

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

PABLO MARTINS BELCHOR

**USO DA BIOMIMÉTICA E TEORIA CONSTRUTAL COMO FERRAMENTAS PARA
MELHOR DESEMPENHO DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL COM MEMBRANA
TROCADORA DE PRÓTONS**

Porto Alegre

2015

PABLO MARTINS BELCHOR

**USO DA BIOMIMÉTICA E TEORIA CONSTRUTAL COMO FERRAMENTAS PARA
MELHOR DESEMPENHO DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL COM MEMBRANA
TROCADORA DE PRÓTONS**

**Tese submetida ao Programa de Pós-
Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais da Universidade
Federal do Rio Grande do Sul, como
requisito parcial ao título de Doutor em
Engenharia, modalidade acadêmica**

Orientadora: Profa. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte

Coorientadora: Profa. Dra. Deyse E. O. S. Carpenter

Porto Alegre

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Dr. Rui Vicente Oppermann

Vice-Reitora: Dra. Jane Fraga Tutikian

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretor: Dr. Luiz Carlos Pinto da Silva Filho

Vice-Diretora: Dra. Carla Schwengber Ten Caten

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Coordenador: Dr. Carlos Pérez Bergmann

Vice Coordenador: Dr. Afonso Reguly

M. Belchor, **Pablo**

USO DA BIOMIMÉTICA E TEORIA CONSTRUTAL COMO FERRAMENTAS PARA MELHOR DESEMPENHO DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL COM MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTONS – PABLO MARTINS BELCHOR – 2015.

167 f.: Il.; 30cm.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais. Porto Alegre, BR-RS, 2015.

Orientadora Profa. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte
Coorientadora Profa. Dra. Deyse E. O. S. Carpenter

1.Célula a combustível 2.Placas bipolares 3.Biomimética

PABLO MARTINS BELCHOR

**USO DA BIOMIMÉTICA E TEORIA CONSTRUTAL COMO FERRAMENTAS PARA
MELHOR DESEMPENHO DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL COM MEMBRANA
TROCADORA DE PRÓTONS**

Esta Tese foi analisada e julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia na área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo orientador e coorientador, e pela banca examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Profa. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte

Profa. Dra. Deyse E. O. S. Carpenter – FURB

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Aprovada em: ___ / ___ / _____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Viriato Coelho Vargas – UFPR/PR

Prof. Dr. Eric Robalinho – IFRS/Campus Restinga/RS

Profa. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

*À Deus que me acompanha em todos os lugares
por intermédio da minha fé*

*À minha mãe, meu exemplo de caráter e
honestidade.*

*À minha esposa por todo o amor, mas,
principalmente, por me fazer acreditar.*

*Às minhas tias e madrinha, talvez elas não
saibam a importância que tiveram.*

*Aos meus tios, exemplos em que me inspirei
nesta dura caminhada.*

*À minha irmã e minha sobrinha, que serão a
continuidade de parte dos conceitos que me
moldaram.*

AGRADECIMENTOS

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

À Profa. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte pelas cobranças, pelo incentivo, pelo suporte, por conseguir extrair o melhor que eu tinha a oferecer.

À Profa. Dra. Deyse Elisabete Ortiz Suman Carpenter que me apresentou às “células a combustível”, mudando radicalmente meus interesses relacionados à pesquisa científica.

Ao Prof. Dr. Marcelo Linardi e toda a equipe do IPEN, sempre muito atenciosos quando necessitei de ajuda.

À Elaine Marczynski e Neiva Löser, colegas da UFRGS que me auxiliaram durante os experimentos práticos relacionados a este trabalho.

Aos colegas da FUTURE e CTM Automação Industrial que me auxiliaram no projeto e desenvolvimento de muitos equipamentos necessários para realização dos testes práticos relacionados a este trabalho.

Aos amigos da UNIDAVI, pelo auxílio com os primeiros testes de simulações fluidodinâmicas computacionais na fase inicial deste trabalho.

Aos amigos da UNOESC, pela disponibilização de toda a estrutura da instituição durante a fase final deste trabalho.

“Imaginação é mais importante do que conhecimento.”

Albert Einstein

TRABALHOS PUBLICADOS

Parte dos resultados desta Tese foram publicados em revistas científicas e patentes, e em anais de congressos nacionais e internacionais.

REVISTAS CIENTÍFICAS

- BELCHOR, P.M.; FORTE, M.M.C.; CARPENTER, D.E.O.S. **Parallel serpentine-baffle flow field design for water management in a proton exchange membrane fuel cell.** International Journal of Hydrogen Energy 37; 11904–11911; 2012.
- BELCHOR, P.M.; BARBIERI, P.; BENETTI, G.; MATHIAS, E.; KLEIN, M.; BOTTIN, J.; CARPENTER, D.E.O.S.; FORTE, M.M.C. **Use of Fractals Channels to Improve a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance.** Journal of Energy and Power Engineering 9; 727–730; 2015.

PATENTES

- BELCHOR, P.M.; FORTE, M.M.C.; BENETTI, G.C. **Placas de distribuição de reagentes com serpentinas paralelas descontínuas em fractal.** Depósito de pedido de patente nº BR 10 2015 019973 2, 2015.
- BELCHOR, P.M.; FORTE, M.M.C.; BENETTI, G.C. **Placas de distribuição de reagentes com serpentinas paralelas em estrutura fractal de um estágio.** Depósito de pedido de patente nº BR 10 2015 019974 0, 2015.
- BELCHOR, P.M.; FORTE, M.M.C.; BENETTI, G.C. **Placas de distribuição de reagentes com canais inspirados no genoma humano e descontínuos.** Depósito de pedido de patente nº BR 10 2015 019983 0, 2015.
- BELCHOR, P.M.; FORTE, M.M.C.; BENETTI, G.C. **Placas de distribuição de reagentes com serpentinas em espiral e fractais agrupados.** Depósito de pedido de patente nº BR 10 2015 019989 9, 2015.
- BELCHOR, P.M.; FORTE, M.M.C.; BENETTI, G.C. **Placas de distribuição de reagentes com canais inspirados no genoma humano.** Depósito de pedido de patente nº BR 10 2015 019991 0, 2015.
- BELCHOR, P.M.; FORTE, M.M.C.; BENETTI, G.C. **Placas de distribuição de reagentes com canais paralelos descontínuos em estrutura fractal.** Depósito de pedido de patente nº BR 10 2015 019992 9, 2015.
- BELCHOR, P.M.; THEIS, C. **Micro canais para estabilizar a pressão interna em células a combustível.** Depósito de pedido de patente nº BR 10 2014 003830 2, 2014.

ANAIS DE CONGRESSOS

- BELCHOR, P.M.; ZAVIERUKA, L.; KLEIN, M.; FORTE, M.M.C.; BENETTI, G. Bipolar plates: A new design to improve the fuel cell performance. In: 3rd ECCOMAS Young Investigators Conference, 2015, Aachen. **Anais...Aachen: 2015.**
- BELCHOR, P.M.; VICENTE, J.; BENETTI, G.; FORTE, M.M.C.; HEUSY, G.; MATHIAS, E. Use of computational fluid dynamic to compare the pressure loss between a parallel flow field plate and a parallel-baffle flow field plate in a direct ethanol proton exchange membrane fuel cell. In: 1ST Pan-American Congress on Computational Mechanics – PANACM, 2015 Buenos Aires. **Anais...Buenos Aires: 2015.**
- BELCHOR, P.M.; BENETTI, G.; BARBIERI, P.; MATHIAS, E.; BOTTIN, J.; KLEIN, M.; FORTE, M.M.C. Comparative of heat transfer performance between a parallel serpentine-baffle flow field plate and a parallel flow field plate design in a direct ethanol proton exchange membrane fuel cell. In: International Conference on Renewable Energies and Power Quality, 2015, La Coruña. **Anais...La Coruña: 2015.**
- BELCHOR, P.M.; BENETTI, G.; BARBIERI, P.; MATHIAS, E.; BOTTIN, J.; KLEIN, M.; FORTE, M.M.C. Use of fractals to improve a proton exchange membrane fuel cell performance. In: International Conference on Renewable Energies and Power Quality, 2015, La Coruña. **Anais...La Coruña: 2015.**
- BELCHOR, P.M.; THEIS, C.; FORTE, M.M.C.; CARPENTER, D.; STREY, W.P. Comparative of the pressure loss between a parallel serpentine-baffle flow field plate and a parallel flow field plate design. In: Fuel Cells 2014 Science & Technology, 2014, Amsterdam. **Anais...Amsterdam: 2014.**
- BELCHOR, P.M.; THEIS, C.; FORTE, M.M.C.; CARPENTER, D.; STREY, W.P. Use of bio-inspired as a tactic against the pressure loss in a parallel serpentine-baffle flow field design. In: Fuel Cells 2014 Science & Technology, 2014, Amsterdam. **Anais...Amsterdam: 2014.**
- BELCHOR, P.M.; THEIS, C.; FORTE, M.M.C.; CARPENTER, D.; STREY, W.P. Increasing depth in flow field plates as a tactic against the pressure loss in a proton exchange membrane fuel cell. In: SCET, 2014, Shanghai. **Anais...Shanghai: 2014.**
- BELCHOR, P.M.; FORTE, M.M.; CARPENTER, D.; PASQUALINI, A.; BLASS, A. Use of computational fluid dynamic to detect pressure loss in a proton exchange membrane fuel cell. In: ECCOMAS, 2012, Austria. **Anais...Austria: 2012.**
- BELCHOR, P.M.; ARRUDA, J.; VILLARREAL, M.; PASQUALINI, A.; FORTE, M.M.C.; CARPENTER, D.; BLASS, A.; BUSARELLO, D. Use of computational fluid dynamic to detect pressure loss in a direct ethanol fuel cell. In: XXXII CILAMCE, 2011, Ouro Preto. **Anais...Ouro Preto: 2011.**
- BELCHOR, P.M.; LOSER, N.; FORTE, M.M.C.; CARPENTER, D. Effect of the ethanol concentration in the anode on the direct ethanol fuel cell performance. In: WICaC, 2010, Campinas. **Anais...Campinas: 2010.**
- BELCHOR, P.M.; LOSER, N.; FORTE, M.M.C.; CARPENTER, D. Water management in a proton exchange membrane fuel cell equipped with discontinuous parallel serpentine flow field plates. In: WICaC, 2010, Campinas. **Anais...Campinas: 2010.**

RESUMO

O alto índice de emissões gasosas tem impulsionado cada vez mais pesquisas com células a combustível com membrana trocadora de prótons (PEMFC), dispositivo eletroquímico capaz de produzir energia gerando apenas vapor de água como resíduo. Atualmente, entre os desafios que impossibilitam a popularização deste tipo de dispositivo estão o aperfeiçoamento da gestão da água e a diminuição dos índices de *crossover* de reagentes do ânodo para o cátodo. Este trabalho teve como meta utilizar a biomimética como ferramenta para criar novos *designs* de canais em placas de distribuição de reagentes, para melhor gestão da água e minimização do *crossover* do combustível em PEMFCs. Foram realizados experimentos em laboratório utilizando-se protótipos de PEMFC e experimentos computacionais de modelagem fluidodinâmica utilizando *software* SolidWorks. Pelos resultados constatou-se que a variação sincronizada da profundidade dos canais de fluxo em ambos os lados da placa bipolar possibilita minimizar a queda de pressão dos reagentes, sem a necessidade de aumento da espessura desta mantendo-se a densidade de potência do *stack*. Verificou-se que placas de distribuição de reagentes parcialmente interdigitadas são uma ferramenta eficaz no controle da umidade da célula durante a operação, evitando o uso de dispositivos periféricos para umidificação, e maior transferência de energia térmica entre placas e reagente. Numa célula a combustível alimentada com etanol sem periféricos para melhor balanço do decréscimo do *crossover* de etanol e remoção eficiente da água produzida no cátodo, a melhor combinação de placas de distribuição de reagentes foi obtida quando usado no ânodo uma placa com canais de distribuição de reagentes contínuos, e no cátodo uma placa com canais parcialmente interdigitados. Para melhor gestão da água, transferência de energia térmica e *crossover* em função do *design* dos canais de distribuição de reagentes nas placas bipolares, neste trabalho, foram propostas placas com canais de distribuição bioinspirados. O uso da biomimética mostrou ser uma abordagem diferenciada em busca da melhora de desempenho de PEMFCs. A biomimética possibilitou a criação de múltiplos subsistemas com características de autossimilaridade dentro de uma mesma estrutura física, e permitiu ampliar a proporção de área ativa do MEA, mantendo-se as mesmas dimensões das placas bipolares, através do uso de canais em fractais. As placas bipolares bioinspiradas propostas, tendo canais com configurações em fractais padronizadas, mostraram através de ensaios simulados serem altamente eficientes na gestão da água e do *crossover*.

Palavras Chaves: células a combustível, placas bipolares, biomimética.

ABSTRACT

The high gas emissions content has driving more attention on proton exchange membrane fuel cells (PEMFC), an electrochemical device that generates energy producing only water vapor as waste. Among the challenges that reduces the use of this type of device are a better water management and the fuel crossover reduction. The aim of this work is the use of biomimetics as a tool to create new flow field plate designs for improving water management and minimizing fuel crossover in a PEMFC. A serie of lab experiments were carried out in a single PEMFC prototype and others computational fluid dynamic using SolidWorks. The results have shown that a synchronized variation in the depth of the flow field channels on both sides of a bipolar plate allows minimize the reagent pressure loss without increasing the plate thickness or decreasing the stack power density. The baffle flow field plates have shown be an effective tool for controlling the cell humidification operated without peripherals or humidifiers devices and for a better transferring thermal energy between the plate and reagent. For a better balance between ethanol crossover and efficient removal of water produced in a direct ethanol proton exchange membrane fuel cell without peripherals, the best flow field plate combination obtained was a continuous channels plate at the anode side, and partially discontinuous channels plate at the cathode. For a better water management, thermal energy transfer management and crossover management in this work, flow field plates with designs bioinspired were investigated. The biomimetic was a strong tool to optimizing the performance of PEMFC. The biomimetic has enabled the creation of numerous similar self-subsystems optimizing the MEA active area by using fractals channels without changing the bipolar plate dimensions. The bipolar plate's bioinspired having configured channels in fractal standard showed through SolidWorks simulated experiments be highly efficient in controlling water or ethanol crossover in a PEMFC.

Keywords: fuel cells, bipolar plates, biomimetics

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Desenho esquemático de Célula a Combustível com Membrana Trocadora de Prótons (PEMFC)	27
Figura 2. Desenho esquemático de Célula a Combustível com Alimentação Direta de Álcool (DA-PEMFC)	28
Figura 3. Esquema ilustrativo de placa bipolar e componentes da célula unitária PEMFC.....	30
Figura 4. Desenho esquemático da microestrutura da membrana comercial Nafion	31
Figura 5. Desenho simplificado da microestrutura do eletrodo idealizado	31
Figura 6. Micrografias de papel carbono da Toray Industries (a) e da SGL Carbon (b); e do tecido de carbono da E-Tek (c).....	32
Figura 7. Desenho esquemático de canais em serpentina unitária (a); em serpentinas múltiplas (b); em paralelo (c); em paralelo tipo U (d); em paralelo tipo U simétrico (e); em paralelo em série tipo interdigitado (f); e interdigitados (g)	38
Figura 8. Canais de fluxo em pinos (a), em cascata (b) e em espiral (c)	41
Figura 9. Desenho gráfico do <i>design</i> de canais de fluxo em estrutura fractal com 16 (a) e 64 (b) saídas similares ao <i>design</i> da referência padrão	42
Figura 10. Desenho gráfico do <i>design</i> de canais de fluxo em ramificação fractal paralela	42
Figura 11. Desenho ilustrativo de uma folha vegetal com nervuras secundárias simétricas (a) e de canais de fluxo inspirados na mesma (b)	43
Figura 12. Desenho gráfico do <i>design</i> de canais de fluxo paralelos segundo o modelo de ramificação de Murray.....	43
Figura 13. Desenho gráfico do <i>design</i> de canais interdigitados bioinspirados em folha vegetal (a) e em pulmões (b)	44
Figura 14. Curva de Polarização teórica de PEMFC. Variação da tensão devido à queda de potencial (I), à ativação (II) e à resistência ôhmica e difusão (III)	47
Figura 15. Taxa de crossover do etanol em função de sua taxa de concentração e da temperatura de operação da célula.....	51
Figura 16. Imagem ilustrativa do padrão fractal em órgãos do corpo humano (da esquerda para a direita: sistemas bronquial, renal e urinário; coronárias e coração)	60
Figura 17. Genoma humano desdobrado (a) e primeiro modelo tridimensional (b) anterior ao proposto por Aiden e sua equipe	61
Figura 18. Representação bidimensional da curva de Hilbert (a), representação tridimensional do formato do genoma humano proposto por Aiden et al (2009) (b)	61
Figura 19. Imagem fotográfica das placas PDRSP (a) e da PDRSPI (b) usadas nos ensaios (lado esquerdo), e respectivas imagens 3D dos canais de fluxo projetada com <i>software</i> SolidWorks (lado direito)	66
Figura 20. Imagem fotográfica da célula unitária usada nos ensaios. Vista superior (a) vista lateral (b)	67

Figura 21. Diagrama de equilíbrio de fases para uma substância	73
Figura 22. Células de malhas computacionais na interface sólido/fluido	75
Figura 23. Imagem frontal (a), superior (b), e isométrica (c) do corpo sólido em forma de paralelepípedo definido como reta padrão.....	77
Figura 24. Imagem da secção transversal do canal ou reta padrão com filetes com raio de 0,5 (a) e 1 mm (b) nos cantos inferiores	78
Figura 25. Imagens da reta padrão. Vista superior da extremidade de saída do canal (a) com largura 1,4 (a1) e 2,6 mm (a2). Vista lateral da extremidade de saída do canal (b) com altura de 1,4 (b1) e 2,6 (b2) mm.....	78
Figura 26. Imagem lateral (a), frontal (b), inferior (c), e isométrica (d) do corpo sólido caracterizado como curva padrão	79
Figura 27. Imagens da vista superior da curva padrão: após mudança de direção de ângulo (a) de 80° (a1) e de 100° (a2); e inserção de filetes (b) com raio de 0,5 (b1) e 1,5 mm (b2)	80
Figura 28. Imagens da vista superior da curva padrão após inserção de filetes com raio de 0,5 mm no canto interno e 2,5 mm no canto externo (a); raio de 1mm no canto interno e 3 mm no canto externo (b); e raio de 1,5 mm no canto interno e 3,5 mm no canto externo (c)	80
Figura 29. Imagem da vista frontal das placas de canais de fluxo PDRSPI (a) e PDRCP (b) projetadas com o <i>software</i> SolidWorks para os ensaios de simulação.....	81
Figura 30. Imagem da vista frontal da placa PDRSPI projetada com o SolidWorks para os ensaios de simulação	82
Figura 31. Diagrama de fluxo simplificado do sistema com a PEMFC unitária.....	83
Figura 32. Diagrama de fluxo simplificado do sistema com DE-PEMFC unitária.....	86
Figura 33. Imagem das placas de distribuição de reagentes PDRSP (A) e PDRSPI (B) nas 04 combinações usadas no ânodo/cátodo. A/B (a); B/A (b); B/B (c); A/A (d)	87
Figura 34. Imagens da simulação fluidodinâmica do escoamento de água no interior da reta padrão. Vista isométrica (a), superior (b) e frontal (c)	90
Figura 35. Imagens da simulação fluidodinâmica do escoamento de água nos filetes com raio 0,5 (a) e 1 mm (b) nos cantos inferiores da secção transversal. Vista isométrica (aa e ba), superior (ab e bb) e frontal (ac e bc)	90
Figura 36. Imagens da simulação fluidodinâmica do escoamento de água na reta com largura de 1,4 (a) e 2,6 (b) mm na extremidade de saída. Vista isométrica (aa e ba) e superior (ab e bb)	91
Figura 37. Imagem da simulação fluidodinâmica do escoamento de água no interior da reta com altura de 1,4 (a) e 2,6 mm (b) na extremidade de saída. Vista isométrica (aa e ba) e superior (ab e bb)	92
Figura 38. Variação da pressão de acordo com as condições adotadas durante os testes de escoamento em retas	93
Figura 39. Imagens da simulação fluidodinâmica do escoamento de água no interior do corpo sólido com curva padrão (a) e com ângulo de 80° (b) e de 100° (c)	94
Figura 40. Imagem da simulação fluidodinâmica do escoamento de água na curva padrão com filetes com raio de 0,5 (a) e 1,5 mm (b) nos cantos inferiores	95

Figura 41. Imagem da simulação fluidodinâmica do escoamento de água na curva padrão com filetes com raio de 0,5 e 2,5 mm (a), 1 e 3 mm (b) e 1,5 e 3,5 mm (c) nos cantos interno e externo, respectivamente	96
Figura 42. Imagem da simulação fluidodinâmica do escoamento de água na curva padrão com filetes com raio de 0,5 e 2,5 mm (a), 1 e 3 mm (b) e 1,5 e 3,5 mm (c) nos cantos internos e externos, respectivamente.....	97
Figura 43. Imagem da vista frontal da placa de canais de fluxo PDRSE.....	98
Figura 44. Imagens da simulação fluidodinâmica da pressão da água durante escoamento no interior dos canais de fluxo das placas PDRSE (a), PDRSEAP (b) e PDRSEFAP (c) ($T_{\text{inicial da água}} = 293,15 \text{ K}$; $T_{\text{placa}} = 100^\circ \text{ C}$; $V_{\text{água na entrada do canal}} = 1 \text{ L/min}$; $P_{\text{saída do canal}} = 1 \text{ atm.}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$).....	100
Figura 45. Queda de pressão entre a Placa de Distribuição de Reagentes com Serpentina Emendada (PDRSE), Placa de Distribuição de Reagentes com Serpentina Emendada e Ampliação de Profundidade (PDRSEAP), e Placa de Distribuição de Reagentes com Serpentina Emendada, Filetes e Ampliação de Profundidade (PDRSEFAP)	100
Figura 46. Imagens 3D da secção da placa bipolar com SEFAP do lado do ânodo (a) e do lado do cátodo (b). Vista da secção transversal exposta (aa e ba); vista superior (ab e bb); e vista isométrica parcialmente transparente do canal (ac e bc)	101
Figura 47. Simulação fluidodinâmica relacionada ao comportamento da pressão de hidrogênio durante um escoamento no interior dos canais de fluxo de uma PDRCP (a) PDRSPI (b). ($T_{\text{inicial do hidrogênio}} = 293,15\text{K}$, $T_{\text{placa}} = 373,15\text{K}$, $V_{\text{água na entrada do canal}} = 1\text{L/min}$, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$).....	102
Figura 48. Queda de pressão entre a Placa de Distribuição de Reagentes com Canais Paralelos (PDRCP) e a Placa de Distribuição de Reagentes com Canais Paralelos Interdigitados (PDRSPI)	102
Figura 49. Simulação fluidodinâmica relacionada ao comportamento da pressão (a) e comportamento térmico (b) de água durante um escoamento no interior dos canais de fluxo de uma PDRSPI. ($T_{\text{inicial da água}} = 293,15\text{K}$, $T_{\text{placa}} = 373,15\text{K}$, $V_{\text{água na entrada do canal}} = 1\text{L/min}$, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$)	103
Figura 50. Desenho realizado no programa SolidWorks referente à PDRSP (a) e PDRSPI (b) usadas nos testes (proporções não reais)	104
Figura 51. Formas de transporte de água através do MEA em uma PEMFC.	106
Figura 52. Diagrama esquemático referente às configurações de PDRSP (a) e PDRSPI (b)	106
Figura 53. Curva de Polarização (a) e de potência (b) obtidas no protótipo PEMFC com placas PDRSP e PDRSPI. (Situação 1: $T_{\text{célula}} = 353,15\text{K}$; O_2 não umidificado; $T_{\text{umidificador hidrogênio}} = 343,15\text{K}$)	107
Figura 54. Curva de Polarização (a) e de potência (b) obtidas no protótipo PEMFC com placas PDRSP e PDRSPI (Situação 2: $T_{\text{célula}} = 348,15\text{K}$; O_2 não umidificado; $T_{\text{umidificador hidrogênio}} = 353,15\text{K}$)	108
Figura 55. Curva de Polarização (a) e de potência (b) obtidas no protótipo PEMFC com placas PDRSP e PDRSPI. (Situação 3: $T_{\text{célula}} = 348,15\text{K}$; O_2 umidificado a $353,15\text{K}$; $T_{\text{umidificador hidrogênio}} = 363,15\text{K}$)	110

Figura 56. Máximas densidades de potência entre a Placa de Distribuição de Reagentes com Serpentina Paralela (PDRSP) e a Placa de Distribuição de Reagentes com Serpentina Paralela Interdigitada (PDRSPI) durante o funcionamento de uma PEMFC sob três diferentes graus de umidificação	112
Figura 57. Simulação de fluxo de água no protótipo DE-PEMFC com placas PDRSP (a) e PDRSPI (b) no ânodo. ($T_{\text{inicial da água}} = 353,15\text{K}$, $V_{\text{água na entrada do canal}} = 12\text{mL/min}$, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$). Pressão (aa e ba) e velocidade (ab e bb)	113
Figura 58. Simulação de fluxo de oxigênio no protótipo DE-PEMFC com placas PDRSP (a) e PDRSPI (b) no cátodo. ($T_{\text{inicial do oxigênio}} = 353,15\text{K}$, $V_{\text{oxigênio na entrada do canal}} = 1\text{L/min}$, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$). Pressão (aa e ba) e velocidade (ab e bb).....	114
Figura 59. Curvas de polarização (a) e de potência (b) obtidas no protótipo DE-PEMFC equipado com quatro combinações de placas de distribuição de reagentes no ânodo/cátodo	115
Figura 60. Potência máxima relacionada à cada combinação de placa	116
Figura 61. Vista frontal da placa PDRSPIM projetada em SolidWorks para as simulações .	118
Figura 62. Vista frontal da PDRSPIFA projetada em SolidWorks para as simulações	129
Figura 63. Vista frontal da PDRSPIF (fractais em 4 escalas dentro do mesmo <i>design</i>) projetada em SolidWorks	120
Figura 64. Vista frontal da PDRSPF (fractais em 4 escalas dentro do mesmo <i>design</i>) projetada em SolidWorks	121
Figura 65. Vista frontal da PDRCPF (a) e PDRCIF (b) projetadas em SolidWorks com 4 escalas de fractais dentro do mesmo <i>design</i>	122
Figura 66. Vista frontal da PDRCE	123
Figura 67. Vista frontal da PDRCEA	123
Figura 68. Vista frontal da PDRCEFEA mostrando detalhes relacionados aos fractais	124
Figura 69. Vista frontal da placa PDRCG projetada em SolidWorks (a), com destaque da primeira $\frac{1}{4}$ parte (b) e da primeira $\frac{1}{16}$ parte (c) dos canais por onde o fluido escoia	125
Figura 70. Vista frontal da placa PDRSIG projetada em SolidWorks (a), com destaque da primeira $\frac{1}{4}$ parte (b) e da primeira $\frac{1}{16}$ parte (c) dos canais por onde o fluido escoia	125
Figura 71. Simulação fluidodinâmica do comportamento da pressão de água a $293,15\text{K}$ durante escoamento nos canais de fluxo de uma PDRSPI (a) e PDRSPIM (b). ($T_{\text{inicial da água}} = 293,15\text{K}$, $T_{\text{placa}} = 373,15\text{K}$, $V_{\text{água na entrada do canal}} = 1\text{L/min}$, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$) ...	126
Figura 72. Queda de pressão entre a Placa de Distribuição de Reagentes com Serpentinhas Interdigitadas (PDRSPI) e a Placa de Distribuição de Reagentes com Serpentinhas Paralelas Interdigitadas e Microcapilares (PDRSPIM)	127
Figura 73. Simulação fluidodinâmica do comportamento térmico da água durante escoamento nos canais de fluxo de uma PDRSPI (a) e PDRSPIM (b). ($T_{\text{inicial da água}} = 293,15\text{K}$, $T_{\text{placa}} = 373,15\text{K}$, $V_{\text{água na entrada do canal}} = 1\text{L/min}$, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$)	128
Figura 74. Simulação fluidodinâmica da velocidade de água a $293,15\text{K}$ durante escoamento nos canais de fluxo de uma (a) PDRSPIM ($373,15\text{K}$). ($V_{\text{água na entrada do canal}} = 1\text{L/min}$, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$)	128

Figura 75. Simulação fluidodinâmica do comportamento de queda de pressão de água durante escoamento nos canais de uma PDRSPI (a) e PDRSPIFA (b). ($T_{\text{inicial da água}} = 293,15\text{K}$, $T_{\text{placa}} = 373,15\text{K}$, $V_{\text{água na entrada do canal}} = 1\text{L/min}$, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$)	129
Figura 76. Queda de pressão entre a Placa de Distribuição de Reagentes com Serpentinhas Paralelas Interdigitadas (PDRSPI) e a Placa de Distribuição de Reagentes com Serpentinhas Paralelas Interdigitadas e Fractais Aleatórios (PDRSPIFA)	130
Figura 77. Simulação fluidodinâmica do comportamento de queda de pressão de água durante escoamento nos canais de fluxo de uma PDRSPIFA ilustrando detalhamento dos fractais. ($T_{\text{inicial da água}} = 293,15\text{K}$, $T_{\text{placa}} = 373,15\text{K}$, $V_{\text{água na entrada do canal}} = 1\text{L/min}$, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$)	131
Figura 78. Simulação fluidodinâmica do comportamento térmico de água durante escoamento nos canais de fluxo de uma PDRSPI (a) e PDRSPIFA (b). ($T_{\text{inicial da água}} = 293,15\text{K}$, $T_{\text{placa}} = 373,15\text{K}$, $V_{\text{água na entrada do canal}} = 1\text{L/min}$, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$)	131
Figura 79. Simulação fluidodinâmica do comportamento térmico de água durante escoamento nos canais de fluxo de uma PDRSPIFA ilustrando detalhamento dos fractais. ($T_{\text{inicial da água}} = 293,15\text{K}$, $T_{\text{placa}} = 373,15\text{K}$, $V_{\text{água na entrada do canal}} = 1\text{L/min}$, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$)	132
Figura 80. Simulação fluidodinâmica do comportamento de queda de pressão de oxigênio durante escoamento nos canais de fluxo de uma PDRSPIF. ($T_{\text{inicial do oxigênio}} = 293,15\text{K}$, $T_{\text{placa}} = 353,15\text{K}$, $V_{\text{oxigênio na entrada do canal}} = 1\text{L/min}$, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$)	133
Figura 81. Simulação fluidodinâmica do comportamento de queda de pressão de oxigênio durante escoamento nos canais de fluxo de uma PDRSPIF ilustrando detalhamento dos fractais. ($T_{\text{inicial do oxigênio}} = 293,15\text{K}$, $T_{\text{placa}} = 353,15\text{K}$, $V_{\text{oxigênio na entrada do canal}} = 1\text{L/min}$, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$)	134
Figura 82. Simulação fluidodinâmica do comportamento de queda de pressão de água durante escoamento nos canais de fluxo de uma PDRSPF. ($T_{\text{inicial da água}} = 293,15\text{K}$, $T_{\text{placa}} = 353,15\text{K}$, $V_{\text{água na entrada do canal}} = 0,012\text{ L/min}$, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$)	135
Figura 83. Simulação fluidodinâmica do comportamento de queda de pressão de água durante escoamento nos canais de fluxo de uma PDRSPF ilustrando detalhamento dos fractais. ($T_{\text{inicial da água}} = 293,15\text{K}$, $T_{\text{placa}} = 353,15\text{K}$, $V_{\text{água na entrada do canal}} = 0,012\text{ L/min}$, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$)	135
Figura 84. Simulação fluidodinâmica do comportamento de queda de pressão de hidrogênio durante escoamento nos canais de fluxo de uma PDRCP (a) e PDRCPF (b). ($T_{\text{inicial do hidrogênio}} = 293,15\text{K}$, $T_{\text{placa}} = 373,15\text{K}$, $V_{\text{hidrogênio na entrada do canal}} = 1\text{ L/min}$, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$)	136
Figura 85. Queda de pressão entre a Placa de Distribuição de Reagentes com Canais Paralelos (PDRCP) e a Placa de Distribuição de Reagentes com Canais Paralelos em Fractal (PDRCPF)	137
Figura 86. Simulação fluidodinâmica do comportamento de queda de pressão de hidrogênio durante escoamento nos canais de fluxo de uma PDRCPF ilustrando detalhamento dos fractais. ($T_{\text{inicial do hidrogênio}} = 293,15\text{K}$, $T_{\text{placa}} = 373,15\text{K}$, $V_{\text{hidrogênio na entrada do canal}} = 1\text{ L/min}$, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$)	137
Figura 87. Simulação fluidodinâmica do comportamento de queda de pressão de hidrogênio durante escoamento nos canais de fluxo de uma PDRCP (a) e PDRCPF (b). ($T_{\text{inicial do hidrogênio}}$	

= 293,15K, $T_{placa} = 373,15K$, $V_{hidrogênio}$ na entrada do canal = 1 L/min, $P_{saída}$ do canal = ambiente; M_{placa} = grafite)	138
Figura 88. Queda de pressão entre a Placa de Distribuição de Reagentes com Canais Paralelos Interdigitados (PDRCPPI) e a Placa de Distribuição de Reagentes com Canais Paralelos Interdigitados em Fractal (PDRCPPIF)	138
Figura 89. Simulação fluidodinâmica do comportamento de queda de pressão de hidrogênio durante escoamento nos canais de fluxo de uma PDRCPPIF ilustrando detalhamento dos fractais. ($T_{inicial}$ do hidrogênio = 293,15K, $T_{placa} = 373,15K$, $V_{hidrogênio}$ na entrada do canal = 1 L/min, $P_{saída}$ do canal = ambiente; $M_{placa} = grafite$)	139
Figura 90. Simulação fluidodinâmica do comportamento de queda de pressão de água durante escoamento nos canais de fluxo de uma PDRCE (a), PDRCEA (b) e PDRCEFEA (c). ($T_{inicial}$ da água = 293,15K, $T_{placa} = 373,15K$, $V_{água}$ na entrada do canal = 0,1 L/min, $P_{saída}$ do canal = ambiente; $M_{placa} = grafite$)	140
Figura 91. Simulação fluidodinâmica do comportamento de queda de pressão de água durante escoamento nos canais de fluxo de uma PDRCEFEA ilustrando detalhamento dos fractais. ($T_{inicial}$ da água = 293,15K, $T_{placa} = 373,15K$, $V_{água}$ na entrada do canal = 0,1 L/min, $P_{saída}$ do canal = ambiente; $M_{placa} = grafite$)	141
Figura 92. Queda de pressão entre a Placa de Distribuição de Reagentes com Canais em Espiral (PDRCE), Placa de Distribuição de Reagentes com Canais em Espirais Agrupados (PDRCEA) e Placa de Distribuição de Reagentes com Canais em Espirais e Fractais em Espirais Agrupados (PDRCEFEA)	141
Figura 93. Simulação fluidodinâmica do comportamento de queda de pressão de água durante escoamento nos canais de fluxo de uma PDRCG. ($T_{inicial}$ da água = 298,15K, $T_{placa} = 353,15K$, $V_{água}$ na entrada do canal = 0,00012 L/min, $P_{saída}$ do canal = ambiente; $M_{placa} = grafite$)	142
Figura 94. Simulação fluidodinâmica do comportamento de queda de pressão (a), densidade (b), velocidade (c) e vorticidade (d) de água durante escoamento no 1º trecho dos canais de fluxo de uma PDRCG. ($T_{inicial}$ da água = 298,15K, $T_{placa} = 353,15K$, $V_{água}$ na entrada do canal = 0,00012 L/min, $P_{saída}$ do canal = ambiente; $M_{placa} = grafite$)	143
Figura 95. Simulação fluidodinâmica do comportamento de queda de pressão de oxigênio durante escoamento nos canais de fluxo de uma PDRSIG. ($T_{inicial}$ do oxigênio = 298,15K, $T_{placa} = 353,15K$, $V_{água}$ na entrada do canal = 0,01 L/min, $P_{saída}$ do canal = ambiente; $M_{placa} = grafite$)	144
Figura 96. Simulação fluidodinâmica do comportamento de queda de pressão (a), velocidade (b) e Vorticidade (c) de oxigênio durante escoamento no primeiro ¼ dos canais de fluxo de uma PDRSIG. ($T_{inicial}$ do oxigênio = 298,15K, $T_{placa} = 353,15K$, $V_{oxigênio}$ na entrada do canal = 0,01 L/min, $P_{saída}$ do canal = ambiente; $M_{placa} = grafite$)	145
Figura 97. Imagem da configuração do <i>design</i> dos canais no ânodo (lado esquerdo) e o cátodo (lado direito) nas placas PDRSPIF (a), PDRCPPIF (b) e PDRSIG (c)	146
Figura 98. Imagem da configuração do <i>design</i> dos canais no ânodo (lado esquerdo) e no cátodo (lado direito) nas placas PDRSPF e PDRSPIF (a), PDRCPF e PDRCPPIF (b), e PDRCG e PDRSIG (c)	148

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condições adotadas durante os testes de escoamento	93
Tabela 2. Condições adotadas durante os testes de escoamento em curvas	97
Tabela 3. Condições de umidificação durante a operação da PEMFC.....	111

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	ampère
B	erro sistemático
CCCH	Centro de células a combustível e hidrogênio
CFD	Fluidodinâmica computacional
C_p	calor específico de um gás real em pressão constante (J/(Kg.K))
C_v	calor específico em volume constante (J/(Kg.K))
DA-PEMFC	Célula a combustível com alimentação direta de álcool
DE-PEMFC	Célula a combustível com alimentação direta de etanol
DM-PEMFC	Célula a combustível com alimentação direta de metanol
E	energia interna (J)
f_μ	fator de viscosidade de turbulência
GDE	Camada de difusão eletródica
GDL	Camada de difusão gasosa
g_i	componente de aceleração gravitacional na direção x_i (m/s ²)
h	entalpia térmica (J)
I	Corrente elétrica (A)
J	joule
K	Kelvin
K	uma observação k
K	energia cinética dos vórtices (J)
Kg	quilograma
Le	número de Lewis
M	massa molecular do fluido (g/mol)
M_m	massa molecular dos componentes (g/mol)
MEA	Conjunto eletrodos membrana
N	número de observações
N	número total de gases misturados
P	Pressão (Pa)
P_B	geração de turbulência devido as forças de buoyancy
PBSEFAP	Placa bipolar com serpentina emendada, filetes e ampliação de profundidade

p_c	pressão específica no ponto crítico (Pa)
PDRCIG	Placa de distribuição de reagentes com canais interdigitados e inspirada no genoma humano.
PDRCE	Placa de distribuição de reagentes com canais em espiral
PDRCEA	Placa de distribuição de reagentes com canais em espirais agrupados
PDRCEFEA	Placa de distribuição de reagentes com canais em espirais e com fractais em espirais agrupado
PDRCG	Placa de distribuição de reagentes com canais inspirados no genoma humano
PDRCPIF	Placa de distribuição de reagentes com canais paralelos interdigitados em fractal
PDRCPF	Placa de distribuição de reagentes com canais paralelos em fractal
PDRSE	Placa de distribuição de reagentes com serpentinas emendadas
PDRSEAP	Placa de distribuição de reagentes com serpentinas emendadas e ampliação de profundidade
PDRSEFAP	Placa de distribuição de reagentes com serpentinas emendadas, filetes e ampliação de profundidade
PDRSPIF	Placa de distribuição de reagentes com serpentinas paralelas interdigitadas em fractal
PDRSPIFA	Placa de distribuição de reagentes com serpentinas paralelas interdigitadas e fractais dispostos aleatoriamente
PDRSPIM	Placa de distribuição de reagentes com serpentinas paralelas interdigitadas com interligação por microcapilares
PDRSPF	Placa de distribuição de reagentes com serpentinas paralelas em fractais
PDRCE	Placa de distribuição de reagentes com canais em espiral
PDRCG	Placa de distribuição de reagentes com canais inspirados no genoma humano
PDRCEA	Placa de distribuição de reagentes com espirais agrupados
PDRCEFEA	Placa de distribuição de reagentes com canais em espiral e fractais em espirais agrupados
PDRCIG	Placa de distribuição de reagentes com canais interdigitados e inspirada no genoma humano
PDRCP	Placa de distribuição de reagentes com canais paralelos
PDRCPF	Placa de distribuição de reagentes com canais paralelos em fractal
PDRCPI	Placa de distribuição de reagentes com canais paralelos interdigitados
PDRCPIF	Placa de distribuição de reagentes com canais paralelos interdigitados em fractal
PDRSE	Placa de distribuição de reagentes com serpentinas emendadas

PDRSEAP	Placa de distribuição de reagentes com serpentinas emendadas e ampliação de profundidade
PDRSEFAP	Placa de distribuição de reagentes com serpentinas emendadas, com filetes e ampliação da profundidade dos canais
PDRSP	Placa de distribuição de reagentes com serpentinas paralelas
PDRSPF	Placa de distribuição de reagentes com serpentinas paralelas em fractais
PDRSPIFA	Placa de distribuição de reagentes com serpentinas paralelas interdigitadas e fractais dispostos aleatoriamente
PDRSPI	Placa de distribuição de reagentes com serpentinas paralelas interdigitadas
PDRSPIF	Placa de distribuição de reagentes com serpentinas paralelas interdigitadas em fractal
PDRSPIM	Placa de distribuição de reagentes com serpentinas paralelas interdigitadas com interligação por microcapilares
Pe	Pressão de entrada (Pa)
PEMFC	Célula a combustível com membrana trocadora de prótons
PFSA	Ácido sulfônico perfluorado
Pr	número de Prandtl
Os	Pressão de saída (Pa)
Q_i	fluxo de calor difusivo
QH	fonte de calor
Qk	Erro aleatório correspondente às diferenciações entre os valores das observações individuais
R	Resistência Elétrica (Ω)
R	constante do gás
Re	Raio filete externo
Ri	Raio filete interno
RNA	Ácido responsável pela síntese de proteínas da célula
s	segundo
S	Erro aleatório
S^2	Variância
SEFAP	Serpentinas emendadas com filetes e ampliação da profundidade
Si	soma entre S_i de porosidade, S_i de gravidade e S_i de rotação
SPI	Serpentina paralela interdigitada
T	temperatura (K)
T_c	temperatura específica no ponto crítico (K)

U	velocidade do fluido (m/s)
$u=(u_1, u_2, u_3)^T$	vetor de velocidade
U	Incerteza de medição
N	propriedade da mistura
V	Potencial elétrico, medido em volts
V_c	volume específico no ponto crítico
VOF	método de volume de fluidos
$y = (y_1, \dots, y_M)$	vetor de concentração dos componentes de mistura do fluido
$y_m,$	concentrações dos componentes de uma mistura
Y_i	fração de massa
Z_c	fator de complexibilidade do gás
δ_{ij}	função delta Kronecker
$\delta p = p^{n+1} - p^n$	variável auxiliar de correção de pressão
ε	dissipação de turbulência
η	viscosidade dinâmica do gás
λ	dependência básica para condutividade térmica da substância em estado líquido e gasoso
μ	coeficiente de viscosidade dinâmica
μ_t	coeficiente turbulento de viscosidade dos vórtices
ρ	densidade do fluido (Kg/m ³)
τ_{ik}	tensão de cisalhamento viscoso (Pa)
y	distância a partir de uma parede
Ω	unidade de medida de resistência elétrica

SUMÁRIO

RESUMO	8
ABSTRACT	9
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	16
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	17
1 INTRODUÇÃO	24
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1 CÉLULA A COMBUSTÍVEL COM MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTONS	25
2.1.1 A Estrutura da Célula	30
2.1.2 Placas Bipolares	32
2.1.2.1 <i>Configurações de canais de fluxos</i>	37
2.1.2.2 <i>Modelos de canais biomiméticos</i>	41
2.2 TEORIA DE OPERAÇÃO.....	45
2.3 GESTÃO DURANTE A OPERAÇÃO.....	51
2.4 FERRAMENTAS PARA AMPLIFICAÇÃO DE DESEMPENHO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	55
2.4.1 Modelagem e Simulação.....	55
2.4.2 Biomimética.....	56
3 OBJETIVOS	63
4 MATERIAIS E MÉTODOS	64
4.1 MATERIAIS	64
4.1.1 Reagentes.....	64
4.1.2 MEAs	64
4.1.3 Placas de Distribuição de Reagentes	65
4.1.4 Célula a Combustível	66
4.1.5 Programa SolidWorks.....	67
4.2 METODOLOGIA.....	77
4.2.1 Avaliação da pressão em canais por simulação fluidodinâmica computacional	77
4.2.2 Simulação da queda de pressão em placas de distribuição de reagentes de FC	81
4.2.3 Levantamento de curvas de polarização	82
4.2.4 Avaliação do <i>crossover</i> em DA-PEMFC em função do <i>design</i> dos canais de distribuição de reagente da placa bipolar	85
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	89

5.1 ENSAIOS PRELIMINARES DA QUEDA DE PRESSÃO EM ESCOAMENTOS INTERNOS POR SIMULAÇÃO FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL	89
5.1.1 escoamentos em retas	89
5.1.2 escoamentos em curvas	94
5.1.3 escoamento em uma placa bipolar com retas e curvas adaptadas	98
5.2 GESTÃO DA ÁGUA EM UMA PEMFC PELO USO DE PLACAS DE DISTRIBUIÇÃO DE REAGENTES COM CANAIS INTERDIGITADOS	101
5.3 GESTÃO DO <i>CROSSOVER</i> EM DA-PEMFC EM FUNÇÃO DA CONFIGURAÇÃO DOS CANAIS DE DISTRIBUIÇÃO DE REAGENTES EM AMBAS PLACAS	112
5.4 DESENVOLVIMENTO DE PLACAS DE DISTRIBUIÇÃO DE REAGENTES COM <i>DESIGNS</i> BIOINSPIRADOS	117
5.4.1 Placas com serpentinas paralelas interdigitadas interligadas por microcapilares	117
5.4.2 Placa com serpentinas paralelas interdigitadas e fractais aleatoriamente.....	118
5.4.3 Placa com serpentinas paralelas interdigitadas em fractal	119
5.4.4 Placa com serpentinas paralelas em fractal	120
5.4.5 Placa com canais paralelos em fractal e paralelos interdigitados em fractal.....	121
5.4.6 Placa com canais em espiral e fractais em espirais agrupados.....	122
5.4.7 Placa com canais inspirados no genoma humano.....	124
5.5 SIMULAÇÃO DE ESCOAMENTO FLUIDODINÂMICO EM PLACAS DE DISTRIBUIÇÃO DE REAGENTES COM <i>DESIGNS</i> BIOMIMÉTICOS.....	126
5.5.1 Placas com serpentinas paralelas interdigitadas e microcapilares	126
5.5.2 Placa com serpentinas paralelas interdigitadas em fractais aleatórios	129
5.5.3 Placas com serpentinas paralelas interdigitadas em fractal.....	132
5.5.4 Placas com serpentinas paralelas em fractal.....	134
5.5.5 Placas com canais paralelos em fractais e placas de distribuição de reagentes com canais paralelos interdigitados em fractal.....	136
5.5.6 Placas de distribuição de reagentes com canais em espiral em fractais	139
5.5.7 Placa inspirada no genoma humano	142
5.5.7.1 Avaliação da placa bioinspirada com canais contínuos	142
5.5.7.2 Avaliação da placa bioinspirada com canais interdigitados	143
5.6 CONJUNTO DE HIPÓTESES PARA O AUMENTO DO DESEMPENHO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL ATRAVÉS DA BIOMIMÉTICA	145
5.6.1 Gestão da água	145
5.6.2 Gestão do <i>crossover</i>	147
6 CONCLUSÕES.....	149
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	151
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	152

1 INTRODUÇÃO

A pesquisa, desenvolvimento e comercialização de células a combustível têm sido impulsionadas pelas crescentes emissões gasosas, especialmente provenientes do setor de transportes.

Recentemente, energias renováveis têm se tornado uma questão cada vez mais relevante em termos de importância contra o aquecimento global, prevenção do esgotamento e consequente aumento dos preços dos combustíveis fósseis, que são as maiores fontes de poluição ambiental. Este cenário gera uma necessidade inevitável de transição da matriz energética para fontes de energias limpas e inesgotáveis (ASGHARI, 2010), projetando assim as células a combustível como fonte de energia limpa do século XXI (PLANES et al., 2012).

Entre os tipos de células a combustível, a célula com membrana trocadora de prótons é a que mais chama a atenção em função da sua fácil implementação, baixa temperatura de operação, alta densidade de corrente, elevado potencial para baixo custo e volume, sustentabilidade para operação contínua, baixa temperatura de operação e longa vida útil (MANSO et al., 2012). Entretanto, apesar das vantagens da tecnologia e sua vasta faixa de potenciais aplicações, uma adoção generalizada desta fonte de energia ainda não é possível em função de altos custos, complexidade, imaturidade, e de seu papel como tecnologia de substituição (HELLMAN e HOED, 2007); por isso, pesquisas avançadas que visam otimizar e popularizar esta tecnologia ganham cada vez mais espaço dentro da comunidade científica mundial, incentivadas pela esperança de um mundo melhor.

A contribuição deste trabalho está na apresentação de uma nova abordagem para o desenvolvimento de *designs* de canais de fluxo de placas de distribuição de reagentes que melhorem a eficiência de células a combustível. Ou seja, canais que mimetizem padrões altamente eficientes de sistemas encontrados na natureza, possibilitando o uso de placas bipolares com configuração de canais diferenciada dos atuais e criando uma ferramenta de gestão de problemas críticos que ocorrem durante a operação de uma célula a combustível com membrana trocadora de prótons, por exemplo na gestão da água e *crossover* de combustível através da membrana eletrólito. Através de novos *designs* de canais de fluxo de placas de distribuição de reagentes com o uso da biomimética poderá se dispensar o uso de equipamentos periféricos, se ter melhor gestão da água em células a combustível com membrana trocadora de prótons, e reduzir o *crossover* de álcool em células a combustível alimentadas com este reagente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL COM MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTONS

Células a combustível são extensivamente estudadas hoje por causa do seu potencial como uma fonte alternativa de energia para uma vasta gama de aplicações, disfrutando de atributos tecnológicos únicos, como eficiência, ausência de partes móveis e emissões muito baixas (FALCÃO et al, 2011).

Atualmente, melhoramentos no *design* das células aumentaram ainda mais sua potência, porém, uma maior redução nos custos de produção ainda é algo essencial para que este tipo de dispositivo consiga competir com os motores de combustão interna (LI, 2005).

Segundo Lozano et al (2008) células a combustível são dispositivos eletroquímicos complexos onde, para atingir o máximo possível de eficiência é envolvido um conjunto de diferentes fatores, como alta taxa de ionização de hidrogênio molecular a íons hidrogênio no ânodo, e a recombinação dos prótons, elétrons e oxigênio no cátodo. Estas células são equipamentos produtores de energia sem combustão, usadas para uma ampla variedade de aplicações devido a sua alta eficiência, portabilidade e baixas emissões, tornando-se atrativas como fonte de energia móvel ou fixa (WANG et al., 2007).

As células a combustível que utilizam membrana trocadora de prótons, uma tecnologia emergente em relação às outras células, estão hoje entre as mais promissoras tecnologias em desenvolvimento para geração de potência (FALCÃO, 2011) devido a sua alta eficiência, baixas temperaturas e pressão de operação, compactabilidade, leveza, flexibilidade, uso de um eletrólito sólido, baixa temperatura de operação, alta densidade de potência, rápido *startup*, robustez do sistema, baixas emissões, ampla faixa operacional, baixa corrosão e longo ciclo de vida (KAMARUDIN, 2013; PANDIYAN et al., 2013; LINDEN, 2004; CHO et al., 2004; KIM et al., 2011; LI, 2006; FUKUTSUAKA et al., 2007; MAHER AND SADIG, 2008).

A estrutura básica de qualquer tipo de célula a combustível consiste em uma camada de eletrólito em contato com um ânodo e um cátodo, um de cada lado deste, o combustível é injetado continuamente no ânodo e ocorrerão reações eletroquímicas nos eletrodos produzindo uma diferença de potencial elétrico. Sobre uma superfície catalítica anódica o combustível (hidrogênio puro ou álcool) reage liberando elétrons e íons também chamados de prótons devido a sua única carga positiva. Os elétrons chegam ao cátodo através de um circuito externo, já os prótons passam através do eletrólito sólido, no centro da célula a combustível, e

novamente, sob a ação do catalisador na superfície catódica, combinam-se com íons de oxigênio produzindo água, que é expelida em forma de vapor (DJILALI, 2005; BARRERAS et al., 2005).

A maior vantagem das células com membrana trocadora de prótons sobre os motores de combustão interna dos veículos automotivos e outras áreas de demandas de alta potência é a emissão baixa ou nula com alta densidade de potência, alta eficiência e operação silenciosa (VISHNYAKOV, 2006), apesar do constante problema de contaminação devido a impureza dos combustíveis e poluição do ar (CHENG, 2007). Em resumo, este tipo de célula é uma fonte de energia promissora para aplicações móveis (LARMINIE E DICKS, 2003) e este é o motivo pelo qual a grande maioria das empresas do setor eletrônico e automobilístico está competindo no desenvolvimento e pesquisa em relação a este tipo de dispositivo (DOKKAR, 2011; MARCINKOSKI et al., 2008; DYER, 2002; KNIGHTS et al., 2004; CROPPER et al., 2004), motivo também pelo qual aproximadamente 90% das pesquisas com células a combustível envolvem aquelas que utilizam membrana trocadora de prótons como eletrólito (CONTRERAS et al., 2010), tecnologia esta que pode gerar energia para abastecer desde um simples telefone celular até uma locomotiva (LI, 2006).

O primeiro combustível a ser usado para o abastecimento de uma célula a combustível com membrana trocadora de prótons foi o hidrogênio puro e por isso a nomenclatura *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (PEMFC), que vem da língua inglesa e significa Célula a Combustível com Membrana Trocadora de Prótons, é usada em situações onde uma célula a combustível com membrana trocadora de prótons é abastecida diretamente com hidrogênio puro. Neste tipo de célula, ilustrada na Figura 1, estamos falando de um dispositivo eletroquímico onde a energia livre de combustão do hidrogênio é convertida em energia elétrica e oxigênio do ar é usado como oxidante, garantindo maior produção de eletricidade por massa de combustível do que outros métodos não-nucleares de produção de energia (TSENG, 2012). As reações químicas que ocorrem no ânodo e no cátodo da PEMFC, bem como a reação química geral estão mostradas nas equações químicas de (1) a (3).

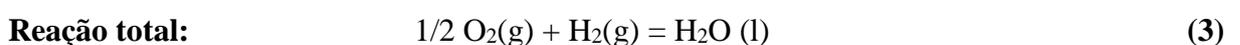
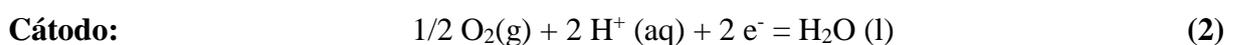
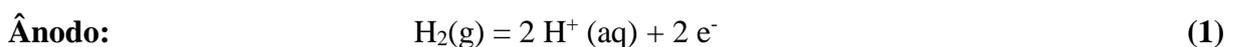
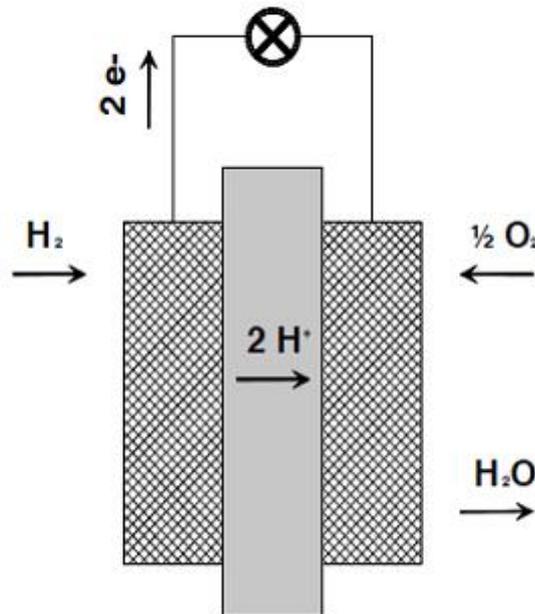


Figura 1- Desenho esquemático de Célula a Combustível com Membrana Trocadora de Prótons (PEMFC).



Fonte: MENNOLA, 2000.

Em relação à produção de hidrogênio puro para o abastecimento da célula, a reforma de hidrocarbonetos e/ou hidrocarbonetos oxigenados, incluindo metano a partir de gases naturais (DICKS, 1996) e metanol a partir de biomassa (HOHLEIN, 1996), é o método dominante, comparativamente ao método da eletrólise, oxidação parcial de pequenos orgânicos (PARSONS, 1988), e hidrólises de borohidreto de sódio (WEE, 2006).

Além do abastecimento com hidrogênio puro, é possível obter energia a partir de uma célula com membrana trocadora de prótons abastecida diretamente com álcool, esta situação recebe a nomenclatura de *Direct Alcohol – Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (DA-PEMFC), que traduzido da língua inglesa significa Célula a Combustível com Membrana Trocadora de Prótons Abastecida Diretamente com Álcool. Os principais tipos de álcoois usados para o abastecimento direto das DA-PEMFC são o metanol e o etanol, situações conhecidas na literatura respectivamente como *Direct Methanol – Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (DM-PEMFC) e *Direct Ethanol - Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (DE-PEMFC).

