida diretamente em células PEM.

Tabela 2. Parâmetros de operação de sistemas PEMFC operando com reformador externo para geração de 5 kW a partir de diferentes combustíveis primários.

Potência elétrica		5	kW				
Eficiência da PEMFC		0,5	ad.				
Temperatura de Operação		80	°C				
Energia livre de Gibbs		-226,1	kJ/mol				
Massa específica de H ₂ gasoso (20°C, 1atm)		0,08239	kg/m ³				
Vazão molar requerida de H ₂		4,42 × 10 ⁻²	moles/s				
Produção de H ₂							
Combustível	Fórmula	PCI kJ/kg	Massa específica a (20°C, 1atm) kg/m ³	Condições de reforma (equilíbrio)	Vazão de combustível requerida		
					mol/s	kg/s	m ³ N/h
Hidrogênio	H ₂	119950	0,0823	H ₂ pressurizado	0,0442	8,85 × 10 ⁻⁵	3,87
			71,4285	H ₂ líquido (criogênico)	0,042	8,85 × 10 ⁻⁵	0,0045
Metano	CH ₄	49982	0,6572	R=4, p=1,2 bar, T=973 K	0,0122	1,94 × 10 ⁻⁴	1,07
				R=6, p=1,2 bar, T=973 K	0,0127	2,04 × 10 ⁻⁴	1,12
Etanol	C ₂ H ₅ OH	26378	785,6	R=4, p=1 bar, T=900 K	0,0089	4,09 × 10 ⁻⁴	0,0019
				R=10, p=1 bar, T=900 K	0,0082	3,77 × 10 ⁻⁴	0,0017
Metanol	CH ₃ OH	19900	791,8	R=4, p=1 bar, T=523 K	0,02018	5,07 × 10 ⁻²	0,01347
				R=10, p=1 bar, T=523 K	0,04103	1,01 × 10 ⁻¹	0,02738

Entre todos os possíveis combustíveis primários investigados nestes últimos anos, o metanol tem sido o mais estudado devido à sua alta atividade eletroquímica comparado com os outros combustíveis líquidos e diversos avanços têm sido encontrados em diferentes aspectos pertinentes, incluindo a eletrocatalise, eletrólito, montagem membrana-eletrólito (MEA) e o empacotamento (*stack*) da célula PEM diretamente alimentada por metanol (DMFC). Porém, o metanol é tóxico para o ser humano, afetando especialmente o nervo ótico. Além disso, a lenta cinética no ânodo e a distribuição do metanol na superfície do ânodo são ainda os principais desafios na comercialização da DMFC, apesar do grande esforço de pesquisa que tem sido realizado. Dentre os diversos combustíveis adequados para as células a combustível, o etanol é considerado atrativo e promissor pelas seguintes razões: (i) não é tóxico, (ii) é renovável, (iii) apresenta alta densidade energética, e (iv) apresenta contribuição nula para o inventário de carbono na atmosfera

1.5 A célula a combustível de etanol direto

Este trabalho enfoca no estudo da célula trocadora de prótons de etanol direto (DEPEMFC) a fim de entender e modelar os fenômenos físicos em cada uma das partes que constituem a célula.

As partes que constituem a célula a combustível de etanol direto (DEFC) e o princípio de funcionamento são mostrados na

Figura 5. A mistura de etanol e água em fase líquida ou vapor é alimentada ao ânodo, onde, com ajuda do eletro-catalisador, o etanol é oxidado para produzir dióxido de carbono e simultaneamente prótons e elétrons. Os prótons (H^+) são transportados ao cátodo através do eletrólito e os elétrons fluem através de um circuito externo, e imediatamente chegam ao cátodo. No cátodo, o oxidante (ar ou oxigênio) reage com os prótons e elétrons para produzir água como se mostra na Figura 5.

A seguir se apresentam as reações no ânodo, catodo e a reação global do sistema da célula DEPEMFC:

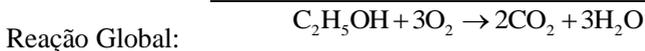
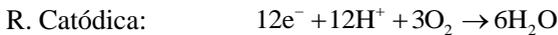
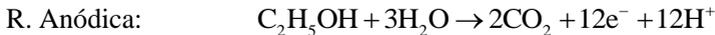
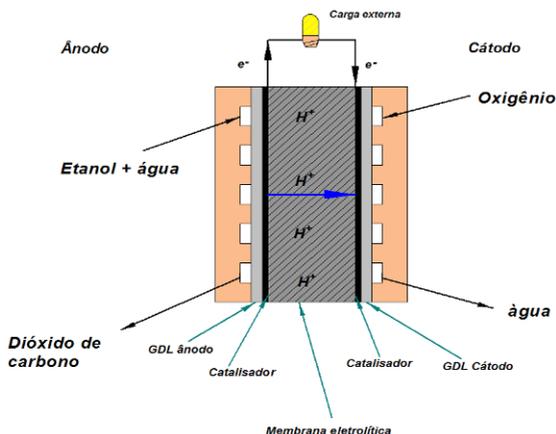


Figura 5. Princípio de funcionamento da célula a combustível de etanol direto.



Fonte: do autor.

Nesse estudo desenvolve-se uma modelagem matemática que permita acoplar cada uma das partes e avaliar o desempenho quando são variados diferentes parâmetros de operação. A modelagem matemática a desenvolvida é geral para qualquer célula tipo PEM, mas especialmente direcionada para células a combustível de etanol direto (DEPEMFC). O modelo proposto compreende o transporte de massa e carga (iônica e eletrônica) através dos componentes da célula como também inclui o modelo da reação de eletro-oxidação de etanol. A modelagem matemática é essencial para fornecer uma maior compreensão dos parâmetros que afetam o desempenho de uma célula, ou, de uma pilha de células a combustível (*stack*). A simulação numérica também visa reduzir os custos das pesquisas experimentais.

1.6 Objetivos

Desenvolver um mecanismo eletroquímico para a eletro-oxidação de etanol sobre eletrodos bimetálicos de PtSn/C e uma equação global para a velocidade de reação a partir de hipóteses simplificativas sobre as etapas determinantes da taxa de produção de hidrogênio, nas condições típicas de operação (1 atm, $T < 373$ K) de células a combustível DEPEMFC. Posteriormente, aplicar o modelo desenvolvido, junto com as demais equações de equilíbrio e de transporte de massa, para prever a curva de polarização de células a combustível DEPEMFC (1 mW até 200 W), evidenciando a contribuição dos diferentes potenciais de polarização na redução da eficiência de primeira lei das DEPEMFC.

Os objetivos específicos são:

- Realizar a análise de equilíbrio químico da reação de eletro-oxidação de etanol utilizando 10 espécies químicas em um reator de pressão e temperatura constante. A análise é realizada na faixa de temperatura de 25° C até 150 °C e de pressão de 1 atm até 5 atm, simulando condições possíveis de operação de uma célula DEPEMFC.
- Desenvolver um mecanismo cinético de 4 etapas e 6 espécies químicas para reação de eletro-oxidação do etanol. Aplicar o mecanismo para eletro-catalisadores a base de platina e estanho sobre tecido de carbono (PtSn/C) e, através de hipóteses acerca das etapas determinantes da taxa, obter uma

expressão global para a velocidade de produção de hidrogênio.

- Comparar as previsões do modelo de cinética eletroquímica com medições disponíveis na literatura e obter os parâmetros do modelo através de regressão não-linear para catalisadores PtSn/C.
- Desenvolver um modelo para as demais condições de equilíbrio e processos de transporte de massa em uma célula a combustível de etanol direto (DEPEMFC) e obter a curva de polarização (tensão versus densidade de corrente).
- Comparar as previsões do modelo com medições disponíveis na literatura para DEPEMFC, visando identificar a contribuição dos diversos sobrepotenciais na redução da eficiência do sistema.
- Realizar análises paramétricas dos parâmetros do modelo visando determinar as características limitantes da operação das DEPEMFC e gerar contribuições para o desenvolvimento de novos sistemas.

A principal **contribuição desse trabalho** está no desenvolvimento do modelo cinético e na análise dos efeitos dos vários parâmetros na redução da eficiência de primeira lei das células a combustível de etanol direto do tipo PEM.

1.7 Organização do documento

Este documento possui a seguinte estrutura. No capítulo 1, apresenta-se a introdução ao assunto relatando um breve histórico do desenvolvimento de células a combustível, uma visão geral das células a combustível de etanol direto (DEPEMFC) e os objetivos deste trabalho. No capítulo 2, apresenta-se uma revisão dos conceitos fundamentais termodinâmicos, cinéticos e eletroquímicos para melhor compreensão do funcionamento das células a combustível. No capítulo 3, desenvolve-se o mecanismo cinético de eletro oxidação de etanol e o modelo global para a densidade de corrente. No capítulo 4, apresenta-se o modelo matemático para a célula de etanol direto tipo PEM, incluindo o modelo cinético com as demais relações de equilíbrio e de transporte de massa. No Capítulo 5, apresentam-se as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros, seguido pela lista de referências.

CAPÍTULO 2

2. ASPECTOS FUNDAMENTAIS DA CÉLULA A COMBUSTÍVEL

2.1 Termodinâmica química

As reações químicas avançam na direção que minimiza a energia de Gibbs. A variação na energia Gibbs é negativa quando a reação se aproxima do equilíbrio por um processo espontâneo, e em equilíbrio a variação da energia é igual a zero. O máximo trabalho que uma célula eletroquímica pode desenvolver é igual à variação na energia Gibbs que os reagentes experimentam até o estado dos produtos. Este trabalho é feito pelo movimento da carga elétrica causada por uma diferença de potencial (tensão elétrica). Em equilíbrio a tensão está relacionada com a variação da energia de Gibbs conhecida como tensão de circuito aberto (OCV) como se mostra na equação (2.30). Os conceitos apresentados nesta seção sobre termodinâmica química foram tomados do livro de Hooger (2003).

A energia de Gibbs é definida como

$$G = H - TS \quad (2.1)$$

onde, H é a entalpia (kJ), T é a temperatura absoluta (K) e S é a entropia (kJ/K).

Uma variação da energia de Gibbs é dada por

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (2.2)$$

Substituindo a entalpia pela definição $H = U + PV$, tem-se

$$dG = d(U + PV) - TdS - SdT \quad (2.3)$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (2.4)$$

Utilizando a primeira lei da termodinâmica com a hipótese que a variação da energia cinética e potencial são negligenciáveis $dU = \delta Q - \delta W$, a variação da energia de Gibbs aplicada a sistemas fechados pode ser escrita como,

$$dG = \delta Q - \delta W + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (2.5)$$

2.2 Critérios para uma reação espontânea

O sentido ou direção das reações espontâneas é governado pela segunda lei da termodinâmica, permitindo apenas a ocorrência espontânea de processos para os quais a variação de entropia é maior ou igual a zero.

Para uma reação a temperatura e pressão constantes em um sistema fechado, a variação da energia de Gibbs torna-se,

$$dG = \delta Q - \delta W + PdV - TdS \quad (2.6)$$

Se o sistema é restringido a realizar somente trabalho de expansão, a parcela do trabalho δW se cancela com o termo PdV , obtendo-se,

$$dG = \delta Q - TdS \quad (2.7)$$

A segunda lei da termodinâmica é escrita na forma

$$dS \geq \left(\frac{\delta Q}{T} \right) \quad (2.8)$$

ou,

$$\delta Q - TdS \leq 0 \quad (2.9)$$

Substituindo a equação (2.9) na equação (2.8), obtém-se,

$$dG = \delta Q - TdS \leq 0 \quad (2.10)$$

Portanto, a equação (2.10) satisfaz a segunda lei da termodinâmica, indicando que toda reação a temperatura e pressão constante, desloca-se na direção de variação negativa da energia de Gibbs até chegar a um valor mínimo, $dG = 0$. Quando $dG = 0$, a reação está em equilíbrio. Isto pode ser resumidamente expresso como,

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \quad (2.11)$$

2.3 Efeito da temperatura e da pressão sobre a variação da energia de Gibbs

Para um processo reversível, o calor transferido δQ é igual à $-TdS$ e esses termos cancelam-se na equação (2.6). Se o sistema proposto é restringido para realizar somente trabalho de expansão, então δW e PdV se cancelam, obtendo-se ,

$$dG = VdP - SdT \quad (2.12)$$

Para um processo com temperatura constante, a equação (2.12) torna-se:

$$dG = VdP \quad (2.13)$$

Para um processo realizado por um gás ideal, substituindo na equação (2.13) o volume V pela equação de estado dos gases ideais, tem-se

$$dG = nRT \frac{dP}{P} \quad (2.14)$$

Integrando a equação (2.14) entre dois estados termodinâmicos,

$$\int_1^2 dG = nRT \int_1^2 \frac{dP}{P} \quad (2.15)$$

A variação de energia de Gibbs para uma mudança de pressão e a temperatura constante é dada por,

$$G_2 - G_1 = nRT \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \quad (2.16)$$

Denominando o estado 1 por estado padrão de referência (G°) à pressão de referência (P°), a variação de energia de Gibbs é

$$G_2 = G^\circ + nRT \ln \left(\frac{P_2}{P^\circ} \right) \quad (2.17)$$

A equação (2.17) pode ser escrita na forma intensiva em base molar, como,

$$\bar{g}(T, P_i) = \bar{g}^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^\circ} \right) \quad (2.18)$$

A energia de Gibbs no estado padrão de referência de gás ideal é somente função da temperatura e o termo da pressão permite calcular a energia de Gibbs para diferentes pressões.

2.4 Equilíbrio de uma mistura de gases

Considere uma reação química que ocorre à temperatura e pressão constantes com reagentes em fase gasosa. Denotando-se os reagentes por A e B, os produtos por M e N e os coeficientes estequiométricos da reação em letras minúsculas a, b, m e n pode se escrever,



A variação da energia de Gibbs (ΔG) é denotada como a diferença entre a energia dos produtos e dos reagentes,

$$\Delta G = m\bar{g}_M + n\bar{g}_N - a\bar{g}_A - b\bar{g}_B \quad (2.20)$$

Substituindo a equação (2.20) para cada uma das espécies, tem-se

$$\begin{aligned} \Delta G = & m \left[\bar{g}_M^\circ + RT \ln \frac{P_M}{P^\circ} \right] + n \left[\bar{g}_N^\circ + RT \ln \frac{P_N}{P^\circ} \right] - \\ & a \left[\bar{g}_A^\circ + RT \ln \frac{P_A}{P^\circ} \right] - b \left[\bar{g}_B^\circ + RT \ln \frac{P_B}{P^\circ} \right] \end{aligned} \quad (2.21)$$

A variação de energia de Gibbs padrão é definida por

$$\Delta G^\circ = m\bar{g}_M^\circ + n\bar{g}_N^\circ - a\bar{g}_A^\circ - b\bar{g}_B^\circ \quad (2.22)$$

Reunindo as equações (2.12) e (2.22), lembrando que a pressão de referência é usualmente definida como $P^\circ = 1$ atm, obtém-se

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b} \right) \quad (2.23)$$

Substituindo Q como o quociente da reação para as pressões parciais,

$$Q = \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b} \quad (2.24)$$

tem-se finalmente

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln(Q) \quad (2.25)$$

2.5 O trabalho máximo para uma célula eletroquímica

O máximo trabalho que um sistema pode desenvolver está relacionado à variação da energia de Gibbs. Retomando a equação (2.6) e substituindo a segunda lei da termodinâmica para processos reversíveis, a variação do calor (δQ) se cancela com o termo $-T dS$:

$$dG = -\delta W + PdV + VdP - SdT \quad (2.26)$$

Para temperatura e pressão constante, o trabalho é o único termo remanescente, logo,

$$dG = -\delta W + PdV \quad (2.27)$$

O trabalho é formado pelo trabalho de expansão (PdV) mais o trabalho elétrico (W_e) que a carga elétrica realiza ao mover-se no campo de potencial elétrico. Assim, eliminando o termo PdV tem-se,

$$dG = -\delta W_e \quad (2.28)$$

Integrando a equação (2.28) entre dois estados, a variação da energia de Gibbs é igual ao trabalho elétrico realizado sobre o exterior,

$$\Delta G = -W_e \quad (2.29)$$

Nota-se que ΔG na direção do equilíbrio é negativo. A equação (2.29) indica que a célula a combustível realiza trabalho elétrico e que o máximo trabalho realizado pela célula a combustível corresponde à variação da energia de Gibbs da reação do sistema.

2.6 Equação de Nernst e tensão de circuito aberto

Walther Hermann Nernst, em 1889, deduziu a equação (2.30) que relaciona a diferença de potencial para que ocorra uma determinada reação química com a concentração das espécies químicas participantes da reação.

$$\Delta G = -n_e F E \quad (2.30)$$

onde (ΔG) é a variação da energia de Gibbs, n_e é número de elétrons que participam da reação, F é a constante de Faraday e E é a diferença de potencial elétrico entre o cátodo e o ânodo, o seja, o potencial elétrico reversível.

Da análise anterior, verifica-se que a equação de Nernst relaciona o trabalho elétrico com a diferença de potencial,

$$W_e = n_e F E \quad (2.31)$$

Da mesma forma, a relação da energia Gibbs padrão (G°) com o potencial elétrico padrão (E°) é dado por,

$$\Delta G^\circ = -n_e F E^\circ \quad (2.32)$$

Reescrevendo a equação (2.25) utilizada e a relação de Nernst, tem-se,

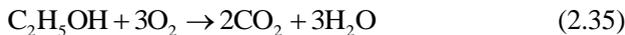
$$E = \frac{\Delta G^\circ}{n_e F} + \frac{RT}{n_e F} \ln(Q) \quad (2.33)$$

ou,

$$E = E^\circ - \frac{RT}{n_e F} \ln(Q) \quad (2.34)$$

Esta equação é conhecida como equação de Nernst.

Considerando a célula de etanol-oxigênio como exemplo para aplicação da equação de Nernst, a reação estequiométrica global é



Os elétrons transferidos nesta reação são $n_e = 12$. Quando a mistura reagente não é gás ideal e se tem uma mistura em fase líquida, como na célula de etanol direto, escreve-se o quociente de reação em função das atividades na fase líquida. Assim,

$$E = -\left(\frac{\Delta H^\circ}{n_e F} - \frac{T\Delta S^\circ}{n_e F}\right) + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{C_2H_5OH} a_{O_2}^3}{a_{CO_2}^2 a_{H_2O}^3}\right) \quad (2.36)$$

$$E = -\left(\frac{\Delta G^\circ}{n_e F}\right) + \frac{RT}{n_e F} \ln\left(\frac{a_{C_2H_5OH} a_{O_2}^3}{a_{CO_2}^2 a_{H_2O}^3}\right) \quad (2.37)$$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{n_e F} \ln\left(\frac{a_{C_2H_5OH} a_{O_2}^3}{a_{CO_2}^2 a_{H_2O}^3}\right) \quad (2.38)$$

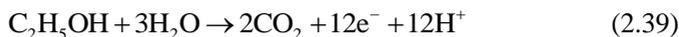
onde a_i é a atividade de cada espécie química, escrita em termos das frações molares na fase líquida (x_i) e dos coeficientes de atividade (γ_i). Os coeficientes de atividade, por sua vez, são funções das frações molares e da temperatura da mistura.

2.7 Cinética eletroquímica

Em eletroquímica, uma reação envolve transferência de elétrons (carga elétrica) e variação na energia de Gibbs. A reação eletroquímica acontece na interface entre o eletrodo e um eletrólito que geralmente é uma solução. Na movimentação entre o eletrólito e o eletrodo, os elétrons (carga) devem vencer a barreira da energia de ativação e magnitude da barreira determina a velocidade da reação. A equação de Butler-Volmer, a qual é aplicada às células a combustível, é derivada da Teoria de Estados de Transição (Crow (1994) e Hooger (2003)).

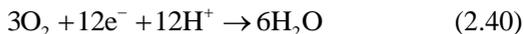
2.7.1 Reações de oxidação e redução

A expressão geral da meia reação para a oxidação de um reagente na superfície do eletrodo do lado do ânodo é



onde etanol e água são os reagentes que perdem os elétrons e n_e é o número de elétrons que são transferidos na reação.

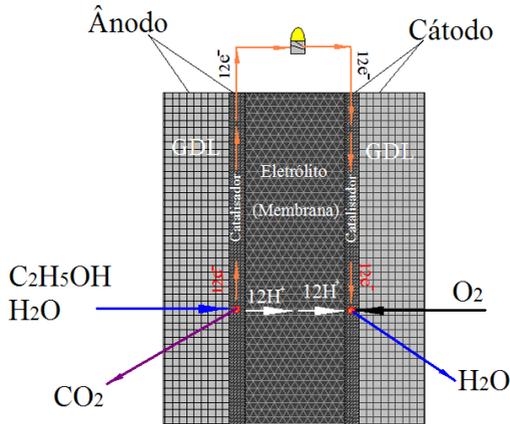
Na outra meia reação da célula a combustível do lado do cátodo, a reação ganha elétrons, obtendo-se uma redução dos reagentes,



O potencial padrão de redução indica o potencial produzido.

Em um eletrodo em condições de equilíbrio, as velocidades das reações de oxidação e redução são iguais e a densidade de corrente líquida é zero.

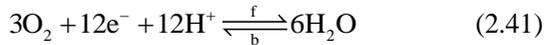
Figura 6 - Reação de oxidação e redução que acontece na superfície do ânodo e cátodo.



Fonte: do autor.

2.7.2 Reações no cátodo

Para o cátodo, a espécie química recebe elétrons e sofre redução, um processo que pode ser representado globalmente como,



A direção de avanço (redução) é representada por f e a direção de retorno (oxidação) é representada por b . As reações de oxidação e redução acontecem simultaneamente sobre o mesmo eletrodo. Em equilíbrio, quando as duas velocidades são iguais, a taxa de produção e consumo de elétrons é a mesma, o que significa que a corrente líquida é zero.

Considerando só uma direção da reação, a corrente produzida é,

$$J = n_e A F N_R \quad (2.42)$$

onde J é a corrente elétrica (A), A é área ativa do eletrodo (cm^2), F é a constante de Faraday (a carga em Coulomb (C) por mol de elétrons = $96485 C/mol e^-$) e N_R é o fluxo molar de reagente que atinge a superfície (mol/cm^2s) (as unidades utilizadas são típicas das aplicações na área de eletroquímica).

A equação (2.42) pode ser escrita também como densidade de corrente j (A/cm^2) produzida pelos eletrodos,

$$j = n_e F N_R \quad (2.43)$$

A corrente é produzida pelos reagentes que atingem a superfície do eletrodo e que ganham ou perdem elétrons. Para o processo controlado por cinética eletroquímica, a corrente é determinada pela velocidade de conversão da concentração dos reagentes na superfície. Para a direção de avanço da reação da equação (2.44) (subscrito f), o fluxo molar dos reagentes da reação de redução das espécies oxidantes é

$$N_f = v_f \quad (2.44)$$

$$v_f = k_f [O_2]^3 [H^+]^{12} \quad (2.45)$$

onde N_f é o fluxo molar na direção da redução, $[O_2]$ e $[H^+]$ são as concentrações na superfície do eletrodo (mol/cm^3) e k_f é a constante cinética da velocidade de reação de redução (cm/s).

Na direção de retorno da reação mostrada na equação (2.44), a reação de oxidação, densidade de corrente é gerada pela oxidação da H_2O na superfície do eletrodo. O fluxo molar de reagente nesta direção é

$$N_b = v_b \quad (2.46)$$

$$v_b = k_b [H_2O]^6 \quad (2.47)$$

onde v_b e k_b são a velocidade da reação (mol/cm^2s) e a constante cinética da reação de oxidação (cm/s).

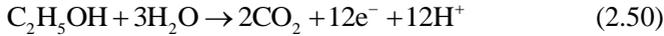
O fluxo molar líquido é a diferença entre os dois fluxos molares das reações competitivas,

$$N_R = N_f - N_b \quad (2.48)$$

Substituindo as equações (2.44) e (2.46) na equação (2.48) e a equação (2.48) dentro da equação (2.43), obtêm-se a equação da densidade de corrente

$$j = n_e (Fk_f [O_2]^3 [H^+]^{12} - Fk_b [H_2O]^6) \quad (2.49)$$

Nota-se que o sinal do fluxo de corrente depende da direção predominante. Em uma célula a combustível de etanol direto, no ânodo a direção predominante é



e, no cátodo, é,



A Figura 6 mostra estas duas direções das reações para a operação da célula a combustível de etanol. Nessa figura, a curva superior representa a soma das componentes química e elétrica, que são mostradas individualmente nas curvas inferiores.

2.7.3 Equação de Butler-Volmer

A constante cinética da velocidade de reação heterogênea v_f ou v_b , é função da energia de Gibbs de ativação. A expressão derivada da teoria de Estado de Transição (Atkins, 1998 e Crow, 1994).

$$v_i = \frac{k_B T}{h} e^{\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right)} \quad (2.52)$$

onde k_B é constante de Boltzmann, ΔG^\ddagger é a energia de Gibbs de ativação, h é a constante de Planck, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta.

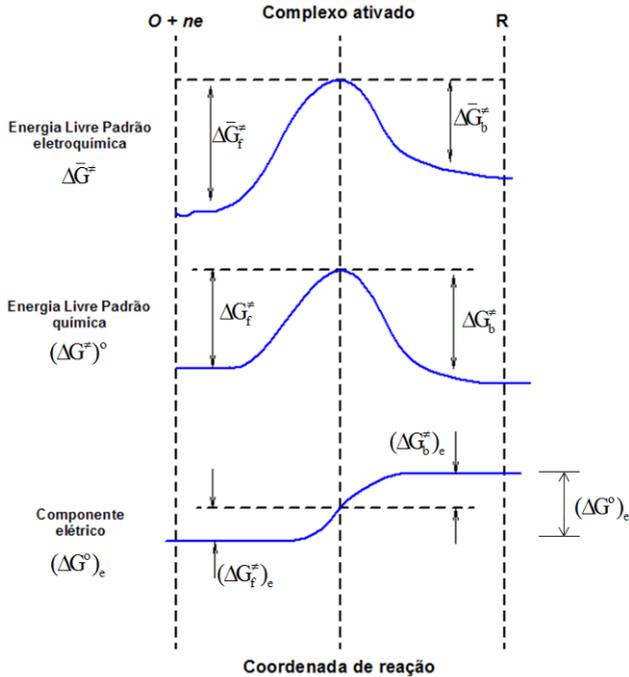
Para que uma reação eletroquímica ocorra na presença de um campo elétrico, a energia de Gibbs de ativação deve incluir ambos os termos químicos e elétricos.

$$\Delta G_f^\ddagger = (\Delta G_f^\ddagger)^\circ + \alpha n_e F \Delta \phi \quad (2.53)$$

$$\Delta G_b^\ddagger = (\Delta G_b^\ddagger)^\circ - (1 - \alpha) n_e F \Delta \phi \quad (2.54)$$

onde $(\Delta G^\ddagger)^\circ$ é a energia de ativação de padrão da espécie química. A componente elétrica depende de n_e o número de elétrons, F a constante de Faraday, $\Delta \phi$ a variação de potencial elétrico. A equação (2.53) representa a reação de redução e a equação (2.54) representa a equação de oxidação do eletrodo. Na Figura 7, apresentam-se as componentes químicas e elétricas da energia de ativação padrão que participam nas reações eletroquímicas. O parâmetro α é chamado de coeficiente de transferência. O coeficiente de transferência varia entre zero e um, dependendo da simetria do estado de transição na reação eletroquímica. Experimentalmente determinaram-se valores próximos a 0,5 para eletrodos de platina na reação de hidrogênio.

Figura 7- Componentes da energia de ativação da reação eletroquímica. A curva superior representa a soma das componentes química e elétrica que são mostradas individualmente nas curvas inferiores.



Fonte: Adaptado de Bard e Faulkner (1980).

Para a reação de redução, a equação (2.53) é substituída na equação (2.52):

$$v_f = \frac{k_B T}{h} e^{\left(\frac{-[(\Delta G^\circ)_f^\ddagger + n_e \alpha F \Delta \phi]}{RT} \right)} \quad (2.55)$$

A equação (2.55) é separada em seus componentes químico e elétrico na forma,

$$v_f = \frac{k_B T}{h} e^{\left(\frac{-(\Delta G^\circ)_f^\ddagger}{RT} \right)} e^{\left(\frac{-n_e \alpha F \Delta \phi}{RT} \right)} \quad (2.56)$$

O sobrepotencial (η) é definido como a diferença entre o potencial real ($\Delta\phi$) e o potencial reversível ($\Delta\phi_{rev}$),

$$\eta = \Delta\phi - \Delta\phi_{rev} \quad (2.57)$$

O potencial reversível da equação (2.30) é denotado na equação de Nernst como E.

De acordo com a literatura técnica, para uma célula a combustível de etanol-oxigênio, o potencial reversível do ânodo, onde ocorre a oxidação do etanol, é de 0,084 V e, para o cátodo, onde ocorre a reação de redução, o potencial reversível é 1,23 V, a uma temperatura de 25 °C (Lamy et al. 2001). Para a célula a combustível de hidrogênio-oxigênio, o potencial reversível no ânodo é 0 V e o potencial reversível no cátodo é 1,23 V, à temperatura de 25 °C. Para a célula a combustível de hidrogênio em operação, o potencial no ânodo é maior que 0 V e o potencial no cátodo é menor que 1,23 V, o que indica $\Delta\phi < \Delta\phi_{rev}$.

Substituindo a equação (2.57) nas equações (2.55) e (2.56), obtêm-se as velocidades da reação de redução e oxidação como,

$$v_f = \frac{k_B T}{h} e^{\left(\frac{-(\Delta G^0)_f}{RT}\right)} e^{\left(\frac{-n_e \alpha F \Delta\phi_{rev}}{RT}\right)} e^{\left(\frac{-n_e \alpha F \eta}{RT}\right)} \quad (2.58)$$

$$v_b = \frac{k_B T}{h} e^{\left(\frac{-(\Delta G^0)_b}{RT}\right)} e^{\left(\frac{-n_e (1-\alpha) F \Delta\phi_{rev}}{RT}\right)} e^{\left(\frac{n_e (1-\alpha) F \eta}{RT}\right)} \quad (2.59)$$

Todos os termos exceto os termos exponenciais que estão localizados mais à direita podem ser consolidados dentro de uma constante (k_o), para ambas as direções da reação:

$$v_f = k_{o,f} e^{\left(\frac{-\alpha n_e F \eta}{RT}\right)} \quad (2.60)$$

$$v_b = k_{o,b} e^{\left(\frac{[1-\alpha] n_e F \eta}{RT}\right)} \quad (2.61)$$

Substituindo as equações (2.60) e (2.61) na equação (2.49), obtêm-se a densidade de corrente em função do sobrepotencial como,

$$j = n_e F [O_x]_o k_{o,f} e^{\left(\frac{-\alpha n_e F \eta}{RT}\right)} - n_e F [Red]_o k_{o,b} e^{\left(\frac{n_e (1-\alpha) F \eta}{RT}\right)} \quad (2.62)$$

Quando o eletrodo está em equilíbrio o sobrepotencial e a corrente externa são zero. Nesta condição, a densidade de corrente de troca (j_o), é definida como a corrente gerada em ambas direções que são iguais, ou seja,

$$nF[\text{Ox}]_o k_{o,f} = nF[\text{Red}]_o k_{o,b} \equiv j_o \quad (2.63)$$

A densidade de corrente de troca j_o (A/cm^2) (*exchange current density*) incorpora o termo cinético que inclui as parcelas química e de potencial reversível da energia de Gibbs de ativação. Por isto, ela pode ser usada como uma comparação entre diferentes catalisadores: Uma energia de ativação pequena gerará uma densidade de corrente de troca com valor alto e isto significa um melhor catalisador.

Depois da substituição da densidade de corrente de troca (j_o) da equação (2.63) na equação (2.62), a forma final desta é chamada de Equação de Butler-Volmer.

$$j = j_o \left[e^{\left(\frac{-n_c \alpha F \eta}{RT} \right)} - e^{\left(\frac{(1-\alpha)n_c F \eta}{RT} \right)} \right] \quad (2.64)$$

A equação (2.64) é uma descrição geral de uma reação eletroquímica contendo os dois componentes da reação, o de redução (termo esquerdo) e o de oxidação (termo à direita). Quando o sobrepotencial (η) do eletrodo for positivo, isto significa que o potencial real (irreversível) é maior que o potencial reversível, então o componente da oxidação cresce em relação ao componente da redução.

A equação (2.64) é conhecida como a equação de Butler-Volmer aplicada a reações que tem só um elétron ($n_c = 1$). Quando a reação eletroquímica envolve mais que um elétron é considerado mais rigoroso a substituição do coeficiente de transferência de carga α por α_c e $(1-\alpha)$ por α_a devido a que $\alpha_a + \alpha_c \neq 1$. A relação de $\alpha_a + \alpha_c = 1$ só se cumpre quando o número de elétrons é unitário $n_c = 1$. Assim a equação (2.64) da densidade de corrente fica,

$$j = j_o \left\{ e^{\left[\frac{-\alpha_c n_c F \eta_c}{RT} \right]} - e^{\left[\frac{\alpha_a n_c F \eta_c}{RT} \right]} \right\} \quad (2.65)$$

A interpretação dessa equação é a mesma que na equação (2.62).

2.8 Curva de polarização e conceito de perda de tensão

Uma típica curva de polarização (tensão-corrente) da célula a combustível é mostrada na Figura 8. O valor da tensão real da célula sempre é menor que o valor reversível (ideal da célula) e a tensão de circuito aberto para a condição de pressão, temperatura e concentração (espécies) de operação da célula sempre é menor que o valor reversível. Na Figura 9 corresponde a uma célula a combustível de hidrogênio-oxigênio, notando-se que as maiores perdas acontecem do lado do cátodo pela reação de redução do oxigênio já que a reação de oxidação do hidrogênio sobre o catalisador de Pt é considerado como o eletrodo de referência cuja perdas são consideradas nulas. Para o caso da célula de etanol direto DEPEMFC, apresenta-se a curva de polarização da Figura 10 para a célula de metanol (DMFC) cuja curva também serve para fazer uma analogia para a célula de etanol. Onde as perdas do lado do ânodo são da mesma ordem de grandeza ou maior que as perdas produzidas no cátodo, cujo valor corresponde aproximadamente a um valor de 25 % responsáveis pela queda de tensão da célula a combustível.

O valor da diferença de potencial de fato desenvolvida pela célula sempre é menor que a diferença de potencial reversível, devido às perdas causadas pelas irreversibilidades. Figura 8 e Figura 9, apresentam-se os quatro fatores chamados também sobrepotenciais ou perdas responsável pela queda de tensão:

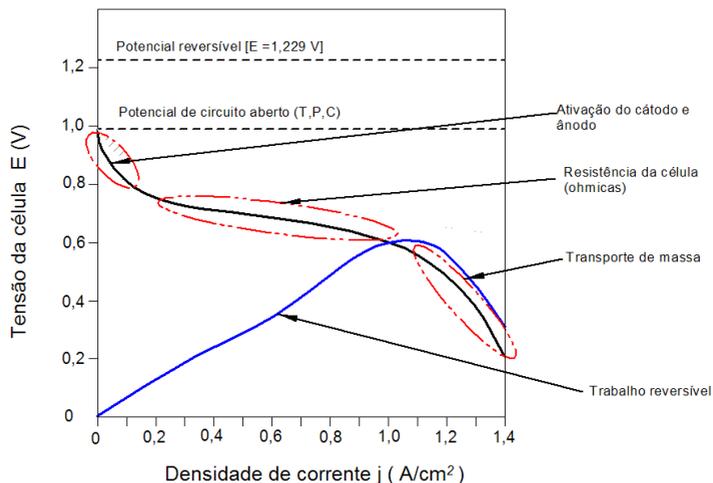
As perdas por ativação (ânodo e cátodo): São causadas pela lenta velocidade de reação que ocorre na superfície do catalisador (eletrodo). Uma maior diferença de potencial da reação química que transfere os elétrons para ou do eletrodo. Este tipo de queda de potencial é alta e é não linear como se observa na Figura 8 e Figura 9.

- *Perda de combustível por migração no eletrólito (“Fuel crossover”)* e *correntes internas*: Resultam do desperdício da passagem de combustível através do eletrólito e em menor proporção da condução de elétrons através do eletrólito. O eletrólito deveria somente transportar os íons H^+ do ânodo até o catodo.
- *Perdas ôhmicas*: Resulta da resistência direta para o fluxo de elétrons através dos materiais dos eletrodos e das interconexões, assim como a resistência do fluxo de íons através do eletrólito.

Esta queda da tensão é proporcional e linear à densidade de corrente e é chamada de perdas ôhmicas ou perdas resistivas.

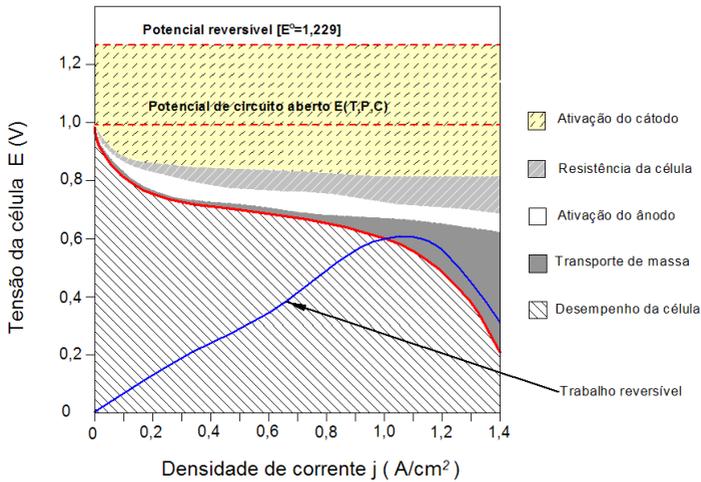
- *Perdas por concentração ou transporte de massa:* Resulta da mudança na concentração dos reagentes nas superfícies dos eletrodos. Observou-se na seção (2.6) que a tensão é afetada pela concentração, por este motivo este tipo de irreversibilidade é chamada de perdas por concentração, ou, de perdas por transporte de massa. Este tipo de perdas também tem um terceiro nome “Nernstian” pelo fato que a equação de Nernst modela a concentração e tensão no eletrodo.

Figura 8- Típica curva de polarização da célula PEM mostrando as regiões perdas de ativação(cátodo e ânodo), resistência ôhmica e transporte de massa. Também mostra o trabalho reversível.



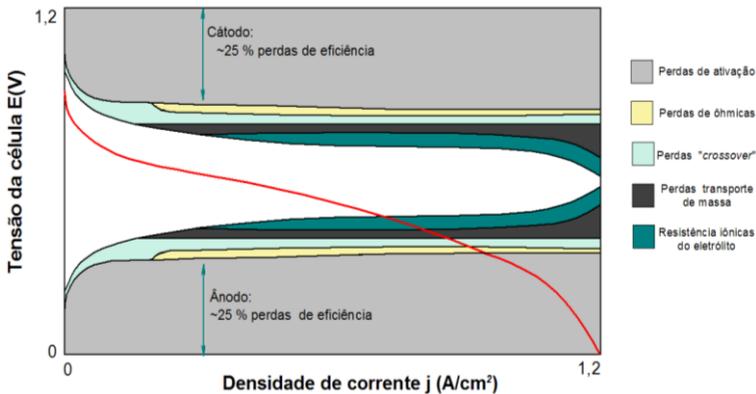
Fonte: do autor.

Figura 9 - Curva de polarização da célula PEM mostrando as perdas da ativação do cátodo e ânodo, resistência ôhmica e transporte de massa.



Fonte: do autor.

Figura 10-Típica curva de polarização da célula a DMFC adaptada para a célula DEPEMFC.



Fonte: Adaptado de Hooger (2003).

A seguir se apresentam algumas das equações ou correlações que descrevem cada um dos sobrepotenciais na literatura.

As perdas que ocorrem no catalisador tanto no ânodo como no cátodo são chamadas de perdas de ativação anódica e catódicas respectivamente, geralmente são modeladas através da equação de Tafel representada pela equação (2.66).

$$\eta = a + b \log|j| \quad (2.66)$$

Para as **perdas no ânodo** (η_a), os termos **a** e **b** são dados pelas seguintes relações segundo Koryta et al. (1993)

$$a = -\frac{2,3RT}{\alpha_a n_e F} \log(i_{o,a}) \quad (2.67)$$

$$b = \frac{2,3RT}{\alpha_a n_e F} \log(j) \quad (2.68)$$

Para as **perdas no cátodo** (η_c),

$$a = -\frac{2,3RT}{\alpha_c n_e F} \log(i_{o,c}) \quad (2.69)$$

$$b = -\frac{2,3RT}{\alpha_c n_e F} \log(j) \quad (2.70)$$

onde j é a densidade de corrente da célula a combustível (A/cm^2), $i_{o,a}$ e $i_{o,c}$ são as corrente de troca do ânodo e cátodo (A/cm^2), α_a e α_c são os coeficiente de transferência de carga para o ânodo e cátodo, R é a constante de gás ideal ($8,1314 J/mol K$) e T é a temperatura (K).

Para as **perdas ôhmicas** (η_{ohm}), tem se

$$\eta_{ohm} = R_e j = (R_{ele} + R_{ion}) j \quad (2.71)$$

onde R_e é a resistência elétrica dos materiais (Ωcm^2). A resistência elétrica é constituída pela resistência eletrônica (R_{ele}) e a resistência iônica (R_{ion}) dentro da célula.

Para as **perdas por concentração** ou por transporte de massa no ânodo e cátodo ($\eta_{c,a}$ e $\eta_{c,c}$) atribuído ao gradiente de concentração do canal até a superfície do catalisador. A corrente limite j_{lim} é a máxima corrente gerada na célula quando a reação química é controlada pelo transporte massa. As equações (2.72) e (2.73) mostra os modelos utilizados frequentemente para as perdas por concentração para o ânodo

e cátodo (Bard e Faulkner,1980). Estas equações são deduzidas teoricamente e inclui somente as perdas por concentração do potencial termodinâmico.

$$\eta_{c,a} = \frac{RT}{n_e F} \left(\frac{j_{lim,a}}{j_{lim,a} - j} \right) \quad (2.72)$$

$$\eta_{c,c} = \frac{RT}{n_e F} \left(\frac{j_{lim,c}}{j_{lim,c} - j} \right) \quad (2.73)$$

Existem outros modelos para calcular as perdas por concentração deduzida teoricamente que inclui o efeito do potencial termodinâmico (equilíbrio) e a parcela cinética fornecida pela reação química como se mostra na equação (2.74) (Shaker and Haji (2011)).

$$\eta_{con} = \left(1 + \frac{1}{\alpha} \right) \frac{RT}{n_e F} \left(\frac{j_{lim}}{j_{lim} - j} \right) \quad (2.74)$$

Outra equação para calculara as perdas por concentração deduzida experimentalmente é a equação (2.75),

$$\eta_{con} = m \times \exp(n \cdot j) \quad (2.75)$$

onde m e n são parâmetros avaliados experimentalmente segundo Kim et al. (1995) e Laurencelle et al. (2001) *apud* Larminie e Dicks (2003).

As **perdas por “crossover”** são calculadas também por modelos ajustados à medições. A taxa de etanol que migra do ânodo para o cátodo pode ser expressa como uma equação linear segundo Vasquez et al. (2007),

$$i_e = i_{eo} - B \cdot j \quad (2.76)$$

onde i_e é a corrente equivalente pela migração do etanol do ânodo até catodo (A/cm^2), i_{eo} é a taxa de corrente equivalente crossover em circuito aberto e B é uma constante.

A curva de polarização é gerada subtraindo o efeito destas irreversibilidades do potencial reversível da célula. Desta forma se obtém a tensão da célula,

$$E = E^o - \eta_{ohm} - \eta_a - \eta_{trans} \quad (2.77)$$

onde E^o é o potencial reversível, η_{ohm} representa as perdas ôhmicas, η_a são as perdas por ativação e η_{trans} representa as perdas por

concentração. Os sobrepotenciais (η_i) podem ser modelados como função da densidade de corrente na forma (Larminie e Dicks, 2003):

$$E = E^{\circ} - j \times r - A \ln \left(\frac{j + j_n}{j_o} \right) + m \times \exp(\eta_j) \quad (2.78)$$

onde j_n é a densidade de corrente equivalente à perda de combustível pelo eletrólito e também representa a corrente interna pela migração dos elétrons através do eletrólito, A é o termo que indica a inclinação da linha na equação de Tafel, j_o é a densidade de corrente de troca do cátodo se o sobrepotencial (η) do catodo é maior que no ânodo, m e n são as constantes do sobrepotencial da transferência de massa, e r é a resistência de elétrica específica das perdas ôhmicas.

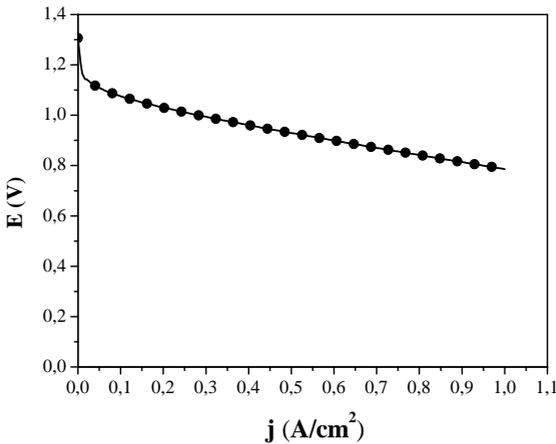
A equação (2.78) é simples e tem fornecido resultados com comportamento aos semelhantes aos resultados experimentais. No trabalho apresentado por Laurencelle et al. (2001) existe um exemplo da aplicação da equação (2.78) para as constantes da equação mostrada na Tabela 3. A célula testada é uma pilha (*stack*) Ballard Mark V a hidrogênio na temperatura de operação de 70 °C. Na Figura 11 mostra-se a curva de polarização gerada com as constantes fornecidas pela Tabela 3.

Tabela 3- Constantes da equação (2.78).

Constantes	PEMFC a 70 °C Ballard Mark V
E° (V)	1,031
r (k Ω / cm ²)	$2,45 \times 10^{-4}$
A (V)	0,03
m (V)	$2,11 \times 10^{-4}$
n (cm ² mA ⁻¹)	8×10^{-3}

Fonte: Laurencelle et al. (2001).

Figura 11- Curva de polarização prevista para uma pilha de células a combustível tipo PEM Ballard Mark V, temperatura de operação 70°C



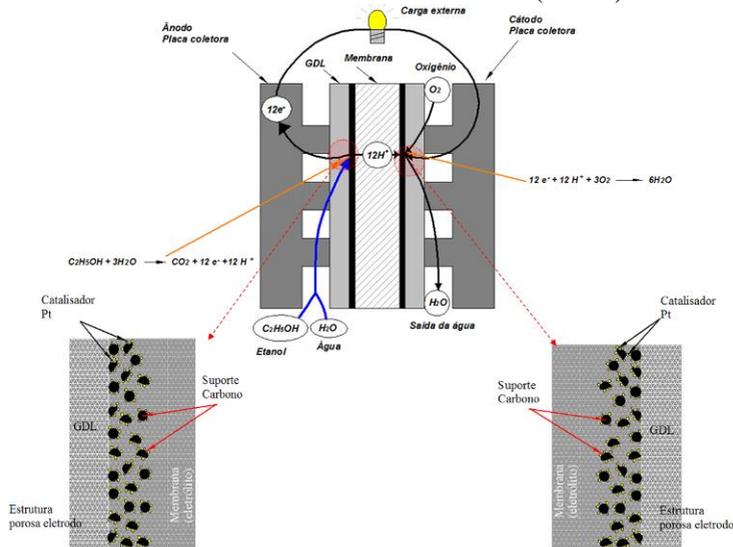
Fonte: do autor a partir de dados de Laurencelle et al. (2001).

A seguir, descreve-se as características de uma célula de etanol direto tipo PEM.

2.9 Características e componentes da célula a combustível de etanol direto

As partes que constituem a célula a combustível de etanol direto (DEFC) e o princípio de funcionamento são mostrados na Figura 12. A mistura de etanol e água em fase líquida ou vapor é alimentada no ânodo, onde, com ajuda do eletro-catalisador, o etanol é oxidado para produzir dióxido de carbono e simultaneamente prótons e elétrons. Os prótons (H^+) são transportados ao cátodo através do eletrólito e os elétrons circulam através de um circuito externo na direção do cátodo. No cátodo, o oxidante (oxigênio) reage com os prótons e elétrons para produzir água.

Figura 12- Princípio de funcionamento e partes que constituem a célula a combustível de etanol direto (DEFC).



O etanol e a água são alimentados do lado do ânodo onde acontece a reação de oxidação e o oxigênio é alimentado do lado do cátodo onde ocorre a reação de redução, cujos processos são representados pelas reações mostradas pelas equações (2.39) e (2.40).

A máxima quantidade de energia elétrica ou trabalho gerado na célula a combustível corresponde à variação da energia de Gibbs (ΔG) da reação mostrada acima. (ver seção 2.5).

$$W_{el} = -\Delta G \quad (2.79)$$

O potencial teórico ou ideal da célula a combustível ($E = \Delta\phi_{rev}$) é

$$E = \frac{-\Delta G}{n_e F} \quad (2.80)$$

onde n_e é o número de elétrons envolvidos nas reações das equações (2.39) e (2.39) ($n_e=12$), F é a constante de Faraday.

O potencial reversível do ânodo E^0 em condições padrão de equilíbrio ($T=298$ K e $P=1$ atm) pode ser calculado a partir de propriedades termodinâmicas. Nas condições padrões ($T = 298$ K, $P = 1$ atm) os reagentes estão em fase líquida e os produtos em fase gasosa.

Conhecendo a reação total do eletrodo para a reação de eletro-oxidação (ânodo), calculando a variação de energia de Gibbs da reação através das energias de Gibbs de formação padrão das espécies (ΔG_i^f), tem-se

$$\begin{aligned} -\Delta G^{\text{an}} &= 2\Delta G_{\text{CO}_2}^f - \Delta G_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^f - 3\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^f \\ -\Delta G^{\text{an}} &= 97,3 \text{ kJ/mol} \end{aligned} \quad (2.81)$$

O potencial do ânodo é calculado por,

$$E^{\text{an}} = \frac{-\Delta G^{\text{an}}}{n_e F} = 0,084 \text{ V} \quad (2.82)$$

Para a reação catódica,



O potencial do cátodo é,

$$E^{\text{cat}} = 1,229 \text{ V} \quad (2.84)$$

Assim, o potencial reversível padrão ($T=298 \text{ K}$) ($E = \Delta\phi_{\text{rev}}^0$) é:

$$E^0 = E^{\text{cat}} - E^{\text{an}} = 1,145 \text{ V} \quad (2.85)$$

Portanto, o potencial ideal ou de equilíbrio padrão para uma célula a combustível de etanol é de $E^0 = 1,145 \text{ V}$ e o valor de energia de Gibbs padrão da reação global de etanol é:

$$\Delta G^0 = n_e F E^0 = -1326,7 \text{ kJ/mol} \quad (2.86)$$

O trabalho reversível por massa de etanol é calculado por,

$$W_e = \frac{-\Delta G}{M} \quad (2.87)$$

onde M é massa molecular de etanol ($M=46,7 \text{ kg/kmol}$).

A eficiência térmica reversível de 1ª lei (ε_r^0) da célula pode ser calculada pela relação entre a energia de Gibbs e a variação da entalpia de formação da reação ($\Delta H^0 = -1326,9 \text{ kJ/mol}$),

$$\varepsilon_r^o = \frac{\Delta G^o}{\Delta H^o} = 0,97 \quad (2.88)$$

A eficiência térmica reversível padrão da célula de etanol direto tem um valor de 0,97 sendo esta maior que a eficiência reversível da célula a combustível de hidrogênio – oxigênio cujo valor é de 0,83. Na Tabela 4, apresenta-se os parâmetros termodinâmicos da eletro-oxidação de etanol, hidrogênio e outros álcoois. Na Tabela 4, além de aparecer os combustíveis hidrogênio (H₂), metanol (CH₃OH) e etanol (C₂H₅OH). Também são listados valores para os seguintes álcoois: Monoetilenoglicol (CH₂OH-CH₂OH), propanol (C₃H₇OH) e butanol (C₄H₉OH). Os valores altos de eficiência são decorrentes da pequena variação de entropia experimentada pela reação.

Tabela 4- Parâmetros termodinâmicos associados com a oxidação eletroquímica do hidrogênio, etanol e outros álcoois

(P=1 atm e T = 25 °C)

Combustível	ΔG^{an} (kJ/mol)	E_{an} (V)	E^o (V)	ΔG^o (kJ/mol)	W_c^o (kW/kg)	ΔH^o (kJ/mol)	ε_r^o
Hidrogênio (H ₂)	-	0	1,23	-228,5	32,96	285,840	0,83
Metanol (CH ₃ CHO)	-9,3	0,016	1,213	-702,7	6,09	-726,7	0,967
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	-97,3	0,084	1,145	-1326,7	8,01	-1367,9	0,970
Monoetilenoglicol (CH ₂ OH-CH ₂ OH)	-4,8	0,005	1,224	-1181,5	5,29	-1190,2	0,992
Propanol (C ₃ H ₇ OH)	-168	0,097	1,132	-1965,3	9,10	-2023,2	0,971
Butanol (C ₄ H ₉ OH)	-243	0,105	1,124	-2602,1	9,77	-2676,8	0,972

Fonte: Lamy et al.(2001)

2.10 Descrição dos componentes da célula a combustível de etanol direto (DEMPFC)

Uma célula a combustível de etanol direto (DEPMFC) é formada por um ânodo, um cátodo e uma membrana polimérica ou eletrólito. O ânodo e o cátodo estão formados por placas coletoras, camada de distribuição do gás ou GDL (*Gas diffusion Layers*) e a camada de catalisador. O MEA (*Membrane Electrode Assembly*) é considerado o coração da célula a combustível e é formado pelo GDL, catalisador e a

membrana polimérica, formando um tipo de sanduíche. O MEA é o conjunto constituído pelos eletrodos de difusão de gás/ membrana. Os eletrodos (cátodo e ânodo) são camadas de difusão de gás (PTFE/C) depositadas sobre um substrato (papel ou tecido de carbono), recobertas por uma camada catalítica (Pt/C). Esses eletrodos são montados sobre uma membrana de Nafion® geralmente posicionados de forma que as respectivas camadas catalíticas estejam em contato com a membrana.

As células a combustível podem ser constituídas por uma célula unitária ou uma pilha de células individuais (empilhamento). A pilha é formada por um conjunto de células conectadas geralmente em duas configurações elétricas equivalentes a um arranjo em série ou em paralelo. Na Figura 13, mostra-se um exemplo de uma célula unitária, uma pilha de 2 células e uma pilha de 14 células.

Figura 13- Célula a combustível unitária, uma pilha de 2 e outra de 14 células.

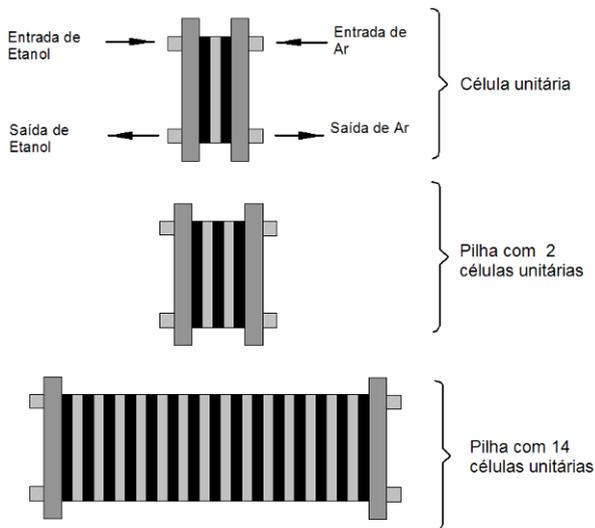
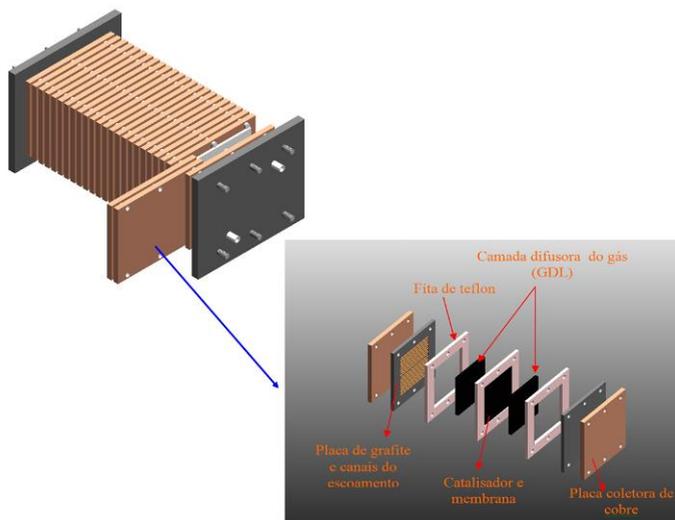


Figura 14- Pilha ou “*stack*” de células a combustível e os diferentes componentes de uma célula unitária.



A seguir, descreve-se individualmente cada componente da célula a combustível.

2.10.1 Placas coletoras

As placas coletoras ou bipolares têm várias funções na célula a combustível ou nas pilhas de células. Algumas destas propriedades e funções são (Barbir F, 2008):

1. Conectar as células eletricamente em uma configuração em série (*stack*), portanto, os materiais devem ser eletricamente condutivos.
2. Separar os gases da célula vizinha (adjacente), portanto devem ser impermeáveis aos gases.
3. Proporcionar suporte estrutural para a célula ou pilha, portanto, devem ser resistentes e leves.
4. Conduzir calor da célula ativa (reação química) para as células frias, portanto, devem ser feitas de material condutor térmico.
5. Conter os canais de alimentação e de distribuição (canais do escoamento), portanto, elas devem ser conformáveis e passíveis de serem usinadas.

Além disso, as placas coletoras devem ser resistentes à corrosão devido ao ambiente de trabalho na célula a combustível. Procura-se que não sejam fabricadas de materiais exóticos e de alto custo. Nos dias de hoje, se procuram matérias que sejam de baixo custo e que permitam produção em série.

Em geral, duas famílias de materiais têm sido usadas para as placas das células a combustível do tipo PEM: materiais compósitos de grafite e metálicos. As placas coletoras estão expostas a um ambiente altamente ácido dentro da célula a combustível (PH de 2 a 3 e temperatura de trabalho de 60° a 80 °C). Os metais típicos tais como alumínio, aço, titânio ou níquel podem corroer-se no ambiente de trabalho, e os íons metálicos que são dissolvidos poderiam difundir-se dentro da membrana, resultando na diminuição da condutividade iônica e reduzindo a vida útil da célula. Além disso, a camada de corrosão sobre a superfície das placas coletoras aumenta a resistência elétrica. Por este motivo, as placas metálicas devem ser protegidas adequadamente com uma camada que seja condutora eletricamente e não corrosiva. Exemplos são grafite, polímero condutivo, metais nobres, nitratos, carbonatos metálicos, índio saturado em óxido de estanho, etc.

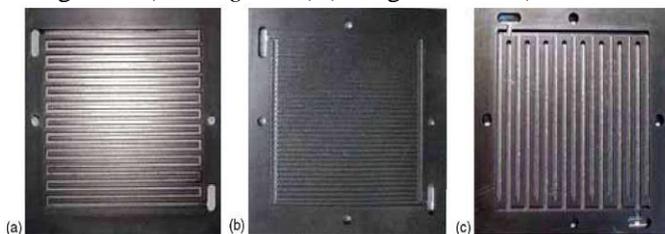
As placas de compósito de carbono têm sido fabricadas usando material termo plástico (Polipropileno, Polietileno, ou fluoreto de polivinilideno (PVDF)) ou resinas termo resistentes (Fenólicas, epóxi e vinil éster) misturadas com partículas de carbono-grafite. Todos os

materiais anteriores são tipicamente estáveis quimicamente no ambiente de uma célula a combustível. Dependendo das propriedades reológicas destes materiais, podem ser moldados por compressão, por transferência ou por injeção.

Uma das propriedades mais importante das placas coletoras é sua condutividade elétrica. Um valor de condutividade típica para este tipo de material composto de grafite esta na faixa de 50 a 200 S/cm. O Grafite puro tem uma condutividade de 680 S/cm e as placas coletoras metálicas tem uma alta condutividade elétrica e uma variada ordem de magnitude. Outras características importantes do grafite, que é um carbono puro com uma estrutura cristalina hexagonal, é que este permite temperaturas acima de 3000 °C em atmosferas inerte, tem um peso específico de 1,9 e alta condutividade térmica. Este não reage com oxigênio e hidrogênio em temperatura abaixo de 600 °C, não sofre corrosão, é quimicamente inerte e é um material antimagnético. Outras das vantagens de usar grafite como material para a manufatura das placas é a facilidade para a fabricação dos canais do combustível. A Tabela 5 resume as características de um grafite comercial.

Outro aspecto importante das placas coletoras é o projeto geométrico dos canais que permitem a distribuição do combustível líquido ou gasoso dentro da célula. Entre as configurações tipicamente encontradas na literatura, têm-se os canais tipo paralelos, serpentina e interdigitados (*interdigitated*). Na Figura 15 se mostram exemplos destas configurações dos canais.

Figura 15- a) canais paralelos, (b) canais tipo serpentina, (c) canais tipo interdigitados (*interdigitated*) (Weng et al. 2005).

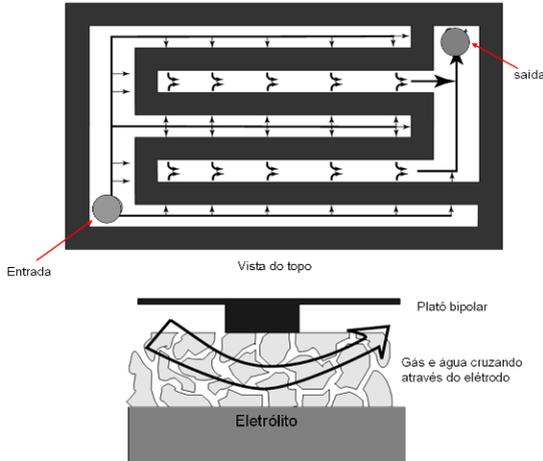


Fonte: Weng et al. (2005).

Na Figura 15 (c) e Figura 16, mostra-se um esquema da configuração dos canais interdigitados (*interdigitated*) onde se observa como o combustível e água são obrigados a cruzar de um canal a outro através do GDL. Este tipo de canais foi proposto por Wood et al. (1998).

Os diferentes estudos mostraram que até agora as configurações mais promissórias tem sido serpentina no cátodo e interdigitado no ânodo (Weng et al. 2005, Cano et al. 2009).

Figura 16- Esquema que mostra o escoamento de gases em canais interdigitados (*interdigitated*),



Fonte: Wood et al. (1998).

Tabela 5- Propriedades mecânicas médias do grafites comerciais.

Propriedades	Valor
Massa específica	1,84 g/cm ³
Tensão limite de flexão	45 MPa
Tensão limite de compressão	99 MPa
Dureza Shore	59
Coefficiente de dilatação térmica-volumétrica	4,5 × 10 ⁻⁶ °C
Resistência elétrica	1,09 × 10 ⁻³ Ω cm
Condutividade térmica	119 W/m °C
Porosidade	8 %
Tamanho de grão	1,3 × 10 ⁻² cm
Modulo de elasticidade	12,5 GPa
Máxima temperatura de operação em ar	427 °C
Máxima temperatura de operação em atmosfera inerte	2760 °C

Fonte: Cano et al. (2009)

A pesquisa em canais tem focado em novas configurações que melhoram a eficiência em relação às configurações atuais.

2.10.2 Camada distribuidora do gás ou GDL (*gas diffusion layer*)

As propriedades requeridas da camada difusora do gás ou GDL e suas funções (Mathias et al. 2003) são:

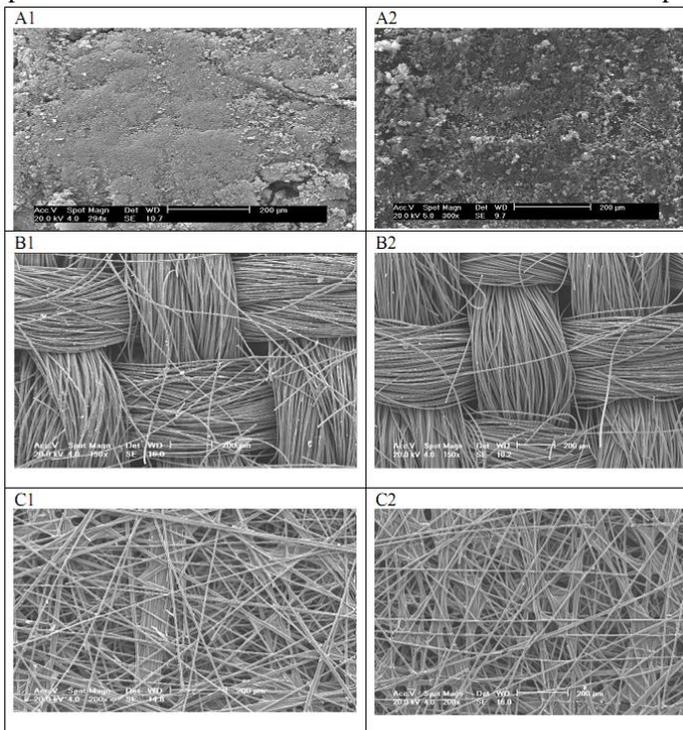
1. Deve ser suficientemente porosa para permitir escoar o combustível (gás ou líquido) e produtos da reação como a água (note que o escoamento dos produtos é oposto à direção dos reagentes).
2. Deve ser elétrica e termicamente condutora, especialmente nas duas faces do GDL. A resistência de contato interfacial é tipicamente mais alta que a resistência à condução através da espessura do GDL.
3. Como a camada de catalisador é formada por partículas pequenas, os poros do GDL devem favorecer na direção do escoamento da camada de catalisador.
4. Deve ser o suficientemente rígido para suportar o MEA ao mesmo tempo em que deve ter alguma flexibilidade para permitir a compressão para garantir um bom contato elétrico.

As camadas de difusão do gás (GDL) estão localizadas em ambos os lados da membrana. Comercialmente estão disponíveis em vários tipos tais como papel de carbono e tecido de carbono, com espessuras que variam de 100 até 400 μm (Virendra et al. 2007). Sendo o principal material de base do GDL, o carbono sofre um tratamento com politetrafluoretileno (PTFE). A quantidade de PTFE usado no GDL varia de 5 % a 30 %. O PTFE (Teflon) é responsável por aumentar a hidrofobicidade do sistema, indispensável ao balanço da água produzida, bem como por proporcionar uma melhor aderência entre as camadas que compõe o MEA.

A Figura 17 apresenta imagens realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) onde são mostradas imagens do papel e do tecido de carbono submetidos a um tratamento de limpeza. As imagens mostradas são antes e depois do tratamento. Através dessas imagens observa-se a diferença apresentada na morfologia do pó de

carbono antes e após tratamento e a morfologia do tecido de carbono permanece quase sem mudanças significativas (Ramos, 2007). Nas imagens A1 e A2 correspondem ao papel de carbono com um aumento de 294x e 300x respectivamente, antes e depois do tratamento de limpeza. Além disso, nas imagens B1 e B2 corresponde ao tecido de carbono sem e com o tratamento de limpeza com um aumento na imagem de 150x. Por último, para as imagens C1 e C2 com aumento de 200x se apresenta o papel de carbono antes e depois do tratamento de limpeza.

Figura 17- Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do papel e do tecido de carbono submetidos a tratamento de limpeza.

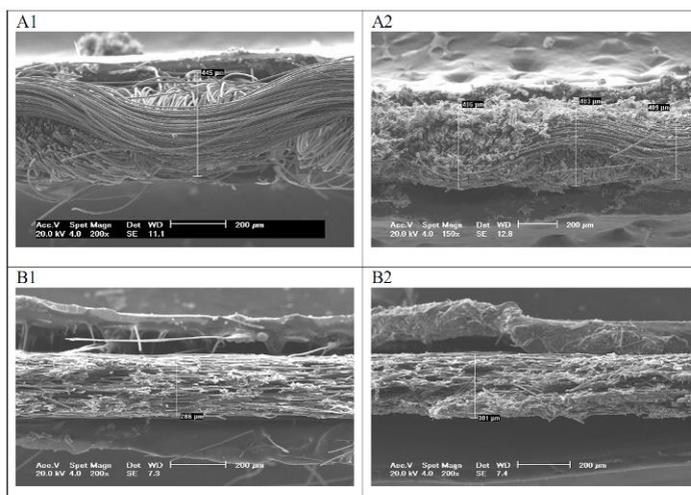


Fonte: Ramos (2007).

Na Figura 18 são mostradas as imagens MEV do tecido carbono (A1) e do papel de carbono (B1) sem impregnação, verificando-se espessuras médias de 466 μm e 283 μm , respectivamente. Com a incorporação de 0,20 g de pó de carbono (com 20 % de PTFE), depositado sobre o tecido de carbono, obteve-se camadas com espessura

média de 26 μm (Figura 18 A2). Com o aumento de massa de pó (0,25 g, 20% de PTFE) obteve-se uma espessura de camada de 55 μm . Para a deposição de camada difusora sobre o papel de carbono similar ao tecido (0,20 g de pó de carbono e 23 % de PTFE) obteve-se uma espessura de 34 μm , valor 30 % superior ao obtido no tecido de carbono.

Figura 18- Imagens realizadas no MEV (aumento de 200x) da espessura do tecido de carbono (A1) e do papel de carbono (B1) sem impregnação e impregnadas com 0,20 g de pó de carbono e 20% de PTFE (A2) e 13% de PTFE (B2).



Fonte: Ramos (2007).

2.10.3 Camada de catalisador

Os eletrodos nas células a combustível são uma fina camada localizada entre a camada do GLD e a membrana polimérica. Nesta camada ocorre a reação de eletro oxidação de etanol e água. Mais precisamente, a reação eletroquímica ocorre sobre a superfície do catalisador sendo esta uma reação heterogênea. Para este tipo de reação participam etanol e água em forma aquosa, produzindo íons (H^+), elétrons (e^-) e dióxido de carbono (CO_2) na fase gasosa. No cátodo, ocorre a reação de redução de oxigênio com os elétrons e os íons H^+ para produzir água ou vapor, dependendo da temperatura de operação.

As reações devem ocorrer em uma zona (região) da superfície química onde as espécies em suas diferentes fases possam coexistir (região de interface tripla: equilíbrio entre fases sólido-líquido-gás).

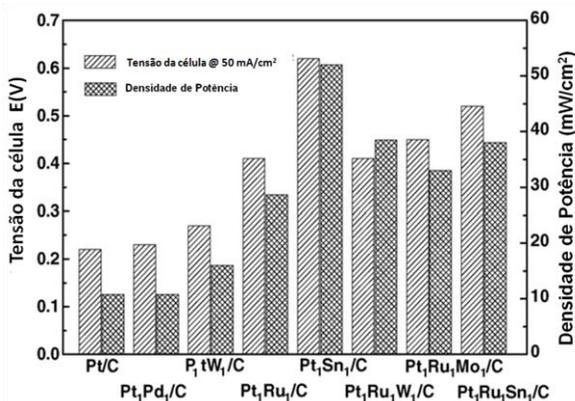
O material escolhido para o catalisador da eletro-oxidação de etanol deve ter afinidade com compostos com C₂. Além disso, a eficácia do eletrocatalisador é avaliada como a capacidade do eletrodo em converter etanol para dióxido de carbono (CO₂) e água (H₂O). Portanto, do ponto de vista da eletro-oxidação na célula a combustível, os materiais que facilitam a oxidação e diminuem o potencial de ativação para valores menores são os de maior interesse. Para diminuir os custos do catalisador e a quantidade de catalisador aplicado a um eletrodo, usualmente o material ativo é disperso sobre um material de suporte (base), aumentando a área superficial de catalise. O material para suporte usado geralmente é o carbono o qual tem uma boa condutividade elétrica. O carbono usado é especialmente carbono XC-72 (Cabot ®) que tem uma área superficial aproximadamente de 240 m²/g (Song et al., 2006).

Platina (Pt) é conhecida como o metal mais ativo para a oxidação de etanol. As pesquisas têm verificado que acontece uma rápida desativação no caso de utilizar eletrodos de platina pura, devido à forte adsorção de produtos intermediários (carbono sólido, monóxido de carbono), especialmente no modo de operação de regime permanente (Lamy et al., 2009). Além disso, procurando incrementar a eficiência da célula e a utilização de combustíveis é fundamental que aconteça a quebra da ligação C-C (carbono- carbono) para provocar uma completa oxidação para dióxido de carbono (CO₂). Portanto, para modificar a superfície catalítica da platina um segundo ou terceiro aditivo é usado (Song et al., 2006 e Lamy et al., 2001). Por exemplo, para a eletro-oxidação de metanol o catalisador binário mais usado e de maior eficácia é PtRu (platina- rutênio) (Schultz et al. 2001, Morimoto et al., 1998). Para etanol, o catalisador mais efetivo que mostrou melhor desempenho até o momento é o PtSn (platina-estanho) como se pode verificar-se na Figura 19. Outros materiais que foram usados como aditivos para produzir eletrodos na eletro-oxidação de etanol além de rutênio (Ru), estanho (Sn) que podem ser combinados com platina (Pt), são: o paládio (Pd), tungstênio (W), molibdênio (Mo) (ver Figura 19).

Na Figura 19 se apresenta o efeito dos diferentes catalisadores combinados com platina (Pt) na atividade da eletro-oxidação de etanol em uma célula a combustível unitária (DEFC). Como se pode apreciar na combinação dos novos catalisadores pode-se promover uma atividade catalítica de maior ou menor intensidade para a oxidação de etanol. O

catalisador de melhor desempenho na eletrocatalise de etanol foi o PtSn/C. Para a densidade de corrente alcançada de 50 mA/cm^2 , a tensão da célula e a densidade de potência são aumentados cerca de três a cinco vezes respectivamente, quando comparados aos catalisadores Pt₁Sn₁/C e Pt/C. Para a realização dos testes foram mantidas as mesmas condições de operação da célula unitária: T = 90 °C; Ânodo: PtM/C, 1,3 mg/cm², C_{etanol}=1,0 mol/L, Vazão Volumétrica: 1,0 mL/min; Cátodo: Pt/C (20%, Johnson Matthey Corp.), 1,0 mg/cm², PO₂ =2,0 atm; Eletrólito: membrana Nafion® 115(Song et al. 2006).

Figura 19- Efeito dos diferentes materiais usados como aditivos na platina para a eletro-oxidação de etanol em uma célula a combustível unitária.



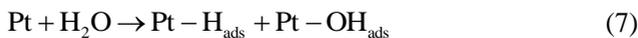
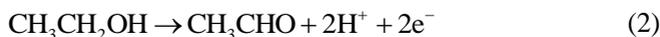
Fonte: Song et al. (2006)

Nos trabalhos de Zhu et al. (2004) e Zhou et al. (2005) apresentam-se valores do potencial de ativação necessário para dar início à eletro-oxidação de etanol. Observando-se que o catalisador Pt₁Sn₁/C apresenta o menor valor do potencial de ativação indicando que se precisa menor energia para ativar a reação de eletro-oxidação em relação aos catalisadores de Pt/C e Pt₁Ru₁/C. As medições foram feitas em relação ao eletrodo dinâmico de hidrogênio (Eletrodo de referência ou EDH) na temperatura de 90 °C. Os resultados do potencial de ativação dos diferentes catalisadores Pt/C, PtRuC e PtSn/C foram de 380 mV, 200 mV e 85 mV respectivamente.

O processo de eletro oxidação de etanol ocorre segundo um mecanismo de múltiplas etapas envolvendo certo número de espécies intermediárias adsorvidas na superfície do catalisador que trazem como

resultado uma oxidação incompleta dos produtos. As espécies intermediárias adsorvidas são principalmente monóxido de carbono (CO_{ads}) e fragmentos de alguns hidrocarbonetos (C-1, C-2). Os principais produtos obtidos da oxidação parcial geralmente são acetaldeído (CH_3CHO) e ácido acético (CH_3COOH) (Otomo et al., 2008).

Usando técnicas cromatográficas para análise detalhada do mecanismo de oxidação de etanol sobre eletrodos de platina em um meio ácido, as reações encontradas foram as seguintes (Lamy et al. (2004)):



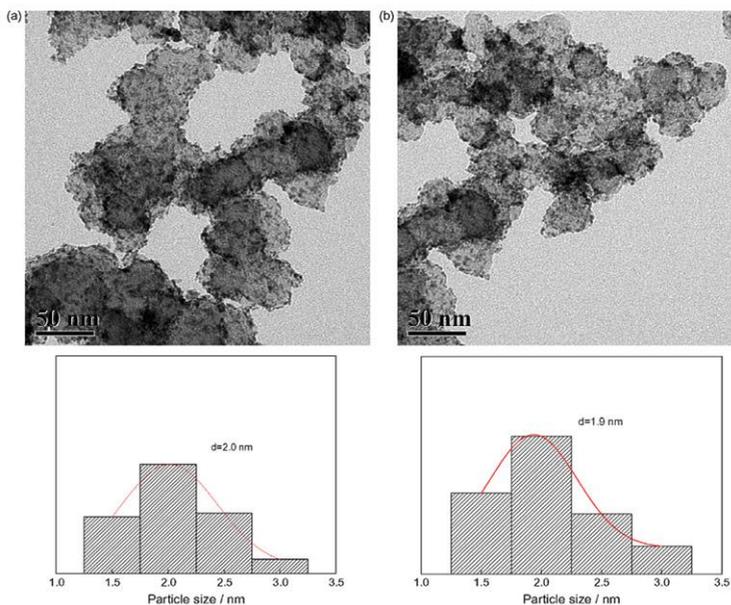
A reação (1) acontece em altos valores de tensão ($E > 0,8 \text{ V}$ vs eletrodo de hidrogênio de referência (EHR)), onde as moléculas da água são ativadas pelas espécies oxigenadas na superfície da platina. A reação (2) ocorre principalmente em baixos valores de tensão ($E < 0,6 \text{ vs RHE}$). A reação (3) ocorre em tensões intermediárias ($0,6 \text{ V} \leq E \leq 0,8 \text{ V}$) com a adsorção dissociativa da água. A oxidação da espécie adsorvida ($\text{CH}_3\text{-CHO}$) produz ácido acético como se mostra na equação (4).

A oxidação para dióxido de carbono é usualmente difícil sobre eletrodos de platina pura (Pt) em temperatura ambiente. Portanto, o monóxido de carbono atua como uma espécie que contamina ou desativa o catalisador. A espécie química metano (CH_4) aparece em traços em tensões intermediárias ($E < 0,4$ vs RHE). Aparição de dióxido de carbono e de metano ocorre de acordo com as reações de (5) até (9). A aparição destas espécies intermediárias ocorre com catalisadores que ajudem na quebra da ligação C-C e na oxidação de monóxido de carbono em valores de baixa tensão.

A deterioração observada no comportamento da platina devido à adsorção de monóxido de carbono é reduzida na presença de estanho.

A Figura 20 apresentando imagens com a distribuição do tamanho de partícula para os catalisadores PtSn/C e PtSnO₂/C com uma escala de tamanho de partícula entre, aproximadamente, 1,5 e 3,0 nm.

Figura 20- Imagens dos catalisadores: (a) PtSnO₂/C , (b)PtSn , usando microscópio eletrônico de transmissão (MET)



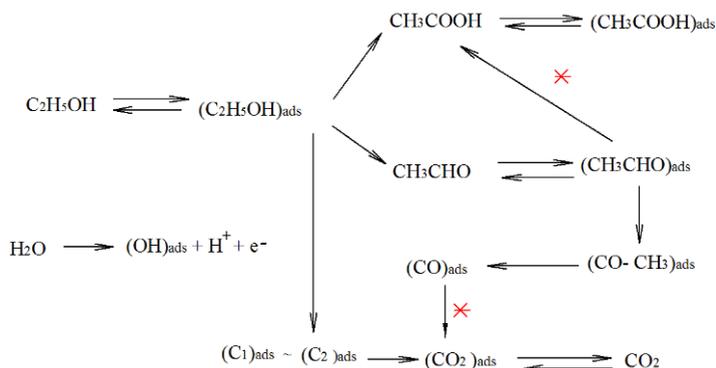
Fonte: Zhu et al. 2004.

Na Figura 21, baseando-se nos trabalhos realizados por Zhou et al. (2004), Lamy et al. (2001) e Song et al. (2006), apresenta-se o

mecanismo de eletro oxidação de etanol sobre um catalisador bimetálico PtSn. O mecanismo pode ser explicado como segue.

O etanol é adsorvido na superfície do catalisador onde sofre a transformação para ácido acético ou acetaldeído. O acetaldeído formado pode desorver ou sofrer transformação para um grupo metil e monóxido carbono. O monóxido de carbono sofre desorção ou é transformado em dióxido de carbono. O mecanismo de eletro oxidação de etanol sobre PtSn/C mostra que o processo de adsorção e transformação de etanol e suas espécies intermediária acontecem sobre os sítios ativos de platina (Pt) e a adsorção dissociativa da água acontece sobre os sítios de estanho (Sn) que contém oxigênio na superfície. A relação bifuncional da platina com estanho é mostrado com as estrelas na Figura 21.

Figura 21- Representação esquemática da eletro oxidação de etanol sobre catalisador PtSn.



Fonte: Song et al. 2006.

Outros trabalhos como Camara e Iwasita (2005) e Gomes (2006) apresentam os produtos intermediários e finais do mecanismo da reação de eletro oxidação de etanol sobre Pt ou PtSn. O primeiro descreve o efeito da concentração nos caminhos da reação de oxidação de etanol e Gomes (2006) encontrou certos produtos intermediários que anteriormente não tinham sido identificados. Na Figura 22, mostram-se os caminhos alternativos baseados nos resultados obtidos do estudo da reação de eletro-oxidação de etanol em meio ácido. Na primeira etapa da reação se mostram a produção dos derivados de etanol secundário e o

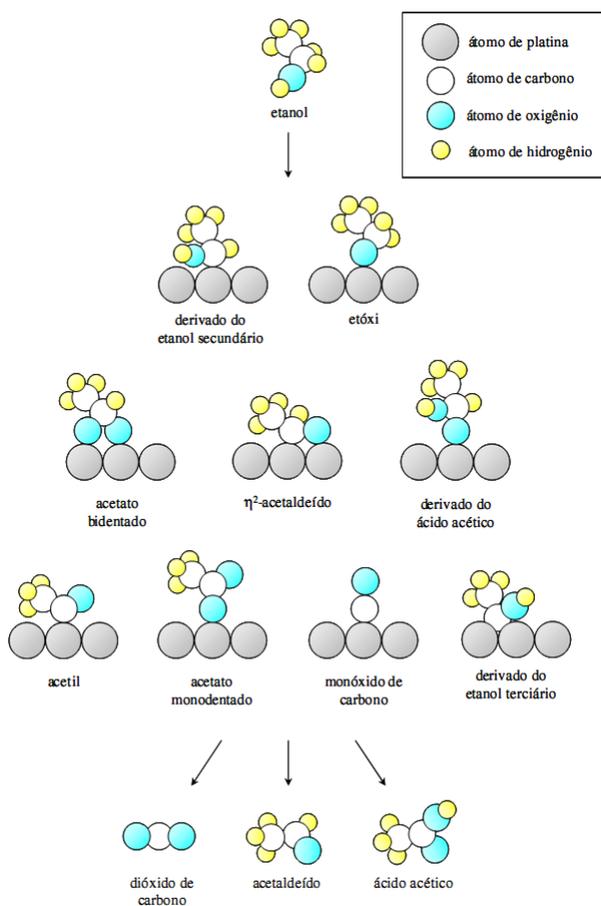
etóxi como as principais espécies no começo da reação. Na segunda etapa aparecem novas espécies intermediárias como acetato bidentado, η^2 -acetaldeído e derivado de ácido acético. Na terceira etapa aparecem as espécies acetil, acetato monodentado, monóxido de carbono e derivado de etanol terciário. Na última etapas do mecanismo de reação aparecem três espécies como produtos principais, sendo estes o dióxido de carbono (CO_2), acetaldeído (CH_3CHO) e ácido acético (CH_3COOH). Os vários intermediários mostrados não são incluídos no mecanismo descrito na Figura 21, devido à incerteza nos parâmetros das taxas de reação, que foram identificados utilizando as técnicas de espectroscopia de soma de frequência (SFG) e de infravermelho.

O mecanismo da Figura 21 foi tomado como base para determinar o caminho da reação deste trabalho.

2.10.4 Membrana polimérica

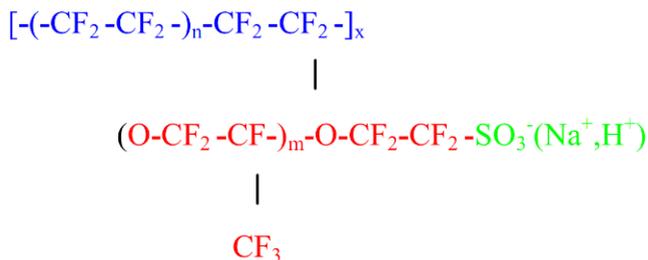
A membrana ou eletrólito da célula a combustível deve apresentar alta condutividade iônica, ser seletiva e ser impermeável ao combustível (líquido ou gás) utilizado para alimentação da célula. Também deve possuir alta estabilidade química e mecânica no ambiente de trabalho. Sua função é possibilitar o fluxo de prótons do ânodo para o cátodo, garantindo a eletro neutralidade nas meias-células e o funcionamento contínuo da célula a combustível. Tipicamente, as membranas para as células a combustível do tipo PEM são fabricadas de ionômeros de ácido perfluorcarbono sulfonado (PSA). Este é essencialmente um copolímero de tetrafluoretileno (PTFE) e vários monômeros perfluoro sulfonados. A melhor membrana usada até o momento é o Nafion[®]. A ramificação consiste em um perfluorado vinil poliéster, ligado ao PTFE via átomos de oxigênio. Os grupos sulfônicos (SO_3H) nas extremidades dão ao polímero uma capacidade de troca de cátions. A Figura 23 mostra o esquema que representa a molécula de Nafion.

Figura 22- Intermediários propostos para reação de eletro oxidação de etanol sobre platina em meio ácido.



Fonte: Gomes (2006).

Figura 23- Estrutura da membrana de Nafion®, sendo que $n=5$, $x=1000$ e $m \approx 1$.



Fonte: Ramos (2006)

As membranas de Nafion são feitas em diferentes tamanhos e espessuras. Estas são marcadas com uma letra N seguida por três ou quatro dígitos. Os primeiros dois dígitos representam o peso equivalente, estimado em função da massa do polímero seco por mol de grupos sulfônicos, dividido por 100 e os dois últimos dígitos a espessura em milésimos de polegada (1 mill = 0,001 polegadas = 0,0254 mm). O Nafion está disponível em várias espessuras, especialmente 50, 89, 125, 178, 250 μm . Por exemplo, O Nafion® 117 tem um peso equivalente de 1100 e sua espessura de 0,183 mm. A Tabela 6, de Souzy e Ameduri (2005), apresentam características de diferentes membranas comerciais.

As propriedades de transporte iônico são relacionadas ao conteúdo de água na membrana. O conteúdo da água na membrana usualmente é expresso como grama de água por grama do polímero seco ou, alternativamente, por número de moléculas de água por número de grupos de ácido sulfônico presentes no polímero, conforme

$$\lambda = N(\text{H}_2\text{O}) / N(\text{SO}_3\text{H}) \quad (2.89)$$

A membrana de Nafion está em equilíbrio com água líquida quando existem 22 moléculas de água por grupo sulfonado. A máxima água adsorvida da fase vapor, quando esta está saturada, é aproximadamente 14 moléculas de água por grupo sulfonado (Barbir (2003) *apud* Gottesfeld et al. (1997)).