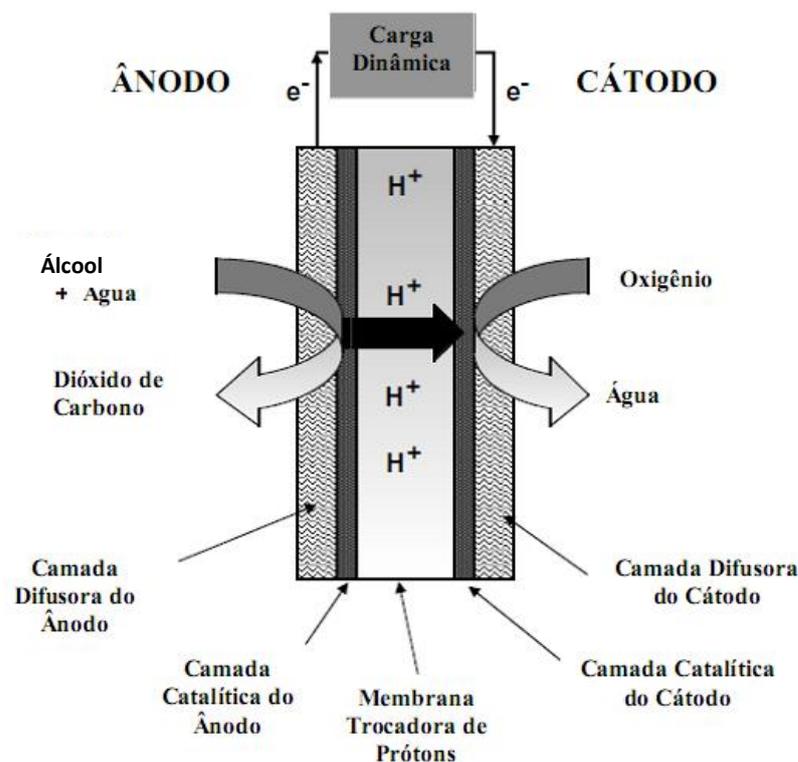
Nas DA-PEMFC a energia química armazenada em um álcool (metanol, etanol, etileno-glicol ou 2-propanol) é convertida diretamente em eletricidade (SURESH, 2011), criando uma promissora fonte de energia limpa para aplicações móveis e portáteis (KAMARUDIN, 2013). As DA-PEMFC têm muitas vantagens quando comparadas com as PEMFC, incluindo alta densidade de energia, facilidade de armazenamento, simplicidade da

estrutura (KAMARUDIN, 2013), baixo custo, baixa corrosividade, baixo volume e peso, simples construção e maior dinamismo (VIELSTICH et al., 2003; DILLON et al., 2004). Adicionado a isto, DA-PEMFCs podem usar metais eletrocatalisadores relativamente baratos e não nobres, incluindo níquel, prata e paládio, em vez da platina usada nas PEMFCs devido à rápida cinética de reação de redução do oxigênio (KAMARUDIN, 2013). Atualmente as DA-PEMFCs estão entre as candidatas mais promissoras para serem usadas como fonte de energia substituta em aplicações portáteis como telefones celulares e laptops (SONG, 2006) mas, assim como as PEMFCs, as DA-PEMFCs têm significantes desafios devido a seu baixo desempenho relacionado aos eletrocatalisadores, em particular os eletrocatalisadores do ânodo em baixas temperaturas, e o envenenamento da superfície do ânodo pelo monóxido de carbono intermediário (CHU, 2010).

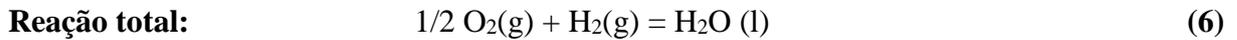
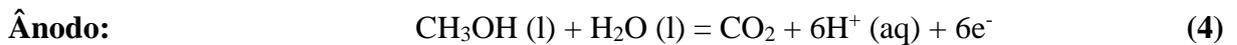
Recentemente, o desenvolvimento de eletrocatalisadores tem sido muito focado em catalisadores de PtRu e PtSn, com o catalisador de PtRu/C mais adequado para metanol e o catalisador de PtSn/C mais adequado para etanol (KAMARUDIN, 2013).

A Figura 2 ilustra o funcionamento de uma DA-PEMFC relacionando cada um de seus componentes bem como os reagentes necessários ao funcionamento do dispositivo.

Figura 2- Desenho esquemático de Célula a Combustível com Alimentação Direta de Álcool.



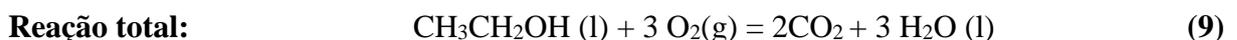
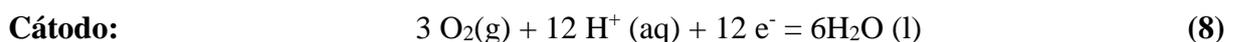
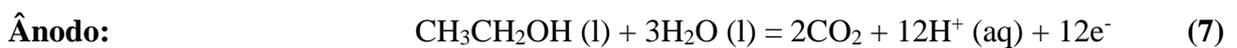
As reações químicas que ocorrem no ânodo e no cátodo de uma DM-PEMFC, bem como a reação química geral estão mostradas nas equações químicas de (4) a (6).



Em teoria, metanol tem uma grande densidade de energia, 4.878 WhL⁻¹ em volume e 6.098 Wh kg⁻¹ em peso (LINGJUN et al., 2011), todavia metanol não é renovável, tem uma alta toxicidade, é volátil e é uma substância inflamável (KAMARUDIN, 2013).

Etanol é o menos tóxico entre vários tipos de álcoois usados como combustível em uma DA-PEMFC, e pode ser produzido maciçamente a partir de produtos agrícolas ou biomassa (LI, 2011). No passado vários trabalhos experimentais (ZHAO et al., 2004; SONG et al., 2005a, b, c; SONG e TSIAKARAS, 2006; SPINACÉ et al., 2005; TANG et al., 2005; WANG et al., 2006; ROUSSEAU et al., 2005; LAMY et al., 2004; COLMATI et al., 2005) e apenas algumas revisões (ANDREADIS et al., 2006b, SARRIS et al., 2006) têm sido dedicadas ao uso direto de etanol em uma célula a combustível (DE-PEMFC). O fato é que etanol é uma boa escolha de combustível para solucionar problemas gerados pelo metanol. De fato, etanol é menos tóxico e tem uma maior densidade de energia (aproximadamente 6.700 WhL⁻¹).

As reações químicas que ocorrem no ânodo e no cátodo da DE-PEMFC, bem como a reação química geral estão mostradas nas equações químicas de (7) a (9).



Para o Brasil, a maior vantagem de uma DE-PEMFC sobre uma DM-PEMFC é a disponibilidade do etanol em grande quantidade proveniente do açúcar de recursos de biomassa, que é uma fonte renovável (PRAMANIK, 2010). Além disso, sabemos que o processo de conversão de energia usando etanol como combustível pode estabilizar um ciclo fechado de transformação de carbono e, portanto, o aumento líquido de CO₂ na atmosfera pode ser desprezado (SONG, 2007).

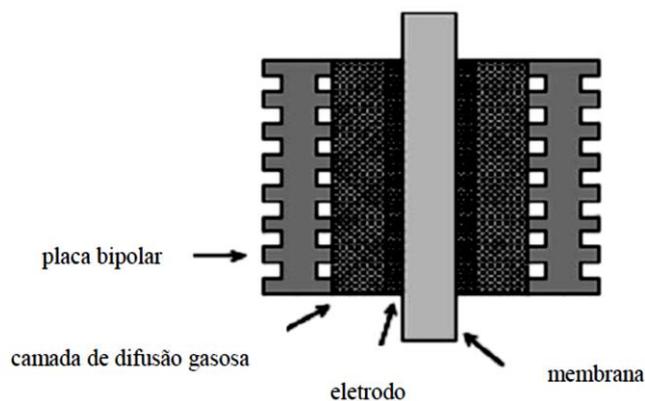
Todavia, independentemente do tipo de álcool usado, o desempenho de uma DA-PEMFC depende de numerosos parâmetros adotados durante o funcionamento, como a concentração do álcool, a temperatura de operação, a área específica do catalisador onde a eletro-oxidação do álcool e reação de oxirredução ocorrem, parâmetros de *design* de diferentes camadas que compõem a célula a combustível, resistência da camada catalisadora, e

condutividade da membrana (ANDREADIS, 2010). Hoje, o uso de DA-PEMFC é acompanhado por uma série de desafios que devem ser superados (XU, 2011). Os principais inconvenientes em uma DA-PEMFC que limitam suas aplicações e competitividade são a cinética da reação no ânodo e o cruzamento do álcool do ânodo para o cátodo através da membrana polimérica (ANDREADIS, 2010; SURESH, 2011).

2.1.1 A Estrutura da Célula

As PEMFCs são formadas por placas de distribuição de reagentes, camadas de difusão gasosa, eletrodos e uma membrana (eletrólito). Para aplicações práticas, estas células são combinadas em série para obtenção de níveis de tensão aceitáveis. Motivo pelo qual as placas de distribuição de reagentes são adaptadas para placas bipolares de distribuição de reagentes, citadas na literatura apenas como “placas bipolares”, conforme exemplificado no desenho ilustrativo mostrado na Figura 3.

Figura 3- Esquema ilustrativo de placa bipolar e componentes da célula unitária PEMFC.



Fonte: MENNOLA, 2000

Executando a função de eletrólito, a membrana trocadora de prótons amplamente usada é a membrana Nafion desenvolvida pela Dupont, que é um tipo de membrana trocadora de prótons com estrutura em ácido sulfônico perfluorado (PFSA), o qual é derivado a partir da copolimerização de tetrafluoretileno com um monómero de éter vinílico perfluorado contendo um grupo de fluoreto de sulfonilo na cadeia lateral, e os grupos de fluoreto de sulfonilo quimicamente convertidos no grupo ácido sulfônico subsequentemente (CURTIN, 2004). A Figura 4 ilustra a microestrutura de uma membrana comercial Nafion.

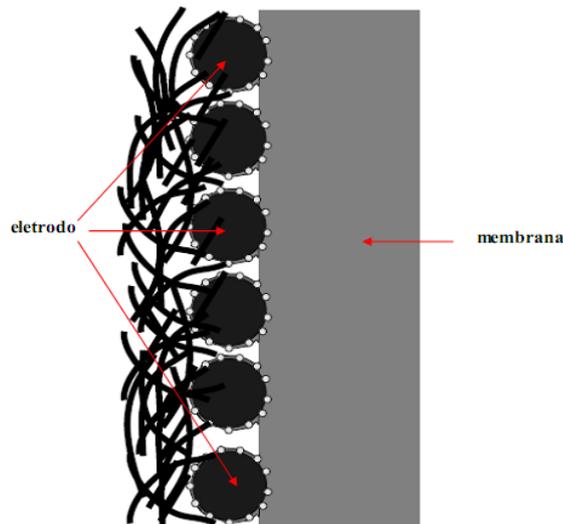
Figura 4- Desenho esquemático da microestrutura da membrana comercial Nafion.



Fonte: LARMINIE E DICKS, 2003.

Quanto ao custo, para este tipo de célula, atualmente mais de 30% podem ser diretamente atribuídos ao catalisador de platina empregado nos eletrodos (CARLSON, 2006) e segundo Aldabó (2004) o eletrodo tem como função ser a superfície de ionização ou deionização do gás ou líquido; conduzir íons nos dois sentidos da interface formada pelo eletrólito e atuar como barreira física que separa reagente e eletrólito. A Figura 5 ilustra de forma simplificada a microestrutura idealizada de um eletrodo.

Figura 5- Desenho simplificado da microestrutura do eletrodo idealizado.



Fonte: LARMINIE E DICKS, 2003.

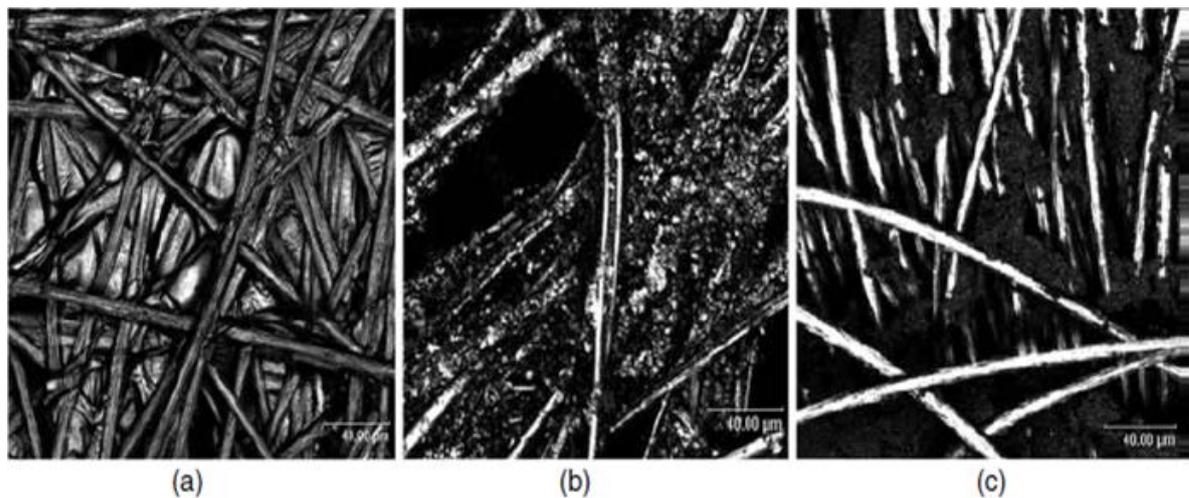
A camada difusora da célula a combustível é feita de um material suficientemente poroso e condutor elétrico, caracterizada pela espessura e presença de regiões hidrofóbicas e hidrofílicas, resistência ao fluxo de reagentes e propriedades elétricas (MENNOLA, 2000). Em outras palavras a camada difusora suporta em um de seus lados a camada catalítica que forma

o eletrodo, e ao mesmo tempo gera contato elétrico entre este eletrodo e as placas de canais de fluxo, tendo como principal função homogeneizar a distribuição de combustível e oxidante para os sítios reativos dos eletrodos. Por ser um material compósito, a camada difusora possui uma superfície não homogênea, rugosa e porosa, cujas características são determinantes no processo de preparo do MEA.

Os poros da camada difusora devem permitir o fluxo de reagentes e produtos na camada catalítica onde a reação ocorre e em situações de ressecamento a resistência ao fluxo deve ser minimizada e a condutividade elétrica maximizada.

Entre os materiais mais comuns estão o tecido de carbono e o papel carbono, materiais estes comercialmente usados para várias funções. Micrografias de três tipos de materiais utilizados como camada difusora são mostrados na Figura 6, sendo estes, produtos comercializados pela Toray Industries, SGL Carbon e E-Tek.

Figura 6 - Micrografias de papel carbono da Toray Industries (a) e da SGL Carbon (b); e do tecido de carbono da E-Tek (c).



Fonte: HOOGERS, 2003.

2.1.2 Placas Bipolares

As placas de distribuição de reagentes, também conhecidas como placas de separação ou placas de canais de fluxo possuem a arquitetura que caracteriza o fluxo dos reagentes e dos produtos provenientes das reações durante o funcionamento de uma célula a combustível com membrana trocadora de prótons.

Dentro da estrutura do *stack*, onde temos a oportunidade de acoplar várias células a combustível em série, as placas de distribuição de reagentes necessitaram uma adaptação. A

arquitetura que caracteriza os fluxos na célula passou a ser projetada nos dois lados de uma mesma placa e com as adaptações, cada uma destas passou a interferir simultaneamente nos fluxos de duas células unitárias, fazendo parte de um polo anódico através de um dos seus lados e de um polo catódico através do seu outro lado. Em resumo, quando dentro da estrutura de um *stack*, as placas de distribuição de reagentes tornam-se placas bipolares, recebendo o reagente oxidante em um de seus lados e o reagente redutor pelo lado oposto, sem haver contato direto entre estes dois reagentes.

Na literatura não há um consenso sobre a porcentagem de peso e de custo de uma placa bipolar dentro de um *stack*, pois Bar-On et al. (2002) afirma que estas placas contribuem com mais de 80% do peso total e 50% do custo total, Cunningham (2007) garante que estas representam aproximadamente 80% do peso total e de 30 a 40% dos custos e Li et al (2005) afirma que compreendem cerca de 60% do peso e 30% dos custos. Apesar de todas estas discordâncias encontradas na literatura, existe o consenso de que as placas bipolares são uma componente chave em uma célula a combustível com membrana trocadora de prótons e considerando peso e volume, compreendem a maior parte do *stack*. Portanto, um eficiente processo de fabricação e desenvolvimento de placas bipolares com alto desempenho é requisito para comercialização e popularização das células a combustível (KIM et al., 2011).

As placas bipolares devem desenvolver um número de funções simultaneamente com o objetivo de alcançar um bom desempenho e longo ciclo de vida do *stack* (KIANIMANESH et al., 2012), visto que conectam as células eletricamente em série, separando os gases em células adjacentes e promovendo suporte estrutural para o *stack*, conduzem calor da área ativa da célula para o refrigerador e alojam os canais de fluxo (BARVIR, 2005). Portanto, devem executar uma distribuição homogênea dos gases sobre a respectiva superfície ativa do eletrodo para minimizar a concentração de queda de potencial, alcançando assim maiores taxas de transporte de massa sem aumentar a queda de pressão; separar o combustível e o oxidante, prevenindo assim vazamentos de gás; remover calor dos eletrodos, transferindo o calor de reação da área ativa para o refrigerador servindo como caminho de fluxo; oferecer baixa resistência de contato interfacial com o conjunto eletrodo + membrana + eletrodo (MEA), minimizando assim a queda de potencial total da célula; coletar a corrente produzida através das reações eletroquímicas ocorridas no conjunto membrana-eletrodos; descarregar gases residuais e a água produzida do conjunto de células; garantir a resistência mecânica do *stack* e atuar como suporte estrutural para os componentes das células (PLANES et al., 2012; MIDDELMAN et al., 2003; HERMANN et al., 2005; PARK, 2011.; NETWALL, 2013.; LI,

2005; ROSHANDEL, 2012; HSIAO et al., 2010; MEHTA e COOPER, 2003; TSENG, 2012; KIM et al., 2011).

Em resumo, placas bipolares devem suprir os reagentes, remover produtos das reações (principalmente água) e coletar a corrente elétrica produzida (ROSHANDEL, 2012) e os requerimentos essenciais para o material de uma placa bipolar, em relação às características físico-químicas, são altos valores de condutividade elétrica e térmica; leveza; alta resistência mecânica; impermeabilidade para os gases reagentes; resistência à corrosão em ambientes com condições severas de operação da célula; baixo custo e facilidade para produção em larga escala (LI, 2005; HERMANN et al., 2005; THRING, 2004; MINKOOK et al., 2013; ROSHANDEL, 2012).

Hoje em dia diferentes materiais vêm sendo propostos baseados na compatibilidade química, resistência à corrosão, custos e densidade (VIRAL, 2003) e neste sentido, materiais metálicos são alternativas potenciais por causa de sua relativa resistência, excelente condutividade térmica e elétrica, baixo custo de usinagem e impermeabilidade (TIAN e SUN, 2007). Entretanto, devemos levar em consideração que as placas bipolares metálicas passam por processos extremamente corrosivos no ambiente de funcionamento, muitas vezes requerendo um revestimento caro (ANTUNES et al., 2010), ajudando assim a explicar uma grande frequência no uso do grafite para sua fabricação (GUO et al, 2011).

O grafite se destaca devido à superioridade de suas propriedades térmicas e elétricas e sua resistência à corrosão com baixas densidades (KIANIMANESH et al., 2012). Mesmo assim, a inerente fragilidade e altos custos de fabricação referentes a este material são fatores proibitivos para uma produção em larga escala (KUAN et al., 2004; DHAKATE et al., 2008; OH et al., 2004 e SILVA et al., 2006), fator este que afeta a comercialização e consequente popularização das células a combustível (YU et al, 2011).

Designs de placas bipolares como um todo e a configuração de *layout* de canais de fluxo, em particular, também são áreas potenciais de pesquisa para tornar as células a combustível compatíveis com suas demandas (STEVEN, 2000; CACCIOLA, 2001; CHIU et al., 2002). Um ótimo *design* de dimensões, forma, parâmetros e configurações dos canais de fluxo levará à uma placa bipolar melhorada e aprimorada, visto que o *design* destes canais e seus parâmetros afetam consideravelmente a eficácia do transporte de massa bem como as reações eletroquímicas dentro da célula (ROSHANDEL, 2012; LI et al., 2005). Através dos canais podemos otimizar a utilização das partículas de catalisadores presentes nos eletrodos (DAHLEN et al., 2012), principalmente em baixos potenciais de operação

(DAHLEN et al., 2012), gerando distribuição mais uniforme de temperatura e menor estresse mecânico no MEA, prolongando assim o ciclo de vida das células (MANSO, 2012).

A secção geométrica e o *design* dos canais de fluxo, que consiste no caminho e espaçamento entre estes canais, afeta o transporte de massa dos gases reagentes e dos produtos da reação, a eficiência da utilização do combustível e a queda de pressão dos reagentes ao longo da célula, fatores estes que interferem diretamente na distribuição de corrente e no desempenho do sistema (TACCANI, 2011; MAIDHILY et al., 2013).

O objetivo da otimização dos canais de fluxo é aumentar o transporte do reagente nos poros da camada de difusão gasosa e camada catalítica para que estes participem em maior proporção da reação eletroquímica, reação esta que é diretamente afetada pelo transporte de água (líquida ou em vapor) na célula (CHIU et al, 2002).

Por quanto tempo a reação eletroquímica for desigual, existe uma série de deteriorações a partir dos *designs* de canais de fluxo, causando produção irregular de água e calor. Uma produção desigual de calor leva também a uma distribuição heterogênea de temperatura e estresse térmico, um importante indicador de duração e vida útil da célula (WANG e WANG, 2012; WANG et al., 2010a; SUN et al., 2005; SECANELL et al., 2007).

A queda de pressão e uniformidade de distribuição de fluxo dos reagentes são dois dos indicadores mais importantes de eficiência e confiabilidade para um *design* de canal de fluxo. Um alto desempenho significa baixa queda de pressão e alta uniformidade.

Um máximo de 50% de aumento na densidade de potência de saída (WATKINS, 1992) e ainda diferenças de 300% no pico desta mesma densidade entre sistemas equivalentes (SPERNJAK et al., 2010) foram reportadas em função somente de uma distribuição apropriada do gás dentro dos canais de distribuição. Porém, esta distribuição é um tema complexo visto que resultados mostraram a queda de pressão e a uniformidade da distribuição de fluxo como variáveis conflitantes no *design* da configuração dos canais. Uma baixa queda de pressão pode gerar uma baixa uniformidade (WANG e WANG, 2012).

Em função disso, um canal de fluxo deve ser projetado com o objetivo de desempenhar 4 funções muito claras para o melhor funcionamento de uma célula a combustível que utilize membrana trocadora de prótons (PEMFC e DA-PEMFC).

A primeira função é distribuir de maneira uniforme os gases reagentes na área de reação prevenindo a formação de pontos quentes. Os pontos quentes são áreas da célula as quais têm uma maior taxa de reação química e assim maior geração de calor. Excessivo calor pode danificar a célula se esta não for gerida adequadamente. Pontos frios também podem ser

formados onde houver a falta de gases reagentes e não houver reações químicas ocorrendo. Estas áreas representam ineficiência na célula e também devem ser eliminadas. Em geral, uma distribuição não uniforme dos gases levará a uma redução do desempenho bem como uma redução do ciclo de vida (ARVAY et al, 2013).

Além de levar os gases reagentes para as áreas de reação, os canais devem transportar produtos para longe destes sítios e para fora das células PEMFC e DA-PEMFC, que devem funcionar em temperaturas abaixo de 373,15K (100° C), onde a água produzida ainda está na forma líquida. A água líquida deve ser transportada eficientemente para fora ou alagará as áreas de reação na camada catalítica, obstruirá poros na camada de difusão gasosa, e restringirá o fluxo de gás através dos canais de fluxo, conseqüentemente reduzindo o desempenho da célula.

A terceira função dos *designs* de canais de fluxo é facilitar o transporte de elétrons através da maximização do contato da área entre a placa bipolar e a camada de difusão gasosa. A reação em uma célula a combustível é um processo eletroquímico e assim o canal de fluxo deve ser projetado para permitir que os elétrons se movam o mais livremente possível da área de reação para o circuito externo (ARVAY et al, 2013).

A prioridade final para o *design* dos canais de fluxo é minimizar a queda de pressão entre a entrada e a saída de um canal, que pode ser compreendida como uma medida de quanto esforço é requerido para empurrar os gases reagentes através do sistema. Uma certa quantidade de queda de pressão pode ser benéfica porque ajuda a levar água líquida para fora do sistema. Uma queda de pressão excessiva requer bombeadores externos potentes para forçar o gás através do sistema, mas estes criam mais complexidade, custo e peso, além de introduzirem uma carga parasítica que reduz a eficiência geral da célula (YOON, 2005; KU e WU, 2013).

Tantas funções ligadas diretamente à um único componente transformam os canais de fluxo em um gargalo mais óbvio do que a química, materiais e fabricação em alta escala de células a combustível se tornando uma ferramenta importante capaz de interferir no desempenho global da célula de maneira quantitativa e qualitativa (WANG e WANG, 2012).

Com um incremento das dimensões ocupadas pelo conjunto de canais de fluxo a queda de pressão pode diminuir e em função disso um melhor desempenho é esperado (ROSHANDEL, 2012). Entretanto, aumentando a área ativa da célula, geralmente diminuimos os valores de densidade de corrente obtidos (MANSO, 2012) além de enfrentarmos possíveis problemas para a coleta de elétrons (ROSHANDEL, 2012).

Em relação ao caminho percorrido pelo reagente nos canais, diferentes configurações são consideradas para aumentar o transporte de massa dentro da camada de difusão gasosa bem como a cinética das reações na camada catalítica (ROSHANDEL, 2012). O caminho de fluxo usado para suprir os reagentes para o eletrodo tem que garantir combustível e oxigênio, em uma apropriada concentração, para todas as regiões do MEA para evitar pontos concentrados de densidade de corrente (ALVARADO et al, 2012).

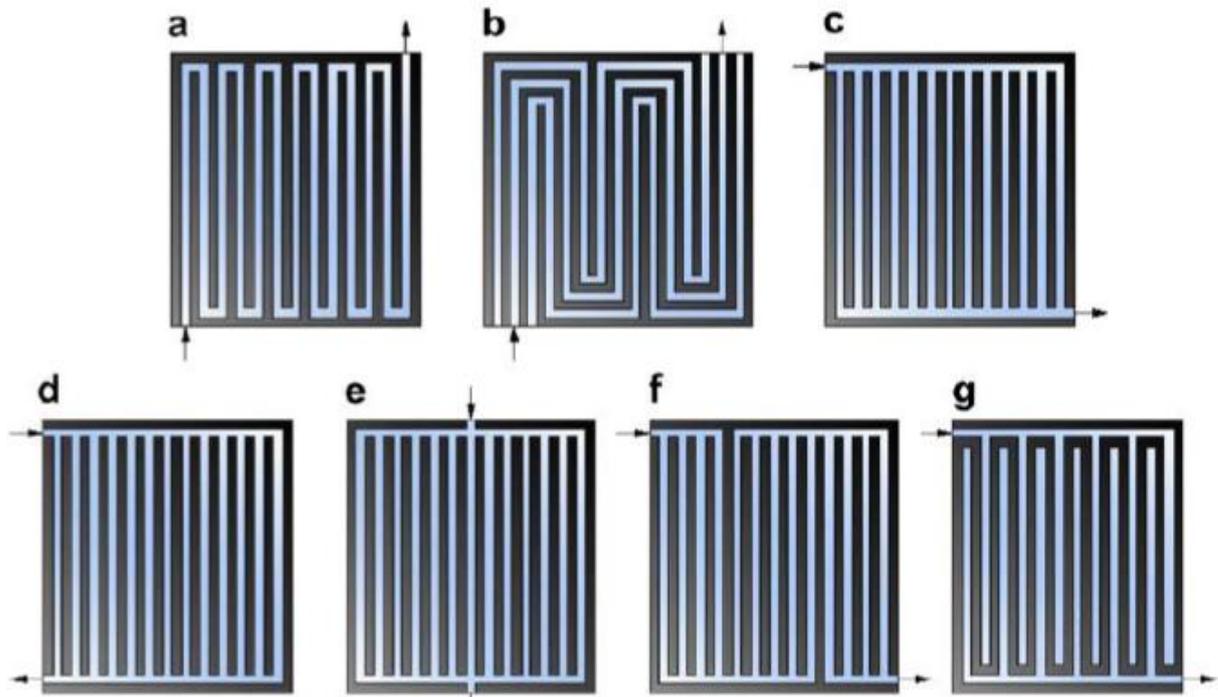
A maioria dos fatores que determinam o desempenho de uma célula a combustível são: as condições de operação, a concentração dos reagentes, a propriedade dos materiais, e a distribuição de fluxo dos gases no MEA através da geometria dos canais de fluxo (ALVARADO et al., 2012) e em função disso existem inúmeros trabalhos científicos que investigaram os efeitos de vários parâmetros de placas bipolares no desempenho de uma célula a combustível. Por este propósito algumas configurações de placas bipolares tais como as serpentinas, as interdigitadas, as paralelas, espirais ou ainda carbono poroso e placas bipolares de aço inoxidável perfurado são tipicamente consideradas em várias literaturas abertas (ROSHANDEL, 2012).

A extrema quantidade de parâmetros e fenômenos, envolvidos na relação entre o desempenho das células a combustível que utilizam membrana trocadora de prótons e os modelos de canais de fluxo tornam crucial a dedicação para um número maior de pesquisas experimentais e numéricas com o objetivo de estabelecer melhores configurações geométricas que permitirão uma melhora da produção de energia nas PEMFCs e DA-PEMFCs, aumentando assim sua vida útil (MANSO et al, 2012).

2.1.2.1 Configurações de canais de fluxo

A Figura 7 ilustra alguns dos *designs* de canais de fluxo mais reportados na literatura. O objetivo do *design* nos canais de fluxo em uma configuração de canais paralelos é assegurar uma distribuição uniforme de fluxo e baixa queda de pressão em todos os canais de todas as células do *stack* (WANG e WANG, 2012). Quando usados canais paralelos, a queda de pressão e a velocidade de fluxo dos reagentes são reduzidas, o que elimina a necessidade de bombeadores externos (FRIESS e HOORFAR, 2012; LOBATO et al., 2010). No entanto, o desempenho diminui à medida que a densidade de corrente aumenta, visto que caminhos preferenciais para o fluxo dos reagentes são desenvolvidos, reduzindo ainda mais a pressão parcial do oxigênio e do hidrogênio (TACCANI, 2011; LI e SABIR, 2005).

Figura 7 – Desenho esquemático de canais em serpentina unitária (a); em serpentinas múltiplas (b); em paralelo (c); em paralelo tipo U (d) em paralelo tipo U simétrico (e); em paralelo em série tipo interdigitados (f); e interdigitados (g).



Fonte: MAHARUDRAYYA et al, 2006

A baixa pressão neste tipo de canal permite a geração de gotículas de água acumuladas nos canais de fluxo, particularmente sobre a área catalítica, onde o gradiente de pressão é mínimo. Estas gotículas aumentam e eventualmente bloqueiam os canais causando uma distribuição não uniforme dos gases reagentes (BACHMAN et al., 2012), gerando pontos quentes e pontos frios que, respectivamente, reduzem a vida útil e o desempenho geral do sistema, fazendo assim com que os canais de fluxo paralelos geralmente mostrem o mais baixo desempenho geral (ARVAY et al, 2013).

Modelos em malhas são um caso especial de canais paralelos com adição de ligações entre cada um destes canais para diminuir a má distribuição de fluxo criando uma grade (LIU et al., 2010). Os canais de fluxo em malhas também têm quedas de pressão muito baixas e períodos prolongados de operação com potências muito altas gerando assim muita água como resíduo, o que pode causar a estes tipos de sistemas um alagamento completo (ARVAY et al., 2013), mas o problema das gotículas de água bloqueando um canal individual é reduzido.

Quando os canais de comunicação são suficientemente estreitos devido à força capilar, líquido ocupará todo o canal de comunicação prevenindo a troca de gás entre os canais paralelos. Como resultado, os menores canais de comunicação são úteis para atenuar o fluxo

mal distribuído em função de redistribuir o líquido entre os canais de fluxo paralelos (DING et al, 2013).

A Figura 8 ilustra 3 modelos de *design* de canais de fluxo obtidos através de variações na arquitetura dos canais de fluxo paralelos. O modelo em pinos (Fig. 8a), muito semelhante ao modelo em malha, resulta em baixas quedas de pressão dos reagentes, que fluirão através dos canais tendendo a seguir o caminho de menor resistência, possibilitando a canalização ou formação de áreas estagnadas e por consequência, uma distribuição desigual dos reagentes, inadequada remoção da água produzida e um desempenho pífio da célula a combustível (LI, 2006). Nesta geometria, ainda que os vários pinos arranjados em um padrão regular possam ter diversas formas, pinos cúbicos e cilíndricos são os usados com mais frequência (LI, 2005).

Também com um número de ranhuras arranjadas em paralelo, temos os canais em cascata (Fig. 8b), os quais apresentam uma pluralidade de níveis ou estágios, cada um dos quais tendo uma superfície superior que termina em um par de passagem correspondente (cavidade aberta). Em cada nível da cascata, as divisões de fluxo estão de modo que, em essência, metade fluirá no sentido de cada uma das ranhuras na borda do nível correspondente sendo dirigidas para baixo e alcançando assim a camada de difusão gasosa e a camada catalítica. A distribuição inicial de fluxo dentro da região em cascata divide o fluxo em um número de vezes, com cada caminho sendo igual em comprimento e geometria de modo que as taxas de fluxo e quedas de pressão sejam substancialmente as mesmas, e o tempo de chegada do combustível/ar durante a inicialização, ou mudanças em taxas de fluxo de combustível durante condições transientes, seja substancialmente simultânea em cada uma das ranhuras de saída da cascata. Entretanto, os principais problemas neste modelo de canal de fluxo, são os diferentes graus de penetração do reagente e a alta queda de pressão conforme o fluxo se desenvolve (MANSO et al., 2012).

Outro recurso muito utilizado pelos pesquisadores dos canais de fluxo é descontinuar o *design* dos canais, fornecendo redução do caminho de difusão para a transferência de massa e fluxo de convecção na camada de difusão gasosa, melhorando assim a capacidade de remoção de água e trazendo melhor desempenho, particularmente em altas densidades de corrente (KU e WU; 2013).

A ideia básica dos canais de fluxo interdigitados é forçar o fluxo de massa total através da área catalítica, o que melhora a transferência de massa e a umidificação da membrana, implicando em aumento da área ativa efetiva e melhora do desempenho local da célula (MANSO et al., 2012). Entretanto, aqui a queda de pressão excessiva da entrada do gás

para a saída dos canais de fluxo requer potência parasítica adicional (HAMILTON e POLLET, 2010; ZHANG et al., 2009; SPERNJAK et al., 2010) e além disso o grau de aumento de densidade de corrente em baixas voltagens diminui à medida que o número de canais interdigitados aumenta, levando à conclusão da existência de um número idealizado de canais interdigitados para aumentar o desempenho de uma célula (MANSO et al., 2012). Estudos de desempenho têm mostrado que *designs* interdigitados geralmente são melhores que *designs* paralelos, mas piores do que *designs* em serpentina (SPERNJAK et al., 2010); entretanto, isto depende das condições de operação (ZHANG et al., 2009).

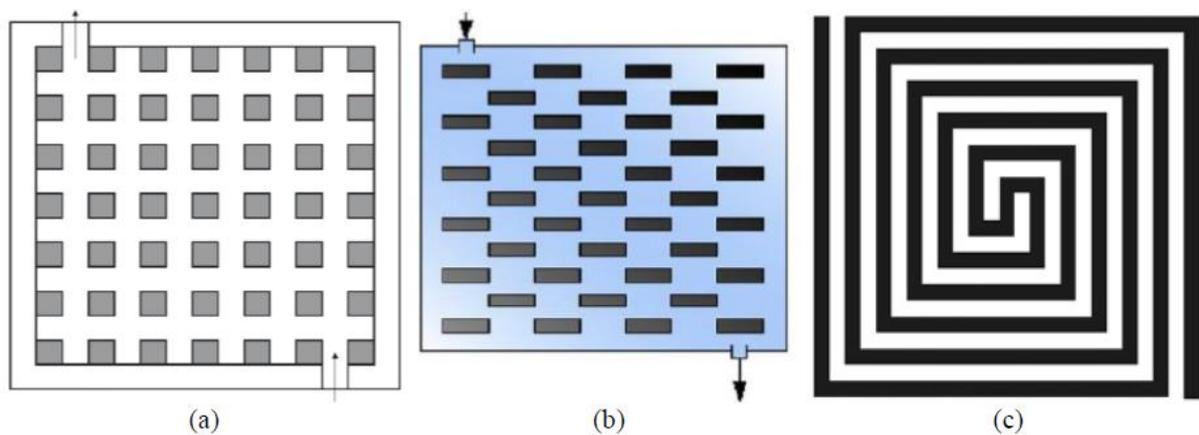
Kumar e Reddy (2006), em um estudo de simulação com 4 diferentes geometrias e canais de fluxo concluiu que, em condições de funcionamento em estado estacionário (por exemplo com corrente constante na célula), geometrias de canais de fluxo interdigitados implicaram na mais alta tensão sobre geometrias de canais de fluxo multiparalelos, em serpentinas e paralelos. Em resumo, *designs* interdigitados mostram melhor capacidade para gerir a água do que *designs* paralelos sem as excessivas quedas de pressão encontradas nas placas em serpentinas (SPERNJAK et al., 2010).

Geralmente as placas de distribuição de reagentes em serpentina promovem um satisfatório desempenho da célula devido à capacidade equilibrada de remoção de água e aceitável queda de pressão (perdas parasíticas) (LI e SABIR, 2005; PARK e LI, 2007). Canais em serpentina mostraram menor *crossover* do ânodo para o cátodo, maior utilização do combustível e eficiência de tensão ligeiramente maior em baixas densidades de corrente (ARICÓ et al., 2000), pois naturalmente induzem a um gradiente de pressão ao longo das áreas ativas auxiliando no transporte convectivo. Entretanto, o longo caminho para o escoamento do gás, que resulta em altas velocidades e quedas de pressão que alcançam o dobro dos valores encontrados nos canais de fluxo paralelos e leva à maior eficiência de remoção da água, também requer maior potência de bombeamento para conduzir os gases reagentes (BACHMAN et al., 2012).

A queda de pressão pode resultar em altas potências parasíticas requeridas em comparação com canais paralelos e interdigitados, possibilitando um grande gradiente de concentração ao longo dos canais e uma entrada com pouca umidade e saída com inundações (LI et al., 2007; LI e SABIR, 2005). Apesar de todos os problemas citados, os modelos em serpentina têm emergido como um padrão industrial frequentemente usado como *design* de referência para avaliação de novos *designs* (SUN et al., 2006; JEON et al., 2008; ZHANG et al., 2009; CURRIE, 2010; FRIESS e HOORFAR, 2012).

É importante ressaltar ainda que nos modelos de canal com uma única serpentina as inundações são ainda mais minimizadas (ARVAY et al., 2013) uma vez que é impossível para a água líquida estar dentro dos canais sem ser empurrada para fora pelo fluxo de gás. Entretanto, a maior desvantagem é a fricção criada por um único, longo e estreito canal e a pressão requerida para dirigir o gás da entrada para a saída. Este problema tem sido atenuado pelo uso de tamanhos menores de células ou pela adição de canais, criando serpentinhas paralelas híbridas (ARVAY et al., 2013). Uma outra variável de canal em serpentina, proposto por Tang et al. (2010), onde as duas extremidades de uma placa em serpentina são alongadas no formato de um espiral é o *design* de canal de fluxo em espiral (Fig. 8c).

Figura 8- Canais de fluxo em pinos (a), em cascata (b) e em espiral (c).



Fonte: LI, 2005 (a); MANSO, 2012 (b); TANG et al., 2010) (c).

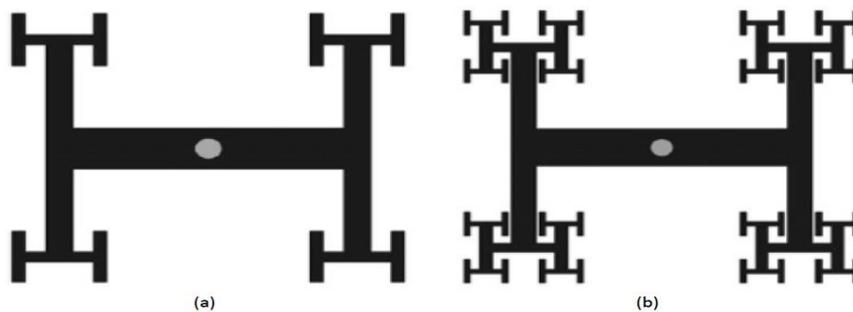
2.1.2.2 Modelos de canais biomiméticos

Atualmente muitos trabalhos têm relatado o desenvolvimento de modelos de canais biomiméticos, ou seja, modelos de canais de fluxo inspirados na natureza. As fontes naturais de inspiração para o *design* de canais de fluxo em células a combustível têm sido classificadas como fontes fractais e biológicas, no entanto, ambas as fontes possuem padrão fractal, visto que uma fonte de inspiração biológica também segue um padrão fractal encontrado usualmente em sistemas biológicos. Modelos fractais para células com membrana trocadora de prótons são caracterizados por uma repetição auto similar em diferentes escalas de tamanho com foco no padrão de ramificação. Derivações com padrões fractais na natureza podem ser encontradas na formação de cristais, paisagens formadas pela drenagem de água, relâmpagos e algumas plantas; e as inspirações biológicas, também direcionadas por padrões fractais, vêm a partir de

sistemas de distribuição de fluidos encontrados nas plantas e animais tais como folhas, vasos sanguíneos ou pulmões.

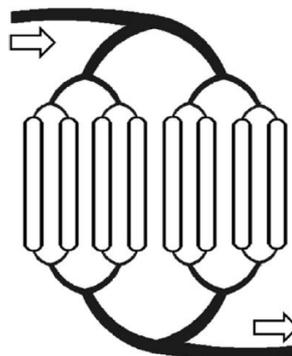
A evolução impulsionada pela seleção natural tende a levar os sistemas de distribuição de gases a atingir um equilíbrio de trabalho entre simplicidade, durabilidade e eficiência (ARVAY et al., 2013) e tal comportamento tem fundamento físico na Teoria Construtal, que mostra uma tendência de evolução dos sistemas para uma configuração que minimize a resistência aos fluxos que escoam internamente para permitir o funcionamento destes próprios sistemas (BEJAN, 2000). A Figura 9 mostra duas imagens que ilustram a estrutura em fractais proposta por Ramos et al. (2011) com saídas similares ao *design* da referência padrão, e a Figura 10 mostra o *design* proposto por Tuber et al. (2004), um *design* fractal em ramificação paralela.

Figura 9 – Desenho gráfico do *design* de canais de fluxo em estrutura fractal com 16 (a) e 64 (b) saídas similares ao *design* da referência padrão



Fonte: RAMOS et al., 2011

Figura 10 – Desenho gráfico do *design* de canais de fluxo em ramificação fractal paralela



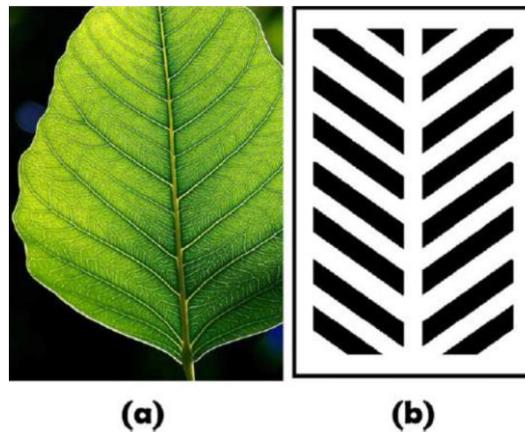
Fonte: TUBER et al., 2004.

Designs de canais de fluxo inspirados biologicamente para células que utilizam membrana trocadora de prótons recentemente ganharam atenção. Uma revisão sobre placas bipolares para células com membrana trocadora de prótons publicada por Li e Sabir (2005)

incluía somente uma breve menção à um *design* de canal de fluxo biologicamente inspirado, mas atualmente as abordagens de inspirações biológicas vêm transformando sistemas naturais de distribuição de fluidos em inspiração para melhorar os sistemas de distribuição de gases dentro de uma célula a combustível (ARVAY et al., 2013).

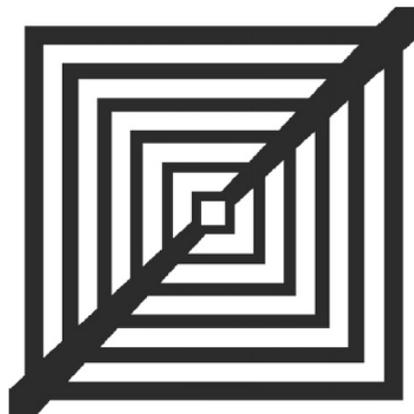
A Figura 11 mostra o *design* ou configuração de um canal de fluxo proposto por Roshandel et al. (2012) inspirado na estrutura simétrica dos canais de uma folha, e a Figura 12 mostra o modelo proposto por Currie (2010) inspirado no padrão de ramificação de Murray, onde o cubo do diâmetro do vaso pai é igual à soma dos cubos dos diâmetros dos vasos filhos.

Figura 11 – Desenho ilustrativo de uma folha vegetal com nervuras secundárias simétricas (a) e de canais de fluxo inspirados na mesma (b)



Fonte: ROSHANDEL et al., 2012

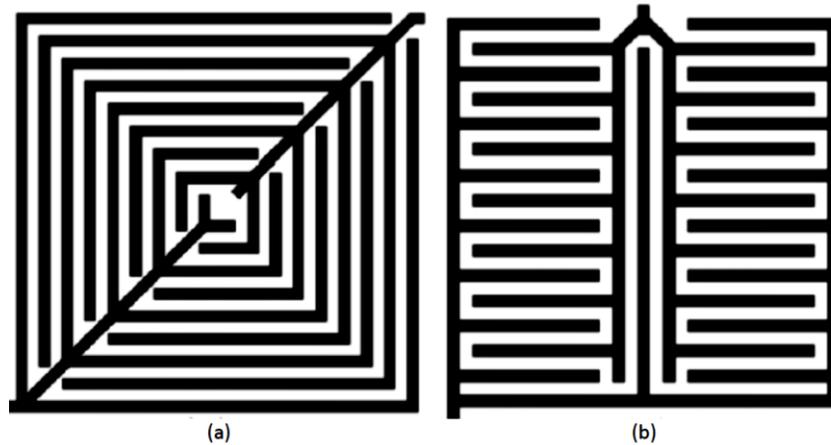
Figura 12 – Desenho gráfico do *design* de canais de fluxo paralelos segundo o modelo de ramificação de Murray



Fonte: CURRIE, 2010

A Figura 13 ilustra o *design* ou configuração de canais de fluxo interdigitados proposto por Kloess et al. (2009) com inspiração biológica a partir de uma folha e de um pulmão respectivamente.

Figura 13- Desenho gráfico do *design* de canais interdigitados bioinspirados em uma folha vegetal (a) e em um pulmão (b).



Fonte: KLOESS et al., 2009

Apesar da necessidade de muito trabalho a ser feito para evolução e criação de novos designs de canais e fluxo inspirados na natureza, estes podem mostrar um melhor desempenho em relação aos *designs* padrão por promoverem distribuição uniforme do gás e redução da queda de pressão, alcançando assim um novo patamar de custos e confiabilidade associados às células a combustível (ARVAY et al., 2013).

Ao analisarmos cada canal de uma placa de maneira individualizada, independentemente do *design* adotado, as seções transversais tipicamente são retangulares, apesar de outras configurações tais trapézio, triângulo, semicírculo, entre outras estarem sendo exploradas (MANSO, 2012).

A seção transversal afeta a velocidade do fluxo e a queda de pressão. Uma seção transversal otimizada ajuda a remover gotículas de água e prevenir a criação de água líquida nos canais.

Em casos como de seções transversais em triângulo e hemisféricas, onde a largura da parte inferior é próxima à zero, é possível aumentar a concentração de hidrogênio no ânodo e de oxigênio no cátodo (KUMAR e REDDY, 2003). Analisando a seção transversal dos canais, conforme a largura do canal aumenta, a tensão da célula diminui em grande extensão, comparada aos valores de tensão da célula observados quando há aumento por exemplo da altura do canal. A desidratação da membrana ocorre com configurações de canais mais amplos, considerando que a fração de massa do oxigênio nas regiões de espaços entre os canais aumenta conforme a convecção é aprimorada (CHOI et al, 2011).

Testes experimentais mostraram que células a combustível com a largura dos canais mais estreitos tiveram o melhor desempenho geral da célula enquanto os canais com a maior

largura tiveram o pior desempenho (KIANIMANESH, 2012), entretanto a queda de pressão ao longo da entrada e da saída foi maior nos canais mais estreitos, os quais aumentam a fricção do fluxo de gás (ARVAY et al., 2013) e conseqüentemente a necessidade de maior potência de bombeamento (KIANIMANESH, 2012).

Resultados experimentais também mostraram que com um aumento na profundidade do canal, a queda de pressão diminui por causa do aumento na área da secção transversal por onde flui o gás, mas paradoxalmente, este efeito causa acúmulo de água líquida na saída, reduzindo levemente o desempenho da célula (CHOI et al., 2011).

Em relação ao espaçamento entre os canais, quando minimizados obtemos melhora do transporte de massa na camada de difusão gasosa, geralmente na região adjacente do espaçamento entre os canais, mas a porosidade da camada de difusão gasosa pode ser reduzida na região sob esta área como resultado da pressão de compactação (ROSHANDEL, 2012).

Apesar de não existirem experimentos frequentes que mensurem os impactos promovidos pelo comprimento de cada canal individual no desempenho das células, várias conclusões foram geradas através de estudos de desempenho de designs compostos por canais de diferentes comprimentos (BACHMAN et al., 2012).

Células que utilizam membranas trocadoras de prótons com caminhos mais curtos nos canais de distribuição de reagentes mostraram distribuição de densidade de corrente mais uniforme (MANSO et al., 2012), principalmente em baixas densidades de corrente (YAN et al., 2006); porém, em geral estudos mostraram que canais de fluxo paralelos curtos geraram um significativo acúmulo de água e baixo desempenho (PARK et al., 2008; LOPEZ et al., 2009; HSIEH et al., 2011; SPERNJAK., 2010; LIU et al., 2007; OWEJAN et al., 2009). Enquanto isso, canais longos tiveram o potencial de aumentar a remoção de água e deter a formação de inundações (LI e SABIR, 2005), principalmente em altas densidades de corrente (YAN et al., 2006); entretanto, em função de um maior atrito com o canal, a queda de pressão e velocidade dentro dos canais mais longos foi significativamente maior do que as exigidas para remover água líquida, resultando em potência de bombeamento desperdiçada (BACHMAN et al., 2012b; KIANIMANESH et al., 2012; ROSHANDEL, 2012).

2.2 TEORIA DE OPERAÇÃO

Segundo Appleby & Foulkes (1989), teoricamente o potencial reversível de circuito aberto da dupla H_2/O_2 quando usado hidrogênio puro é 1,23 V em condições de temperatura de

298,15K (25° C) e pressão de 1 atm., mas para Silva (2008), este valor não é atingido em uma PEMFC na prática devido às perdas geradas pelo carregamento da dupla camada elétrica ou pelo sobrepotencial na região de equilíbrio a circuito aberto.

Segundo Mennola (2000), na prática, o que se vê na PEMFC é um potencial de circuito aberto na faixa de 0,95 V em temperatura ambiente. Um valor de potencial abaixo de 0,9 V pode ser uma indicação de defeito no MEA ou presença de substância estranha na célula.

Este fato explica o pior desempenho da célula para valores de potencial de circuito aberto nas DA-PEMFC, células estas que não usam hidrogênio puro na alimentação do ânodo. Segundo Lamy et al. (2001) o potencial de circuito aberto para uma DA-PEMFC é próximo a 1,145V, mas na prática este valor fica abaixo dos 0,95 V de uma PEMFC.

A densidade de corrente de troca i_o é uma propriedade característica da reação eletroquímica, dependendo também da concentração dos reagentes; quando a célula está em um circuito aberto, as reações eletroquímicas estão em equilíbrio e a taxa de transferência de elétrons nesta situação é chamada densidade de corrente de troca.

A diferença do potencial reversível para o potencial de circuito aberto em uma PEMFC ou DA-PEMFC resulta principalmente da densidade de corrente de troca na reação do cátodo, já que a densidade de corrente de troca na reação do ânodo é alta e o desvio do potencial reversível é pequeno.

Segundo Abdi (2007) uma maneira de determinar o desempenho de uma célula a combustível é através de um gráfico de evolução da tensão (V) pela densidade de corrente da célula, chamado de curva de polarização.

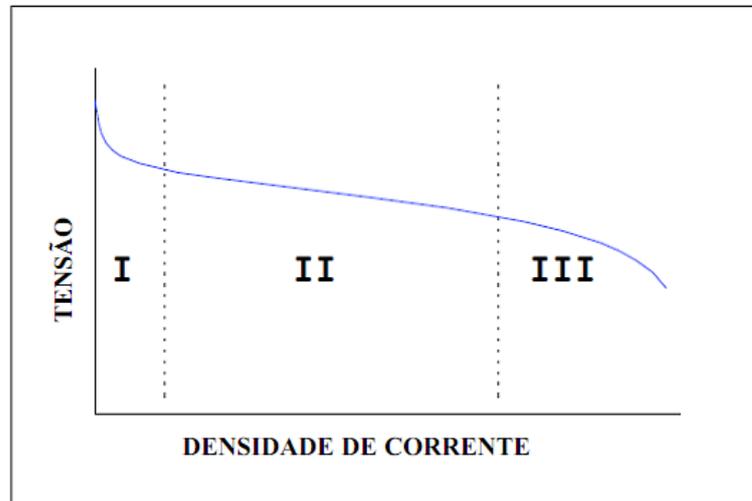
Além da curva de polarização, o desempenho de uma célula pode ser avaliado através do gráfico de evolução da potência da célula pela densidade de corrente, sendo que tanto no gráfico da tensão pela corrente, como no da potência pela corrente, se convencionou o eixo X como o da densidade de corrente.

A resistência elétrica do circuito externo, que interliga o ânodo ao cátodo da célula diminui decrescendo a oposição à passagem de elétrons neste circuito e promovendo um aumento da corrente elétrica.

O aumento da corrente elétrica em uma célula eletroquímica provoca o surgimento de três tipos de queda de potencial, conhecidas como queda de potencial por ativação, queda de potencial por resistência ôhmica e queda de potencial por difusão. A Figura 14 mostra como as quedas de potencial interferem na curva de polarização de uma célula a combustível. A região

I da curva é a mais afetada pela queda de potencial por ativação, II é a região mais afetada pela queda de potencial por resistência ôhmica e a região III pela queda de potencial por difusão.

Figura 14- Curva de Polarização teórica de PEMFC. Variação da tensão devido à queda de potencial (I), à ativação (II) e à resistência ôhmica e difusão (III)



Fonte: MENNOLA, 2000.

Segundo Ticianelli e Gonzalez (2005), os três tipos de quedas de potencial interferem durante todos os momentos do funcionamento de uma célula. Na realidade as quedas de potencial se sobrepõem umas às outras. Porém, durante o funcionamento de uma célula em condições ideais, cada queda de potencial irá interferir de maneira mais forte em um determinado momento.

Segundo Mennola (2000) a dependência da tensão em função da densidade de corrente pode ser expressa pela equação (10),

$$E = E_o - b_a \log i - b_c \log i - r_m i - r_e i - \eta_d, \quad (10)$$

onde E_o é a tensão de circuito aberto

b_a é a constante de Tafel para a reação do ânodo

b_c é a constante de Tafel para a reação do cátodo

i é a densidade de corrente

r_m é a resistência da membrana

r_e é a resistência eletrônica

η_d é a queda de potencial por difusão (em função da densidade de corrente)

Células a combustível que utilizam membrana trocadora de prótons são aproximadamente 50% eficientes na conversão do potencial químico do combustível em energia elétrica, com a energia remanescente do combustível convertida em calor através da

ativação, transporte de massa e resistência ôhmica, ou perdas causadas por resistências interfaciais e materiais (ALDABÓ, 2004).

A queda de potencial por ativação está diretamente relacionada com a cinética das reações que se propagam na taxa exigida pela carga dinâmica, e aparece na célula com baixas densidades de corrente. Nas PEMFCs as perdas por ativação são maiores devido à ineficiência dos catalisadores do cátodo para a reação de redução do oxigênio (NETWALL, 2013), pois neste tipo de célula o eletrodo citado geralmente limita o desempenho devido à densidade de corrente de troca proveniente da reação de redução do oxigênio ser baixa (APPLEBY & FOULKES, 1989). Através do aumento da concentração do oxigênio no lado do cátodo deste tipo de célula, a queda de potencial por ativação é reduzida e isto pode ser explicado pelo fato de um incremento na concentração do oxigênio levar a alta concentração de oxigênio na camada catalítica do cátodo, deste modo, levando à altas taxas de reação eletroquímica neste eletrodo (ANDREADIS, 2008). Além disso, uma menor concentração de oxigênio no lado do cátodo reduz a densidade de potência total da célula. A queda de potencial por ativação no ânodo é menor quando é usado hidrogênio puro e pode ser aproximadamente uma função linear da densidade de corrente; razão esta que explica o pior desempenho das DA-PEMFC em baixas densidades de corrente.