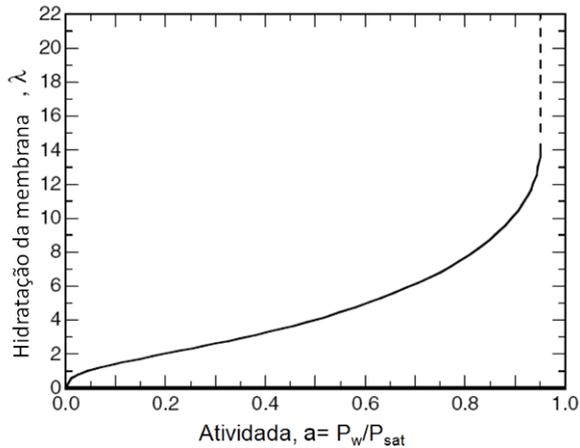
Tabela 6- Diferentes membranas comerciais.

Parâmetros estruturais (Monômeros contidos)	Fornecedores e marcas comerciais	Peso equivalente $W_{eq}(g^{-1})$	Espessuras
n=1;x=5-13,5; p=2	Dupont		
	Nafion® 120	1200 (0,83)	250
	Nafion® 117	1100 (0,91)	175
	Nafion® 115	1100 (0,91)	125
	Nafion®112	1100 (0,91)	50
n=0-1; p=1-5	Asahi Glass		
	Flemion®T	1000 (1,00)	120
	Flemion®R	1000 (1,00)	80
	Flemion®S	1000 (1,00)	50
n=0;p=2-5;x=1,5-14	Asahi Chemicals		
	Aciplex ® S	1000-1200 (0,83-1,00)	25-100
n=0;p=2;x=3,6-10	Dow Chemical		
	Dow®	800 (1,25)	
	Solvay Hyflon®Ion	900(1,11)	125

A diferença entre o equilíbrio com água líquida e com água vapor até hoje é objeto de pesquisa. A curva de equilíbrio de fase entre o Nafion (um polímero) e a água (vapor) foi modelada classicamente como função da atividade que é definida pela relação entre a pressão parcial do vapor e a de saturação da água na temperatura do experimento multiplicada pela fração molar da água ($a = y_w P/P_{sat}$). Para Nafion 117, um ajuste às medições efetuadas com água vapor em diferentes pressões parciais (mostrado na Figura 3.13) forneceu (Springer et al., (1995)).

$$\lambda = 0,043 + 17,8 \times a - 39,85 \times a^2 + 36,0 \times a^3, 0 < a \leq 1 \quad (2.90)$$

Figura 24- Equilíbrio de fase da água vapor com a membrana de Nafion 117 (isoterma de adsorção) na temperatura de 30 °C.



Fonte: Larmini e Dicks, (2003).

Experimentos de equilíbrio entre a membrana de Nafion e a água líquida resultaram em valores de λ iguais a 22, uma absorção da água maior do que o valor $\lambda=14$ previsto pela isoterma de adsorção com $a = 1$. Esse fenômeno é conhecido como paradoxo de Schroeder e suscitou os autores a extrapolar a isoterma de equilíbrio de fase para valores de $a > 1$, na forma

$$\lambda = 14 + 1,4(a - 1), 1 < a \leq 3 \quad (2.91)$$

admitindo uma variação linear de λ para valores maiores que 14. Esse efeito é muito provavelmente resultado da relaxação mecânica das fibras de Nafion quando em contato com água líquida, alterando a forma e dimensão dos canais hidrofílicos. Porém, não é claro de que forma a atividade deve ser calculada no equilíbrio com água líquida. Assim, a maioria dos autores simplesmente admite $\lambda=22$ para o Nafion em contato com excesso de água líquida.

A condutividade protônica da membrana PFSA é função do conteúdo de água e da temperatura. Para uma membrana totalmente hidratada ($\lambda=22$) a condutividade protônica é cerca de 0,1 S/cm em temperatura ambiente e em $\lambda=14$ (membrana em equilíbrio com o vapor da água) é perto de 0,06 S/cm. A condutividade protônica aumenta com a temperatura e na temperatura de 80 °C atinge 0,18 S/cm

para uma membrana imersa em água. Baseados em medições, Springer et al. (1995) apresentaram uma correlação para a condutividade iônica em função do conteúdo da água (S/cm) e da temperatura na forma,

$$k = (0,005139 \times \lambda - 0,00326) \times \exp\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right) \quad (2.92)$$

Como a água possui um papel crítico na função primária da membrana que é a condução de prótons, manter uma quantidade alta de água na membrana é de importância fundamental. Os mecanismos físicos relacionados com água são:

- Geração da água no lado do cátodo em uma razão proporcional à geração de corrente,
- O arrasto eletro osmótico do ânodo para o cátodo, na qual os prótons em seu caminho arrastam uma ou mais moléculas da água,
- A difusão devido ao gradiente de concentração da água através da membrana,
- A permeação hidráulica devida à diferença de pressão entre o ânodo e cátodo.

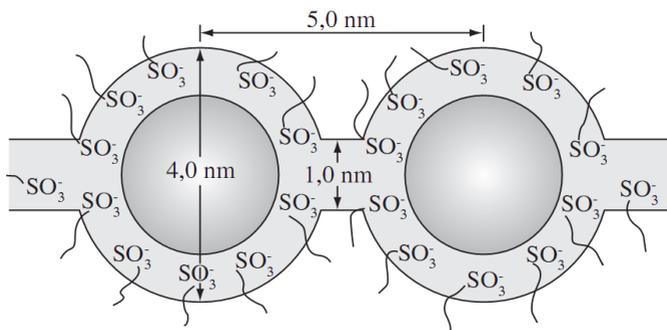
Para uma membrana fina ($< 20\mu\text{m}$), a difusão da água do cátodo para o ânodo deve ser suficiente para contrapor-se ao efeito da secagem no ânodo devido ao arrasto eletro osmótico. No entanto, para uma membrana espessa ($< 30\mu\text{m}$) a secagem pode acontecer no lado do ânodo, particularmente em altas densidades de corrente.

Em princípio, a membrana poderia ser impermeável para as espécies reagentes, para prevenir a mistura antes de ter uma chance de participar na reação eletroquímica. Portanto, devido à estrutura da membrana ser essencialmente porosa possuindo água com solubilidade ao hidrogênio e oxigênio, pequenas quantidade de gás ou líquido (etanol) atravessam a membrana (*Crossover*).

Além das membranas de eletrólito polimérico que inclui sulfonação ou poli sulfonação (PFS), para células a combustível existem outros tipos altamente pesquisadas como as membranas polietersulfonadas (PES), polieteretercetona (PEEK) ou polietercetona (PEKK), poliamida (PI), além de outros tipos de membranas de tipo polimérica. Li et al., (2003) apresentam informação mais detalhada sobre estes polímeros.

A condutividade prótonica através de membranas de Nafion® é uma das mais importantes propriedades para aplicação nas células a combustível, pois, a interrupção do fluxo de prótons através da membrana faria com que o circuito elétrico da célula fosse interrompido e, com isso, a célula parasse de funcionar. A densidade de corrente é proporcional à velocidade do fluxo de H^+ através da membrana. Existem na literatura modelos que procuram explicar este transporte iônico através da membrana e o modelo mais aceito atualmente é o modelo da rede de clusters (“*cluster network model*”). O Nafion® formaria clusters iônicos (agregados iônicos), aproximadamente esféricos, com estrutura do tipo micelar invertida, conforme a Figura 25 (Smitha et al., 2005, Kreuer et al., 2004 *apud* Perles, 2008).

Figura 25- Estrutura tipo “micelar invertida” para o Nafion® hidratado.



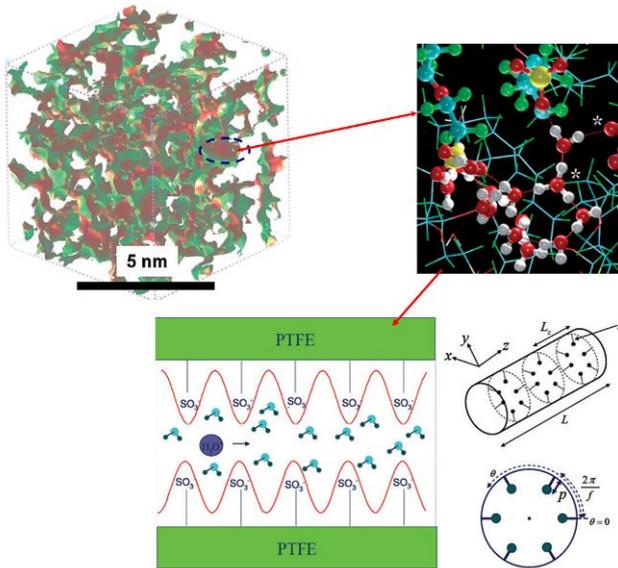
Fonte: Perles (2008).

Segundo os estudos de Gierke e Hsu *apud* Perles (2008), Vishnyakov e Neimark (2001), o Nafion® seco possui clusters (poros) de cerca de 1,8 nm, na superfície dos quais estão distribuídos os grupos sulfônicos (aproximadamente 26 grupos de $-SO_3^-$ por cluster). Segundo o modelo, os clusters estão conectados entre si por estreitos canais tubulares hidrofílicos com até 1 nm de diâmetro (Perles, 2008 *apud* Smitha et al. 2005). Quando o Nafion é hidratado ocorrem mudanças morfológicas e dimensionais. O aumento do conteúdo de água durante a hidratação das membranas ocorre pela expansão do tamanho dos clusters ocasionando uma redistribuição dos grupos sulfônicos, aumentando o número de moléculas por sítio iônico. No estado hidratado esses clusters atingem diâmetro de 4 a 5 nm, possuem uma distância média de 5 nm entre si, chegando a possuir até 1000 moléculas

de água dentro de um único poro (Perles, 2008 *apud* Smitha et al., 2005).

Na literatura encontram-se estudos para simulação de modelos na escala atômica e de meso escalas tentando explicar os fenômenos físicos dentro da membrana polimérica como a condução protônica. Elliot e Paddison (2007) mostram a modelagem da morfologia e o transporte protônico nas membranas PFSA.

Figura 26- Modelagem e morfologia do transporte protônico dentro uma membrana PFSA.



Fonte: Elliot e Paddison (2007).

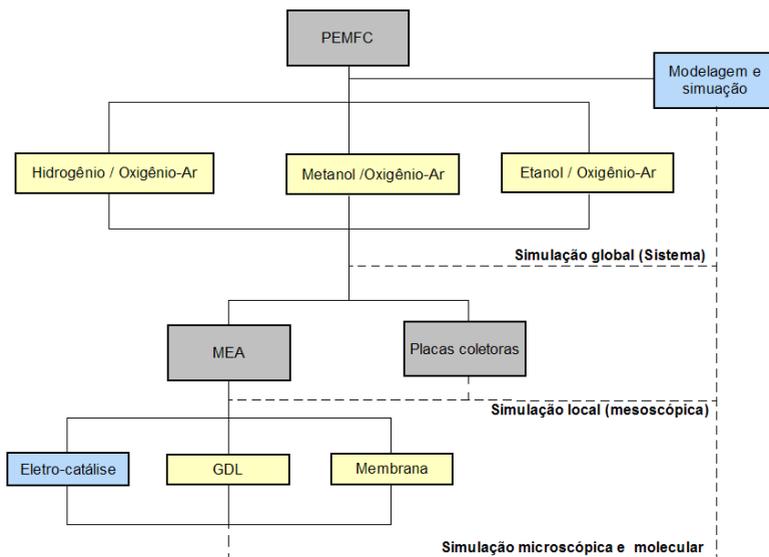
Não é objetivo de este trabalho aprofundar na descrição molecular da membrana de Nafion. Aqui, enfoca-se na estrutura macroscópica padrão de uma célula de etanol direto, com Nafion como eletrólito e PtSn/C catalisador. O mecanismo cinético desenvolvido para a camada catalítica será baseado em Song et al. (2006), conforme esquematizado na Figura 21.

A seguir, revisa-se a literatura em célula a combustível tipo PEM especialmente focada ao tema deste trabalho.

2.11 Revisão da literatura sobre células a combustível de etanol direto tipo PEM (DEPEMFC)

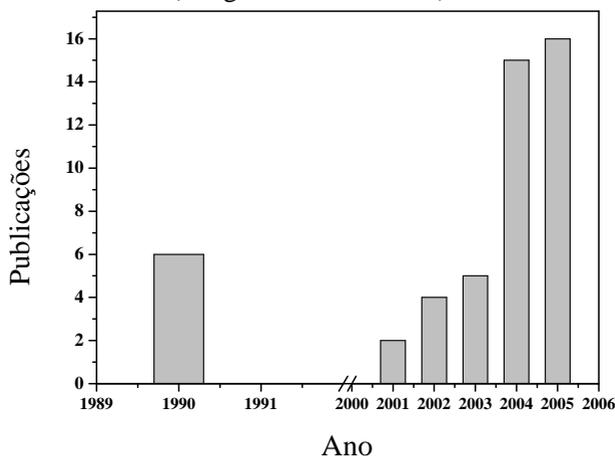
Na literatura nestas ultimas décadas existem diversos trabalhos sobre as células a combustível tipo PEM operando com hidrogênio, que tem sido as mais estudadas. Entre os trabalhos que enfocam a modelagem e características deste tipo de células, encontram-se Souza e Gonzáles (2005), Biyikoglu (2005) e Cheddie e Munroe (2005). Em segundo plano em número de pesquisa, aparecem as células a combustível de metanol direto (DMFC) que surgiram como uma possibilidade de usar um combustível líquido com alta densidade volumétrica de energia como uma opção na substituição do hidrogênio comprimido (H_2) (Hooger, 2003). Em terceiro plano, aparece a pesquisa utilizando etanol como combustível. O etanol alia a alta densidade energética (8 kW/kg) com menor toxicidade que o metanol (Lamy et al. 2001, Zhou et al. 2003). Portanto, as células de metanol e hidrogênio serviram de base para as pesquisas em células a combustível de etanol direto do tipo membrana trocadora de prótons (DEPEMFC). Na Figura 27, apresenta-se um diagrama com as principais áreas de desenvolvimento em células a combustível do tipo PEM.

Figura 27- Diagrama mostrando as diferentes áreas de desenvolvimento em células PEM.



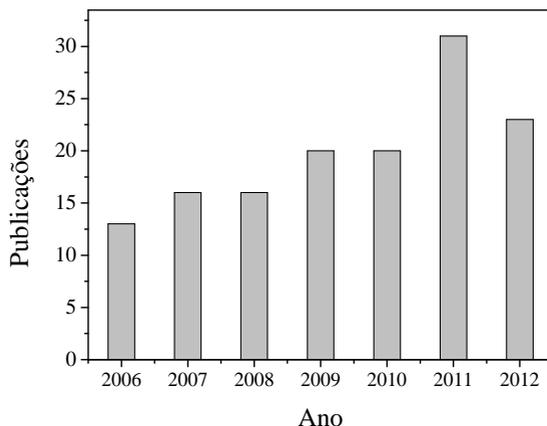
Nas últimas duas décadas, tem aumentado o interesse pelo estudo da célula de etanol direto de baixa temperatura tipo PEM. Song e Tsiakaras (2005) apresentaram um estudo sobre os diferentes trabalhos realizados com a célula a combustível de etanol direto de baixa e alta temperatura (PEM e SOFC). Na Figura 28 apresenta-se o número de publicações realizadas de 1990 até 2005 para este tipo de célula de baixa temperatura (DEPEMFC). Além disso, na Figura 29 se apresenta a pesquisa realizada pela Thomson Reuters sobre o número de trabalhos publicados em células de etanol direto de baixa temperatura no período de 2006 até 2012. Desta forma se complementa o estudo realizado pelo Song e Tsiakaras (2005).

Figura 28- Publicações realizadas de célula de etanol direto DEPEMFC (Song e Tsiakara , 2005).



Fonte: Song e Tsiakara (2005).

Figura 29- Publicações realizadas de célula de etanol direto período 2006 até 2012.



Fonte: Portal Thomson Reuters (2013).

A seguir, revisam-se alguns trabalhos sobre as células a combustível (DEPEMFC) encontrados nestas últimas duas décadas e de alguns outros trabalhos que serviram de base para este estudo. Esta revisão bibliográfica foca de trabalhos experimentais na área de eletro-catálise, análise termodinâmica e modelagem numérica.

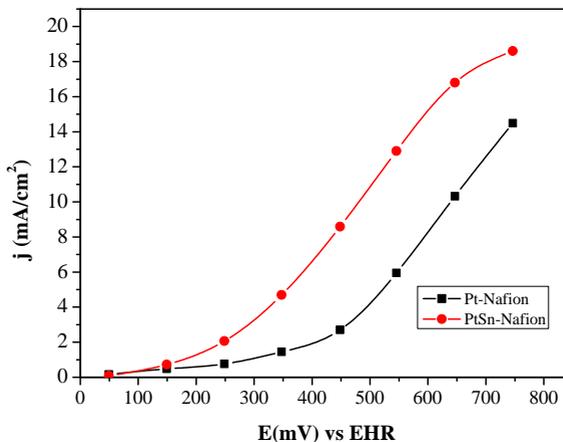
2.12 Trabalhos experimentais

Diferentes catalisadores tem sido testados na eletro-oxidação de etanol. Dentre os trabalhos experimentais, encontram-se Delime et al. (1999), Lamy et al. (2001), Song et al. (2005), Vigier et al. (2004), Vigier et al. (2006), Vieger F. et al. (2004), Zhu et al. (2006), Wang et al. (2008), Colmati et al. (2007) e Andreadis et al. (2006).

Os estudos experimentais realizados durante estas ultimas décadas têm mostrado que a oxidação sobre catalisadores de Pt apresenta uma rápida desativação pela presença de CO sobre a superfície catalítica em baixos valores de potenciais. Portanto a atividade catalítica melhora com a presença de estanho (Sn) na superfície do catalisador ajudando à oxidação e a remoção de CO em baixos potenciais. O estanho seria o responsável pela adsorção da água para produzir a espécie hidroxila (OH) responsável pela geração do oxigênio necessário para a oxidação das espécies intermediarias que se formam no processo de oxidação do etanol. Esse aspecto é mostrado claramente nos resultados de Delime et al. (1999). Esses autores estudaram a reação anódica da célula de etanol

direto (DEFC) em catalisadores de platina (Pt) e platina-estanho (PtSn). Os eletrodos testados foram denominados de Platina-Nafion® (Pt-PEM) e Platina-estanho-Nafion® (PtSn-PEM) com uma concentração de etanol na alimentação de $1,5 \times 10^{-2}$ M ($M = \text{mol/L}$). Na Figura 30, apresentam-se as curvas de polarização obtidas para os eletrodos. Esses resultados confirmam a forte influência da presença de (Sn) na eletro-oxidação de etanol sobre platina.

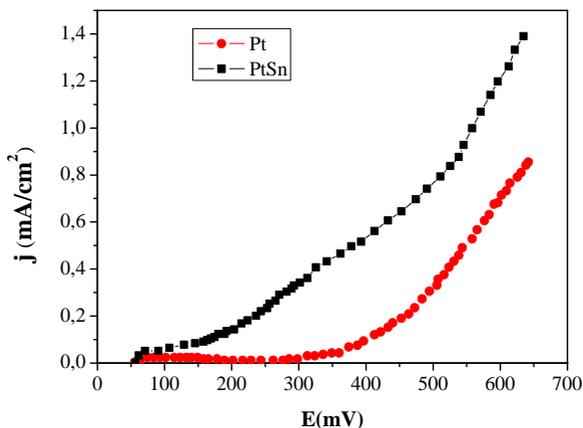
Figura 30- Curva de polarização estacionária da densidade de corrente (j) versus tensão (E) para catalisadores Pt-Nafion® e PtSn-Nafion®.



Fonte: Delime et al. (1999).

O mesmo comportamento de aumento da velocidade de eletro-oxidação na presença de estanho é evidenciado pelas medições de Vigier et al. (2004). Eles estudaram a eletro-oxidação de etanol sobre catalisadores Pt e PtSn, usando técnicas de espectroscopia e cromatografia. A composição atômica do catalisador utilizada foi de 100 átomos de platina por 20 átomos de estanho, denominado PtSn (100:20). Na Figura 31, mostra-se a curva de polarização $j(E)$ obtida para Pt e PtSn. Para o catalisador de Pt a oxidação de etanol só começa no potencial de 0,3 V e sobre o catalisador de PtSn começa em 0,1 V, o que representa uma diferença de 0,2 V. Novamente, esses autores obtiveram valores maiores de densidade de corrente em menores valores de potencial com o catalisador PtSn.

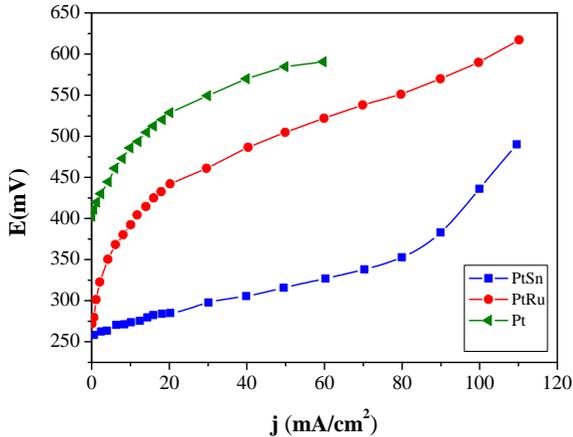
Figura 31- Curva de Polarização para eletro oxidação de etanol sobre catalisadores de Pt e PtSn (100:20) (30 % w do metal).



Fonte: Vigier et al. (2004).

Lamy et al. (2001) trabalharam com álcoois de baixo peso molecular tais como etanol, etileno glicol e n-propanol tentando explicar o mecanismo da reação e atividade catalítica da platina (Pt) utilizada no ânodo. Para a eletrooxidação de etanol, eles utilizaram eletrodos com os catalisadores platina (Pt), platina-rutênio (PtRu) e platina-estanho (PtSn). A Figura 32 mostra os resultados das medições. Observa-se que o catalisador de melhor desempenho foi o eletrodo a base de PtSn/C, confirmando novamente a sinergia da platina e o estanho no processo de oxidação de etanol. Os testes foram realizados sob as seguintes condições: alimentados pela mistura de etanol-água líquida, temperatura da célula de 90 °C, catalisador ânodo 1 mg cm⁻², catalisador cátodo 1 mg Pt cm⁻².

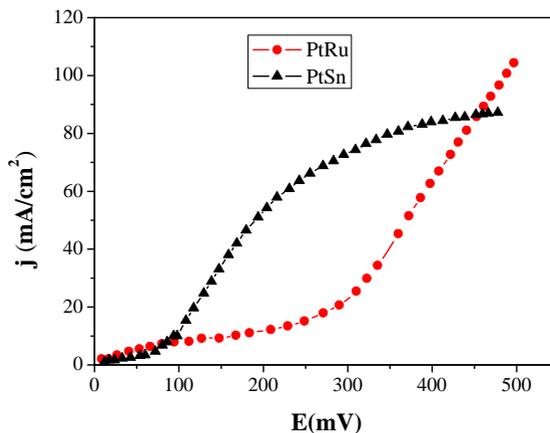
Figura 32- Comparação das características do ânodo para a oxidação de etanol sobre eletrodos constituídos de Pt-X-Nafion®(X=Pt,PtRu,PtSn).



Fonte: Lamy et al. (2001).

Song et al. (2005) estudaram a eletro-oxidação de etanol sobre catalisadores platina-rutênio (PtRu) e platina-estanho (PtSn). A Figura 33 apresenta as curvas de polarização medidas por esses autores na temperatura de 90 °C e com uma concentração de etanol em solução de 1,0 M. Observa-se que o catalisador de PtSn acima dos potenciais de 100 mV até 400 mV tem melhor desempenho ou atividade que o catalisador PtRu. Esse comportamento é oposto ao exibido na eletro-oxidação de metanol, na qual o catalisador PtRu apresenta melhor desempenho do que o catalisador PtSn.

Figura 33- Curva de polarização da eletro oxidação sobre catalisadores de PtRu e PtSn, $C_{EtOH}=1,0$ M, $T=90$ °C.

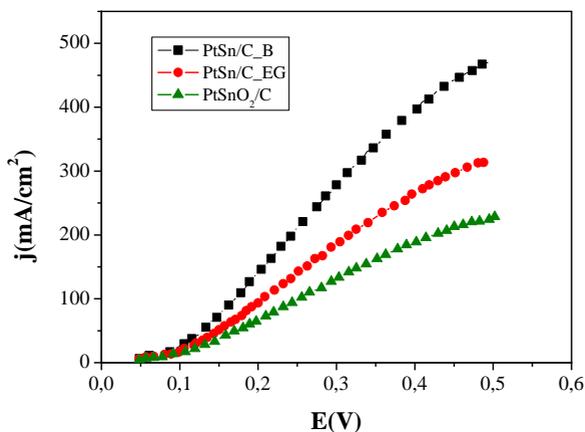


Fonte: Song et al. (2006).

Zhou et al. (2003) apresentam uma nova técnica para o preparo de vários tipos de catalisadores a base de platina (Sn, Ru, W, Pd, Mo) suportado sobre carbono X-72R, mostrando que os melhores catalisadores testados foram os que continham PtSnC numa faixa de temperatura de 75 a 90 °C. Em Zhou et al.(2004), vários catalisadores suportados em PtSn e PtSnRu foram preparados com diferentes raios atômicos e testados em baixa temperatura de operação de $T = 90$ °C. A caracterização realizada por difração de raios x (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) indicaram que todos os catalisadores mostraram tamanhos de partículas nanométricas uniformes e tamanhos de partículas médios menores que 3,0 nm. Também encontrou-se que os catalisadores de PtSn apresentam melhor desempenho para a eletro-oxidação de etanol. Os resultados obtidos para catalisadores produzidos por diferentes rotas foram sumarizados por Zhu et al. (2008). Na Figura 34 são apresentadas três curvas de polarização medidas por Zhu et al. (2008) para a eletro-oxidação de etanol sobre eletrodos a base de platina-estanho (PtSn/C) obtidas de diferentes processos de fabricação mantendo a mesma quantidade de catalisador e proporção de platina em peso de 40 % (wt) e relação do raio atômico de 3:1 para platina:estanho. Os eletrodos foram denominados de PtSnO₂, PtSn/C-EG e PtSn/C-B. As curvas foram obtidas a temperatura de 90 °C e com concentração de etanol de 1,5 M. Observa-se que o eletrodo de melhor desempenho é

denominado PtSn/C-B seguido dos eletrodos PtSn/C-EG e PtSnO₂/C. O ânodo alimentado com 1,5 mol L⁻¹ de etanol com uma vazão volumétrica de 1 mL min⁻¹, e cátodo alimentado com hidrogênio na vazão volumétrica de 30 mL min⁻¹.

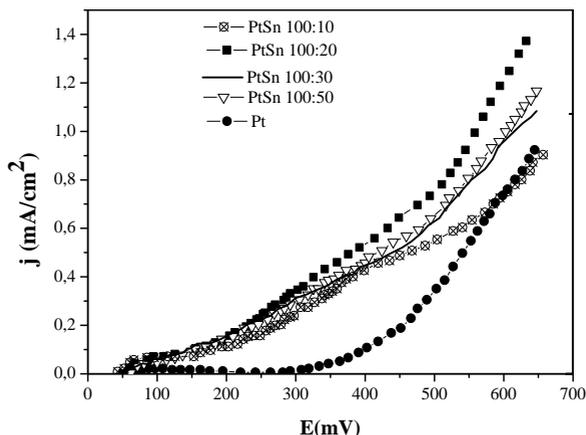
Figura 34- Curvas de polarização do ânodo da célula de etanol direto (DEFC) com eletrodos a base de catalisadores PtSnO₂/C, PtSn/C-EG, PtSn/C-B e T=90 °C.



Fonte: Zhou et al. (2003).

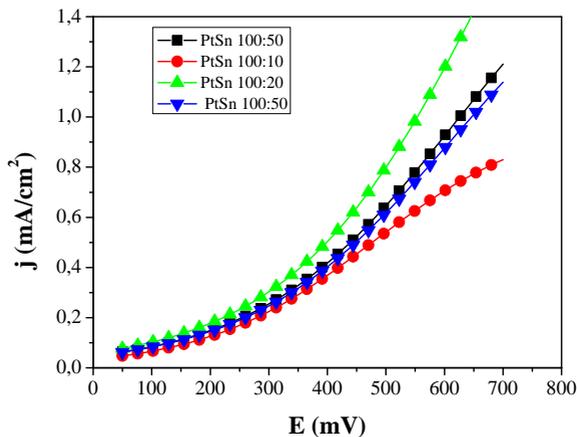
Vigier et al. (2004) estudaram a eletro-oxidação de etanol em catalisadores a base de platina para aplicação em célula de etanol direto. Entre os eletros testados tem se Pt, PtSn, PtRe (Re = rênio) na relação atômica Pt/Sn de (100:20) até (100:50). Na Figura 35, mostra se a curva de polarização de etanol sobre catalisadores Pt/C e PtSn/C (30% de carga metálica do catalisador). Estas curvas foram obtidas em meio ácido com uma concentração de 0,1 M de ácido perclórico (HClO₄), uma concentração de 1,0 M de etanol e na temperatura de 20 °C.

Figura 35- Curva de polarização $j(E)$ para oxidação de etanol sobre catalisadores de Pt/C e PtSn/C (30% de carga). Relação atômica Pt/Sn de 100:10, 100:20, 100:30 e 100:50.



Fonte: Vigier et al. (2004).

Figura 36- Curva de polarização $j(E)$ para oxidação de etanol gerada pelo Modelo para PtSn de (100:10) até a(100:50) na $T=293$ K e $C_{EtOH} = 1,0$ M.

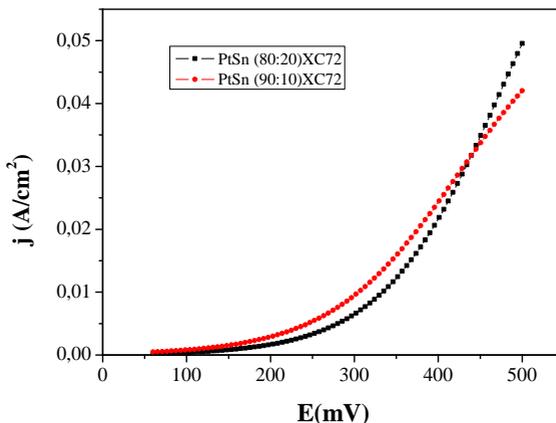


Na Figura 36, apresentam-se a comparação dos resultados do modelo para os catalisadores com diferentes relações em peso do

catalisador (W%). As curvas mostram a existência de uma relação ótima entre platina e estanho em torno de 100:20.

Vigier et al. (2006) testaram vários tipos de catalisadores visando sua aplicação em células a combustível de etanol direto tipo PEM de baixas temperatura, trabalhando em temperatura de 80 a 120 °C. Os catalisadores analisados foram: Pt/XC72, PtSn(90:10)/XC72, PtSn(80:20)/XC72, PtRu(80:20)/XC72 e PtMo(80:20)/XC72 (Pt=Platina, Sn = estanho, Mo = Molibdênio e Ru = Rutênio). Dos resultados de Vigier et al. (2006), observa-se que os catalisadores bi metálicos a base de PtSn foram os de melhor atividade catalítica. Na Figura 38 são mostradas as curva de polarização para dois catalisadores a base de PtSn que possuem configuração atômica diferentes, denominados PtSn(90:10)/XC72 e PtSn(80:20)/XC72. O melhor catalisador foi o catalisador com 90 % de platina e 10 % estanho denominado PtSn(90:10)/XC72, obtendo sua melhor atividade na faixa de potencial de 150 a 500 mV vs EHR (medido em relação ao eletro padrão de hidrogênio) e altas densidades de correntes maiores que dos outros catalisadores.

Figura 37- Eletro-oxidação de etanol sobre catalisadores PtSn/XC72 (80:20) e PtSn/XC72 (90:10).

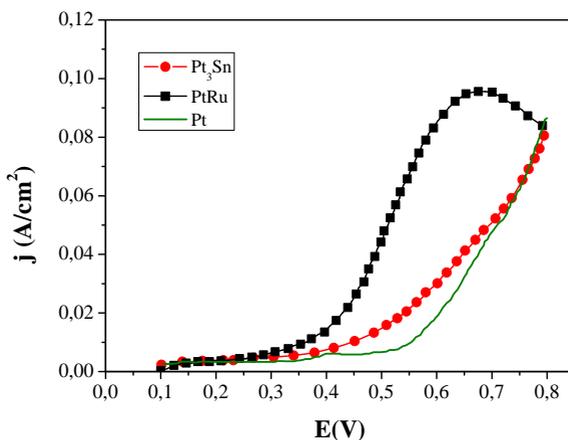


Fonte: Viger et al. (2006).

Colmati et al. (2005) estudaram a oxidação eletroquímica de etanol em solução ácida para as células a combustível de etanol direto (DEFC) em temperaturas de 70 °C a 100 °C. Colmati et al. (2006) estudaram o efeito da temperatura sobre a oxidação de etanol sobre eletro-catalisador de Pt, PtRu e Pt₃Sn suportado em carbono. Os catalisadores foram

estudados em solução ácida, na temperatura ambiente e na faixa de temperatura de 70 °C a 100 °C. Na Figura 38, apresenta-se o voltamograma de varredura linear para oxidação de etanol sobre os eletro-catalisadores de Pt/C, Pt₃Sn/C e PtRu/C. Observa-se que em temperatura ambiente o catalisador PtRu tem melhor atividade que o Pt₃Sn. Segundo Colmati et al. (2006), o catalisador de Pt₃Sn apresentou melhor desempenho ou atividade acima da temperatura de 70 °C. O voltamograma de varredura linear foi obtido em uma célula unitária que é alimentada com uma concentração de etanol de 1,0 mol L⁻¹ em uma vazão de 1 mL min⁻¹.

Figura 38- Voltamograma de varredura linear para oxidação de etanol sobre eletro-catalisadores Pt/C, Pt₃Sn/C e PtRu/C.

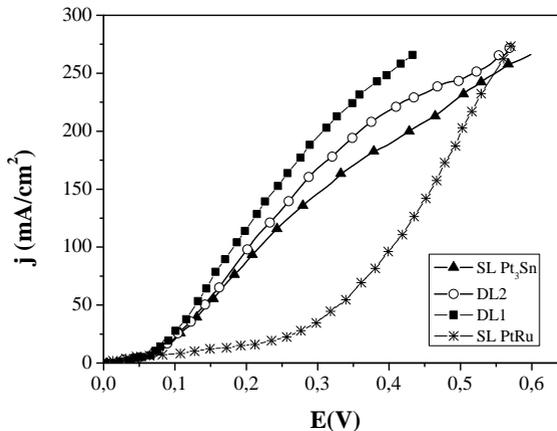


Fonte: Colmati et al. (2006).

Wang et al. (2008) estudaram o desempenho da célula de etanol direto (DEFC) com catalisador de dupla camada no ânodo. Foram utilizadas duas configurações reversas que consistem em catalisadores com 45 % (w) em peso de Pt₃Sn/C e PtRu/C. Na Figura 39, apresenta-se um voltamograma de varredura linear para oxidação de etanol para os catalisadores mono camadas Pt₃Sn/C e PtRu/C e os de dupla camada identificados como DL1 (Pt₃Sn/C -PtRu/C) e DL2 (PtRu/C- Pt₃Sn/C). Os eletrodos constituídos da dupla camada apresentaram melhor desempenho na oxidação de etanol que os catalisadores de camada simples. Para realização do teste o ânodo foi alimentado com uma

solução de etanol de $1,5 \text{ mol L}^{-1}$, e o cátodo foi alimentado com $0,1 \text{ Mpa}$ de hidrogênio em uma taxa de 50 mL min^{-1} .

Figura 39- Curva de polarização do ânodo da DEFC com diferentes camadas de catalisador em $90 \text{ }^\circ\text{C}$, gravado em um escâner em uma velocidade de 1 mV/s .



Fonte: Wang et al. (2008).

Outros autores estudaram diferentes aspectos. Song et al. (2004) estudaram o efeito “*Crossover*” de metanol e etanol sobre o desempenho das células de etanol direto (DAFCs) com ânodo de PtRu/C. Neste trabalho se mediram as diferentes taxa de “*crossover*” através de uma membrana de Nafion® 115 em diferentes faixa de temperaturas e concentrações. Song et al. (2005) apresentam o efeito do procedimento de preparação do MEA sobre o “*crossover*”, e o desempenho da DEFC. Gavillon (2006) estudou protótipos de células a combustível com membrana para troca de prótons (PEM) com utilização direta de metanol e etanol. Piasentin et al. (2006) analisaram a eletro-oxidação do etanol sobre eletrocatalisadores PtSn/C e PtSnNi/C preparados utilizando borohidreto como agente redutor e ácido cítrico como agente estabilizante. Estes catalisadores foram desenvolvidos visando sua aplicação em células a combustível de etanol direto. Neto et al. (2006) analisaram a eletro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C preparados pelo método de redução de álcool. O Bergamaski et al. (2008) analisou a oxidação de etanol sobre catalisadores bi metálicos de platina –ródio (PtRh). Lopes

et al. (2008) analisaram catalisadores Pt-Pd suportado em carbono para aplicação na eletro-oxidação de etanol.

Outros trabalhos na área de eletro-oxidação, termodinâmica, preparação e montagem de MEA: Li and Pickup (2006), Ghumman et al. (2008), Wang et al. (2007), Otomo et al. (2008), Bai et al. (2007), Guo et al. (2008), Song et al. (2008). Os resultados dos trabalhos revisados acima serão utilizados para a análise do mecanismo cinético a ser desenvolvido.

2.13 Trabalhos de modelagem

O primeiro trabalho conhecido na literatura para aplicação das células de etanol foi apresentado por Andreadis et al. (2006). Eles verificaram o comportamento eletroquímico da célula a combustível PEM alimentada diretamente com etanol em condições de operação de regime permanente, isotérmico e com pressão de 1 atm em ambos os lados da célula (ânodo e cátodo). O modelo matemático proposto neste trabalho descreve o transporte de massa de etanol em uma só fase e uma dimensão através de cada componente que constitui o ânodo (canal, *gdl*, catalisador) e membrana. Também o modelo descreve a influência dos parâmetros como a densidade de corrente, temperatura, espessura da camada de catalisador e a concentração de etanol de alimentação nos fenômenos de “crossover” e os sobrepotenciais da célula (“*overpotential*”).

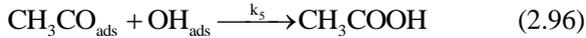
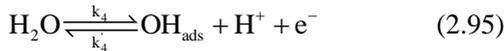
Andreadis e Tsiakaras (2006) apresentaram um modelo matemático que descreve o transporte de massa de etanol e o efeito “*crossover*” no MEA (catalisador Pt/Ru, Nafion[®]-115/Pt). Eles verificaram o desempenho da célula a combustível com um modelo em regime permanente, unidimensional, isotérmico e com escoamento de fase líquida apenas. Os resultados mostraram que para valores de baixa densidade de corrente e alta concentração de solução de etanol aquoso o “*crossover*” representa sérios problemas para operação da DEFC. Andreadis e Tsiakaras (2006), se basearam nos trabalhos de Scott et al. (1997), (1999), Jeng e Chen (2002), Kulikovky (2003). Scott et al. (1997) mostraram um modelo que mede o desempenho e o “*crossover*” da célula a combustível PEM de metanol direto com catalisadores de PtRu/C. Kulikovky (2003) apresenta um modelo analítico do ânodo da célula a combustível de metanol direto (DMFC).

Sarris et al. (2006) estudaram um modelo tridimensional usando CFD para células a combustível de etanol direto. O modelo CFD proposto neste trabalho descreve os campos de escoamentos nos canais

do ânodo e seu tempo de residência. Sarris et al. (2006) para realizar seu trabalho tomaram como base os trabalhos apresentados por Li e Sabir (2004), Arico et al. (2000).

Sousa et al. (2008) estudaram a modelagem do ânodo em células a combustível de etanol direto utilizando o Comsol *Multphysics*[®]. Neste trabalho de Sousa et al. (2008) apresenta-se o primeiro mecanismo para a eletro-oxidação de etanol sobre platina com os parâmetros cinéticos baseado do trabalho de Nordlund e Lederberg (2002) *apud* Sousa et al. (2008).

As etapas da reação catalítica superficial são descritas nas equações (2.93) a (2.96).



A equação (2.95) representa a formação das espécies hidroxila adsorvida (OH_{ads}), a qual é importante no processo de oxidação de algumas espécies intermediárias por fornecer os átomos necessários de oxigênio.

Para a cobertura das diferentes espécies (θ_i) sobre a superfície catalítica, as seguintes condições de equilíbrio de adsorção são postuladas:

$$\begin{aligned} \Gamma \frac{d\theta_{\text{CH}_3\text{CHO}}}{dt} &= k_0 \cdot C_{\text{CH}_3\text{CHO}} \cdot (1 - \sum \theta) \cdot \exp\left(0,5 \cdot \frac{F}{RT} \cdot \eta\right) - \\ &k_0^- \cdot \theta_{\text{CH}_3\text{CHO}} \cdot \exp\left(-0,5 \cdot \frac{F}{RT} \cdot \eta\right) - k_0^- \cdot \theta_{\text{CH}_3\text{CHO}} = 0 \end{aligned} \quad (2.97)$$

$$\begin{aligned} \Gamma \frac{d\theta_{\text{CH}_3\text{CO}}}{dt} &= k_1 \cdot C_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} \cdot (1 - \sum \theta) \cdot \exp\left(\alpha_1 \cdot \frac{F}{RT} \cdot \eta\right) - \\ &k_1^- \cdot \theta_{\text{CH}_3\text{CO}} \cdot \exp\left(-\left(1 - \alpha_1\right) \cdot \frac{F}{RT} \cdot \eta\right) - k_5 \cdot \theta_{\text{OH}} \cdot \theta_{\text{CH}_3\text{CO}} = 0 \end{aligned} \quad (2.98)$$

$$\begin{aligned} \Gamma \frac{d\theta_{\text{OH}}}{dt} &= k_4 \cdot (1 - \sum \theta) \cdot \exp\left(0,5 \cdot \frac{F}{RT} \cdot \eta\right) - \\ &k_4^- \cdot \theta_{\text{OH}} \cdot \exp\left(-0,5 \cdot \frac{F}{RT} \cdot \eta\right) - k_5 \cdot \theta_{\text{OH}} \cdot \theta_{\text{CH}_3\text{CO}} = 0 \end{aligned} \quad (2.99)$$

sendo k_i as constantes cinéticas das reações, Γ as densidades de sítios (mol/m^2), α é o coeficiente de transferência, η é o sobrepotencial (V), F é a constante de Faraday ($\text{C}/\text{mol e}^-$), R é a constante dos gases ideais ($\text{J}/\text{mol K}$) e T a temperatura (K).

As equações (2.97) a (2.99) são adequadas para a eletro-oxidação de etanol sobre eletrodos de platina (Pt) quando os principais caminhos conduzem à formação de acetaldeído (CH_3CHO) e ácido acético (CH_3COOH).

Sousa et al. (2008) tomaram como base para realizar seu trabalho os trabalhos de Sousa et al. (2005), Sousa et al. (2006) e Souza e Gonzalez (2005).

A Tabela 7 mostra um resumo dos trabalhos mais recentes envolvendo células de etanol e metanol direto com eletrólito sólido (PEM) e meio ácido. Tabela 8, mostra-se um resumo dos trabalhos mais recentes envolvendo a modelagem de célula a combustível de etanol direto tipo PEM.

Tabela 7- Resumo do estado de arte da célula a combustível de etanol direto DEPEMFC.

Autor e ano	Características de estudo	Fenômeno estudado
Scott et al. (1997)	Modelo da célula DMFC com catalisadores PtRu	Transporte de massa da água, crossover de metanol, desempenho da célula
Scott et al. (1999)	Modelos semi-empíricos DMFC	Efeito da temperatura sobre o transporte de massa, crossover e desempenho da célula
Arico et al. (2000)	Projetos de canais serpentina e interligados para DMFC	Geometria, campos de escoamento, desempenho da célula
Sundmacher et al. 2001	Modelo eletroquímico da DMFC	Transporte de massa, crossover, eletro - catálise de metanol PtRu
Lixin e Hongtan (2001)	Modelo de células PEM	Transporte de massa da água e de duas fases no cátodo da célula (gdl e canal), gerenciamento térmico, desempenho da célula.
Jeng e Chen (2002)	Modelo do ânodo da DMFC	Transporte de massa no ânodo (gdl, catalisador), cinética da oxidação de metanol, resistências ôhmicas do catalisador, crossover e overpotencial.
Dohle et al. (2002)	Células DMFC	Medidas de permeação (crossover) do metanol do ânodo para o cátodo através da medição do dióxido de carbono

		no cátodo.
Kulikovsky (2003)	Modelo analítico da DMFC	Cinética da eletro oxidação de metanol no ânodo, transporte de massa no gdl, membrana e crossover de metanol.
Bhattacharya et al. (2003)	Curvas programadas de dessorção ou isotermas dessorção	Determinar parâmetros cinéticos de curvas de dessorção.
Scott e Argyropoulos (2004)	Modelo do ânodo da DMFC	Eletro catalise, overpotencial, transporte de massa no ânodo, desempenho da célula.
Haraldsson e Wipke (2004)	Sistemas de células PEM	Avaliação dos modelos existentes na literatura.
Vargas et al. (2004)	Modelagem da estrutura interna da células PEM	Metodologia e modelagem de otimização da estrutura interna da células PEM
Barreras et al. (2005)	Modelo numérico da célula PEM	Distribuição do escoamento em placas bipolares e suas medições experimentais PLIF e PIV.
Sousa et al. 2005	Modelos matemáticos das células PEM	Revisão bibliográfica dos modelos matemáticos mais importantes das células PEM
Sarris et al. (2005)	Modelo matemático de convecção natural em cavidade quadrada	Caracterização da transferência de calor de um fluido condutor elétrico numa cavidade quadrada.
Li e Sabir (2005)	Placas bipolares das células PEM e design de canais	Revisão do estado de arte das placas bipolares e projeto de canais do gás.
Andreadis et al. (2006)	Simulação do ânodo da célula a combustível DEPEMFC	Transporte de massa, crossover de etanol, resistência das espessuras gdl, catalisador, membrana, overpotencial, desempenho da célula.
Andreadis e Tsiakaras (2006)	Modelagem da célula DEPEMFC	Transporte de massa, crossover de etanol, importância dos parâmetros de operação, desempenho célula a combustível.
Sousa et al. (2006)	Modelagem da GDL e membrana da célula DEPEMFC	Transporte de massa, eletro-oxidação de etanol, crossover, overpotencial e desempenho da célula.
Danilov et al. (2006)	Modelagem CFD DMFC	Transporte de massa, eletro oxidação, crossover.
Sousa et al. (2008)	Modelagem e simulação do ânodo da célula DEPEMFC	Transporte de massa, eletro-oxidação de etanol, crossover, overpotencial.

Tabela 8- Principais artigos sobre modelagem de células a combustível de etanol direto.

Autor	Principais características	Fenômenos estudados
Andreadis et al. (2006)	<ul style="list-style-type: none"> • Regime permanente • Unidimensional (1D) • Isotérmico • Pressão de 1 atm (ânodo e catodo) • Monofásico 	Transporte de massa de etanol no ânodo (gdl, catalisador, membrana) e o efeito “Crossover” de etanol.
Andreadis e Tsiakaras (2006)	<ul style="list-style-type: none"> • Regime permanente • Isotérmico • Pressão de 1 atm • Unidimensional (1D) • Monofásico 	Transporte de massa dentro de um MEA constituído por (catalisador Pt/Ru, Nafion®-115/Pt) e estuda também o fenômeno “crossover” de etanol.
Sarris et al. (2006)	<ul style="list-style-type: none"> • Regime transiente • Tridimensional (3D) • Bifásico (duas fases) • Modelagem em CFD (Volumes finitos) • Solução das equações de conservação 	Campo de escoamento no canal da placa coletora do ânodo e seu tempo de residência
Sousa et al. (2008)	<ul style="list-style-type: none"> • Regime transiente • Bidimensional (2D) • Modelagem em CFD (Volumes finitos) • Solução das equações de conservação • Mecanismo cinético de 5 etapas 	Modelagem e simulação do ânodo da célula DEPEMFC Transporte de massa, eletro-oxidação de etanol, crossover, overpotencial. Campo de escoamento no canal da placa coletora do ânodo e seu tempo de residência
Pramanik e Basu (2010)	<ul style="list-style-type: none"> • Regime permanente • Isotérmico • Pressão de 1 atm • Unidimensional (1D) • Monofásico • Mecanismo cinético de 3 etapas 	Transporte de massa dentro de um MEA constituído por (catalisador Pt/Ru(40:20), Nafion®(SE5112). Modelagem dos sobre-potenciais de ativação e concentração no ânodo e cátodo, através da lei de Fick e a equação cinética de Butler-Volmer.
Meyer et al. (2011)	<ul style="list-style-type: none"> • Regime permanente • Isotérmico • Unidimensional (1D) • Monofásico • Modelo cinético de múltiplas etapas (5 etapas) 	Modelagem cinética de múltiplas etapas. Acople das equações de transporte com a reação química (lei de Fick). MEA constituído PtRu comercial, Nafion 117.

Como conclusão da análise da literatura observa-se:

1. A principal limitação da célula a combustível a etanol direto é a baixa reatividade no ânodo, resultado das baixas temperaturas de operação em meio aquoso. Esta limitação é menor para metanol, porém, esse apresenta maiores limitações principalmente relacionados à toxicidade.
2. O crossover de etanol através da membrana (PEM) é também uma importante limitação que resulta em desperdício de combustível e despolarização do cátodo com consequente perda de reatividade.
3. Os modelos disponíveis abordam os fenômenos de transporte através de modelagem tradicionais empregando relações de Nerst-Planck para os íons e Fick para as espécies químicas eletricamente neutras. Porém, com a exceção de Sousa et al. (2006) toda a cinética química são globais de 1 etapa.
4. Sousa et al. (2006) empregam o mecanismo de 5 etapas desenvolvido originalmente por Nordlund e Linderbergh (2002) para a eletro-oxidação de metanol sobre platina. Esse mecanismo inclui os efeitos cinéticos mais importantes e pode ser usado como ponto de partida para refinamentos.

Neste trabalho é proposto um mecanismo cinético de 4 etapas para a eletro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores de PtSn/C. A partir de hipóteses acerca das etapas determinantes, obtém-se uma expressão para a densidade de corrente diferente da equação de Tafel. Os processos de transporte dentro do MEA serão modelados usando a lei de Fick, similarmente aos trabalhos de outros autores. A contribuição desse trabalho está no desenvolvimento do modelo cinético e na análise dos efeitos dos vários parâmetros na redução da eficiência de primeira lei. A modelagem representa uma ferramenta importante na avaliação, projeto e otimização deste tipo de dispositivo. Além disso, o modelo também mostra de forma detalhada a influência de cada perda de polarização, ajudando desta forma a identificar qual é a região que deve ser melhorada ou otimizada para aumentar a eficiência da célula. A seguir, mostra-se a análise termodinâmica da reação de oxidação do sistema etanol-água.

A seguir, apresenta-se o mecanismo cinético proposto para a eletro-oxidação sobre eletrodos a base de PtSn/C.

CAPÍTULO 3

3. MECANISMO CINÉTICO PARA ELETRO-OXIDAÇÃO DE ETANOL SOBRE CATALISADOR DE PLATINA-ESTANHO

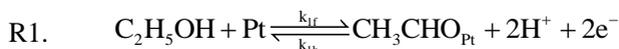
3.1 Mecanismo cinético PtSn/C

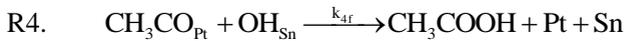
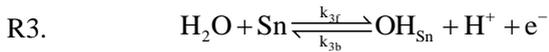
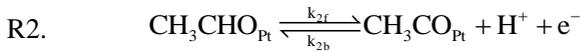
Nesta seção apresenta-se o desenvolvimento do mecanismo cinético para a oxidação de etanol sobre um catalisador bimetálico de Pt-Sn sobre tecido de carbono (PtSn/C). Como visto na seção 2.7.1, na oxidação completa de etanol se produzem 2 moles de dióxido de carbono (CO₂), 12 íons H⁺ e 12 elétrons e⁻ de carga. Entretanto, na aplicação em células a combustível em baixa temperatura (25 °C a 90 °C), a oxidação de etanol não é completa. A oxidação parcial do etanol produz como produtos majoritários ácido acético (CH₃COOH), acetaldeído (CH₃CHO), elétrons (e⁻) e os íons H⁺. A densidade de corrente é proporcional à velocidade de reação que, por sua vez, é obtida do mecanismo cinético proposto.

O mecanismo proposto baseia-se nos estudos encontrados na literatura que mostram as possíveis rotas para eletro-oxidação de etanol. Entre os trabalhos revisados, encontram-se Delime et al. (1999), Lamy et al. (2001), Colmati et al. (2004), Wang et al. (2008), Andreadis et al. (2006), Vigier et al. (2004), Zhu et al. (2006), Song et al. (2005), Rousseau et al. (2006), Song et al. (2005), Li e Pickup (2006) e Chetty e Scott (2007).

O desenvolvimento segue, em linhas gerais, o trabalho de Scott e Agropoulos (2004) para metanol. O mecanismo proposto consta de quatro reações elementares, cujas espécies químicas participantes são: etanol (C₂H₅OH), acetaldeído (CH₃CHO), radical de ácido acético (CH₃CO), água (H₂O), radical hidroxila (OH) e o ácido acético (CH₃COOH).

As etapas do mecanismo proposto são:





O ácido acético é gerado através da rota de decomposição de etanol mostrada na reação R1, na qual o etanol é adsorvido sobre os sítios ativos da platina (Pt) transformando-se em acetaldeído (CH_3CHO). A reação R2 mostra como o acetaldeído adsorvido é decomposto em radical ácido acético (CH_3CO). A adsorção da água acontece sobre os sítios ativos de estanho (Sn) formando radical hidroxila (OH) como mostra a reação R3. Na última etapa, a reação R4, o ácido acético (CH_3COOH) é gerado. Essa espécie química é produto da reação superficial entre os radicais ácido acético (CH_3CO) e hidroxila (OH). A reação R4 é considerada a etapa determinante da taxa de produção de hidrogênio. Na Figura 40, mostra-se um esquema do mecanismo e na Tabela 9 apresentam-se algumas propriedades das espécies químicas participantes.

Figura 40- Esquema da eletro oxidação de etanol sobre catalisador PtSn.

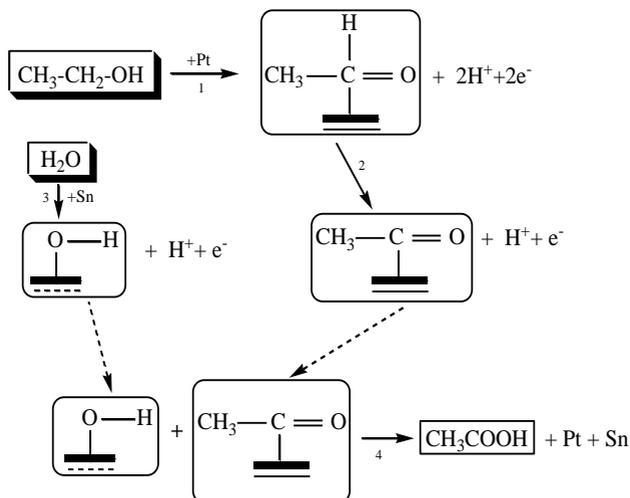


Tabela 9-Algumas propriedades e características das espécies químicas majoritárias do mecanismo proposto de eletro-oxidação de etanol.

Espécie	Molécula	Densidade e Massa Molecular	Temperatura de Fusão e Ebulição	Solubilidade em Água
Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)		M= 46,06 g/mol $\rho = 0,789 \text{ g/cm}^3$	159 K 352 K	Miscível em água
Água -(H_2O)		M=18,0 g/mol $\rho = 1,0 \text{ g/cm}^3$	273 K 373 K	
Acetaldeído (CH_3CHO)		M=44,05 g/mol $\rho = 0,788 \text{ g/cm}^3$	150 K 293 K	Solúvel em todas as proporções
Acido Acético (CH_3COOH)		M=60,4 g/mol $\rho = 1,049 \text{ g/cm}^3$	290 K 391 K	Miscível em água

A reação global correspondente ao mecanismo detalhado é,



indicando que cada mol de etanol consome um mol de água e produz 4 elétrons, 4 moles de ion H^+ e um mol de ácido acético.

A expressão da velocidade de reação da equação (3.2) foi desenvolvida com as seguintes hipóteses:

1. A reação anódica acontece num processo isotérmico e isobárico.
2. As reações R1,R2 e R3 estão em equilíbrio.
3. A reações R1 e R2 se processam unicamente sobre os sítios catalíticos de platina (Pt), onde são adsorvidas as espécies químicas etanol(C_2H_5OH), acetaldeído (CH_3CHO) e radical acido acético (CH_3CO).
4. A reação R3 se processa unicamente sobre os sítios catalíticos de estanho (Sn), onde é adsorvida água (H_2O) para formar radical hidroxila (OH).
5. A reação R4 é assumida a etapa determinante da cinética. Sua velocidade de reação é função das isotermas ou frações de coberturas dos radicais ácido acético e hidroxila:

$$v_4 = -\frac{dC_{CH_3COOH}}{dt} = k_{4f} \cdot \theta_{CH_3CO_{ads}} \cdot \theta_{OH_{ads}} \quad (3.2)$$

Da aproximação realizada na hipótese (2), obtêm-se as constantes de equilíbrio através das velocidades das reações R1, R2 e R3, respectivamente, como:

$$v_1 = v_{1f} - v_{1b} = 0 \quad (3.3)$$

$$K_1 = \frac{k_{1f}}{k_{1b}} = \frac{C_{CH_3CHO_{Pt}}}{C_{EtOH} C_{Pt}} \quad (3.4)$$

$$v_2 = v_{2f} - v_{2b} = 0 \quad (3.5)$$

$$K_2 = \frac{k_{2f}}{k_{2b}} = \frac{C_{CH_3CO_{Pt}}}{C_{CH_3CHO_{Pt}}} \quad (3.6)$$

$$v_3 = v_{3f} - v_{3b} = 0 \quad (3.7)$$

$$K_3 = \frac{k_{3f}}{k_{3b}} = \frac{C_{H_2O} C_{Sn}}{C_{OH_{Sn}}} \quad (3.8)$$

A velocidade de reação da etapa controladora, etapa R4, é dada como função da fração de cobertura das espécies adsorvidas, dos radicais hidroxilas e acido acético sobre a superfície catalítica.

Da aproximação da hipótese (3) e (4), define-se a concentração dos sítios catalíticos de platina (Pt) e estanho (Sn),

$$C_{\text{Pto}} = C_{\text{Pt}} + C_{\text{CH}_3\text{CHO}_{\text{Pt}}} + C_{\text{CH}_3\text{CO}_{\text{Pt}}} \quad (3.9)$$

$$C_{\text{Sno}} = C_{\text{Sn}} + C_{\text{OH}_{\text{Sn}}} \quad (3.10)$$

onde C_{Pto} e C_{Sno} são as concentrações totais dos sítios ativos de platina e estanho respectivamente.

Substituindo as equações (3.4) e (3.6) na equação (3.9), tem-se

$$C_{\text{Pto}} = C_{\text{Pt}} + K_1 C_{\text{EtOH}} C_{\text{Pt}} + K_2 C_{\text{CH}_3\text{CHO}_{\text{Pt}}} \quad (3.11)$$

$$C_{\text{Pt}} = \frac{C_{\text{Pto}}}{1 + K_1 C_{\text{EtOH}} + K_1 K_2 C_{\text{EtOH}}} \quad (3.12)$$

Rearranjando os termos do denominador e assumindo que $K_2 \gg 1$, o que significa que a reação R2 favorece a formação de radical ácido acético a partir da decomposição de acetaldeído, obtendo-se

$$C_{\text{Pt}} = \frac{C_{\text{Pto}}}{(1 + K_1 K_2 C_{\text{EtOH}})} \quad (3.13)$$

Substituindo a equação (3.8) na equação (3.10), tem-se

$$C_{\text{Sno}} = C_{\text{Sn}} + K_3 C_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{Sn}} \quad (3.14)$$

$$C_{\text{Sn}} = \frac{C_{\text{Sno}}}{1 + K_3 C_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.15)$$

Assim, as frações de cobertura sobre os sítios catalíticos de (Pt) e estanho (Sn) são definidas pelas seguintes expressões:

$$\theta_{\text{CH}_3\text{CHO}} = \frac{C_{\text{CH}_3\text{CHO}_{\text{Pt}}}}{C_{\text{Pto}}} = \frac{K_1 C_{\text{EtOH}}}{(1 + K_1 K_2 C_{\text{EtOH}})} \quad (3.16)$$

$$\theta_{\text{CH}_3\text{CO}} = \frac{C_{\text{CH}_3\text{CO}_{\text{Pt}}}}{C_{\text{Pto}}} = \frac{K_1 K_2 C_{\text{EtOH}}}{(1 + K_1 K_2 C_{\text{EtOH}})} \quad (3.17)$$

$$\theta_{\text{OH}} = \frac{C_{\text{OH}_{\text{Sn}}}}{C_{\text{Sno}}} = \frac{K_3 C_{\text{H}_2\text{O}}}{(1 + K_3 C_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (3.18)$$

Substituindo as equações (3.17) e (3.18) na equação (3.2), obtém-se a expressão da velocidade de reação da etapa determinante,

$$v_4 = k_{4f} \frac{K_1 K_2 C_{\text{EtOH}}}{(1 + K_1 K_2 C_{\text{EtOH}})} \frac{K_3 C_{\text{H}_2\text{O}}}{(1 + K_3 C_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (3.19)$$

A densidade de corrente para um processo eletroquímico é definida pela seguinte expressão como função da velocidade de reação,

$$j_4 = n_e F v_4 \quad (3.20)$$

onde j_4 é a densidade de corrente (A/cm^2), n_e é o número de elétrons gerado pela reação e F é a constante de Faraday ($96485 \text{ C}/\text{mol}$).

Substituindo a equação (3.19) na equação (3.20), tem-se

$$j_4 = n_e F k_{4f} \frac{K_1 K_2 C_{\text{EtOH}}}{(1 + K_1 K_2 C_{\text{EtOH}})} \frac{K_3 C_{\text{H}_2\text{O}}}{(1 + K_3 C_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (3.21)$$

Na maioria dos experimentos cinéticos, a concentração de etanol é baixa, ou seja, a mistura de etanol e água é diluída e a atividade da água pode ser assumida igual a 1,0 ($a_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0$). Assim, com $K_3 \gg 1$, significa que a reação R3 se processa na direção da decomposição da água na produção do grupo hidroxila (OH), íon H^+ e os elétrons (e^-), obtendo-se

$$j_4 = n_e F k_{4f} \frac{K_1 K_2 C_{\text{EtOH}}}{(1 + K_1 K_2 C_{\text{EtOH}})} \quad (3.22)$$

onde as constantes de equilíbrio são $K_1 = k_{1f}/k_{1b}$, $K_2 = k_{2f}/k_{2b}$.

Assume-se que as constantes cinéticas possam ser descritas por equações de Arrhenius. Assim, as constantes cinéticas das reações R1 e R2 são definidas como:

$$k_{1f} = k_{1fo} \exp\left(\frac{(1 - \beta_1)FE}{RT}\right); k_{1b} = k_{1bo} \exp\left(\frac{-\alpha_1 FE}{RT}\right) \quad (3.23)$$

$$k_{2f} = k_{2fo} \exp\left(\frac{(1 - \beta_2)FE}{RT}\right); k_{2b} = k_{2bo} \exp\left(\frac{-\alpha_2 FE}{RT}\right) \quad (3.24)$$

Define-se o potencial (E) da célula em função do potencial de circuito aberto (U_0) e do sobrepotencial (η),

$$E = \eta + U_0 \quad (3.25)$$

Substituindo o potencial elétrico nas equações (3.23) e (3.24) e rearranjando tem-se

$$\frac{k_{1f}}{k_{1b}} = \frac{k_{1fo} \exp\left(\frac{(1-\beta_1)F(U^o + \eta)}{RT}\right)}{k_{1bo} \exp\left(\frac{-\alpha_1 F(U^o + \eta)}{RT}\right)} \quad (3.26)$$

$$\frac{k_{1f}}{k_{1b}} = \frac{k_{1fo}^o}{k_{1bo}^o} \exp\left(\frac{(1-\beta_1 + \alpha_1)F\eta}{RT}\right) \quad (3.27)$$

Analogamente, para as constantes cinéticas da reação R2 tem se

$$\frac{k_{2f}}{k_{2b}} = \frac{k_{2fo}^o}{k_{2bo}^o} \exp\left(\frac{(1-\beta_2 + \alpha_2)F\eta}{RT}\right) \quad (3.28)$$

Substituindo as equações (3.27) e (3.28) na equação (3.22) da densidade de corrente, obtém-se

$$j_4 = \frac{n_e F k_{4f} \frac{k_{1fo}^o}{k_{1bo}^o} \exp\left(\frac{(1-\beta_1 + \alpha_1)F\eta}{RT}\right) \frac{k_{2fo}^o}{k_{2bo}^o} \exp\left(\frac{(1-\beta_2 + \alpha_2)F\eta}{RT}\right) C_{\text{EtOH}}}{\left(1 + \frac{k_{1fo}^o}{k_{1bo}^o} \exp\left(\frac{(1-\beta_1 + \alpha_1)F\eta}{RT}\right) \frac{k_{2fo}^o}{k_{2bo}^o} \exp\left(\frac{(1-\beta_2 + \alpha_2)F\eta}{RT}\right) C_{\text{EtOH}}\right)} \quad (3.29)$$

Definindo,

$$k_{40} = k_{4f} \frac{k_{1fo}^o}{k_{1bo}^o} \frac{k_{2fo}^o}{k_{2bo}^o} \quad (3.30)$$

$$k_{41} = \frac{k_{1fo}^o}{k_{1bo}^o} \frac{k_{2fo}^o}{k_{2bo}^o} \quad (3.31)$$

$$\beta_1^* = \frac{(1-\beta_1 + \alpha_1)F}{RT} \quad (3.32)$$

$$\beta_2^* = \frac{(1-\beta_2 + \alpha_2)F}{RT} \quad (3.33)$$

$$\beta_{12}^* = (\beta_1^* + \beta_2^*) \quad (3.34)$$

Tem-se, finalmente,

$$j_4 = \frac{k_{40} \exp(\beta_{12}^* \eta) \cdot C_{\text{EtOH}}}{(1 + k_{41} \exp(\beta_{12}^* \eta) \cdot C_{\text{EtOH}})} \quad (3.35)$$

Esse modelo cinético aproxima um comportamento da ordem aparente igual a 1 quando a $C_{\text{EtOH}} \rightarrow 0$, com $k_{1,\text{ap}} = k_{40} \exp(\beta_{12}^* \eta)$, e de ordem zero quando C_{EtOH} cresce, com $k_{0,\text{ap}} = k_{40}/k_{41}$.

3.2 Ajuste dos parâmetros do modelo

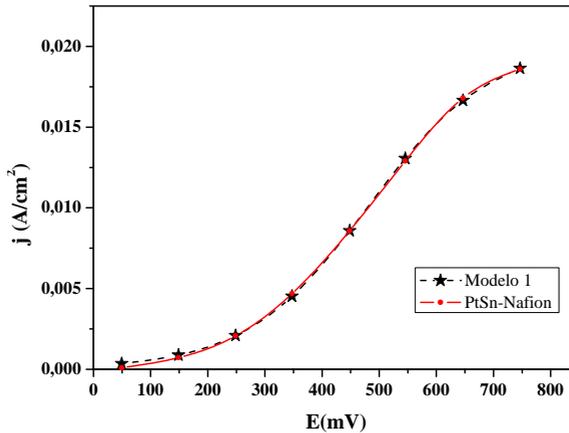
Os parâmetros cinéticos do modelo podem ser obtidos através do ajuste às medições cinéticas. As medições utilizadas nesse trabalho foram obtidas da literatura sobre eletro-oxidação de etanol em catalisadores de platina estanho (PtSn/C), conforme a revisão da literatura: Delime et al. (1999), Lamy et al. (2001), Song et al. (2005), Vigier et al. (2004), Vigier et al. (2006), Vieger F. et al. (2004), Zhu et al (2006), Wang et al. (2008), Colmati et al. (2007) e Andreadis et al. (2006). O ajuste não linear foi realizado utilizando o método de Levenberg-Marquardt (Özizick e Orlande, 2006). A seguir, apresenta-se a comparação com as medições.

Delime et al. (1999) estudaram a reação anódica da célula de etanol directo (DEFC) em catalisadores de platina (Pt) e platina-estanho (PtSn). Os eletrodos testados foram denominados de Platina-Nafion® (Pt-PEM) e Platina-estanho-Nafion® (PtSn-PEM). Na Tabela 10, apresentam-se os parâmetros cinéticos do modelo obtidos do ajuste. Na Figura 41 se comparam as medições com a curva gerada pelo modelo cinético proposto. Desta comparação se observa que o modelo consegue uma boa aproximação dos dados experimentais. O erro padrão médio (S) encontrado foi de 0,00023 e o coeficiente de correlação (R) de 0,9998. Os valores de R e S encontrados para o ajuste da curva apresentam valores satisfatórios que indicam que as hipóteses simplificadoras utilizadas para a o modelo da densidade de corrente formam, aparentemente, uma boa aproximação.

Tabela 10- Pâmetros cinéticos do modelo ajustados às medições de Delime et al. (1999).

T	k_{40}	k_{41}	β_{12}^*	C_{EtOH}
25 °C	15,4	761,3	$9,297 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-2}$ M

Figura 41- Comparação da curva de polarização do modelo com os dados experimentais do catalisador PtSn-Nafion® para $T=25$ °C e $C_{EtOH} = 1,5 \times 10^{-2}$ M.



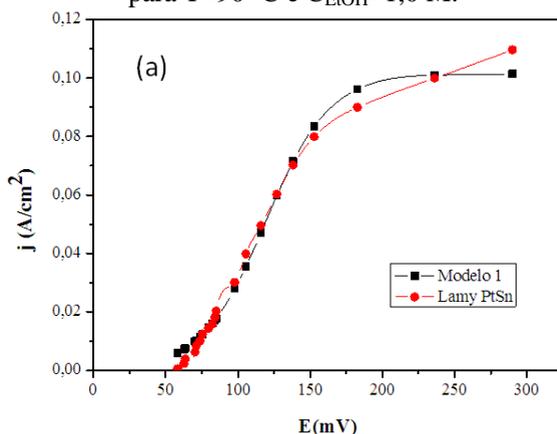
Lamy et al. (2001) testaram catalisadores de platina (Pt), platina-rutênio (PtRu) e platina-estanho (PtSn). Observa-se que o catalisador de melhor desempenho foi o eletrodo a base de PtSn/C, confirmando novamente a sinergia da platina e do estanho no processo de oxidação de etanol. Na Tabela 11 são apresentados os valores dos parâmetros cinéticos ajustados às medições. A concentração de etanol na alimentação corresponde a 1,0 M.

Tabela 11-Parâmetros cinéticos do modelo ajustado às medições de Lamy et al. (2001).

T	k_{40}	k_{41}	β_{12}^*	C_{EtOH}
90°C	7,68	75,8	$4,549 \times 10^{-2}$	1,0 M

Na Figura 42 são comparados os dados experimentais de Lamy et al. (2001) para o eletrodo PtSn com a curva gerada pelo modelo. O modelo reproduz o comportamento das medições, apresentando um erro padrão $S=0,0037$ e um coeficiente de correlação $R=0,9952$, exceto nas regiões de altos e baixos potenciais elétricos, como revelam na Figura 42.

Figura 42- Comparação da curva de polarização do modelo com os dados experimentais Lamy et al. (2001) para catalisador PtSn-Nafion® para $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $C_{\text{EtOH}}=1,0\text{ M}$.



Song et al. (2005) estudaram a eletro-oxidação de etanol sobre catalisadores platina-rutênio (PtRu) e platina-estanho (PtSn), na temperatura de $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ e com uma concentração de etanol em solução de $1,0\text{ M}$. Na Tabela 12, apresentam-se os parâmetros obtidos do ajuste do modelo às medições.

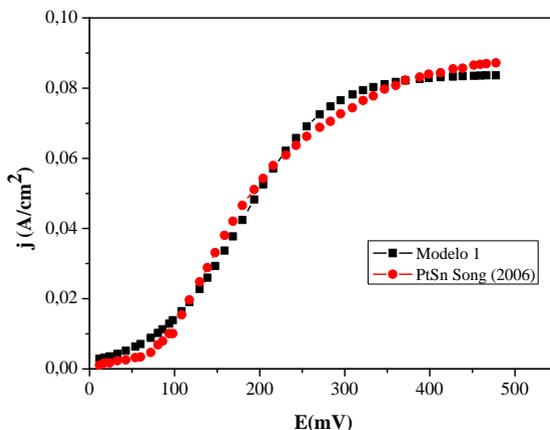
Tabela 12- Parâmetro cinéticos obtidos do ajuste às medições de Song et al. (2006).

k_{40}	k_{41}	β_{12}^*	C_{EtOH}
39,5	471,1	$2,01 \times 10^{-2}$	1,0 M

Na Figura 43, compara-se as medições de Song et al. (2006) para o eletrodo PtSn/C com a curva gerada pelo modelo. O modelo reproduz o comportamento das medições, com erro padrão $S=0,0029$ e coeficiente

de correlação $R=0,996$, exceto para as regiões de baixos e altos potenciais elétricos.

Figura 43-Comparação da curva de polarização do modelo com os dados experimentais Song et al. (2006) para eletrodos com catalisador PtSn/C para $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $C_{\text{EtOH}}=1,0\text{ M}$.



Zhu et al. (2008) estudaram a eletro-oxidação de etanol sobre eletrodos a base de platina-estanho (PtSn/C) obtidas de diferentes processos de fabricação mantendo a mesma quantidade de catalisador e proporção de platina em peso de 40 % (wt) e relação do raio atômico de 3:1 para platina:estanho. Os eletrodos foram denominados de PtSnO₂, PtSn/C-EG e PtSn/C-B. As curvas foram obtidas a temperatura de 90 °C e com concentração de etanol de 1,5 M. Na Tabela 13, apresenta-se os parâmetros obtidos do ajuste às medições.

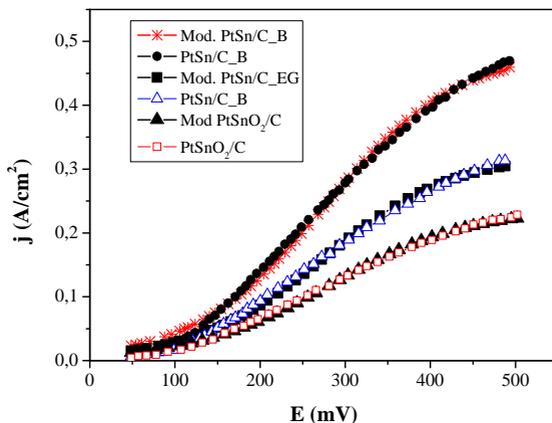
Tabela 13 - Parâmetros cinéticos obtidos do ajuste às medições de Zhu et al. (2008).

T	Catalisadores	k_{40}	k_{41}	β_{12}^*	C_{EtOH}
90°C	PtSnO ₂ /C	52,75	222,4	$1,249 \times 10^{-2}$	1,5 M
	PtSn/C-EG	63,85	197,6	$1,324 \times 10^{-2}$	
	PtSn/C-B	96,72	314,1	$2,018 \times 10^{-2}$	

Na Figura 44, apresentam-se a comparação do modelo com as curvas experimentais da Figura 34. Observa-se que para os três tipos de

eletrodos, o modelo oferece uma boa concordância. Para o eletrodo a base de PtSn/C-B se obteve $S=0,010$ e $R=0,9978$, para o eletrodo PtSn/C.EG obteve-se $S=0,0067$ e $R=0,9980$, e para o PtSnO₂/C obteve-se $S=0,0044$ e $R=0,9985$.

Figura 44- Comparação das curvas de polarização do ânodo do modelo com os eletrodos a base de catalisadores PtSnO₂/C, PtSn/C.EG e PtSn/C.
B.

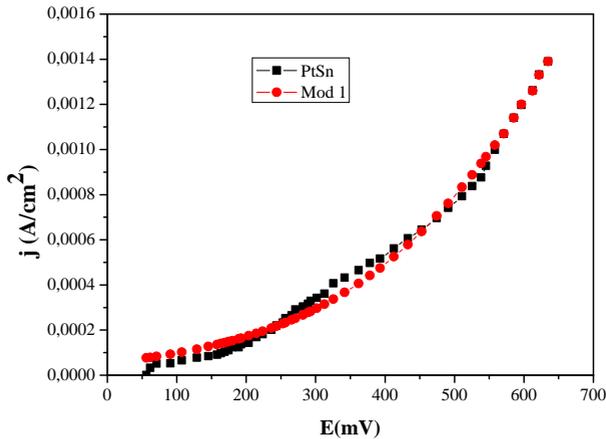


Vigier et al. (2004) estudaram a eletro-oxidação de etanol sobre catalisadores Pt e PtSn, usando técnicas de espectroscopia e cromatografia. A composição atômica do catalisador utilizada foi de 100 átomos de platina por 20 átomos de estanho, denominado PtSn (100:20). Na Figura 45, apresenta-se a comparação do modelo com as medições. Os parâmetros cinéticos ajustados são apresentados na Tabela 14. O modelo apresentou um erro padrão médio $S=0,000039$ e um coeficiente de correlação $R=0,9952$. Embora os valores de R tenham sido elevados, o modelo não reproduz as muitas inflexões presentes no gráfico das medições.

Tabela 14- Parâmetros cinéticos ajustados às medições de Vigier et al. (2004).

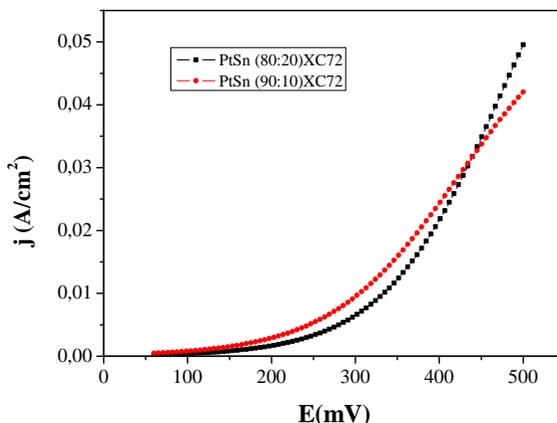
T	k_{40}	k_{41}	β_{12}^*	C_{EtOH}
20 °C	$5,646 \times 10^{-1}$	158,94	$5,79 \times 10^{-3}$	0,1 M

Figura 45- Comparação das curvas de polarização do modelo com o eletrodos do catalisadore PtSn/C.



Vigier et al. (2006) testaram vários tipos de catalisadores visando sua aplicação em células a combustível de etanol direto tipo PEM de baixas temperaturas, trabalhando em temperaturas de 80 °C a 120 °C. Os catalisadores analisados foram: Pt/XC72, PtSn(90:10)/XC72, PtSn(80:20)/XC72, PtRu(80:20)/XC72 e PtMo(80:20)/CX72 (Pt=Platina, Sn=Estanho, Mo=Molibdênio e Ru=Rutênio). Na Figura 46 apresentam se as curvas da eletro-oxidação dos catalisadores PtSn(90:10)/XC72 e PtSn(80:20)/XC72. Na Figura 47 se apresenta a comparação do modelo com os dois catalisadores de platina PtSn(90:10)/XC72 e PtSn(80:20)/XC72. Na Tabela 15 se apresentam os parâmetros cinéticos obtidos do ajuste às medições. Os testes foram realizados com catalisadores que contém 1 mg Platina (Pt) em uma solução de 0,1 M HClO₄ + 1,0 M C₂H₅OH; 5 mV s⁻¹; 3000 rpm; 20 °C.

Figura 46- Eletro-oxidação de etanol sobre catalisadores PtSn/XC72 (80:20) e PtSn/XC72 (90:10).



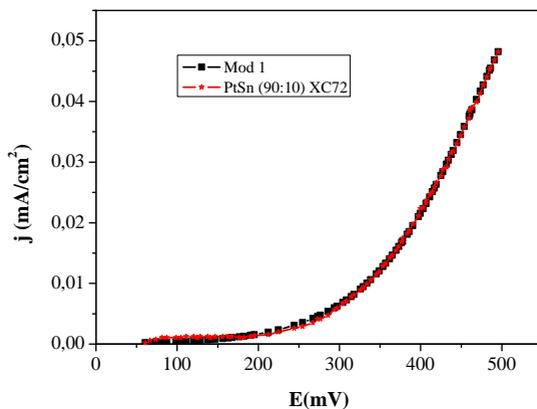
Fonte: Viger et al. (2006).

Tabela 15- Parâmetros cinéticos obtidos do ajuste às medições de Viger et al. (2006).

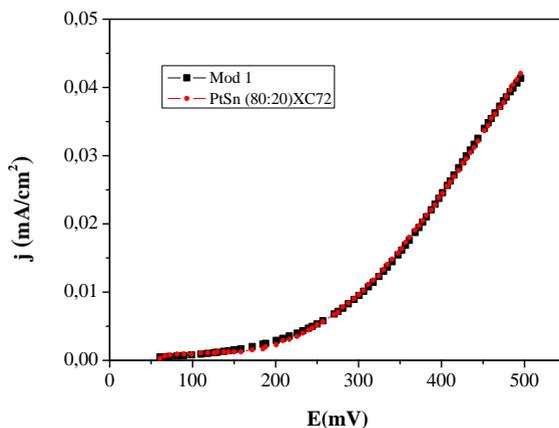
T	Catalisadores	k_{40}	k_{41}	β_{12}^*	C_{EtOH}
20 °C	PtSn(90:10)	1,693	20,13	$1,42 \times 10^{-2}$	1,0 M
	PtSn(80:20)	3,745	65,28	$1,31 \times 10^{-2}$	

O modelo se ajusta satisfatoriamente aos valores experimentais como se mostram na Figura 47 (a)-(b). Os valores do erro padrão (S) e do coeficiente de correlação (R) para o eletrodo com catalisador PtSn (90:10)/XC72 foram de $S=0,00048$ e $R=0,9995$. Para o catalisador PtSn (80:20)/XC72, obteve-se $S=0,00032$ e $R=0,9997$. Ambos os catalisadores podem ser modelados com excelente aproximação pelo modelo.

Figura 47- Comparação do modelo com os catalisadores (a) PtSn (90:10)/XC72 e (b) PtSn (80:20)/XC72.



(a)



(b)

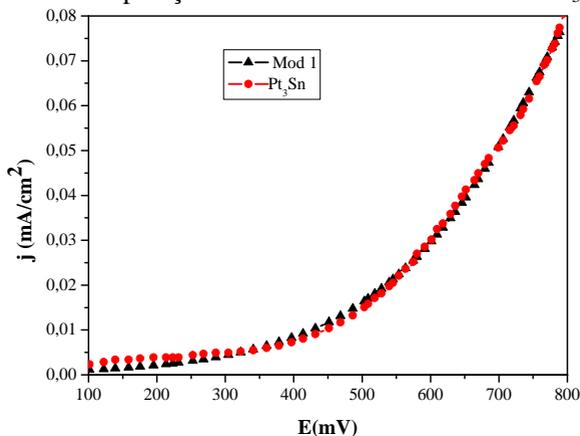
Colmati et al. (2007) estudaram o efeito da temperatura sobre a oxidação de etanol sobre eletro-catalisador de Pt, PtRu e Pt₃Sn suportado em carbono como se mostrou na Figura 38. Os catalisadores foram estudados em solução ácida, na temperatura ambiente e na faixa de temperatura de 70 °C a 100 °C. Utilizando uma simples célula que é alimentada com uma concentração de etanol de 1,0 mol L⁻¹ em uma vazão de 1 mL min⁻¹. Na Figura 48, apresenta se a comparação do modelo com o catalisador Pt₃Sn. A Tabela 16 mostra os valores das constantes cinéticas obtidas da regressão. O ajuste do modelo

apresentou um erro padrão de $S=0,0012$ e um coeficiente de correlação de $R=0,9990$. A concordância com as medições é boa, exceto na região de baixos valores do potencial elétrico.

Tabela 16- Parâmetros cinéticos obtidos do ajuste às medições de Colmati et al. (2007).

T	k_{40}	k_{41}	β_{12}^*	C_{EtOH}
298 K	$5,497 \times 10^{-1}$	2,975	$6,93 \times 10^{-3}$	1,0M

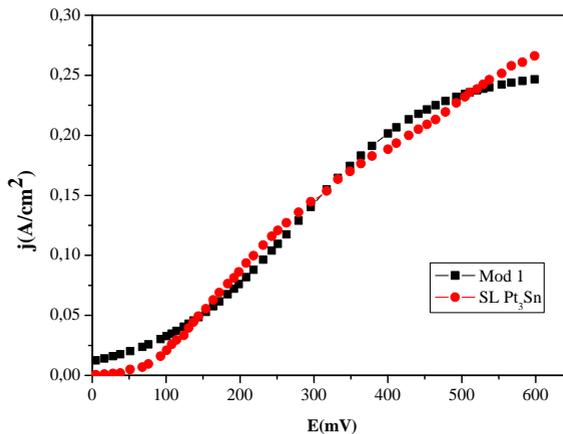
Figura 48- Comparação do modelo com o catalisador Pt_3Sn/C .



Wang et al. (2008) estudaram o desempenho das células de etanol direto (DEFC) com catalisador de dupla camada no ânodo. Foram utilizadas duas configurações reversas que consistem em catalisadores com 45 % (w) em peso de Pt_3Sn/C e $PtRu/C$. Na Figura 49, apresenta-se a comparação do modelo com os dados experimentais do catalisador Pt_3Sn/C . Na Tabela 17 aparecem as constantes cinéticas do modelo. Nesse caso, o ajuste não apresenta a mesma boa concordância mostrada para os catalisadores anteriores mesmo com os valores do erro padrão $S= 0,011$ e coeficiente de correlação $R=0,9932$. Principalmente, o modelo não acompanha o comportamento em baixa tensão e apresenta inibição mais forte do que as medições sugerem.

Tabela 17- Parâmetros cinéticos ajustados para as medições de Wang et al. (2008)

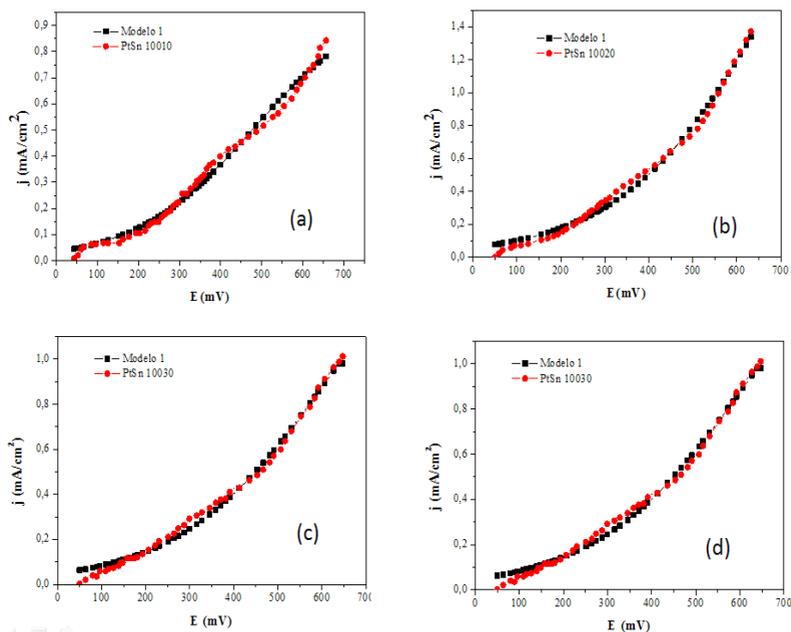
T	k_{40}	k_{41}	β_{12}^*	C_{EtOH}
90°C	94,9	373	$1,08 \times 10^{-2}$	1,5 M

Figura 49- Comparação do modelo com os dados experimentais do catalisador SL Pt₃Sn/C.