Nas DA-PEMFCs muitas investigações (TAKASU ET AL, 2000; GUO ET AL, 2011; SANTOS ET AL, 2006) reportaram que a cinética de redução do oxigênio no electrocatalisador de platina é excelente comparada à eletro-oxidação do álcool no eletro-catalisador a base de platina e por isso é assumido que a queda de potencial por ativação no cátodo tem menor importância comparada ao ânodo (KAMARUDIN, 2013). A ligação C-C na molécula de álcool é difícil de ser quebrada para alcançar a completa eletro-oxidação em baixas temperaturas com o presente conjunto de electrocatalisadores de ligas de Pt, ligas bimetálicas e trimetálicas a base de platina (Pt-Ru, Pt-Sn) (SURESH, 2011; PRAMANIK, 2010; HOU, 2011), levando assim a uma queda de potencial por ativação próxima aos 90% do total de queda de potencial ocorrido durante a operação de uma DA-PEMFC em baixos valores de densidade de corrente.

A queda de potencial por resistência ôhmica consiste na resistência da membrana e resistências de volumes e contatos dos materiais que constituem a célula; afetando fortemente a região intermediária da curva (ANDREADIS, 2008) e tendo como principal fonte de origem a própria membrana (MENNOLA, 2000). Perdas ôhmicas devido à camada difusora são pequenas e pouco estudadas na literatura (STASCHEWSKI, 1996), enquanto a resistência

interfacial entre a camada difusora e a placa bipolar pode contribuir significativamente para a resistência ôhmica total, especialmente quando materiais alternativos, como aço, são usados na confecção das placas bipolares (DAVIES et al., 2000).

A queda de potencial por difusão, derivada do gradiente necessário para transportar o gás O₂ através do gás N₂ e da água presente nos poros dos eletrodos encontrados nas células a combustível (NETWALL, 2013), ocorre principalmente em altas densidades de corrente e, nas PEMFCs, é causada por limitações na difusão de massa, principalmente no cátodo (ANDREADIS, 2008),

A diminuição na pressão parcial do oxigênio no cátodo resulta em queda de potencial por concentração porque o oxigênio não será repostado neste eletrodo em função da resistência a transferência de massa (PRAMANIK, 2010) e à limitação da difusão do oxigênio nos poros do eletrodo (cátodo) em conjunto com a resistência da camada difusora ao fluxo, são as duas fontes principais destas limitações (MENNOLA, 2000), com a difusão de massa no cátodo podendo ser afetada ainda pela arquitetura dos canais de fluxo da placa.

Diferentemente da PEMFC, uma DA-PEMFC tem a sua maior queda de potencial por difusão no lado do ânodo, pois a difusão do álcool através do compartimento deste eletrodo é muito mais lenta do que a do oxigênio no lado do cátodo. Além disto, os produtos resultantes da eletro-oxidação do álcool no lado do ânodo da célula impedem uma maior difusão deste reagente e os valores iniciais da reação no ânodo juntamente com a queda de potencial por difusão no cátodo são maiores do que zero em função da presença de corrente parasítica que tem seu valor máximo quando a densidade de corrente de operação da célula é zero (ANDREADIS, 2008).

Somada aos três tipos de queda de potencial encontrados na curva de polarização de uma célula que usa membrana trocadora de prótons, a passagem de substâncias do ânodo para o cátodo através desta membrana é uma causa adicional que provoca queda de potencial na célula.

O hidrogênio puro atravessa a membrana em pouquíssima quantidade e, segundo Abdi (2007), isto gera um efeito insignificante se comparado com o consumo de hidrogênio e o valor total de corrente gerada na reação; assim como a água, que mesmo com taxa de *crossover* superior ao hidrogênio também não afeta de maneira significativa o desempenho de operação da célula.

Diferentemente do hidrogênio, o uso de álcool no ânodo traz problemas bem maiores em relação à permeabilidade da membrana pois a mistura líquida (álcool + água)

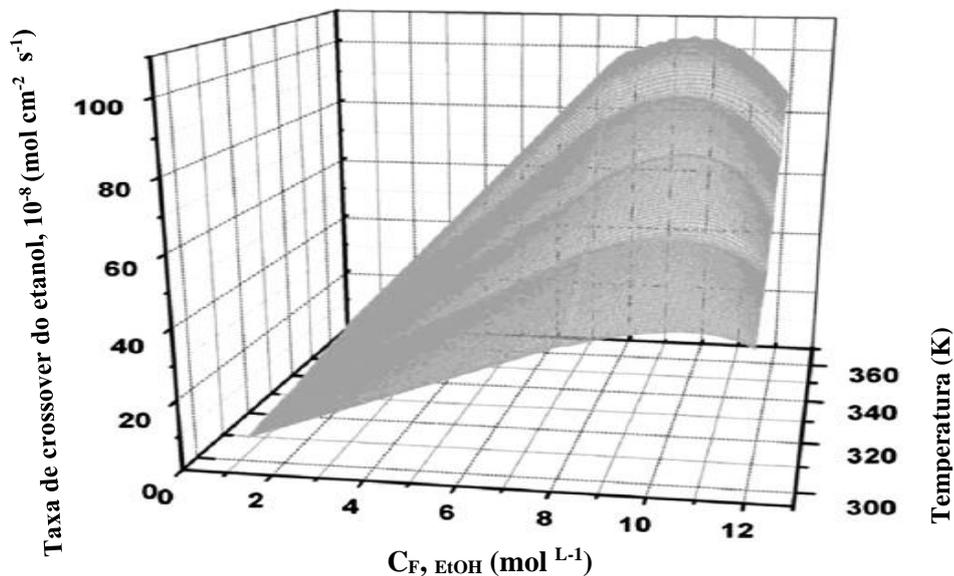
atravessa a membrana do ânodo para o cátodo em maiores quantidades devido à alta permeabilidade do álcool neste eletrólito devido à combinação de eletro-osmose, difusão e permeação hidráulica (ANDREADIS, 2006a), causando uma perda de atividade no cátodo e diminuindo significativamente o desempenho de uma DA-PEMFC (JAMES, 2010).

Muitas investigações têm sido realizadas a respeito dos efeitos provocados no desempenho de uma DA-PEMFC por causa da permeabilidade da membrana ao álcool e constatou-se que esta é dependente de fatores tais como a concentração do próprio álcool, densidade de corrente aplicada, estequiometria e temperatura (JORISSEN et al., 2002). A taxa de *crossover* do álcool aumenta de maneira inversamente proporcional à densidade de corrente, e de maneira diretamente proporcional à concentração do combustível e temperatura (KAMARUDIN, 2013), tendo uma energia de ativação aparente de cerca de 4 kcal/mol indicando a natureza física do processo de cruzamento (KONTOU et al., 2006). A presença de etanol no catalisador do cátodo dificulta a redução do oxigênio resultando na formação de uma queda de potencial mista (queda de potencial ideal devido à reação de redução do oxigênio + queda de potencial devido ao cruzamento do etanol e subsequente reação de oxidação eletrocatalítica do etanol) (ANDREADIS, 2008) e largamente sustentável quando a DA-PEMFC está em uma situação de circuito aberto. Mesmo baixíssimos valores de densidade de corrente, próximas à 40mAcm^{-2} podem causar queda de potencial em função deste *crossover*, provocando quedas drásticas de potência, em seguida há uma queda suave de potencial com o aumento da densidade de corrente ($>40\text{mAcm}^{-2}$), atingindo o valor de 0,001mV na máxima densidade de corrente, consequência da natureza logarítmica da relação entre queda de potencial e densidade de corrente (ANDREADIS, 2008).

Em resumo, a taxa de *crossover* do álcool tem o seu valor máximo quando a célula opera em condição de tensão de circuito aberto e conforme a densidade de corrente da célula aumenta a taxa de *crossover* é reduzida, visto que mais moléculas de álcool são eletro-oxidadas no compartimento do ânodo para produção de eletricidade; assim, a diferença de concentração entre os dois lados da célula diminui, levando à uma menor taxa de *crossover* (ANDREADIS, 2008). Além disso, à medida que a densidade de corrente de operação da célula alcança o valor limitante (corrente limite) quase nenhuma concentração de álcool fica disponível na camada catalítica do ânodo devido ao transporte de massa em conjunto com a taxa de *crossover* do álcool, formação de correntes parasíticas e limitações de densidade de corrente da célula, diminuindo ainda mais a taxa de *crossover* (YIN, 2007; YANG, 2007). A Figura 15, que ilustra um gráfico tridimensional de interação entre densidade de corrente, taxa de *crossover* e

concentração do álcool usado no ânodo durante o funcionamento de uma DA-PEMFC, mostra o grau de complexidade para otimizar o funcionamento deste tipo de célula.

Figura 15- Taxa de crossover do etanol em função de sua taxa de concentração e da temperatura de operação da célula.



Fonte: ANDREADIS E TSIAKARAS, 2006.

Conforme já relatado, além da diminuição de potencial no cátodo, os efeitos negativos do *crossover* do álcool incluem a despolarização do cátodo e além da diminuição da eficiência, também haverá geração de desperdício de combustível durante a operação (XU, 2011 e THIAM, 2011) e por isso a maior queda de potencial no ânodo, indisponibilidade de operação da membrana trocadora de prótons em altas temperaturas (373,15K) e *crossover* do álcool são algumas das questões que dificultam o desenvolvimento e popularização das DA-PEMFCs (PRAMANIK, 2010).

2.3 GESTÃO DURANTE A OPERAÇÃO

A gestão da água é um dos fatores chave que afetam o desempenho e durabilidade da célula a combustível que utiliza membrana trocadora de prótons (PEMFC e DA-PEMFC), incluindo o balanço interno da água na membrana e o balanço externo de água na camada de difusão gasosa e canais de fluxo (AHMED, 2008).

Água líquida na célula a combustível conduz o conjunto das fases gás-líquido, o qual tem grande impacto em todo o desempenho do dispositivo, a membrana deve permanecer sempre hidratada para manter a condutividade dos prótons (DING et al., 2013; BACHMAN et

al., 2012), mas água em estado líquido nos canais de fluxo e na camada de difusão gasosa (GDL) pode ser prejudicial à célula causando alta queda de pressão, bloqueando o caminho do reagente (DUNBAR e MASEL, 2008; HUSSAINI e WANG, 2008; LIU et al., 2009; LU et al., 2009; BAZYLAK, 2009) e gerando altas perdas de energia parasítica (ANDERSON et al., 2010).

Em geral, o balanço interno de água em uma célula que utiliza membrana trocadora de prótons é influenciado por arraste eletro-osmótico, difusão, permeabilidade, e força de capilaridade entre o ânodo e o cátodo, os quais são fortemente influenciados pelo material e a espessura da camada de difusão gasosa e membrana, bem como o *design* dos canais de fluxo presentes na placa (LU, 2005; CHAO, 2013; SPERNJAK et al., 2010).

O *layout* dos canais de fluxo, a dimensão dos canais e geometria da secção transversal influenciam diretamente na remoção de água e desempenho da célula (SHIMPALEE et al., 2004). A prevenção do efeito das inundações no cátodo é uma das funções mais importantes do *design* dos canais de fluxo e por isso a aplicação de diferentes geometrias no lado do ânodo e cátodo de uma célula que utiliza membrana trocadora de prótons é aconselhável. Geralmente, geometrias com altas quedas de pressão (serpentinadas e interdigitadas) que aumentam o fluxo convectivo são usadas para o cátodo, porque ajudam a eliminar o excesso de água, aumentando também a eficiência da reação eletroquímica (MANSO, 2012; TUBER, 2004).

A maior fonte de água em uma PEMFC é a partir da reação no cátodo e na DA-PEMFC através da diluição do álcool no ânodo, visto que a reação em uma DA-PEMFC requer três moléculas de água no lado do ânodo para produzir seis moléculas de água no lado do cátodo (KAMARUDIN, 2013; BOSE, 2011).

A geração de água no cátodo é uma função da demanda de corrente, a qual é afetada pela demanda de potência da carga. Em uma PEMFC a umidificação externa dos gases, principalmente no ânodo é usada para compensar a flutuação do nível de umidade no sistema (LEE, 2007; RAJALAKSHMI, 2002). No cátodo, onde há a maior preocupação relacionada à alagamentos, a prática universal é remover a água produzida usando ar que flui através da célula (DOKKAR, 2011; KAMARUDIN, 2013).

A gestão da temperatura também é outro tema muito importante durante o funcionamento de uma célula, o desempenho de operação aumenta ligeiramente com o aumento da temperatura, sendo esta tendência perceptível nas curvas de polarização. Os valores de condutividade protônicas são maiores em maiores valores de temperatura (FALCÃO et al., 2011; BOSE, 2011; NADA, 2011), aumentando a temperatura de operação da célula aumenta

a cinética eletroquímica tanto da eletro-oxidação no ânodo quanto da oxirredução do oxigênio no cátodo. Um aumento na temperatura de operação também aumenta o transporte de massa e carga, o que conseqüentemente reduz as quedas de potencial por resistência e por difusão (LI, 2011). Elevadas temperaturas ainda aumentam a mobilidade do vapor de água, facilitando a remoção da água produzida (JEN, 2003) e diminuem a permeabilidade ao combustível e o coeficiente de arraste eletro-osmótico (BOSE, 2011); portanto, o desempenho da célula aumenta conforme aumenta a temperatura em toda a região de densidade de corrente, incluindo a região de ativação, resistência e difusão (LI, 2011).

Em uma PEMFC outros benefícios de uma alta temperatura de operação incluem uma cinética rápida de oxidação do hidrogênio e redução do oxigênio, bem como facilidade de gestão da água, que também deve gerar um efeito positivo na tolerância à contaminação (CHENG, 2007). Andreadis (2010) concluiu que, em uma DA-PEMFC os efeitos por envenenamento com CO diminuem e a conversão do álcool aumenta à medida que a corrente e temperatura de operação da célula aumentam. Os experimentos de Li (2003) mostraram que a operação de uma DA-PEMFC em altas temperaturas aumentou amplamente a tolerância ao CO, de 20 ppm em 353,15K (80° C) para 1.000 ppm em 403,15K (130° C) e 30.000 ppm em 473,15K (200° C), mostrando que a carga do catalisador do ânodo (PtRu) pode ser reduzida de 0,40 para 0,20 g PtRu kW⁻¹ em temperaturas maiores do que 353,15K (80° C) (GASTEIGER, 2004). Jiang (2005) afirma ainda que se o aumento de temperatura estiver associado a um alto grau de umidade, a redução da película de CO cobrindo o catalisador pode ser ainda maior, promovendo a oxidação com um grupo adicional de OH.

A interferência negativa da temperatura fica atrelada a possibilidade da imposição de estresse térmico na membrana e possibilidade de degradação no catalisador do cátodo (JEN, 2005; JEN, 2005 b).

Outra grande preocupação durante a gestão de funcionamento de uma célula está relacionada à distribuição fluidodinâmica pois, apesar de nossa crescente valorização das distribuições de fluxo uniformes nos canais de fluxo, um fator crítico é que o *design* dos canais de distribuição uniformes são ainda baseados em abordagens empíricas e qualitativas devido à uma ampla combinação de vários sistemas múltiplos, tais como *layouts*, formato do canal e dimensões, e condições de operação (WANG e WANG, 2012). Muitas vezes a má distribuição fluidodinâmica é buscada em canais de fluxo de uma célula a combustível para aplicações relacionadas à trocadores de calor (MARCHITTO et al., 2008) e micro reatores (COMMENGE et al., 2002; DELSMAN et al., 2004), mas pesquisas reportaram 50% de aumento na densidade

de potência de saída através somente de uma distribuição apropriada do gás nos canais de fluxo (WATKINS et al., 1992). A uniformidade da distribuição de fluxo representa a uniformidade das reações eletroquímicas relacionadas à eficiência e confiabilidade (WANG e WANG, 2012), pois durante a operação de uma PEMFC, os reagentes circulam ao longo dos canais de fluxo com suas condições (pressão, concentração, temperatura, umidade relativa, etc.) variando significativamente conforme o direcionamento da entrada para a saída da placa.

Os efeitos de uma insuficiente ou má distribuição dos reagentes nos canais de fluxo no *stack* de uma célula a combustível são considerados uma questão crucial a ser levada em conta, em função de levar à uma densidade de corrente não uniforme, pontos quentes localizados na membrana, diminuição do desempenho e degradação do material (MARS e HAKS, 2007); ao contrário, uma distribuição uniforme de densidade de corrente leva à uma distribuição uniforme da temperatura e da produção de água líquida, e menor estresse mecânico no MEA. Este problema é tratado amplamente através de simulações numéricas, embora dados experimentais e uma visão dos fatores responsáveis pela má distribuição continuem sendo uma área de interesse (MANSO et al., 2012).

A má distribuição fluidodinâmica ocorre em células com membrana trocadora de prótons devido a diferentes resistências de fluxo causadas por diferenças geométricas inerentes, obstrução da camada de difusão gasosa durante a compressão (BASU et al., 2009), e acúmulo desigual de água líquida nos canais de fluxo da placa (HAMILTON e POLLET, 2010). Esta má distribuição é problemática porque leva a um maior alagamento dos canais sem fluxo suficiente de ar e a um menor alagamento dos canais com excessivo fluxo deste gás. Como resultado, a célula não só perde desempenho, como também perde durabilidade (MANSO, 2012).

Em uma célula a combustível, a relação entre acúmulo de água e remoção é dependente da taxa de fluxo, temperatura e queda de pressão em um canal (WANG e WANG, 2012; KUMBUR et al., 2006; BARBIR, 2008). O aparecimento de água no estado líquido dentro dos canais de fluxo pode causar problemas incluindo um aumento da queda de pressão nos canais, uma distribuição de corrente e de reagentes não uniforme, e o bloqueio de transporte dos gases reagentes para os sítios ativos de reação devido à formação de uma película líquida na superfície da camada de difusão gasosa (KANDLIKAR, 2008). Paradoxalmente, uma pequena queda de pressão pode inibir a remoção de água, causando escassez de combustível ou oxidante em algumas partes do MEA, potencialmente danificando a membrana e o eletrodo (SUNHOE e INKWON, 2007). Um aumento na queda de pressão dentro dos canais de fluxo promove fluxos convectivos ou sob os espaços que separam os canais, aumentando a eliminação

de água residual no lado do cátodo, aumentando a eficiência geral da reação eletroquímica, e, em função disso, a densidade de corrente obtida (MANSO, 2012). Em resumo, uma má distribuição de fluxo dos reagentes, diretamente relacionada à queda de pressão, é prejudicial à homogeneidade das reações e conseqüentemente é prejudicial ao desempenho global de produção de energia dentro da célula; contudo, as quedas de pressão, diretamente atreladas à má distribuição fluidodinâmica, promovem a eliminação de água residual na célula, principalmente no lado do cátodo e conseqüentemente são benéficas ao desempenho global de produção de energia dentro da célula. Encontrar um ponto de equilíbrio nesta paradoxal relação entre a gestão da água, gestão da temperatura, gestão de distribuição dos reagentes e gestão da queda de pressão é o maior dos desafios para amplificar a produção de energia em uma célula a combustível que utiliza membrana trocadora de prótons (PEMFC e DA-PEMFC).

2.4 FERRAMENTAS PARA AMPLIFICAÇÃO DE DESEMPENHO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Muitos esforços (CHEN et al., 2004; SHIMPALEE et al., 2004; JANG et al., 2006; WANG et al., 2010; PERNG et al., 2010; TIRNOVAN et al., 2011) têm sido dedicados nas últimas décadas para criação de ferramentas de controle e gestão que aumentem a eficiência e reduzam custos de operação em uma célula a combustível.

Simulações computacionais e modelagens estão sendo usadas extensivamente em pesquisas e aplicações industriais para obter um melhor entendimento dos processos fundamentais e para melhorar o *design* de uma célula antes de construir um protótipo para aplicações de engenharia.

2.4.1 Modelagem e Simulação

A necessidade por formulações com modelagens numéricas e simulações computacionais é baseada na necessidade de se chegar à uma compreensão mais profunda sobre movimentos de espécies e distribuição (reações, transporte de massa, transporte de calor) que ocorrem em uma célula a combustível (FALCÃO, 2011; DOKKAR, 2011), permitindo um melhor entendimento do *design* da célula e efeitos dos parâmetros de operação no desempenho, durabilidade e operação (ANDREADIS, 2008), redução de custos e de tempo de ciclo do projeto (PANDIYAN et al., 2013).

O trabalho pioneiro de modelagem em células que utilizam membrana trocadora de prótons pode ser encontrado por volta de 1991 através de Springer (1991) e Bernardi e Verbrugge (1991). Estas primeiras modelagens de células a combustível usualmente assumiam que água existia somente na fase gasosa e as duas fases no fluido não eram consideradas. Desde o ano 2000, modelos de fluxo com duas fases começaram a ser incorporados em modelagens com estes tipos de células (WEBER e NEWMAN, 2004) e desde então têm sido aplicados em uma larga escala, incluindo modelos de múltiplos fluidos, modelos de misturas, método de volume de fluidos (VOF), modelo de rede de poros e método de Lattice Boltzmann (ANDERSON et al., 2010).

Neste século, vários pesquisadores (CHEN et al., 2007) têm focado seus estudos numéricos para analisar a influência da geometria dos canais de fluxo na variação da queda de pressão e distribuição de fluxo no *stack* de células a combustível que utilizam membrana trocadora de prótons (WANG et al., 2010).

Modelagens de Fluidodinâmica Computacional (CFD) são a aproximação mais comum para criar simulações do fluxo de gases e líquidos nestas células (ARVAY et al., 2013) e no centro destas simulações está a abordagem de elementos finitos que aproximam soluções numéricas provenientes das equações de Navier-Stokes para fluxos de fluidos (ARVAY et al., 2013), entretanto, dada a complexidade dos fenômenos de transporte envolvidos e as incertezas em determinar alguns dos parâmetros físico-químicos, em alguns casos é algo irrealista esperar obter resultados quantitativos exatos em concordância com os experimentos e modelos de simulação computacional; assim, é essencial analisar os resultados em termos de parâmetros físicos previstos pelos modelos (SIVERSTEN e DJILALI, 2005).

Barreras et al. (2005) por exemplo estudaram a distribuição de fluxo em uma placa bipolar de uma PEMFC numericamente, simulando o fluxo sob condições operacionais e também visualizando o padrão de escoamento por rastreamento traçado por fluorescência induzida a laser planar. Eles descobriram que existia uma diferença de velocidade dentro dos canais paralelos e a distribuição de fluxo não era uniforme (BARRERAS et al., 2005).

2.4.2 Biomimética e Teoria Construtal

Além das modelagens e simulações, outras duas ferramentas que passaram a ser usadas mais recentemente para o desenvolvimento não só das células a combustível, como de

vários outros dispositivos e sistemas tecnológicos ligados à engenharia foram a Biomimética e a Teoria Construtal.

A Biomimética é uma abordagem tecnologicamente orientada para aplicar as lições de *design* da natureza buscando solucionar os problemas do homem (DETÂNICO, 2010). Segundo a Biomimética, a natureza é uma fonte de inspiração para a engenharia em geral, pois a imitação do que acontece na vida e na natureza é uma maneira inteligente de tirar vantagem sobre o processo de seleção natural, gerador de processos mais perfeitos do que qualquer engenheiro seria capaz de criar (BOLUDA et al.,2011).

A natureza pode servir de exemplo para criação de muitas soluções de problemas ligados à área da Engenharia, com ocorrência de arquiteturas despreziosamente fantásticas desempenhando funções vitais. Para citar alguns exemplos, tem-se que algas bioluminescentes combinam substâncias para abastecer suas lanternas orgânicas, anfíbios congelam-se e revivem, insetos movem-se por milhares de quilômetros sem um mapa, beija-flores cruzam o Golfo do México com o equivalente a 3 mililitros de combustível (BENYUS, 2003).

Embora a humanidade nunca tenha vivido com tamanha condição de conforto e nunca tenha disfrutado de tantos benefícios tecnológicos proporcionados pela Engenharia, ainda há muito a se fazer. Nos dias de hoje inúmeras obras-primas da biologia – fotossíntese, automontagem, seleção natural, ecossistemas autossustentáveis, olhos, ouvidos, peles, conchas e neurônios - estão sendo estudadas e copiadas para solucionar problemas da humanidade (BENYUS, 2003).

Os estudos da Biomimética são embasados nas soluções naturais de projeto, decodificando geometrias e funcionamentos, na busca do melhor aproveitamento e do menor gasto de energia (DETÂNICO, 2010). Uma vez que a Biomimética trabalha com conceitos de estruturas, procedimentos e princípios de sistemas biológicos, é uma ciência totalmente interdisciplinar capaz de combinar a biologia com a engenharia, a arquitetura, e a matemática.

A Biônica é um pouco diferente, trata da previsão, manipulação e controle da natureza, enquanto a Biomimética aspira a participação na natureza e por isso constitui uma maior contribuição para a sustentabilidade, pois além de considerar a imitação da forma biológica, inclui também o conceito de replicação do comportamento dos organismos biológicos (DETÂNICO, 2010).

Dentro da área da Biomimética, Mak e Shu (2004), apresentam quatro tipos de relações similares observadas entre os conceitos gerados e os fenômenos biológicos: uma relação de implementação literal, aplicando o fenômeno biológico de forma

idêntica; transferência biológica, sem a aplicação do fenômeno biológico diretamente, mas em algo que possa reproduzir o mesmo fenômeno; analogia, usando apenas o princípio do fenômeno para desenvolver algo similar; e anomalia, onde temos a permissão de criar outros conceitos diferentes a partir da interpretação de princípios dos fenômenos da natureza.

Barbosa (2008) ainda classifica as relações da biomimética como “*top down*”, onde o problema define a pesquisa, e “*botton up*”, onde a observação de uma determinada forma, método ou processo existente na natureza é transformado em inspiração para gerar um produto potencial.

No presente trabalho foram usados princípios de fenômenos observados na natureza para desenvolver metodologias que permitissem alcançar um melhor desempenho durante o funcionamento de um dispositivo tecnológico, portanto, a abordagem foi em forma de analogia, se levarmos em consideração a classificação proposta por Mak e Shu (2004) e muito próxima ao conceito de “*botton up*”, se levarmos em consideração a classificação proposta por Barbosa (2008).

Similar e complementar à Biomimética, a Teoria Construtal define a vida no sentido mais amplo possível: para estar vivo, um sistema deve ser capaz de fluir e se moldar livremente no tempo, da maneira mais fácil. Dentro da Teoria Construtal, a vida são todos os sistemas animados e inanimados que se movem e mudam de configuração durante este movimento (Bejan, 2015). Em suma, a Teoria Construtal é de que a evolução de uma geometria (arquitetura de fluxo) é gerada pela busca de um desempenho global sujeito a restrições, em sistemas de fluxo cuja geometria é livre para variar (Vargas et al, 2005).

Inicialmente, a abordagem construtal foi desenvolvida para melhorar as transferências de calor (Bejan, 1997) mas hoje tem sido utilizada para resolver problemas de distribuição de fluxo através da otimização de ramificações, comprimentos e diâmetros em duas ou três dimensões (Wechsato et al., 2002; Tondeur e Luo, 2004; Luo e Tondeur, 2005). Além disso, esta abordagem também pode ser adotada como um método de projeto de otimização para aplicações de engenharia (Yang et al, 2014), seja em dispositivos de resfriamento, células a combustível ou sistemas de trocadores de calor (Bejan 1997; Vargas et al, 2004), promovendo assim uma série de pesquisas realizadas em literatura aberta sobre o tema (Bejan e Lorente, 2006; Reis, 2006; Bejan e Lorente, 2008; Bejan e Marden, 2009; Bejan et al, 2009; Bejan e Lorente, 2011; Chen, 2012; Rocha et al, 2013; Bejan e Lorente, 2013; Bejan et al, 2013).

A melhora da eficiência nestes sistemas é alcançada através da minimização, que gera otimização também nas menores escalas (elementares), e uma máxima miniaturização do

sistema (Vargas et al, 2005), melhorando assim a eficiência através da diminuição da entropia gerada pelas resistências de transferência de massa (Lepage et al, 2014).

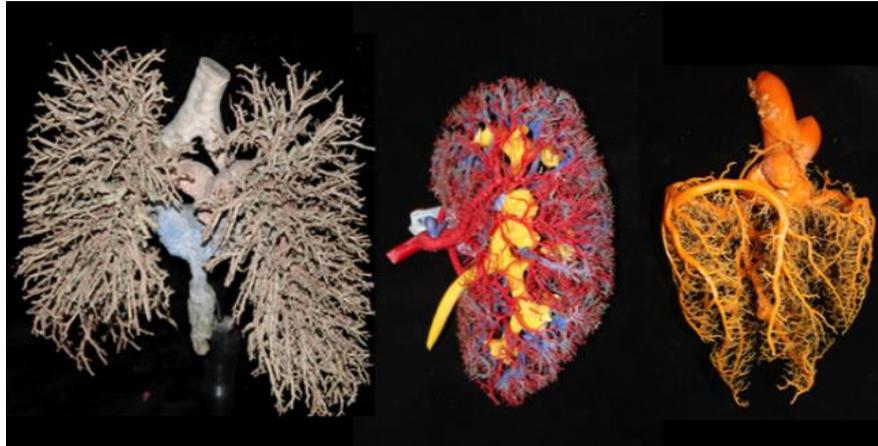
Esta otimização da arquitetura de um sistema de fluxo, tão avançada dentro dos sistemas de distribuição biológicos encontrados por toda natureza, se baseia em uma estrutura hierárquica com sucessivas divisões dos vasos, que proporcionalmente vão se tornando menores em volume conforme a sua hierarquia dentro do sistema.

Dentro da área da biologia, Murray (1926) foi um dos pioneiros no uso de modelagens matemáticas para estudar o funcionamento fluidodinâmico do sistema cardiovascular, pois usou o princípio do trabalho mínimo para derivar a relação entre o diâmetro dos vasos pais e o diâmetro otimizado dos vasos filhos em uma rede de ramificação. Os resultados das pesquisas realizadas por Murray coincidiram com os resultados das pesquisas realizadas anos antes por Hess (1914), que estudou o sistema cardiovascular com ferramentas mais arcaicas.

As pesquisas destes dois cientistas geraram uma relação conhecida hoje no mundo científico como lei de Hess-Murray. Esta lei estabelece que existe uma relação otimizada entre diâmetros quando o cubo do diâmetro do vaso pai é igual à soma dos cubos dos diâmetros dos vasos filhos, obedecendo assim uma regra da terceira potência. Embora os resultados obtidos através das pesquisas realizadas por Hess e Murray tenham recebido pouquíssima atenção durante o século passado, existe a previsão de que neste século a comunidade científica dirija grande parte de sua atenção para estudar melhor o funcionamento das estruturas vasculares (BARBER e EMERSON, 2010).

Além da precisão incrível dos padrões matemáticos seguidos pelos sistemas biológicos para caracterização dos canais de distribuição de fluidos, existe um outro padrão matemático que está presente não só na biologia do planeta Terra, como em todo o universo, um padrão matemático encontrado nas moléculas, em uma malha de galáxias, ou em um couve-flor, o chamado padrão fractal. Padrões de ramificação na forma de fractais, na natureza, podem ser encontrados na formação de cristais, paisagens formadas pela drenagem de água, relâmpagos, determinadas vegetações e no corpo humano. A Figura 16 ilustra alguns aparelhos anatômicos do organismo humano que seguem o padrão fractal. Os chamados fractais criaram uma nova possibilidade de modelar a natureza e nos permitiram quantificar termos como “irregular”, “áspero” e “complicado” (STEWART, 2010). Geralmente, o trabalho do homem, enquanto engenheiro e construtor é tipicamente plano, redondo ou seguindo outras formas extremamente simples que provem da escola clássica de geometria.

Figura 16- Imagem ilustrativa do padrão fractal em órgãos do corpo humano (da esquerda para a direita: sistemas bronquial, renal e urinário; coronárias e coração).



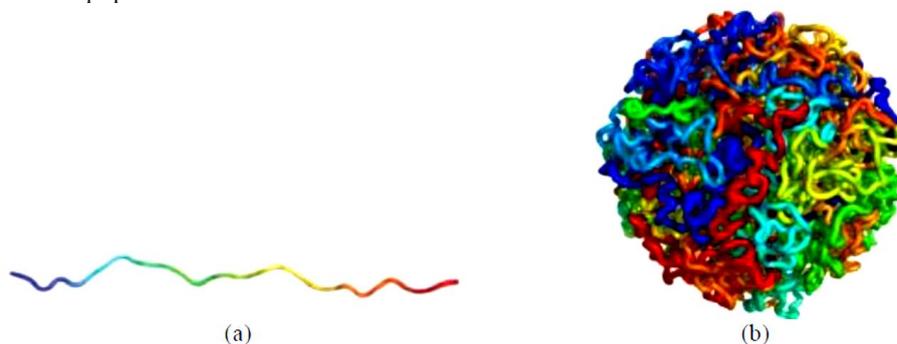
Fonte: MANDELBROT, 1983

Para muitas formas encontradas na natureza como o formato das montanhas, nuvens e árvores são extremamente complicadas para a geometria Euclidiana, visto que montanhas não têm formato cônico, nuvens não têm formato esférico e ilhas não são circulares (MANDELBROT, 2010). Entretanto, por mais complexa que possa parecer, a natureza segue um padrão de auto similaridade, um padrão muitas vezes tão complexo e sofisticado que passa despercebido ao olhar humano.

Para melhor entender o genoma, que é um dos sistemas fractais mais complexos encontrados na natureza, é necessária uma abordagem à biologia molecular, que define os genes como a sequência de DNA (ácido que possui a “receita” para o funcionamento de uma célula). Os genes contêm as informações necessárias para produzir uma molécula de RNA (ácido responsável pela síntese de proteínas da célula) e, se esta corresponder a um RNA mensageiro, a partir dele elaborar uma proteína (ROBERTIS e HIB, 2006). O conjunto completo de genes de uma espécie, com as informações para a fabricação dos milhares de tipos de proteínas necessários à vida, é denominado genoma. Com comprimento estimado de dois metros e um centésimo de milímetro de diâmetro, localizado dentro do núcleo de uma célula, o genoma tende a manter um tipo de ordem subjacente quanto a sua forma de compactação, que permaneceu um mistério por muitos anos. Em 2009, um grupo de cientistas comandados por Erez Lieberman Aiden da Divisão Harvard-MIT de Ciências da Saúde e Tecnologia e Job Dekker, biólogo molecular da Escola de Medicina da Universidade de Massachusetts desenvolveram uma nova técnica para a criação de mapas genômicos em 3-D. Seus testes levaram a conclusão de que o genoma humano seguia um padrão fractal para solucionar os

problemas de espaço e de emaranhamento, em contraste com o modelo anterior defendido por alguns cientistas (AIDEN et al., 2009), onde as regiões relacionadas ocorriam frequentemente distantes em três dimensões, formando uma estrutura altamente entrelaçada. A Figura 17 ilustra o genoma estendido com adoção de cores similares conforme a proximidade das regiões e o primeiro modelo tridimensional deste mesmo genoma, anterior ao proposto por Aiden et al (2009). A modelagem do genoma humano em três dimensões permitiu uma visão gráfica clara do mesmo, permitindo assim o seu entendimento de forma mais eficiente.

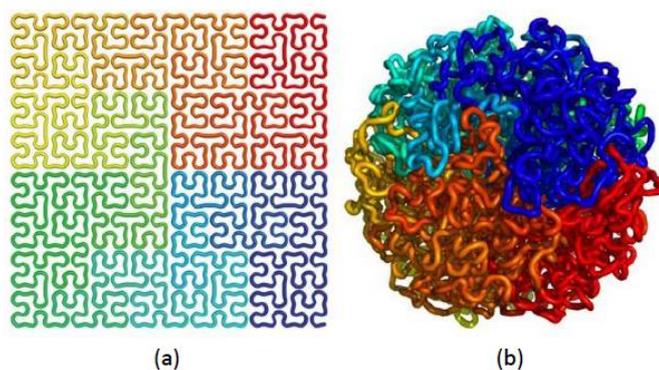
Figura 17 – Genoma humano estendido (a) e primeiro modelo tridimensional (b) anterior ao proposto por Aiden e sua equipe



Fonte: http://archives.focus.hms.harvard.edu/2009/110609/dna_folding.shtml

Os resultados da modelagem do genoma humano tornaram-se ainda mais surpreendentes após a constatação de que a chamada curva de Hilbert, uma forma geométrica fractal descoberta em 1891 pelo matemático David Hilbert, permitiu preencher espaços bidimensionais e tridimensionais sem que nunca houvesse sobreposição. A Figura 18 mostra a forma bidimensional da curva de Hilbert (a) e o genoma humano modelado por Aiden et al (2009) (b).

Figura 18- Representação bidimensional da curva de Hilbert (a), representação tridimensional do formato do genoma humano proposto por Aiden et al (2009) (b).



Fonte: AIDEN et al, 2009.

Os princípios comuns à biomimética e à Teoria Construtal tem sido aplicados na engenharia de produtos ou componentes, no estudo e desenvolvimento de células a combustível, para avaliação de desempenho e otimização destes dispositivos com base em diferentes geometrias (FENG et al, 2015; Bejan, 2000; Bejan, 2001; Bejan e Lorente, 2005; Reis, 2006; Bejan e Lorente, 2006; Bejan e Merckx, 2007; Bejan e Lorente, 2009; Bejan e Zane, 2012; Chen, 2012; Bejan e Lorente, 2013; Bejan 2014). Com base na Teoria Construtal, Vargas et al. (2004; 2005; 2005b) e Chen et al. (2006) propuseram e otimizaram estruturas interna e externa de PEMFCs em estados estáveis e transitórios, respectivamente, e concluíram que os níveis de potência de saída das células a combustível poderiam ser melhorados adotando uma construção otimizada. Vargas et al (2004) verificaram que a implantação de um procedimento de otimização construtal pode ser uma ótima tática para otimizar o gerenciamento de água e o gerenciamento térmico dentro de uma célula a combustível. A arquitetura dos canais de fluxo define o mecanismo de condução dos reagentes e produtos de reações da melhor maneira possível dentro de um *stack*, resultando em maior densidade de potência e eficiência. Lorenzini-Gutierrez et al. (2013) introduziram os canais de fluxo em forma de árvore no projeto construtivo de uma PEMFC, e obtiveram um melhor desempenho fluidodinâmico dos reagentes comparativamente ao desempenho destes em canais convencionais. Lepage et al. (2014) otimizaram o reator multicanal de uma célula a combustível microbiana com base na teoria construtiva com redução da entropia gerada pela célula.

Canais de fluxo poderão ser padronizados com fractais caracterizados por uma repetição auto similar dentro da mesma escala ou em diferentes escalas, seguindo assim um padrão de ramificação. Apesar da importância reportada por vários pesquisadores sobre os benefícios gerados por canais de fluxo com geometria fractal, existe uma dificuldade muito grande em relação à manufatura de canais com este tipo de configuração, o que resulta em pouca literatura técnica disponível sobre o assunto.

3 OBJETIVOS

Este trabalho tem como meta o uso da biomimética e teoria construtal como ferramenta para criar novos *designs* de placas de distribuição de reagentes para células a combustível com membrana trocadora de prótons, e visa a melhoria da gestão da água minimizando o *crossover* do combustível através da membrana eletrólito. Para tanto, tem como objetivos específicos:

- ✓ Realizar, através de simulações, um estudo paramétrico da queda de pressão em canais de fluxo com diferentes profundidades.
- ✓ Avaliar, através de simulações e experimentos práticos, o uso de canais interdigitados na gestão da água, mantendo a umidade na célula sem o uso de periféricos.
- ✓ Avaliar, através de simulações, o uso de canais interdigitados para promover maior troca de calor entre placa e reagentes.
- ✓ Avaliar, através de simulação e experimentos práticos, a eficácia do uso de diferentes configurações de canais de fluxo entre o ânodo e o cátodo na neutralização do *crossover*.
- ✓ Propor placas de distribuição de reagentes com *designs* de canais de fluxo bioinspirados, caracterizados através da Teoria Construtal.
- ✓ Avaliar, através de simulações, o uso de placas com *designs* de canais de fluxo em fractal na gestão da água, do *crossover* e na troca de calor.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Reagentes

Nos experimentos com a PEMFC foram utilizados hidrogênio puro (gás hidrogênio comprimido com 99,95% de concentração; White Martins), oxigênio puro (gás oxigênio comprimido com 99,5% de pureza; White Martins) e água deionizada.

Nos experimentos com a DE-PEMFC foram utilizados solução alcoólica 1 M de etanol (etanol hidratado carburante; Petrobras) em água deionizada e oxigênio (gás oxigênio comprimido com 99,5% de pureza; White Martins).

4.1.2 MEAs

Durante os testes práticos dois pares de MEAs foram usados, todos fabricados no Centro de Células a Combustível e Hidrogênio (CCCH), localizado na Universidade de São Paulo (USP).

O primeiro par de MEAs (MEA 1), foi preparado conforme reportado previamente por Frey e Linardi (2004), usando uma membrana comercial Nafion® 117 (Du Pont). Os eletrodos foram preparados com uma tinta eletro-catalisadora da Toray graphite paper (EC-TP1-060T, 0,49 g/cm²) usada como uma camada difusora gasosa (GDL) através da pulverização desta mesma tinta em um dos lados de uma camada de difusão eletródica (GDE). A tinta eletro-catalisadora consistia na emulsão de 20 wt.% Pt suportada em um catalisador negro de fumo da E-TEK Inc. (Vulcan XC-72R) em uma solução de Nafion à base de água 5 wt.% (DuPont™ DE-520). O conteúdo de platina contido nos eletrodos secos do ânodo e do cátodo foi respectivamente de 1,07 e 1,1 mg Pt/cm². Antes de preparar o MEA, um pedaço da membrana pré-cortada foi ativado para assegurar a conversão completa para sua forma ácida. O MEA foi obtido prensando o conjunto GDE – Membrana – GDE por dois minutos sob uma pressão de 5 toneladas, com temperatura controlada em 393,15 K (120° C). A camada de difusão gasosa usada tinha espessura de 0,17 mm, a camada catalítica aproximadamente 0,120 mm, e a membrana trocadora de prótons 0,175 mm.

O segundo par de MEAs (MEA 2), também foi preparado conforme previamente reportado por Frey e Linardi (2004), usando a membrana comercial Nafion® 117 (Du Pont), caracterizada por uma condutibilidade de prótons de 0,1056 S/cm, doravante designada como PEM (membrana trocadora de prótons). Os eletrodos (GDE) foram preparados através de pulverização de tinta eletrocatalítica em um dos lados da camada de difusão gasosa (GDL), um papel grafite Toray (EC-TP1-060T, 0,49 g/cm²). A tinta eletrocatalítica consistia na emulsão de 20 wt. % Pt:Ru (50:50) (ânodo) e 20 wt. % Pt (cátodo), suportado sobre um catalisador de negro de fumo (Vulcan XC-72R, E-TEK Inc.), em uma solução de Nafion à base de água 5 wt. % (DuPont™ DE 520). A platina contida no ânodo e cátodo secos foi respectivamente 1,07 e 1,1 mg Pt/cm². Antes de preparar o MEA, um pedaço de membrana Nafion® pré-cortado foi ativado, assegurando a conversão completa na sua forma ácida. O MEA foi construído através da prensagem do conjunto GDE+Membrana+GDE por dois minutos sob uma pressão de 5 toneladas em uma temperatura controlada em 393,15K (120° C). As espessuras da camada de difusão gasosa, camada catalítica e membrana trocadora de prótons usadas resultaram semelhantes às usadas no MEA 1.

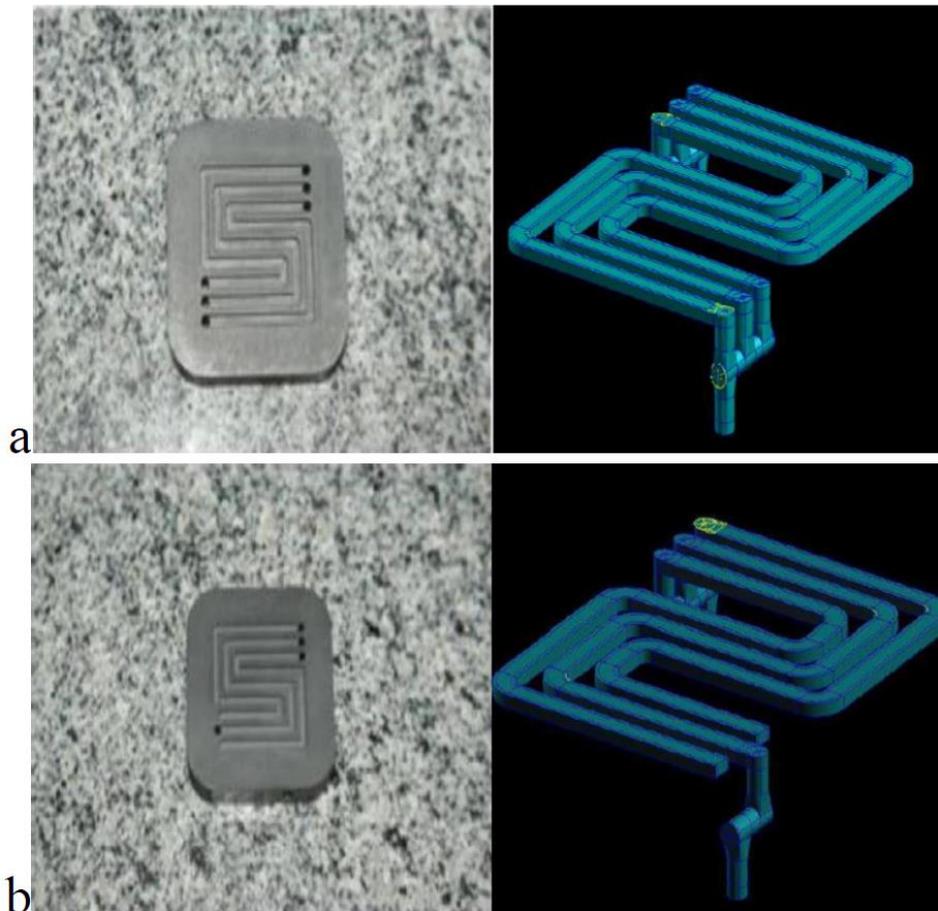
4.1.3 Placas de Distribuição de Reagentes

Os dois tipos de placas de distribuição de reagentes usadas nos testes práticos foram fabricados através de usinagem em grafite comercial no estado sólido. Este grafite sólido, com uma estrutura reticular muito fina e grãos com qualidade consistente, foi produzido através de um processo isostático pela empresa Graphitas Com. Rep. Ltda. (BR), através de matéria-prima fornecida pela empresa Poco Graphite Co. (USA). Foram fabricadas duas placas de distribuição de reagentes com serpentinas paralelas (PDRSP) e duas com serpentinas paralelas interdigitadas (PDRSPI). Cada par de placas foi produzido com dimensões de 46,8mm x 46,8mm x 10 mm com dois orifícios, permitindo conectar um termostato e uma carga dinâmica. Ambos os tipos de placas foram usinados com 3 canais dispostos da mesma área seccional, com 2 mm de largura, 1 mm de profundidade, e distância de 1,37 mm entre eles. A área total ocupada pelos canais de fluxo ficou em aproximadamente 29mm x 29mm.

As características físicas (valores médios) das placas foram de 10u para o tamanho médio do grão, 1.100 kgf/cm² para a resistência a compressão, 64 Shore para a dureza escleroscópica, 12 Ω.m para a resistividade elétrica e ainda 620 kgf/cm² para a resistência à

flexão. A Figura 19 ilustra a imagem fotográfica e a imagem 3D (obtida com o software SolidWorks) de ambas as placas.

Figura 19- Imagem fotográfica das placas PDRSP (a) e da PDRSPI (b) usadas nos ensaios (lado esquerdo), e respectivas imagens 3D dos canais de fluxo projetada com *software* SolidWorks (lado direito).



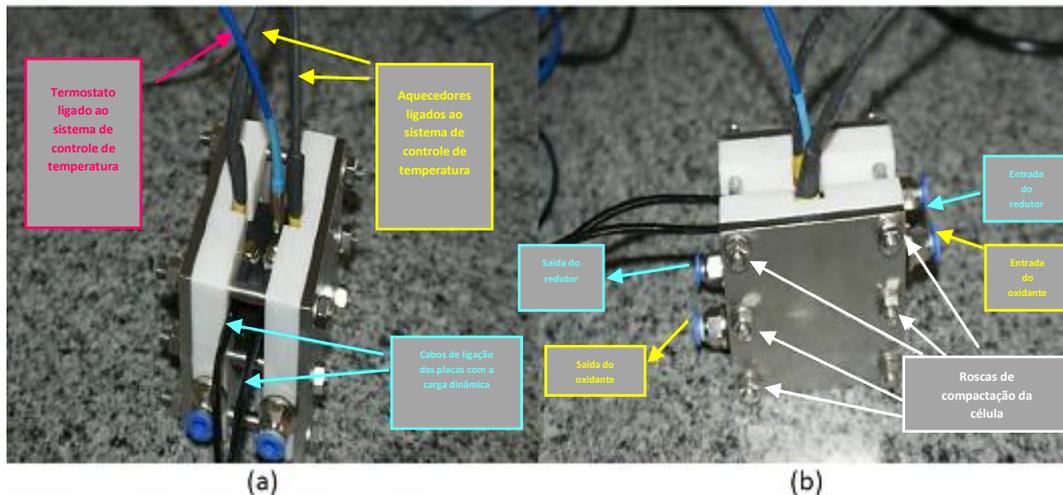
Fonte: o autor.

4.1.4 Célula a Combustível

A célula unitária usada nos experimentos, conforme ilustrado na Figura 20, possuía uma estrutura externa e periféricos que permitiam a compactação das placas de distribuição de reagentes com o MEA. As placas em teflon permitiram o isolamento térmico da célula e as metálicas deram sustentação ao dispositivo. Cada placa em teflon possuía entrada e saída de reagente em faces opostas, permitindo o alcance do MEA. A temperatura da célula unitária foi controlada por um sistema eletrônico conectado aos aquecedores inseridos em ambas as placas de grafite e ao termopar (inserido em uma das placas). Célula unitária e carga dinâmica foram

interligadas em circuito com arranjo elétrico paralelo e o sistema foi compactado com torque de 3 N.m.

Figura 20- Imagem fotográfica da célula unitária usada nos ensaios. Vista superior (a) vista lateral (b).



Fonte: o autor.

4.1.5 Programa SolidWorks

O programa SolidWorks foi o utilizado durante toda abordagem experimento-computacional. Este programa foi instalado em uma máquina Alienware Aurora Desktop – BRH3171 (3,2 GHz, 8 MB L3 cache; 24GB DDR3 1.333MHz; memory 6x4GB), equipada com processador Intel® Core™ i7-960 e um sistema de refrigeração líquido de alto desempenho (Alienware®). O programa SolidWorks é uma ferramenta simples e intuitiva e permite projetar corpos sólidos e montagens em 3D a partir de uma série de esboços e recursos simples em 2D, aliada à criação de desenhos 2D a partir de peças e montagens em 3D (LOMBARD, 2010). O programa SolidWorks tem várias ferramentas adicionais, entre elas a ferramenta “flow simulation”, que permitiu realizar experimentos computacionais de modelagens relacionadas ao comportamento de escoamentos fluidodinâmicos. A ferramenta “flow simulation” é um código computacional comercial que modela escoamentos fluidodinâmicos com base na resolução de equações de Navier-Stokes dependentes do tempo, dentro de um domínio computacional projetado com formato de paralelepípedo, envolvendo o modelo com planos ortogonais nos eixos do Sistema de coordenadas cartesianas globais. As equações de Navier-Stokes são formulações das leis de massa, momento e conservação de energia para escoamentos, suplementadas por equações governantes que definem a natureza do fluido (por dependências empíricas da densidade do fluido, viscosidade e condutividade térmica da

temperatura). Os fluidos inelásticos e não newtonianos têm considerada uma dependência da viscosidade dinâmica na taxa de cisalhamento do fluxo e na temperatura, enquanto os líquidos compressíveis são considerados dependentes da densidade na pressão.

Para escoamentos turbulentos, as equações de Navier-Stokes são usadas com os efeitos da média de tempo do escoamento nos parâmetros de fluxo sendo considerados. Através deste procedimento, um termo extra conhecido como tensão de Reynolds aparece na equação e informações adicionais necessitam ser fornecidas. Para fechar este sistema de equações, a simulação de escoamento emprega ainda equações de transporte para a energia cinética turbulenta e a taxa de dissipação. A transição entre estados laminares e turbulentos é possível com escoamentos em modelos com paredes móveis sendo computados por especificação das condições de contorno correspondentes e escoamentos em modelos com peças rotativas sendo computados em sistemas de coordenadas anexados aos modelos de peças rotativas.

As leis de conservação de massa, momento angular e energia na rotação do sistema de coordenadas cartesianas com velocidade angular sobre um eixo que passa pela origem do sistema de coordenadas podem ser escritas na forma de conservação conforme as equações de (11) a (14).

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i) = 0 \quad (11)$$

$$\frac{\partial \rho u_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_i u_j) + \frac{\partial p}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_j} (\tau_{ij} + \tau_{ij}^R) + S_i \quad i = 1,2,3 \quad (12)$$

$$\frac{\partial \rho H}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_i H}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} (u_j (\tau_{ij} + \tau_{ij}^R) + q_i) + \frac{\partial p}{\partial t} - \tau_{ij}^R \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \rho \varepsilon + S_i u_i + Q_H, \quad (13)$$

$$H = h + \frac{u^2}{2}, \quad (14)$$

onde u é a velocidade do fluido

ρ é a densidade do fluido

S_i é uma força externa distribuída em massa por unidade de massa devido à uma resistência de meio poroso (S_i de porosidade), uma flutuabilidade (S_i de gravidade) e a rotação dos sistemas de coordenadas (S_i de rotação), ou seja, S_i é a soma entre S_i de porosidade, S_i de gravidade e S_i de rotação.

h é a entalpia térmica

Q_H é a fonte de calor

τ_{ik} é a tensão de cisalhamento viscoso

q_i é o fluxo de calor difusivo

Estes índices são usados para denotar somas sobre as três direções de coordenadas. Para cálculos com opções habilitadas de escoamentos com alto **número de Mach**, a equação de energia (15) é usada.

$$\frac{\partial \rho E}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_i \left(E + \frac{p}{\rho} \right)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(u_j (\tau_{ij} + \tau_{ij}^R) + q_i \right) - \tau_{ij}^R \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \rho \varepsilon + S_i u_i + Q_H \quad (15)$$

$$E = e + \frac{u^2}{2},$$

onde e é a energia interna.

Para fluidos Newtonianos a tensão de cisalhamento viscoso é definida através da equação (16)

$$\tau_{ij} = \mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right) \quad (16)$$

Seguindo o pressuposto de Boussinesq, a tensão de Reynolds segue a equação (17).

$$\tau_{ij}^R = \mu_t \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right) - \frac{2}{3} \rho k \delta_{ij} \quad (17)$$

onde δ_{ij} é a função delta Kronecker (isto é, igual a unidade quando $i = j$, e zero para outros casos)

μ é o coeficiente de viscosidade dinâmica

μ_t é o coeficiente turbulento de viscosidade dos vórtices

k é a energia cinética dos vórtices

As variáveis μ_t e k são zero para escoamentos laminares. No quadro de modelos de turbulência k - ε , μ_t é definido usando duas propriedades básicas de turbulência, nomeadas como energia cinética de turbulência k e dissipação de turbulência ε , conforme a equação (18)

$$\mu_t = f_\mu \frac{C_\mu \rho k^2}{\varepsilon} \quad (18)$$

onde f_μ é um fator de viscosidade de turbulência definido através da equação (19)

$$f_\mu = \left[1 - \exp(-0,025 R_y) \right]^2 \cdot \left(1 + \frac{20,5}{R_T} \right) \quad (19)$$

As variáveis R_T e R_y , encontradas na equação acima, por sua vez são definidas através das equações (20) e (21), respectivamente.

$$R_T = \frac{\rho k^2}{\mu \varepsilon} \quad (20)$$

$$R_y = \frac{\rho \sqrt{k} y}{\mu} \quad (21)$$

A variável y na equação representa a distância a partir da parede. Esta função nos permite levar em consideração a transição laminar-turbulenta e duas equações adicionais de

transporte são usadas para descrever a energia cinética de turbulência e dissipação, as equações (22) e (23).

$$\frac{\partial \rho \varepsilon}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i \varepsilon) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} \right) + S_\varepsilon \quad (22)$$

$$\frac{\partial \rho k}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i k) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_i} \right) + S_k, \quad (23)$$

onde, S_k e S_ε são definidos, respectivamente através das equações (24) e (25)

$$S_k = \tau_{ij}^R \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \rho \varepsilon + \mu_t P_B \quad (24)$$

$$S_\varepsilon = C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} \left(f_1 \tau_{ij}^R \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \mu_t C_B P_B \right) - C_{\varepsilon 2} f_2 \frac{\rho \varepsilon^2}{k} \quad (25)$$

onde, P_B representa a geração de turbulência devido às forças de buoyancy e pode ser deduzido através da equação (26)

$$P_B = - \frac{g_i}{\sigma_B} \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial x_i} \quad (26)$$

onde, g_i é o componente de aceleração gravitacional na direção x_i

σ_B é uma constante que vale 0.9

C_B é uma constante definida como $C_B = 1$ quando $P_B > 0$, e 0 na situação inversa.

As variáveis f_1 e f_2 podem ser deduzidas através das equações (27) e (28) respectivamente.

$$f_1 = 1 + \left(\frac{0,05}{f_u} \right)^3 \quad (27)$$

$$f_2 = 1 - \exp(-R_T^2) \quad (28)$$

As constantes C_μ , $C_{\varepsilon 1}$, $C_{\varepsilon 2}$, σ_k e σ_ε são definidas empiricamente. Nas simulações de escoamentos os valores típicos usados são $C_\mu = 0.09$, $C_{\varepsilon 1} = 1.44$, $C_{\varepsilon 2} = 1.92$, $\sigma_\varepsilon = 1.3$ e $\sigma_k = 1$. Onde o número de Lewis (Le) vale 1 o fluxo de calor difusivo é definido através da equação (29)

$$q_i = \left(\frac{\mu}{Pr} + \frac{\mu_t}{\sigma_c} \right) \frac{\partial h}{\partial x_i}, \quad i = 1, 2, 3. \quad (29)$$

A constante σ_c nesta situação vale 0.9, Pr é o número de Prandtl, e h é a entalpia térmica. Estas equações descrevem ambos os escoamentos, laminares e turbulentos possibilitando ainda transições entre ambos. Os parâmetros k e μ_t são zero para escoamentos laminares puros.

A malha computacional é construída através da divisão do domínio computacional em células menores com o mesmo formato de paralelepípedo e mantendo seus lados ortogonais ao sistema de eixos de coordenadas globais. Todo o dimensionamento destas malhas é realizado

antes da simulação computacional e ainda durante a configuração da simulação o usuário opta por um nível de refinamento entre 0 e 8. Quanto maior o refinamento maior a resolução da simulação e maior também o tempo necessário para operação computacional. Entretanto, seja qual for o nível de refinamento adotado, a malha obtida é incapaz de resolver bem todos os recursos da solução. Para superar esta desvantagem, esta malha computacional pode ser refinada ainda mais em momentos específicos durante a simulação de acordo com os gradientes espaciais de solução. Como resultado, em regiões de baixo gradiente as células são mescladas, enquanto nas regiões de alto gradiente as células são divididas. Uma camada limite é usada para descrever escoamentos em regiões próximas à parede. O modelo é baseado na chamada abordagem das funções de parede modificada, empregado para caracterizar fluxos laminares e turbulentos perto das paredes, e para descrever transições entre os dois tipos de escoamento. A modificação das funções de parede usa um perfil de Van Driest ao invés de um perfil de logaritmo. Se o tamanho da célula da malha próxima à parede é maior do que a espessura da última camada a tecnologia da camada limite integral é usada. O modelo fornece uma velocidade precisa e condições de temperatura para as equações de Navier-Stokes, que ainda são suplementadas por definições de propriedades termofísicas e outras equações governantes para os fluidos.

As simulações de escoamento permitem simular o comportamento de fluidos em função da densidade, viscosidade, condutividade térmica e calor específico. Permitem ainda simular o comportamento de espécies difusivas em função de pressão e temperatura, e espécies concentradas em misturas de fluidos. Frequentemente a equação governante de um fluido tem a forma da equação (30).

$$\rho = f(p, T, y), \quad (30)$$

onde $y = (y_1, \dots, y_M)$ é o vetor de concentração dos componentes de mistura do fluido.

Excluindo casos especiais, gases são considerados ideais, isto é, tem a equação governante na forma da equação (31).

$$\rho = \frac{P}{RT}, \quad (31)$$

onde R é a constante do gás a qual é igual ao cociente da constante universal dos gases R_{univ} dividida pela massa molecular do fluido M , ou pela mistura dos gases ideais, conforme a equação (32).

$$R = R_{univ} \sum_m \frac{y_m}{M_m}, \quad (32)$$

onde $y_m, m=1, 2, \dots, M$, são as concentrações dos componentes da mistura

M_m é a massa molecular dos componentes.

O Calor específico em pressões constantes, assim como as propriedades termofísicas dos gases (viscosidade e condutividade térmica), é especificado como função da temperatura. Além do que, cada um desses gases tem taxa de calor específico constante C_p/C_v .

Excluindo os casos especiais (líquidos compressíveis e líquidos não newtonianos), líquidos são considerados incompressíveis, isto é, a densidade de um líquido individual depende somente da temperatura, conforme a equação (33)

$$\rho = f(T) \quad (33)$$

A mistura de líquidos é definida através da equação (34)

$$\rho = \left(\sum_m \frac{y_m}{\rho_m} \right)^{-1} \quad (34)$$

O calor específico e as propriedades termofísicas do líquido (por exemplo viscosidade e condutividade térmica), são especificadas como funções da temperatura.

A equação governante dos gases reais se torna imprecisa em altas pressões ou nas proximidades da curva de transição da fase gás-líquido. Levando isto em consideração, a equação governante de um gás real junto com a equação relatada para propriedades termodinâmicas e termofísicas deve ser empregada em tais condições. Atualmente, esta opção deve ser usada somente para um gás individual, provavelmente misturado com gases ideais. No caso de gás real definido pelo usuário, a ferramenta Flow Simulation usa uma modificação customizada da equação de Redlich-Kwong, que pode ser expressa na forma adimensional conforme a equação (35).

$$p_r = T_r \cdot \left(\frac{1}{\Phi_r - b} - \frac{a \cdot F}{\Phi_r \cdot (\Phi_r + c)} \right) \quad (35)$$

onde $p_r = p/p_c$,

$$T_r = \frac{T}{T_c},$$

$$\Phi_r = V_r \cdot Z_c,$$

$$V_r = \frac{V}{V_c},$$

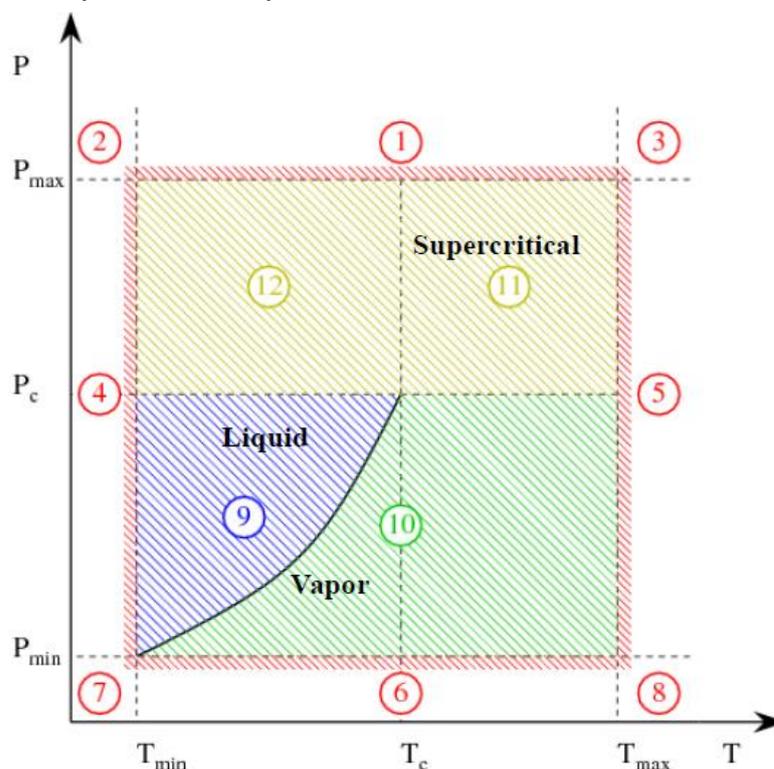
$$F = T_r - 1.5,$$

As variáveis p_c , T_c , e V_c são os parâmetros críticos do gás especificados pelo usuário, tais como: pressão, temperatura, e volume específico no ponto crítico. A variável Z_c é o fator de complexibilidade do gás que também define as constantes a, b e c. Um caso particular da equação (35), com $Z_c = 1/3$ (o que por sua vez significa que $b=c$) é a equação original de Redlich. Alternativamente, modificações levando em consideração a dependência da variável F na temperatura e o fator de inclinação de Pitzer podem ser usadas (modificação de Wilson, modificação de Barnes-King, ou a modificação de Soave). O calor específico de um gás real

em pressão constante (C_p) é determinado assim como a combinação da dependência de temperatura do “gás ideal” especificada pelo usuário e o calor específico (C_p^{ideal}), com uma correção calculada automaticamente. O calor específico em volume constante (C_v) é calculado a partir de C_p por meio da equação governante. A dependência pela viscosidade dinâmica η do gás é especificada na forma da lei de potência $\eta = a \cdot T^n$ e a mesma propriedade para líquidos é especificada quer em uma forma de lei de potência semelhante $\eta = a \cdot T^n$ ou na forma exponencial $\eta = 10^{a(\frac{1}{T} - \frac{1}{n})}$. Assim a correção é dada de acordo com as equações de Jossi-Stiel-Thodos para gases não polares ou equações de Stiel-Thodos para gases polares, a julgar pelo atributo de polaridade especificado pelo usuário. A dependência básica para condutividade térmica λ da substância em estado líquido e gasoso é especificada pelo usuário quer na forma linear $\lambda = a + n \cdot T$ ou na forma de lei de potência $\lambda = a \cdot T^n$, e a correção é determinada a partir da equação de Stiel-Thodos.

Os casos de gases reais predefinidos, têm a modificação personalizada da equação de Redlich-Kwong da mesma forma como a Equação (35), usada com a distinção de que os coeficientes a , b e c são explicitamente especificados como dependentes do T_r para reproduzir a curva de transição da fase gás-líquido em $P < P_c$ e o isocore crítico em $P > P_c$ com uma precisão maior. A Figura 21 ilustra um Diagrama de equilíbrio de fases para uma substância.

Figura 21- Diagrama de equilíbrio de fases para uma substância



Para este tipo de diagrama PXT, quando os pontos calculados (p, T) caem fora dos limites de temperatura e pressão (zonas 1-8) ou ultrapassam a curva de transição da fase gás-liquido (zona 9), os avisos correspondentes são emitidos e as propriedades do gás real são extrapoladas linearmente. Uma mistura real com gases ideais, sem que se considere misturas com múltiplos gases, tem suas propriedades determinadas através de uma média ponderada com frações de massa ou volume, conforme a equação (36).

$$v = \sum_{i=1}^N Y_i v_i \quad (36)$$

onde v é a propriedade da mistura,

N é o número total de gases misturados (dos quais alguns reais e outros ideais),

Y_i é a fração de massa (quando estamos calculando C_p) ou o volume de fração (quando estamos calculando μ e λ) do i -ésimo gás na mistura.

A condição de pressão atmosférica é interpretada pela ferramenta Flow Simulation como uma pressão total para fluxos de entrada e como uma pressão estática para fluxos de saída.

As paredes sólidas são consideradas impermeáveis e se a transferência de calor no meio líquido e no meio sólido não for considerada, uma das condições de fronteira expostas pela equação (37) pode ser imposta na parede sólida (ou à temperatura da parede) ou ao fluxo de calor conforme a equação (38).

$$T = T_w, \quad (37)$$

$$q = q_w \quad (38)$$

O valor será positivo para fluxos de calor do fluido para o sólido, igual a zero para paredes adiabáticas, e negativo para fluxos de calor do sólido para o fluido. Ao considerar a transferência de calor conjugado no fluido e no meio sólido, a troca de calor entre fluido e sólido é calculada por simulação de escoamento. Os parâmetros de fluxo são transferidos a partir de regiões do fluido adjacente e médias circunferenciais sobre os limites das regiões rotativas como condições de contorno, se uma ou algumas regiões giratórias axissimétricas que não se cruzam forem especificadas.

A condição de periodicidade pode ser aplicada se o modelo consistir em características geométricas idênticas dispostas em ordem linear periódica. Condições de fronteiras periódicas são especificadas no par de fronteiras do domínio computacional para a direção selecionada a qual uma característica geométrica ou um grupo de características se repete regularmente ao longo da distância. As condições de fronteira periódica permitem reduzir o tempo de análise por calcular o escoamento de fluido apenas através de um pequeno

grupo com características geométricas idênticas ou mesmo apenas para um recurso, mas tendo em conta a influência de outras características idênticas no padrão.

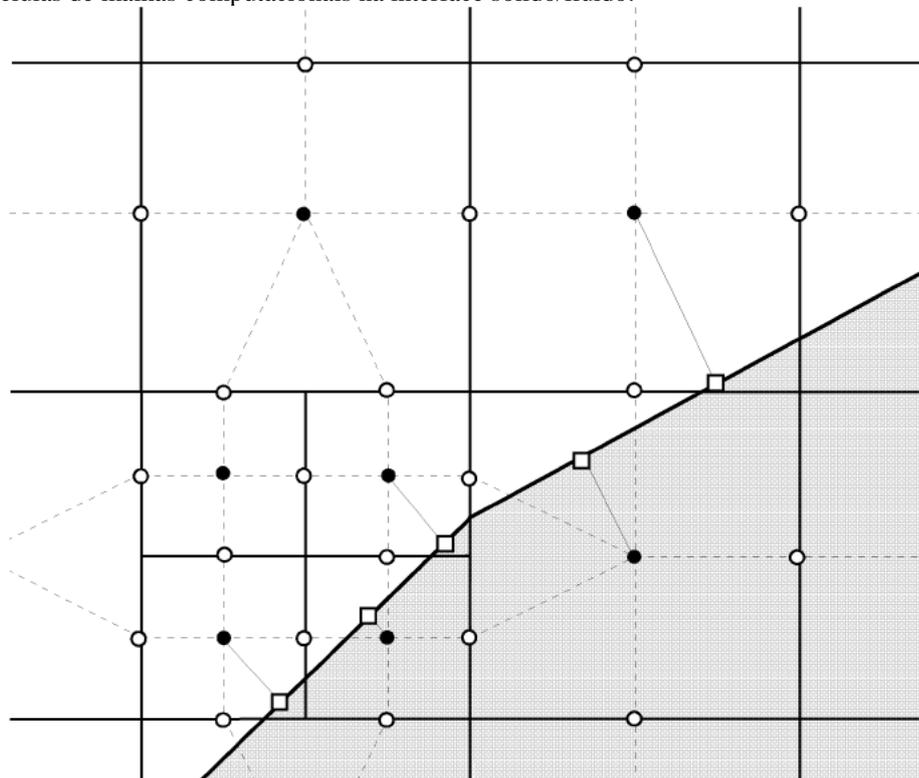
O método de volume finito centrado na célula é usado para obter aproximação conservativa das equações governamentais nas malhas retangulares refinadas localmente. As equações governamentais são integradas sobre um volume de controle o qual é uma célula de grade, e então aproximada com os valores centrados na célula das variáveis básicas. As leis de conservação integrais podem ser representadas na forma de volume celular e através da equação (39) (que é uma equação integral de superfície) sendo substituídas pela forma discreta apresentada na equação (40).

$$\frac{\partial}{\partial t} \int U dv + \oint F \cdot ds = \int Q dv \quad (39)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (Uv) + \sum_{\text{superfície da célula}} F \cdot S = Qv \quad (40)$$

Considerando a equação (40) para células de malhas parciais, as faces adicionais do limite e os fluxos de limite correspondentes são introduzidos tomando as condições de fronteira e geometrias levadas em conta conforme ilustra a Figura 22, bem como um procedimento de cálculo especial é usado. Como resultado, a influência da interface sólido/líquido na solução do problema é calculada com muita precisão.

Figura 22- Células de malhas computacionais na interface sólido/fluido.



Seguindo a abordagem simples, uma equação discreta de pressão tipo elíptica é derivada por transformações algébricas das equações discretas originalmente derivadas para massa e momento, levando em conta condições de fronteira e velocidade.

Os algoritmos numéricos representados nas equações (41) a (47) são usados para calcular parâmetros no nível de tempo (n+1) usando valores conhecidos no nível do tempo (n). O índice 'n' indica o nível do tempo, e '*' denota valores intermediários de parâmetros de fluxo.

$$\frac{U^* - U^n}{\Delta t} + A_h(U^n, p^n)U^* = S^n, \quad (41)$$

$$L_h \delta p = \frac{\text{div}_h(\rho \mathbf{u}^*)}{\Delta t} + \frac{1}{\Delta t} \frac{\rho^* - \rho^n}{\Delta t}, \quad (42)$$

$$\rho^* = \rho(p^n + \delta p, T^*, y^*), \quad (43)$$

$$\rho \mathbf{u}^{n+1} = \rho \mathbf{u}^* - \Delta t \cdot \text{grad}_h \delta p, \quad (44)$$

$$p^{n+1} = p^n + \delta p, \quad (45)$$

$$\rho T^{n+1} = \rho T^*, \rho \kappa^{n+1} = \rho \kappa^*, \rho \varepsilon^{n+1} = \rho \varepsilon^*, \rho Y^{n+1} = \rho Y^*, \quad (46)$$

$$\rho^{n+1} = \rho(\rho^{n+1}, T^{n+1}, Y^{n+1}) \quad (47)$$

onde $\mathbf{U} = (\rho \mathbf{u}, \rho T, \rho \kappa, \rho \varepsilon, \rho \mathbf{y})^T$ é o conjunto de variáveis básicas excluindo pressão p

$\mathbf{u} = (u_1, u_2, u_3)^T$ é o vetor de velocidade

$\mathbf{y} = (y_1, y_2, \dots, y_M)^T$ é o vetor de concentração do componente em misturas de fluidos

$\delta p = p^{n+1} - p^n$ é uma variável auxiliar chamada de correção de pressão

Estes parâmetros são funções discretas armazenadas no centro da célula e devem ser calculadas usando das equações discretas (41) à (47), que se aproximam de equações diferenciais governantes. Nestas equações, A_h , div_h , grad_h e $L_h = \text{div}_h \text{grad}_h$ são operações discretas que se aproximam das operações diferenciais correspondentes com precisão de segunda ordem. A equação (41) corresponde ao primeiro passo do algoritmo quando as equações discretas de convecção/difusão totalmente implícitas são resolvidas para obter valores intermediários de momento e valores finais de parâmetros de turbulência, temperatura, e concentração de espécies. A equação do tipo elíptica (42) é usada para calcular correções de pressão δp e é definida de tal forma que o campo de momento final $\rho \mathbf{u}^{n+1}$ calculado a partir da equação (41) satisfaz as equações de continuidade implícitas totalmente discretas. Valores finais dos parâmetros de fluxo são definidos pelas equações (43) à (47).

Para resolver os sistemas assimétricos de equações lineares que chegam por aproximação às equações de momento, temperatura e espécie, um método de gradiente conjugado generalizado e pré-condicionado é usado.

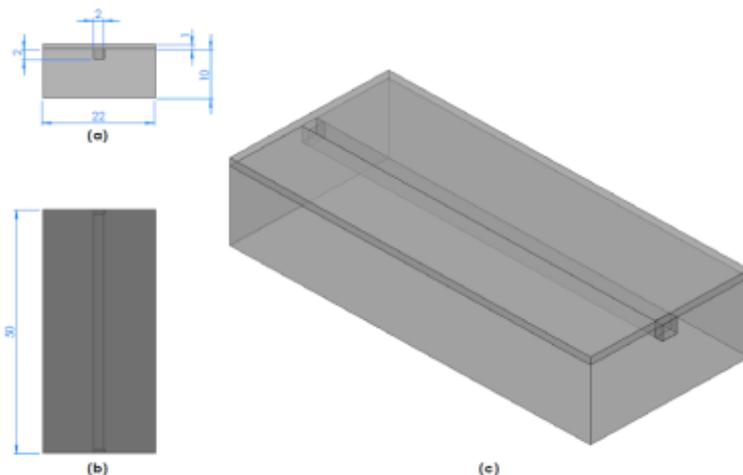
Para solucionar problemas algébricos simétricos por correção de pressão na equação (42), um procedimento iterativo original duplamente pré-condicionado é usado, baseado em um método de grades múltiplas especialmente desenvolvido.

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Avaliação da queda de pressão em escoamentos internos por simulação fluidodinâmica computacional

As temperaturas citadas durante todo o trabalho, para fins de cálculo dos valores das propriedades a serem medidas, foram adotadas na unidade absoluta (Kelvin). Os ensaios de modelagem e simulação fluidodinâmica foram realizados com o programa SolidWorks 2013, através da ferramenta “flow simulation”. Para caracterizar o comportamento de queda de pressão relacionada aos escoamentos em canais retos foi projetado um corpo sólido com formato em paralelepípedo e dimensões de 50mm x 22mm x 10 mm. Um canal com secção transversal de 2 mm x 2 mm foi projetado em uma das maiores faces unindo as duas faces menores do paralelepípedo e posteriormente foi fechado com o auxílio de uma tampa com 1 mm de espessura. Esta peça sólida, projetada apenas para simulações, caracterizada pelo formato em paralelepípedo e pela união de suas duas faces menores através de um canal com secção transversal quadrada foi caracterizada ao longo dos testes de simulação como reta padrão, conforme ilustra a Figura 23.

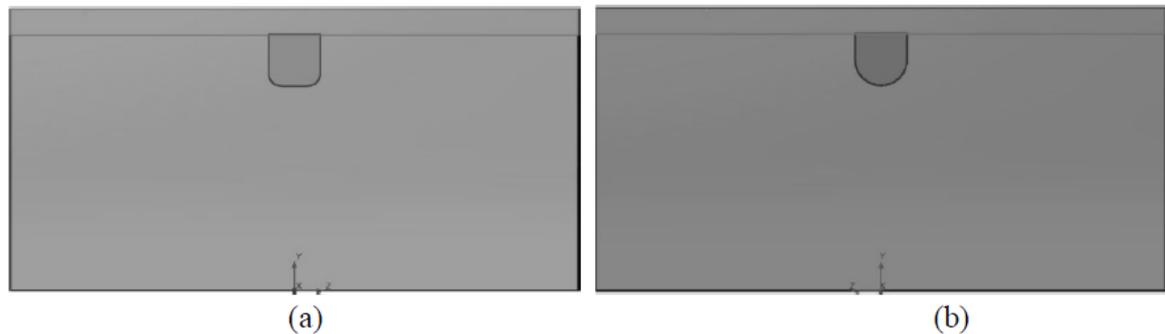
Figura 23- Imagem frontal (a), superior (b), e isométrica (c) do corpo sólido em forma de paralelepípedo definido como reta padrão.



Fonte: o autor.

Outros corpos sólidos, projetados apenas para simulações, com pequenas variações no canal que interliga as duas faces menores também foram construídos com base na reta padrão. As primeiras variações ocorreram apenas no formato da secção transversal do canal, com os “cantos vivos” da parte inferior recebendo filetes com raios de 0,5 e 1 mm, conforme ilustra a Figura 24.

Figura 24- Imagem da secção transversal do canal ou reta padrão com filetes com raio de 0,5 (a) e 1 mm (b) nos cantos inferiores



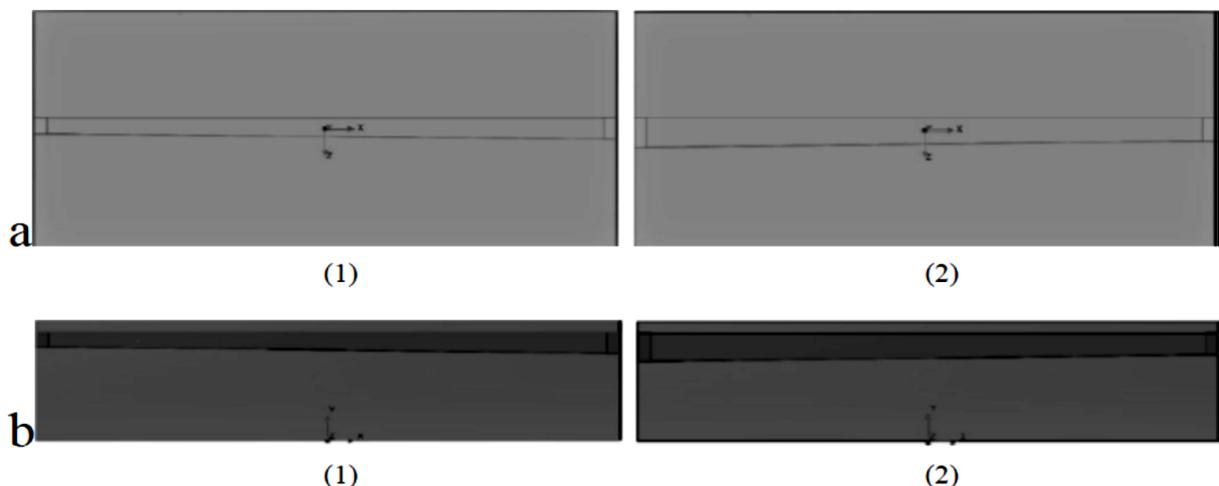
Fonte: o autor.

A segunda modificação da reta padrão ocorreu apenas em uma das extremidades de cada peça, que alcançaram, respectivamente, 1,4 e 2,6 mm de largura.

Os últimos corpos sólidos projetados com variações baseadas na reta padrão também sofreram variações apenas em uma das extremidades de seus canais que, respectivamente, alcançaram 1,4 e 2,6 mm de profundidade.

A Figura 25 ilustra as duas novas retas projetadas com variações na largura na altura da secção transversal, respectivamente.

Figura 25- Imagens da reta padrão. Vista superior da extremidade de saída do canal (a) com largura 1,4 (a1) e 2,6 mm (a2); Vista lateral da extremidade de saída do canal (b) com altura de 1,4 (b1) e 2,6 (b2) mm

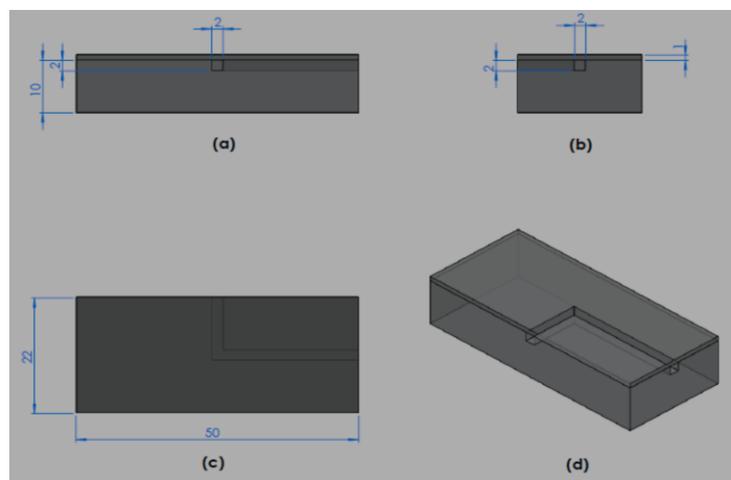


Fonte: o autor.

A condição padrão para as simulações foi com nível 6 de resolução, corpos sólidos caracterizados em grafite com uma temperatura inicial em 373,15K (100° C) e na extremidade do canal localizada na face frontal das peças foi adotada uma vazão de 1L/min para entrada de água com temperatura inicial de 293,15K (20° C). Na face traseira de cada uma das peças (extremidade de saída da água) foi adotada a pressão atmosférica padrão.

O comportamento de queda de pressão de escoamentos em curvas foi caracterizado também através de corpos sólidos projetados através do programa SolidWorks, apenas através de simulações. Estes corpos sólidos também foram projetados com dimensões de 50 mm x 22 mm x 10 mm. Em uma das faces com maior área foi construído um canal com secção transversal de 2 mm x 2 mm unindo uma das menores faces laterais à uma das maiores faces laterais através de uma curva com ângulo reto localizada no centroide da face frontal. A face do paralelepípedo a qual o canal foi construído (face superior) foi fechada com o auxílio de uma tampa com 1 mm de espessura e todo este conjunto foi caracterizado ao longo dos testes como nossa curva padrão, ilustrada através da Figura 26.

Figura 26- Imagem lateral (a), frontal (b), inferior (c), e isométrica (d) do corpo sólido caracterizado como curva padrão.

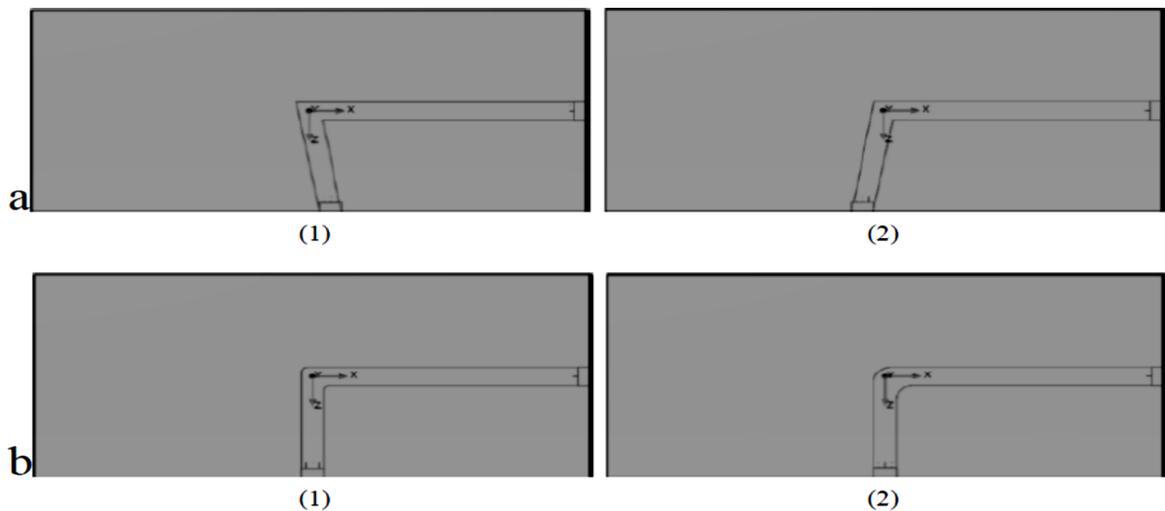


Fonte: o autor.

Os primeiros corpos sólidos modificados para verificar variações de comportamento de escoamentos em curvas foram construídos com variações apenas no ângulo desta curva (80 e 100°). A segunda modificação no corpo sólido caracterizado como curva padrão ocorreu nos cantos vivos presentes na mudança de direção do canal. Os dois cantos vivos receberam simultaneamente a aplicação de filetes com raios similares, gerando assim dois

novos corpos sólidos. As peças tiveram filetes caracterizados com raios de 0,5 mm e 1,5 mm, conforme ilustra a Figura 27.

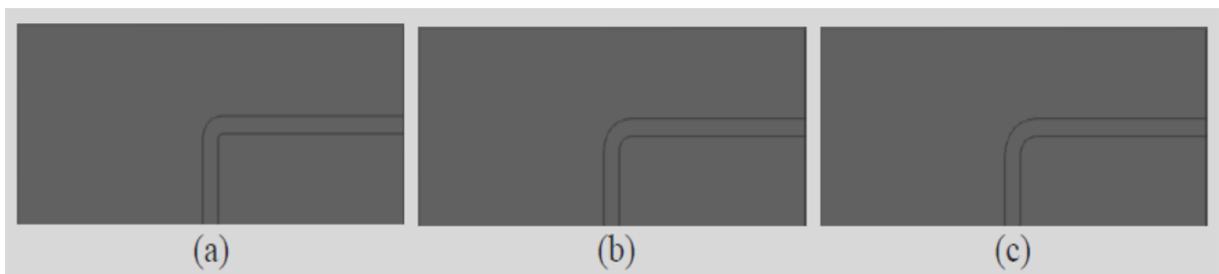
Figura 27- Imagens da vista superior da curva padrão: após mudança de direção de ângulo (a) de 80° (a1) e de 100° (a2); e inserção de filetes (b) com raio de 0,5 (b1) e 1,5 mm (b2)



Fonte: o autor.

A terceira modificação, também tratou da colocação de filetes nos dois cantos vivos formados durante a mudança de direção do canal. Três novos corpos sólidos foram criados, o primeiro com filetes internos e externos com raios de 0,5 mm e 2,5 mm, respectivamente; o segundo, com 1mm e 3 mm; e o terceiro com 1,5 mm e 3,5 mm, conforme ilustra a Figura 28.

Figura 28- Imagens da vista superior da curva padrão após inserção de filetes com raio de 0,5 mm no canto interno e 2,5 mm no canto externo (a); raio de 1mm no canto interno e 3 mm no canto externo (b); e raio de 1,5 mm no canto interno e 3,5 mm no canto externo (c).



Fonte: o autor.

A simulação ocorreu com corpo sólido projetado em grafite e temperatura inicial de 373,15K (100° C). Na extremidade do canal localizada na face frontal de cada peça foi simulada a entrada de água com temperatura inicial de 293,15 K (20° C) e vazão de 1 L/min.

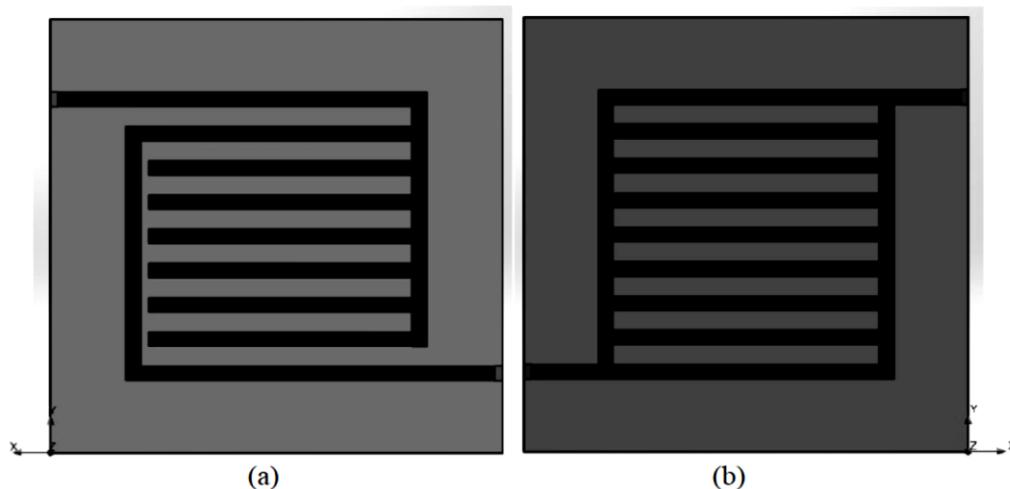
Na extremidade de saída do canal foi adotada a pressão atmosférica padrão e novamente 6 foi o nível de resolução adotado.

4.2.2 Simulações de queda de pressão nas placas de distribuição de reagentes

Para caracterizar a queda de pressão de escoamentos nas arquiteturas de canais de fluxo que misturaram canais contínuos e interdigitados na mesma placa, foram projetadas inicialmente duas placas de distribuição de reagentes, uma PDRCP e uma PDRCPI, ambas com dimensões de 60 mm x 60 mm x 10 mm (apenas para simulação).

Os canais com seção transversal de 2 mm x 2 mm ocuparam uma área principal de 40 mm x 40 mm em uma das faces de cada placa. A Figura 29 ilustra a vista a frontal de cada placa. As simulações fluidodinâmicas tiveram resolução nível 6, ambas as placas foram caracterizadas em grafite e temperatura inicial de 373,15 K. Cada placa foi tampada com um corpo sólido de mesmo material e espessura de 1 mm.

Figura 29 – Imagem da vista frontal das placas de canais de fluxo PDRCPI (a) e PDRCP (b) projetadas com o *software* SolidWorks para os ensaios de simulação.

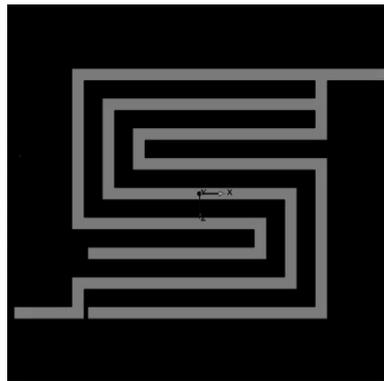


Fonte: o autor

A PDRCPI, na extremidade do canal localizada na face lateral esquerda teve simulada a entrada de hidrogênio com uma vazão de 1 L/min e temperatura inicial controlada em 293,15K (20° C). Na extremidade de saída (face lateral direita) foi adotada a pressão atmosférica padrão. A PDRCP, na extremidade do canal localizada na face lateral direita teve simulada a entrada de hidrogênio também com uma vazão de 1 L/min e temperatura inicial controlada em 293,15K (20° C). Na extremidade de saída do canal (face lateral esquerda) foi adotada a pressão atmosférica padrão. Os testes seguiram com uma placa de distribuição de

reagentes em serpentinas paralelas (PDRSP) sendo adaptada com características interdigitais. Dois dos três canais paralelos em serpentina que conectam a entrada à saída da placa foram adaptados para perderem conexão direta com a saída mantendo apenas conexão direta à via de entrada para o fluido reagente, gerando assim a nova placa de distribuição de reagentes com canais em serpentinas paralelas interdigitadas (PDRSPI) ilustrada através da Figura 30 (também construída para testes práticos). Para a realização da simulação, a placa foi caracterizada com propriedades do grafite e tampada através de um corpo sólido de mesmo material com espessura de 1 mm. Na extremidade do canal localizada na face lateral direita foi simulada a entrada de água com uma vazão de 1 L/min e temperatura inicial de 293,15K (20° C). A placa teve temperatura controlada em 373,15K (100° C). Na extremidade do canal localizada na face lateral esquerda (saída da água) foi adotada a pressão atmosférica padrão.

Figura 30 – Imagem da vista frontal da placa PDRSPI projetada com o SolidWorks para os ensaios de simulação.

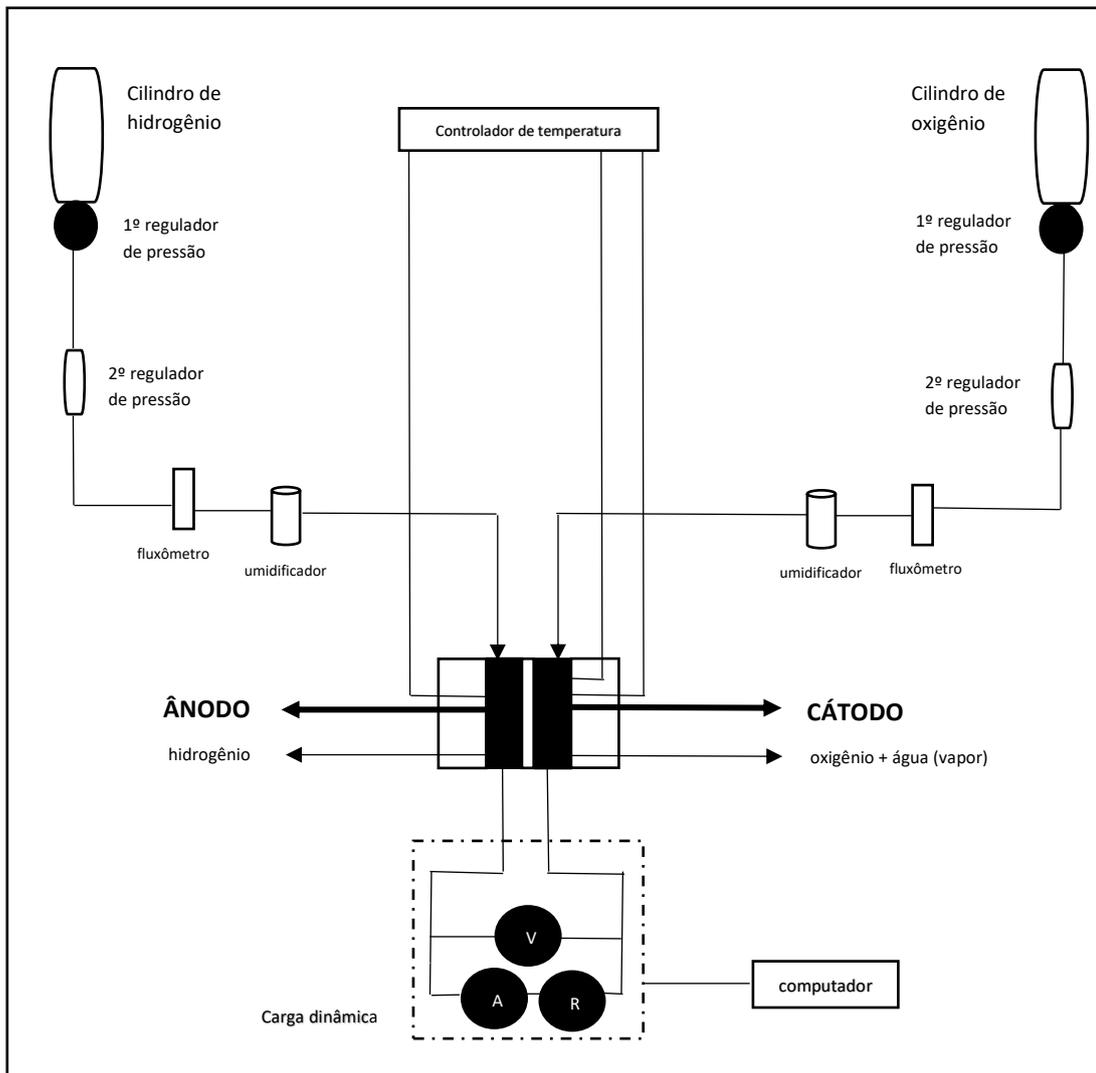


Fonte: o autor

4.2.3 Levantamento das curvas de polarização

A Figura 31 ilustra o diagrama de fluxo simplificado da unidade da PEMFC. As estequiometrias permaneceram fixas durante os testes práticos e para equipar o protótipo de célula a combustível estavam à disposição o par de PDRSPI, os MEAs do tipo 1 e o par de PDRSP. A pressão para o hidrogênio e o oxigênio foi regulada em 2 atm. A vazão de hidrogênio foi de 161 mL/min e de oxigênio foi de 218 mL/min. Ambos os reagentes foram umidificados através da passagem prévia por um *container* fechado contendo água deionizada, termicamente isolada com um controlador de temperatura, antes de penetrar na célula. O grau de umidificação foi controlado através da temperatura da água presente no *container* e quanto maior era a temperatura, maior era o grau de umidificação do gás.

Figura 31- Diagrama de fluxo simplificado do sistema com a PEMFC unitária.



Fonte: o autor.

A temperatura geral da célula foi controlada através de aquecedores em contato com as placas de distribuição de reagentes e um termostato conectado à uma das placas (ambas as placas se encontravam em equilíbrio térmico). Os aquecedores e o termostato foram também conectados à um sistema de controle de temperatura (modelo CTT-10) produzido pela empresa Electrocell.

A célula a combustível foi conectada em paralelo com uma carga dinâmica (Electrocell modelo cdr50a-2) e um computador. O desempenho do protótipo da PEMFC foi determinado através de curvas de polarização e curvas de potência coletadas sob diferentes condições. Através da variação da resistência ôhmica da carga dinâmica os valores de corrente elétrica (I) puderam ser medidos com seus correspondentes valores de potencial elétrico (V). O programa de computador SCDinâmica (Electrocell) foi usado para registrar as curvas de polarização e curvas de potência com base na Lei de Ohm, ilustrada através da equação (48).

$$V = R \times I \quad (48)$$

onde V é a diferença de potencial elétrico, medida em volts (V)

R é a resistência elétrica medida em ohm (Ω)

I é a intensidade de corrente elétrica, medida em ampère (A)

As incertezas de medição para estes testes práticos foram calculadas segundo a Equação (49) (JOURNAL OF HEAT TRANSFER, 1993).

$$U = \sqrt{B^2 + S^2} \quad (49)$$

Onde U é a incerteza de medição experimental

B é o erro sistemático e S é o erro aleatório.

O erro sistemático pode ser originado a partir de um efeito reconhecido de uma grandeza de influência em um resultado de medição. Por exemplo, a má calibração de um instrumento de medição pode acrescentar sistematicamente sempre os mesmos valores de medidas durante um determinado teste.

Os testes realizados no Centro de Células a Combustível e Hidrogênio (USP) usaram cargas dinâmicas calibradas com multímetro de precisão através de manutenções preventivas mensais. O erro sistemático ficou dependente da região de corrente, mas em hipótese alguma chegou próximo aos 5%, caracterizando assim $B < 0,05$, valor este muito abaixo do máximo de 10% toleráveis pelo editorial usado como referência (JOURNAL OF HEAT TRANSFER, 1993).

O erro aleatório corresponde às diferenciações entre os valores das observações individuais (q_k) por causa de variações aleatórias nas grandezas de influência dos efeitos aleatórios. Este erro aleatório é obtido através da raiz quadrada positiva da variância $s^2(q_k)$, calculada através da equação (50) mostrada abaixo.

$$s^2(\bar{q}) = \frac{s^2(q_k)}{n} = \frac{1}{n(n-1)} \sum_{k=1}^n (q_k - \bar{q})^2 \quad (50)$$

onde n é o número de observações

q_k corresponde a uma observação k e

\bar{q} é a média das observações

Os testes experimentais com PEMFC, foram determinados sempre pela execução de 3 medições e nas oportunidades em que o valor de uma amostra mais se afastou do valor da média a diferença entre estes valores ficou em 0,009 A, chegando a uma estimativa de erro aleatório máximo de 0,00625.

Com base nestes valores foi possível concluir que, em uma situação extrema, com o erro sistemático (B) em 0,05 e o erro aleatório (S) em 0,00625 teríamos uma incerteza de

medição (U) de 0,050389105, valor este bem abaixo dos 10% de incerteza toleráveis segundo a referência utilizada.

4.2.4 Placas de distribuição de reagentes como ferramenta de gestão do *crossover* em uma DA-PEMFC

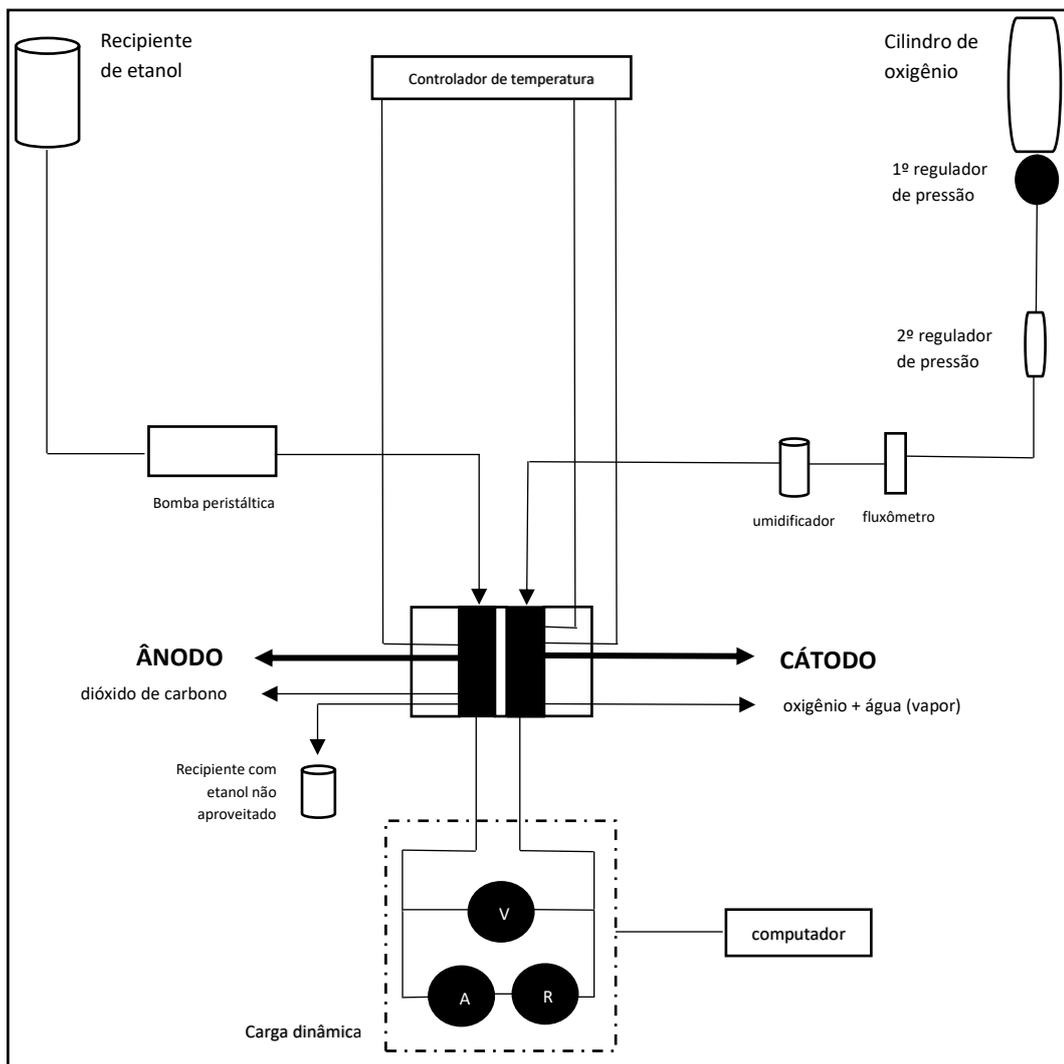
Os experimentos computacionais iniciais foram realizados através do recurso de fluidodinâmica computacional simulando individualmente o comportamento do ânodo e do cátodo durante o funcionamento de uma DA-PEMFC. Duas condições para o ânodo e outras duas para o cátodo foram simuladas (ambas com nível 6 de resolução), usando PDRSPIFs e PDRSPFs. Água foi usada no lado do ânodo, aplicada na entrada dos canais de fluxo com vazão de 12 mL/min e temperatura ambiente (298,15K). O comportamento fluidodinâmico do reagente foi simulado no lado do cátodo com oxigênio em uma temperatura de 298,15K (25° C) e vazão de 1 L/min na entrada do canal. Em todas as simulações, a temperatura das placas de canais de fluxo foi de 353,15K (80° C), enquanto uma pressão atmosférica padrão foi assumida na saída dos canais.

Os experimentos práticos foram efetuados em seguida com o mesmo protótipo de PEMFC descrito anteriormente. Entretanto, como este protótipo foi alimentado com uma solução aquosa de 1 M de etanol no ânodo e oxigênio no cátodo, o mesmo protótipo pôde aqui ser identificado como uma DE-PEMFC. No sistema experimental com a DE-PEMFC uma bomba peristáltica no lado do ânodo e dois reguladores de pressão associados à um fluxômetro no lado do cátodo permitiram o fluxo dos reagentes com uma estequiometria fixa. A taxa de vazão do etanol foi de 12 mL/min, a pressão do oxigênio foi regulada em 2 atm. e a vazão do mesmo em 1 L/min. A temperatura da célula foi controlada por aquecedores conectados em ambas as placas de distribuição de reagentes e um termostato fixado à uma das duas placas (que se encontravam em equilíbrio térmico). Os aquecedores e o termostato foram conectados à um sistema de controle de temperatura (Model: CTT-13) e a carga dinâmica (Model: fpc13a-2b) foi conectada à célula a combustível e à um computador.

A temperatura geral da célula foi medida através de termopares localizados em cada uma das placas. A empresa FUTURE-S&T (SC/BR) projetou e produziu a carga dinâmica e o sistema de controle de temperatura especialmente para realização deste estudo com a máxima capacidade de medição de corrente da carga dinâmica propositalmente em 0,62 A (ainda que a DE-PEMFC tivesse capacidade de produzir uma densidade de corrente aproximada de 190 mA/cm²). Com a área principal de ocupação dos canais de fluxo em 9 cm², uma densidade de

corrente máxima de 70 mA/cm^2 foi garantida, elencando assim uma região do gráfico onde o desempenho da célula é mais susceptível ao fenômeno do *crossover*. Através de variações nos valores da resistência ôhmica da carga dinâmica, a corrente elétrica (I) pôde ser medida com os valores de tensão correspondentes (V), permitindo assim a obtenção das curvas de polarização e curvas de potência. A Figura 32 ilustra um diagrama de fluxo simplificado do sistema experimental com DE-PEMFC.

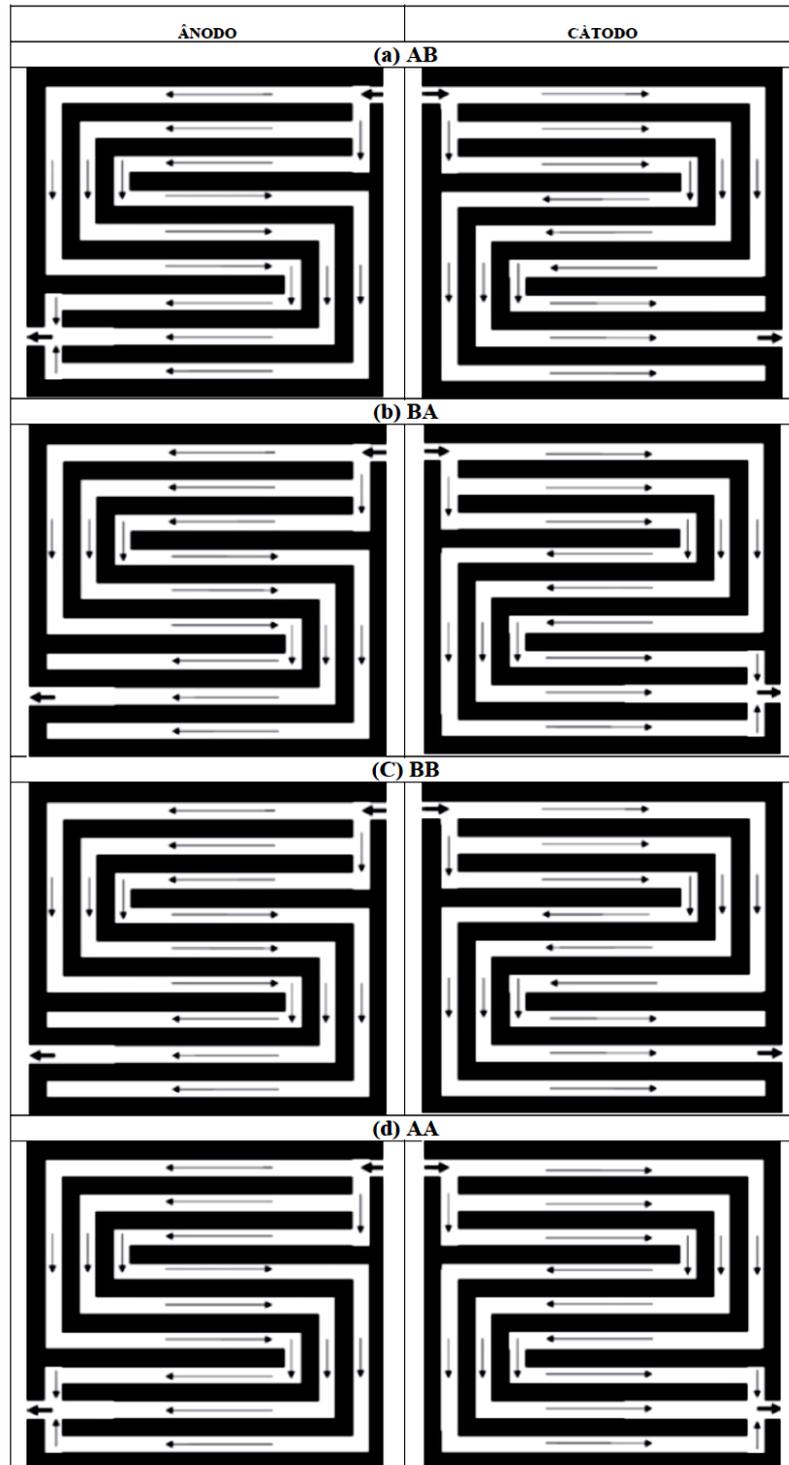
Figura 32- Diagrama de fluxo simplificado do sistema com DE-PEMFC unitária.



Fonte: o autor.

As medidas coletadas a partir da DE-PEMFC foram realizadas com 4 diferentes combinações entre as PDRSPs (A) e as PDRSPIs (B) no ânodo e no cátodo da célula conforme ilustrado através da Figura 33. Para garantir um máximo *crossover* durante os testes, a concentração do etanol foi de 1 M e a temperatura da célula foi controlada em $353,15\text{K}$ (80°C) (SU et al., 2005).

Figura 33- Imagem das placas de distribuição de reagentes PDRSP (A) e PDRSPI (B) nas 04 combinações usadas no ânodo/cátodo. A/B (a); B/A (b); B/B (c); A/A (d).



Fonte: o autor.

No LaPol (UFRGS), onde os testes foram realizados, as cargas dinâmicas também foram calibradas com multímetro de precisão através de manutenção preventiva. O erro sistemático tornou-se dependente da região de corrente, chegando a um valor máximo de

6,7 %, alcançando assim $B = 0,067$, valor este muito abaixo dos 10% toleráveis pela referência adotada (JOURNAL OF HEAT TRANSFER, 1993). Cada medição relativa aos testes experimentais com DE-PEMFC foi executada 3 vezes e na situação em que o valor de uma amostra mais se afastou do valor da média a diferença de valor alcançou 0,013 A, gerando erro aleatório máximo de 0,009128 com incerteza de medição (U) 0,067618, valor bem abaixo dos 10% máximos de incerteza requerida para os padrões de incerteza de medição adotados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados estão apresentados e discutidos com relação aos testes preliminares usando simulação fluidodinâmica computacional, e aos relacionados à gestão da água em uma PEMFC; quanto a gestão do *crossover* em uma DA-PEMFC, e quanto aos testes relativos aos novos *designs* de canais de fluxo propostos neste trabalho, inspirados em padrões de biomimética.

5.1 SIMULAÇÕES FLUIDODINÂMICAS COMPUTACIONAIS DO COMPORTAMENTO DE QUEDA DE PRESSÃO EM ESCOAMENTOS INTERNOS

Durante todas as simulações fluidodinâmicas computacionais o valor da variação de pressão durante os escoamentos foi calculado através da diferença entre as pressões de entrada e as pressões de saída no canal, conforme a Equação (51). O escoamento foi avaliado em canais retilíneos (5.1.1) e curvos (5.1.2).

$$\Delta P = P_e - P_s \quad (51)$$

onde ΔP é a variação de pressão

P_e é a pressão de entrada no canal

P_s é a pressão de saída no canal

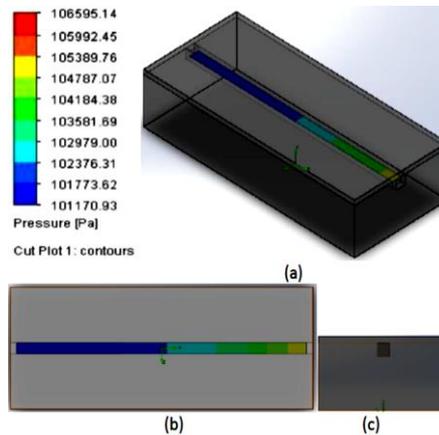
5.1.1 Escoamentos em retas

Os resultados relacionados às simulações na reta padrão mostraram que conforme a água se aproxima da saída, existe uma queda de pressão do reagente, ilustrada pela Figura 34.