Vigier et al. (2004) estudaram a eletro oxidação de etanol em catalisadores a base de platina para aplicação em célula de etanol direto. Entre os eletros testados tem se Pt,PtSn,PtRe (Re = rênio) na relação atômica Pt/Sn de (100:20) até (100:50). Na Tabela 18, apresentam-se os parâmetros cinéticos obtidos do ajuste às medições. Na Figura 50, mostram-se a comparação entre as curvas geradas com o modelo e as medições. Os ajustes apresentaram os valores de S e R respectivamente de S= 0,025 e R=0,9946, S= 0,037 e R=0,9956, S= 0,026 e R=0,9962 e S= 0,027 e R=0,9967 respectivamente. A comparação é boa, exceto para valores baixos de potencial elétrico, onde a hipótese de equilíbrio na dissociação do acetaldeído pode não ser adequada.

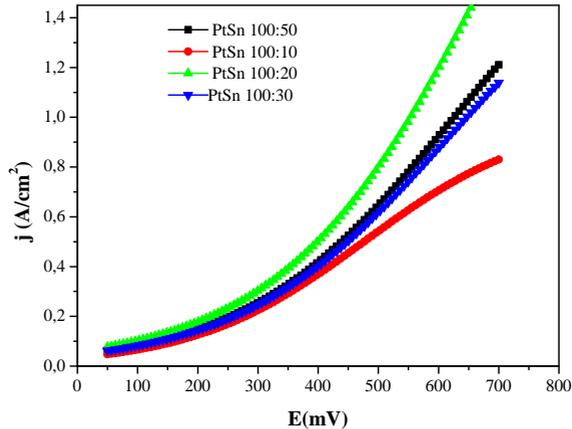
Tabela 18- Parâmetros cinéticos obtidos do ajuste às medições de Vigier et al. (2004).

Catalisadores	k_{40}	k_{41}	β_{12}^*	C_{EtOH}
PtSn (100:10)	600,7	598,4	$7,01 \times 10^{-3}$	1,0 M
PtSn (100:20)	995,3	308,6	$5,76 \times 10^{-3}$	
PtSn (100:30)	820,1	453,9	$5,95 \times 10^{-3}$	
PtSn (1000:50)	833,1	427,1	$5,97 \times 10^{-3}$	

Figura 50- Comparação do modelo com as curva de polarização $j(E)$ para oxidação de para PtSn: (a)100:10, ,(b) 100:20 ,(c) 100:300 e (d) 100:50 na $T=20^\circ C$ e $C_{EtOH}=1,0 M$.

Na Figura 51, apresentam-se a comparação dos resultados do modelo para os catalisadores com diferentes relações em peso do catalisador (W%). As curvas mostram a existência de uma relação ótima entre platina e estanho em torno de 100:20.

Figura 51- Curva de polarização $j(E)$ para oxidação de etanol gerada pelo modelo para PtSn de (100:10) até a(100:50) na $T=293\text{ K}$ e $C_{\text{EtOH}}=1,0\text{ M}$.



3.3 Resumo dos parâmetros cinéticos calculados dos trabalhos experimentais

Na Tabela 19 se resumem os valores dos parâmetros cinéticos, temperatura e a concentração de etanol para cada um dos eletrocatalisadores estudados. Além disso, é um resumo dos parâmetros cinéticos calculados através do ajuste da equação (3.35) para as diferentes medições nos vários catalisadores disponíveis na literatura.

A grande variação nos parâmetros cinéticos da Tabela 19 revela a grande variedade de comportamento eletrocatalítico observado nos catalisadores a base de PtSn operando com etanol. A escolha de um único conjunto de parâmetros cinéticos representativos não é possível, a menos para catalisadores semelhantes produzidos da mesma forma, como aqueles de Vigier et al. (2004b).

Tabela 19- Parâmetros cinéticos do modelo da equação (3.35) para eletrodos a base de catalisadores de PtSn/C aplicados para a eletro-oxidação de etanol em DEPEMFCs.

Catalisador	T(°C)	k ₄₀	k ₄₁	β ₁₂ *	C _{EIOH} (mol/cm ³)	Referência
PtSn (100:20)	20	5,646×10 ⁻¹	158,94	5,791×10 ⁻³	1,0×10 ⁻⁴	Vigier et al. (2004a)
PtSn(90:10)/ XC72		1,693	20,13	1,421×10 ⁻²	1,0×10 ⁻³	Vigier et al. (2006)
PtSn(80:20)/ XC72		3,745	65,28	1,315×10 ⁻²		
PtSn (100:10)		600,7	598,4	7,01×10 ⁻³	1,0×10 ⁻³	Vigier et al. (2004b)
PtSn (100:20)		995,3	308,6	5,76×10 ⁻³		
PtSn (100:30)		820,1	453,9	5,945×10 ⁻³		
PtSn (100:50)		833,1	427,1	5,97×10 ⁻³		
PtSn	25	15,4	761	9,29×10 ⁻³	1,5×10 ⁻⁴	Delime et al. (1999)
Pt ₃ Sn/C		9,386	50,79	6,93×10 ⁻³	1,0×10 ⁻³	Colmati et al. (2007)
PtSn-Nafion	90	7,68	75,8	4,549×10 ⁻²	1,0×10 ⁻³	Lamy et al. (2001)
PtSn		39,5	471,1	2,01×10 ⁻²	1,0×10 ⁻³	Song et al. (2006)
PtSnO ₂ /C		52,75	222,4	1,249×10 ⁻²	1,0×10 ⁻³	Zhu et al. (2008)
PtSn/C-EG		63,85	197,6	1,324×10 ⁻⁰²		
PtSn/C-B		96,72	314,1	2,018×10 ⁻⁰²		
Pt ₃ Sn/C		94,94	373	1,08×10 ⁻⁰²	1,0×10 ⁻³	Wang et al. (2008)

A Tabela 19 também não apresenta medições que expressem adequadamente a variação dos parâmetros cinéticos com a temperatura.

3.4 Sensibilidade relativa aos parâmetros cinéticos

A análise da sensibilidade permite quantificar o efeito que variações nos parâmetros cinéticos resultam na densidade de corrente (j₄). Define-se a sensibilidade relativa (S_{xi}) como,

$$S_{x_i} = \frac{x_i}{j_4} \frac{\partial j_4}{\partial x_i} \quad (3.36)$$

onde x_i é qualquer um dos parâmetros da expressão cinética $x_i = (\beta_{12}^*, k_{40}, k_{41})$ e j_4 é a densidade de corrente (A/cm^2).

A seguir apresentam-se as expressões para as sensibilidades relativas (S_{x_i}) em relação aos parâmetros cinéticos β_{12}^* , k_{40} e k_{41} :

$$S_{\beta} = \frac{\eta \beta_{12}^*}{(1 + k_{41} \exp(\beta \eta) C_{EtOH})} \quad (3.37)$$

$$S_{k_{40}} = 1,0 \quad (3.38)$$

$$S_{k_{41}} = -\frac{k_{41} \exp(\beta_{12}^* \eta) C_{EtOH}}{(1 + k_{41} \exp(\beta_{12}^* \eta) C_{EtOH})} \quad (3.39)$$

Nas Figura 52 e Figura 53, apresentam-se a sensibilidade relativa dos parâmetros cinéticos β_{12}^* e k_{41} para o eletro-catalisador PtSn(100:20) usando os parâmetros Tabela 19 (Vigier et al. 2004a) para três concentrações de etanol de 1×10^{-3} , 1×10^{-4} e 1×10^{-5} mol/cm³. Da Figura 52, observa-se como a sensibilidade relativa S_{β} aumenta com aumento do potencial (η) e com a diminuição da concentração. O valor positivo de S_{β} indica que o aumento do parâmetro β_{12}^* , o coeficiente de transferência adimensional, resulta em aumento da densidade de corrente.

Na Figura 53 a sensibilidade $S_{k_{41}}$ aumenta com aumento de η e com o aumento da concentração C_{EtOH} . O valor negativo da sensibilidade relativa $S_{k_{41}}$ indica que o aumento do valor desse parâmetro, relacionado com a inibição por adsorção, resulta em diminuição da densidade de corrente.

Figura 52- Sensibilidade relativa (S_{β}) do catalisador PtSn (100:20)
(Vigier et al. 2004a).

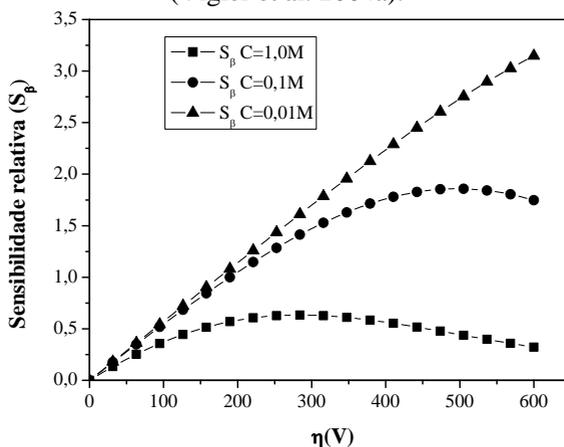
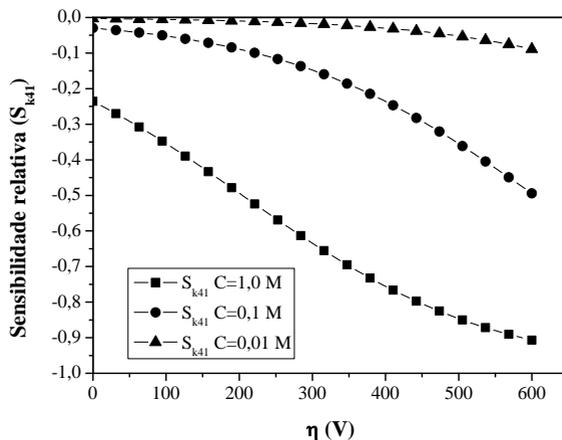


Figura 53-- Sensibilidade relativa ($S_{k_{41}}$) do catalisador PtSn (100:20)
(Vigier et al. 2004a).



As sensibilidades relativas dos eletrocatalisadores de PtSn (100:20) e PtSn(100:30) da Figura 53 (Vigier et al. 2004b), apresentam o mesmo comportamento qualitativo da Figura 52.

Com relação à análise de sensibilidade dos parâmetros cinéticos, tem se:

1. A sensibilidade ao parâmetro β_{12}^* atinge um máximo em um valor progressivamente menor de potencial a medida que a concentração de etanol é aumentada. Valores altos de concentração de etanol implicam em reduzida influencia do valor de β_{12}^* e, portanto, mesmo uma estimativa grosseira seria suficiente. Experimentalmente, o valor de β_{12}^* deve se obtido usando concentrações baixas de etanol.
2. Ao contrario de β_{12}^* , a sensibilidade aos valores de k_{41} decresce com o decrescimento da concentração. Observa-se que o modelo não é mais sensível ao valor de k_{41} quando $C_{\text{EtOH}} < 0,01$. Portanto, experimentalmente, k_{41} deve ser determinado em experimentos que empregam concentrações elevadas de etanol.

A constante β_{12}^* adimensionaliza a tensão η . Assim, a dependência da corrente com a tensão pode ser expressa em função de $\eta\beta_{12}^*$. Tanto o ponto de máximo S_β quanto o ponto de inflexão da curva de polarização podem ser determinados de

$$\frac{\partial S_\beta}{\partial(\eta\beta_{12}^*)} = 0 \quad (3.40)$$

Utilizando a equação (3.41), o ponto de inflexão da curva de polarização corresponde a um valor de $\eta\beta_{12}^*$ dado pela raiz de

$$\eta\beta_{12}^* = \frac{e^{-\eta\beta_{12}^*}}{k_{41}C_{\text{EtOH}}} + 1 \quad (3.41)$$

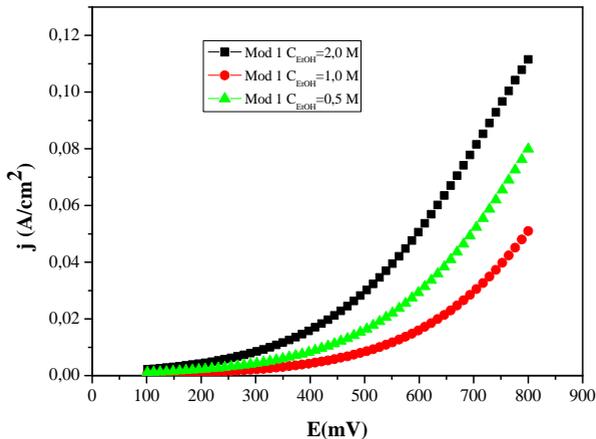
Assim, a redução do valor de C_{EtOH} aumenta o valor de $\eta\beta_{12}^*$ que corresponde ao ponto de inflexão da curva de polarização. Para valores altos de C_{EtOH} , o ponto de inflexão da curva de polarização aproxima $\eta\beta_{12}^* \rightarrow 1$.

3.5 Análise do efeito da concentração de etanol

Em geral, o aumento da concentração de etanol aumenta a atividade catalítica para as misturas diluídas normalmente utilizadas (com concentrações de etanol de 0,1 a 2,0 M, em geral). Esse

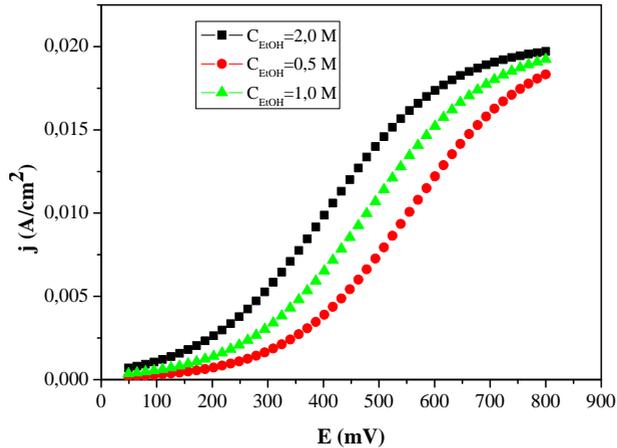
comportamento é ilustrado na Figura 54 para as constantes cinéticas obtidas de Colmati et al. (2006). Observa-se o crescimento monotônico da atividade catalítica com o aumento da concentração de etanol e que não se atinge uma condição de saturação para valores elevados de potencial elétrico.

Figura 54- Curva de polarização do modelo para o catalisador $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}$. Para diferentes concentrações de etanol e $T=298\text{ K}$.



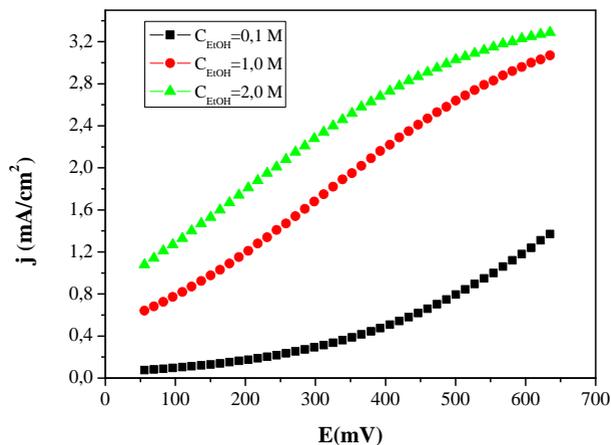
Por outro lado, quando são utilizados os parâmetros cinéticos de Delime et al. (1999), na Figura 55 embora o aumento da concentração de etanol aumente a atividade catalítica, a curva de polarização mostra um comportamento assintótico acima da tensão de 700 mV em um valor de densidade de corrente aproximadamente igual a $20\text{ mA}/\text{cm}^2$. Matematicamente, isso é uma consequência dos valores da constante β_{12} e o valor assintótico da densidade de corrente é determinado pela razão k_{40}/k_{41} . Também se observa a maior sensibilidade de j_4 com C_{EtOH} se encontra em uma região intermediária do potencial.

Figura 55- Curvas de polarização gerada pelo modelo da densidade de corrente para catalisador PtSn-Nafion® nas diferentes concentração de etanol e na Temperatura de 25 °C.



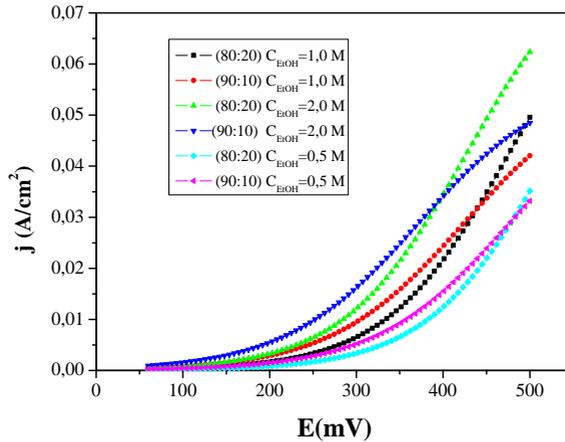
Os resultados obtidos com os parâmetros de Vigier et al. (2004), mostrados na Figura 56, apresentam um comportamento intermediário. Também se observa o aumento da eletro-oxidação com o aumento da concentração de etanol na solução, porém, neste caso, nota-se que não há a saturação das curvas para valores altos do potencial quando a concentração de etanol é baixa, porque a inibição causada pela adsorção do etanol aumenta com o aumento da concentração.

Figura 56- Curva de polarização gerada pelo modelo para diferentes concentrações de etanol e $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$.



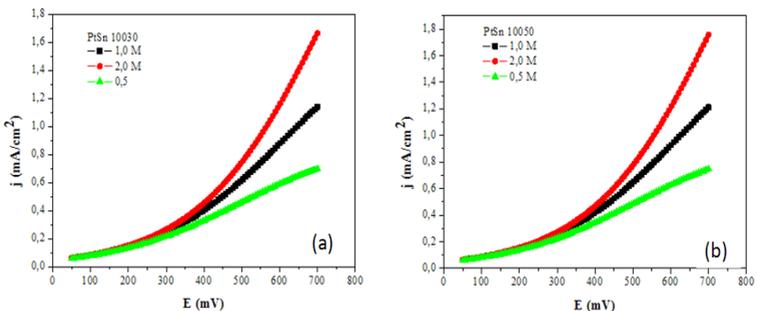
O efeito da razão Pt:Sn na saturação das curvas de polarização pode ser observado através dos resultados de Vigier et al. (2006), mostrados na Figura 57. Observa-se que a saturação causada em potenciais elétricos altos quando a concentração de etanol aumenta é mais pronunciada para os catalisadores com menor concentração de estanho, embora o desempenho seja melhor em potenciais elétricos intermediários. Isso ressalta a importância da sinergia que existe entre o estanho e a platina na garantia de que os sítios ativos de platina permaneçam disponíveis para a eletro-oxidação.

Figura 57- Curva de polarização do modelo para os catalisadores PtSn (90:10) XC72 e PtSn (80:20)XC72 para diferentes concentrações de etanol e $T=293$ K.



A Figura 58 apresenta a influência da concentração nas curvas de polarização obtidas com os parâmetros cinéticos de Vigier et al. (2004) para as relações Pt:Sn (100:30) e (100:60), confirmando o importante papel do estanho na inibição por adsorção de etanol. As concentrações da solução de etanol (C_{EtOH}) utilizadas para gerar as curvas foram de 1,0 M, 2,0 M e 0,5 M.

Figura 58- Curvas de polarização $j(E)$ do modelo para oxidação de PtSn: (a)100:30 e (b) 100:50.



3.6 Análise do efeito da temperatura

A análise do efeito da temperatura é limitada devido à carência de medições. A única exceção encontrada é o trabalho de Andreadis e Tsiakara (2006) que apresenta uma aproximação do efeito de temperatura. Esses autores utilizam um modelo de Butler-Volmer equação (2.64), que é um modelo global em uma única etapa. A equação de Tafel resultante apresenta ordem aparente de 0,25 e não apresenta a inibição expressa pela constante cinética k_{41} . Esse modelo simplificado é expresso como

$$i_{\text{mod}} = A_s i_{o,v} \left(\frac{C_{\text{EtOH}}}{C_{\text{EtOH,ref}}} \right)^\gamma \exp\left(\frac{12\alpha_a F \eta}{RT} \right) \quad (3.42)$$

onde i_{mod} é a corrente gerada no catalisador (A), $i_{o,v}$ é a densidade de corrente de troca (*exchange current*) (A/cm^2), γ é a ordem aparente da reação, α_a é o coeficiente de transferência do ânodo, A_s é a área superficial do catalisador (cm^2), $C_{\text{EtOH,ref}}$ é uma concentração de etanol de referência (mol/cm^3), C_{EtOH} é a concentração local de etanol (mol/cm^3), η é o sobrepotencial do ânodo (V), F é a constante de Faraday (96498 C/mol), R é a constante universal dos gases (8,314 J/mol K) e T é a temperatura absoluta (K).

Tabela 20- Parâmetros cinéticos PtSn/C de Andreadis e Tsiakara (2006).

Catalisador	γ	$C_{\text{EtOH,ref}}$ (mol/cm^3)	A_s (cm^2)	T (C)	$i_{o,v}$ (mA/cm^2)	α_a
Pt ₁ Sn ₁ /C	0,25	$5,0 \times 10^{-4}$	5	60	3,0	0,032
				75	3,6	0,0472
				90	4,8	0,0495

Como a equação de Tafel é frequentemente utilizada nos modelos mais simplificados, as previsões do modelo desenvolvido aqui são comparadas com as previstas do modelo de Andreadis e Tsiakaras (2006). Na Tabela 21, apresenta-se os valores dos parâmetros cinéticos do modelo desenvolvido aqui, adotando $k_{41} = 0$, ajustados ao modelo de Andreadis e Tsiakaras (2006). O parâmetro k_{41} é assumido nulo porque o modelo de Tafel não apresenta inibição.

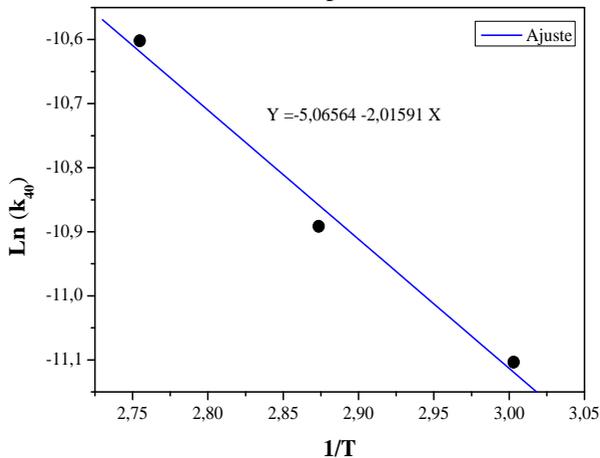
Tabela 21- Parâmetros cinéticos do modelo ajustados aos valores calculados de Andreadis e Tsiakaras (2006), adotando $k_{41} = 0$.

T(°C)	C_{EtOH} (mol/cm ³)	k_{40}	β_{12}^*	R	S
90	5×10^{-4}	9,599	0,01899	0,999	$2,03 \times 10^{-5}$
75		7,186	0,01905	0,999	$2,03 \times 10^{-5}$
60		5,812	0,01338	0,999	$8,99 \times 10^{-5}$

Na Tabela 21 se observa que o coeficiente β_{12}^* tem uma variação pequena de 3% para as temperaturas de 75 °C e 90 °C. Para a temperatura de 60 °C, a variação é da ordem de 30 % em relação à temperatura de 90 °C. Além disso, os valores de k_{40} variam todos com a temperatura. Para observar o comportamento do parâmetro k_{40} com a temperatura se utilizou o modelo de Arrhenius, assumindo-se que

$$k_{40} \sim \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3.43)$$

Fazendo um ajuste aos valores de k_{40} listados na Tabela 21, obtém-se a Figura 59. Da inclinação do gráfico obtém-se a energia de ativação $E_a = 16,8$ kJ/mol.

Figura 59- Gráfico de Arrhenius para a constante cinética k_{40} .

Esse valor de energia de ativação com a magnitude aproximada de 17 kJ/mol é específico para a cinética eletroquímica reportada por Andreadis e Tsiakaras (2006) e deve-se exercer cuidado com generalizações. Ainda, a faixa de temperatura está limitada entre 60 °C e 90 °C.

A análise do modelo cinético desenvolvido, à luz das medições disponíveis na literatura para uma variedade de catalizadores a base de Pt:Sn permitiu verificar a adequação do modelo em descrever, qualitativamente, as medições da curva de polarização, para soluções diluídas de etanol em água. Esse modelo será agora utilizado junto com as demais equações de equilíbrio e de transporte de massa para a análise dos demais processos que ocorrem no interior do ânodo das células a etanol direto do tipo PEM.

CAPÍTULO 4

4. MODELAGEM DA CÉLULA DEPEMFC CONSIDERANDO O MODELO CINÉTICO DESENVOLVIDO

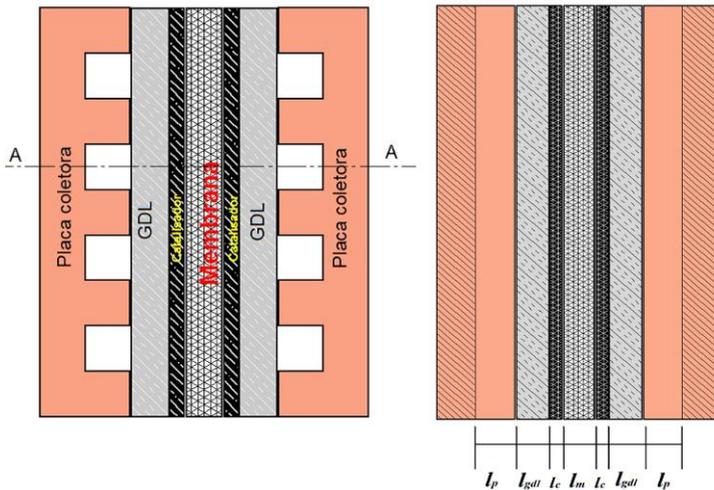
Um modelo matemático para a célula de etanol direto é desenvolvido para estimar os sobrepotenciais (*overpotencial*) da DEPEMFC sob diferentes condições de operação. O modelo inclui as perdas de ativação (η_{act}), ôhmicas (η_{ohm}) e de concentração (η_{con}) para o ânodo e cátodo e é resolvido para condições em **regime permanente**.

As hipóteses assumidas para o desenvolvimento do modelo são:

- O ânodo é considerado como um reator perfeitamente misturado, ou seja, as concentrações de etanol e água são prescritas na entrada e são mantidas constantes ao longo do canal.
- A temperatura e pressão no ânodo e cátodo são constantes, ou seja, não existem efeitos térmicos e de perda de carga.
- O transporte de massa dentro do MEA (GDL e membrana) é assumido unidimensional (1D).

Na modelagem da célula se assume que os canais são do tipo serpentina. A Figura 60 mostra um esquema da DEPEMFC mostrando a dimensão relativa dos vários componentes, comprimento (l_h), largura (l_l) e espessura da membrana (l_m), evidenciando que l_h e $l_l \gg l_m$.

Figura 60- Esquema da célula de etanol direto (DEPEMFC) usada na modelagem.



A seguir, os vários aspectos do modelo são resolvidos separadamente.

4.1 Potencial termodinâmico

A reação de oxidação parcial de etanol proposta neste trabalho gera ácido acético (CH_3COOH), 4 íons H^+ e 4 elétrons como produtos principais. A seguir são apresentadas as reações do ânodo, cátodo e a reação global da oxidação de etanol:



O potencial termodinâmico para a reação global de oxidação parcial de etanol ($T = 25^\circ\text{C}$ e $P = 101,325\text{ kPa}$) é calculado a partir das propriedades termodinâmicas (Smith et al. (2003)) e as Tabelas CEA NASA (Mcbride et al. (2005)). A variação da energia de Gibbs da

reação (ΔG_r°) é obtida através das energias de Gibbs padrão de formação das espécies ($\Delta G_i^{f_0}$):

$$\Delta G_{rp}^\circ = (\Delta G_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{f_0} + \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^{f_0}) - (\Delta G_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^{f_0} + \Delta G_{\text{O}_2}^{f_0}) \quad (3.44)$$

$$\Delta G_{rp}^\circ = -391,084 \text{ kJ} \quad (3.45)$$

O potencial termodinâmico da reação de oxidação parcial da célula é

$$E_p^\circ = \frac{\Delta G_{rp}^\circ}{n_e F} = 1,013 \text{ V} \quad (3.46)$$

A partir da entalpia de formação padrão da reação parcial de oxidação obtém-se a eficiência de primeira lei

$$\varepsilon_{\text{cel}} = \frac{\Delta G_{rp}^\circ}{\Delta H_f^\circ} = 0,286 \quad (3.47)$$

Para célula ideal de etanol direto o potencial teórico nas condições padrão de pressão e temperatura tem um valor de 1,145 V e sua eficiência teórica é de 97 %. Para a célula de etanol com oxidação parcial, o valor do potencial termodinâmico corresponde a 1,013 V. Assim, a eficiência global da célula pode também ser obtida de

$$\varepsilon_{\text{cel}} = \varepsilon_{\text{rev}} \times \varepsilon_E \times \varepsilon_f = 0,286 \quad (3.48)$$

onde ε_{cel} é a eficiência da célula, ε_{rev} é a eficiência reversível ou termodinâmica equação (2.88), ε_E é a eficiência do potencial da célula ($\varepsilon_E = 1,03 / 1,145 = 0,899$) e ε_f é a eficiência faradaica sendo a relação entre a carga gerada e a carga da oxidação ideal ($\varepsilon_f = n_e / n_{e0} = 4 / 12$).

O valor de eficiência de 28,6 % para este tipo de célula com oxidação parcial é baixo em relação ao valor das células PEM de hidrogênio-oxigênio ($\text{H}_2\text{-O}_2/\text{Ar}$), cuja eficiência de operação esta na faixa de 40 até 60 % (Larminie e Dicks, 2003). Além disso, o valor da eficiência diminui proporcionalmente à queda da curva de polarização quando a célula está em operação.

A seguir são descritas as perdas ou sobrepotenciais responsáveis pela queda de tensão na célula DEPEMFC. Neste trabalho serão chamadas de sobrepotenciais as perdas à polarização da célula. Portanto,

as primeiras perdas ou sobrepotenciais a serem definidos serão os chamados sobrepotenciais de ativação e de concentração no ânodo.

4.2 Sobrepotenciais da ativação (η_a)

Os sobrepotenciais de ativação estão relacionados com a capacidade do catalisador em oxidar ou reduzir os reagentes (etanol, água e oxigênio). Portanto, através dos sobrepotenciais de ativação, avalia-se a eficiência dos catalisadores em gerar e transferir carga. Takasu et al. (2000), Guo et al. (2005), Santos et al. (2006) *apud* Pramanik e Basu (2010) reportaram que a cinética da redução de oxigênio sobre eletro catalisadores de Pt é mais rápida em relação à oxidação de etanol sobre platina (Pt). Desta forma pode-se assumir que o sobrepotencial de ativação no cátodo é menos significativo que a ativação no ânodo. As perdas de ativação do ânodo serão calculadas através do mecanismo proposto em um catalisador a base de Pt₁Sn₁/C.

A equação (3.35) gera o sobrepotencial de ativação do ânodo (η_a), como se mostra a seguir

$$\eta_a = \frac{1}{\beta} \ln \left[\frac{j_{\text{cel}}}{C_{\text{EtOH}} (k_{40} - k_{41} j_{\text{cel}})} \right] \quad (3.49)$$

$$k_{40} = n_e F k_{4f} k_{41} \quad (3.50)$$

$$k_{41} = \frac{k_{1fo} k_{2fo}^o}{k_{1bo} k_{2bo}^o} \quad (3.51)$$

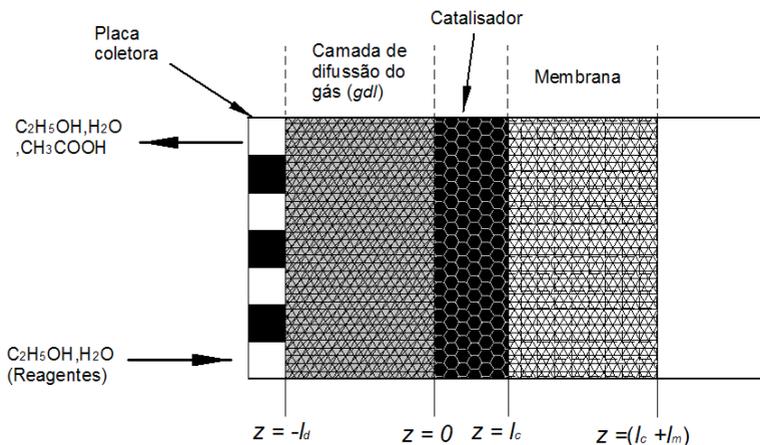
$$\beta = \frac{\alpha_a n_e F}{RT} \quad (3.52)$$

onde β , k_{40} e k_{41} são parâmetros cinéticos do modelo da densidade de corrente j_{cel} (A/cm²), α_a é coeficiente de transferência de carga 0 até 0,5 (Larmini e Dick, 2003), n_e é o número de elétrons da reação de eletro oxidação ($n_e = 4$), R é a constante universal dos gases ($R=8,314$ J/mol K), T é temperatura absoluta (K) e F é a constante de Faraday (C/mol).

4.3 Sobrepotenciais de concentração ânodo (η_a)

A origem para a solução das equações do modelo unidimensional foi definida entre a interface da camada difusora (GDL) e a camada catalítica, como se mostra na Figura 61.

Figura 61- Esquema do ânodo da célula DEPEMFC.



A seguir será definido o transporte de etanol e água dentro da camada de difusora ou GDL.

4.3.1 Transporte de etanol do canal até a superfície do GDL

A concentração de etanol no canal da célula é definida como a concentração fornecida na alimentação. Esta diminui conforme a solução do escoamento vai avançando pelo canal. Assume-se que a variação da concentração de etanol é pequena, considerando-se constante.

Da oxidação de etanol no ânodo formam-se como produtos acetaldeído (CH_3CHO), ácido acético (CH_3COOH) e dióxido de carbono (CO_2). A formação destas espécies cria uma resistência no transporte de etanol através do GDL.

O fluxo molar de etanol do canal até a superfície da camada externa do GDL é dado por

$$N_{\text{EtOH}}^d = k_f (C_{\text{EtOH}}^f - C_{\text{EtOH}}^s) \quad (3.53)$$

onde N_{EtOH}^d é o fluxo molar de etanol ($\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}$), C_{EtOH}^f é a concentração de alimentação de etanol (mol/cm^3), C_{EtOH}^s é a concentração de etanol na superfície externa do GDL (mol/cm^3) e k_f é o

coeficiente de transferência de massa (cm/s) dado por (Jeng e Chen, 2002).

$$k_f = 1,87 \times 10^{-4} \left(\frac{j_{\text{cel}}}{0,003} \right)^{0,32} \quad (3.54)$$

onde j_{cel} é a densidade de corrente da célula a combustível (A/cm²). Neste estudo a equação (3.54) será adotada para avaliar o coeficiente de transferência de massa na região do canal até o GDL.

4.3.2 Transporte de massa na camada difusora (GDL) e membrana

A camada difusora é composta de papel ou tecido de carbono cujo material é neutro ou inativo à mistura reagente. Portanto, depois de sofrer difusão através do GDL, a água é consumida parcialmente na reação eletroquímica sobre a camada catalítica. Esta água remanescente migra através da membrana polimérica pelos mecanismos de eletro-osmose e difusão. O fluxo molar da água através do GDL é dado por,

$$N_{\text{H}_2\text{O}}^d = \frac{j_{\text{cel}}}{4F} + N_{\text{H}_2\text{O}}^m \quad (3.55)$$

onde o termo $j_{\text{cel}}/4F$ representa o fluxo molar da água devido à difusão no GDL do ânodo necessário para alimentar a reação. Em outras palavras, a reação no ânodo requer 1 molécula de água por 4 prótons (H⁺). $N_{\text{H}_2\text{O}}^m$ é o fluxo molar da água na membrana PEM.

O transporte da água através da membrana polimérica é resultado da combinação de três fenômenos: eletro-osmose, difusão e permeação hidráulica. Portanto, baseado na hipótese de que a pressão no ânodo e cátodo é igual, elimina-se a possibilidade de permeação e, assim, sobram apenas as duas primeiras contribuições:

$$N_{\text{H}_2\text{O}}^m = N_{\text{eletrodrag}} + N_{\text{dif}} \quad (3.56)$$

onde $N_{\text{eletrodrag}}$ é o fluxo molar de água devido ao arrasto eletro-osmótico e N_{dif} é o fluxo molar da água devido ao gradiente de concentração da água na membrana. O Fluxo molar de arrasto eletro-osmótico tem um comportamento linear quando a temperatura da célula é constante e depende da densidade de corrente (j_{cel}) na forma

$$N_{\text{eledrag}} = \lambda_{\text{H}_2\text{O}} \frac{j_{\text{cel}}}{F} \quad (3.57)$$

onde $\lambda_{\text{H}_2\text{O}}$ é o coeficiente eletro-osmótico do arrasto da água.

Considera-se que o ânodo e o cátodo estão totalmente hidratados (em contato com excesso de água líquida) e assim não há gradiente de concentração de água através da membrana. Portanto, o transporte na membrana ocorre somente pelo fluxo molar eletro osmótico, ou seja,

$$N_{\text{H}_2\text{O}}^m \cong \lambda_{\text{H}_2\text{O}} \frac{j_{\text{cel}}}{F} \quad (3.58)$$

Para calcular o coeficiente de arrasto eletro-osmótico ($\lambda_{\text{H}_2\text{O}}$) da água na membrana, Springer *et al.* (1991) encontraram que o número de moléculas de água arrastadas pelo prótons depende do conteúdo da água na membrana. Springer *et al.* (1991) determinam que para uma membrana totalmente hidratada e em equilíbrio com água líquida na temperaturas de 30 °C e 50 °C o coeficiente de arrasto tem um valor de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}} = 2,5$. Propondo uma variação linear do coeficiente de arrasto com o conteúdo da água na membrana, obtém-se

$$\lambda_{\text{H}_2\text{O}} = 2,5 \frac{\lambda}{22} \quad (3.59)$$

onde λ é o número de moléculas de água ($N(\text{H}_2\text{O})$) por molécula do grupo sulfônico ($N(\text{SO}_3\text{H})$).

$$\lambda = \frac{N(\text{H}_2\text{O})}{N(\text{SO}_3\text{H})} \quad (3.60)$$

Zawodzinski *et al.* (1993) mediram o conteúdo de água na membrana de Nafion 117 em contato com vapor da água, reportando a seguinte relação entre λ e atividade da água (a_w)

$$\lambda = 0,043 + 17,81 \times a_w - 39,85 \times a_w^2 + 36 \times a_w^3 \quad (3.61)$$

onde atividade da água na fase do vapor é dada por

$$a_w = \frac{y_w P}{P^*(T)} \quad (3.62)$$

onde y_w é a fração molar da água, P é pressão absoluta e $P^*(T)$ a pressão de vapor da água função da temperatura, dada por

$$\log[P^*(T)] = -2,18 + 0,029(T - 273,2) - 9,18 \times 10^{-5}(T - 273,2)^2 + 1,44 \times 10^{-7}(T - 273,2)^3 \quad (3.63)$$

onde T é a temperatura (K). O conteúdo da água aumenta de 0,043 a 14 quando sua atividade a_w aumenta de 0 a 1. Portanto, quando a membrana de Nafion esta equilibrada com a água em 80 °C (i.e., $a_w=1,0$), o valor de λ medido é de aproximadamente 17.

O fluxo molar de etanol na camada difusora (GDL) é uma combinação dos mecanismos de transporte de difusão e convecção,

$$N_{\text{EtOH}}^d = -D_{\text{EtOH}}^{\text{d,eff}} \frac{dC_{\text{EtOH}}}{dz} + y_{\text{EtOH}} N_T \quad (3.64)$$

onde F é a constante de Faraday (96,485 Coulomb/mol), $D_{\text{EtOH}}^{\text{d,eff}}$ é o coeficiente de difusão efetiva do etanol na camada difusora (cm/s), y_{EtOH} é a fração molar local de etanol na camada difusora, N_T é o fluxo molar total da água e etanol (mol/s cm²) e z é a coordenada especial utilizada para descrever a análise unidimensional (cm).

O coeficiente de difusão efetiva através do GDL (um meio poroso) é estimado através do coeficiente de difusão binário do etanol na água ($D_{\text{d,EtOH}}$) e da porosidade do GDL (ε^d) através correlação de Bruggeman, como usado por Tobias (1962) *apud* Andreadis e Tsiakaras (2006):

$$D_{\text{EtOH}}^{\text{d,eff}} = (\varepsilon^d)^{3/2} D_{\text{EtOH}}^d \quad (3.65)$$

Considera se uma solução diluída de etanol em água. Desta forma a fração molar de etanol y_{EtOH} é aproximada por

$$y_{\text{EtOH}} = \frac{C_{\text{EtOH}}}{C_{\text{EtOH}} + C_{\text{H}_2\text{O}}} \approx \frac{C_{\text{EtOH}}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} \approx \frac{M_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{EtOH}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.66)$$

onde $M_{\text{H}_2\text{O}}$ e $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ são a massa molecular e a densidade da água respectivamente. O fluxo de total de etanol no GDL é definido como

$$N_{\text{EtOH}}^d = -D_{\text{EtOH}}^{\text{d,eff}} \frac{dC_{\text{EtOH}}}{dz} + \frac{M_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{EtOH}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} N_{\text{H}_2\text{O}}^d \quad (3.67)$$

Assumindo que $D_{\text{EtOH}}^{\text{d,eff}}$ e $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ são constantes, a equação (3.67) pode ser integrada no intervalo $-l_d \leq z \leq 0$ obtendo-se a seguinte solução

$$N_{\text{EtOH}}^{\text{d}} = \frac{C_{\text{EtOH}}^{\text{s}} e^{v^{\text{d}}/k^{\text{d}}} - C_{\text{EtOH}}^{\text{0}}}{e^{v^{\text{d}}/k^{\text{d}}} - 1} v^{\text{d}} \quad (3.68)$$

onde $k^{\text{d}} = D_{\text{EtOH}}^{\text{d,eff}} / l_d$ é o coeficiente de transferência de massa de etanol no GDL (papel ou tecido de carbono), $C_{\text{EtOH}}^{\text{0}}$ é a concentração de etanol na interface entre o GDL e a camada catalítica ($z = 0$). Sendo $v^{\text{d}} = M_{\text{H}_2\text{O}} N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{d}} / \rho_{\text{H}_2\text{O}}$ é a velocidade superficial da água no GDL e l_d é a espessura do GDL. Pela combinação das equações (3.53) e (3.68), elimina-se o termo da concentração na superfície do GDL, $C_{\text{EtOH}}^{\text{s}}$ e a equação do fluxo de etanol no GDL fica em função da concentração de alimentação no canal $C_{\text{EtOH}}^{\text{f}}$, ou seja,

$$N_{\text{EtOH}}^{\text{d}} = \frac{C_{\text{EtOH}}^{\text{f}} e^{v^{\text{d}}/k^{\text{d}}} - C_{\text{EtOH}}^{\text{0}}}{e^{v^{\text{d}}/k^{\text{d}}} [(v^{\text{d}} / k_f) + 1] - 1} v^{\text{d}} \quad (3.69)$$

Para a operação em regime permanente, o fluxo molar de etanol deve ser consumido na mesma proporção da velocidade de reação. Desta forma,

$$N_{\text{EtOH}}^{\text{d}} = -v_{\text{EtOH}} = -\frac{j_{\text{cel}}}{n_e F} \quad (3.70)$$

Combinando as equações (3.69) e (3.70), obtém-se a equação (3.71)

$$\frac{C_{\text{EtOH}}^{\text{f}} e^{v^{\text{d}}/k^{\text{d}}} - C_{\text{EtOH}}^{\text{0}}}{e^{v^{\text{d}}/k^{\text{d}}} [(v^{\text{d}} / k_f) + 1] - 1} v^{\text{d}} = \frac{-j_{\text{cel}}}{n_e F} \quad (3.71)$$

Substituindo a equação (3.35) na equação (3.71), obtém-se os sobrepotenciais de concentração no ânodo.

$$\eta_{a,c} = \frac{1}{\beta} \ln \left\{ \frac{j_{cel}}{(k_{40} - k_{41} j_{cel}) \left(C_{EtOH}^f e^{(v^d/k_d)} + \frac{j_{cel}}{n_e F v^d} \left(e^{(v^d/k_d)} [v^d / k_f + 1] - 1 \right) \right)} \right\} \quad (3.72)$$

4.4 Polarização ôhmica (η_{ohm})

A modelagem da polarização ôhmica depende da condutividade iônica e eletrônica da membrana, GDL e as placas coletoras. Assumindo que a membrana se encontra totalmente hidratada, a condutividade iônica da membrana como função da temperatura é dada por (Springer et al. (1991))

$$\sigma_m = (0,005139\lambda - 0,00326) \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (3.73)$$

onde λ é a hidratação da membrana de Nafion® assumida a variar linearmente de 11 a 17 com a fração molar do vapor da água (até a saturação). A máxima hidratação é de 17 para o Nafion® submergida em água líquida a temperatura de 80°C (Springer et al. (1991)). A resistência elétrica da membrana é definida como:

$$R_m = \int_0^{t_m} \frac{1}{\sigma_m} dz = \frac{t_m}{\sigma_m} \quad (3.74)$$

onde t_m é a espessura da membrana (cm). A área da resistência específica dos eletrodos, interface, placas coletoras e eletrodos são coletivamente representados pela R_b . A resistência total R_t é a soma de R_m e R_b ($\Omega \text{ cm}^{-1}$),

$$R_t = R_m + R_b \quad (3.75)$$

Assim, da lei de Ohm, as perdas ôhmicas são dadas pela expressão

$$\eta_{ohm} = j_{cel} R_t = j_{cel} \times \left[\frac{t_m}{(0,005139\lambda - 0,00326) \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right]} + R_b \right] \quad (3.76)$$

4.5 Sobrepotenciais no cátodo

A reação de eletro-redução do oxigênio, geralmente estudada em meio ácido, é representada pela reação em uma etapa (Pramanik e Basu, 2008; Takasu et al., 2000; Guo et al., 2005):



A cinética da reação de redução do oxigênio (RRO) do lado do cátodo sobre platina (Pt) é mais ativa quando comparada com a reação de eletro oxidação do etanol no ânodo (Takasu et al. (2000); Guo et al. (2005); e Ticianelli et al. (2011)). Analogamente ao ânodo, as perdas por concentração se devem à resistência pelo transporte devido à transferência de massa. Assim, para o sobrepotencial no cátodo, considera-se que a transferência de massa controla o processo de redução de oxigênio.

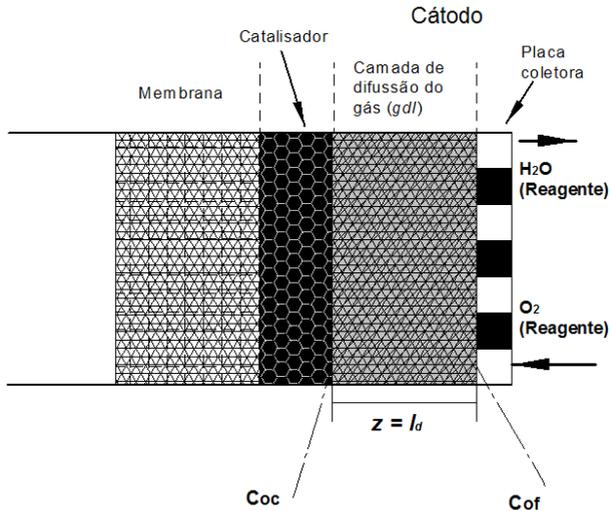
Na Figura 62 apresenta-se o esquema do cátodo utilizado para a modelagem. Nota-se que a difusão do oxigênio acontece da superfície externa do GDL (C_{of}) até a superfície do catalisador (C_{oc}). A concentração C_{oc} é a concentração de alimentação da reação de redução. O fluxo molar de oxigênio que é transportado no GDL é modelado pela lei de Fick como

$$N_{\text{O}_2} = -D_{\text{O}_2}^{\text{d,eff}} \frac{C_{\text{of}} - C_{\text{oc}}}{l_d} \quad (3.78)$$

onde $D_{\text{O}_2}^{\text{d,eff}}$ é a difusividade efetiva do oxigênio no vapor da água no GDL (cm/s) com porosidade (ε^{d}), C_{of} é a concentração de oxigênio na superfície externa do GDL (mol/cm³) e C_{oc} é a concentração de oxigênio na camada catalítica (mol/cm³). A difusividade efetiva do oxigênio no vapor da água através do GDL é também modelada pela expressão de Bruggman (Jeng et al. (2004)). Onde $D_{\text{O}_2}^{\text{d}}$ é a difusividade de oxigênio (cm/s).

$$D_{\text{O}_2}^{\text{d,eff}} = (\varepsilon^{\text{d}})^{3/2} D_{\text{O}_2}^{\text{d}} \quad (3.79)$$

Figura 62- Cátodo da célula DEPEMFC assumido para a modelagem.



O fluxo molar de oxigênio é relacionado com a densidade de corrente através da velocidade de reação. Com a hipótese de que o fluxo molar na camada catalítica é controlado pela difusão de massa,

$$N_{O_2} = v_{O_2} = \frac{j_{\text{cel}}}{n_e F} \quad (3.80)$$

onde v_{O_2} a velocidade da reação de O_2 (mol/s cm^2).

O modelo assumido por Pramanik e Basu (2010) para calcular a velocidade de redução de oxigênio no cátodo utiliza a equação de Bulter-Volmer modificada e simplificada em termos da concentração de oxigênio na camada catalítica.

$$j_{\text{cel}} = j_{o,c} \left(\frac{C_{oc}}{C_{of}} \right) \exp \left[\frac{\alpha_c n_e F \eta_{c,\text{conc}}}{RT} \right] \quad (3.81)$$

Rearranjado a equação (3.81) para obter as perdas de concentração ($\eta_{c,c}$) e substituindo na equação (3.80), obtêm-se

$$\eta_{c,c} = \frac{RT}{\alpha_c n_e F} \ln \left[\frac{j_{cel}}{j_{o,c} \left(1 - \frac{j_{cel} I_d}{n_e F D_{O_2}^{d,eff} C_{Of}} \right)} \right] \quad (3.82)$$

Definindo o termo M como constante e substituindo na equação (3.82), tem-se a equação para o sobrepotencial no cátodo,

$$M = \frac{I_d}{n_e F D_{O_2}^{d,eff} C_{Of}} \quad (3.83)$$

$$\eta_{c,c} = \frac{RT}{\alpha_c n_e F} \ln \left[\frac{j_{cel}}{j_{o,c} (1 - j_{cel} M)} \right] \quad (3.84)$$

A seguir compara-se o modelo proposto com curvas de polarização de trabalhos experimentais encontrados na literatura. Posteriormente o modelo é utilizado para simular o comportamento da célula a combustível sob certas condições de operação.

A partir das equações mostradas acima dos sobrepotenciais, calcula-se o potencial da célula DEPEMFC,

$$E_{cel} = E_p^o - \eta_a - \eta_{c,a} - \eta_{ohm} - \eta_{c,c} \quad (3.85)$$

4.6 Resultados e comparação com a literatura

Os resultados do modelo foram comparados com curvas de polarização para células de etanol direto (DEPEMFC) utilizando eletrocatalisadores PtSn/C do lado do ânodo. As curvas de polarização experimentais foram tomadas dos trabalhos de Lamy et al. (2001), Zhu et al. (2008) e Zhou et al. (2004).

A primeira verificação foi realizada comparando previsões do modelo com a curva de polarização medida para uma célula unitária por Lamy et al. (2001). Esta célula experimental foi testada com três tipos de eletro-catalisadores: Pt, PtRu e PtSn. O modelo foi comparado com medições para a célula a combustível operando com o eletrodo de PtSn/C. O experimento foi realizado com alimentação da solução de etanol de 1,0 M (mistura etanol-água) no ânodo em temperatura de 90 °C. A carga de catalisador no ânodo era de 1 mg/cm² de PtSn e no cátodo era de 1 mg/cm² de Pt.

A Tabela 22 mostra os parâmetros utilizados no modelo. Alguns parâmetros foram obtidos da literatura, conforme indicados. Outros, identificados como ajustados foram obtidos por ajuste não linear de forma a fornecer a mínima soma de resíduos em relação aos valores medidos para toda a faixa de medições.

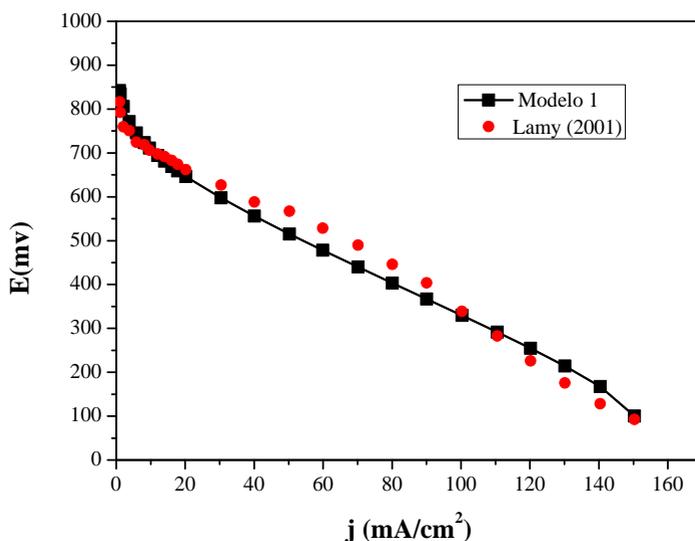
Tabela 22- Parâmetros utilizados na simulação da célula DEPEMFC para comparação com a curva experimental de Lamy et al. (2001).

Parâmetros	Unid.	Valores	Referência
A_{cel}	cm	5	Lamy et al. (2001)
k_{40}	cm/s	0,875	Ajustado
k_{41}	cm/s	5,7	Ajustado
β		0,0755	Ajustado
C_{EtOH}	mol/cm ³	1×10^{-3} (1,0 M)	Lamy et al. (2001)
α_c (Pt/C)	adm.	0,38	
j_{oc} (Pt/C)	mA/cm ²	0,05	Andreadis e Tsiakara (2006)
λ	adm.	8,0	Ajustado
λ_{H_2O}	adm.	3,16	Ren et al. (1997)
t_m	cm	183×10^{-3}	Nafion® 117
l_d	cm	40	Basu e Pramanik (2010)
ε^d	adm.	0,834	Jeng e Chen (2002)
D_{EtOH}^d	cm ² /s	$1,83 \times 10^{-5}$	Reid e Praunsitz (1998)
D_{O_2}	cm ² /s	0,310	Bird et al. (2006)
R_b	$\Omega \text{ cm}^2$	0,2	Ajustado

A Figura 63 mostra a comparação entre a previsão do modelo e a curva de polarização medida. A comparação mostra boa concordância na região de ativação e desvios na região de perdas ôhmicas e de limitação por transporte de massa. O valor do erro médio do modelo em relação aos pontos experimentais do potencial foi de 6,7 % e o desvio padrão do erro em relação ao erro médio foi de 6,9 %. Portanto, os

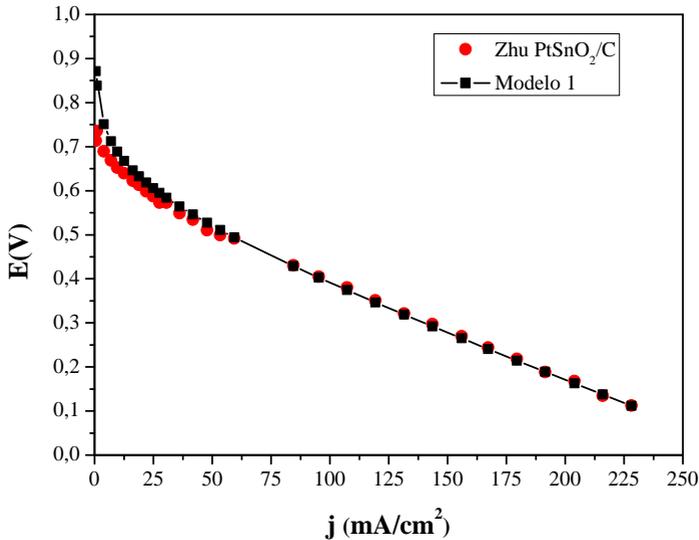
valores encontrados nas regiões das perdas por ativação e ôhmicas foram menores aos 10 %. Além disso, o valor do erro médio encontrado na região da perda por transferência de massa foi de 25 % na faixa da densidade de corrente de 130,1 A/cm² e 140,1 A/cm². Esta diferença é resultado das simplificações adotados no modelo unidimensional global de condução elétrica, transferência iônica e transporte de massa.

Figura 63- Comparação entre a previsão do modelo com os dados experimentais de Lamy et. al (2001).



A seguir são verificadas duas curvas de polarização de duas células que trabalham com diferentes eletrocatalisador apresentadas no trabalho de Zhu et al. (2008). As duas curvas obtidas de uma célula DEPEMFC são denominadas de PtSnO₂/C e PtSn/C_EG. Estes catalisadores possuem a mesma proporção atômica e a mesma relação em peso de PtSn, mas são fabricados com técnicas diferentes. Para a obtenção das curvas de polarização experimentais foram utilizadas as seguintes condições: solução de alimentação de etanol de 1,5 M, vazão de 1,5 mL/min, pressão no cátodo de 0,2 MPa e temperatura da célula de 90 °C. A carga nos catalisadores no ânodo foi de 2,0 mg/cm² de PtSn e no cátodo foi de 1 mg/cm² de Pt.

Figura 64- Comparação entre a previsão do modelo de Zhu et al. (2008) para um célula DEPEMFC trabalhando com catalisador PtSnO₂/C.



Na Tabela 23, mostram se os parâmetros utilizados no modelo para a previsão da curva de polarização. Da mesma forma que acima, alguns parâmetros foram tomados da literatura em quanto que outros ajustados.

A Figura 64 mostra a comparação entre os valores previstos pelo modelo e a medições de Zhu et al. (2008). Nota-se excelente concordância, exceto na região de ativação. O valor do erro médio do potencial do modelo em relação ao potencial experimental foi de 4,0 % e o desvio padrão do erro em relação ao erro médio foi de 2,0 %. Por tanto, o valor do erro médio na região das perdas por ativação foi da ordem de 8,0 % e o desvio padrão foi de 17 %. Além disso, nas regiões das perdas ôhmicas e transferência de massa o erro médio foi menor de 6,0 %. Também se observa que esta célula foi capaz de suportar maior densidade de corrente de que a célula na Figura 63.

A segunda curva de polarização apresentadas por Zhu et al. (2008) foi obtida com ânodo de PtSn/C_EG. As condições do teste para a obtenção desta curva foram: solução de etanol de alimentação de 1,5 M, vazão de 1,0 ml/min, temperatura de 90 °C e pressão do ânodo de 0,2 MPa. Os catalisadores testados tinham uma carga de 2,0 mg/cm² PtSn no ânodo e no cátodo de 1,0 mg/cm² de Pt usando uma membrana de Nafion® 115 no eletrólito.

Tabela 23- Parâmetros para a simulação da célula DEPEMFC operando com catalisador PtSnO₂/C.

Parâmetros	Unid.	Valores	Referência
A _{cel}	cm	5	
k ₄₀	cm/s	0,275	Ajustado
k ₄₁	cm/s	4,5	Ajustado
β		0,0525	Ajustado
C _{EiOH}	mol/cm ³	1,5 × 10 ⁻³ (1,5 M)	Zhu et al. (2006)
α _c (Pt/C)	adm.	0,38	
j _{oc} (Pt/C)	mA/cm ²	0,05	Andreadis e Tsiakara (2006)
λ	adm.	8,0	
λ _{H₂O}	adm.	3,16	Ren et al. (1997)
t _m	cm	125 × 10 ⁻³	Nafion® 115
l _d	cm	40	Assumido
ε _d	adm.	0,834	Jeng e Chen (2002)
D _{EiOH} ^d	cm ² /s	1,83 × 10 ⁻⁵	Reid e Praunsitz (1998)
D _{O₂}	cm ² /s	0,310	Bird et al. (2006)
R _b	Ω cm ²	0,06	Ajustado

Na Tabela 24, mostram se os parâmetros utilizados no modelo para a previsão da curva de polarização.

Tabela 24- Parâmetros para a simulação da célula DEPEMFC operando com catalisador PtSn/C_EG.

Parâmetros	Unid.	Valores	Referência
Acel	cm	5	
k40	cm/s	0,575	Ajustado
k41	cm/s	25	Ajustado
β		0,0825	Ajustado
CEtOH	mol/cm ³	$1,5 \times 10^{-3}$ (1,5 M)	Zhu et al. (2008)
α_c (Pt/C)	adm.	0,38	
joc (Pt/C)	mA/cm ²	0,05	Andreadis e Tsiakara (2006)
λ	adm.	8,0	
λ_{H_2O}	adm.	3,16	Ren et al. (1997)
tm	cm	125×10^{-3}	Nafion® 115
ld	cm	40	
ϵ_d	adm.	0,834	Jeng e Chen (2002)
D_{EtOH}^d	cm ² /s	$1,83 \times 10^{-5}$	Reid e Praunsitz (1998)
D_{O_2}	cm ² /s	0,310	Bird et al. (2006)
Rb	$\Omega \text{ cm}^2$	0,2	Ajustado

Finalmente, compara-se a previsões do modelo com os experimentos de Zhou et al. (2004), cujas condições do teste foram: solução de etanol de 1,0 M, vazão de 1,0 ml/min, pressão de oxigênio O₂ no cátodo de 0,2 Mpa, carga dos catalisadores de 1,33 mgPt/cm² no ânodo PtSn, 1,0 mgPt/cm² de Pt/C no cátodo e eletrólito de Nafion® 115.

Na Tabela 25, mostram se os parâmetros utilizados no modelo para a previsão da curva de polarização. Da mesma forma que acima, alguns parâmetros foram tomados da literatura em quanto que outros

ajustados. Figura 65 mostra a comparação entre os valores previstos pelo modelo e a medições de Zhu et al. (2008). Nota-se uma boa concordância na região de ativação e excelente nas regiões ôhmicas e de transporte pela concentração. O valor do erro médio do potencial do modelo comparado com o potencial fornecido pelos dados experimentais foi de 2,9 % e o desvio padrão em relação ao erro médio foi de 3,1 %. Também se observa que esta célula foi capaz de suportar maior densidade de corrente de que a célula na Figura 66.

Tabela 25- Parâmetros para a simulação da célula DEPEMFC operando com catalisador PtSn/C_EG.

Parâmetros	Unid.	Valores	Referência
A_{cel}	cm	5	
k_{40}	cm/s	0,575	Ajustado
k_{41}	cm/s	25	Ajustado
β		0,0825	Ajustado
C_{EtOH}	mol/cm ³	$1,5 \times 10^{-3}$ (1,5 M)	Zhu et al. (2008)
α_c (Pt/C)	adm.	0,38	
j_{oc} (Pt/C)	mA/cm ²	0,05	Andreadis e Tsiakara (2006)
λ	adm.	8,0	
λ_{H_2O}	adm.	3,16	Ren et al. (1997)
t_m	cm	125×10^{-3}	Nafion ® 115
l_d	cm	40	
ε_d	adm.	0,834	Jeng e Chen (2002)
D_{EtOH}^d	cm ² /s	$1,83 \times 10^{-5}$	Reid e Praunsitz (1998)
D_{O_2}	cm ² /s	0,310	Bird et al. (2006)
R_b	$\Omega \text{ cm}^2$	0,2	Ajustado

Finalmente, compara-se a previsões do modelo com os experimentos de Zhou et al. (2004), cujas condições do teste foram: solução de etanol de 1,0 M, vazão de 1,0 ml/min, pressão de oxigênio O₂ no cátodo de 0,2 Mpa, carga dos catalisadores de 1,33 mgPt/cm² no

ânodo PtSn, 1,0 mgPt/cm² de Pt/C no cátodo e eletrólito de Nafion® 115.

Na Tabela 26, mostram se os parâmetros utilizados no modelo para a previsão da curva de polarização. Da mesma forma que acima, alguns parâmetros foram tomados da literatura em quanto que outros ajustados.

Figura 65- Comparação da previsão do modelo com os dados experimentais de Zhu et al (2008) para um célula DEPEMFC trabalhando com catalisador PtSn/C_EG.

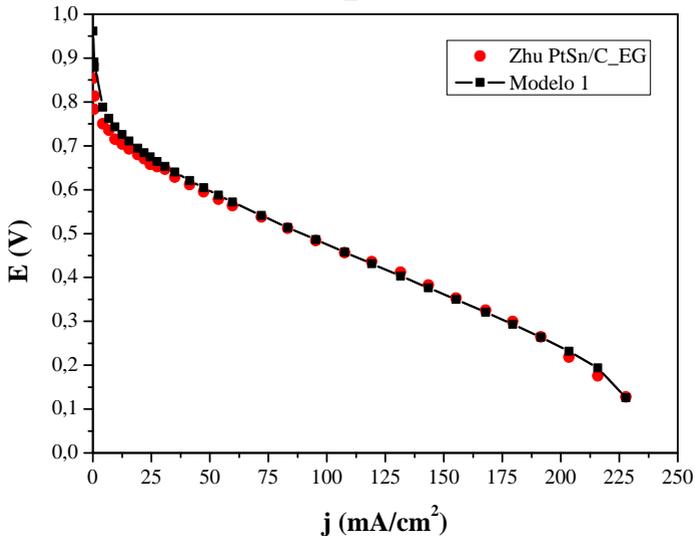
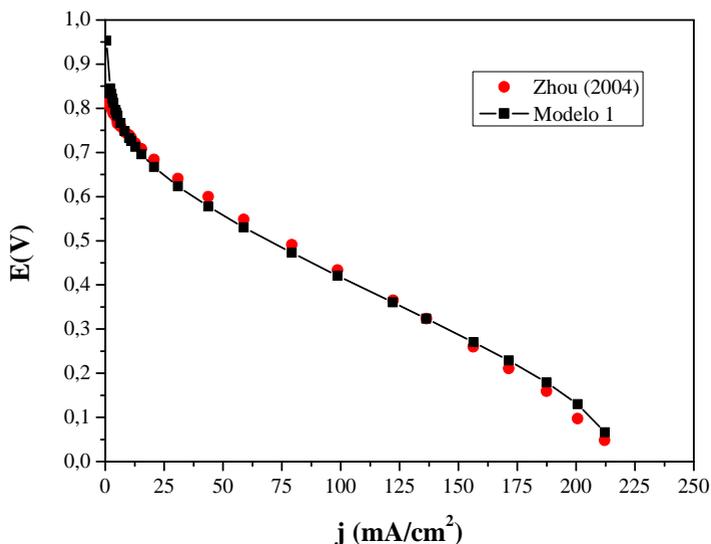


Figura 66- Comparação das previsões do modelo com os dados experimentais de Zhou et al (2004) para um célula DEPEMFC trabalhando com catalisador PtSn/C.



Na Figura 66 mostra a comparação entre os valores previstos pelo modelo e a medições de Zhou et al. (2004). A comparação mostra boa concordância na região de perdas ôhmicas e de limitação por transporte de massa. Apresenta desvio na região de ativação principalmente no ponto do potencial de equilíbrio esta diferença são resultados das simplificações adotados no modelo de equilíbrio. Para este sistema o erro médio do potencial do modelo em relação ao potencial experimental é de 5,0 % e o desvio padrão foi de 6,9 %. Além disso, o valor do erro na região de ativação é de 14 % e na região das perdas ôhmicas é menor a 3,0 %.

Tabela 26- parâmetros para a simulação da célula DEPEMFC para a verificação da curva de polarização de Zhou et al. (2004).

Parâmetros	Unid.	Valores do modelo	Referência
A_{cel}	cm	5	
k_{40}	cm/s	4,0	Ajustado
k_{41}	cm/s	18,2	Ajustado
β		0,0455	Ajustado
C_{EtOH}	mol/cm ³	$1,0 \times 10^{-3}$ (1,0 M)	Zhou et al. (2004)
α_c (Pt/C)	adm.	0,38	
j_{oc} (Pt/C)	mA/cm ²	0,05	
P_{O_2}	Pa	0,2 MPa	Zhou et al. (2004)
λ	adm.	9,5	Ajustado
λ_{H_2O}	adm.	3,16	Ren et al. (1997)
t_m	cm	125×10^{-3}	Nafion ® 115
l_d	cm	40	Assumido
ε_d	adm.	0,834	Jeng e Chen (2002)
D_{EtOH}^d	cm ² /s	$1,83 \times 10^{-5}$	Reid e Praunsitz (1998)
D_{O_2}	cm ² /s	0,310	Dutta (2007) Bird et al. (2006)
R_b	$\Omega \text{ cm}^2$	0,25	Ajustado

4.6.1 Análise do desempenho de DEPEMFC reportadas na literatura

A seguir apresenta-se a previsão da operação de alguns sistemas da literatura utilizando o modelo desenvolvido. Os sistemas selecionados foram: Lamy et al. (2001) (identificado como Lamy), Song et al. (2006) (identificado como Song), Zhu et al. (2008) (identificados como Zhu PtSnO₂/C , Zhu PtSn/C_EG e Zhu PtSn/C_B, conforme o tipo de catalisador), Vigier et al. (2006) (Identificado como Vigier (90:10) e Vigier (80:20), segundo o tipo de catalisador), PtSn Delime et al. (1999)

(identificado como Delime) e Colmati et al. (2007) (Identificado como Colmati).

As propriedades usadas na simulação são mostradas nas Tabela 26 e Tabela 27. Na Tabela 27, apresentam-se os parâmetros cinéticos de eletro-oxidação de etanol em catalisadores PtSn/C no ânodo. Na Tabela 27, apresentam-se as propriedades termofísicas e os parâmetros cinéticos do cátodo.

Tabela 27- Parâmetros cinéticos para eletrodos a base de PtSn/C para a eletro-oxidação de etanol em uma célula DEPEMFC.

Catalisador	k_{40}	k_{41}	β_{12}^*	C_{EtOH} (mol/cm ³)	T(K)	Referência
Vigier (90:10)	1,69	20,13	$1,42 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-3}$	293	Vigier et al. (2006)
Vigier (80:20)	3,75	65,28	$1,31 \times 10^{-2}$			
Delime	15,4	761	$9,29 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-4}$	298	Delime et al. (1999) Colmati et al. (2007)
Colmati	9,39	50,79	$6,93 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$		
Lamy	7,68	75,8	$4,55 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-3}$	363	Lamy et al. (2001) Song et al. (2006)
Song	39,5	471,1	$2,01 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-3}$		
Zhu PtSnO ₂ /C	52,75	222,4	$1,24 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-3}$		
Zhu PtSn/C- EG	63,85	197,6	$1,32 \times 10^{-2}$			
Zhu PtSn/C-B	96,72	314,1	$2,01 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-3}$	Wang et al. (2008)	
Wang	94,94	373	$1,08 \times 10^{-2}$			

Tabela 28- Parâmetros termofísicos do modelo da célula DEPEMFC.

Parâmetros	T(K)	Unid.	Valores	Referência
A_{cel}		cm	5	Basu e Pramanik (2010) Andreadis e Tsiakara (2006)
α_c (Pt/C)	315		0,36	
	343	adm.	0,39	Larminie e Dicks (2003)
	363		0,4	
j_{oc} (Pt/C)	315		0,03	
	343	mA/cm ²	0,04	Andreadis e Tsiakara (2006)
	363		0,05	
λ		adm.	11	Springer et al. (1991)
λ_{H_2O}	303 -323		2,5	Springer et al. (1991)
	353	adm.	3,16	Ren et al. (1997)
t_m		cm	0,00145	
l_d		cm	0,005	
ε_d				Basu e Pramanik (2010)
		adm.	0,834	Andreadis e Tsiakara (2006)
				Jeng e Chen (2002)
D_{EtOH}^d	363	cm ² /s	$1,83 \times 10^{-5}$	Reid e Praunsitz (1998)
D_{O_2}	315		0,290	Dutta (2007)
	343	cm ² /s	0,300	Bird et al. (2006)
	363		0,310	
k^d		cm/s	$4,63 \times 10^{-3}$	Eq. (3.65)
R_b		Ω cm ²	0,2	Linardi (2011)

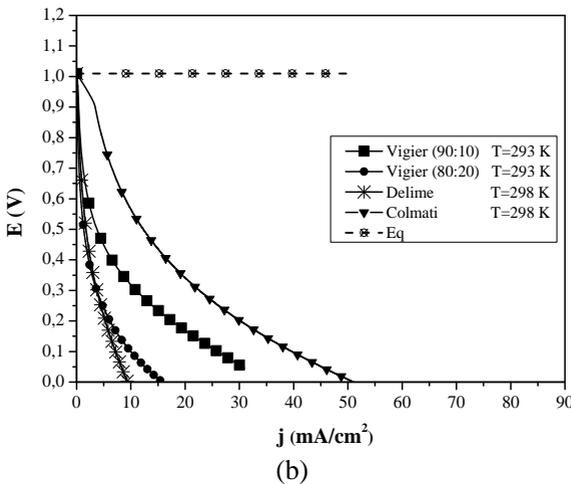
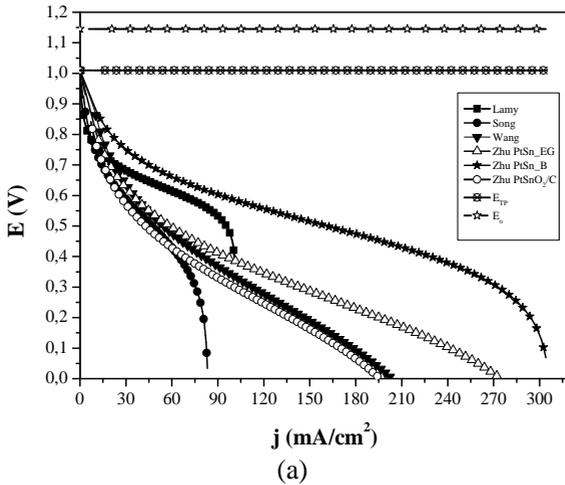
As curvas de desempenho apresentadas são as curvas de polarização, potência, eficiência e cada uma dos sobrepotenciais separadamente, para cada um dos sistemas analisados.

A Figura 67 mostra as curvas de polarização para os sistemas estudados. A Figura 67(a) mostra as curvas para eletrocatalisador Lamy, Song, Zhu PtSnO₂/C, Zhu PtSn/C_EG e Zhu PtSn/C_B. Na Figura 67(b), mostra as curvas de Vigier (90:10) , Vigier (80:20), Delime e Colmati.

Na Figura 67(a), observa-se que a célula a combustível com catalisadores PtSn/C_B apresenta os maiores valores de densidade de

corrente e os menores valores dos sobrepotenciais entre os sistemas testados a 363 K. Em termos de desempenho, na ordem de maior a menor, seguem os catalisadores de Lamy, Zhu PtSn/C_EG, Zhu PtSnO₂/C, Wang e por ultimo o catalisador de Song. Na Figura 67(b), observa-se que a célula a combustível com o catalisador de Colmati apresenta os maiores valores de densidade de corrente e os menores sobrepotenciais entre os sistemas testados nas temperatura de 293 K e 298 K. Em termos de desempenho, na ordem de maior a menor, seguem os catalisadores de Vigier (80:20), Vigier (90:10) e Delime. Também observa se das Figura 67(a) e (b) que a célula a combustível nas temperaturas de 298 K e 293 K se obtém baixos valores de densidade de corrente com uma rápida queda no potencial. Portanto, célula a combustível operando a 363 K apresenta os maiores valores entre os sistemas testados. Desta forma se confirma que a célula DEPEMFC operando na temperatura de 363 K apresenta seu melhor desempenho devido ao bom funcionamento cinético dos eletrocatalisadores.

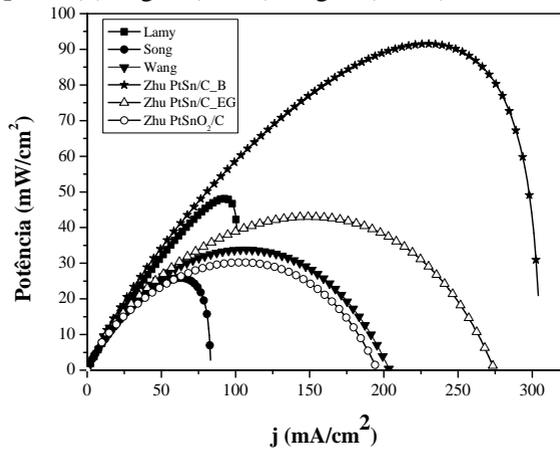
Figura 67- Curvas de polarização prevista pelo modelo para os sistemas de (a) Lamy, Song, Wang, Zhu PtSn/C_B, Zhu_PtSn/C_EG e PtSnO₂/C, e (b) Vigier (90:10), Vigier (80:20), Delime e Colmati.



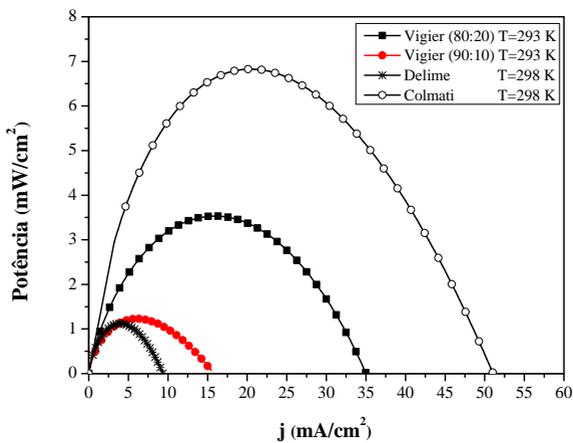
Na Figura 68, mostra as curvas da densidade de potência para os sistemas estudados no capítulo 3. A Figura 68(a), observa-se que a célula a combustível com catalisadores PtSn/C_B apresenta os maiores valores da densidade de potência operando na temperatura de 363 K. Em termos de potência, de maior a menor potência, apresentam-se na mesma ordem da curva de polarização nesta temperatura. Na Figura 67(b) se observa

que a célula a combustível com catalisador de Colmati apresenta os maiores valores de densidade de potência entre as temperaturas, 293 K e 298 K. Em termos de potência, na ordem de maior a menor, seguem os catalisadores de Vigier (80:20), Vigier (90:10) e Delime. Observam-se nestas temperaturas os baixos valores de potência que são obtidos pela baixa atividade dos catalisadores que leva a produzir baixos valores da densidade de correntes e altos sobrepotenciais.

Figura 68- Curvas de densidade de potência prevista pelo modelo para os sistemas de (a) Lamy, Song, Wang, Zhu PtSn/C_B, Zhu_PtSn/C_EG e PtSnO₂/C, e (b) Vigier (90:10), Vigier (80:20), Delime e Colmati.



(a)



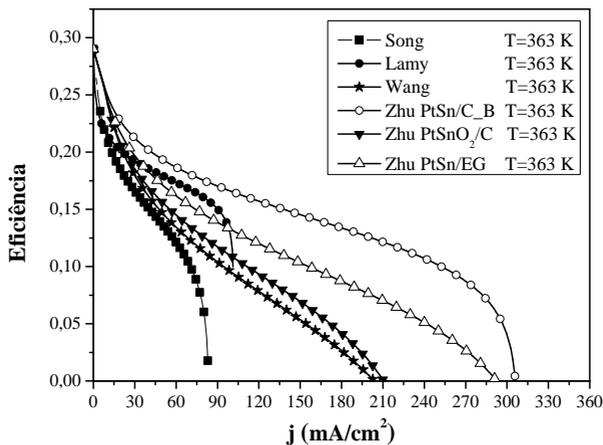
(b)

Na Figura 69, mostra as curvas de eficiência para os sistemas estudados. Figura 69(a), observa-se que a célula a combustível com catalisadores PtSn/C_B apresenta os maiores valores de eficiência operando em 363 K, na mesma ordem de maior a menor, apresentam-se na mesma ordem da curva de polarização. Na Figura 69(b), observa-se que a célula a combustível com catalisador de Colmati apresenta os maiores valores de eficiência nas temperaturas de 293 K e 298 K. Em termos de eficiência, na ordem de maior a menor, seguem os catalisadores de Vigier (80:20), Vigier (90:10) e Delime. Para o caso das células DEPEMFC com oxidação parcial ocasionada pela baixa temperatura e sua baixa atividade catalítica os valores de eficiência termodinâmica tem um valor de 0,28 na condição de circuito aberto (OCV) sendo inferior aos 0,97 da oxidação total de etanol. A eficiência teórica diminui em operação como se observa nas Figura 69(a) e (b).

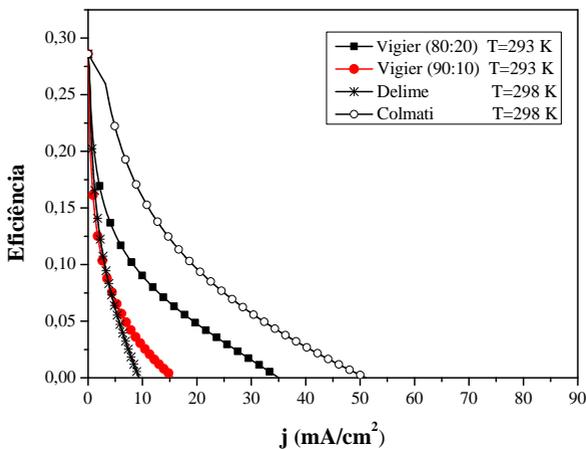
Para o catalisador de Zhu PtSn/C_B na temperatura de 363 K sua eficiência na tensão de 0,6 V corresponde a 16 % e para o ponto de máxima potência o valor é de 11,3 %. Os resultados de eficiência encontrados mostram que a célula de etanol direto não tem um bom desempenho, devido a sua baixa conversão de etanol e pouca atividade cinética. Nas células de hidrogênio- oxigênio (H_2-O_2/ar) do tipo PEM a eficiência de operação esta na faixa de 40 %-60% (Larminie e Dicks, 2003).

A Tabela 29 apresenta os parâmetros de desempenho obtidos para $E = 0,6$ V e para condição de potência máxima na concentração de $C_{EtOH} = 1 \times 10^{-3}$ mol/cm³. Este ponto de potencial escolhido é típico na operação das células comerciais e na tabela comparam-se diretamente o desempenho de todos os sistemas. Por exemplo, observa-se que os catalisadores de Zhu PtSn/C_B e Song na tensão de 0,6 V obtiveram valores na densidade de corrente de 91,3 mA/cm² e 27,8 mA/cm². Os valores de potência na tensão de 0,6 V foram de 55,1 mW/cm² e 16,7 mW/cm² respectivamente. A potência máxima atingida foi de 91,5 mW/cm² e 25,87 mW/cm² sendo esta potência atingida pelo Zhu PtSn/C_B foi 3,54 vezes maior que o valor obtido pelo Song. Além disso, a máxima densidade de corrente foram de 304,1 mA/cm² e 83,2 mA/cm² quando a célula atinge tensão zero ($E=0$).

Figura 69-Curvas de eficiência prevista pelo modelo para os sistemas de (a) Lamy, song , Wang, Zhu PtSn/C_B, Zhu_PtSn/C_EG e PtSnO₂/C, e (b) Vigier (90:10), Vigier (80:20), Delime e Colmati.



(a)



(b)

Na Tabela 29 apresentam-se os sistemas da DEPEMFC operando nas temperaturas de 293 K e 298 K nas condições de 0,6 V e de potência máxima. Observa-se que o catalisador de Colmati operando na tensão de 0,6 V obtém-se valores da densidade de corrente de $9,0 \text{ mA}/\text{cm}^2$ e potência de $5,4 \text{ mW}/\text{cm}^2$. O valor da potência máxima obtida foi de $6,8 \text{ mW}/\text{cm}^2$ nos valores de $229,1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ e 0,4 V da densidade de corrente

e tensão respectivamente. Este valor da máxima densidade de corrente para o catalisador de Colmati foi de 51 mA/cm² sendo este valor 6,0(seis) vezes menor que o valor obtido pelo eletrocatalisador de Zhu PtSn/C_B.

Tabela 29- Parâmetros de desempenho em E = 0,6 V e no ponto de potência máxima para os vários sistemas, conforme previsto pelo modelo.

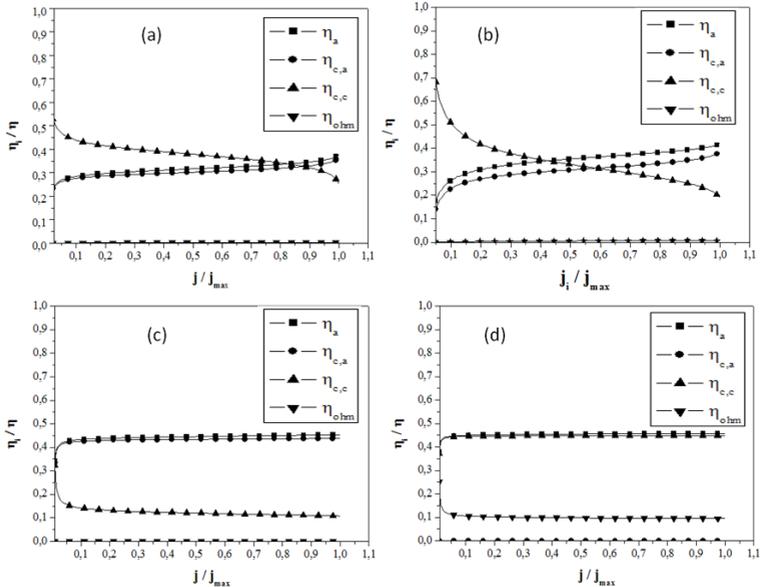
Catalisador	E(V)	j (mA/cm ²)	W _{ele} (W)	η (V)	ε _{cel}	j _{lim} (mA/cm ²)	Temperatura (K)
Lamy	0,60	66,7	40,0	0,41	0,16	100,9	363
	0,52	92,1	48,1	0,49	0,15		
Song	0,60	27,8	16,7	0,40	0,17	83,2	
	0,41	62,8	25,8	0,59	0,11		
Wang	0,60	35,2	21,1	0,41	0,17	203,3	
	0,32	105,8	33,8	0,69	0,09		
Zhu	0,60	91,3	55,1	0,41	0,17	304,1	
PtSn/C_B	0,40	229,1	91,5	0,61	0,11		
Zhu	0,60	33,8	20,3	0,40	0,17	273,4	
PtSn/C_EG	0,28	150,2	42,9	0,72	0,08		
Zhu	0,60	25,4	15,3	0,40	0,17	195,1	
PtSnO ₂ /C	0,29	103	30,2	0,72	0,08		
Vigier (80:20)	0,60	2,1	1,20	0,41	0,16	34,9	293
	0,23	15,8	3,5	0,78	0,06		
Vigier (90:10)	0,60	0,7	0,46	0,40	0,17	15,5	
	0,21	62,8	25,8	0,59	0,11		
Delime	0,60	1,1	0,68	0,40	0,17	9,36	
	0,28	3,8	1,1	0,72	0,08		
Colmati	0,60	9,0	5,4	0,41	0,16	51	298
	0,40	229,1	6,8	0,67	0,09		

Observa-se que as diferenças entre o desempenho dos vários sistemas podem ser atribuídas aos vários efeitos que deterioram a curva de polarização.

Na Figura 70, mostram-se as curvas comparando a relação dos potenciais (η_i / η) com a relação de densidade de corrente (j/j_{\max}) para alguns sistemas. Entre os sistemas analisados, tem-se: Lamy e Zhu PtSn/C_b na temperatura de 363 K, Vigier (80:20) e Vigier (90:10) na temperatura de 293 K. Estas curvas apresentam uma análise adimensional para as relações do sobrepotenciais e da densidade de corrente entre os valores de 0 a 1,0. Esta análise permite observar a influência de cada sobrepotencial sobre o desempenho da célula a

combustível e desta forma avaliar qual destes parâmetros precisa ser melhorado.

Figura 70- Curva da relação de potencial (η_i / η) contra a relação de densidade de corrente (j / j_{\max}). Para os sistemas na temperaturas de 363 K: (a) Lamy e (b) Zhu PtSn/C_B, e na T=293 K (c) Vigier (90:10) e (d) Vigier (80:20).