Os valores máximos e mínimos de pressão do fluido (água) durante este escoamento foram 106.595,14 Pa e 101.170,93 Pa, respectivamente, originando queda de pressão de 5.424,21 Pa ($\Delta P = -5.424,21$ Pa). O acréscimo de filetes aos cantos vivos presentes na parte inferior da secção transversal do canal não gerou mudança no comportamento da pressão da água durante o escoamento. Quanto maior a aproximação com a face oposta à entrada do canal, maior foi a queda de pressão do fluido. Os filetes com raios de 0,5 mm geraram valores máximos e mínimos de pressão de 106.787,50 Pa, e 101.170,77 Pa respectivamente, gerando queda de pressão de 5.616,73 Pa ($\Delta P = -5.616,73$ Pa) durante o escoamento. Independentemente do raio adotado para caracterização do filete, o comportamento relacionado à queda de pressão sempre se repetiu, aumentando conforme a distância percorrida dentro do canal. Filetes com

raios de 1mm geraram pressão máxima de 107.838,33 Pa e mínima de 101.129,46 Pa, caracterizando queda de pressão de 6.708,87 Pa ($\Delta P = -6.708,87$ Pa).

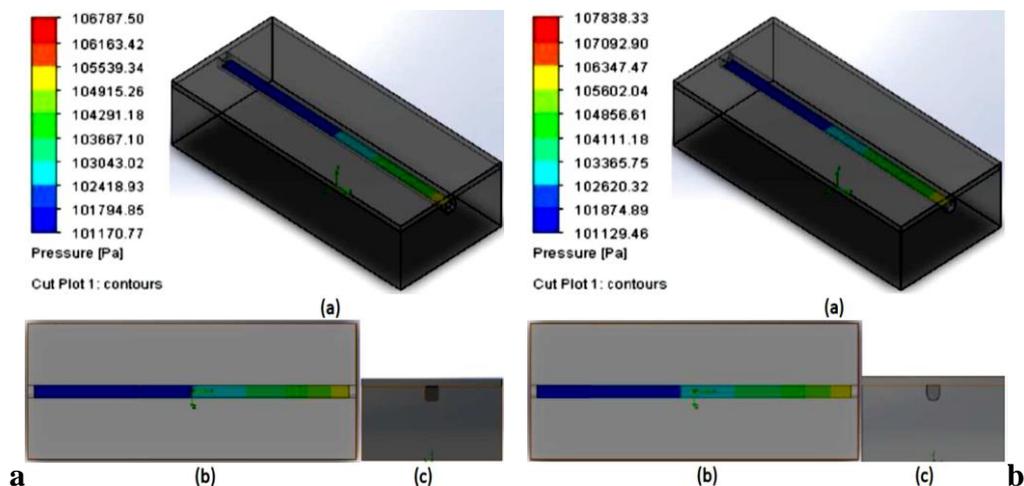
Figura 34- Imagens da simulação fluidodinâmica do escoamento de água na reta padrão. Vista isométrica (a), superior (b) e frontal (c).



Fonte: o autor

A similaridade de comportamento (quanto maior o valor do raio que caracteriza o filete, maior a diferença entre a pressão mínima e a pressão máxima no escoamento) caracterizou valores de queda de pressão diretamente proporcionais aos valores de raio dos filetes. Conforme foi aumentado o valor deste raio, menor a área da secção transversal do canal, mostrando a área de uma secção transversal como variável inversamente proporcional à queda de pressão de um fluido durante os escoamentos. A Figura 35 mostra imagens 3D que ilustram a queda de pressão no interior de canais caracterizados por filetes com raios de 0,5 e 1 mm.

Figura 35- Imagens da simulação fluidodinâmica do escoamento de água em filetes com raio 0,5 (a) e 1 mm (b) nos cantos inferiores da secção transversal. Vista isométrica (aa; ba), superior (ab; bb) e frontal (ac; bc).



Fonte: o autor

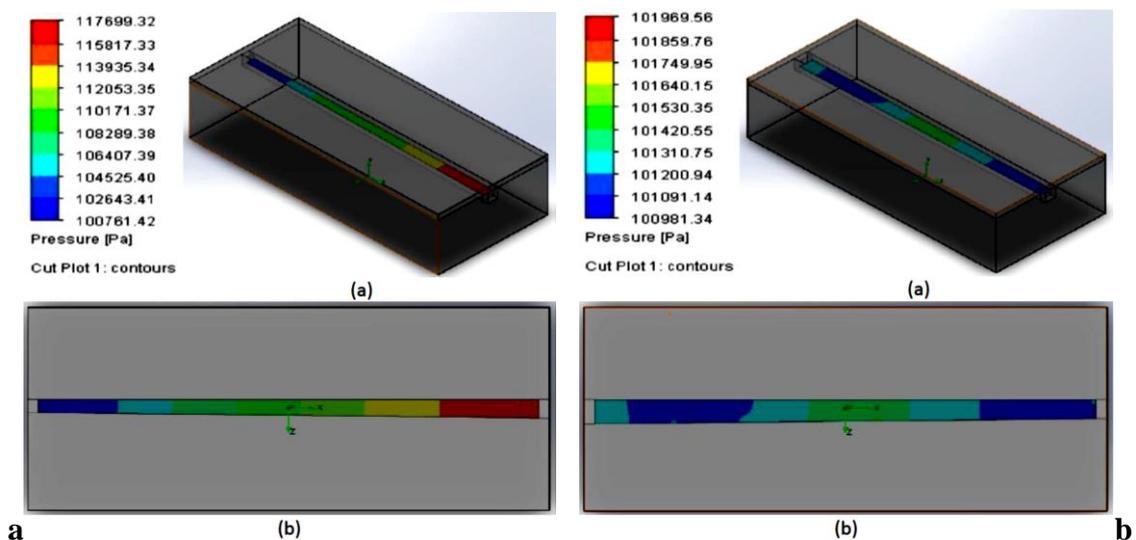
Os primeiros testes com modificações nos raios dos filetes geraram uma área de secção transversal constante no percurso entre a entrada e a saída do fluido, mas com a variação gradativa da área da secção transversal conforme a distância longitudinal do canal, o comportamento fluidodinâmico foi um pouco diferente, com uma diferença de pressão mais acentuada entre a entrada e a saída.

Um canal com largura de entrada em 2mm e a largura de saída em 1,4 mm alcançou uma pressão máxima de 117.699,32 Pa e mínima de 100.761,42 Pa, caracterizando assim uma queda de pressão de 16.937,9 Pa ($\Delta P = -16.937,9$ Pa) durante o escoamento. Um aumento gradativo da largura do canal na reta padrão conforme a progressão do escoamento do fluido, diferentemente da situação anterior, gerou uma condição parcial de estabilidade da pressão, com valor máximo de 111.969,56 Pa (próximo a metade da distância longitudinal do canal) e valor mínimo de 100.981,34 Pa (próximo as duas extremidades do canal), caracterizando assim uma queda de pressão de 10.988,22 Pa ($\Delta p = -10.988,22$ Pa).

A relação inversamente proporcional entre a área da secção transversal e a velocidade de escoamento do fluido também pôde ser destacada durante os testes, com valor de 4,237 m/s para a largura na saída do canal em 2,6 mm e valor de 6,929 m/s para largura de 1,4 mm na saída do canal.

A Figura 36 mostra imagens 3D que ilustram o comportamento da pressão em canais onde apenas a largura, que media 2 mm na entrada, foi mudada gradativamente para atingir 1,4 e 2,6 mm, respectivamente, nas extremidades de saída.

Figura 36- Imagens da simulação fluidodinâmica do escoamento de água na reta com largura de 1,4 (a) e 2,6 (b) mm na extremidade de saída. Vista isométrica (aa e ba) e superior (ab e bb)

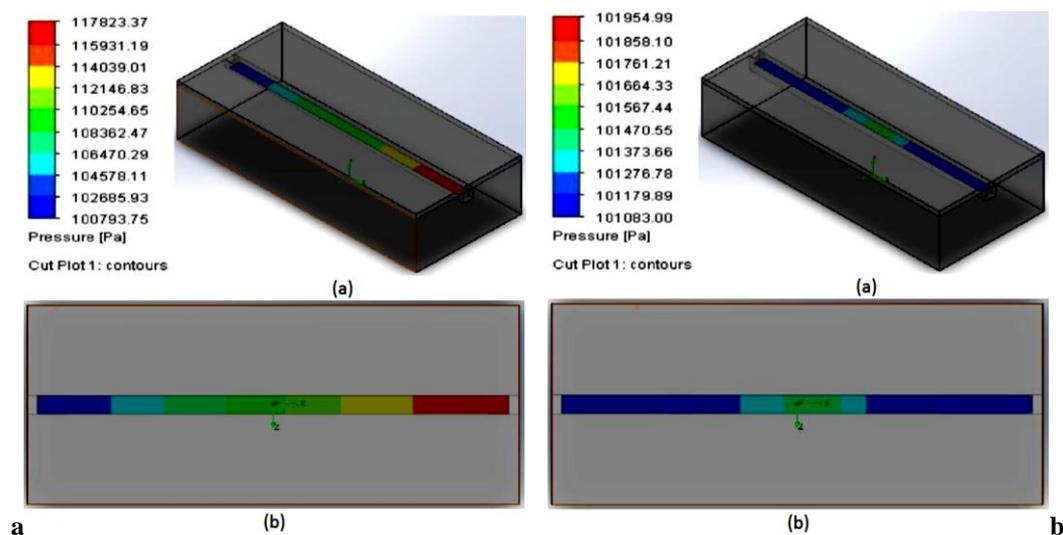


Fonte: o autor

A variação da área da secção transversal em função de alterações relacionadas à profundidade do canal, gerou resultados de comportamento fluidodinâmico semelhantes aos obtidos com variação da largura do canal. Uma variação de 2 para 1,4 mm entre a profundidade de entrada e a profundidade de saída também gerou uma queda acentuada de pressão do fluido, com valores máximos de 117.823,37 Pa e mínimos de 100.793,75 Pa, caracterizando assim uma queda de pressão de 17.029,62 Pa ($\Delta p = -17.029,62$ Pa).

Quando houve variação na reta padrão através do aumento da profundidade do canal, conforme a distância de escoamento percorrida pelo fluido, houve a mesma estabilidade antes observada com o aumento da largura do canal. Com a profundidade do canal aumentando de 2 para 2,6 mm entre a entrada e a saída, obtivemos uma condição parcial de estabilidade da pressão. Valores semelhantes de pressão ocorreram nas extremidades de entrada e saída do canal, registrando uma queda mais acentuada novamente na metade do percurso longitudinal. O valor da pressão máxima ficou em 101.954,99 Pa, e o valor da pressão mínima em 101.083,00 Pa, caracterizando assim uma queda de pressão de 871,99 Pa ($\Delta p = -871,99$ Pa), menor valor obtido nos ensaios preliminares de queda de pressão. Este valor também está de acordo com o menor valor de velocidade máxima obtido durante os escoamentos (4,229 m/s), caracterizando a velocidade como uma variável diretamente proporcional à queda de pressão. A Figura 37 mostra imagens 3D que ilustram o comportamento da pressão em canais onde apenas a profundidade, variou gradativamente até atingir 1,4 e 2,6 mm, durante os escoamentos, respectivamente.

Figura 37- Imagem da simulação fluidodinâmica do escoamento de água no interior da reta com altura de 1,4 (a) e 2,6 mm (b) na extremidade de saída. Vista isométrica (aa e ba) e superior (ab e bb).



A Tabela 1 resume as características de cada condição adotada (largura de entrada, largura de saída, altura de entrada, altura de saída e adoção de filetes) durante os testes de escoamento em retas, com as respectivas variações de pressão.

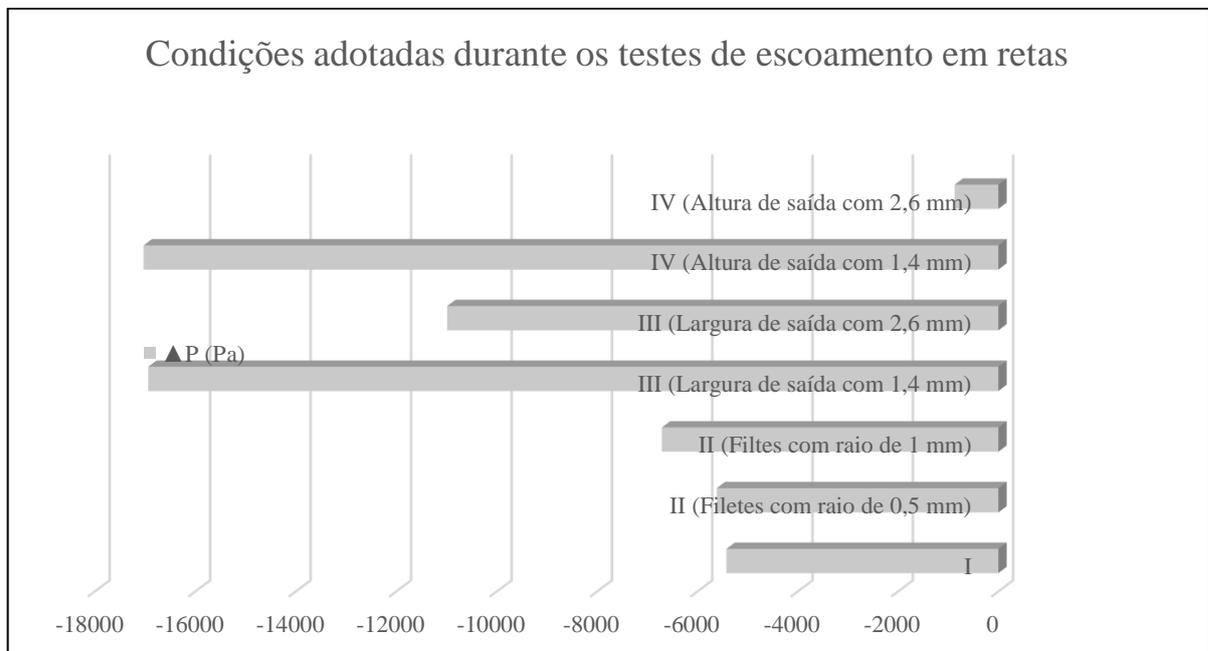
Tabela 1- Condições adotadas durante os testes de escoamento em retas

Condição	Filetes	Largura		Altura		Pressão		▲ P (Pa)
		Entrada (mm)	Saída (mm)	Entrada (mm)	Saída (mm)	Máx (Pa)	Mín (Pa)	
I	Não	2	2	2	2	106.595,14	101.170,93	-5.424,21
II	0,5	2	2	2	2	106.787,50	101.170,77	-5.616,73
	1	2	2	2	2	107.838,33	101.129,46	-6.708,87
III	Não	2	1,4	2	2	117.699,32	100.761,42	-16.937,90
	Não	2	2,6	2	2	111.969,56	100.981,34	-10.988,22
IV	Não	2	2	2	1,4	117.823,37	100.793,75	-17.029,62
	Não	2	2	2	2,6	101.954,99	101.083,00	-871,99

Fonte: O autor

A Figura 38 ilustra a variação de pressão para cada uma das condições adotadas durante os testes de escoamento em retas.

Figura 38- Variação da pressão de acordo com as condições adotadas durante os testes de escoamento em retas

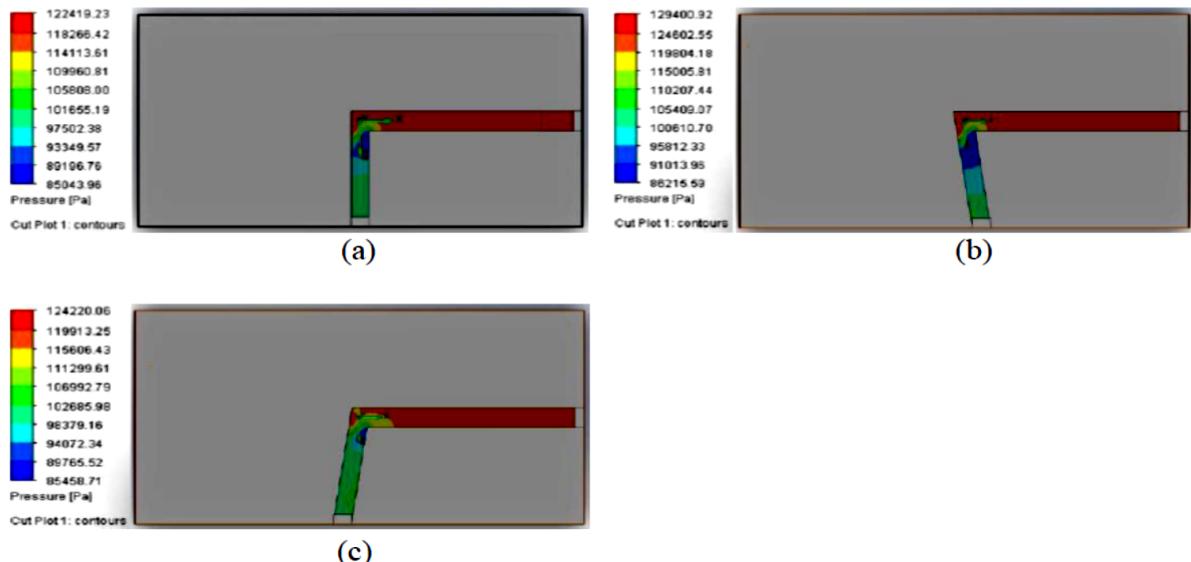


Fonte: o autor

5.1.2 Escoamentos em curvas

A Figura 39 simula o escoamento de água no interior do corpo sólido com curva padrão, curva de 80° e 100°.

Figura 39- Imagens da simulação fluidodinâmica do escoamento de água no interior do corpo sólido com curva padrão (a), curva com ângulo de 80° (b) e 100° (c)



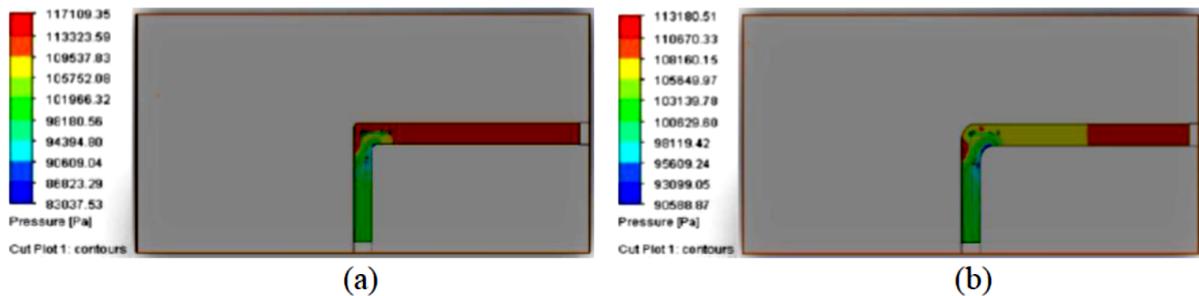
Fonte: o autor

Os resultados relacionados às simulações nas curvas mostraram que conforme a água se aproximou da saída do canal, existiu uma queda de pressão do reagente. A Figura 39 também nos permite observar uma maior queda de pressão localizada sempre imediatamente após a mudança de direção do escoamento. Na curva padrão, o valor da pressão máxima ficou em 122.419,23 Pa e o valor da pressão mínima em 85.043,96 Pa, caracterizando assim uma queda de pressão de 37.375,27 Pa ($\Delta P = -37.375,27$ Pa) durante o escoamento. Na curva com mudança de direção em 80°, o valor da pressão máxima ficou em 129.400,92 Pa e o valor da pressão mínima em 86.215,59 Pa, caracterizando assim uma queda de pressão de 43.185,33 Pa ($\Delta P = -43.185,33$ Pa), valor superior ao obtido no escoamento da curva padrão. Na curva com mudança de direção de 100° o valor da pressão máxima ficou em 124.220,06 Pa e da pressão mínima em 85.458,71 Pa, gerando uma queda de pressão de 38.761,35 Pa ($\Delta P = -38.761,35$ Pa), valor também superior ao obtido durante o escoamento na curva padrão.

O comportamento fluidodinâmico se manteve similar com a caracterização da curva padrão através de filetes para suavizar a mudança de direção do escoamento. Conforme ilustrado na Figura 40, com filetes caracterizados por um raio de 0,5 mm e 1,5 mm, os valores

de pressão na saída do canal foram menores do que na entrada, com um menor valor de pressão localizado imediatamente após a mudança de direção da curva.

Figura 40- Imagem da simulação fluidodinâmica do escoamento de água na curva padrão com filetes com raio de 0,5 (a) e 1,5 mm (b) nos cantos inferiores.



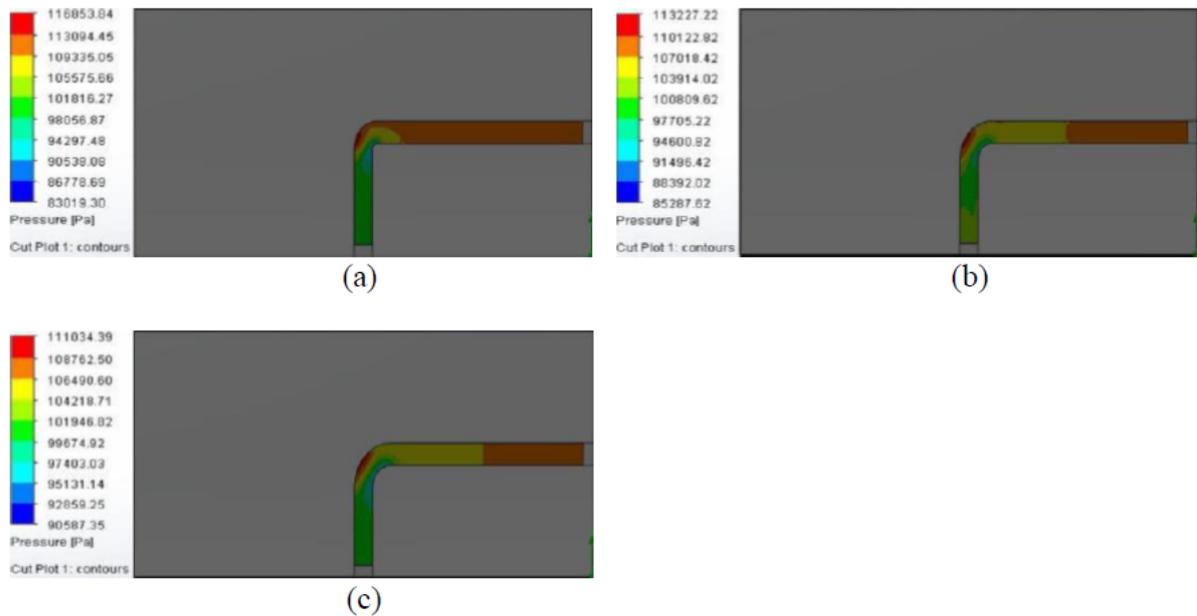
Fonte: o autor.

Os filetes com 0,5 mm de raio, geraram valor da pressão máxima de 117.109,35 Pa e mínima de 83.037,53 Pa, gerando assim uma queda de pressão de 34.071,82 Pa ($\Delta P = -34.071,82$ Pa), valor um pouco menor do que o obtido durante o escoamento na curva padrão. Através de filetes caracterizados por um raio de 1,5 mm, a pressão máxima ficou em 113.180,51 Pa e a mínima em 90.588,87 Pa, gerando uma queda de pressão de 22.591,64 Pa ($\Delta P = -22.591,64$ Pa), maior valor entre as 3 situações analisadas.

Os filetes com raios iguais nos cantos vivos internos e externos da curva, mesmo gerando bons resultados relacionados à queda de pressão, provocaram uma variação na área da secção transversal do canal durante a mudança de direção e para verificar o comportamento relacionado à queda de pressão da curva padrão caracterizada com filetes sem provocar variações acentuadas na área da secção transversal, foi adotada uma condição: o raio relacionado ao filete do canto vivo externo deveria ser maior do que o raio do canto vivo interno, com a diferença entre o valor dos raios igual à largura do canal (2 mm na curva padrão). Com o filete internos caracterizados por um raio de 0,5 mm, o filete externo foi caracterizado com um raio de 2,5 mm, com filete internos caracterizados por um raio de 1 mm, o filete externo foi caracterizado com um raio de 3 mm e com filete interno caracterizados por um raio de 1,5 mm, o filete externo foi caracterizado com um raio de 3,5 mm. Conforme pode ser visto na Figura 41, a simulação mostra que o comportamento fluidodinâmico foi similar aos escoamentos anteriores, com uma queda de pressão mais acentuada após a mudança de direção do escoamento. Os filetes internos com raio de 0,5 mm, geraram pressão máxima de 116.853,84 Pa e pressão mínima de 83.019,30 Pa, caracterizando queda de pressão de 33.834,54 Pa ($\Delta P = -33.834,54$ Pa). Filetes internos caracterizados por um raio de 1 mm geraram pressão

máxima de 113.227,22 Pa e pressão mínima de 85.287,62 Pa, caracterizando uma queda de pressão de 27.939,6 Pa ($\Delta P = -27.939,6$ Pa).

Figura 41- Imagem da simulação fluidodinâmica do escoamento de água na curva padrão com filetes com raio de 0,5 e 2,5 mm (a), 1 e 3 mm (b) e 1,5 e 3,5 mm (c) nos cantos interno e externo, respectivamente.



Fonte: o autor.

Filetes internos caracterizados por um raio de 1,5 mm, alcançaram o menor espaço ocupado pela região de maior queda de pressão (próxima a mudança de direção da curva), gerando pressões máximas de 111.034,39 Pa e mínimas de 90.587,35 Pa, provocando queda de pressão de 20.447,04 Pa ($\Delta P = -20.447,04$ Pa), menor valor obtido em todas as modelagens de escoamento em curvas, mostrando que durante as mudanças de direção de escoamentos, para obtermos menores valores de queda de pressão, deve-se buscar a aplicação de filetes com valores de raio cada vez maiores, sem provocar variações acentuadas na área da secção transversal deste mesmo canal. Entretanto, mesmo que as medidas dos raios dos filetes sejam diretamente proporcionais ao nível de estabilidade durante a mudança de direção em um escoamento, filetes com medidas de raios extremamente grandes provocaram uma diminuição do volume ocupado pelo canal e durante o funcionamento de uma célula a combustível este fato acaba diminuindo a área ativa do eletrodo.

A Tabela 2 resume as características de cada condição adotada durante os testes de escoamento em curvas, com as respectivas variações de pressão, onde Θ é o ângulo de mudança de direção da curva, R_i é o raio do filete interno e R_e é o raio do filete externo. A Figura 42 um gráfico comparativo de desempenho de queda de pressão nos diferentes testes de escoamento

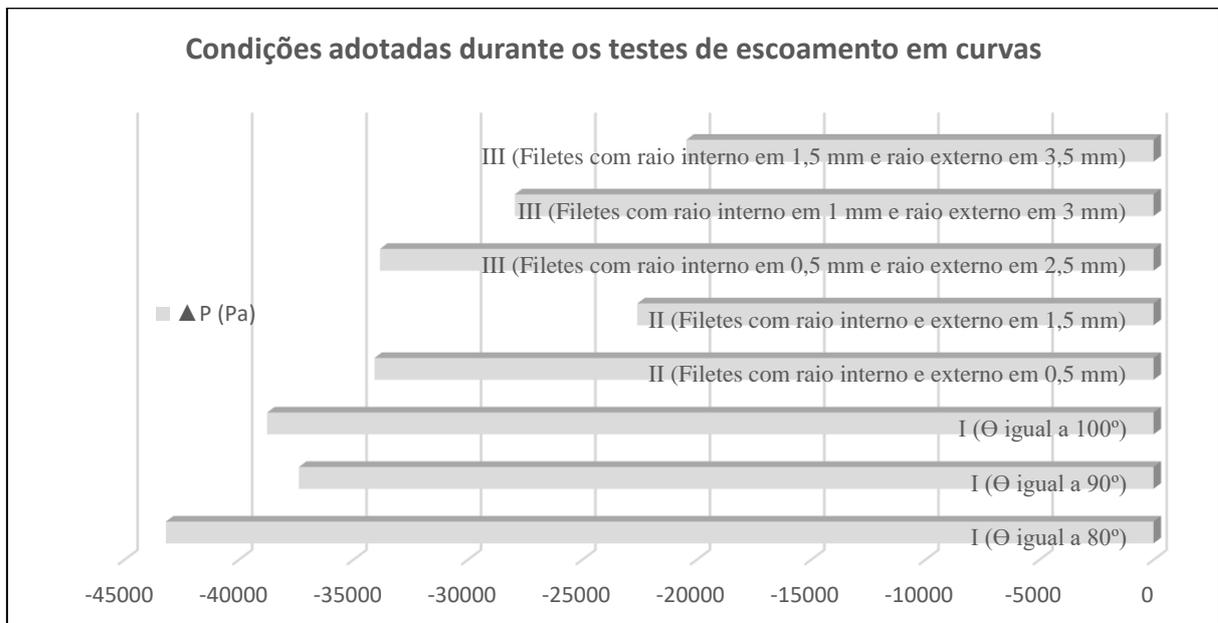
em curvas, da simulação fluidodinâmica do escoamento de água na curva padrão com filetes com raio de 0,5 e 2,5 mm (a), 1 e 3 mm (b) e 1,5 e 3,5 mm (c) nos cantos interno e externo, respectivamente.

Tabela 2- Condições adotadas durante os testes de escoamento em curvas

Condição	Θ	Filetes		Pressão		ΔP (Pa)
		Ri (mm)	Re (mm)	Máx (Pa)	Mín (Pa)	
I	80°	Não	Não	129.400,92	86.215,59	-43.185,33
	90°	Não	Não	122.419,23	85.043,96	-37.375,27
	100°	Não	Não	124.220,06	85.458,71	-38.761,35
II	90°	0,5	0,5	117.109,35	83.037,53	-34.071,82
		1,5	1,5	113.180,51	90.588,87	-22.591,64
III	90°	0,5	2,5	116.853,84	83.019,3	-33.834,54
		1	3	113.227,22	85.287,62	-27.939,6
		1,5	3,5	111.034,39	90.587,35	-20.447,04

Fonte: O autor

Figura 42- Imagem da simulação fluidodinâmica do escoamento de água na curva padrão com filetes com raio de 0,5 e 2,5 mm (a), 1 e 3 mm (b) e 1,5 e 3,5 mm (c) nos cantos interno e externo, respectivamente.



Fonte: o autor

Os resultados estão de acordo com as interpretações de Manso (2012), que assegurou que curvas de canais quadrados provocam alta queda de pressão em comparação a canais quadrados curvilíneos.

5.1.3 Escoamento em uma placa bipolar com retas e curvas adaptadas

Três placas de canais de fluxo para realização de testes comparativos de simulação foram projetadas no programa SolidWorks para verificar como as alterações que diminuíram a queda de pressão em curvas e retas poderiam ser exploradas dentro de um *design* de canal de fluxo. A placa padrão para estes testes comportou um novo *design* de canal de fluxo semelhante ao *design* encontrado na PDRSP e na PDRSPI, mas sem canais interdigitados e apenas um caminho interligando a entrada à saída da placa. O novo *design*, denominado placa de distribuição de reagentes com serpentinas emendadas (PDRSE), está ilustrado através da Figura 43, com dimensões totais de 60 mm x 60 mm x 10 mm, secção transversal quadrada (profundidade e largura do canal medindo 2 mm) e área principal ocupada pelos canais de 40 mm x 40 mm.

Figura 43 – Imagem da vista frontal da placa de canais de fluxo PDRSE



Fonte: o autor

As outras duas placas, com derivações desta PDRSE padrão, tiveram variações no nível de profundidade e nas curvas no canal. A condição padrão para as simulações com as placas foi feita utilizando-se as propriedades do grafite. A temperatura inicial foi controlada em 373,15K (100° C) e na extremidade do canal localizada na face lateral direita foi simulada a entrada de água com uma vazão de 1 L/min e temperatura inicial controlada em 293,15K. Na extremidade de saída do canal (face lateral esquerda) foi adotada a pressão atmosférica padrão.

O escoamento na PDRSE teve queda de pressão, conforme a aproximação com a saída do canal, gerando uma pressão máxima de 269.089,92 Pa e mínima de 90.465,27 Pa, ocasionando uma queda de pressão de 178.624,65 Pa ($\Delta p = -178.624,65$ Pa) durante o escoamento.

O segundo teste com a PDRSE, teve a secção transversal do canal no ponto de entrada do fluido projetada com 2 mm de largura e 1 mm de profundidade e a secção transversal do canal no ponto de saída projetada também com 2 mm de largura, mas com uma profundidade de 8 mm.

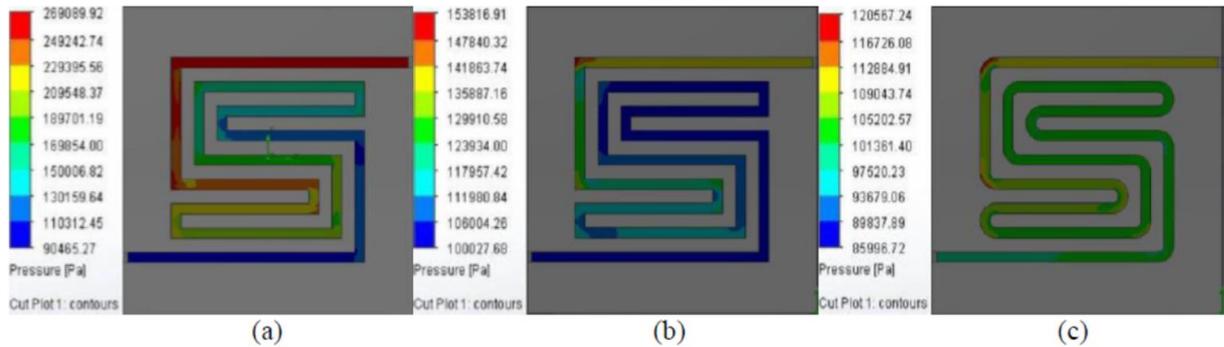
Esta ampliação na profundidade do canal foi realizada de forma gradativa, tornando a parte inferior do canal íngreme e gerando uma nova placa caracterizada como placa de distribuição de reagentes com serpentinas emendadas e ampliação de profundidade (PDRSEAP). Com a distância total entre a entrada e a saída do canal alcançando 400 mm e a diferença de profundidade entre entrada e saída deste mesmo canal alcançando 7 mm, criou-se uma declividade de 1° no canal. O escoamento do fluido nesta placa gerou queda de pressão conforme a aproximação da saída do canal, alcançando pressão máxima de 153.816,91 Pa e mínima de 100.027,68 Pa. Estes resultados equivaleram à uma queda de pressão de 53.789,23 Pa ($\Delta p = -53.789,23$ Pa), mostrando redução em torno de 70% comparativamente aos valores alcançados na PDRSE.

Filetes com raios de 10 mm foram acrescentados em todas as mudanças de direção encontradas no *design* de canal da PDRSEAP após a obtenção dos excelentes resultados nas simulações, mantendo constante a largura do canal e suavizando as mudanças de direção. A placa com esta nova configuração foi caracterizada como placa de distribuição de reagentes com serpentinas emendadas, com filetes e ampliação da profundidade dos canais (PDRSEFAP) e apresentou queda de pressão novamente durante o escoamento do fluido conforme a aproximação com a saída do canal, gerando pressão máxima de 120.567,24 Pa e pressão mínima de 85.996,72 Pa, atingindo assim uma queda de pressão de 34.570,52 Pa ($\Delta p = -34.570,52$ Pa) durante o escoamento. Este valor mostra uma redução ainda mais significativa de queda de pressão, superior à 80%, se comparada à queda de pressão com a placa PDRSE.

A Figura 44 mostra as imagens obtidas nas simulações fluidodinâmicas de pressão da água durante os escoamentos nos canais de fluxo das placas PDRSE, PDRSEAP e PDRSEFAP, respectivamente. A Figura 45 ilustra comparativamente o melhor e ótimo desempenho relacionado à queda de pressão da PDRSEFAP comparativamente à PDRSE e PDRSEAP. Choi et al. (2011) já havia demonstrado que aumentos na profundidade dos canais

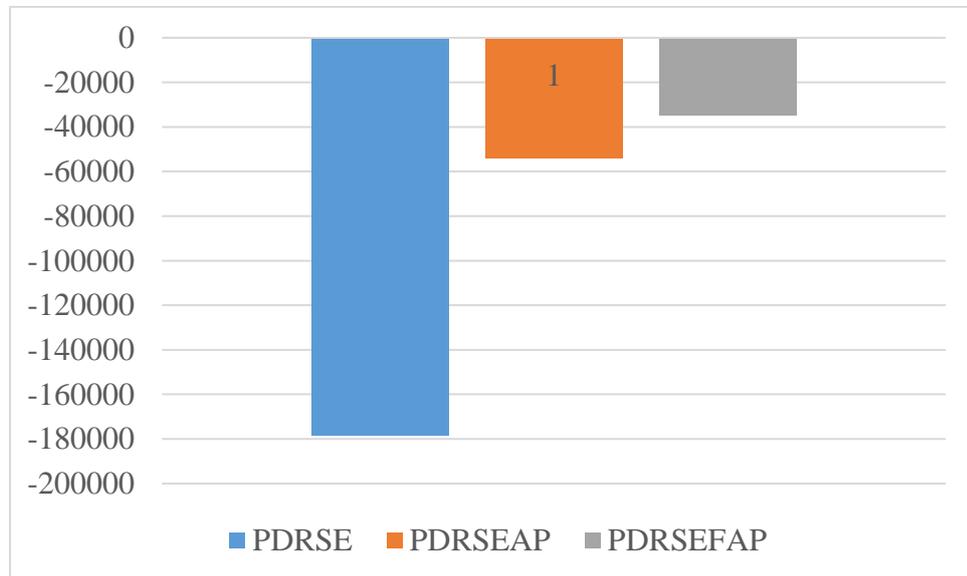
diminuem a queda de pressão durante um escoamento interno na célula, mas também diminuem a densidade de potência de um *stack*. Todavia, naquela oportunidade não foram avaliados escoamentos no interior de canais caracterizados por declividade.

Figura 44 – Imagens da simulação fluidodinâmica da pressão da água durante escoamento no interior dos canais de fluxo das placas PDRSE (a), PDRSEAP (b) e PDRSEFAP (c) ($T_{\text{inicial da água}} = 293,15\text{K}$; $T_{\text{placa}} = 100^\circ\text{C}$; $V_{\text{água na entrada do canal}} = 1\text{ L/min}$; $P_{\text{saída do canal}} = 1\text{ atm.}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$).



Fonte: o autor

Figura 45 – Queda de pressão entre a Placa de Distribuição de Reagentes com Serpentina Emendada (PDRSE), Placa de Distribuição de Reagentes com Serpentina Emendada e Ampliação de Profundidade (PDRSEAP), e Placa de Distribuição de Reagentes com Serpentina Emendada, Filetes e Ampliação de Profundidade (PDRSEFAP).

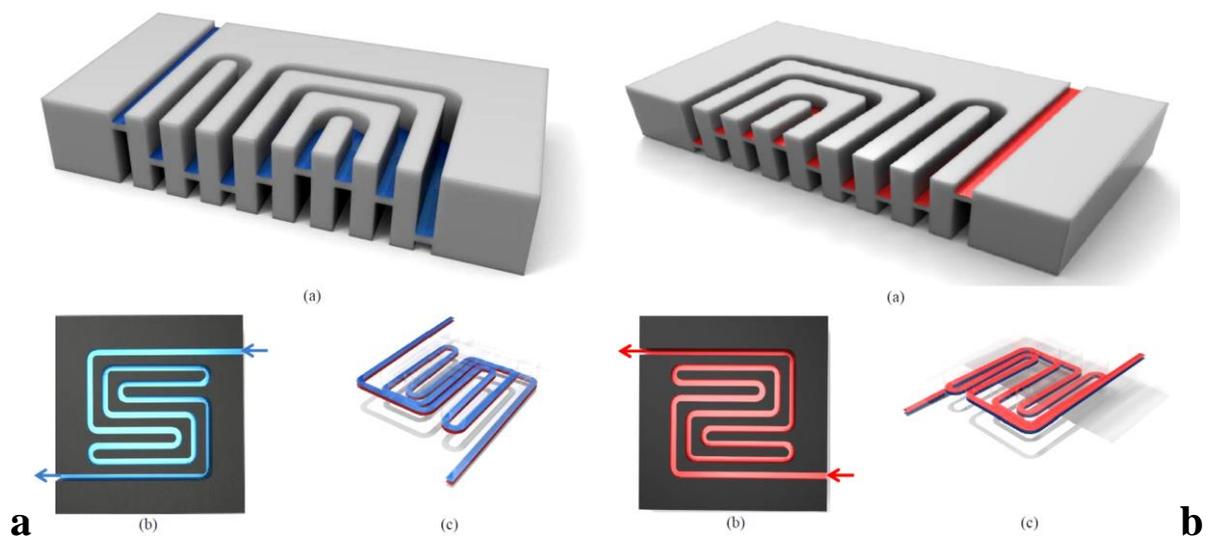


Fonte: o autor

A característica de declividade, se bem explorada, poderia gerar aumentos da área de secção transversal nos canais de uma placa bipolar diminuindo a queda de pressão sem diminuir a densidade de potência do *stack*. Bastaria uma solução de *design* para acomodar um *design* de canal íngreme por cada lado da placa sem variações na espessura total. Com base

nesta interpretação, foi projetada através desta Tese uma placa bipolar comportando em ambos os lados *designs* em serpentinadas emendadas com filetes e profundidade ampliada (PDRSEFAP) mantendo as dimensões totais de 60 mm x 60 mm x 10 mm. A solução encontrada para manter as medidas da placa de distribuição de reagentes, principalmente a espessura, foi acomodar os canais de forma que a entrada do canal localizada em uma das faces da placa ficasse próxima à saída do canal que estava localizado na face oposta da mesma placa. A Figura 46 ilustra a nova placa bipolar PBSEFAP (contendo SEFAP em ambas as faces do corpo sólido) através de vista da transversal exposta (aa e ba); vista superior (ab e bb); e vista isométrica parcialmente transparente do canal (ac e bc). Foram ressaltados o polo do ânodo (em azul) e o polo do cátodo (em vermelho) com indicações do ponto de entrada e de saída do hidrogênio e do oxigênio, respectivamente.

Figura 46- Imagens 3D da secção da placa bipolar com SEFAP do lado do ânodo (a) e do lado do cátodo (b). Vista da secção transversal exposta (aa e ba); vista superior (ab e bb); e vista isométrica parcialmente transparente do canal (ac e bc)



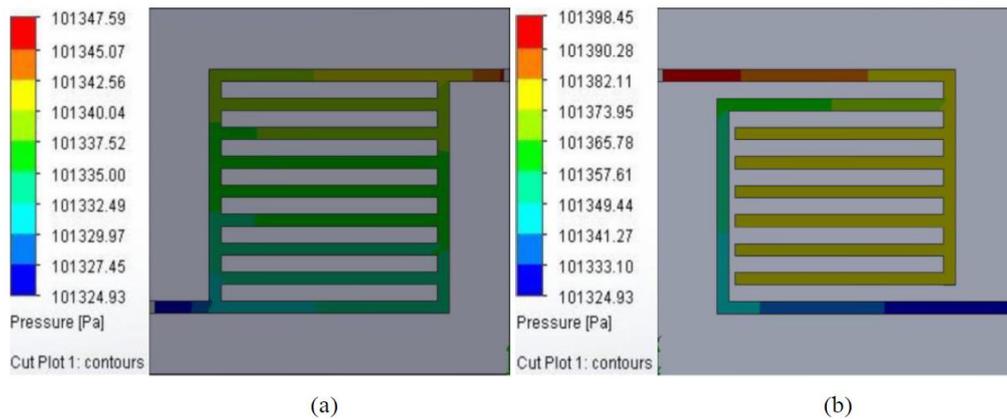
Fonte: o autor

5.2 GESTÃO DA ÁGUA EM UMA PEMFC PELO USO DE PLACAS DE DISTRIBUIÇÃO DE REAGENTES COM CANAIS INTERDIGITADOS

Os resultados mostraram que novamente, em ambas as situações, o fluido foi perdendo pressão enquanto se afastava da entrada do canal e se aproximava da saída, conforme ilustrado na Figura 47, que mostra o comportamento de variação da pressão do hidrogênio tanto na PDRCP (a) quanto na PDRCPI (b). Na PDRCP a queda de pressão se distribuiu de uma maneira mais homogênea entre todos os canais, na PDRCPI esta queda de pressão esteve

concentrada somente nos canais que formam o caminho mais curto entre a entrada e a saída da placa. A PDRCP gerou velocidade máxima de 10,739 m/s e pressão máxima e mínima de 101.347,59 Pa e 101.324,93 Pa respectivamente, caracterizando uma queda de pressão de 22,66 Pa ($\Delta p = -22,66$ Pa).

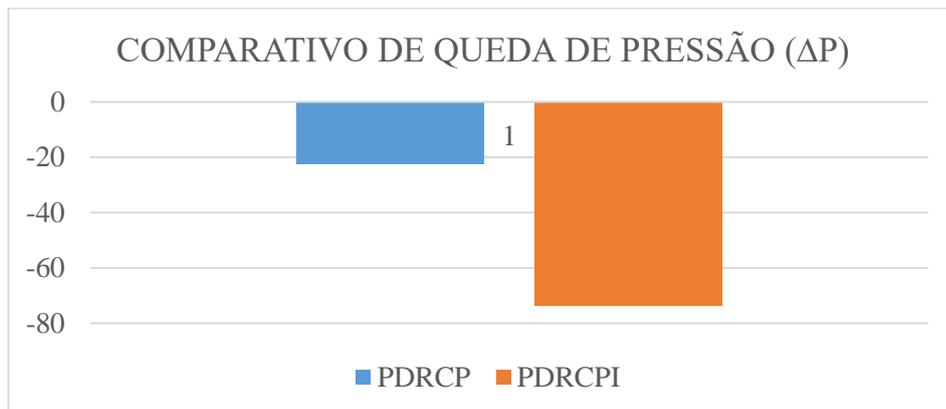
Figura 47 – Simulação fluidodinâmica relacionada ao comportamento da pressão de hidrogênio durante um escoamento no interior dos canais de fluxo de uma PDRCP (a), PDRCPI (b). ($T_{\text{inicial do hidrogênio}} = 293,15\text{K}$, $T_{\text{placa}} = 373,15\text{K}$, $V_{\text{água na entrada do canal}} = 1\text{L/min}$, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$).



Fonte: o autor

Na PDRCPI, apesar da relativa estabilidade de pressão em vários canais, no caminho onde a queda de pressão se concentrou o valor máximo foi de 101.398,45 Pa e o mínimo de 101.324,93 Pa, levando à uma queda de pressão de 73,52 Pa ($\Delta p = -73,52$ Pa). Neste trecho de maior queda de pressão ($\Delta p = -73,52$ Pa) foi atingido também o maior valor de velocidade entre os dois testes (11,165 m/s). A Figura 48 possibilita visualizar um comparativo de desempenho de queda de pressão entre a PDRCP e a PDRCPI, mostrando um desempenho muito superior para a PDRCP.

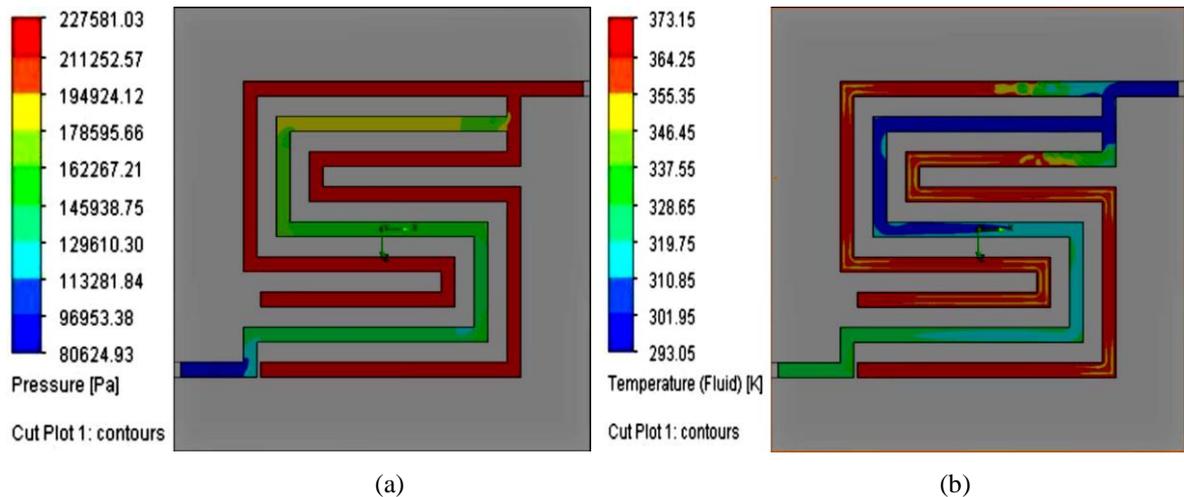
Figura 48 – Queda de pressão entre a Placa de Distribuição de Reagentes com Canais Paralelos (PDRCP) e a Placa de Distribuição de Reagentes com Canais Paralelos Interdigitados (PDRCPI).



Fonte: o autor

Os resultados relativos ao comportamento de variação de pressão na PDRSPI se mostraram muito parecidos com o comportamento de variação de pressão ocorrido na PDRSPI. Conforme mostram as imagens da simulação computacional da Figura 49, houve novamente uma relativa condição de estabilidade da pressão nos trechos da placa ocupados com canais interdigitados e uma concentração da variação da pressão apenas nos canais que formam o caminho mais curto entre a entrada e a saída da placa (Fig. 47a). O valor de pressão máxima foi de 227.581,03 Pa, na entrada do canal e o mínimo foi de 80.624,93 Pa, na saída do canal, caracterizando assim uma queda de pressão de 146.956,1 Pa ($\Delta p = -146.956,1$ Pa) durante o escoamento do hidrogênio entre a entrada e a saída da placa.

Figura 49 – Simulação fluidodinâmica relacionada ao comportamento da pressão (a) e comportamento térmico (b) de água durante um escoamento no interior dos canais de fluxo de uma PDRSPI. ($T_{\text{inicial da água}} = 293,15\text{K}$, $T_{\text{placa}} = 373,15\text{K}$, $V_{\text{água na entrada do canal}} = 1\text{L/min}$, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$).



Fonte: o autor

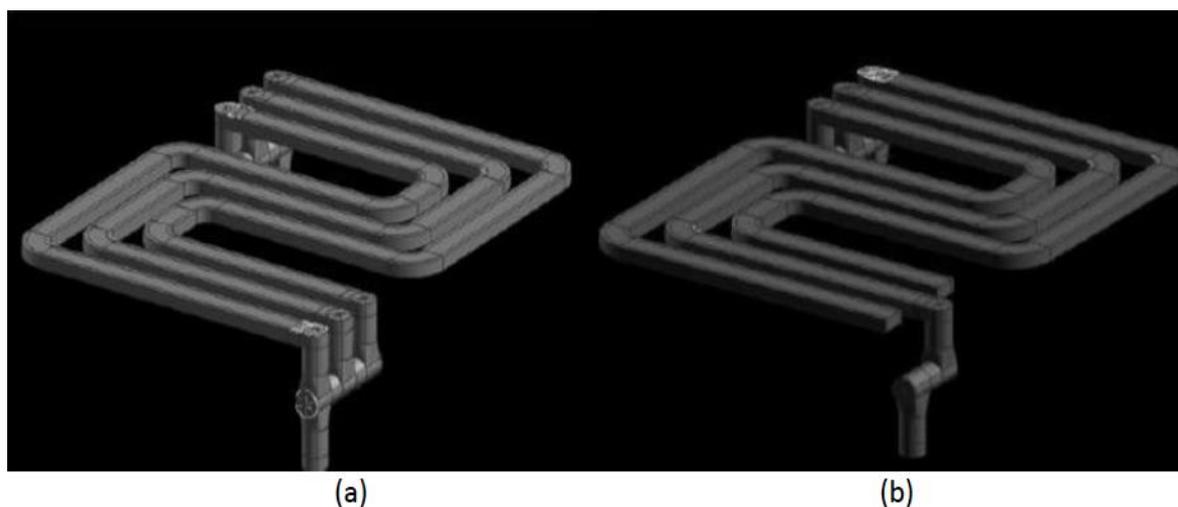
O comportamento fluidodinâmico relacionado à temperatura do fluido durante o escoamento (Fig. 47b), também destaca um fato interessante no trecho com maior queda de pressão. Com a ausência de velocidade do fluido nos trechos interdigitados da placa, novamente o maior valor de velocidade se concentrou no trecho com maior queda de pressão do reagente, onde o fluido atingiu velocidade de 10,913 m/s.. Também neste trecho com maior velocidade ocorreu o menor índice de troca de energia térmica entre a placa e o fluido (única região do canal onde o conjunto citado não atingiu equilíbrio térmico). Logo verifica-se que os canais interdigitados, além de estabilizarem a velocidade, densidade e pressão de parte do fluido que está executando o escoamento, também garantiram uma maior troca de energia térmica entre fluido e placa.

A placa bipolar é um componente vital em uma PEMFC, pois proporciona o suprimento do combustível e do oxidante nas áreas de reação, coleta a corrente produzida e remove os produtos da reação, além de promover o suporte mecânico para a célula dentro do *stack*. Muitos estudos vêm sendo executados com o objetivo de investigar o uso de PEMFCs em temperaturas mais altas do que aquelas usualmente empregadas (353,15 a 373,15K) para superar muitos problemas tecnológicos relacionados ao uso de membranas de polímero eletrólito as quais necessitam de hidratação constante para manter boa condutividade protônica.

Os primeiros experimentos práticos com a PDRSPI foram propostos com o objetivo de prevenir perda de água em uma célula a combustível com baixo grau de umidificação como uma alternativa para gerir a água contida no sistema através do controle das condições operacionais. A fim de avaliar a PDRSPI com a configuração proposta, uma PDRSP tendo os canais com as mesmas dimensões foi usada sob as mesmas condições de operação para comparação.

A Figura 50 compara as imagens dos canais de fluxo da PDRSPI e PDRSP usadas nos testes práticos através de desenhos adimensionais produzidos com o SolidWorks. Na PDRSPI apenas o canal de fluxo central foi conectado à saída do reagente, enquanto na PDRSP todos os 3 canais foram conectados à entrada e à saída do reagente. Os efeitos destes *designs* no desempenho da PEMFC foram analisados através da execução de testes usando pares de PDRSP e PDRSPI.

Figura 50- Desenho realizado no programa SolidWorks referente à PDRSP (a) e PDRSPI (b) usadas nos testes (proporções não reais).

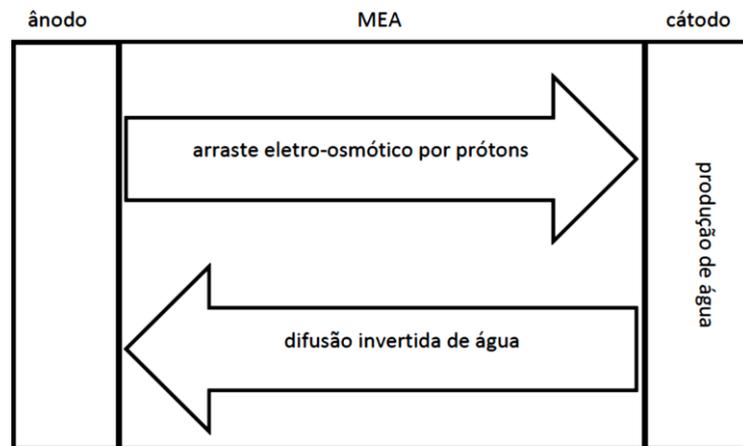


Três condições de operação diferentes foram usadas neste estudo através de mudanças na temperatura da célula e na temperatura dos umidificadores dos reagentes. Na primeira condição a temperatura do protótipo foi controlada em 353,15K (80° C) e do umidificador do hidrogênio em 343,15K (70° C), gerando baixo (qualitativo) teor de água na membrana. Na segunda condição a temperatura do protótipo foi controlada em 348,15K (75° C) e do umidificador do hidrogênio em 353,15K (80° C), gerando médio (qualitativo) teor de água na membrana. Na terceira condição a temperatura do protótipo foi controlada em 348,15K (75° C), do umidificador do hidrogênio em 363,15K (90° C) e do umidificador do oxigênio em 353,15K (80° C), gerando alto (qualitativo) teor de água na membrana.

Em uma PEMFC água é produzida no cátodo e transportada pelas correntes de gás. Este líquido ainda pode eventualmente ser absorvido pela membrana ou expelido por evaporação. O transporte de água através da membrana ocorre através de arraste eletro-osmótico pelos prótons ou difusão invertida e o excesso desta água deve ser removido da célula para minimizar a queda de potencial por difusão devido às inundações. O arraste eletro-osmótico envolve o transporte de moléculas de água do ânodo para o cátodo, em função dos prótons que se movem através da membrana, e é dependente da densidade de corrente. Uma membrana suficientemente condutora tem o número de moléculas de água arrastadas por prótons independentemente do grau de umidificação (ZAWODZINSKI, 1993). A variação de água dentro da membrana pode ocorrer devido à produção de água no cátodo, absorção de água pela membrana e ainda evaporação de água. Estes gradientes causam difusão de água na direção oposta do arraste eletro-osmótico, caracterizando assim a difusão invertida. A rede de transporte de água através de toda a área da membrana pode não ser homogênea e em altas densidades de corrente se aproxima de um arraste eletro-osmótico. Baixas densidades de corrente produzem uma rede de transporte de água mais complexa e difícil de prever.