Na Figura 70 (a) e (b) apresentam-se os sistemas que operam com diferentes electrocatalisadores na temperatura de 363 K. Na comparação destas relações se mostra a importância dos sobrepotenciais de concentração no cátodo, ativação e concentração no ânodo para operação da célula a combustível. Estes sobrepotenciais são os termos responsáveis pela queda no potencial da célula como se mostra na equação (3.85). Na Figura 70 (a), mostra-se o sistema utilizando os electrocatalisadores de Lamy. Observando-se que os valores obtidos pela relação do sobrepotencial da concentração no cátodo ($\eta_{c,c} / \eta$) é maior que a relações de ativação (η_a / η) e concentração no ânodo ($\eta_{c,a} / \eta$) em quase toda a região analisada. Na Figura 70 (b), mostra o sistema de célula a combustível utilizando electrocatalisadores de Zhu PtSn/C_B. Também se observa que as relações dos potenciais de concentração

catódica, ativação e concentração anódica são os parâmetros de maior importância nesta análise. Além disso, observa-se que o sobrepotencial de concentração no cátodo apresentado pela relação de potencial ($\eta_{c,c} / \eta$) tem maior efeito nos baixos valores da densidade de corrente (j/j_{max}) e diminui quando aumenta os valores da relação (j/j_{max}).

Na Figura 70(c) e (d), mostram-se as relações de potenciais (η_i / η) e da relação densidade de corrente (j_i/j_{max}) com os sistemas de Vigier (80:20) e (90:10) na temperatura de 298 K. Também se observa que os sobrepotenciais de ativação, concentração no ânodo e cátodo são importantes na operação da célula a combustível. Nesta temperatura se mostra como os sobrepotenciais de ativação e concentração são maiores que o sobrepotencial de concentração no cátodo. Portanto, o comportamento dos sobrepotenciais dos catalisadores de Vigier (80:20) e (90:10) são diferentes quando se compara com os catalisadores de Lamy e Zhu PtSn/C_B.

Nesta seção, conclui-se que a operação da célula a combustível é fortemente influenciada pela temperatura e o tipo de catalisador utilizado na operação. Confirma-se desta forma que as células a combustível de baixa temperatura tipo PEM trabalhando com etanol como combustível operam melhor na temperatura de 363 K. Portanto, os melhores resultados da célula DEPEMFC foram obtidos na temperatura de 363 K com o catalisador de Zhu PtSn/C_B. Para o caso das baixas temperaturas de 293 K e 298 K a célula apresenta menor desempenho causado pela lenta conversão catalítica e baixa atividade, mostrando que nesta faixa de temperatura não é favorável a operação deste dispositivo. Apesar de que na temperatura de 363 K tem se um melhor desempenho, a eficiência da célula a combustível é baixa, apresentando valores de 28,6 % em circuito aberto (OCV) e de 11 % para a potência máxima. Para a célula operando a 293 K e 298 K a eficiência na potência máxima é de 9 % para o melhor dos catalisadores simulados nesta temperatura (Colmati).

Dos resultados obtidos também é importante ressaltar que além da temperatura existem outros parâmetros importantes a ser considerados como: processo de fabricação, relação atômica e proporção em peso dos catalisadores (w %). Estes parâmetros são muito relevantes para a obtenção de um catalisador eficiente para a oxidação de etanol. Por exemplo, para os diferentes sistemas apresentados por Zhu et al. (2008) (Zhu PtSnO₂/C, Zhu PtSn/C_EG e Zhu PtSn/C_B) contém a mesma proporção atômica (Pt:Sn) e a mesma proporção em peso (W%), mas fabricados com métodos diferentes, resultando em desempenhos

diferentes como se apresentam nas curvas de desempenho. Para o caso de Vigier et al. (2006) nos catalisadores de Vigier (80:20) e (90:10) tem-se diferentes proporções atômicas (Pt:Sn), mas estes são fabricados pelo mesmo método, resultando também em desempenhos diferentes como se observa nas curvas de desempenho apresentadas. Procura-se com este estudo conhecer a influência do catalisador dos eletrodos no funcionamento da célula DEPEMFC.

4.6.2 Efeitos da temperatura (T) e da resistência ôhmica (R_b)

Nesta seção estuda-se o efeito da temperatura (T) e resistência ôhmica (R_b) no desempenho da célula DEPEMFC. Nas Figura 71 até Figura 75 se mostram os resultados da operação da célula DEPEMFC para as temperaturas de 333 K, 348 K e 363 K operando com um catalisador a base de Pt_1Sn_1/C . Além disso, nas Figura 77 até Figura 80, apresentam-se os resultados da resistência ôhmicas (R_b) na temperatura de 363 K. Esta temperatura foi escolhida por ser a de melhor desempenho dentre das condições testadas. Lembrando que a operação da célula PEM esta limitada pela temperatura de mudança de fase da água dentro do eletrólito ou membrana.

Na Tabela 30, apresentam-se os parâmetros cinéticos do modelo da densidade corrente da equação (3.35) e os outros parâmetros utilizados na modelagem são apresentados na Tabela 27. Estes parâmetros foram os mesmos utilizados nas análises anteriores operando com diferentes catalisadores a célula DEPEMFC.

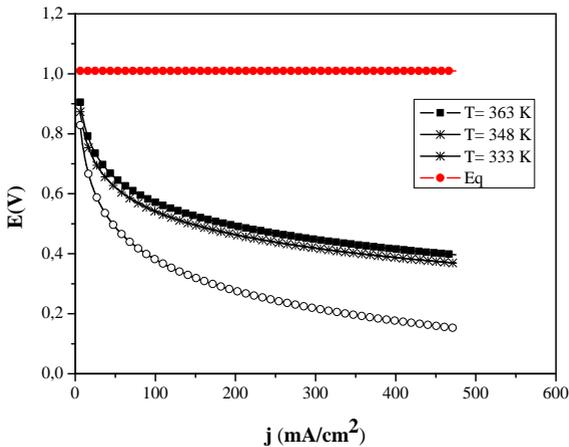
Tabela 30- Parâmetros cinéticos do catalisador Pt_1Sn_1/C

Catalisador	T(K)	k_1	k_2	β
Pt_1Sn_1/C	363	$3,188 \times 10^{-2} C_{EtOH}^{-0,7508}$	$1,434 \times 10^{-7} C_{EtOH}^{-0,1214}$	0,01899
	348	$2,417 \times 10^{-2} C_{EtOH}^{-0,75}$	$4,571 \times 10^{-5} C_{EtOH}^{-0,3276}$	0,01905
	333	$2,007 \times 10^{-7} C_{EtOH}^{-0,75}$	$3,563 \times 10^{-6} C_{EtOH}^{-1,058}$	0,013 38

Na Figura 71, apresentam-se as curvas de tensão (E) vs densidade corrente (j_{cel}) para as temperaturas de 363 K, 348 K e 333 K. Nesta análise se mostra o efeito da temperatura de operação no funcionamento da célula. Além disso, observa-se como a célula consegue maiores valores de tensão (E) e densidade de correntes (j_{cel}) com aumento da temperatura. Observa-se como o melhor desempenho da DEPEMFC se

atinge na temperatura de 363 K, seguido dos resultados na temperatura de 348 K e o menor desempenho foi apresentado na temperatura de 333 K. Além disso, também se observa que o potencial de circuito aberto de 1,1013 V é o ponto de partida da curva de polarização que diminui rapidamente a um valor aproximado de 0,86 V para os primeiros valores da densidade de corrente. Esta queda mostra a incapacidade do catalisador em oxidar ou reduzir a mistura reagente (etanol- oxigênio), cujo valor de tensão para um catalisador ideal tem o valor do potencial de circuito aberto (OCV) ou de equilíbrio. Uma vez mais se confirma que a temperatura é um parâmetro importante no desempenho da célula DEPEMFC, especialmente para aumentar a cinética de conversão da reação da oxidação de etanol.

Figura 71- Curvas de polarização para uma célula DEPEMFC operando com um catalisador Pt_1Sn_1/C na $C_{EtOH} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ e nas temperaturas de 333 K, 348 K e 363 K.



Na Tabela 31, mostram-se os valores da densidade de potência (W_{ele}), eficiência e sobrepotencial nas condições de tensão de 0,6 V e da densidade de corrente de 475 mA/cm^2 . Por exemplo, na tensão de 0,6 V e temperatura de 363 K se tem uma densidade de corrente e de potência de $77,61 \text{ mA/cm}^2$ e $46,55 \text{ mW/cm}^2$ respectivamente. Os resultados na temperatura de 363 K são os maiores valores obtidos, seguidos dos resultados na temperatura de 348 K, cujos valores das densidades de corrente e potência foram de $59,76 \text{ mA/cm}^2$ e $35,9 \text{ mW/cm}^2$ respectivamente. Por último, os menores valores de tensão e densidade

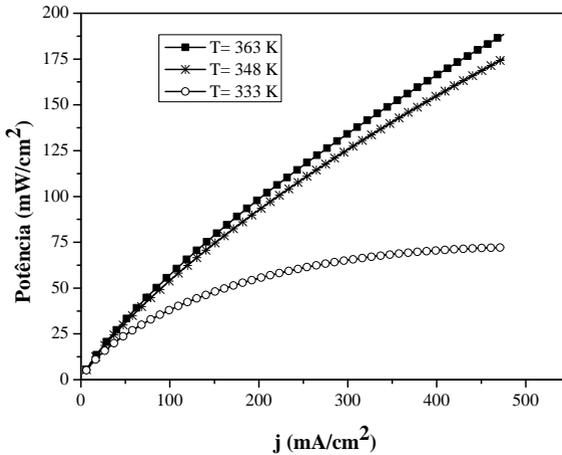
de corrente foram obtidos na temperatura de 333 K. No ponto de tensão de 0,6 V operação para este valor de temperatura os valores das densidades de corrente e potência foram de 25 mA/cm² e 14,99 mW/cm² respectivamente. Dos resultados obtidos na temperatura de 363 K e tensão de 0,6 V cuja densidade de potência representa um valor de 22,68 % (10,56 mW/cm²) e 67,79 % (31,56 mW/cm²) que corresponde as temperaturas de 348 K e 333 K respectivamente.

Tabela 31- Parâmetros fornecidos na tensão de 0,6 V e na densidade de corrente 475 mA/cm² para as temperaturas de 363 K, 348 K e 333 K.

T (K)	E(V)	j (mA/cm ²)	W _{ele} (mW/cm ²)	η (V)	ε _{cel}	Catalisador
363 K	0,6	77,61	46,55	0,408	0,169	Pt ₁ Sn ₁ /C
	0,396	475	188,4	0,613	0,11	
348 K	0,6	59,76	35,9	0,409	0,169	
	0,368	475	175,2	0,641	0,104	
333 K	0,6	25	14,99	0,410	0,169	
	0,152	475	72,18	0,858	0,042	

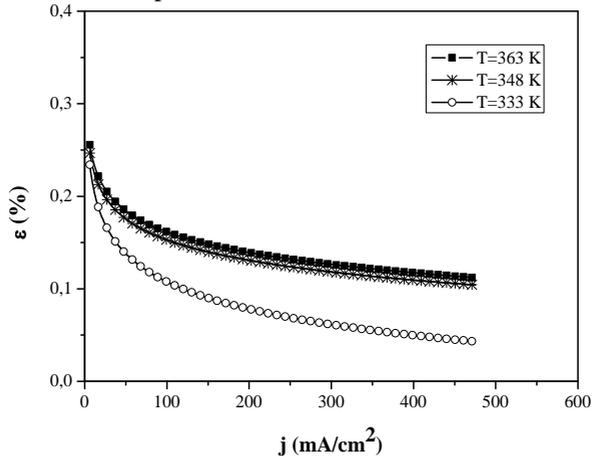
Na Figura 72, apresentam-se as curvas da densidade de potência da célula DEPEMFC para as temperaturas analisadas. Também se observa que os maiores valores de potências foram atingidos pela temperatura de 363 K, seguida pela temperatura operando na temperatura de 348 K e por último os menores valores de potência foram obtidas na temperatura de 333 K. No ponto de operação da densidade de corrente de 475 mA/cm² os valores de potência encontrados foram de 188,4 mW/cm² (0,3966 V), 175 mW/cm² (0,3688 V) e 72,18 mW/cm² (0,152 V) para as temperaturas de 363 K, 348 K e 333 K respectivamente. Notam-se destes resultados obtidos mais uma vez que a célula DEPEMFC opera melhor na temperatura de 363 K. Obtendo-se os maiores valores de potência, tensão, eficiência e as menores perdas ou sobrepotenciais.

Figura 72- Densidade de potência (W_{ele}) vs densidade de corrente (j_{cel}) para uma célula DEPEMFC operando com um catalisador Pt_1Sn_1/C . Para $C_{EtOH} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ e nas temperaturas de 333 K, 348 K e 363 K.



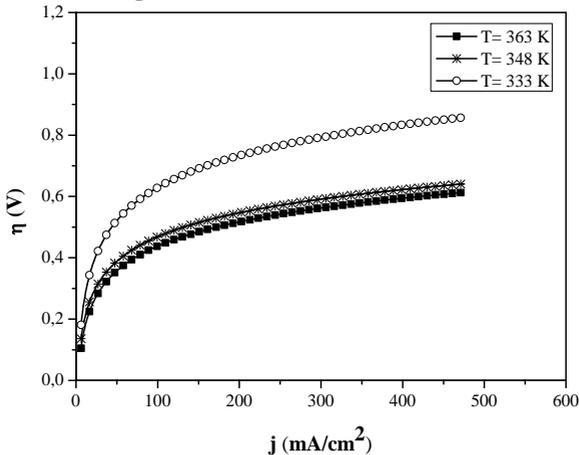
Na Figura 73, mostra-se a eficiência da célula DEPEMFC nas três temperaturas analisadas. Para a célula o maior valor de eficiência é de 29,2 % atingido no estado de circuito aberto (OCV). Apresentam-se os valores de eficiência na tensão de 0,6 V sendo muito próximos ao valor de 16 %, cujos valores correspondem a 16,97 % (77,61 mA/cm²), 16,96 % (35,9 mA/cm²) e 16,93 % (14,99 mA/cm²) para as temperaturas de 363 K, 348 K e 333 K respectivamente. Mas caso diferente acontece com os valores da densidade de corrente que se apresentam entre parêntesis para este ponto de tensão cujos valores são distintos. O que significa que a célula operando em um mesmo ponto de tensão e com maior valor da densidade de corrente se tem um maior valor na densidade de potência. Neste caso os maiores valores de potência correspondem à temperatura de 363 K.

Figura 73- Eficiência da célula DEPEMFC operando com um catalisador $\text{Pt}_1\text{Sn}_1/\text{C}$ para uma concentração de etanol $1 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ e nas temperaturas de 333 K, 348 K e 363 K.



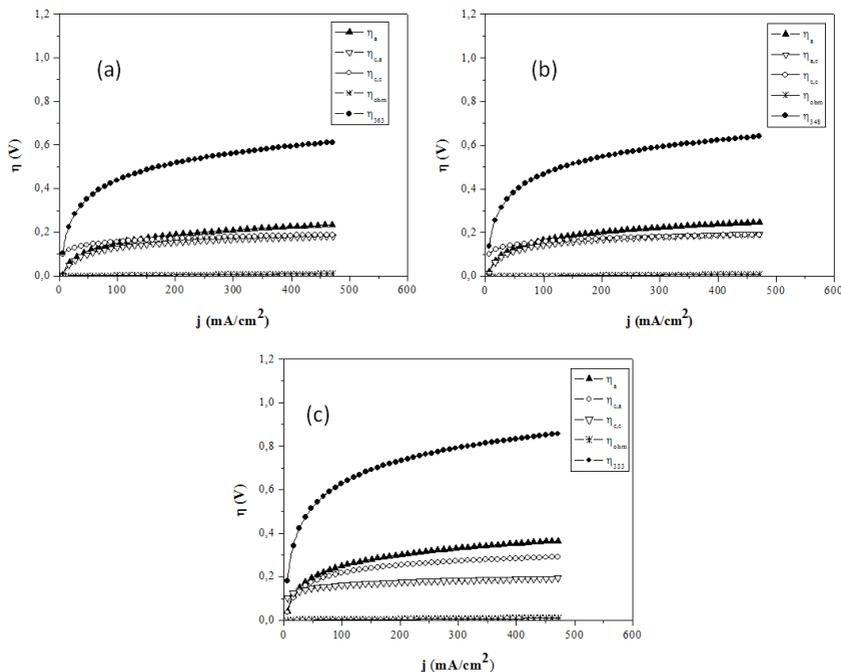
Na Figura 74, apresentam-se os sobrepotenciais totais da célula DEPEMFC para as três temperaturas analisadas. Os menores valores de sobrepotenciais correspondem à temperatura de 363 K seguida da temperatura de 348 K e os maiores valores de sobrepotenciais foram obtidos para a menor temperatura de 333 K. Por exemplo, na tensão de 0,6 V o sobrepotencial tem quase o mesmo valor para cada uma das temperaturas cujos valores são: 0,4089 V (363 K), 0,4093 V (348 K) e 0,4105 V (333 K). Mas na densidade de corrente 475 mA/cm^2 os valores dos sobrepotenciais encontrados tem valores de 0,6134 V (363 K), 0,6412 V (348 K) e 0,858 V (333 K). O sobrepotencial ou perdas da célula são a soma de todos os sobrepotenciais que participam na queda da tensão da célula sendo estes os de ativação, concentração e ôhmicos como se mostra na Figura 75.

Figura 74- Sobrepotencial da célula DEPEMFC operando com um catalisador $\text{Pt}_1\text{Sn}_1/\text{C}$ para uma concentração de etanol $1 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ e nas temperaturas de 333 K, 348 K e 363 K.



Na Figura 75 se apresentam os sobrepotenciais ôhmicos, ativação e concentração para o ânodo e cátodo, para as temperaturas de 363 K, 348 K e 333 K. Nas Figura 75(a) e (b), observa-se como os valores de sobrepotenciais de ativação, concentração do ânodo e cátodo tem a mesma ordem de grandeza, isto significa que tem a mesma influencia na queda de tensão da célula. Na Figura 75(c), observa-se como o sobrepotencial de ativação e concentração do ânodo tem os maiores valores seguido do sobrepotencial de concentração no cátodo. Além disso, observa-se que os sobrepotenciais ôhmicos são desprezíveis pelos baixos valores encontrados. Os resultados anteriores mostram que os sobrepotenciais de ativação e concentração do ânodo e cátodo servem como parâmetros para avaliar a atividade catalítica e a capacidade de conversão da mistura etanol-água e oxigênio.

Figura 75- Sobrepotenciais de ativação, concentração ânodo e cátodo, ôhmicos. Da célula DEPEMFC operando com um catalisador Pt_1Sn_1/C em uma $C_{EtOH} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ e nas temperaturas de 333 K, 348 K e 363 K.



4.6.3 Resistência ôhmica (R_b)

Nesta seção se apresenta a influência da resistência ôhmica (R_b) na operação da célula DEPEMFC. Nesta análise foram testadas três valores de resistência de $0,006 \Omega \text{ cm}^2$, $0,1 \Omega \text{ cm}^2$ e $0,3 \Omega \text{ cm}^2$, sendo estes valores típicos das resistências ôhmicas das células PEM que variam de $0,1$ até $0,25 \Omega \text{ cm}^2$ segundo Linardi (2010). As curvas de polarização foram geradas na temperatura de 363 K para os três valores de resistências ôhmicas propostas na concentração de etanol de $1 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$. Os parâmetros cinéticos do catalisador e os parâmetros termofísico foram tomados da Tabela 30 e Tabela 29 respectivamente. A seguir se apresentam as curvas de desempenho de polarização, potência, eficiência e sobrepotenciais para observar o comportamento dos três valores de resistências testadas.

Na Figura 76, apresentam se as curvas de polarização para os três valores de resistência ôhmica (R_b) na temperatura de 363 K. Observa-se que a DEPEMFC operando com o menor valor de resistência de $R_b = 0,006 \Omega \text{ cm}^2$ foi a de melhor desempenho. Além disso, observa-se que na faixa de 0 até 100 mA/cm² da densidade de corrente não existe muita diferença para os valores de tensão na operação para as três resistências. Isto é devido a que nos baixos valores de corrente não se produz um forte efeito joule na célula que não ocasiona que a queda de tensão seja considerável. Mas acima destes valores da densidade de corrente os valores de tensão são mais notórios pelo aumento na densidade de corrente. Por exemplo, na tensão de 0,6 V os valores das densidades de corrente para cada resistência correspondem a 77,61 mA/cm², 73,85 mA/cm² e 66,34 mA/cm² cujas eficiências são muito próximas da ordem de 16,9%, diferenciando se na segunda casa decimal. Para a célula DEPEMFC operando na densidade de corrente de 475 mA/cm², os valores de tensão obtidos para cada resistência correspondem a 0,3966 V, 0,3519 V e 0,2569 V respectivamente. Cujos valores de eficiência nesta densidade de corrente correspondem a 11,2 %, 9,93 % e 7,25% respectivamente. Desta análise conclui se a importância dos materiais com boa condutividade eletrônica que tenham uma baixa resistência ao transporte de elétrons. O que significa menores valores do sobrepotencial ou de perdas ôhmicas.

Na Figura 77, apresentam se as curvas de potência da célula DEPEMFC para as três resistências ôhmicas testadas. Seguindo o comportamento das curvas de polarização os maiores valores de potência foram encontrados na célula a combustível com menor resistência ôhmica ($0,006 \Omega \text{ cm}^2$). Cujos valores de potência na tensão de 0,6 V de menor a maior resistência R_b foram de 46,55 mW/cm², 44,3 mW/cm² e 39,79 mW/cm². Portanto, na condição de operação da densidade de corrente de 475 mA/cm² os valores de potência correspondem a 188,4 mW/cm², 167,2 mW/cm² e 122 mW/cm².

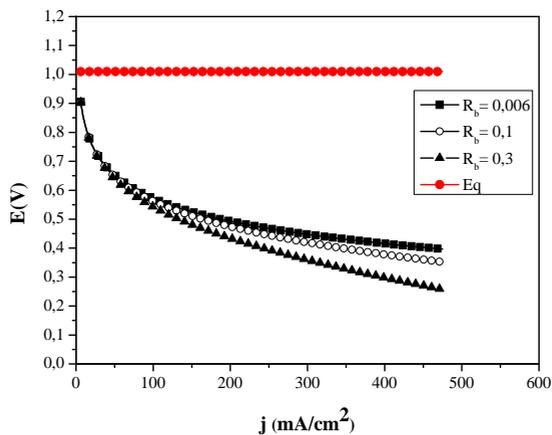
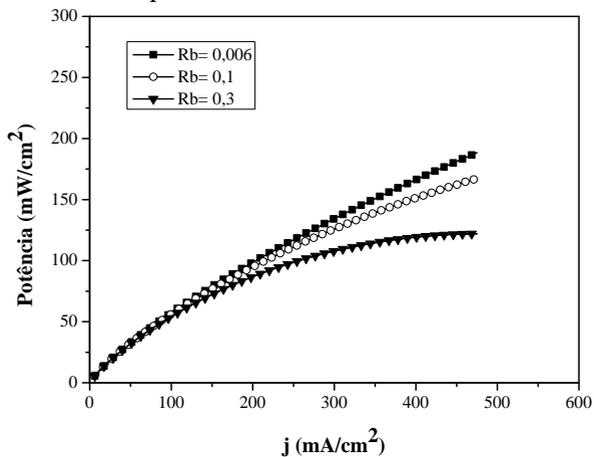
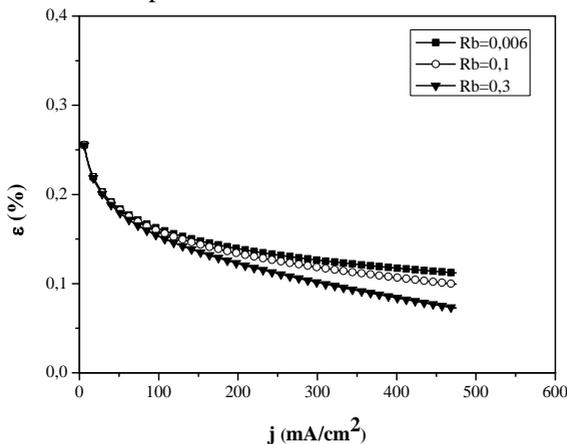
Figura 76- Curva de Polarização para diferentes valores de resistência ôhmica (R_b).Figura 77- Potência para diferentes valores de resistência total (R_b).

Tabela 32- Parâmetros fornecidos na tensão de 0,6 V e densidade de corrente 475 mA/cm² da célula DEPEMFC para as diferentes resistências ôhmicas (R_b).

R_b ($\Omega \text{ cm}^2$)	E(V)	j (mA/cm ²)	W_{ele} (mW/cm ²)	η (V)	ϵ_{cel}	Catalisador
0,006	0,6	77,61	46,55	0,4089	0,1697	Pt ₁ Sn ₁ /C
	0,3966	475	188,4	0,6134	0,112	
0,1	0,6	73,85	44,3	0,4101	0,1694	
	0,3519	475	167,2	0,6581	0,0993	
0,3	0,6	66,34	39,79	0,4101	0,1694	
	0,2569	475	122	0,858	0,0725	

Na Figura 78, mostram se os valores de eficiência da célula DEPEMFC para as três resistências testadas. Na condição de operação de tensão de 0,6 V os valores de eficiência para as três resistências encontram-se na ordem de 16,9 % como se observa na Tabela 31. Na condição de operação da densidade de corrente de 475 mA/cm² os valores encontrados de eficiência foram de 11,2 %, 9,93 % e 7,25 % respectivamente de menor a maior valor de resistência.

Figura 78- Eficiência para diferentes valores de resistência total (R_b).



Na Figura 79, apresentam-se os potenciais de polarização ou sobrepotenciais totais para cada valor de resistência. Observando se concordância com os valores de potência e de tensão obtidos e ratificando que a célula de melhor desempenho e de menores perdas é a de menor resistência ôhmica testada. Os valores dos sobrepotenciais são

proporcionais à densidade de corrente e a potência. Um aumento na densidade de corrente e na potência também aumenta os sobrepotenciais da célula. Por exemplo, na condição de tensão de 0,6 V os valores de sobre potenciais estão na ordem de 0,4 V e na densidade de corrente de 475 mA/cm² obtiveram se valores de 0,6134 V (0,006 mW/cm²), 0,6584 V (0,1 mW/cm²) e 0,858 V (0,3 mW/cm²) respectivamente para cada resistência.

Na Figura 80, apresentam-se todos os valores de sobrepotenciais que participam na queda de tensão da célula a combustível. Para as condições simuladas se observa como os valores dos sobrepotenciais de ativação e concentração não mudam e permanecem constantes e como os valores do sobrepotencial ôhmico mudam com os valores de resistência. Portanto, a medida que incrementa a resistência ôhmica R_b aumenta o valor do sobrepotencial ôhmico observando se que a maior resistência maiores valores de este sobrepotencial que afeta a tensão total da célula como se observam nas Figura 79 e Figura 80.

Figura 79- Sobrepotenciais para diferentes valores de resistência total (R_b).

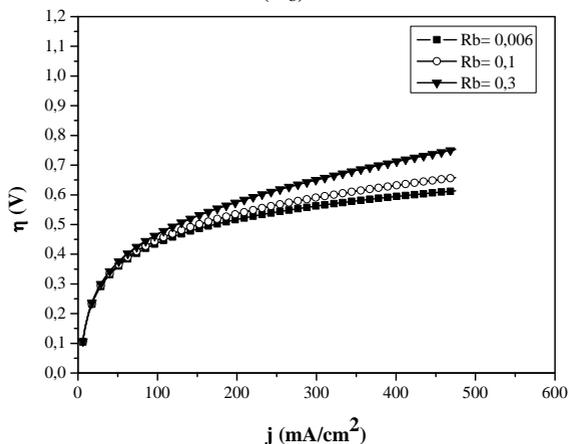
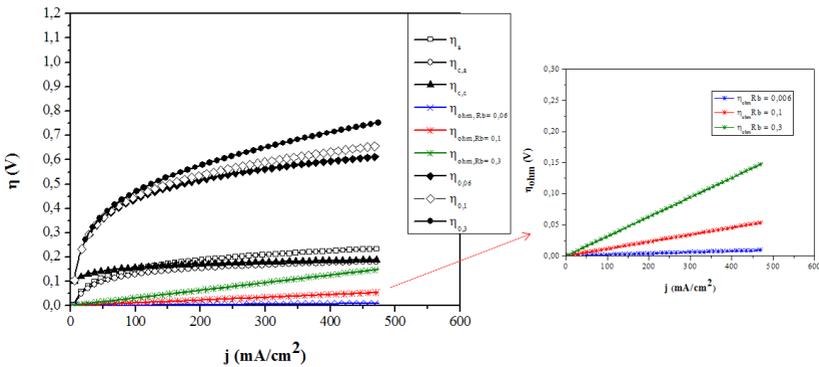


Figura 80- Sobrepotenciais de ativação, concentração ânodo, concentração cátodo e sobrepotenciais ôhmicos para os três valores de resistência ôhmicas (R_b) .



Da análise anterior conclui-se que a temperatura e a resistência são fatores que influenciam no desempenho da célula a combustível. O melhor desempenho da célula DEPEMFC obteve-se na temperatura de 363 K e na menor resistência ôhmica testada de 0,006 Ω cm². O anterior significa que para obter um bom desempenho devem-se procurar matérias com baixa resistência ôhmica e trabalhar na temperatura de 363 K para reduzir os potenciais de polarização de ativação e ôhmicos respectivamente que aumente a eficiência deste tipo de dispositivo.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES

Nesse trabalho analisa-se a eletro-oxidação de etanol sobre catalisadores de PtSn suportados em tecido de carbono no ânodo de células a combustível de etanol direto do tipo PEM (DEPEMFC). Os objetivos do trabalho foram desenvolver um mecanismo eletroquímico reduzido para a eletro-oxidação de etanol sobre eletrodos bimetálicos de PtSn/C e uma equação global para a velocidade de reação a partir de hipóteses simplificativas sobre as etapas determinantes da taxa de produção de hidrogênio, nas condições típicas de operação (1 atm, $T < 373$ K) de DEPEMFC. Posteriormente, o modelo cinético desenvolvido, junto com as demais equações de equilíbrio e de transporte de massa, foi aplicado para prever a curva de polarização de células de pequeno porte (1 mW até 200 W), evidenciando a contribuição dos diferentes potenciais de polarização na redução da eficiência de primeira lei das DEPEMFC.

Para atingir os objetivos, o trabalho iniciou com o desenvolvimento da termodinâmica da DEPEMFC. A análise de equilíbrio químico mostrou que a reação incompleta de oxidação de etanol produz espécies químicas intermediárias não desejáveis, como metano (CH_4), dióxido de carbono (CO), carbono sólido (C(s)), ácido acético (CH_3COOH), acetaldeído (CH_3CHO) e acetileno (C_2H_4).

Considerando a possibilidade de que a velocidade de conversão de etanol fosse determinada pela cinética eletroquímica, um mecanismo cinético foi proposto formado por 4 reações entre 6 espécies químicas, etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), acetaldeído (CH_3CHO), radical de ácido acético (CH_3CO), água (H_2O), radical hidroxila (OH) e o ácido acético (CH_3COOH). A partir desse mecanismo, e usando hipóteses adicionais, obteve-se uma equação para a velocidade global da oxidação de etanol em condições de baixa temperatura sobre catalisadores de PtSn/C. Uma análise da sensibilidade relativa evidenciou a importância dos 4 parâmetros cinéticos do modelo.

O modelo cinético foi então acoplado aos demais modelos de equilíbrio e de transporte de massa em uma DEPEMFC e as curvas de polarização de sistemas disponíveis na literatura foram simuladas. As curvas de polarização experimentais foram tomadas dos trabalhos de Lamy et al. (2001), Zhu et al. (2008) e Zhou et al. (2004).

As principais conclusões do trabalho são:

1. A oxidação do etanol no ânodo de DEPEMFC é parcial. Nas condições de DEPEMFC, a conversão de etanol que idealmente produziria 12 elétrons, pode passar a produzir apenas 4 elétrons, reduzindo a eficiência de primeira lei de 97% para 28,6 %.
2. Do modelo cinético com 4 parâmetros, a velocidade de conversão de etanol aproxima-se de um comportamento com ordem aparente igual a 1 quando a concentração de etanol tende a zero e de ordem zero quando a concentração de etanol cresce.
3. A operação da célula a combustível é fortemente influenciada pela temperatura e o tipo de sistema (catalisador) utilizado na operação. Os melhores resultados para DEPEMFC foram obtidos na temperatura de 363 K com o catalisador PtSn/C_B de Zhu et al. (2008). Em baixas temperaturas de operação (próximas à 298 K) a célula apresenta pior desempenho causado pelo aumento do sobrepotencial de ativação. Embora o melhor desempenho das células estudadas nesse trabalho fosse atingido na temperatura de 363 K, sua eficiência no ponto de circuito aberto (OCV) é de 28,6 % e na potência máxima decresce para 11 %. Para a célula operando nas temperaturas próximas a 298 K, a eficiência encontrada foi de 9 % no ponto de potência máxima para o melhor dos sistemas simulados nesta temperatura (Colmati et al. 2006).
4. Os resultados do modelo da célula DEPEMFC comparados com as curvas de polarização experimentais de Lamy et al. (2001), Zhu et al. (2008) e Zhou et al. (2004), apresentaram uma boa concordância. Os valores dos erros médios encontrados na verificação do modelo com os dados experimentais foram menores a 7 %. Por exemplo, na verificação do potencial do modelo com os dados experimentais da célula de Lamy et al. (2001), encontraram-se valores do erro médio e do desvio padrão de 6,7 % e 6,9 % respectivamente. Além disso, apresentou boa concordância na região de ativação cujo maior valor do erro é de 6,0 %. No entanto, nas regiões dos sobrepotenciais ôhmicos e de concentração os maiores valores foram de 10 % e 30% respectivamente. Estes resultados mostram que o modelo apresenta uma limitação para representar a região dominada pela

concentração. Para o segundo sistema, o modelo com a curva experimental de Zhou et al. (2004), os valores do erro médio e do desvio padrão foram de 5,0 % e 6,9 % respectivamente. Além disso, na região ôhmica a de melhor ajuste o maior valor do erro é de 3,5%. No entanto, nas regiões de ativação e da concentração os valores dos ajustes foram aceitáveis, cujos maiores valores dos erros foram de 14 % e 11 % respectivamente. Para o sistemas de Zhu et al. (2008) denominado de PtSnO_2/C , apresenta-se uma boa concordância do modelo com a curva experimental, isto é devido, a que os valores do erro médio e do desvio padrão foram de 4,0 % e 2,0 %. Desta análise se observa que o modelo da DEPEMFC produz resultados adequados em todas as regiões da curva de polarização. Por último, na verificação do modelo com a curva experimental de PtSn/C_E , os valores do erro médio e do desvio padrão foram de 2,9 e 3,1 % respectivamente. Observa-se que neste caso o modelo consegue se ajustar nas três regiões da curva de polarização.

5. Dos resultados obtidos do modelo da célula DEPEMFC conclui-se que além da temperatura também existem outros parâmetros importantes a serem considerados, como o processo de fabricação, a relação atômica (Pt:Sn) e a proporção em peso dos catalisadores (w %). Estes parâmetros são relevantes no processo de fabricação dos catalisadores e na obtenção de um catalisador eficiente para a oxidação de etanol. Por exemplo, os diferentes sistemas apresentados por Zhu et al. (2008) ($\text{Zhu PtSnO}_2/\text{C}$, $\text{Zhu PtSn}/\text{C}_{EG}$ e $\text{Zhu PtSn}/\text{C}_B$) contém a mesma proporção atômica (Pt:Sn) e a mesma proporção em peso (w %), mas são fabricados com métodos diferentes, resultando em desempenhos diferentes. Para o caso de Vigier et al. (2006) tem-se diferentes proporções atômicas (Pt:Sn), mas estes são fabricados pelo mesmo método, resultando também em desempenhos diferentes como se observa nas curvas de desempenho apresentadas.

5.1 Recomendações para trabalhos futuros

1. Modelar o mecanismo atual com hipóteses de não equilíbrio, obtendo-se uma nova expressão global para o calculo da velocidade de eletro-oxidação de etanol.

-
2. Melhorar o mecanismo cinético proposto aumentando o número de etapas elementares, passando de um mecanismo global a um mecanismo detalhado que auxilie a descrever de forma mais acurada a reação de eletro-oxidação de etanol em catalisadores bimetálicos PtSn/C. Na análise deste novo mecanismo sugere-se utilizar programas de química e cinética química computacional.
 3. Preparar e caracterizar catalisadores PtSn/C com diferentes texturas (tamanho de partícula e porosidade) e estruturas.
 4. Sugere-se modelar os canais para calcular os campos de pressão e velocidade, que serviram de condições de entrada ou contorno na modelagem do MEA.
 5. Modelar o MEA utilizando as equações de conservação acopladas para cada uma dos componentes (gdl, catalisador e membrana).

REFERÊNCIAS

ATKINS P. W. **Physical chemistry**, 6th ed, Oxford University Press, Oxford, 1998.

ALLEM J. BARD; LARRY R FAULKNER. **Electrochemical methods fundamentals and applications**. Jhon Wiley and Song, New York, USA. 1980. and Engineering, Volume 5, Wiley-VCH, New York, 1997.

ANTOLINI, E. **Review catalysts for direct ethanol fuel cells**. Journal of Power Sources, v. 170, p. 1-12, 2007.

ANDREADIS, G.; SONG, S.; TSIKARAS, P. **Direct ethanol fuel cell anode model**. Journal of Power Sources, v. 157, p. 657-665, 2006.

ANDREADIS, G.; TSIKARAS, P. **Ethanol crossover and direct ethanol PEM fuel cell performance modeling and experimental validation**. Chemical Engineering Science, v. 61, p. 7497-7508, 2006.

ARICÒ A. S., CRETÌ, BAGLIO V., MÓDICA E., ANTONUCCI V. **Influence of flow field design on the performance of a direct methanol fuel cell**. Journal Power Sources. Vol. 91. p. 202-209, 2000.

ARMOR, J. N. **Review: The Multiple Roles for Catalysis in the Productions of Hydrogen**. Appl. Catalyse, Vol 176, p. 159-176, 1999. Balanço Energético Nacional .Disponível em:< <http://www.mme.gov.br> >. Acesso em: 18 de Janeiro de 2011.

BARD, J. A.; FAULKNER, R. L. **Electrochemical method Fundamentals and applications**. Jhon Wiley & Sons, New York, 1980.

BARBIR, F.; NIGEL SAMMES. **Fuel Cell Technology**. Springer. Germany, 2006.

BARRERAS F., LOZANO A., VALDIÑO L., MARÍN C., PASCAU A. **Flow distribution in a bipolar plate of a proton exchange membrane**

fuel cell: experiments and numerical simulation studies. Journal of Power Sources. Vol. 144. p. 54-66.

BASU, S. **Recent trends in fuel cell science and technology.** Springer, New Delhi-India, 2007.

BAXTER, F. S.; BATTAGLIA, S. V.; WHITE, E. R. **Methanol fuel cell: Anode.** Journal of the Electrochemical Society, v. 146, n.2, p. 437-447, 1999.

BERGAMASKI, K.; GONZALEZ, R. E.; NART, C. F. **Ethanol oxidation on carbon supported platinum-rhodium bimetallic catalysts.** Electrochimica Acta, v. 52, p. 4396-4406, 2008.

BHATTACHARYA M., DEVI W. G., MAZUMDAR P. S. **Determination of kinetic parameters from temperature programmed desorption curves.** Applied Surface Science. Vol. 218. p. 1-6,2003.

BIRD R.B., W.E. STEWART, E.N. LIGHTFOOT, **Transport Phenomena,** Wiley, 2006.

REID R.C., J.M. PRAUNSTIZ, B.E. POLING, **The Properties of Gases and Liquids,** McGraw-Hill, 1988.

BLOMEN J. M. J. L, MUGERWA N. M. **Fuel cell sytems.** Plenum Press, New York, 1993.

BOCKRIS O'M J.; KHAN, M. U. K. **Surface eletrochemistry a molecular level approach.** Plenum Press, New York-USA, 1993.

BROKA, K; EKDUNGE, P. **Modelling the PEM fuel cell cathode.** Journal of Applied Electrochemistry, v. 27, p. 281-289, 1997.

BIYIKOGLU, A. **Review of proton exchange membrane fuel cell models.** International Hydrogen Energy, v. 30, p. 1118-1212, 2005.

CANO A. S., HERNANDEZ G. A., JUAREZ R. D., RUBIO A. C., **Experimental study for PEMFCS with conventional and innovative channel configurations.** ECOS 2009. Foz de Iguacu-Brazil.

CAMARA, G. A.; IWASITA T. **Parallel pathways of ethanol oxidation: the effect of ethanol concentration.** Journal of Electroanalytical chemistry, v. 578, p. 315-21.

Cepel-Eletrabras. Disponível em: < www.tec.abinee.org.br>. Acesso em 18 de janeiro de 2009.

CHEDDIE, D.; MUNROE, N. **Review and comparison of approaches to proton exchange membrane fuel cell modeling.** Journal of Power Sources, v. 147, p. 72-84, 2005.

CHETTY, R.; SCOTT, K. **Direct ethanol fuel cells with catalysed metal mesh anode.** Eletrochimica Acta, v. 52, p.4073-4081, 2007.

CROW D. R. **Principles and applications of electrochemistry.** Blackie academic and professional. London, Great Britain, 1994.

COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, R. E. **Effect of temperature on the mechanism of ethanol oxidation on carbon supported Pt, PtRu and Pt₃Sn electrocatalysts.** Journal of Power Sources. v. 157, p. 98-103, 2006.

DANILOVA V. A., JONGKOO LIMA, IL MOONA, HYUK CHANG. **Three-dimensional, two-phase, CFD model for the design of a direct methanol fuel cell.** Journal of Power Sources, V. 162 p. 992-1002, 2006.

DELIME, F.; LEGER, J-M.; LAMY, C. **Enhancement of the electrooxidation of ethanol on a Pt-PEM electrode modified by tin. Part I: Half cell study.** Journal of Applied Electrochemistry, v. 29, p.1249-1254, 1999.

DELUGA G. A., SALGE J. R.,SCHMIDT L. D., VERYKIOS X. E. **Renewable Hydrogen from Ethanol by Autothermal Reforming.** Science, Vol. 303, p. 993-997, 2004.

DOHLE H., DIVISEK J., MERGEL J., OETJEN H. F., ZINGLER C., STOLTEN D. **Recent developments of measurement of the methanol permeation in a direct methanol fuel cell.** Journal of Power Sources. Vol. 105. p. 274-282, 2002.

DUTTA B.K. **Principles of Mass Transfer and Separation Process.** Prentice-Hall India Pvt. Ltd., 2007.

ELLIOT J. A., PADDISON J. S. **Modelling of morphology and proton transport in PFSA membranes.** Physical Chemistry chemical Physics. Vol. 9. p. 2602-2618, 2007.

F. BARBIR, **PEM Fuel Cells: Theory and practice,** Elsevier Academic Press, New York, 2005.

F. BARBIR. **Fuel cell tutorial, presented at future car challenge workshop,** Dearborn, MI, October 25–26, 1997.

FANG-BOR WENG, AY SU, GUO-BIN JUNG, YEN-CHIAO CHIU, SHIH-HUNG CHAN. **Numerical prediction of concentration and current distributions in PEMFC.**

FATSIKOSTAS A. N. **Steam reforming of biomass-derived ethanol for the production of hydrogen for fuel cell Applications.** Chem. Commun., p. 851-852, 2001.

FIGUEROA, P. R. F. **Análise e desenvolvimento de reformador compacto de etanol para obtenção de hidrogênio para célula a combustível.** Dissertação de mestrado-UFSC-EMC, Florianópolis, 2006.

GAVILLON, L. J. E. **Estudo, desenvolvimento e tese de protótipos de células a combustível com membranas para troca de prótons (PEM) com utilização de metanol e etanol.** Dissertação de mestrado, Porto Alegre-RS, Brasil, 2006.

GARCIA-ACEVEDO, L. E.; FIGUEROA. **Analysis of mass and charge transfer in a PEM fuel cell.** Proceeding of COBEM, 2007.

GOMES F. JANAINA. **Estudo da adsorção e eletro-oxidação de etanol sobre platina por espectroscopia de geração de fótons de soma de frequência.** Tese de Doutorado. Instituto de química de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

GOTTESFELD S. A. **Comparative Study of Water uptake by and transport through Ionomeric Fuel Cell Membranes.** Journal of the Electrochemical Society, Vol. 140. p 1981–1985, 1993.

GOTTESFELD S. AND ZAWODZINSKI T.A., **Polymer Electrolyte Fuel Cells**, in R.C. Alkire, H. Gerischer, D.M. Kolb, and C.W. TOBIAS (EDS.) Advances in Electrochemical Science and Engineering, Volume 5, Wiley-VCH, New York, 1997.

GHUMMAN, A.; PICKUP, G. P. **Efficient electrochemical oxidation of ethanol to carbon dioxide in a fuel cell at ambient temperature.** Journal of Power Sources, v.179, p. 280-285, 2008.

HAJI SHAKER. **Analytical modeling of PEM Fuel cell *i*-*V* curve.** Renewable Energy. Vol. 36. p 451-458, 2011.

HAMANN, H. C.;HAMNETT, A.; VIELSTICH, W.,; **Electrochemistry.** Waley-VCH. Gernay-Mörlenbach, 1998.

HARALDSSON K., WIPKE KEITH. **Evaluating PEM Fuel cell system models.** Journal of Power Source. Vol. 126. p 88-97, 2004.

HARYANTO A., FERNANDO S., MURALI N., ADHIKARA S. **Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review.** Energy & Fuel. Vol. 19, p. 2098-2106.

HIRSCHENHOFER. J.H., STAUFFER D. B., ENGELMAN, R. R.,KLETT, M.G. **Fuel Cell Handbook.** 4 ed. US Department of Energy Federal Energy Technology Center, Business Technology Books, Morgantown, WV. 1998.

HITMI, H.; BELGSIR, M. E.; LÉGER, J-M.; LAMY, C.; LEZNA, O. R. **A kinetic analysis of the electro-oxidation of ethanol at platinum electrode in acid médium.** Electrochemica Acta, v. 39, n. 3, p.407-415, 1994.

HOOGERS G. **Fuel Cell Technology Handbook.** CRC PRESS. United States of America. 2003.

<http://www.3dchem.com/moremolecules.asp?ID=200&othername=PTFE#>

JENG K. T., CHEN C. W. **Modeling and simulation of a direct methanol fuel cell anode.** Journal of Power Source. Vol. 112. p 376-375, 2002.

JER-HUAN JANG, WEI-MON YAN, CHINH-CHANG SHIH. **Numerical study of reactant gas transport phenomena and cell performance of protons exchange membrane fuel cells.** Journal of Power Sources. Vol. 156. p. 244-252, 2005.

KAMARUDIM, F. Z. M.; KAMARUDIN, K. S.; MASDAR S. M.; DAUD W. R. W.; **Review: Direct ethanol fuels.** International Journal of Hydrogen Energy, v. xx, p. 1-16, 2012.

KAVIANY M. **Principles of Heat Transfer in Porous Media.** Springer-Verlag, 2a. Edição, 1995.

KIM J., LEE S-M., SRINIVASAN S., AND CHAMBERLIN C.E. **Modeling of proton exchange membrane fuel cell performance with an empirical equation.** Journal of the Electrochemical Society, v.142(8), p.2670-2674, 1995.

KORDESCH, K.; GÜNTER, S. **Fuel Cells and Their Applications.** VCH, New York, 1996.

KORYTA, J.; DVORÁK, J.; KAVAN, L. **Principles of electrochemistry.** Jhon Wiley & Sons, New, 2^{da} edição, York, 1993.

KULIKOVSKY A. A. **Analytical model of the anode side of DMFC: the effect of non Tafel kinetic performance.** Electrochemistry Communications. Vol. 5. p 530-538, 2003.

LAI, S. C. S.; KLEYN, F. E. S.; ROSCA, V.; KOPER, M. T. M. **Mechanism of the dissociations and electrooxidation of ethanol and acetaldehyde on platinum as studied by SERS.** Journal Physical Chemistry, v. 112, p. 19080-19087, 2008.

LAMY C.; ROUSSEAU S.; BELGSIR E.M.; COUNTANCEAU C.; LÉGER J.M. **Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts.** *Electrochimica Acta*. Vol. 49, p. 3901-3908, 2004.

LAMY, C.; BELGSIR, E.M ; LEGER, J-M. **Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: application to the direct alcohol fuel cell (DAFC).** *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 31, p. 799-809, 2001.

LARMINIE, J.; DICKS, A.; **Fuel cell systems explained.** 2 ed. Inglaterra: Jhon Wiley and Sons, 2003.

LAURENCELLE F.; CHAHINE R.; HAMELIN J.; FOURNIER M.; BOSE T.K.; LAPERRIERE A. **Characterization of a Ballard MK5-E proton exchange membrane stack.** *Fuel Cells*, 1(1), 66–71, 2001.

LI XIANGUO, SABIR IMRAN. **Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs.** *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 30. p 359-371, 2005.

LINARDI, M; **Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível.** Artliber Ltda,São Paulo-Brazil, 2010.

LIXIN Y., HONTANG L. **A two phase flow and transport model for the cathode of PEM fuel cells.** *International Journal of Heat and Mass Transfer*. Vol. 45. p 2277-2287, 2002.

LI, G.; PICKUP, G. P. **Analysis of performance losses of direct ethanol fuel cells with the aid of a reference electrode.** *Journal of Power Sources*, v. 161, p. 256-263, 2006.

LOPES, T.; ANTOLINI, E.; GONZALES, R. E. **Carbon supported Pt-Pd alloy as an ethanol tolerant oxygen reduction electrocatalyst for direct ethanol fuel cells.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 5563-5570, 2008.

LLORCA J., DE LA PISCINA P. R., SALES J., HOMS N. **Direct Production of hydrogen from ethanolic aqueous solutions over oxide catalysts.** *Chem. Commun*, p. 641-642, 2001.

MARIÑO F., BOVERI M., BARONETTI G., LABORDE M. **Hydrogen production via catalytic gasification of ethanol. A mechanism proposal over copper-nickel catalysts.** International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 29, p. 67-71, 2004.

MARIÑO, D. L.; FIGUEROA, F. R.; GARCIA-ACEVEDO, E. L.; Oliveira, M. A. A.; Bazzo, E. **Thermal and electrical characterization and modelling of a próton Exchange membrane Fuel Cell (PEMFC).** International Journal of hydrogen, v. x, p. x, 2012.

MATHIAS M. F., ROTH J., FLEMING J. AND LEHNERT W., **Diffusion media materials and characterization**, in W. Vielstich, A. Lamm, and H.A. Gastegier (Eds.) **Handbook of Fuel Cells, Fundamentals, Technology and Applications.** Vol. 3. Fuel Cell Technology and Applications, p. 517–537, John Wiley & Sons, Ltd., New York, 2003.

MCBRIDE J. **Chemical equilibrium with Applications (CEA NASA).** Disponível em: <ftp://ftp.grc.nasa.gov/users/aemc/cea/>. Acesso em: 5 de maio 2005.

MORIMOTO Y., YEAGER B. E. **Comparison of methanol oxidations on Pt, Pt/Ru and Pt/Sn electrode.** Journal of Electroanalytical Chemistry. Vol. 444. p. 95-100.,1998.

MOSQUERA, A. M.; LIZCANO-VALBUENA, H. W. **Modeling of the anode side of a direct methanol fuel cell with analytical solutions.** Electrochimica Acta, v.54, p. 1233-1239, 2009.

NORDLUND, J.; LINDBERGH, G. **A model for the porous direct methanol fuel cells anode.** Journal of Electrochemical Society, v. 149, n.9, p.1107-1113, 2002.

NOREN, D. A.; HOFFMAN, M. A. **Clarifying the Butler-Volmer equation and related approximations for calculating activation losses in solid oxide fuel cell models.** Journal of Power Sources, v. 152, p. 175-181, 2005.

OTOMO J., NISHIDA S., TAKAHASHI H., NAGAMOTO H. **Electro-oxidation of methanol and ethanol on carbon-supported pt catalyst**

at intermediate temperature. Journal of Electrochemical Chemistry. Vol. 615. p. 84-90. 2008.

NETO, O. A.; DIAS, R. R.; RIBEIRO, V. A.; SPINACÉ, E. V.; LINARDI, M. **Electro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C preparados pelo método da redução por álcool.** Eclética, 31: 81, 2006.

PERLES, E. C. **Propriedades físico-químicas relacionadas ao desenvolvimento da membranas de Nafion® para aplicações em células a combustível do tipo PEMFC.** Polimeros: Ciência e Tecnologia, v. 18, n. 4, p.281-288, 2008.

PINA R. F. F. **Análise e desenvolvimento de um reformador compacto de etanol para obtenção de hidrogênio para célula a combustível.** Dissertação de mestrado, programa de Pos-Graduação em Engenharia Mecânica , UFSC, Florianópolis. 2006.

PRAMANIK, H.; BASU, S. **Modeling and experimental validation of overpotentials of a direct ethanol fuel cell.** Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, v. 49, p.635-642, 2010.

PROMISLOW KEITH, WETTON BRIAN. **A simple, Mathematical model of thermal coupling in fuel cell stacks.** Vancouver, BC, Canada. 2004.

PURGATO, S. L. F.; PRONIER, S.; OLIVI, P.; DE ANDRADE, R. A.; LEGER, J-M.; TREMILIOSI FILHO, G.; KOKOH, B. K. **Direct ethanol fuel cell: Electrochemical performance at 90 °C on Pt and PtSn/C electrocatalysts.** Journal of Power Sources, v. 198, p. 95-99, 2012.

RAMOS C. Z. **Caracterização e implementação de eletrodos de difusão de gás de células a combustível do tipo membrana trocadora de prótons.** Dissertação de mestrado, programa de Pos-Graduação em Engenharia, PUCRS, Porto Alegre, 2007.

REN, G. P. et al. **A three dimensional, gas-liquid two-phase flow and transport model for PEM fuel cell with interdigitated flow field.** 2007.

REYNOLDS, W. C. **Stanja: interactive Computer Program for Chemkin Equilibrium Analysis**. Stanford University report, January,1981.

SARRIS I. E., KAKARANTZAS S. C., GRECO A. P., VLACHOS N. S. **MHD natural convection in laterally and volumetrically heated square cavity**. International Journal of Heat and Mass Transfer. Vol. 48. p. 3443-3453, 2005.

SARRIS, I.; TSIAKARAS, P.; SONG, S.; VLACHOS, N. **A three dimensional CFD model of direct ethanol fuel cells: Anode flow bed analysis**. Solid State Ionics, v. 177, p. 2133 -2138, 2006.

SAWYER, T. D.; SOBKOWIAK, A.; ROBERTS, L. J. Jr.; **Electrochemistry for chemists**. Jhon Wiley & Sons, 2da edição,1995.

SCHULTZ T., ZHOU S., SUNDMACHER K. **Current status of and recent development in the direct methanol fuel cell**. Chemical Engineering Technology. Vol. p. 24, p.12, 2001.

SCOTT K., ARGYROPOULOS P. **A one dimensional model of a methanol fuel cell anode**. Journal of Power Sources. Vol. 137. p. 228-238, 2004.

SCOTT, K.; TAAMA W.; CRUICKSHANK, J. **Performance and modelling of a direct methanol solid polymer electrolyte fuel cell**. Journal of power Sources, v. 65, p. 159-171, 1997.

SCOTT, K.; TAAMA M. W.; ARGYROPOULOS, P.; SUNDMACHER, K. **The impact of mass transport and methanol crossover on the direct methanol fuel cell**. Journal of Power Sources, v. 83, p. 204-216, 1999.

SHAKER AND HAJI . **Analytical modeling of pem fuel cell i -v curve**. Renewable Energy, v.36(2),p.451 – 458, (2011).

SHUQIN SONG, PANAGIOTIS TSIAKARAS. **Recent progress in direct ethanol exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs)**. Applied Catalysis, Vol. 63. p. 187-193, 2006.

SIVERTSEN B. R., DJILALI N. **CFD-based modelling exchange membrane fuel cells.** Journal of Power Sources, Vol. 141. p. 65-78, 2005.

SONG, S.; TSIAKARAS, P. **Recent progress in the direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs).** Applied Catalysis B: Environmental, v. 63, p. 187-193, 2006.

SONG S., WANG G., ZHAO W., SUN. G., XIN Q., KONTOU S., TSIAKARAS P. **The effect of the MEA preparation procedure on both ethanol crossover and DEFC performance.** Journal of Power Sources, Vol. 140. p. 103-110, 2005.

SONG, Q. S.; ZHOU, J. W.;ZHOU, H.Z; JIAN, H.L.; SUN, Q. G.; XING, Q.; LEONTIDID, V.; KONTOU, S.; TSIAKARAS, P. **Direct ethanol fuel cells:The case of platinum based anodes.** International of Journal Hydrogen Energy, v.30, p. 995-1001, 2005.

SOUSA R. JR., GONZALEZ E. R. **Review mathematical modeling of polymer electrolyte fuel cells.** Journal of Power Sources. Vol. 147. p. 32-45, 2005.

SOUSA RUY JR., FLÁVIO COLMATI, ERNESTO RAFAEL GONZALEZ . **Modeling techniques applied to the study of gas diffusion electrodes and proton exchange membrane biochemical fuel cells.** Journal of Power Sources. Vol. 161, p.183–190, (2006).

SOUSA, R.; DOS ANJOS, M. D.; TREMILIOSI-FILHO, G.; GONZALEZ, R. E.; COUNTANCEAU, C.; SIBERT, E.; LEGER, M. J.; KOKOH, B. K. **Modeling and simulation of the anode in the direct ethanol fuels cells.** Journal of Power Sources, v. 180, p. 283-293, (2008).

SOUZY, R.; AMEDURI, B. **Functional fluoropolymers for fuel cell membranes.** Progress in Polymer Science, v. 30, p. 644-687, 2005.

SPRINGER T., WILSON M., E GOTTESFELD S. **Modeling and experimental diagnostics in polymer electrolyte fuel cells.** Journal of the Electrochemical Society, v. 140(12), p. 3513–3526, 1993.

SPRINGER T., ZAWODZINKI T., GOTTESFELD S. **Polymer electrolyte fuel cell model.** Journal of the Electrochemical Society, Vol. 138(8), p. 2334–2342, 1991.

SUDDHASATWA BASU. **Recent trends in fuel cell science and technology.** India- New Delhi, 1997.

SUNDMACHER K., SCHULTZ T., ZHOU S., SCOTT K., GINKEL M., GILLES E. D. **Dynamic of the direct methanol fuel cell (DMFC):experiments and model based analysis.** Chemical Engeneering Science. Vol. 56. p 333-341, 2001.

VARGAS J. V. C., ORDONEZ J. C., BEJAN C. **Constructal flow structure for a PEM fuel cell.** International Journal of Heat and Mass Transfer. Vol. 47. p 4177-4193, 2004.

VASQUEZ, L. O. **Fuel Cell Research Trends.** Nova Science Publishers, Inc. New York, 2007.

VIGIER, F.; COUTANCEAU, C.; HAHN, F.; BELGSIR, E.M.; LAMY, C. **On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies.** Journal of Electroanalytical Chemistry, v.563, p.81-89, 2004.

VIGIER, F.; COUTANCEAU, C.; PERRARD, A.; BELGSIR, E.M.; LAMY, C. **Development of anode catalysts for a direct ethanol fuel cell.** Journal of Applied Electrochemistry, v. 34, p. 439-446, 2004.

VIGIER, F.; ROUSSEAU, S.; COUNTANCEAU, C.; LEGER, M. J.; LAMY, C. **Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell.** Topics in Catalysis, v. 40, n. 1-4, p. 111-121, 2006.

VIRENDRA K. MATHUR, JIM CRAWFORD. **Fundamentals of gas layers in PEM fuel cells. Recent trends in fuel cell science and technology.** Anamaya Publishers, p.116-127. New Delhi, India, 2007.

VISHNYAKOV A. AND NEIMARK V. **Molecular dynamics of microstructure and molecular mobilities in swollen Nafion Membranes.** Journal Physic Chemical. Vol. 105. p.9586-9594.

WANG, Q.; SUN, Q. G.; CAO, L.; JIANG, H. L.; WANG, X. G.; WANG, L. S.; YANG, H. S.; XIN, Q. **High performance direct ethanol fuel cell with Double-layered anode catalyst layer.** Journal of Power Sources, v. 177, p. 142-147, 2008.

WENG FANG-BOR , AY SU, GUO-BIN JUNG, YEN-CHIAO CHIU, SHIH-HUNG CHAN. **Numerical prediction of concentration and current distributions in PEMFC.** Journal of Power Sources V.145 ,p. 546–554, (2005).

WHITAKER STEPHEN. **A simple geometrical derivation of the spatial averaging theorem.** Chemical Engineering Education. Vol. 19, 1985.

WOOD D.L., YI J.S., AND NGUYEN T.V. **Effect of direct liquid water injection and interdigitated flow field on the performance of proton exchange membrane fuel cells.** Electrochimica Acta, 43(24), 3795–3809, 1998.

YING, M. K. **An algebraic model on the performance of a direct methanol fuel cell with consideration of methanol crossover.** Journal of Power Sources, v. 167, p. 420-429, 2007.

ZAWODZINSKI T.A. JR., SPRINGER T.E., DAVEY J., JESTEL R., LOPEZ C., VALERIO J., AND ZHOU W. J., SONG S. Q., LI W.Z., ZHOU Z.H, SUN G.Q., XIN Q. **Direct ethanol fuel cells based on PtSn anode: the effect of Sn content on the fuel cell performance.** Journal of Power Sources, Vol. 140. p. 50-58, 2005.

ZHOU, J. W.; ZHOU, B.; ZHOU, H.Z; SONG, Q. S.; SUN, Q. G.; XING, Q.; DOUVARTZIDES, S.; GOULA, M.; TSIKARAS, P. **Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cell with different anode catalysts.** Journal of Power Source, v. 126, p. 16-22, 2004.

ZHU M., SUN G., XIN Q. **Effect of alloying degree in PtSn on the catalytic behavior for ethanol eletro-oxidation.** Electrochimica Acta, 2008.

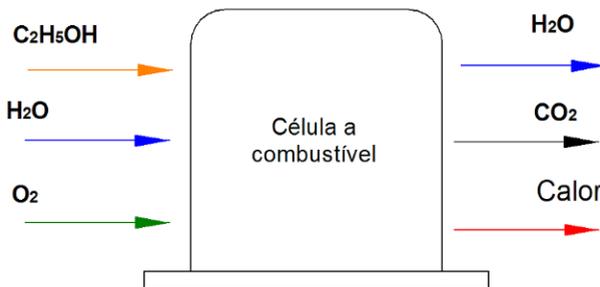
Apendice A

Análise termodinâmica da reação etanol - água (DEPEMFC)

A.1 Introdução

Objetivo desta análise é observar o comportamento das principais espécies químicas que participam na reação de oxidação de uma célula a combustível tipo PEM. Desta análise se identificaram as espécies relevantes para ser consideradas posteriormente na análise cinética. Na realização dos cálculos de equilíbrio químico foram utilizadas as condições de temperatura e pressão nas faixas de 298 K até 383 K e 1 atm até 3 atm.

Figura A.1 - Célula a combustível de etanol direto composições de entrada e saída.



Na Figura A.1 se apresenta o esquema simplificado da célula a combustível mostrando os fluxos de entrada e saída das espécies. No fluxo de entrada ou sistema reagente da célula a combustível se alimenta de etanol (C_2H_5OH), água (H_2O) e oxigênio (O_2). Para o fluxo de saída os produtos são água (H_2O), dióxido de carbono (CO_2) e energia dissipada em forma de calor.

No caso da célula a combustível a energia de Gibbs é importante, esta pode ser definida como a energia disponível para realizar trabalho externo, negligenciando qualquer trabalho realizados pela mudança de

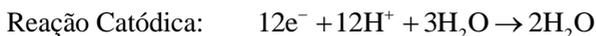
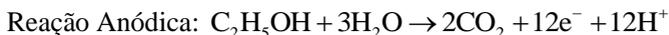
volume e pressão na célula a combustível, o trabalho externo envolve o movimento de elétrons através de um circuito externo (Trabalho elétrico).

A energia de Gibbs de formação (G_f) geralmente para as reações químicas sempre são referenciadas nas condições padrão (STP): pressão de 0,1 MPa e Temperatura de 25 °C. Na célula a combustível a mudança na energia de Gibbs de formação (ΔG_f) é dada como a energia liberada. A variação da energia é a diferença entre a energia de Gibbs dos produtos e reagentes.

A.2 Análise termodinâmica da reação global e da reação anódica da oxidação de etanol na célula a combustível

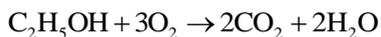
A análise termodinâmica tem como objetivo resolver o equilíbrio químico do sistema etanol- água para determinar as espécies nos produtos da reação anódica da célula a combustível de etanol direto, analisando a produção de hidrogênio e demais subprodutos. Examinando se o efeito das variáveis temperatura e pressão mantendo razão de alimentação água-etanol ($R=3$) fixa. Nesta análise se utilizou o programa computacional de equilíbrio químico STANJAN, versão 4.0, o qual é baseado no método do potencial dos elementos para encontrar o estado de mínimo da energia de Gibbs do sistema (Reynolds, 1992).

A seguir, apresentam se as reações anódica, catódica e a reação global da célula a combustível de etanol direto:



A variação da energia de Gibb para a reação global de oxidação de etanol é apresentada na Tabela A.1.

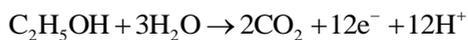
Tabela A.1. Variação da energia de Gibbs para a reação global.



Temperatura (K)	ΔG_f (kJ/mol)
298,15	-132,58
300	-132,55
310	-132,41
320	-132,28
330	-132,15
340	-132,02
350	-131,90
360	-131,78
370	-131,66
380	-131,54

Na Tabela A.2 apresenta a variação da energia de Gibbs da reação anódica.

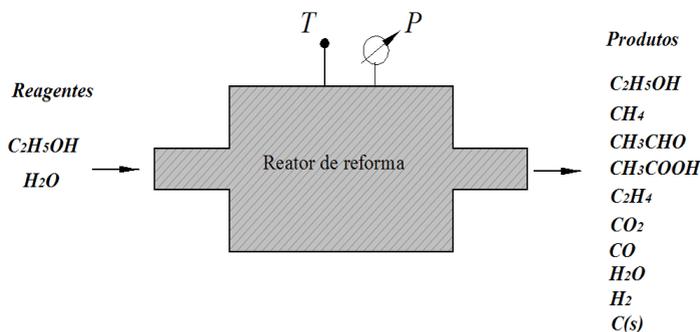
Tabela A.2. Variação da energia de Gibbs para a reação anódica.



Temperatura (K)	ΔG_f (kJ/mol)
298,15	97,01
300	95,46
310	87,06
320	78,70
330	70,361
340	62,05
350	53,78
360	45,54
370	37,33
380	29,15

A reação global da célula a combustível é resultado das reações de oxidação e redução que acontecem do lado do ânodo e cátodo respectivamente. Esse trabalho enfoca a reação de oxidação de etanol que acontece no ânodo da célula DEPEMFC. Esta reação de eletro oxidação é a mesma utilizada para estudar o processo de reforma a vapor de etanol que é realizado em altas temperaturas de 500 K até 1200 K, enquanto que na aplicação em células a combustível, as temperaturas são de 298 K até 363 K. Para o sistema reagente etanol-água se considera que água (H_2O) e etanol (C_2H_5OH) estão presentes na proporção de 1 mol de etanol e 3 moles de água em estado líquido ($R=3$). Esta razão molar água-etanol $R = 3$ será constantes durante toda a análise. Como produtos identificados para o processo de reforma a baixa temperatura foram consideradas dez espécies químicas que são espécies típicas do processo de reforma a vapor e do caminho preferencial da decomposição e oxidação de etanol. Entre as espécies se encontram: hidrogênio (H_2), metano (CH_4), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), etanol (C_2H_5OH), etileno (C_2H_4), acetaldeído (CH_3CHO), ácido acético (CH_3COOH), água (H_2O) e carbono sólido ($C(s)$). Os reagentes são considerados na fase líquida ou gás segundo as condições de operação, os produtos anteriores são assumidas em fase gasosa, com exceção do carbono, que está na fase sólida.

Figura A. 2. Reator da análise de equilíbrio químico do sistema etanol-água.



As condições de operação escolhidas para a análise termodinâmica são apresentadas na Tabela A.3. Esta faixa de operação é estudada devido a que esta reação de oxidação é bem conhecida do processo de reforma a vapor que acontece em altas temperaturas de 500 K até 1200 K.

Tabela A.3. Condições de operação

Variável	Faixa de Trabalho
Temperatura (K)	298 - 423
Pressão (atm)	1,3,5
Razão molar água-etanol (R) (kmol/kmol)	3

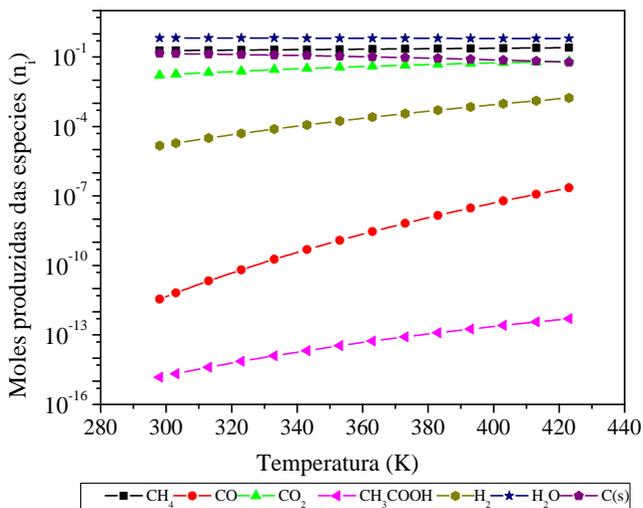
Para identificar o estado da mistura etanol-água foram calculados as respectivas temperaturas de ebulição usando o programa computacional *VLECalc 1.3*. O VLE (“*Vapor Liquid Equilibrium*”) é um programa computacional de uso livre para o cálculo das propriedades de misturas: temperatura de ebulição (T_{eb}), Pressão de vapor (P_v), estado de saturação, destilação e o equilíbrio líquido vapor de misturas binárias, usando os métodos termodinâmicos para misturas ideais e reais usando os métodos UNIFAC e NRTL. A Tabela A.4 apresenta os valores da temperatura de ebulição em função da pressão calculada pelos três métodos. Observa-se boa concordância entre NRTL e UNIFAC e a formação de mistura não ideal.

Tabela A.4. Temperatura de ebulição da mistura etanol-água para a relação molar $R=3$.

Pressão (atm)	Ideal T_{eb} (K)	NRTL T_{eb} (K)	UNIFAC T_{eb} (K)
1	371,8	359	359,6
3	403	390,64	392,39
5	421,36	407,64	410,02

Na Figura A.3, apresentam-se os resultados da análise de equilíbrio químico dos produtos para as dez espécies analisadas para o sistema etanol-água na pressão de 1 atm.

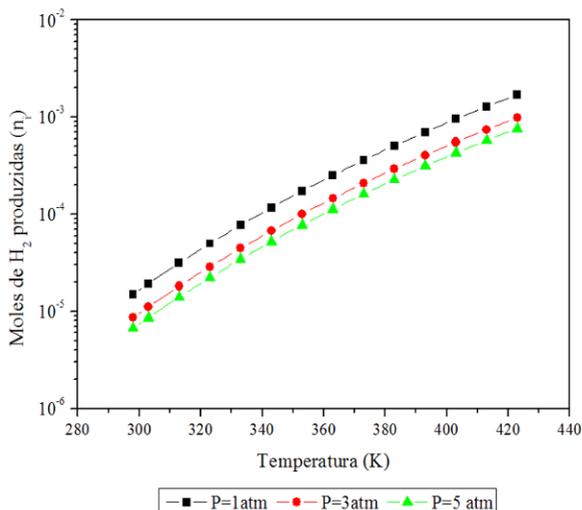
Figura A.3. Produção molar dos produtos da reação etanol-água para P=1atm.



A Figura A.3 indica que as espécies mais representativas do ponto de vista de equilíbrio químico na ordem de maior a menor produção molar são: água (H_2O), metano (CH_4), carbono sólido (C(s)), dióxido de carbono (CO_2), hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO) e ácido acético (CH_3COOH). As outras espécies como o etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), acetaldeído (CH_3CHO) e etileno (C_2H_4) se encontraram em valores de frações molares menores de 10^{-16} . Este valor de fração molar de 10^{-16} é considerado como um critério que indica se a espécie existe ou não (zero de máquina). Por tanto, isto significa que as últimas três espécies não são importantes na análise de equilíbrio. O comportamento mostrado na Figura A.3 também foi observado nas pressões de 3 atm e 5 atm analisadas para o sistema água – etanol.

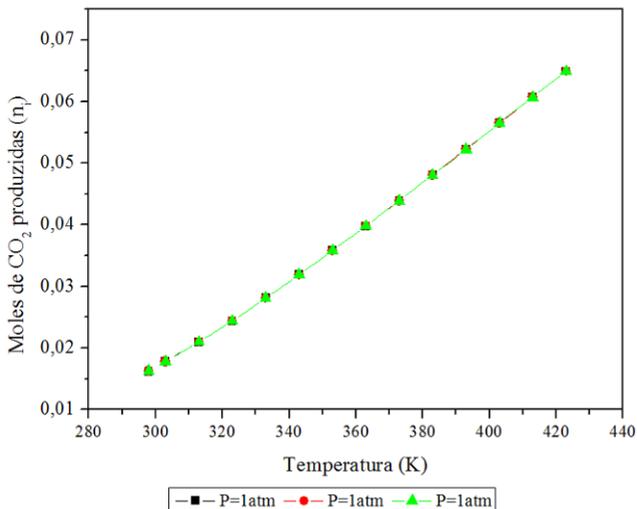
A seguir, apresentam-se cada uma das espécies mais importantes do ponto de vista da análise de equilíbrio químico individualmente.

Na Figura A.4, mostra-se a fração de hidrogênio para estas condições de pressão e temperatura, sendo as quantidades obtidas baixas em relação às outras espécies químicas tais como água (H_2O), metano (CH_4), carbono sólido (C(s)), dióxido de carbono (CO_2). A maior formação de hidrogênio ocorre na pressão de 1 atm para toda a faixa de temperatura.

Figura A.4. Moles de H₂ a diferentes pressões e temperatura.

Na Figura A.5, mostra-se a concentração de dióxido de carbono (CO₂), observando-se que se mantém constante sua composição nos produtos nas condições de pressão e temperatura analisadas. O aumento da temperatura aumenta a produção de CO₂ mostrando uma variação quase linear.

A análise de equilíbrio químico mostrou que nas condições de pressão e de temperatura apresentadas na Figura A.3 para o sistema etanol-água favorecem a conversão total de etanol formando espécies indesejáveis no processo de oxidação de etanol. Estas espécies intermediárias, produto da oxidação incompleta de etanol, diminuem a produção de hidrogênio e produzem algumas complicações para o funcionamento da célula a combustível, especialmente na região do catalisador onde se produz envenenamento dos sítios ativos diminuindo o tempo de vida do catalisador. Dentre as espécies indesejáveis produzidas, encontram-se: monóxido de carbono (CO), carbono sólido ou grafite (C(s)), metano (CH₄), ácido acético (CH₃COOH).

Figura A.5. Moles CO₂ de carbono a diferentes pressões e temperatura.

Na Figura A.6, apresentam as moles produzidas de monóxido de carbono, observando-se que o CO aumenta com o aumento da temperatura e a pressão. O monóxido de carbono é um produto indesejável para a célula a combustível, pois sua decomposição resulta no carbono sólido (C(s)) muito nocivo para os sítios ativos do catalisador, além de ser tóxico em altas concentrações.

Na Figura A.7, mostra-se a fração de carbono sólido C(s). Observou-se que o carbono sólido diminui em função do aumento da temperatura, ajudando na formação e incremento do monóxido de carbono. No trabalho apresentado por Figueroa (2006), mostra-se que para este tipo de reação etanol-água para a mesma relação molar $R=3$ dos reagentes o carbono sólido desaparece nas temperaturas acima de 550 K.

Figura A.6. Moles de CO a diferentes pressões e temperatura.

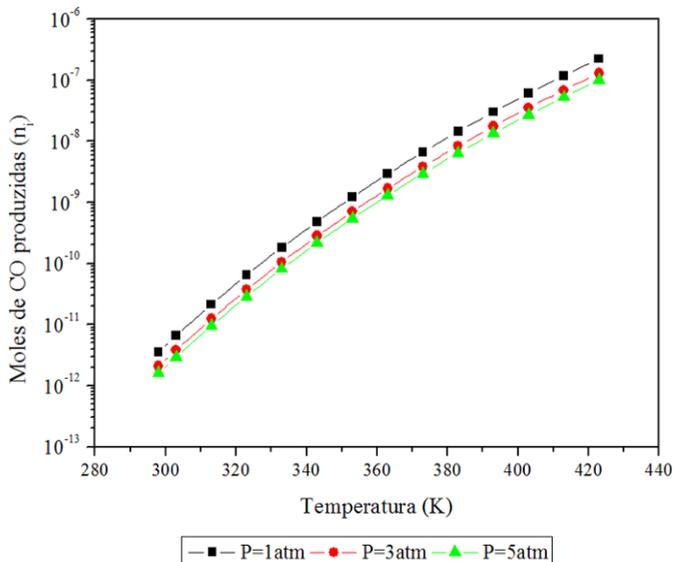
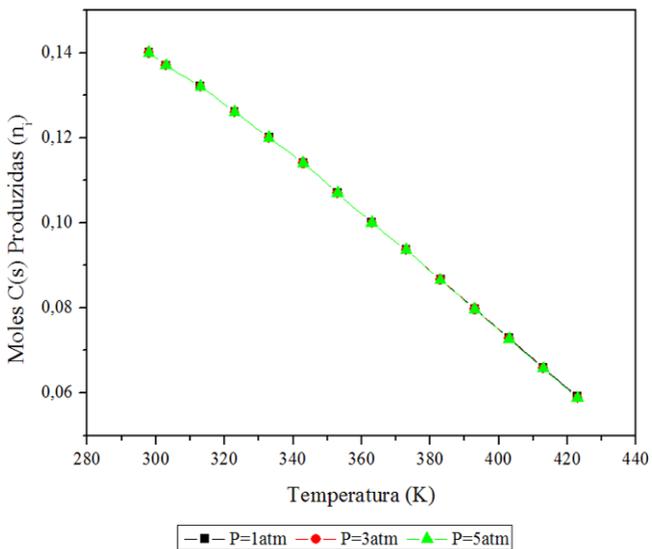
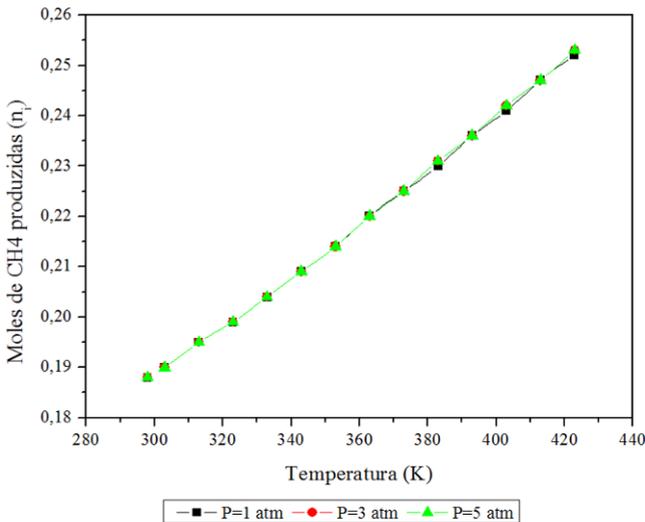


Figura A.7. Moles de C(s) a diferentes pressões e temperatura.

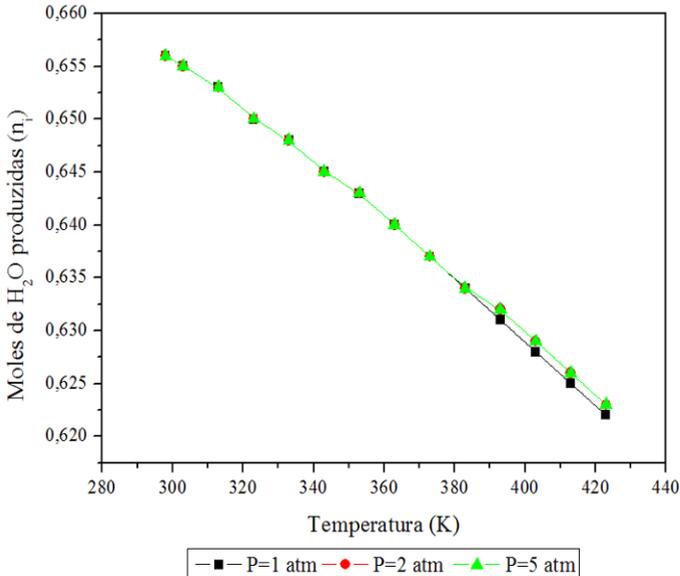


Na Figura A.8 se mostra a fração de metano outra espécie importante no processo de oxidação de etanol, mas por ser uma espécie intermediária da oxidação de etanol é indesejável. O número de moles de metano (CH_4) não tem variação com a pressão, aumentando sua produção com aumento da temperatura. Dentro do caminho da oxidação de etanol a reação de decomposição desta espécie torna-se responsáveis pela geração do metano. Na faixa de temperatura analisada (298 K até 423 K) a produção de metano é alta em relação as outras espécies presentes nos produtos da reação água etanol. Portanto, no trabalho de Figueroa-Piña (2006) se concluiu que a produção de metano começa a diminuir em temperaturas acima de 550 K.

Figura A.8. Moles de metano a diferentes pressões e temperatura.



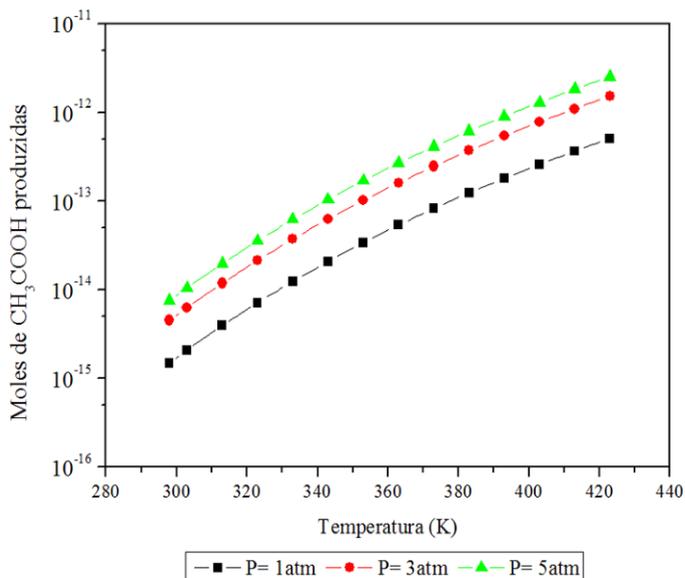
Na Figura A.9, apresentam-se as moles da água produzidas, observando-se que a água está presente como umas das espécies importantes nos produtos, indicando que esta não reage totalmente ou possivelmente pode ser produtos de algumas das reações intermediarias que se apresentam no processo de oxidação de etanol.

Figura A.9 Moles de H₂O a diferentes pressões e temperatura.

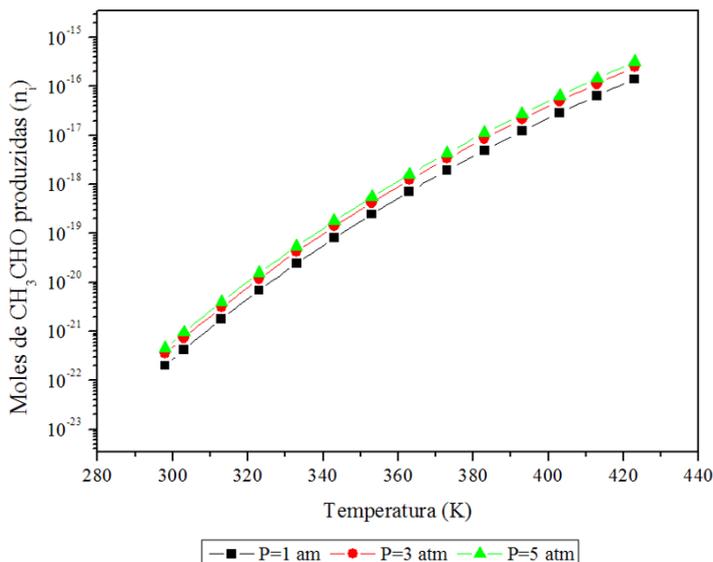
O número de moles da água (H₂O), como se observa na Figura A.9, não apresenta variação com a pressão e sua produção diminui com o aumento da temperatura. Esta espécie química tem como função a umidificação da célula a combustível, neste caso em especial na região anódica. A produção em excesso da água é prejudicial para os sítios ativos do catalisador por que se produz saturação e recobrimento do sítio por excesso da água.

As outras espécies analisadas, acetaldeído (CH₃CHO), ácido acético (CH₃COOH) e etileno (C₂H₄), foram as espécies com menor produção molar nos produtos da oxidação de etanol-água, apresentando valores baixos.

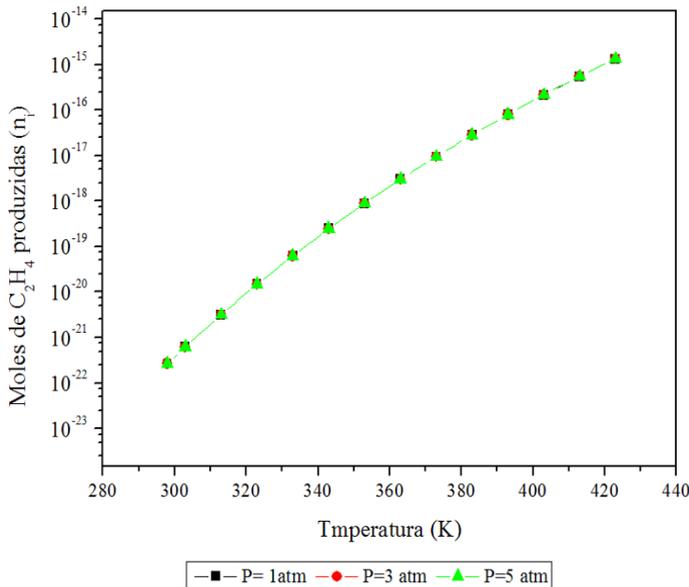
Na Figura A.10, apresenta-se a produção molar do ácido acético em função da pressão e a temperatura. A produção do CH₃COOH aumenta em função do aumento da temperatura e na pressão de 1 atm se obtém a menor produção. O ácido acético é produto da hidratação de etanol.

Figura A.10 Moles de CH_3COOH a diferentes pressões e temperatura.

Na Figura A.11, mostra-se a produção de acetaldeído (CH_3CHO) como função da temperatura e a pressão. A produção de acetaldeído aumenta com aumento da temperatura e a apresenta pouca variação com a pressão. O acetaldeído é produto da desidrogenação no processo de oxidação de etanol.

Figura A.11. Moles de CH_3CHO a diferentes pressões e temperatura

Na Figura A.12, apresentam-se as moles de acetileno (C_2H_4) cuja presença em nas espécies dos produtos é baixa mais significativa para o critério de seleção das espécies mais representativas dentro da oxidação de etanol, o acetileno é outra da espécie representativa no processo de reforma a vapor de etanol. O acetileno não tem variação com a pressão mais tem um aumento em sua produção com aumento da temperatura.

Figura A.12. Moles de C_2H_4 a diferentes pressões e temperatura

A análise de equilíbrio químico mostrou que a reação de oxidação de etanol é parcial, apresentando espécies químicas intermediárias não desejáveis no caminho da reação de oxidação de etanol. As espécies que aparecem são metano (CH_4), dióxido de carbono (CO), carbono sólido ($C(s)$), ácido acético (CH_3COOH), acetaldeído (CH_3CHO) e acetileno (C_2H_4). A produção de hidrogênio é baixa comparada com reação ideal para este sistema nas condições de análise propostas na Figura A.3. A análise de equilíbrio químico permite concluir que é impossível obter a oxidação completa do sistema etanol- água, sem a presença de um catalisador que ajude através da seletividade e afinidade dos reagentes com a superfície catalítica obter as proporções ideais dos produtos desejados, neste caso das espécies hidrogênios (H_2) e dióxido de carbono (CO_2).