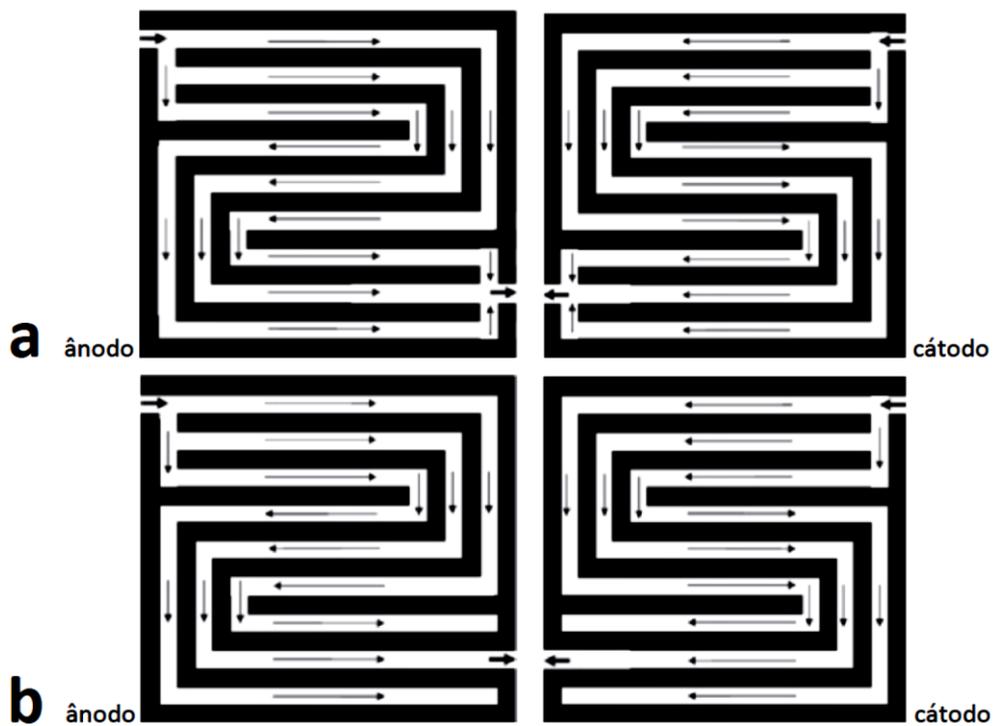
A Figura 51 mostra um diagrama esquemático do modo de transporte de água em uma célula a combustível, e a A Figura 52 mostra um diagrama esquemático que resume o tipo de configuração de canais para a PDRSPI (a) e a PDRSP (b). A arquitetura de canal de fluxo em PDRSPI proposta tem apenas 1 dos 3 canais ligados à saída, conforme proposto por Wang et al. (2007), e os 3 canais conectados à mesma entrada de gás. A curva de polarização e a curva de potência obtidas pelo protótipo da PEMFC configurado com PDRSPI ou PDRSP foi analisada comparativamente. Os experimentos sob determinadas condições só foram validados após a reprodução de três curvas e a média das curvas foi adotada como representação para os parâmetros avaliados.

Figura 51- Formas de transporte de água através do MEA em uma PEMFC.



Fonte: o autor

Figura 52- Diagrama esquemático referente às configurações de PDRSP (a) e PDRSPI (b).

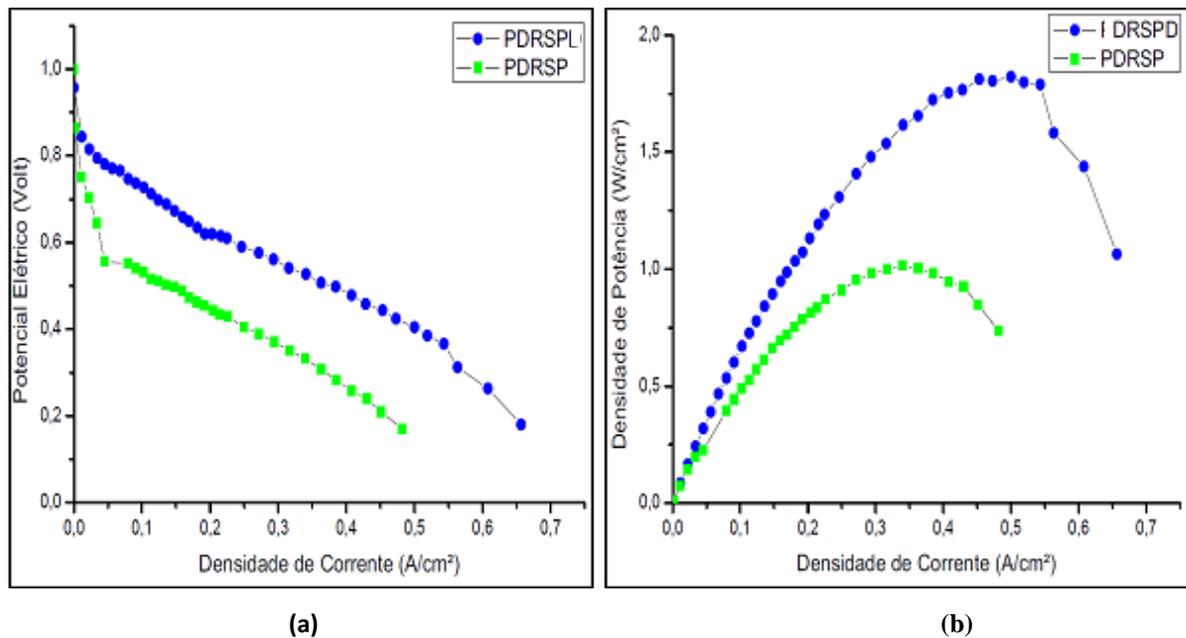


Fonte: o autor

A Figura 53 mostra a curva de polarização (a) e a curva de potência (b) obtidas com o protótipo da PEMFC configurado com PDRSP ou PDRSPI obtidas sob a condição (1), a qual o objetivo era gerar a mínima quantidade de água no sistema. A temperatura no protótipo da célula foi de 353,15K (80° C) e o umidificador do hidrogênio ficou controlado em 343,15K (70° C) em busca de uma baixa quantidade de água no ânodo. O oxigênio destinado ao cátodo não foi umidificado. A água no sistema sob estas condições foi aquela produzida quimicamente

no cátodo e aquela introduzida junto com o hidrogênio gasoso no ânodo, a hidratação da membrana foi muito pequena comparada às outras condições e qualquer possibilidade de inundação foi descartada. Sob a condição (1) a célula apresentou perfis de curvas bem diferentes e o melhor desempenho foi obtido com as PDRSPI. Com este conjunto de placas valores de densidade de potência de aproximadamente $1,8 \text{ W/cm}^2$ foram obtidos com densidades de corrente de $0,4$ e $0,6 \text{ A/cm}^2$, o máximo de $0,9 \text{ W/cm}^2$ foi obtido durante baixas densidades de corrente ($0,3$ e $0,4 \text{ A/cm}^2$) quando a célula a combustível foi equipada com as PDRSP.?

Figura 53- Curva de Polarização (a) e de potência (b) obtidas no protótipo PEMFC com placas PDRSP e PDRSPI. (Situação 1: $T_{\text{célula}} = 353,15\text{K}$; O_2 não umidificado; $T_{\text{umidificador hidrogênio}} = 343,15\text{K}$). PDRSPD fica PDRSPI



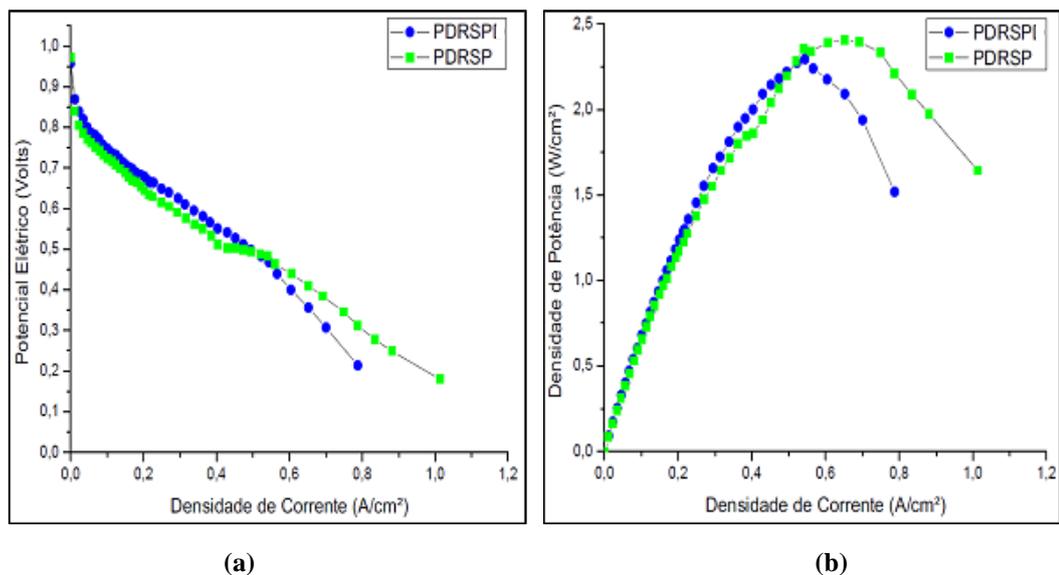
Fonte: o autor

O melhor desempenho da célula com PDRSPI pôde ser atribuído ao fato de que alguns dos canais são conectados à entrada de gás e não à saída, o que evita a eliminação de água do sistema. A configuração da PDRSPI proposta para o *design* de canais de fluxo neste estudo causou uma pressão diferencial sob os canais e gerou a pressão de hidrogênio necessária para direcionar este gás através da camada de difusão gasosa. Neste caso a umidade dentro do canal foi retida e a membrana alcançou boa contensão de água para o transporte de prótons melhorando o desempenho da célula. Um et al. (2004) discutiu previamente, em um estudo com uma arquitetura de canais de fluxo interdigitados, que a convecção forçada dos gases através da camada de difusão gasosa ajuda a melhorar o desempenho da célula a combustível em altas densidades de corrente. Por outro lado, o baixo desempenho da célula equipada com PDRSP

pôde ser atribuído à baixa contenção de água nos canais da placa visto que a água produzida no cátodo foi removida mais facilmente da célula através do fluxo contínuo do gás, reduzindo a água contida na membrana.

A Figura 54 mostra a curva de polarização (a) e curva de potência (b) obtidas para o protótipo de PEMFC equipado com ambas as configurações de placas operando sob a condição (2). Neste caso a temperatura no protótipo da célula a combustível foi 348,15K (75° C) e no umidificador do hidrogênio foi 353,15K (80° C). O oxigênio adicionado através do cátodo não foi umidificado. Sob a condição (2), acima de densidades de corrente de 0,6 A/cm², o protótipo da célula a combustível apresentou o mesmo perfil de curva ou desempenho para ambos os tipos de placas.

Figura 54- Curva de Polarização (a) e de potência (b) obtidas no protótipo PEMFC com placas PDRSP e PDRSPI (Situação 2: T_{célula} = 348,15K; O₂ não umidificado; T_{umidificador hidrogênio} = 353,15K).



Fonte: o autor

Em valores de densidades de corrente maiores do que 0,6 A/cm² a célula a combustível equipada com PDRSP apresentou melhor desempenho. Em densidades de corrente menores do que 0,6 A/cm² a água contida não prejudicou o desempenho da célula a combustível independentemente do tipo de placa usada, visto que o nível de densidade de corrente não foi alto o suficiente para criar queda de potencial por difusão. A partir das inclinações da curva pôde ser visto que o desempenho da célula a combustível foi afetado pelas inundações e as curvas tornaram-se muito íngremes em altas densidades de corrente quando a quantidade de água produzida foi maior. Conforme já discutido na literatura (WANG e PASAOGULLARI., 2005; BUCHI et al., 2005), quando a umidificação na célula aumenta no lado do ânodo a água

condensa causando alagamentos, reduzindo a área catalítica ativa e o transporte de massa de hidrogênio prejudicando o desempenho da célula. Desta maneira, com a temperatura diminuindo de 353,15K (80° C) para 348,15K (75° C) na célula e aumentando de 343,15K (70° C) para 353,15K (80° C) no umidificador do hidrogênio, a umidificação do ânodo aumentou causando alagamentos. Um aumento no acúmulo de água no ânodo prejudicou a taxa de remoção de água no cátodo por difusão reversa levando à uma redução dos segmentos a jusante (BUCHI et al., 2005).

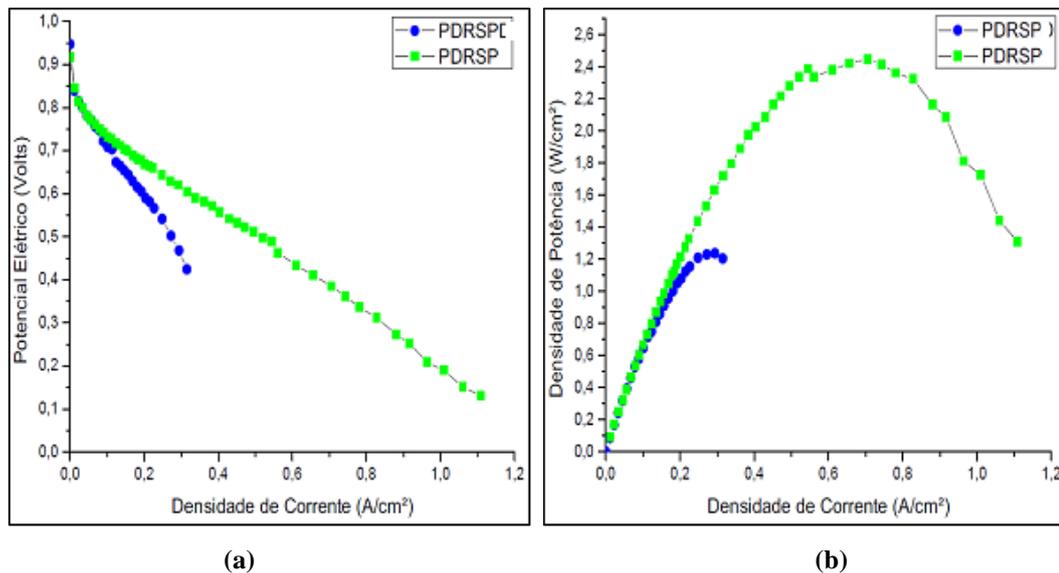
A temperatura da célula a combustível sob a condição (2) foi inferior à condição (1) (353,15K) para que mais água pudesse ser retida no sistema e assim aumentasse o grau de umidificação da membrana. Neste caso somente quando a célula a combustível operou em densidades de corrente maiores do que 0,6 A/cm² as PDRSP aparentemente tiveram uma arquitetura mais adequada para a gestão da água concentrada nos canais da placa de distribuição de reagentes e na camada de difusão resultando em um melhor desempenho.

As inundações geralmente ocorrem durante a operação da célula a combustível em altas densidades de corrente, mas vários estudos têm indicado que o armazenamento de água pode ser uma questão em todos os regimes de operação, particularmente em baixas taxas de fluxo de gás, ou baixas temperaturas (WANG e PASAOGULLARI, 2005), ou se água líquida não for corretamente removida dos canais (LIU et al., 2007). De acordo com Chang et al. (2006), uma perda acentuada no desempenho da célula pode ser atribuída a uma grande redução na taxa de transporte do oxigênio incorridos por alagamentos em altas densidades de corrente, quando a taxa de produção de água excede a taxa de remoção. Assim, a água contida na membrana é crucial para um bom desempenho da célula a combustível, e quando esta quantidade é pequena a membrana se torna desidratada e a sua resistência a condutividade protônica aumenta bruscamente, conforme previamente reportado por Zawodzinsk (1993). Por outro lado, se alagamentos ocorrem a água líquida dificulta o transporte de reagentes através dos canais e da camada de difusão gasosa, e conseqüentemente para os sítios de reação eletrocatalítica, afetando o desempenho da célula a combustível particularmente em altas densidades de corrente (BASCHUK e LI., 2000; BARBIR et al., 2005).

Neste experimento, em densidades de corrente maiores do que 0,6 A/cm² a queda de potencial por difusão diminuiu o desempenho da célula e um melhor resultado foi obtido quando as serpentinas paralelas (PDRSP) foram usadas, pois a água acumulada foi reduzida com maior sucesso ou somente um grau muito leve de alagamento ocorreu.

A Figura 55 mostra a curva de polarização (a) e a curva de potência (b) obtidas para o protótipo de PEMFC equipado com a PDRSP ou PDRSPI operando sob a condição (3), onde ambos os reagentes foram umidificados. A temperatura na célula a combustível foi 348,15K (75° C) e nos umidificadores do hidrogênio e do oxigênio foi de 363,15K (90° C) e 353,15K (80° C), respectivamente. Água foi introduzida no lado do cátodo e do ânodo e a temperatura mais alta no umidificador do hidrogênio e do oxigênio, comparada a da célula, aumentou a umidificação do sistema, principalmente no lado do cátodo, onde já há produção de água através da reação química.

Figura 55- Curva de Polarização (a) e de potência (b) obtidas no protótipo PEMFC com placas PDRSP e PDRSPI. (Situação 3: $T_{célula} = 348,15K$; O_2 umidificado a 353,15K; $T_{umidificador\ hidrogênio} = 363,15K$).



Fonte: o autor

A temperatura de operação da célula a combustível, a qual afeta ou muda a pressão de saturação da água, tem uma grande influência na evaporação e absorção desta água pela membrana. Sob a condição (3), a célula a combustível com os dois tipos de placas de distribuição de reagentes apresentou o mesmo desempenho, exceto quando as densidades de corrente foram muito menores ($0,1 \text{ A/cm}^2$) do que as observadas sob a condição (2), situação a qual pode também ser uma consequência de queda de potencial.

Em valores de densidades de corrente maiores do que $0,1 \text{ A/cm}^2$, a célula a combustível equipada com PDRSP mostrou um desempenho muito melhor do que quando equipada com PDRSPI visto que nesta última situação foi equipada com a capacidade de reter água no lado do ânodo e do cátodo porque em cada placa três canais eram conectados à entrada dos gases reagentes e somente um era conectado à saída do gás.

A Tabela 3 ilustra de forma resumida as três condições de umidificação as quais a PEMFC foi operada, evidenciando o menor grau de umidificação na condição de operação (1) e o maior grau de umidificação na condição de operação (3). Inundações podem ocorrer em ambos os eletrodos (BARBIR et al., 2005; NATARAJAN e NGUYEN, 2005), mas este fenômeno é especialmente crucial quando ocorre no cátodo, onde água também é quimicamente produzida (MENG e WANG, 2005). Em função disso, na literatura (GE e WANG, 2007; HOLMSTROM et al., 2007) o foco está quase exclusivamente nos alagamentos no lado do cátodo, com raras exceções. Umidificando o gás adicionado no lado do cátodo provocamos um fluxo de saída de água neste eletrodo frequentemente saturado com parte da água deixando a célula no estado líquido.

Tabela 3- Condições de umidificação durante a operação da PEMFC

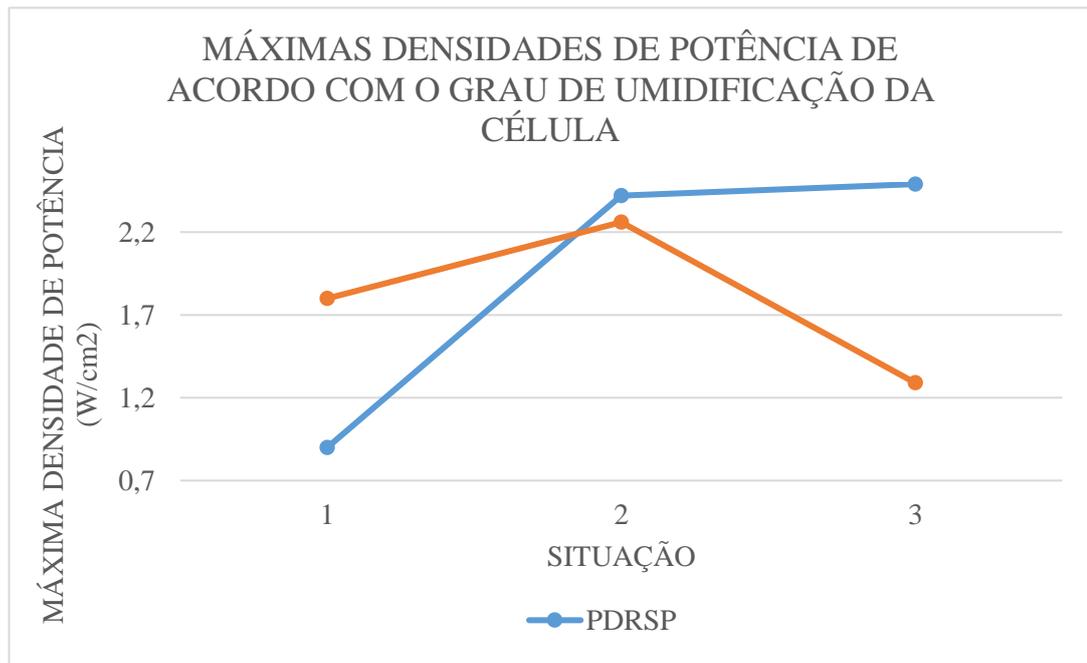
Condição	Temperatura (K)			Teor de água da membrana (qualitativo)
	Protótipo	Umidificador H ₂	Umidificador O ₂	
(2)	348,15	353,15	Não	Médio
(3)	348,15	363,15	353,15	Alto

Fonte: O autor

Concluimos assim que, quando o ar é umidificado no lado do cátodo a prevenção de alagamentos é muito mais difícil do que a prevenção da deficiência de água. Uma maior característica da PDRSPI em reter água nos canais da placa de distribuição de reagentes, teve uma tendência grande em gerar alagamentos no lado do ânodo e do cátodo, antecipando a queda de potencial por difusão. Exposta sob a mesma situação de alta contenção de água, a célula a combustível equipada com PDRSP mostrou uma capacidade muito maior para remover o excesso de água, prevenindo alagamentos e promovendo melhor desempenho da célula. Sendo assim, sob condições de baixa contenção de água no sistema, a célula equipada com PDRSPI reterá mais água nos canais, trazendo benefícios em termos de hidratação da membrana e desempenho da célula.

A Figura 56 ilustra um comparativo entre as máximas densidades de potência da célula, quando equipada com cada tipo de placa e de acordo com cada um dos 3 graus de umidificação.

Figura 56 – Máximas densidades de potência entre a Placa de Distribuição de Reagentes com Serpentina Paralela (PDRSP) e a Placa de Distribuição de Reagentes com Serpentina Paralela Interdigitada (PDRSPI) durante o funcionamento de uma PEMFC sob três diferentes graus de umidificação.



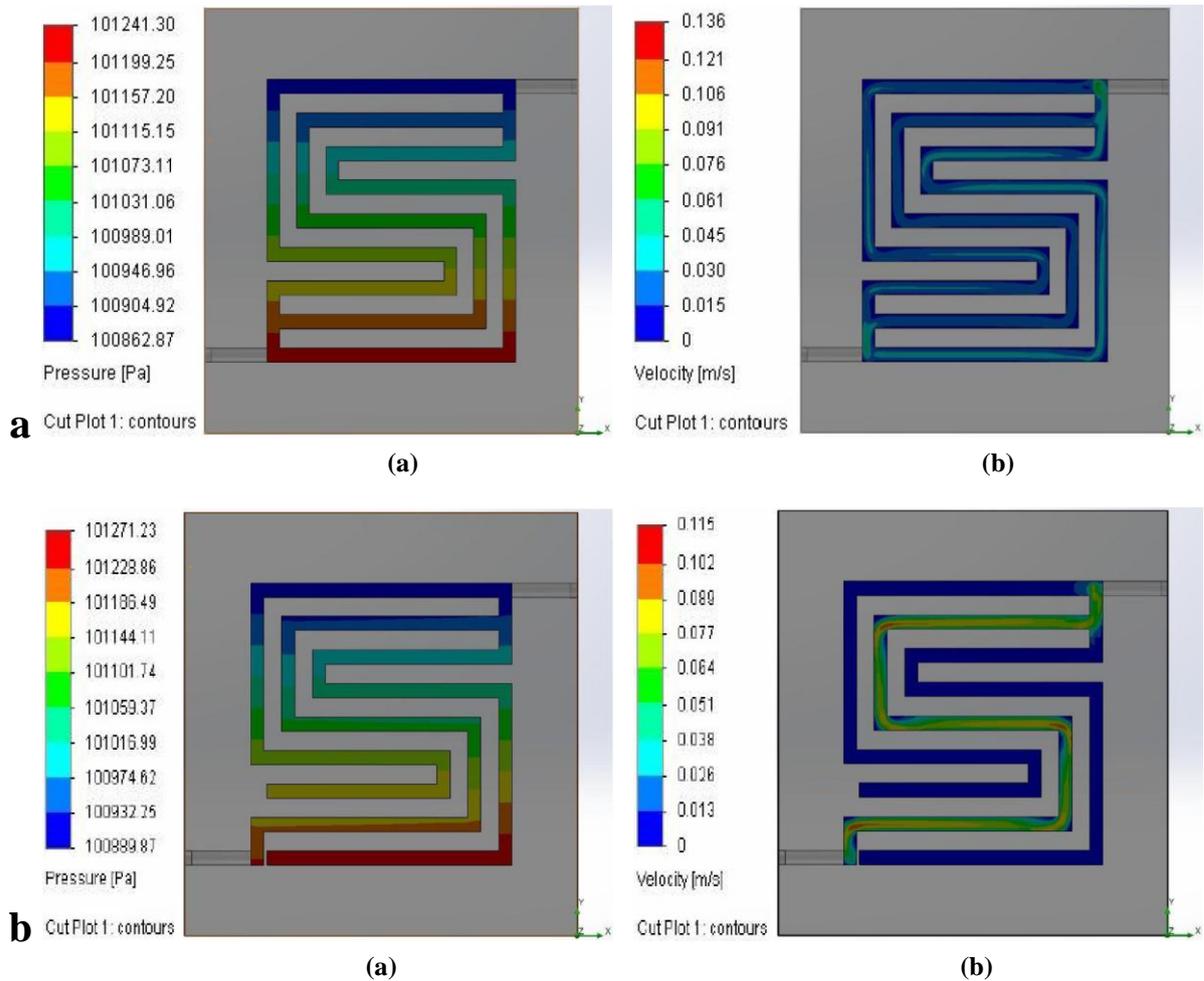
Fonte: o autor

5.3 GESTÃO DO *CROSSOVER* EM DA-PEMFC EM FUNÇÃO DA CONFIGURAÇÃO DOS CANAIS DE DISTRIBUIÇÃO DE REAGENTES EM AMBAS PLACAS

A simulação fluidodinâmica relatando o comportamento da água no lado do ânodo equipado com PDRSP e PDRSPI está ilustrada na Figura 57. A pressão entre a entrada e a saída da placa aumentou conforme o fluido se deslocou entre a entrada e a saída da PDRSP de 100.862 Pa para 101.241 Pa ($\Delta p = 379$ Pa) e de 100.889 Pa para 101.271 Pa na PDRSPI ($\Delta p = 382$ Pa), apesar de LI et al. (2007) reportarem que canais de fluxo em serpentina têm uma grande queda de pressão devido ao longo caminho de fluxo. A velocidade do fluido na PDRSP chegou ao máximo patamar (0,136 m/s) próximo a entrada e a saída da placa, e se distribuiu de maneira homogênea através dos 3 canais. Nos dois canais interdigitados da PDRSPI o fluido se manteve estático enquanto no único canal com continuidade o comportamento de velocidade

do fluido se manteve uniforme entre a entrada e a saída chegando à uma velocidade máxima de 0,115 m/s.

Figura 57 – Simulação de fluxo de água no protótipo DE-PEMFC com placas PDRSP (a) e PDRSPI (b) no ânodo. ($T_{\text{inicial da água}} = 353,15\text{K}$, $V_{\text{água na entrada do canal}} = 12\text{mL/min}$, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$). Pressão (aa e ba) e velocidade (ab e bb).

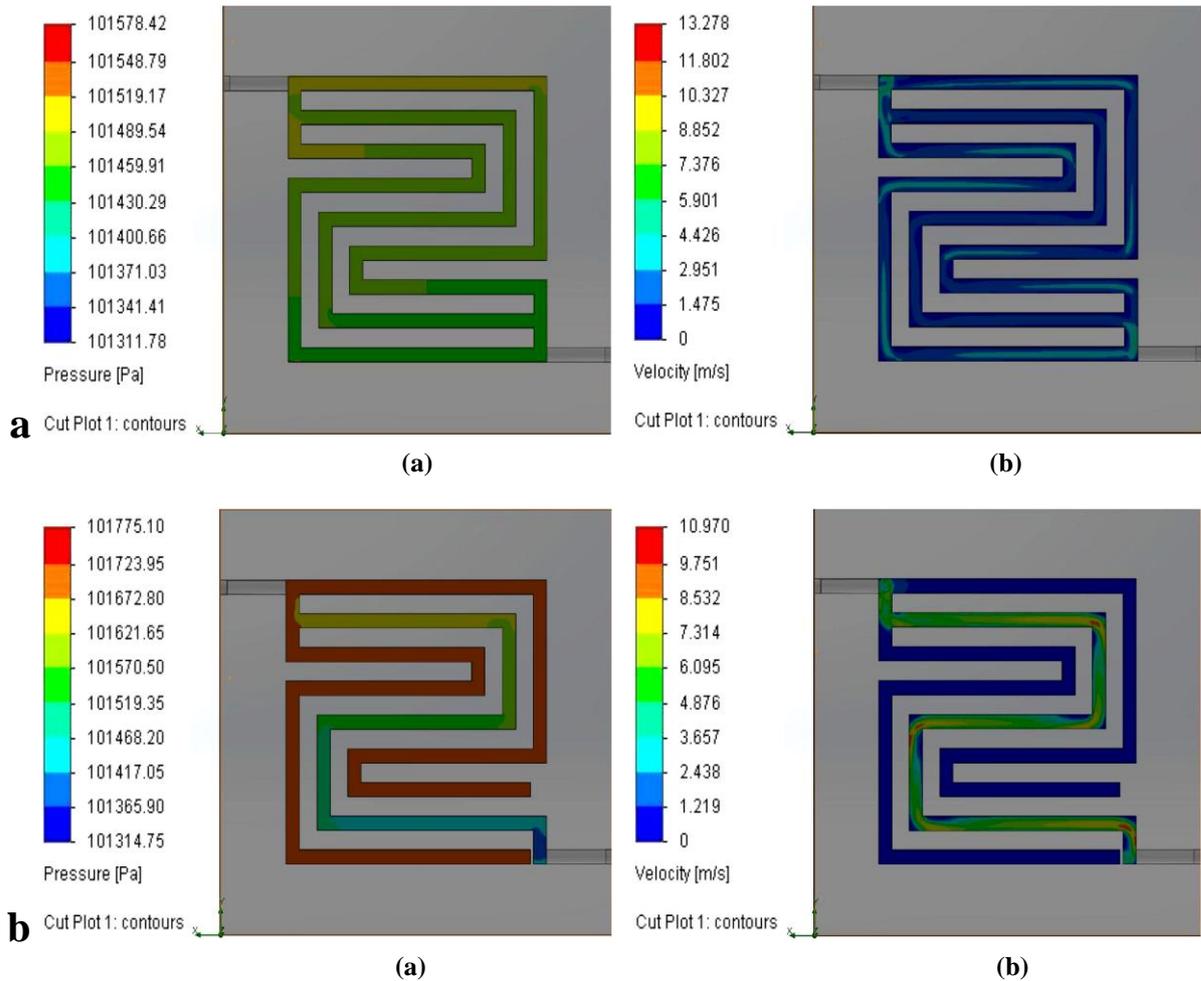


Fonte: o autor

As simulações fluidodinâmicas referentes ao comportamento do oxigênio no lado do cátodo, equipado com PDRSP e PDRSPI estão ilustradas na Figura 58. No lado do cátodo, o *design* dos canais de fluxo influenciou na distribuição da pressão do oxigênio. A queda de pressão aumentou ($\Delta p = -266 \text{ Pa}$) entre a entrada (101.578 Pa) e a saída (101.312 Pa) quando o cátodo estava equipado com PDRSP, conforme ressaltado por outras pesquisas (LI et al., 2007; BACHMAN et al., 2012). A velocidade do fluido teve um valor máximo de 13,278 m/s próximo a entrada e a saída da placa, homogeneamente distribuída ao longo dos 3 canais. No cátodo equipado com PDRSPI, nos canais interdigitados, a velocidade do gás foi nula e a pressão se tornou máxima (101.775 Pa). Entretanto, no canal contínuo a queda de pressão aumentou

($\Delta p = -460$ Pa) da entrada (101.775 Pa) para a saída (101.315 Pa), e o oxigênio alcançou uma velocidade máxima de 10,970 m/s.

Figura 58 – Simulação de fluxo de oxigênio no protótipo DE-PEMFC com placas PDRSP (a) e PDRSPI (b) no cátodo. ($T_{\text{inicial do oxigênio}} = 353,15\text{K}$, $V_{\text{oxigênio na entrada do canal}} = 1\text{L/min}$, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$). Pressão (aa e ba) e velocidade (ab e bb).



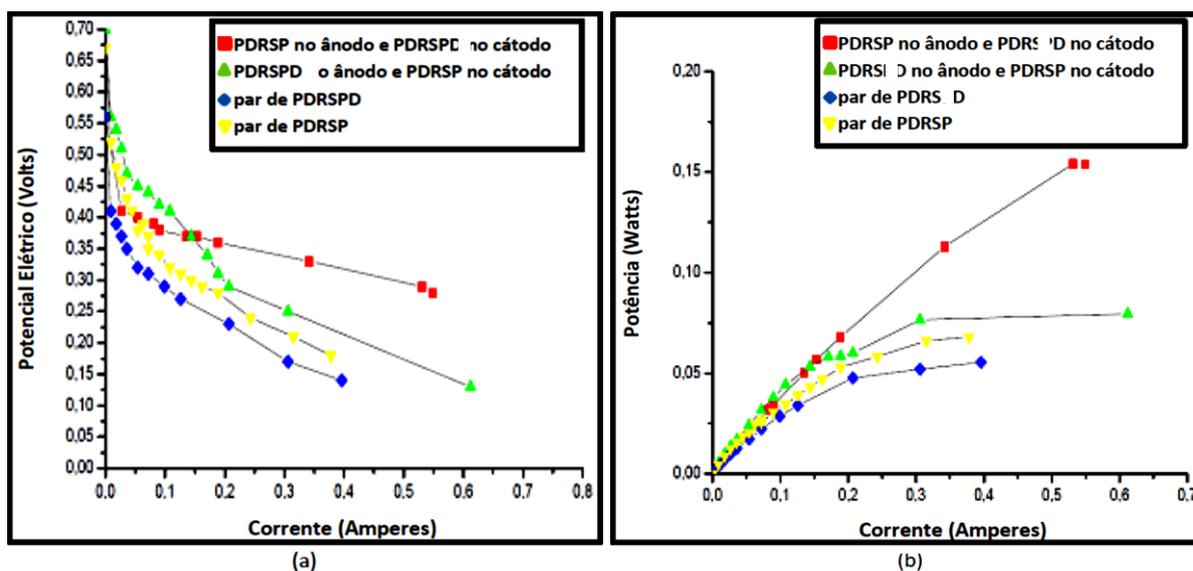
Fonte: o autor

A arquitetura de um canal de fluxo, em particular, tem um efeito importante nas taxas de transporte de massa do reagente e dos produtos formados pela reação e ainda na queda de pressão destes reagentes ao longo da célula, visto que a geometria dos canais de fluxo afeta diretamente a distribuição de corrente e desempenho deste tipo de dispositivo (TACCANI e ZULIANI, 2011). A ideia básica dos canais interdigitados é forçar o fluxo de massa total através da área ativa do eletrodo melhorando o desempenho local da célula (LEDJEFF et al., 1993; NGUYEN, 1996) pois na verdade este tipo de canal promove distribuição uniforme do reagente sobre a camada catalítica, ampliando a densidade de corrente e desempenho do sistema (MANSO et al., 2012), ainda que somente a placa de distribuição de reagentes com serpentinhas

tem a queda de pressão necessária para expulsar água no estado líquido ou resíduos para fora do cátodo.

As curvas experimentais de polarização e de potência para as quatro combinações entre PDRSP e PDRSPI estão ilustradas na Figura 59. O desempenho da DE-PEMFC na faixa de corrente entre 0 e 0,6 A variou de acordo com a combinação de placas entre o ânodo e o cátodo. Acima de 0,1 A, a célula equipada com PDRSP no ânodo e PDRSPI no cátodo (curva vermelha) apresentou o melhor desempenho entre as 4 combinações. Usando esta combinação, a célula alcançou uma potência máxima de 0,16 W, o dobro da potência máxima (0,075 W) alcançada pela configuração oposta da mesma célula (PDRSPI no ânodo e PDRSP no cátodo). Para a célula configurada com PDRSP ou PDRSPI em ambos os lados, a máxima potência alcançada foi 0,07 W e 0,05 W, respectivamente, e os valores de corrente não foram maiores do que 0,4 A.

Figura 59 – Curvas de polarização (a) e de potência (b) obtidas no protótipo DE-PEMFC equipado com quatro combinações de placas de distribuição de reagentes no ânodo/cátodo.



Fonte: o autor

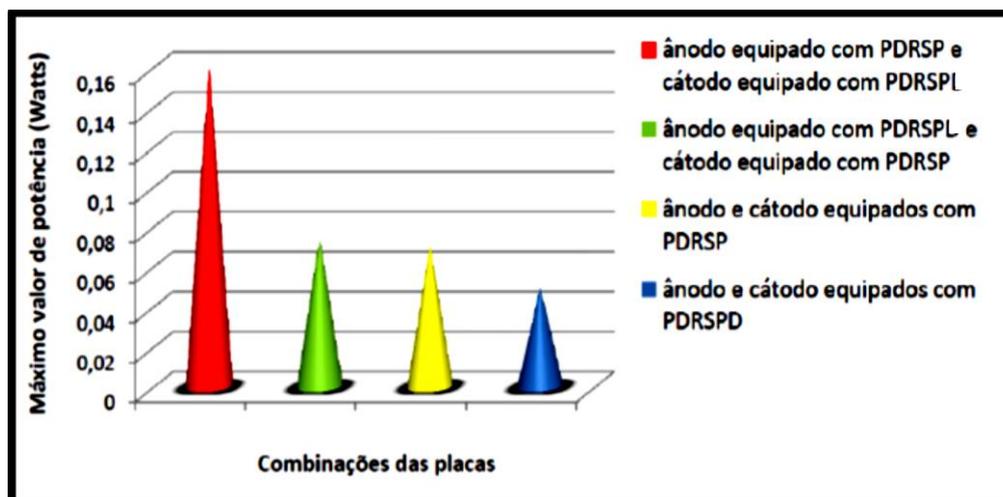
No cátodo das DA-PEMFC uma baixa queda de pressão pode inibir a remoção da água líquida produzida pela reação de oxirredução, causar baixo suprimento de combustível ou oxidante e potenciais danos aos eletrodos e à membrana. Por isso, um canal conectado a saída na placa de distribuição de reagentes do cátodo é sempre necessário. Na configuração da célula com PDRSP no ânodo e PDRSPI no cátodo (PDRSP/PDRSPI), a maior queda de pressão para o cátodo ocorreu no único canal ligado à saída da placa, sendo este o único canal que não criou uma barreira constante de pressão contra o atravessamento do álcool vindo do ânodo. Este fato

permitiu o isolamento e subsequente expulsão da pequena quantidade de álcool que alcançou o cátodo juntamente com a água produzida pela reação de redução neste eletrodo.

A configuração da célula equipada com PDRSPI/PDRSP (curva verde) mostrou melhor desempenho em correntes inferiores a 0,1 A, onde a queda de potencial por ativação ocorre. A queda de potencial por ativação está diretamente relacionada à cinética das reações, e as reações eletroquímicas ocorreram abaixo da taxa demandada pela carga dinâmica. A literatura (TAKASU et al., 2000; GUO et al., 2011; SANTOS et al., 2006) especifica a cinética de redução do oxigênio através da eletrocatalise da platina como excelente comparada a eletro-oxidação do etanol através de eletrocatalisadores a base de platina e assim, podemos assumir que a queda de potencial por ativação no cátodo é menos significativa comparada ao ânodo. A região de baixa corrente está associada com a queda de potencial por ativação e além disso existe uma grande interferência do atravessamento do etanol do ânodo para o cátodo fazendo com que uma célula a combustível equipada com PDRSP/PDRSPI mostrasse o melhor desempenho.

A máxima densidade de potência alcançada pelo protótipo da DE-PEMFC com cada uma das 4 diferentes combinações de placas entre o ânodo e o cátodo pode ser visualizado comparativamente na Figura 60.

Figura 60 – Potência máxima relacionada à cada combinação de placa



Fonte: o autor

O protótipo da DE-PEMFC configurado com PDRSP no ânodo e PDRSPI no cátodo alcançou a máxima potência, 113,33%, 128,57 e 220% acima, respectivamente, das máximas potências obtidas quando a célula foi configurada com PDRSPI/PDRSP, PDRSP em ambos os eletrodos e PDRSPI (também em ambos os eletrodos). Os resultados mostraram que

o uso de canais interdigitados na PDRSPI é estratégico quando objetivamos um melhor desempenho da célula.

Nguyen (1996), através de um estudo sobre distribuição dos gases em uma PEMFC, mostrou que uma placa com canais interdigitados empurra os reagentes com mais força através da camada de difusão. Através dos testes de simulações fluidodinâmicas foi constatado que nos dois canais interdigitados da PDRSPI, havia uma pressão muito maior do oxigênio sobre o MEA pelo lado do cátodo em comparação com a pressão exercida pelo álcool etanol sobre o mesmo MEA no lado do ânodo. Estes resultados foram ao encontro dos apresentados por Nguyen visto que a PDRSPI mudou consideravelmente o desempenho da célula dependendo do eletrodo onde ela estava presente. As simulações mostraram que a queda relativa de pressão no único canal contínuo da PDRSPI presente no cátodo foi a máxima em toda a célula ($\Delta p = -460$ Pa), mas esta mesma queda de pressão promoveu um fluxo maior e favoreceu a eliminação de água e de resíduos no lado do cátodo, aumentando a eficiência global da reação eletroquímica e possibilitando a obtenção de uma densidade de corrente máxima.

5.4 DESENVOLVIMENTO DE PLACAS DE DISTRIBUIÇÃO DE REAGENTES COM *DESIGNS* BIOINSPIRADOS

5.4.1 Placas com serpentinas paralelas interdigitadas interligadas por microcapilares

No presente trabalho, as primeiras caracterizações de *designs* de canais de distribuição de reagentes através de conexões de canais inspiradas na natureza foram apenas com a implantação de micro canais retilíneos conectando os canais da estrutura principal do *design* da placa. Este padrão é amplamente encontrado na natureza, na interligação de canais semelhantes (que têm a função de escoar fluidos) através de outros canais com diâmetro super reduzido.

Uma PDRSPI, já projetada para testes anteriores ganhou ao todo 9 micro conexões entre o canal com maior queda de pressão e o canal com maior estabilidade de pressão. Estes micro canais, caracterizados como microcapilares durante os testes em função de inspiração da linguagem proveniente da área biológica foram projetados com 2 mm de profundidade, 0,4 mm de espessura e formando um ângulo de 25° com os canais maiores.

A nova placa caracterizada com os microcapilares, ilustrada na Figura 61, projetada apenas para simulações, recebeu a nomenclatura de placa de distribuição de reagentes com serpentinas paralelas interdigitadas com interligação por microcapilares (PDRSPIM).

Figura 61 – Vista frontal da placa PDRSPIM projetada em SolidWorks para as simulações.



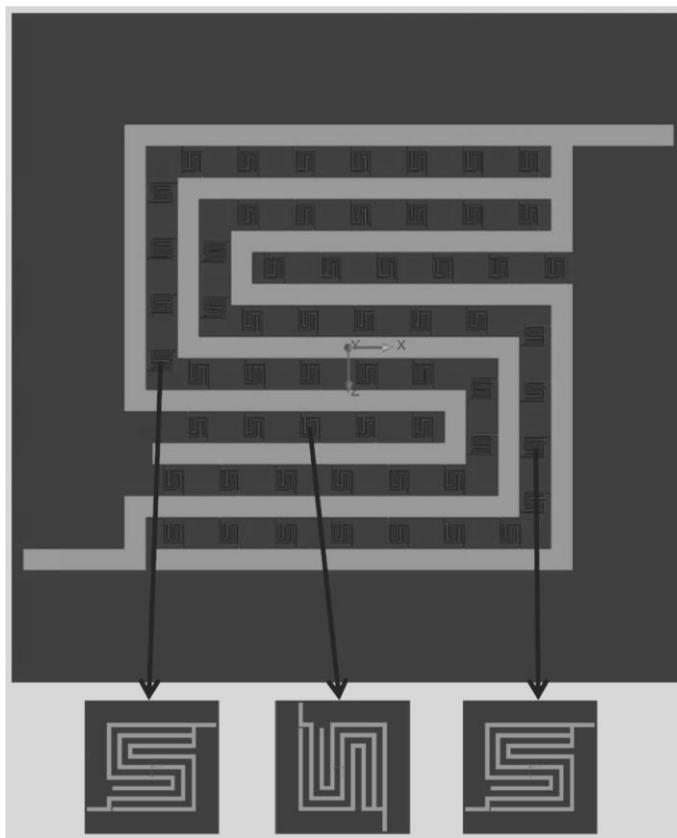
Fonte: o autor

5.4.2 Placa com serpentinas paralelas interdigitadas e fractais aleatoriamente

Para aperfeiçoar os micro canais de conexão e se aproximar dos complexos sistemas de conexões encontrados na biologia, a mesma PDRSPI foi caracterizada novamente com micro canais de interligação entre os canais da estrutura principal do *design*. Entretanto, ao invés de canais retilíneos, micro canais foram projetados com características geométricas similares à estrutura principal do *design*. A interligação se deu através de 59 mini serpentinas paralelas interdigitadas, formadas por canais que mediam 0,09 mm de largura e 2 mm de profundidade.

Estas conexões, auto similaridade ao *design* principal da estrutura foram caracterizadas como fractais e foram distribuídas ao longo do *design* de maneira completamente aleatória, sem seguir uma padronização qualquer. A nova placa, ilustrada através da Figura 62, projetada apenas para simulações, foi caracterizada como uma placa de distribuição de reagentes com serpentinas paralelas interdigitadas e fractais dispostos aleatoriamente (PDRSPIFA).

Figura 62 – Vista frontal da PDRSPIFA projetada em SolidWorks para as simulações.



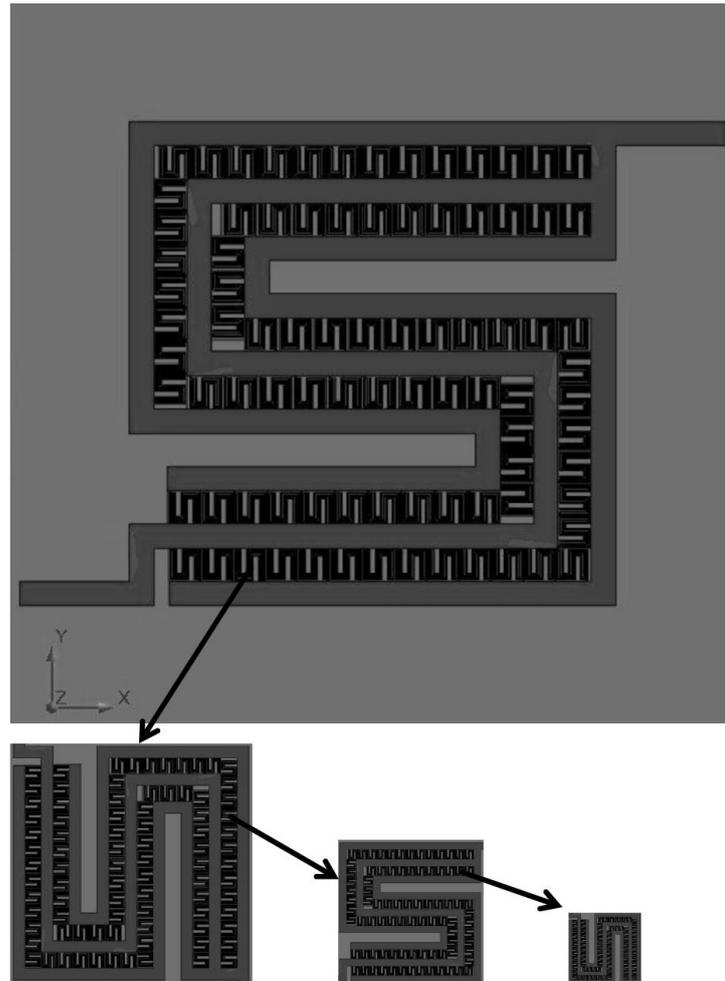
Fonte: o autor

5.4.3 Placa de distribuição de reagentes com serpentinhas paralelas interdigitadas em fractal

Na segunda PDRSPI projetada com fractais a característica da estrutura mãe de receber o fluido através da extremidade conectada aos três canais e expulsar este mesmo fluido através da extremidade ligada apenas a um canal foi levada em consideração e para isto, a preocupação durante o projeto da placa foi alocar os fractais com a extremidade de canal triplo sempre conectada a um canal interdigitado da estrutura mãe e a extremidade oposta conectada ao único canal contínuo desta estrutura mãe. O *design* foi preenchido com o maior número possível de fractais dentro das condições pré-estabelecidas e concluiu-se que cada fractal poderia se tornar a estrutura mãe para um novo conjunto de fractais ainda alocados seguindo a mesma padronização pré-definida, possibilitando a criação de uma estrutura que teoricamente pode receber um número infinito de fractais mantendo uma mesma padronização. Este novo *design*, projetado apenas para simulações, foi caracterizado como placa de distribuição de reagentes com serpentinhas paralelas interdigitadas em fractal (PDRSPIF).

A Figura 63 mostra a ilustração de uma PDRSPIF, com a estrutura mãe e 4 escalas de fractais dentro da mesma placa. A estrutura mãe permaneceu com canais com secção transversal de 2 x 2 mm e a primeira escala de fractais dentro da estrutura foi caracterizada por canais com uma secção transversal de 0,09 x 0,09 mm com as demais escalas de fractais diminuindo na mesma proporção.

Figura 63 – Vista frontal da PDRSPIF (fractais em 4 escalas dentro do mesmo *design*) projetada em SolidWorks.

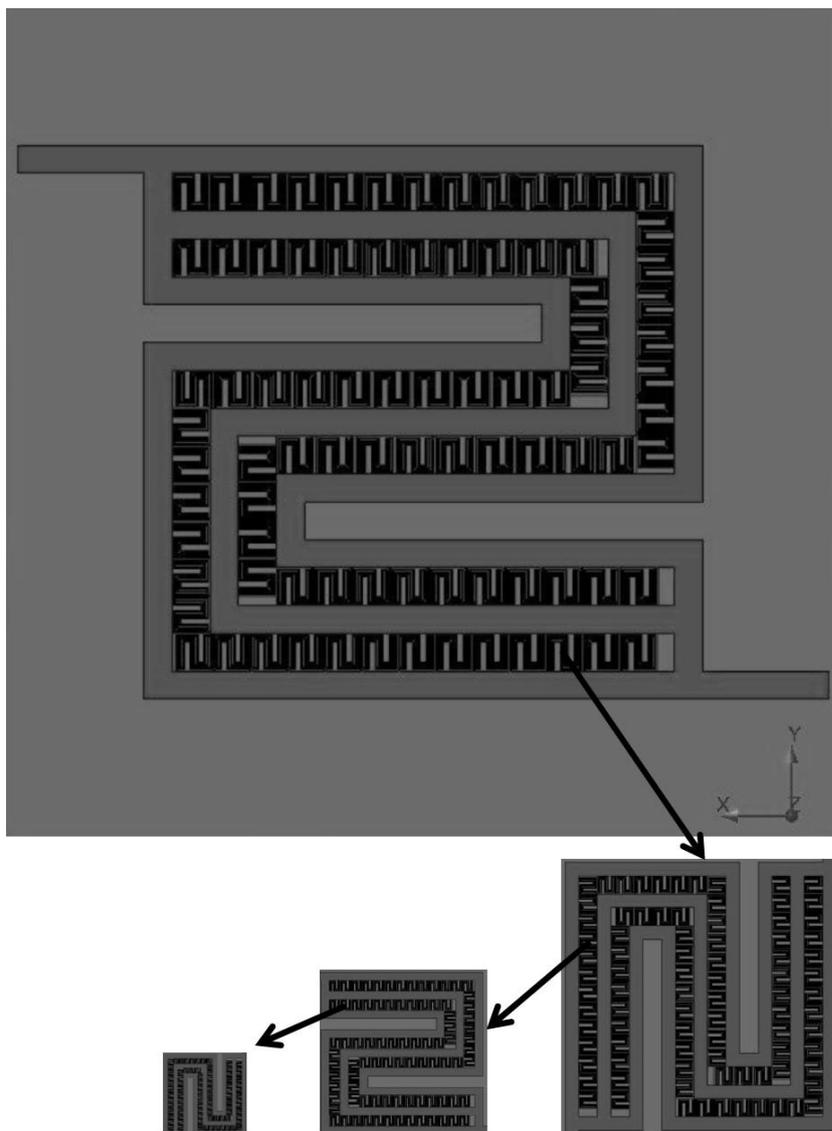


Fonte: o autor

5.4.4 Placa de distribuição de reagentes com serpentinas paralelas em fractal

Uma placa de distribuição de reagentes com serpentinas paralelas em fractais (PDRSPF) foi apenas projetada (apenas para simulações) tomando-se o cuidado de criar uma estrutura que repetisse a auto similaridade independentemente do número de escalas de fractais adotadas. A Figura 64 mostra uma ilustração da nova PDRSPF onde é possível a visualização de 4 escalas de fractais dentro do mesmo *design*.

Figura 64 – Vista frontal da PDRSPF (fractais em 4 escalas dentro do mesmo *design*) projetada em SolidWorks.



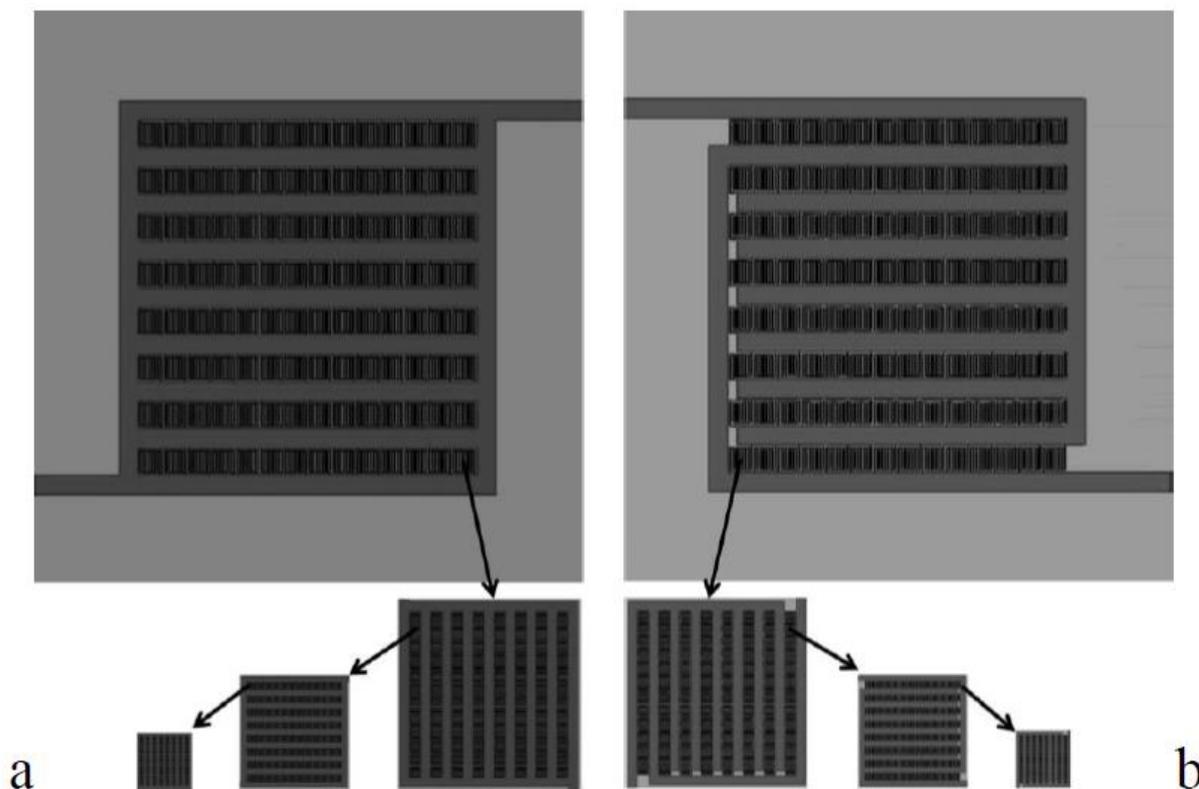
Fonte: o autor

5.4.5 Placa de distribuição de reagentes com canais paralelos em fractal e placa de distribuição de reagentes com canais paralelos interdigitados em fractal

Os *designs* de placa de distribuição de reagentes com canais paralelos em fractal (PDRCPF) e placa de distribuição de reagentes com canais paralelos interdigitados em fractal (PDRCPFI) também foram projetados (apenas para testes de simulação) usando conceitos da biomimética. Ambas as placas foram projetadas permitindo que teoricamente, independentemente do acréscimo de microcanais de ligação, o *design* permanecesse dentro de um padrão fractal.

A Figura 65 ilustra a nova PDRCPF e PDRCIIF, onde é possível a visualização de 4 escalas de fractais dentro de cada uma das placas.

Figura 65 – Vista frontal da PDRCPF (a) e PDRCIIF (b) projetadas em SolidWorks com 4 escalas de fractais dentro do mesmo *design*.



Fonte: o autor

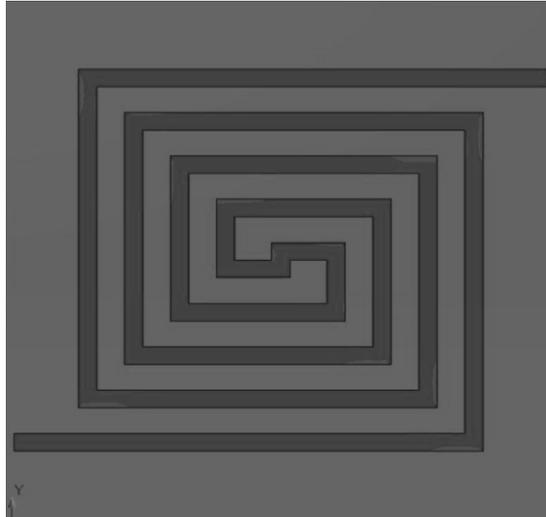
5.4.6 Placa de distribuição de reagentes com canais em espiral e fractais em espirais agrupados

O objetivo de criar *designs* de canais de fluxo com acréscimo mais acentuado de fractais em cada nível da estrutura do *design*, levou ao projeto de novos *designs* de canais de fluxo com padrão espiral, para realização de novos testes de simulação.

A primeira placa de distribuição de reagentes projetada, que serviu como *design* padrão foi a placa padrão de distribuição de reagentes com canais em espiral (PDRCE), projetada com dimensões de 60 mm x 60 mm x 10 mm e canais com secção transversal dimensionada em 2 mm x 2 mm. A Figura 66 ilustra através de vista frontal a nova placa PDRCE projetada. A segunda placa foi projetada com 4 espirais agrupados dentro de um mesmo *design*, formando a chamada placa de distribuição de reagentes com espirais agrupados

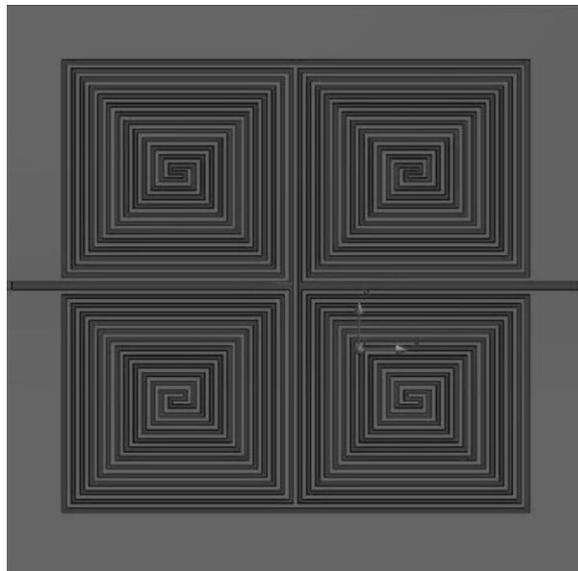
(PDRCEA), com a obrigatoriedade da divisão do fluido por dois caminhos durante o fluxo (sempre passando por dois espirais completos), conforme pode ser visto no designe mostrado na Figura 67.

Figura 66 – Vista frontal da PDRCE



Fonte: o autor

Figura 67 – Vista frontal da PDRCEA

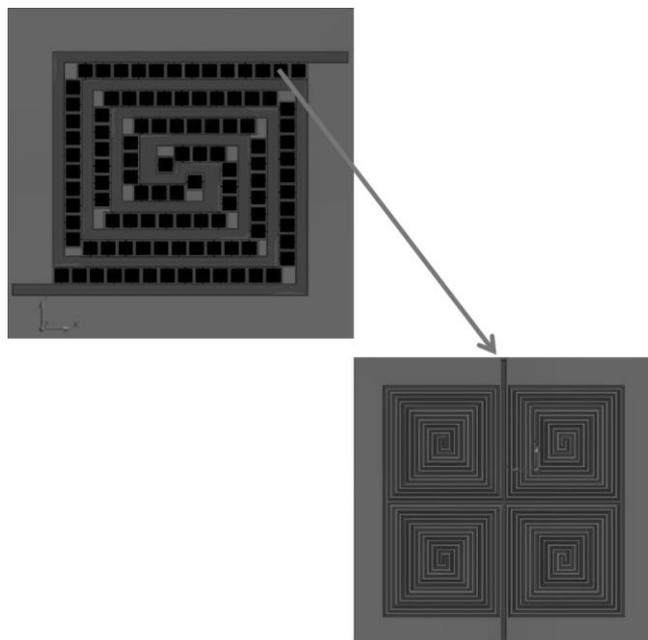


Fonte: o autor

A placa foi criada com dimensões de 98,5 mm x 99,2 mm x 10 mm e os canais com largura de 1,4 mm e profundidade de 0,5 mm. A terceira placa foi uma junção de características da PDRCE na estrutura principal do *design* e características da PDRCEA aplicada em fractais distribuídos ao longo da estrutura do *design*, dando origem à uma placa de distribuição de

reagentes com canais em espiral e fractais em espirais agrupados (PDRCEFEA), conforme ilustrado através da Figura 68.

Figura 68 – Vista frontal da PDRCEFEA mostrando detalhes relacionados aos fractais.



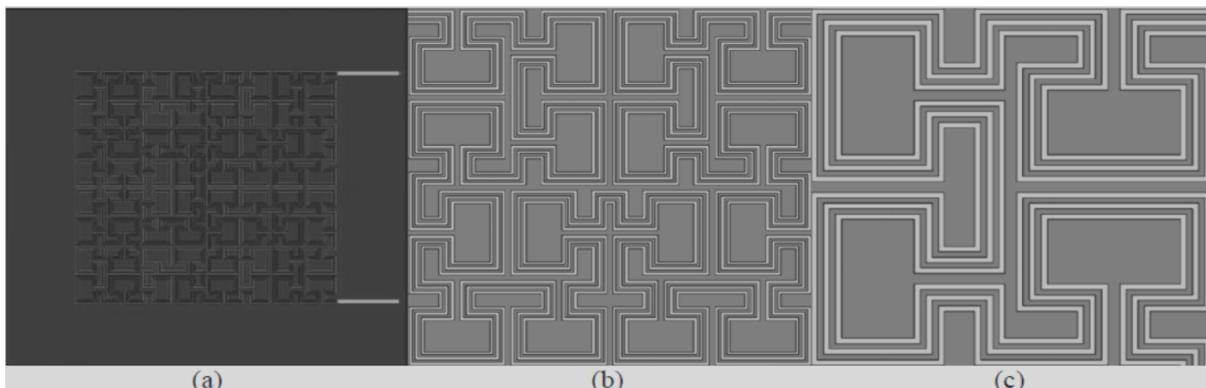
Fonte: o autor

Os canais principais da estrutura permaneceram com secção transversal de 2 mm x 2 mm e os canais das estruturas fractais com largura de 0,04 mm e profundidade de 0,03 mm.

5.4.7 Placa de distribuição de reagentes com canais inspirados no genoma humano

Os últimos *designs* de canais de fluxo projetados (apenas para testes de simulação) usando a ferramenta da biomimética foram inspirados no genoma humano e seguiram uma padronização muito semelhante à curva de Hilbert. Entretanto, em função de uma maior queda de pressão diretamente relacionada ao número de curvas dentro de uma geometria, cada mini serpentina encontrada dentro de uma curva de Hilbert foi adaptada com 1 curva a menos. O único caminho interligando a entrada à saída da placa foi dividido em 3, e para criar esta adaptação, por se tratar de um *design* mais complexo, cada canal individual interligando a entrada à saída da placa ficou com uma espessura de 0,73 mm e uma profundidade de 0,53 mm, ainda mantendo as dimensões totais de 60 mm x 60 mm x 10 mm da placa. A Figura 69 ilustra a nova placa de distribuição de reagentes com canais inspirados no genoma humano (PDRCG).

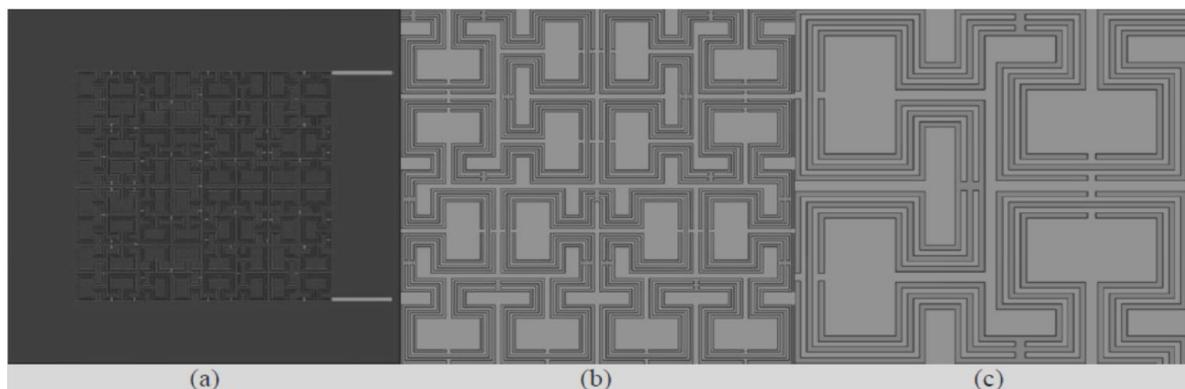
Figura 69 – Vista frontal da placa PDRCG projetada em SolidWorks (a), com destaque da primeira $\frac{1}{4}$ parte (b) e da primeira $\frac{1}{16}$ parte (c) dos canais por onde o fluido escoa.



Fonte: o autor

Uma outra versão de design também inspirada no genoma humano e muito similar à PDRCG foi projetada (apenas para testes de simulação) caracterizada por alguns canais interdigitados e para realizar esta adaptação, dois dos três canais presentes em cada uma das mini serpentinas que formam o *design* foram transformados em canais interdigitados. Esta nova característica fez com que, a partir da segunda mini serpentina, todos os canais interdigitados deixassem de ter conexão com os trechos da placa direta ou indiretamente ligados ao canal de entrada e como solução para esta situação, foram projetadas conexões entre os três canais presentes de cada uma das mini serpentinas. Estas conexões foram colocadas distribuídas de forma simétrica dentro do *design*, garantindo que durante um escoamento, o fluido alcançasse cada canal que forma o *design* sem que se perdesse a característica interdigital ao longo da placa. A Figura 70 ilustra a nova placa de distribuição de reagentes com canais interdigitados e inspirada no genoma humano (PDRCIG).

Figura 70 – Vista frontal da placa PDRCIG projetada em SolidWorks (a), com destaque da primeira $\frac{1}{4}$ parte (b) e da primeira $\frac{1}{16}$ parte (c) dos canais por onde o fluido escoa.



Fonte: o autor

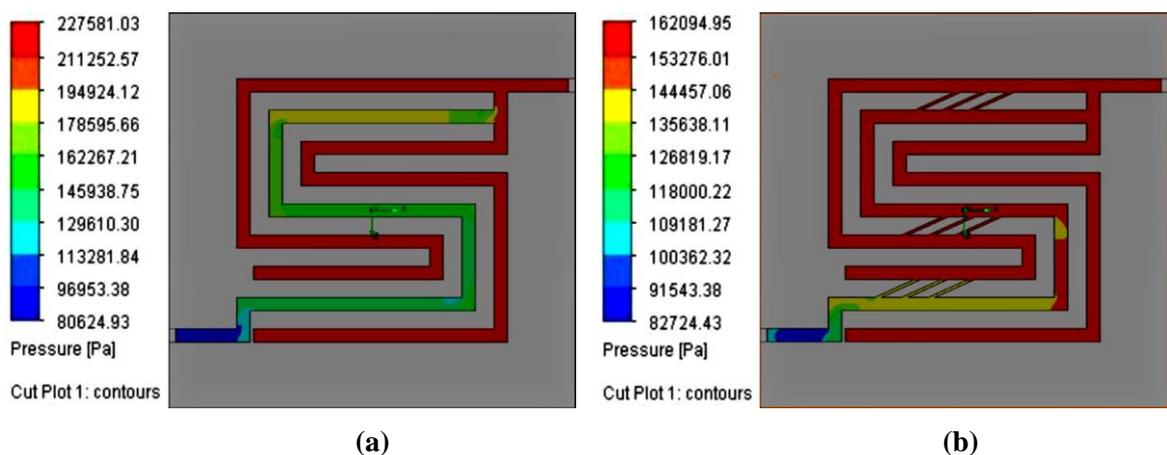
5.5 TESTES DE SIMULAÇÃO DE ESCOAMENTO FLUIDODINÂMICO ATRAVÉS DAS PLACAS COM *DESIGNS* BIOMIMÉTICOS

5.5.1 Placas de distribuição de reagentes com serpentinas paralelas interdigitadas e microcapilares

Os testes realizados com a nova PDRSPIM foram realizados de forma comparativa com uma PDRSPI. Ambas as placas receberam uma tampa com 1 mm de espessura, e foram caracterizadas com as propriedades do grafite. A temperatura do conjunto sólido em ambos os testes permaneceu controlada em 373,15K (100° C) e através de suas respectivas faces laterais direitas, seus canais receberam um fluxo de água com temperatura e vazão controladas em 293,15K (20° C) e 1L/min respectivamente. Na outra extremidade de cada canal, ambas localizadas na face lateral esquerda de suas respectivas placas, foi adotada a condição de pressão atmosférica padrão.

A colocação de microcapilares em placas com canais interdigitados possibilitou a transferência de parte da queda de pressão e velocidade do fluido para os canais interdigitados. A Figura 71 ilustra os resultados de queda de pressão obtidos por simulação fluidodinâmica, comparativamente, em uma PDRSPI, PDRSPIM e PDRSPI.

Figura 71 – Simulação fluidodinâmica do comportamento da pressão de água a 293,15K durante escoamento nos canais de fluxo de uma (a) PDRSPI e (b) PDRSPIM. ($T_{\text{inicial da água}} = 293,15\text{K}$, $T_{\text{placa}} = 373,15\text{K}$, $V_{\text{água na entrada do canal}} = 1\text{L/min}$, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$)



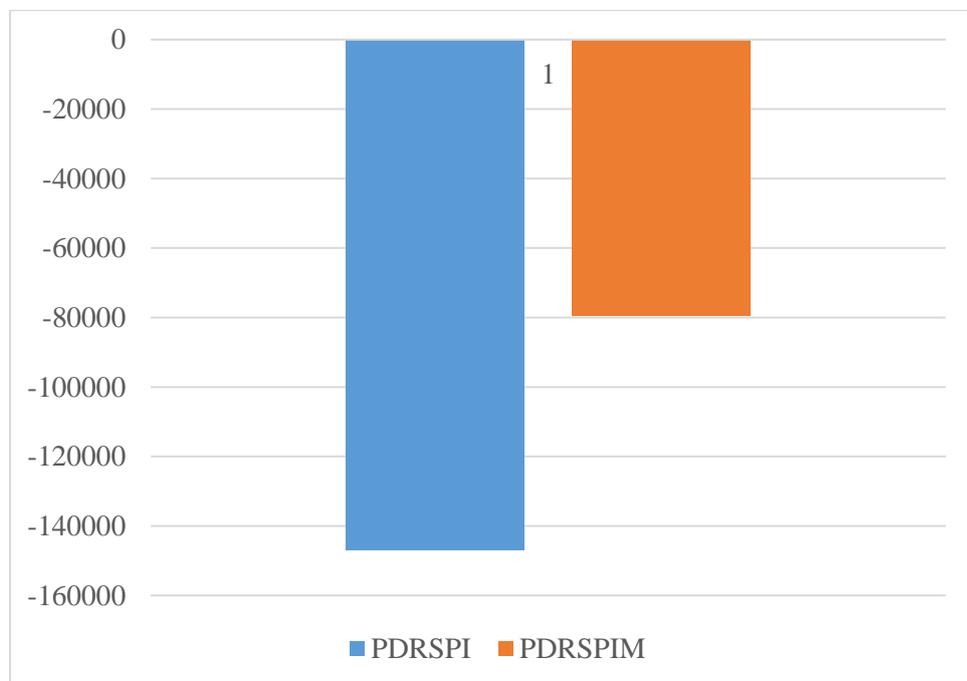
Fonte: o autor

A queda de pressão na PDRSPI foi de 146.956,1 Pa ($\Delta p = - 146.956,1 \text{ Pa}$) e como já era de se esperar, concentrada apenas no canal conectado diretamente à saída. Na nova PDRSPIM, onde foram adaptadas 9 conexões através de microcapilares com 2 mm de largura

e ângulo de 25°, conectando o canal com maior estabilidade e o canal com maior queda de pressão, obtivemos uma diminuição desta queda para 79.370,52 Pa ($\Delta p = - 79.370,52$ Pa) e distribuída de forma mais homogênea pelos 3 canais da placa.

A Figura 72 possibilita visualizar um comparativo de desempenho de queda de pressão entre a PDRSPI e a PDRSPIM, mostrando um desempenho relacionado à queda de pressão muito mais acentuado para a PDRSPIM. Uma micro ligação de um canal interdigitado com o canal que apresentava maior velocidade de fluxo também criou níveis de velocidade de escoamento em pontos antes estáveis.

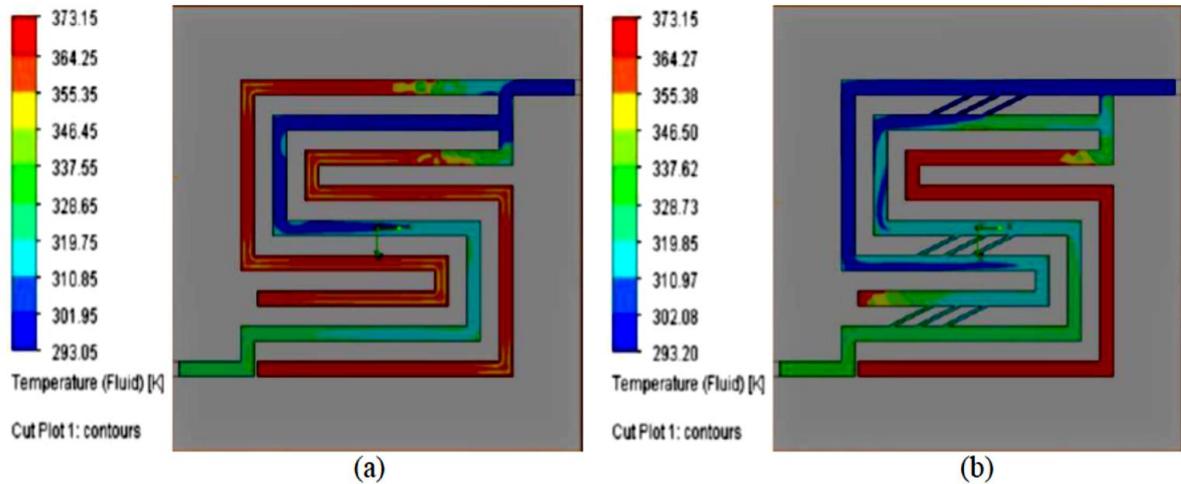
Figura 72 – Queda de pressão entre a Placa de Distribuição de Reagentes com Serpentinhas Paralelas Interdigitadas (PDRSPI) e a Placa de Distribuição de Reagentes com Serpentinhas Paralelas Interdigitadas e Microcapilares (PDRSPIM).



Fonte: o autor

A Figura 73 a e b mostra, respectivamente, o resultado da simulação fluidodinâmica do comportamento térmico da água durante um escoamento nos canais de fluxo de uma PDRSPI e PDRSPIM. O fluido acumulado nos canais interdigitados com uma temperatura muito mais elevada (Fig.73a), mostra que nestes canais a placa, com temperatura muito mais elevada que o fluido, conseguiu uma transferência de energia com muito mais eficiência. Por outro lado, apenas micro ligações em um canal interdigitado (Fig.73b) mantêm a queda de pressão, o que já é suficiente para gerar velocidade de escoamento e assim diminuir drasticamente o índice de troca de energia entre placa e fluido.

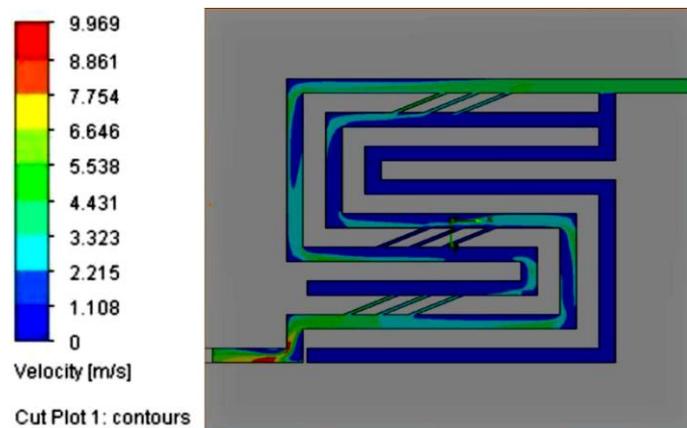
Figura 73 – Simulação fluidodinâmica do comportamento térmico da água durante escoamento nos canais de fluxo de uma PDRSPI (a) e PDRSPIM (b). ($T_{\text{inicial da água}} = 293,15\text{K}$, $T_{\text{placa}} = 373,15\text{K}$, $V_{\text{água na entrada do canal}} = 1\text{L/min}$, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$).



Fonte: o autor

A Figura 74 ilustra a simulação de velocidade do fluido através dos canais da PDRSPIM, que coincide com a ilustração da simulação de troca de calor já mostrada através da Figura 73 (b). Com os microcapilares o valor máximo de velocidade atingida foi de $9,969\text{ m/s}$, na PDRSPI a velocidade máxima atingida foi de $10,913\text{ m/s}$. Estes dados nos mostram que equipar uma placa de distribuição de reagentes com canais interdigitados garante uma amplificação dos valores máximos de velocidade e queda de pressão na placa, e garantem também que estes valores extremos estarão concentrados unicamente no menor caminho entre a entrada e a saída da placa.

Figura 74 – Simulação fluidodinâmica da velocidade de água a $293,15\text{K}$ durante escoamento nos canais de fluxo de uma PDRSPIM ($373,15\text{K}$). ($V_{\text{água na entrada do canal}} = 1\text{L/min}$, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$).



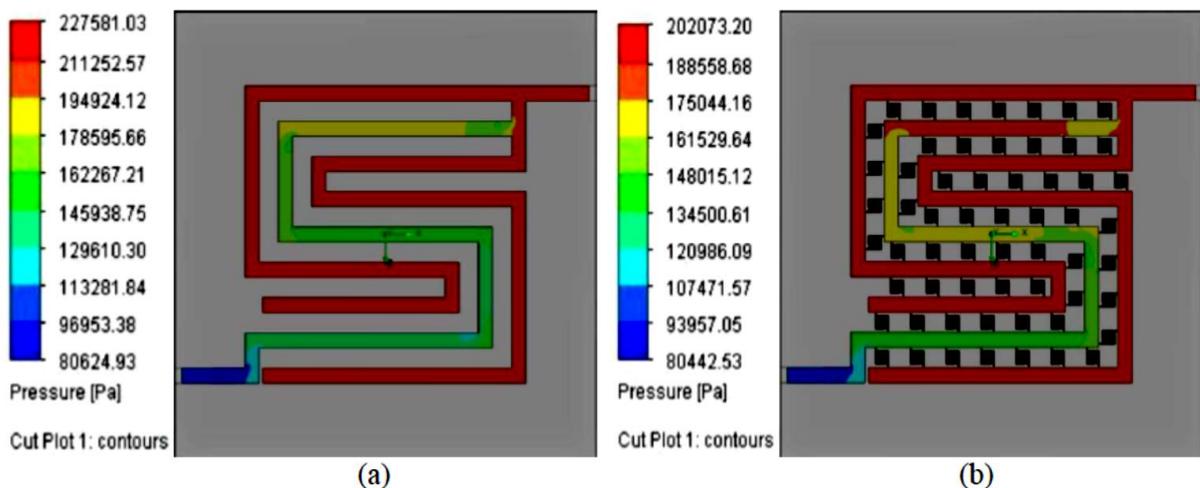
Fonte: o autor

O interesse durante estas simulações foi realizar um comparativo de comportamento fluidodinâmico com a PDRSPI. Ambas as placas receberam uma tampa com 1 mm de espessura. Ambas foram caracterizadas com as propriedades do grafite e com temperaturas controladas em 373,15K. A face lateral direita de cada uma das respectivas placas recebeu um fluxo de água no interior dos canais com temperatura e vazão controladas em 293,15K (20° C) e 1 L/min respectivamente. Na outra extremidade do canal presente em cada uma das placas, localizadas através das respectivas faces esquerdas foi adotada a condição de pressão atmosférica padrão.

5.5.2 Placa de distribuição de reagentes com serpentinhas paralelas interdigitadas em fractais aleatórios

Conforme é ilustrado através da Figura 75, em uma PDRSPI e uma PDRSPIFA o comportamento relacionado à queda de pressão foi exatamente o mesmo. Independentemente da colocação de fractais na estrutura do *design* do canal, os canais interdigitados permaneceram com estabilidade de pressão e houve um acréscimo na queda de pressão total da placa, concentrada apenas no caminho mais curto entre a entrada e a saída do canal.

Figura 75 – Simulação fluidodinâmica do comportamento de queda de pressão de água durante escoamento nos canais de uma PDRSPI (a) e PDRSPIFA (b). ($T_{\text{inicial da água}} = 293,15\text{K}$, $T_{\text{placa}} = 373,15\text{K}$, $V_{\text{água na entrada do canal}} = 1\text{L/min}$, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$).

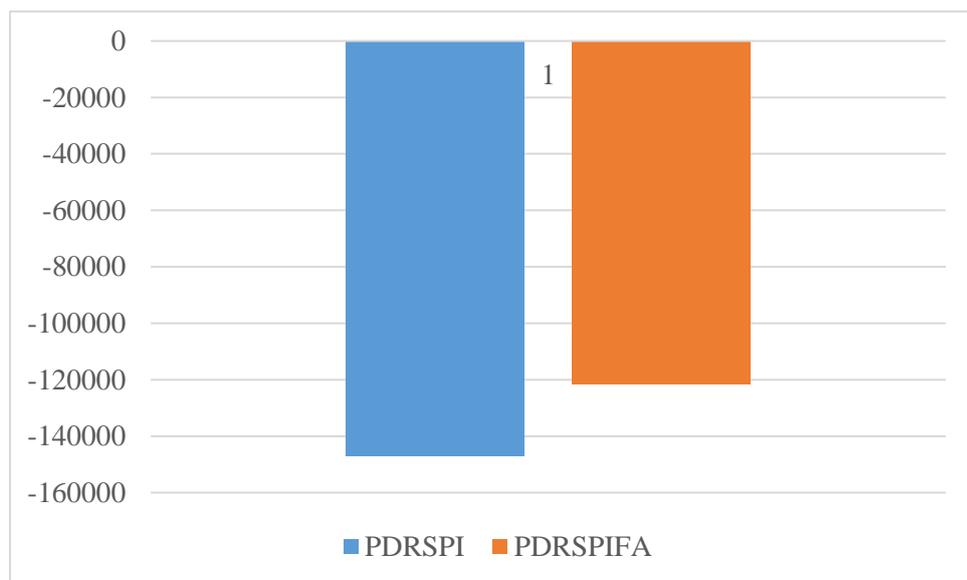


Fonte: o autor

Nesta situação o valor máximo de pressão na PDRSPI foi de 227.581,03 Pa e o mínimo foi de 80.624,93 Pa, gerando assim uma queda de pressão de 146.956,1 Pa ($\Delta p = -146.956,1 \text{ Pa}$). Na PDRSPIFA o valor máximo de pressão foi de 202.073,20 Pa e o

mínimo de 80.442,53 Pa, gerando uma queda de pressão de 121.630,67 Pa ($\Delta p = -121.630,67$ Pa). Mostrando que a colocação de fractais de maneira aleatória na estrutura pode provocar pequenas variações nos valores de queda de pressão. Neste teste comparativo houve uma redução no valor de queda de pressão total da placa. Quando se analisa a fluidodinâmica referente às variações de queda de pressão no escoamento dentro dos fractais, verifica-se que a estabilidade de pressão encontrada nos canais interdigitados da estrutura primária permaneceu, enquanto nos canais interdigitados dos fractais, o posicionamento interferiu diretamente no comportamento fluidodinâmico. A Figura 76 ilustra um comparativo de desempenho de queda de pressão entre a PDRSPI e a PDRSPIFA, com uma queda de pressão um pouco menor durante o escoamento na PDRSPIFA.

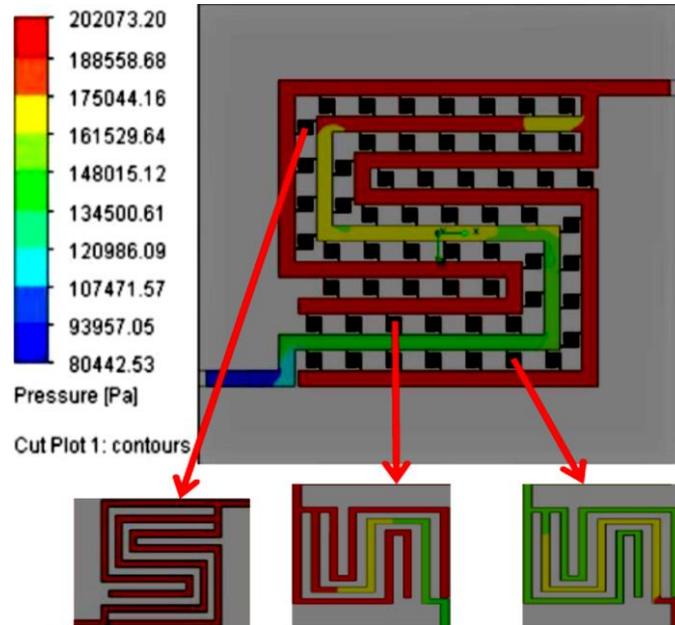
Figura 76 – Queda de pressão entre a Placa de Distribuição de Reagentes com Serpentinhas Paralelas Interdigitadas (PDRSPI) e a Placa de Distribuição de Reagentes com Serpentinhas Paralelas Interdigitadas e Fractais Aleatórios (PDRSPIFA).



Fonte: o autor

A Figura 77, ressalta os comportamentos de queda de pressão em três fractais presentes na estrutura da PDRSPIFA. No primeiro e no segundo fractais, da esquerda para a direita, verifica-se exatamente o mesmo comportamento observado nos canais da estrutura padrão da placa (queda de pressão apenas no caminho entre a entrada e a saída do canal). Todavia, no terceiro fractal houve um comportamento diferente, com aumento de pressão concentrada no caminho entre a entrada e a saída do *design*. A troca de energia térmica entre fluido e placa foi afetada pelo recurso dos fractais.

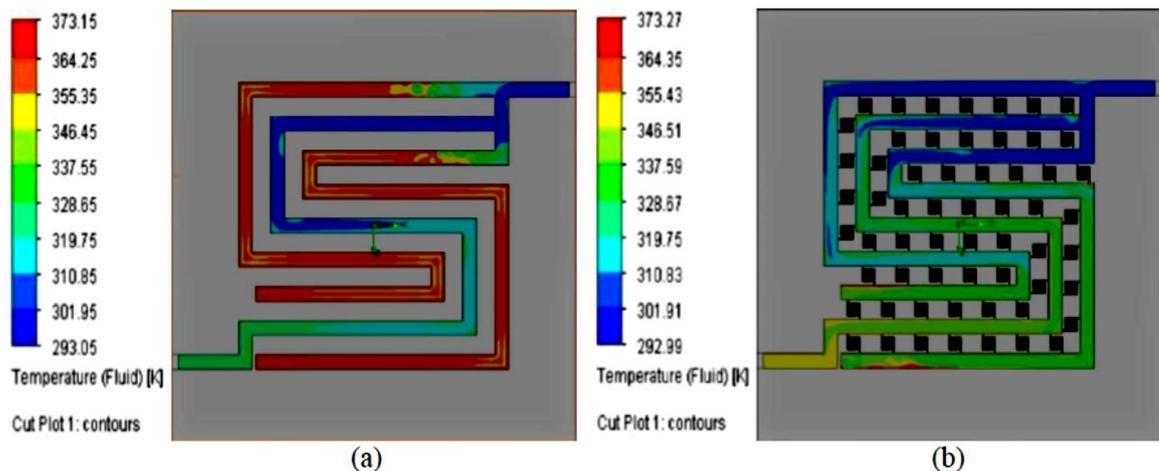
Figura 77 – Simulação fluidodinâmica do comportamento de queda de pressão de água durante escoamento nos canais de fluxo de uma PDRSPIFA ilustrando detalhamento dos fractais. ($T_{\text{inicial da água}} = 293,15\text{K}$, $T_{\text{placa}} = 373,15\text{K}$, $V_{\text{água na entrada do canal}} = 1\text{L/min}$, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$)



Fonte: o autor

A Figura 78 (a) ilustra o maior índice de troca de energia térmica entre fluido e placa nos canais interdigitados. Todavia, a Figura 78 (b), mostra que uma simples conexão entre um canal interdigitado e um canal com velocidade de escoamento, mesmo que através de um fractal com proporções de medidas super reduzidas, anula a característica interdigital de um canal provocando um decréscimo nos índices de troca de energia térmica.

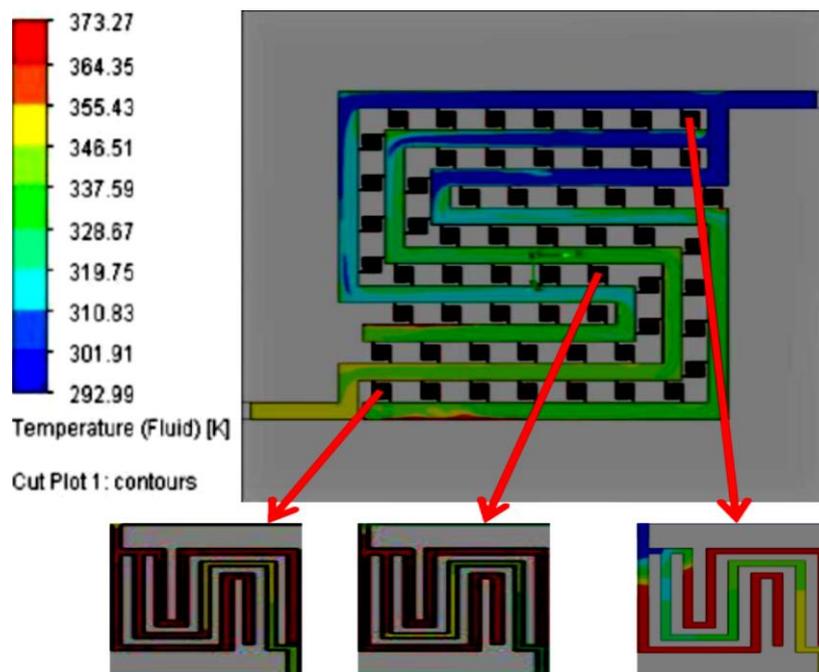
Figura 78 – Simulação fluidodinâmica do comportamento térmico de água durante escoamento nos canais de fluxo de uma (a) PDRSPI e (b) PDRSPIFA. ($T_{\text{inicial da água}} = 293,15\text{K}$, $T_{\text{placa}} = 373,15\text{K}$, $V_{\text{água na entrada do canal}} = 1\text{L/min}$, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$).



Fonte: o autor

A Figura 79 ilustra o comportamento de troca de energia térmica entre placa e fluido em três fractais escolhidos aleatoriamente dentro da estrutura e nos permite verificar que independentemente do posicionamento destes fractais, os índices de troca de energia térmica sempre alcançaram o valor máximo nos canais interdigitados.

Figura 79 – Simulação fluidodinâmica do comportamento térmico de água durante escoamento nos canais de fluxo de uma PDRSPIFA ilustrando detalhamento dos fractais. ($T_{\text{inicial da água}} = 293,15\text{K}$, $T_{\text{placa}} = 373,15\text{K}$, $V_{\text{água na entrada do canal}} = 1\text{L/min}$, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$).



Fonte: o autor

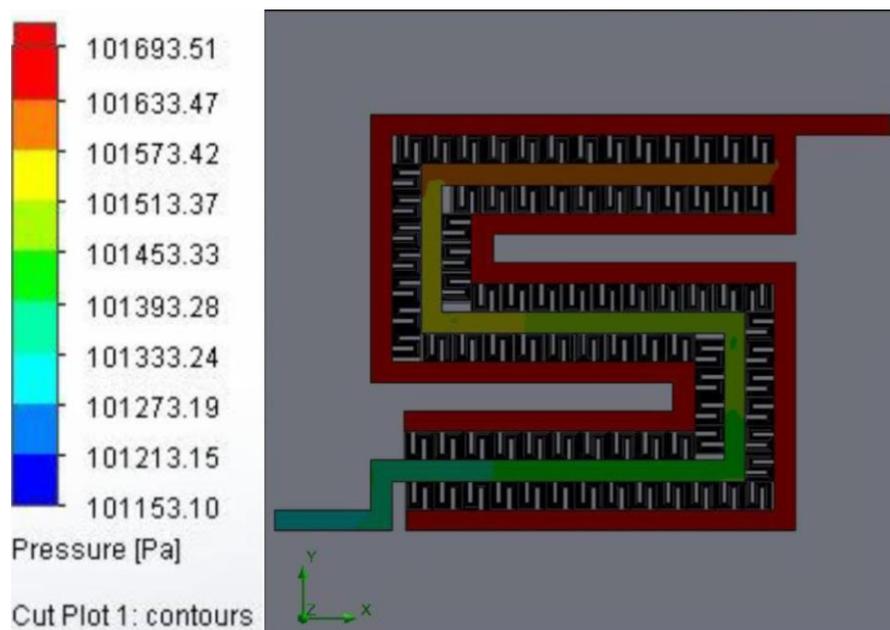
5.5.3 Placas de distribuição de reagentes com serpentinhas paralelas interdigitadas em fractal

Duas escalas de fractais dentro do *design* já eram suficientes para ultrapassar um total de 1.000 *designs* em serpentina paralela interdigitada (SPI) dentro da mesma placa. Entretanto, com o aumento exponencial do número de SPIs em função do acréscimo de cada nova escala de fractais na placa, haveria um acréscimo diretamente proporcional de tempo necessário para execução das simulações. Com duas escalas de fractais aplicadas ao *design* já seria necessário um tempo superior a uma semana para executar uma simulação através da estrutura computacional disposta para os testes e por isto apenas uma escala de fractais foi adotada dentro da estrutura testada, não prejudicando as interpretações de comportamento fluidodinâmico. Uma auto similaridade de comportamento do fluido no fractal e na placa mãe

garantiu uma auto similaridade de comportamento independentemente do número de escalas de fractais implantadas no *design*. A placa projetada recebeu uma tampa com 1 mm de espessura, e todo o corpo sólido foi caracterizado com as propriedades do grafite.

A temperatura do conjunto sólido permaneceu controlada em 353,15K (80° C) e a face lateral direita da placa recebeu um fluxo de oxigênio com temperatura e vazão controladas em 293,15K (20° C) e 1 L/min respectivamente. Na outra extremidade do canal, localizada na face lateral esquerda foi adotada a condição de pressão atmosférica padrão. Com os fractais seguindo uma padronização de posicionamento, o comportamento fluidodinâmico no interior destes também seguiu um padrão de auto similaridade, conforme ilustrado através da Figura 80.

Figura 80 – Simulação fluidodinâmica do comportamento de queda de pressão de oxigênio durante escoamento nos canais de fluxo de uma PDRSPIF. ($T_{\text{inicial do oxigênio}} = 293,15\text{K}$, $T_{\text{placa}} = 353,15\text{K}$, $V_{\text{oxigênio na entrada do canal}} = 1\text{L/min}$, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$).

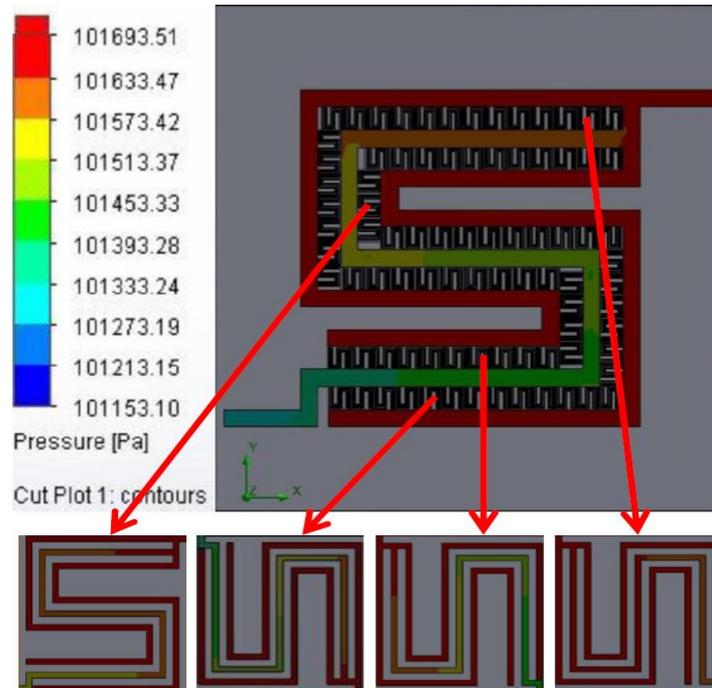


Fonte: o autor

A Figura 81 ilustra o comportamento de queda de pressão de quatro fractais presentes na estrutura da PDRSPIF. O comportamento de variação da pressão do fluido durante o escoamento na estrutura mãe de uma PDRSPIF se repetiu durante o escoamento em todos os fractais analisados, alcançando estabilidade de pressão nos canais interdigitados de toda estrutura. Contudo, diferentemente do comportamento fluidodinâmico dos reagentes na PDRSPIFA, a queda de pressão nos canais contínuos de todo design aumentou conforme a aproximação com a extremidade de saída localizada próxima aos dois canais interdigitados. O

valor máximo de pressão do fluido dentro dos canais ficou em 104.292,19 Pa e o valor mínimo em 101.153,10 Pa, gerando assim uma queda de pressão de 3.139,09 Pa ($\Delta p = -3.139,09$ Pa).

Figura 81 – Simulação fluidodinâmica do comportamento de queda de pressão de oxigênio durante escoamento nos canais de fluxo de uma PDRSPIF ilustrando detalhamento dos fractais. ($T_{\text{inicial do oxigênio}} = 293,15\text{K}$, $T_{\text{placa}} = 353,15\text{K}$, $V_{\text{oxigênio na entrada do canal}} = 1\text{L/min}$, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$).

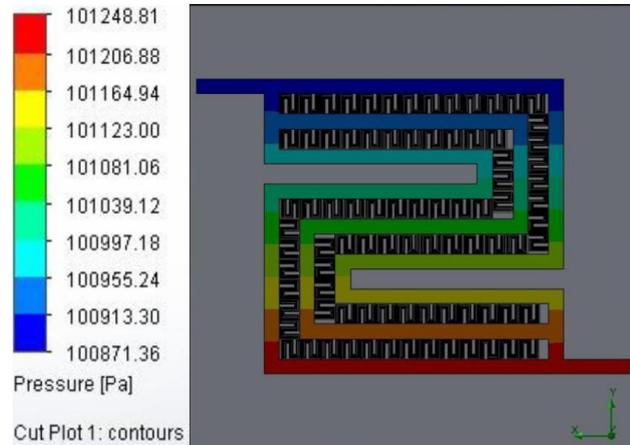


Fonte: o autor

5.5.4 Placas de distribuição de reagentes com serpentinhas paralelas em fractal

Os testes de modelagem foram realizados novamente com apenas 1 escala de fractais dentro da mesma estrutura. A placa recebeu novamente uma tampa com 1 mm de espessura e todo corpo sólido foi caracterizado com propriedades do grafite. A temperatura do conjunto sólido permaneceu controlada em 353,15K (80° C) e através da face lateral esquerda da placa foi aplicado um fluxo de água com temperatura e vazão controladas em 293,15K (20° C) e 0,012 L/min respectivamente. Na outra extremidade do canal, localizada na face lateral direita foi adotada a condição de pressão atmosférica padrão. Em função dos baixos valores de vazão da água na entrada do canal (0,012 L/min) e de uma maior massa específica em relação ao hidrogênio ou oxigênio, os resultados relacionados à variação da pressão na estrutura mãe mostraram um aumento de pressão conforme o fluido se distanciava da entrada e se aproximava da saída do canal, conforme pode ser observado através da Figura 82, que ilustra um escoamento nos canais de fluxo da PDRSPF.

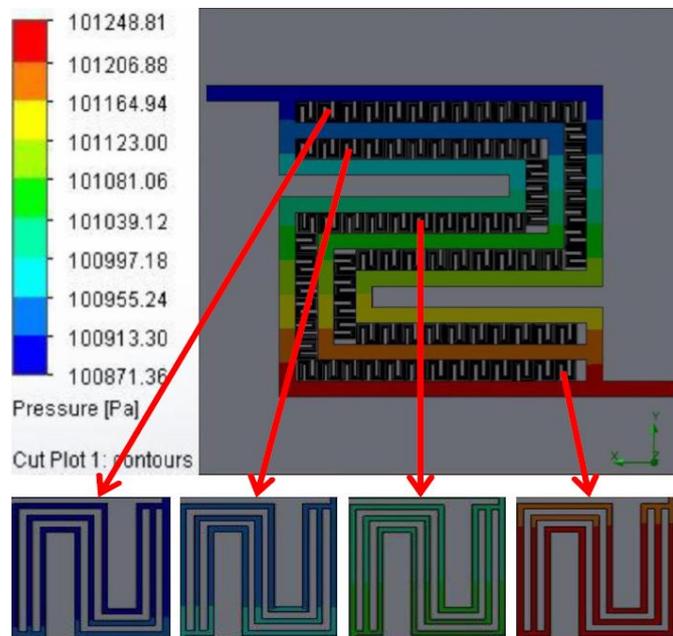
Figura 82 – Simulação fluidodinâmica do comportamento de queda de pressão de água durante escoamento nos canais de fluxo de uma PDRSPF. ($T_{\text{inicial da água}} = 293,15\text{K}$, $T_{\text{placa}} = 353,15\text{K}$, $V_{\text{água na entrada do canal}} = 0,012 \text{ L/min}$, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$).



Fonte: o autor

A Figura 83, ilustra o comportamento de pressão durante um escoamento nos canais de fluxo de uma PDRSPF detalhando alguns fractais.

Figura 83 – Simulação fluidodinâmica do comportamento de queda de pressão de água durante escoamento nos canais de fluxo de uma PDRSPF ilustrando detalhamento dos fractais. ($T_{\text{inicial da água}} = 293,15\text{K}$, $T_{\text{placa}} = 353,15\text{K}$, $V_{\text{água na entrada do canal}} = 0,012 \text{ L/min}$, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$).



Fonte: o autor

As simulações de escoamento fluidodinâmico neste tipo de placa possibilitaram uma repetição do comportamento fluidodinâmico do reagente ao longo de toda estrutura, com pressões máxima e mínima atingidas sempre em extremidades opostas dos 3 canais paralelos.

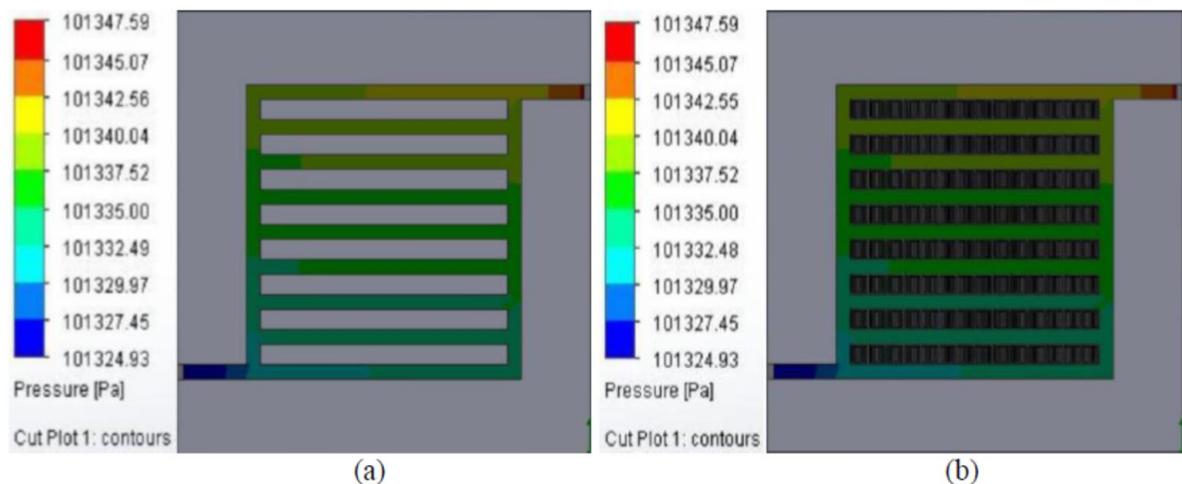
O valor máximo de pressão ficou em 101.248,81 Pa e o valor mínimo em 100.871,36 Pa. Um valor máximo de pressão localizado na extremidade do canal de saída da placa combinado com um valor mínimo de pressão localizado na extremidade do canal de entrada provocou um ganho de pressão de 377,45 Pa ($\Delta p = 377,45$ Pa).

5.5.5 Placa de distribuição de reagentes com canais paralelos em fractais e placa de distribuição de reagentes com canais paralelos interdigitados em fractais

Ambas as placas receberam uma tampa com 1 mm de espessura e os dois corpos sólido foram caracterizados com propriedades do grafite. A temperatura de ambos os corpos sólidos permaneceu controlada em 373,15K. Através da face lateral direita da PDRCPF e da PDRCPF foi aplicado um fluxo de hidrogênio com temperatura e vazão controladas em 293,15K (20° C) e 1L/min respectivamente. Na extremidade oposta do canal de cada uma das placas, foi adotada a condição de pressão atmosférica padrão.

A Figura 84 ilustra um comportamento fluidodinâmico similar à placa PDRCP em toda a estrutura da PDRCPF. A queda de pressão do hidrogênio aumentou conforme o reagente se aproximava da extremidade de saída dos canais.

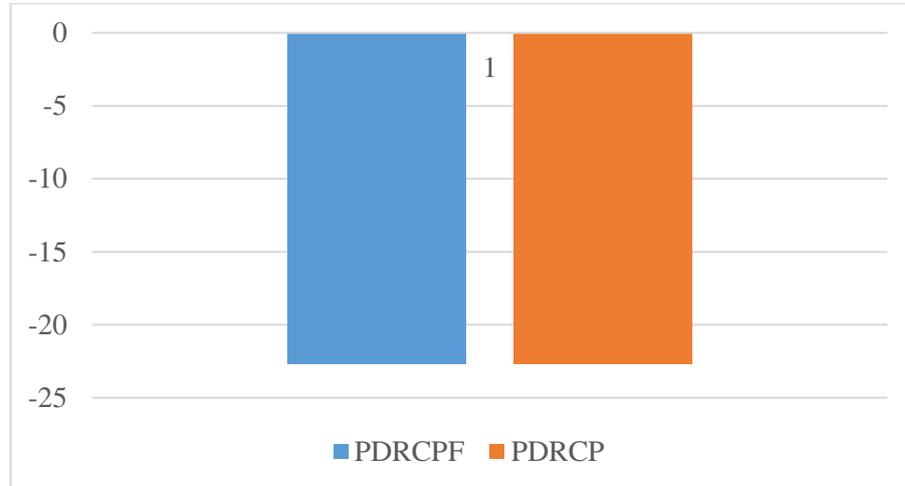
Figura 84 – Simulação fluidodinâmica do comportamento de queda de pressão de hidrogênio durante escoamento nos canais de fluxo de uma PDRCP (a) e PDRCPF (b). ($T_{\text{inicial do hidrogênio}} = 293,15\text{K}$, $T_{\text{placa}} = 373,15\text{K}$, $V_{\text{hidrogênio na entrada do canal}} = 1$ L/min, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$).



Fonte: o autor

A Figura 85 compara a queda de pressão total entre a PDRCP e a PDRCPF, apontando similaridade de comportamento em ambas as placas.

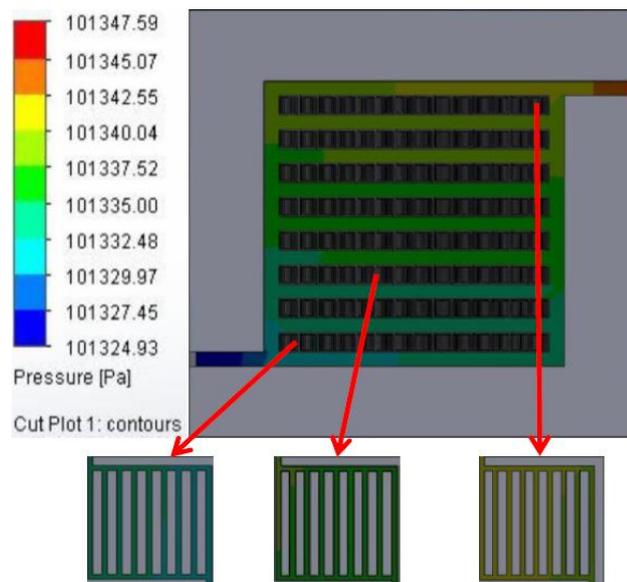
Figura 85 – Queda de pressão entre a Placa de Distribuição de Reagentes com Canais Paralelos (PDRCP) e a Placa de Distribuição de Reagentes com Canais Paralelos em Fractal (PDRCPF).



Fonte: o autor

A Figura 86 é uma simulação fluidodinâmica do comportamento de queda de pressão de hidrogênio durante um escoamento nos canais de fluxo de uma PDRCPF, ilustrando detalhadamente alguns fractais. Houve repetição do comportamento fluidodinâmico diversas vezes dentro da mesma placa PDRCPF e tanto na PDRCP quanto na PDRCPF, os resultados mostraram um valor mínimo de pressão de 101.324,93 Pa e máximo de 101.347.59 Pa, ocasionando exatamente a mesma queda de pressão ($\Delta p = - 22,66$ Pa).

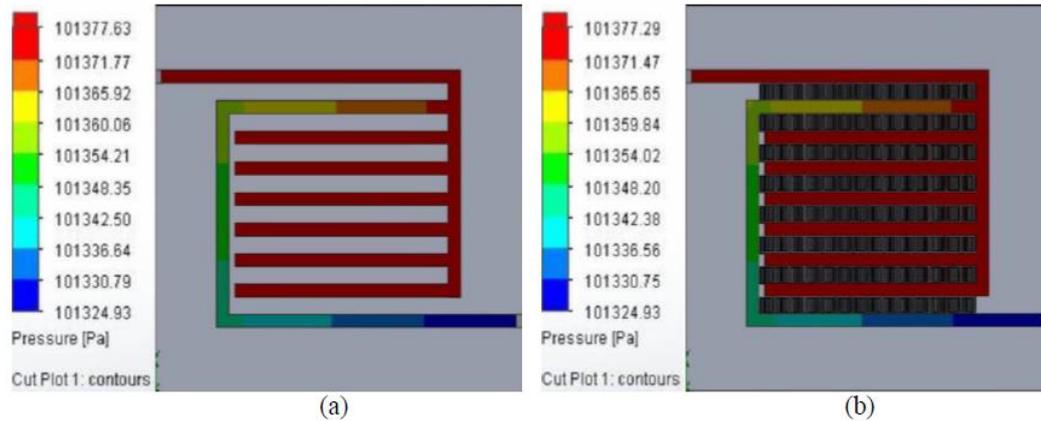
Figura 86 – Simulação fluidodinâmica do comportamento de queda de pressão de hidrogênio durante escoamento nos canais de fluxo de uma PDRCPF ilustrando detalhamento dos fractais. ($T_{\text{inicial do hidrogênio}} = 293,15\text{K}$, $T_{\text{placa}} = 373,15\text{K}$, $V_{\text{hidrogênio na entrada do canal}} = 1 \text{ L/min}$, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$).



Fonte: o autor

A variação da pressão concentrada no caminho de conexão mais curto entre a entrada e a saída da placa também ocorreu durante o escoamento nas placas PDRCPI e PDRCPIF, conforme ilustrado na Figura 87.

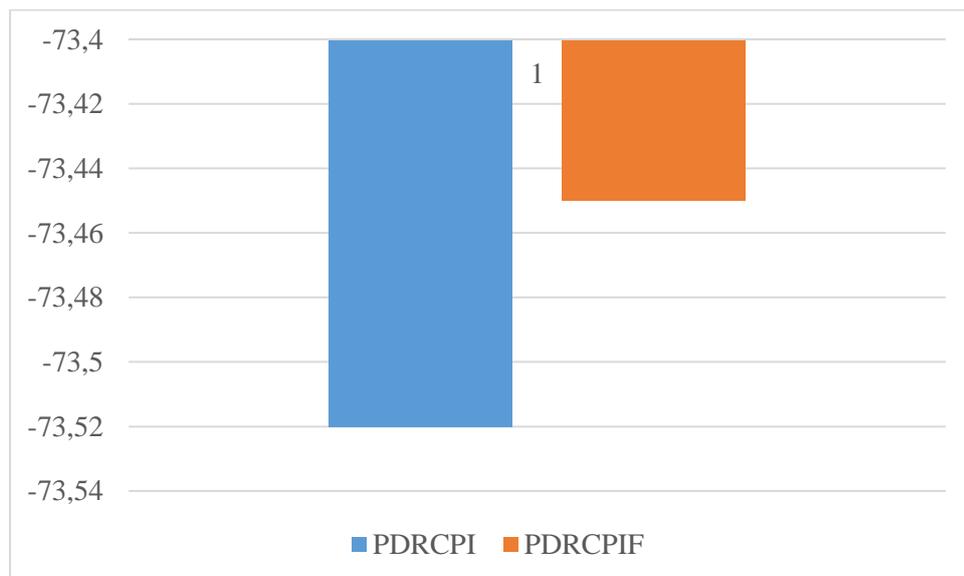
Figura 87 – Simulação fluidodinâmica do comportamento de queda de pressão de hidrogênio durante escoamento nos canais de fluxo de uma PDRCPI (a) e PDRCPIF (b). ($T_{\text{inicial do hidrogênio}} = 293,15\text{K}$, $T_{\text{placa}} = 373,15\text{K}$, $V_{\text{hidrogênio na entrada do canal}} = 1 \text{ L/min}$, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$).



Fonte: o autor

A Figura 88 é um comparativo de desempenho de queda de pressão entre a PDRCPI e a PDRCPIF, ilustrando diferença mínima de comportamento.

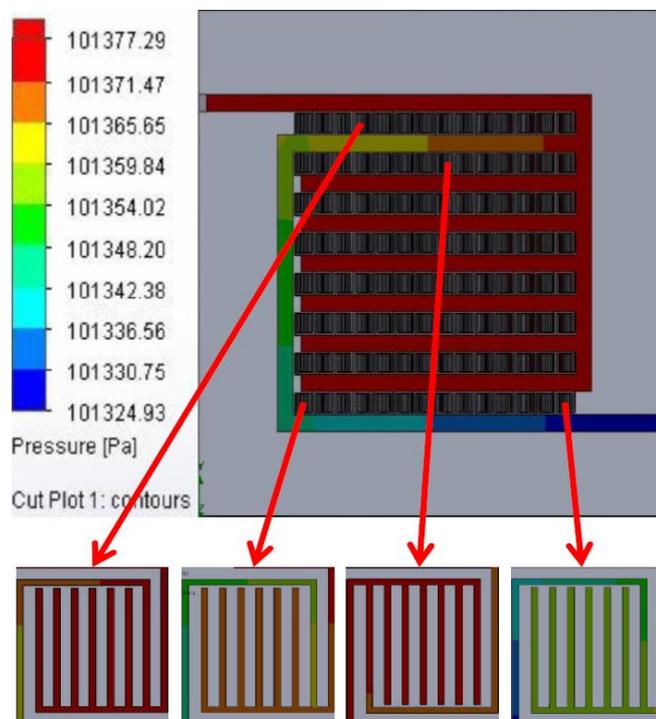
Figura 88 – Queda de pressão entre a Placa de Distribuição de Reagentes com Canais Paralelos Interdigitados (PDRCPI) e a Placa de Distribuição de Reagentes com Canais Paralelos Interdigitados em Fractal (PDRCPIF).



Fonte: o autor

O valor máximo de pressão na PDRCPI, durante o escoamento do hidrogênio, foi de 101.398,45 Pa e o mínimo de 101.324,93 Pa, gerando assim uma queda de pressão de 73,52 Pa ($\Delta p = -73,52$ Pa). O valor máximo de pressão na PDRCPIF foi de 101.398,38 e o mínimo de 101.324,93, gerando assim uma variação de pressão de 73,45 Pa ($\Delta p = -73,45$ Pa) entre a entrada e a saída do canal. Estes resultados mostraram que o acréscimo de fractais na estrutura, seguindo o mesmo padrão de posicionamento da estrutura mãe, não causaram alterações relevantes nos índices de queda de pressão do escoamento. A Figura 89 mostra a simulação fluidodinâmica detalhada relacionada ao comportamento da pressão de um fluido na PDRCPIF.

Figura 89 – Simulação fluidodinâmica do comportamento de queda de pressão de hidrogênio durante escoamento nos canais de fluxo de uma PDRCPIF ilustrando detalhamento dos fractais. ($T_{\text{inicial do hidrogênio}} = 293,15\text{K}$, $T_{\text{placa}} = 373,15\text{K}$, $V_{\text{hidrogênio na entrada do canal}} = 1 \text{ L/min}$, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$).



Fonte: o autor

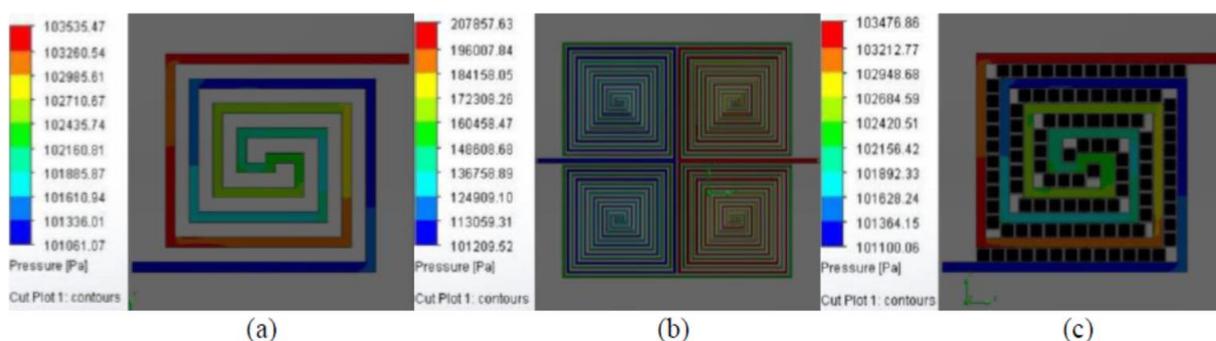
5.5.6 Placas de distribuição de reagentes com canais em espiral em fractais

Os testes com as 3 placas com *designs* de canais de fluxo com padrão espiral usaram como recurso uma placa de igual área e 1 mm de espessura para bloquear a face frontal do design, o conjunto foi caracterizado com propriedades do grafite e temperatura de 373,15 K (100° C). O fluido para análise do escoamento foi a água, com temperatura inicial controlada em 298,15 K (25° C) e vazão de 0,1 L/min na entrada dos canais, sempre pela face lateral direita

das estruturas. Na extremidade de saída dos canais, sempre pela face lateral esquerda de cada placa, foi adotada pressão atmosférica padrão.

A Figura 90 ilustra os valores de pressão nas placas PDRCE, PDRCEA e PDRCEFEA, respectivamente. Em uma placa padrão de distribuição de reagentes com canais em espiral (PDRCE), por se tratar de um único meio de conexão entre a entrada e a saída da placa, a queda de pressão se evidenciou. O valor máximo de pressão foi de 103.535,47 Pa e o mínimo de 101.061,07 Pa, caracterizando uma queda de pressão de 2.474,4 Pa ($\Delta p = -2.474,4$ Pa).

Figura 90 – Valores de pressão obtidos por simulação fluidodinâmica e imagem dos canais de fluxo durante escoamento da água numa PDRCE (a), PDRCEA (b) e PDRCEFEA (c). ($T_{\text{inicial da água}} = 293,15\text{K}$, $T_{\text{placa}} = 373,15\text{K}$, $V_{\text{água na entrada do canal}} = 0,1$ L/min, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$).



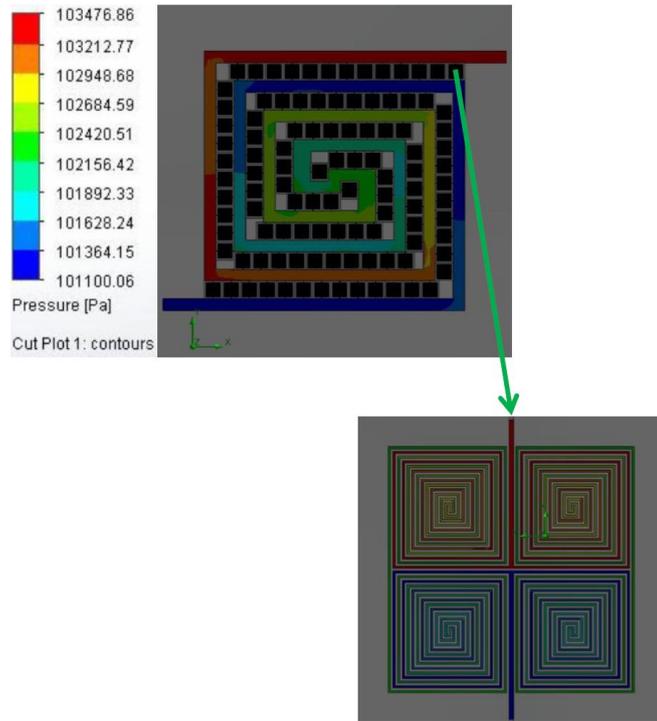
Fonte: o autor

A Placa de Distribuição de Reagentes com Canais em Espirais Agrupados (PDRCEA), teve ligações mais longas entre a entrada e a saída dos canais e conseqüentemente houve maior queda de pressão. O máximo valor de pressão ficou em 207.857,63 Pa e o mínimo em 101.209,52 Pa, caracterizando uma queda de pressão de 106.648,11 Pa ($\Delta p = -106.648,11$ Pa) durante o escoamento.

A Placa de Distribuição de Reagentes com Canais em Espirais e Fractais em Espirais Agrupados (PDRCEFEA), teve diminuição da pressão do fluido conforme aproximação com a saída da placa. O valor máximo de pressão foi de 103.476,86 Pa e o mínimo de 101.100,06 Pa, caracterizando uma queda de pressão de 2.376,8 Pa ($\Delta p = -2.376,8$ Pa) durante o escoamento (próximo ao ocorrido na PDRCE).

A Figura 91 ilustra o comportamento de pressão da água simulado em uma placa PDRCEFEA. É possível verificar de forma mais nítida o comportamento da queda de pressão nos fractais, repetindo o padrão de comportamento visualizado na placa PDRCEA.

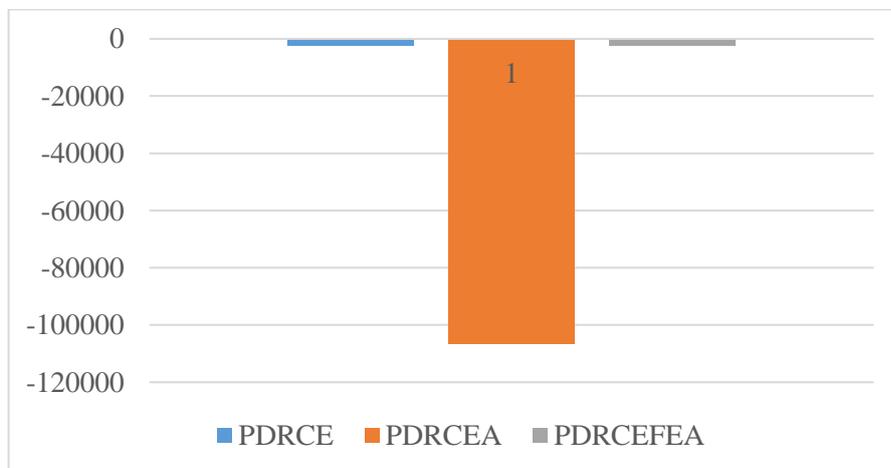
Figura 91 – Valores de pressão obtidos por simulação fluidodinâmica e imagem dos canais de fluxo durante escoamento da água numa PDRCEFEA, com ilustração detalhada de um dos fractais. ($T_{\text{inicial da água}} = 293,15\text{K}$, $T_{\text{placa}} = 373,15\text{K}$, $V_{\text{água na entrada do canal}} = 0,1 \text{ L/min}$, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$).



Fonte: o autor

A Figura 92 compara os valores de queda de pressão entre as placas PDRCE, PDRCEA e PDRCEFEA. Houve uma queda de pressão mais acentuada durante o escoamento do fluído na placa PDRCEA.

Figura 92 – Queda de pressão nas Placa de Distribuição de Reagentes com Canais em Espiral (PDRCE), Placa de Distribuição de Reagentes com Canais em Espirais Agrupados (PDRCEA) e Placa de Distribuição de Reagentes com Canais em Espirais e Fractais em Espirais Agrupados (PDRCEFEA).



Fonte: o autor

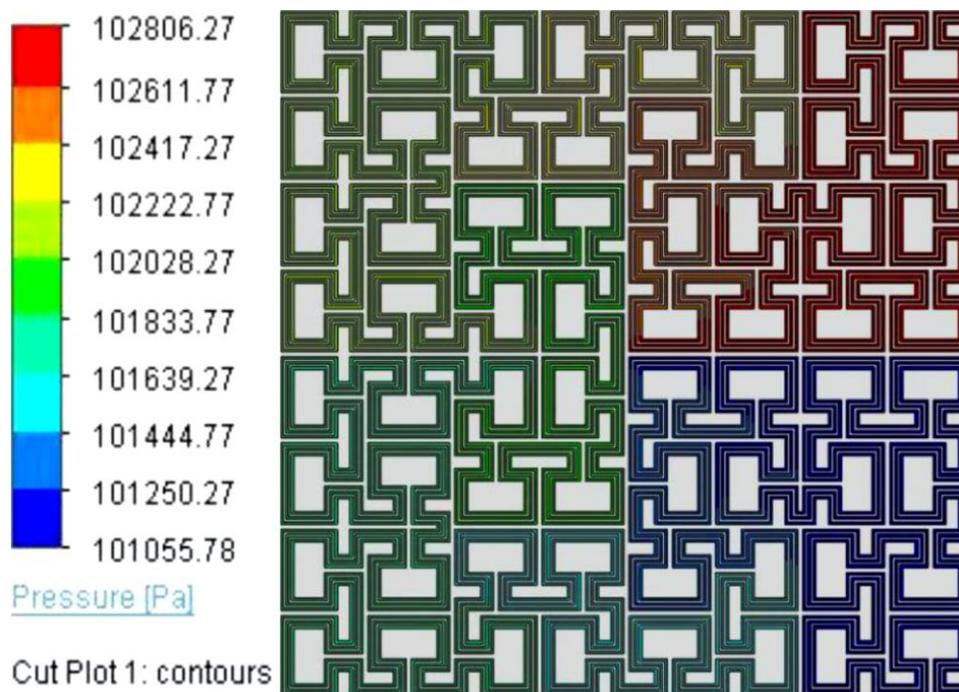
5.5.7 Placa inspirada no genoma humano

5.5.7.1 Avaliação da placa com canais contínuos

A nova placa teve a face que continha os canais boqueada com uma placa de igual área e 1 mm de espessura. Todo o conjunto sólido foi caracterizado com propriedades do grafite e com temperatura de 353,15 K (80° C). Através da face lateral direita na entrada do canal, localizada na parte superior foi aplicado um fluxo de água com temperatura e vazão controladas em 298,15K (25° C) e 0,00012 L/min, respectivamente. A outra extremidade dos canais, também localizada na face lateral direita da placa na parte inferior, foi caracterizada sob pressão atmosférica padrão.

A Figura 93 mostra o comportamento da pressão da água nos canais da PDRCG. Verificou-se que conforme o fluido se aproximava da extremidade de saída a pressão diminuía.

Figura 93 –Valores de pressão da água obtidos por simulação fluidodinâmica e imagem do escoamento nos canais de fluxo de uma PDRCG. ($T_{\text{inicial da água}} = 298,15\text{K}$, $T_{\text{placa}} = 353,15\text{K}$, $V_{\text{água na entrada do canal}} = 0,00012\text{ L/min}$, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$).



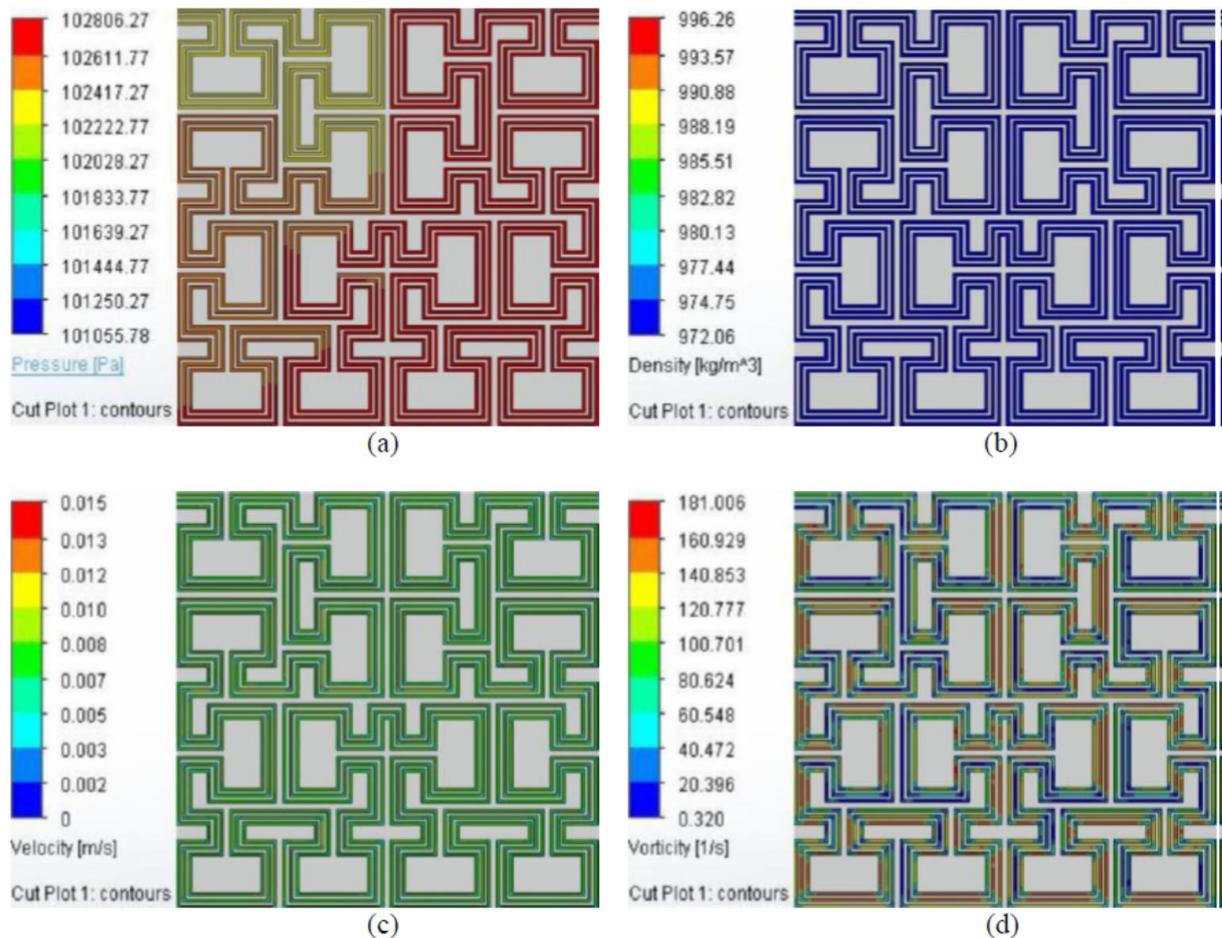
Fonte: o autor

Os valores máximo e mínimo de pressão, foram, respectivamente 102.806,27 Pa e 101.055,78 Pa, gerando uma queda de pressão de 1.750,49 Pa ($\Delta p = -1.750,49\text{ Pa}$). A densidade do fluido alcançou um valor máximo de 996,26 Kg/m^3 e mínimo de 972,06 Kg/m^3 durante o

escoamento. A velocidade e vorticidade máximas do fluido alcançaram, respectivamente, valores de 0,015 m/s e 181,006/s. O valor mínimo de vorticidade foi 0,320/s.

A Figura 94 ilustra o comportamento de pressão, densidade, velocidade e vorticidade no 1º trecho de escoamento dentro dos canais da PDRCG.

Figura 94 – Valores de pressão (a), densidade (b), velocidade (c) e vorticidade (d) obtidos por simulação fluidodinâmica e imagem do escoamento da água no 1º trecho dos canais de fluxo de uma PDRCG. ($T_{\text{inicial da água}} = 298,15\text{K}$, $T_{\text{placa}} = 353,15\text{K}$, $V_{\text{água na entrada do canal}} = 0,00012 \text{ L/min}$, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$).



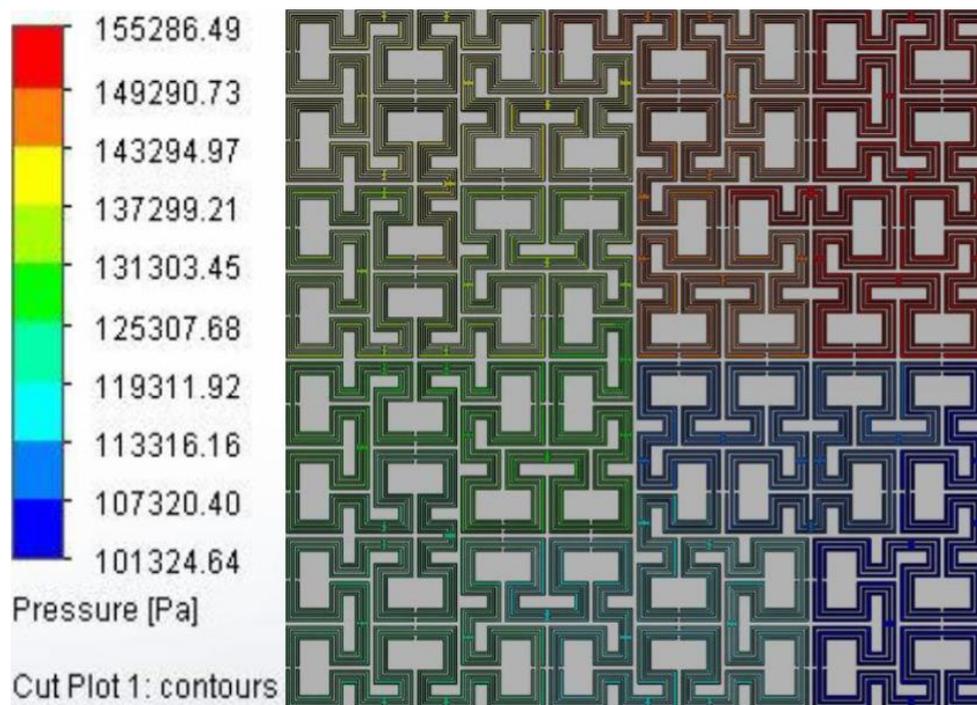
Fonte: o autor

5.5.7.2 Placas com canais interdigitados

A nova placa recebeu uma tampa com 1 mm de espessura e todo o conjunto sólido foi caracterizado com propriedades do grafite. A temperatura do conjunto foi controlada em 353,15K e a entrada do canal (parte superior da face lateral direita) recebeu um fluxo de oxigênio com temperatura e vazão controladas em 298,15K (25° C) e 0,01 L/min respectivamente. A outra extremidade do canal (parte inferior da face lateral direita da placa)

foi caracterizada em condição de pressão atmosférica padrão. Os testes de simulação do escoamento de oxigênio no interior de uma placa PDRCIG mostraram queda de pressão do fluido inversamente proporcional à distância do canal de saída, independentemente do fluido estar em um trecho de canal contínuo ou interdigitado, conforme ilustra a Figura 95.

Figura 95 – Simulação fluidodinâmica do comportamento de queda de pressão de oxigênio durante escoamento nos canais de fluxo de uma PDRCIG. ($T_{\text{inicial do oxigênio}} = 298,15\text{K}$, $T_{\text{placa}} = 353,15\text{K}$, $V_{\text{água na entrada do canal}} = 0,01 \text{ L/min}$, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$).

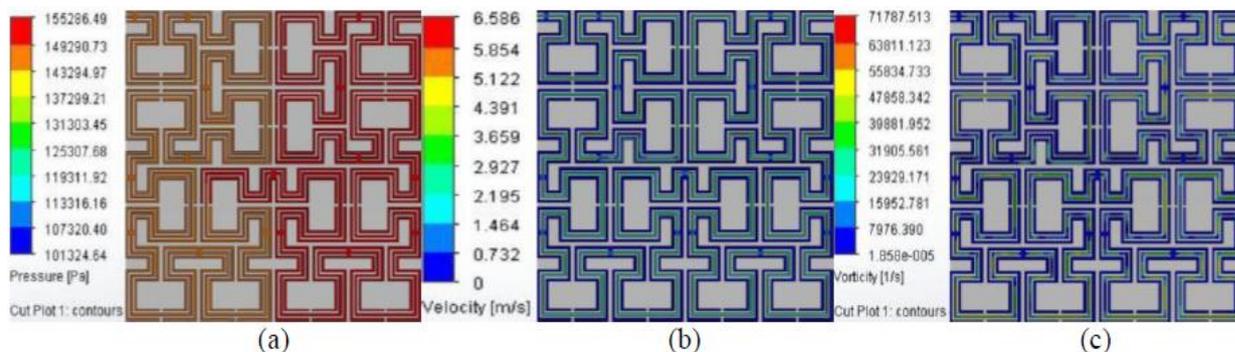


Fonte: o autor

Os valores máximo e mínimo durante o escoamento foram, respectivamente, 155.286,49 Pa e 101.324,64 Pa, caracterizando uma queda de pressão de 53.961,85 Pa ($\Delta p = -53.961,85 \text{ Pa}$). A densidade do fluido, com valor máximo de 2 Kg/m^3 e mínimo de 1,1 Kg/m^3 , foi sempre superior nos trechos interdigitados e a velocidade de maneira oposta, só existiu no único caminho contínuo da placa (máximo de 6,586 m/s).

Os canais interdigitados da placa, além de neutralizarem a velocidade do fluido, também neutralizaram a criação de vórtices durante o escoamento. Vórtices e velocidade só ocorreram no caminho contínuo do *design*, alcançando valores máximos de semelhante à velocidade, com um valor máximo de 181,006/s e mínimo de 0,320/s. A Figura 96 ilustra o comportamento da pressão, velocidade e vorticidade do oxigênio no primeiro $\frac{1}{4}$ trecho da placa PDRCIG.

Figura 96 – Simulação fluidodinâmica do comportamento de queda de pressão (a), velocidade (b) e Vorticidade (c) de oxigênio durante escoamento no primeiro ¼ dos canais de fluxo de uma PDRCIG. ($T_{\text{inicial do oxigênio}} = 298,15\text{K}$, $T_{\text{placa}} = 353,15\text{K}$, $V_{\text{oxigênio na entrada do canal}} = 0,01 \text{ L/min}$, $P_{\text{saída do canal}} = \text{ambiente}$; $M_{\text{placa}} = \text{grafite}$).



Fonte: o autor

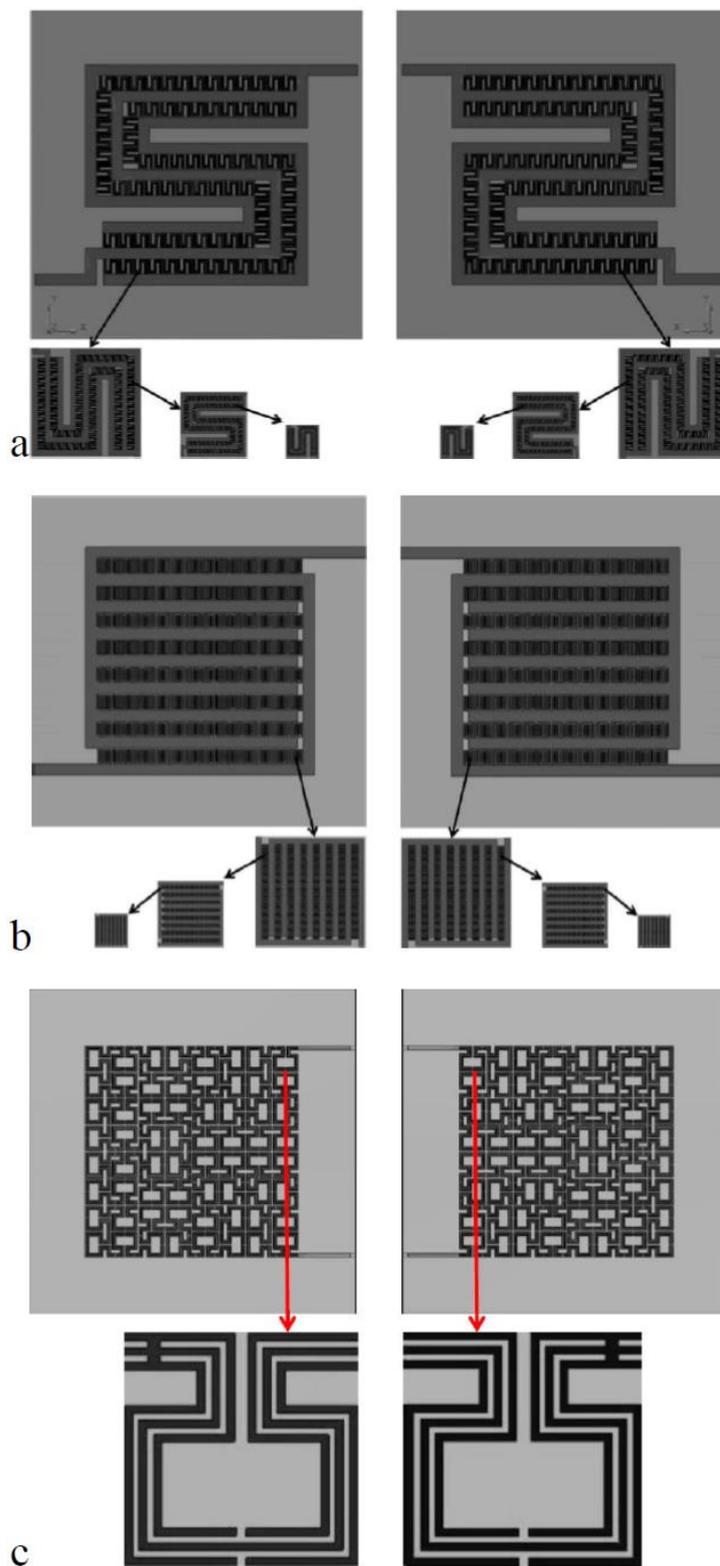
5.6 CONJUNTO DE HIPÓTESES PARA O AUMENTO DO DESEMPENHO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL ATRAVÉS DA BIOMIMÉTICA

A hipótese de usar a biomimética como ferramenta efetiva para um melhor desempenho de células a combustível se mostrou viável a partir dos resultados obtidos em simulações utilizando-se placas de distribuição de reagentes com *designs* de canais de fluxo projetados com fractais. Os resultados obtidos também revelam que o uso de placas de distribuição de reagentes com *designs* de canais de fluxo em fractais poderá ser uma ferramenta extremamente útil para a gestão da água e *crossover* numa célula a combustível.

5.6.1 Gestão da água

A Figura 97 mostra imagens do tipo de configurações do design dos canais de fluxo no ânodo (lado esquerdo) e cátodo (lado direito) das placas tipo PDRSPIF, PDRSPIF e PDRCIG. Três configurações utilizando placas de distribuição de reagentes projetadas através da biomimética poderiam ser usadas como ferramentas avançadas para gestão da água em uma PEMFC. Os testes com placas de distribuição de reagentes como ferramenta para gestão da água em uma PEMFC mostraram que canais interdigitados no ânodo e no cátodo da célula poderiam promover a umidade necessária ao bom funcionamento do sistema sem a necessidade de equipamentos periféricos de umidificação. As três configurações foram obtidas equipando os eletrodos (ânodo e cátodo) simultaneamente com placas PDRSPIF, placas PDRSPIF ou placas PDRCIG.

Figura 97 – Imagem da configuração do *design* dos canais no ânodo (lado esquerdo) e no cátodo (lado direito) nas placas PDRSPIF (a), PDRCPIF (b) e PDRCIG (c).



Fonte: o autor

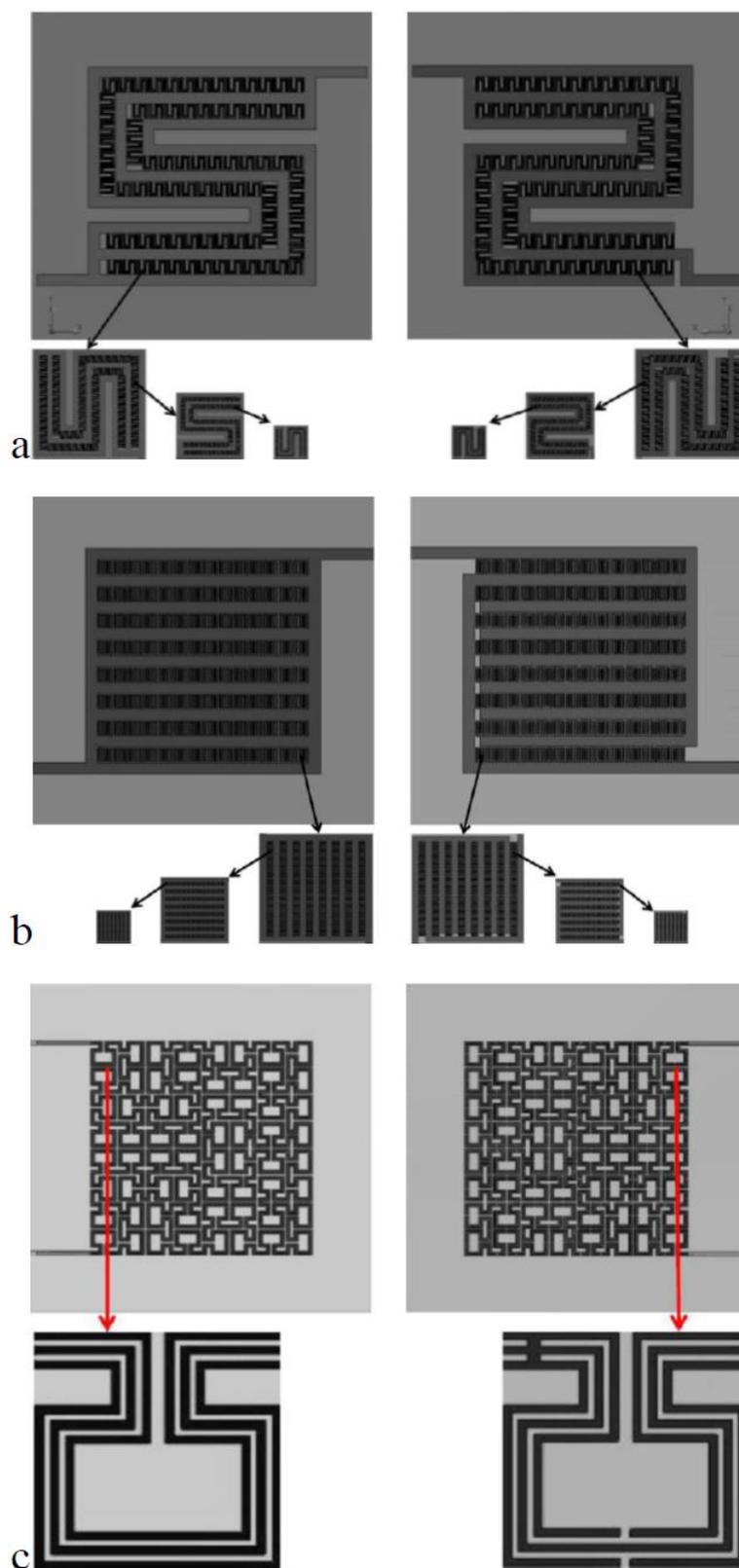
A configuração do ânodo e do cátodo com placas de distribuição de reagentes parcialmente interdigitadas e caracterizadas ao mesmo tempo por fractais auto similares à estrutura principal, possibilitaria a elevação da densidade de potência de uma célula através da multiplicação de uma determinada característica dentro do mesmo sistema sem aumento da estrutura. Hipoteticamente, este tipo de configuração garantiria, dentro de um mesmo volume, uma amplificação da característica que permitiu uma melhor gestão da água e, conseqüente maior produção de energia sem auxílio de periféricos em uma PEMFC.

5.6.2 Gestão do *crossover*

Os testes de simulação utilizando-se placas de distribuição de reagentes na gestão do *crossover* mostraram que estas podem ser uma ferramenta promissora numa célula tipo DA-PEMFC. Placas de distribuição de reagentes caracterizadas por canais contínuos no ânodo, combinadas com placas de distribuição de reagentes caracterizadas por canais interdigitados no cátodo poderiam não só diminuir o índice de álcool que alcança o cátodo, como também expulsar da célula a pequena quantidade deste reagente que chega ao cátodo através da membrana polimérica. Tal combinação de placas melhora o funcionamento da célula sem a necessidade de novos equipamentos periféricos.

Uma DA-PEMFC equipada no ânodo com placas de distribuição de reagentes com *design* formado por canais contínuos caracterizados por fractais, e no cátodo equipada com placas de distribuição de reagentes com *design* formado por canais parcialmente interdigitados, também caracterizados por fractais, geraram os melhores resultados relacionados à gestão do *crossover* durante os testes de simulação realizados. A Figura 98 mostra imagens da configuração do *design* dos canais de três possibilidades de combinação de diferentes placas. O uso de uma PDRSPF no ânodo combinada com uma PDRSPIF no cátodo; o uso de uma PDRCPF no ânodo combinada com uma PDRCPIF no cátodo; e por fim, o uso de uma PDRCG no ânodo combinada com uma PDRCIG no cátodo.

Figura 98 – Imagem da configuração do *design* dos canais no ânodo (lado esquerdo) e no cátodo (lado direito) nas placas PDRSPF e PDRSPIF (a), PDRCPF e PDRCPIF (b), e PDRCG e PDRCIG (c).



6 CONCLUSÕES

- O uso da biomimética permitiu criar subsistemas com características de auto similaridade dentro de uma mesma estrutura no desing de canais de fluxo de placas de distribuição, potencializando o comportamento fluidodinâmico do reagente. As configurações desenvolvidas permitem maior densidade de potência na célula a combustível, pelo aumento da área de contato entre o reagente e o MEA, sem a necessidade de aumento na estrutura da célula unitária ou no *stack*.
- A biomimética, através da característica de fractalidade, é uma ferramenta que amplifica as reações químicas pelo melhor aproveitamento da área ativa do MEA, sem a necessidade do uso de qualquer periférico durante o funcionamento da célula.
- A boa gestão da água, gestão de transferência de energia térmica e gestão do *crossover* através do uso de placas de distribuição de reagentes com diferentes *designs* biomiméticos mostrou ser uma possibilidade promissora para melhorar o desempenho de células do tipo PEMFC e DA-PEMFC.
- Os excelentes resultados na gestão da água em uma PEMFC, e na gestão da troca de energia térmica em PEMFCs e DA-PEMFCs, verificados neste trabalho com o uso de placas semelhantes e interdigitadas nos dois eletrodos da célula podem ser ampliados através de canais com estrutura fractal.
- A gestão do *crossover* numa DA-PEMFC com placas de *designs* interdigitados no cátodo, combinadas com respectivas versões contínuas no ânodo, pode ser melhorada adicionando-se fractais à estrutura de cada placa.
- A amplificação da área da secção transversal dos canais de fluxo na placa de distribuição de reagentes minimiza a queda de pressão dos reagentes durante o funcionamento de PEMFCs e DE-PEMFCs.
- A variação sincronizada da profundidade dos canais de fluxo em lados opostos de uma mesma placa bipolar permitiu minimizar a queda de pressão mantendo-se a espessura da placa bipolar e a densidade de potência do *stack*.
- A umidificação dos gases hidrogênio e oxigênio foi fator decisivo no desempenho da PEMFC. Um baixo armazenamento ou excesso de água nos canais de fluxo permite uma análise qualitativa através do monitoramento das mudanças de desempenho causadas por alagamentos e quedas de pressão.

- Placas de distribuição de reagentes com canais interdigitados, mostrou ser potencialmente o tipo de placa mais adequada ou melhor solução para célula a combustível operando em temperaturas maiores do que 373 K (100° C), com baixo grau de umidificação. Este tipo de placa previne a perda de água através dos canais, dispensando a necessidade de dispositivos periféricos de umidificação.
- Placas de distribuição de reagentes com canais interdigitados, tem maior retenção temporária dos reagentes durante o funcionamento da célula e caracterizam uma maior transferência de energia térmica entre placa e reagente. Em situações onde a temperatura das placas é elevada através de equipamentos periféricos estas terão melhor desempenho na ação de transferência de calor para os reagentes.
- A diminuição de *crossover* do álcool em uma DA-PEMFC não é garantia de aumento de desempenho global da célula, esta diminuição deve estar combinada com uma eficiente remoção do álcool que alcança o cátodo e da água produzida através da reação química neste mesmo eletrodo.
- O balanço perfeito entre diminuição do *crossover* do álcool e a eficiente remoção da água produzida neste mesmo eletrodo em uma DA-PEMFC pode ser obtido combinando placas de distribuição de reagentes com canais contínuos no ânodo e placas com canais parcialmente interdigitados no cátodo, eliminando o uso de estruturas periféricas.

7 TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolver novos designs de canais de fluxo em fractal aplicando-se a Lei de Hess-Murray, que estabelece uma relação otimizada entre diâmetros quando o cubo do diâmetro do vaso pai é igual à soma dos cubos dos diâmetros dos vasos filhos, obedecendo assim uma regra da terceira potência.
- Desenvolver novas tecnologias que permitam a micro usinagem em placas de distribuição de reagentes, permitindo *designs* com a maior quantidade possível de escalas de fractais.
- Avaliar *in situ*, através de ensaios de laboratório em protótipos de PEMFCs e DA-PEMFCs, o desempenho de placas bipolares com canais de fluxo em fractais bioinspirados.
- Formular estudos que avaliem o real ganho de desempenho em uma célula a combustível com placas desenvolvidas biomimeticamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDI, A. **Design and operation of PEM fuel cell**. 2007. Dissertation (Master) - The University of Manchester, Manchester, 2007
- AHMED, D.H.; SUNG, H.J.; BAE, J.; LEE, D.R. **Reactants flow behavior and water management for different current densities in PEMFC**. International Journal of Heat and Mass Transfer, v. 51, p. 2006-2019, 2008.
- AIDEN, E.L.; VAN BERKUM, N.L.; WILLIAMS, L.; IMAKAEV, M.; RAGOCZY, T.; TELLING, A.; AMIT, I.; LAJOIE, B, R.; SABO, P.J.; DORSCHNER, M.O.; SANDSTROM, R.; BERNSTEIN, B.; BENDER, M.A.; GROUDINE, M.; GNIRKE, A.; STAMATOYAANNOPOULOS, J.; MYRNI, L.A.; LANDER, E.S.; DEKKER, J. **Comprehensive Mapping of Long-Range Interactions Reveals Folding Principles of the Human Genome**. Science, v. 326, p. 289-293, 2009.
- ALDABÓ, R. **Célula Combustível a Hidrogênio: fonte de energia da nova era**. São Paulo: Artliber, 2004.
- ALVARADO, B.R.; GERRERO, A.H.; ROBLES, D.J.; LI, P. **Numerical investigation of the performance of symmetric flow distributors as flow channels for PEM fuel cells**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 37, p. 436-448, 2012.
- ANDERSON, R.; WILKINSON, D.P.; BI, X.T.; ZHANG, L.F. **Two-phase flow pressure drop hysteresis in parallel channels of a proton exchange membrane fuel cell**. Journal of Power Sources, v. 195, p. 4168-4176, 2010.
- ANDREADIS, G.M.; PODIAS, A.K.M.; TSIAKARAS, P. E. **The effect of the parasitic current on the Direct Ethanol PEM Fuel Cell Operation**. Journal of Power Sources, v. 181, p. 214-227, 2008.
- ANDREADIS, G.M.; SONG, S.; TSIAKARAS, P. **Direct ethanol fuel cell anode simulation model**. Journal of Power Sources, v. 157, p. 657-665, 2006.
- ANDREADIS, G. M.; STERGIPOULOS, V.; SONG, S.; TSIAKARAS, P. **Direct ethanol fuel cells: the effect of the cell discharge current on the products distribution**. Applied Catalysts B: Environmental, v. 100, p. 157-164, 2010.
- ANDREADIS, G. M.; TSIAKARAS, P.E. **Ethanol crossover and direct ethanol PEM fuel cell performance modeling and experimental validation**. Chemical Engineering Science, v. 61, p. 7497-7508, 2006.
- ANTUNES, R.A.; OLIVEIRA, M.L.; ETT, G.; ETT, V. **Corrosion of metal bipolar plates for PEM fuel cells: a review**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, p. 3632-3647, 2010.
- APPLEBY, A.J.; FOULKES, F.R. **Fuel Cell Handbook**. New York, USA: Van Nostrand Reinhold, 1989.
- ARICÓ, A.S.; CRETI, P.; BAGLIO, V.; MODICA, E.; ANTONUCCI, V. **Influence of flow field design on the performance of a direct methanol fuel cell**. Journal of Power Sources, v. 91, p. 202-209, 2000.
- ARVAY, A.; FRENCH, J.; WANG, J-C.; PENG, X-H.; KANNAN, A.M. **Nature inspired flow field designs for proton exchange membrane fuel cell**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 38, p. 3717-3726, 2013.

- ASGHARI, S.; SHAHSAMANDI, M.H.; ASHRAF, K.M.R. **Design and manufacturing of end plates of a 5 kW PEM fuel cell**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, p. 9291-9297, 2010.
- BACHMAN, J.; CHARVET, M.; SANTAMARIA, A.; TANG, H-Y.; PARK, J.W.; WALKER, R. **Experimental investigation of the effect of channel length on performance and water accumulation in a PEMFC parallel flow field**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 37, p. 17172-17179, 2012.
- BACHMAN, J.; SANTAMARIA, A.; TANG, H-Y.; PARK, J-W. **Investigation of polymer electrolyte membrane fuel cell parallel flow Field with induced cross flow**. Journal of Power Sources, v. 198, p. 143-148, 2012.
- BARBER, R.W.; EMERSON, D.R. **Biomimetic Design of Artificial Micro-vasculatures for Tissue Engineering**. ATLA, v.38, p. 67-79, 2010.
- BARBIR, F. Fuel cell stack design principles with some design concepts of micro-mini fuel cells. In: KAKAC, S.; PRAMUANJAROENKIJ, A.; VASILIEV, L. **Mini-micro fuel cells**. Springer ScienceBusiness, 2008.
- BARBIR, F.; GORGUN, H.; WANG, X. **Relationship between pressure drop and cell resistance as a diagnostic tool for PEM fuel cells**. Journal of Power Sources, v. 141, p. 96-101, 2005.
- BARBOSA, E. R. **Inspiração que vem da natureza exige visão multidisciplinar na pesquisa**. Ciência e Cultura, v. 60, p. 15-16, 2008.
- BAR-ON I.; KIRCHAIN, R.; ROTH, R. **Technical cost analysis for PEM fuel cells**. Journal of Power Sources, v. 109, p. 71-75, 2002.
- BARRERAS F.; LOZANO, A.; VALIÑO, L. **Flow distribution in a bipolar plate of a proton exchange membrane fuel cell: experiments and numerical simulation studies**. Journal of Power Sources, v. 144, p. 54-66, 2005.
- BASCHUK, J.J.; LI, X. **Modelling of polymer electrolyte membrane fuel cells with variable degrees of water flooding**. Journal of Power Sources, v. 86, p. 181-196, 2000.
- BASU, S.; LI, J.; WANG, C.-Y. **Two-phase flow and maldistribution in gas channels of a polymer electrolyte fuel cell**. Journal of Power Sources, v. 187, p. 431-443, 2009.
- BASYLAK, A. **Liquid water visualization in PEM fuel cells: A review**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 34, p. 3845-3857, 2009.
- BEJAN, A. **Constructal Law: Optimization as Design Evolution**. Journal of Heat Transfer, v. 137, 061003, 2015.
- BEJAN, A. **Constructal-theory network of conducting paths for cooling a heat generating volume**. International Journal of Heat and Mass Transfer, v. 40, p. 799-816, 1997.
- BEJAN, A.; LORENTE, S. **Thermodynamic Optimization of Flow Geometry in Mechanical and Civil Engineering**. Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics, v. 26, p. 305-354, 2001.
- BEJAN, A.; LORENTE, S. **Constructal law of design and evolution: Physics, biology, technology, and society**. Journal of Applied Physics, v. 113, 151301, 2013.
- BEJAN, A.; LORENTE, S. **Constructal multi-scale and multi-objective structures**. International Journal of Energy Research, v. 29, p. 689-710, 2005.

- BEJAN, A.; LORENTE, S. **Constructal theory of generation of configuration in nature and engineering**. Journal of Applied Physics, v. 100, p. 041301, 2006.
- BEJAN, A.; LORENTE, S. **Design with Constructal Theory**. New Jersey: Wiley, 2008.
- BEJAN, A.; LORENTE, S.; KANG, D.H. **Constructal design of regenerators**. International Journal of Energy Research, v. 37, p. 1509-1518, 2013.
- BEJAN, A.; LORENTE, S.; MIGUEL, A.; REIS, A.H. **Constructal Human Dynamics, Security & Sustainability**. Amsterdam: IOS Press, 2009.
- BEJAN, A.; LORENTE, S. **The constructal law and the evolution of design in nature**. Physics of Life Reviews, v. 8, p. 209-240, 2011.
- BEJAN, A.; MARDENJ.H. **The constructal unification of biological and geophysical design**. Physics of Life Reviews, v. 6, p. 85-102, 2009.
- BEJAN, A. **Maxwell's demons everywhere: Envolving design as the arrow of time**. Science Reports, v. 4, 04017, 2014.
- BEJAN, A.; MERKX, G. **Constructal Theory of Social Dynamics**. New York: editora Springer, 2007.
- BEJAN, A. **Shape and Structure, from Engineering to Nature**. North Carolina: Duke University, 2000.
- BEJAN, A.; ZANE, P.J. **Design in Nature**. New York: Doubleday, 2012.
- BENYUS, J. M. **Biomimética: inovação inspirada pela natureza**. São Paulo: editora Cultrix, 2003.
- BERNARDI, D.M; VERBRUGGE, M.W. **Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte**. AIChE Journal, v.37, p. 1151-1163, 1991.
- BOLUDA, R., ROCA-PÉREZ, L., MARIMÓN, L. **Soil plate bioassay: An effective method to determine ecotoxicological risks**. Chemosphere, v. 84, p. 1-8, 2011.
- BOSE S.; KUILA T.; NGUYEN, T.X.H.; KIM, N.H.; LAU, K.T.; LEE, J.H. **Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: recent advances and challenges**. Progress in Polymer Science, v.36, p. 813-843, 2011.
- BUCHI, F.N.; GEIGER, A.B.; NETO, R.P. **Dependence of current distribution on water management in PEFC technical size**. Journal of Power Sources, v.145, p.62-67, 2005.
- CACCIOLA, G.; ANTONUCCI, V.; FRENI, S. **Technology update and new strategies on fuel cells**. Journal of Power Sources, v.100, p. 67-79, 2001.
- CARLSON, E.J.; KOPF, P.; SRIRAMULU, S.; YANG, Y. Cost analyses of fuel cell stack/systems, U.S. Department of Energy 2006 Hydrogen Annual Report, 2006 [V.G.9].
- CHANG, P.A.C.; ST-PIERRE, J.; STUMPER, J.; WETTON, B. **Flow distribution in proton exchange membrane fuel cell**. Journal of Power Sources, v. 162, p. 340-355, 2006.
- CHAO, C-H.; JEN, T-C. **A new humidification and heat control method of cathode air for a PEM fuel cell stack**. International Journal of Heat and Mass Transfer, v.58, p. 117-124, 2013.
- CHEN, F.; WEN, Y.Z.; CHU, H.S.; YAN, W.M.; SOONG, C.Y. **Convenient two-dimensional model for design of fuel channels for proton exchange membrane fuel cells**. Journal of Power Sources, v. 128, p. 125-134, 2004.

- CHENG, X.; SHI, Z.; GLASS, N.; ZHANG, L.; ZHANG, J.; SONG, D.; LIU, Z-S.; WANG, H.; SHEN, J. **A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation.** Journal of Power Sources, v. 165, p. 739-756, 2007.
- CHEN, L. **Progress in study on constructal theory and its applications.** Science China Technological Sciences, v. 55, p. 802-820, 2012.
- CHEN, S.; ORDONEZ, J.C.; VARGAS, J.V.C.; GARDOLINSKI, J.E.F.C. **Transient operation and shape optimization of a single PEM fuel cell.** Journal of Power Sources, v. 162, p. 356-368, 2006.
- CHIU, H-C.; JANG, J-H.; YAN, W-M.; LI, H-Y.; LIAO, C-C. **A three-dimensional modeling of transport phenomena of proton exchange membrane fuel cells with various flow fields.** Applied Energy, v. 96, p. 359-370, 2002.
- CHO, E.A.; JEON, U.S.; HA, H.Y.; HONG, S.A.; OH, I.H. **Characteristics of composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells.** Journal of Power Sources, v. 125, p. 178-182, 2004.
- CHOI, K-S.; Kim H-M.; Moon S-M. **Numerical studies on the geometrical characterization of serpentine flow-field for efficient PEMFC.** International Journal of Hydrogen Energy, v.36, p. 1613-1627, 2011.
- CHU, Y.H.; SHUL, Y.G. **Combinatorial investigation of Pt-Ru-Sn alloys as an anode electrocatalysts for direct alcohol fuel cells.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, p. 11261-11270, 2010.
- COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E.R. **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, 2005.
- COMMENGE, J.M.; FALK, L.; CORRIOU, J.P.; MATLOSZ, M. **Optimal design for flow uniformity in microchannel reactors.** AIChE Journal, v. 48, p. 345–358, 2002.
- CONTRERAS, A.; POSSO, F.; GUERVOS, E. **Modelling and simulation of the utilization of a PEM fuel cell in the rural sector of Venezuela .** Applied Energy, v. 87, p. 1376-1385, 2010.
- CROPPER, M.A.J.; GEIGER, S.; JOLLIE, D.M. **Fuel cells: a survey of current developments.** Journal of Power Sources, v. 131, p. 57-61, 2004.
- CUNNINGHAM, B.D.; HUANG, J.; BAIRD, D. G. **Review of materials and processing methods used in the production of bipolar plates for fuel cells.** International Material Review, v. 52, p. 1-13, 2007.
- CURRIE, J.M. **Biomimetic design applied to the redesign of a PEM fuel cell.** 2010. Thesis - University of Toronto, Toronto, 2010.
- CURTIN, D.E.; LOUSENBERG, R.D.; HENRY, T.J.; TANGEMAN, P.C.; TISACK, M.E. **Advanced materials for improved PEMFC performance and life.** Journal of Power Sources, v. 131, p. 41-48, 2004.
- DAHLEN, S.V.; BAYER, M.H.; SCHNEIDER, I.A. **Effect of convective channel-to-channel mass flow in a polymer electrolyte fuel cell.** Electrochemistry Communications, v. 14, p. 55-58, 2012.
- DAVIES, D.P.; ADCOCK, P.L.; TURPIN, M.; ROWEN, S.J **Stainless steel as bipolar plate material for solid polymer fuel cells.** Journal of Power Sources, v. 86, p. 237-242, 2000.

- DETÂNICO, F.B.; TEIXEIRA, F.G.; SILVA, T.K. **A Biomimética como Método Criativo para o Projeto de Produto**. Design & Tecnologia, v.2, p. 101-113, 2010.
- DHAKATE, S.R.; SHARMA, S.; BORAH, M.; MATHUR, R.B.; DHAMI, T.L. **Expanded graphite based electrically conductive composites as bipolar plate for PEM fuel cell**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 33, p. 7146-7152, 2008.
- DICKS, A.L. **Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow**. Journal of Power Sources, v. 61, p. 113-124, 1996.
- DILLON, R.; SRINIVASAN, S.; ARICÓ, A.S.; ANTONUCCI, V. **International activities in DMFC R&D: status of technologies and potential applications**. Journal of Power Sources, v. 127, p. 112-126, 2004.
- DING, Y.; BI, X.; WILKINSON, D.P. **3D simulations of the impact of two-phase flow on PEM fuel cell performance**. Chemical Engineering Science, v. 100, p. 445-455, 2013.
- DJILALI, N.; CARNES, B. **Systematic parameter estimation for PEM fuel cell models**. Journal of Power Sources, v. 144, p. 83-93, 2005.
- DOKKAR, B.; SETTOU, N. E.; IMINE, O.; SAIFI, N.; NEGROU, B.; NEMOUCHI, Z. **Simulation of species transport and water management in PEM fuel cells**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 36, p. 4220-4227, 2011.
- DUNBAR, Z.W.; MASEL, R.I. **Magnetic resonance imaging investigation of water accumulation and transport in graphite flow fields in a polymer electrolyte membrane fuel cell: Do defects control transport?** Journal of Power Sources, v. 182, p. 76-82, 2008.
- DYER, C.K. **Fuel cells for portable applications**. Journal of Power Sources, v. 106, p. 31-34, 2002.
- FALCÃO, D.S.; GOMES, P.J.; OLIVEIRA, V.B.; PINHO, C.; PINTO, A.M.F.R. **1D and 3D numerical simulations in PEM fuel cells**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 36, p. 12486-12498, 2011.
- FENG, H.; CHEN, L.; XIE, Z.; SUN, F. **Constructal optimization for a single tubular solid oxide fuel cell**. Journal of Power Sources, v. 286, p. 406-413, 2015.
- FREY, T.; LINARDI, M. **Effects of membrane electrode assembly preparation on the polymer electrolyte membrane fuel cell performance**. Electrochimica Acta, v. 50, p. 99-105, 2004.
- FRIES, B.R.; HOORFAR, M. **Development of a novel radial cathode flow field for PEMFC**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 37, p. 7719-7729, 2012.
- FUKUTSUAKA, T.; YAMAGUCHI, T.; MIYANO, S.I.; MATSUO, Y.; SUGIE, Y.; OGUMI, Z. **Carbon-coated stainless steel as PEFC bipolar plate material**. Journal of Power Sources, v. 174, p. 199-205, 2007.
- GASTEIGER, H.A.; PANELS, J.E.; YAN, S.G. **Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading**. Journal of Power Sources, v. 127, p. 162-171, 2004.
- GE, S.; WANG, C.Y. **Liquid water formation and transport in the PEFC anode**. Journal of The Electrochemical Society, v. 154, p. B998-B1005, 2007.
- GUO, L.; ZHANG, D.; DUAN, L.; WANG, Z.; TUAN, W-H. **Formation of nano-contacts on Fe-Ni-Cr alloy for bipolar plate of proton exchange membrane fuel cell**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 36, p. 6832-6839, 2011.

- HAMILTON, P.J.; POLLET, B.G. **Polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) flow field plate: design, materials and characterization**. Fuel Cells, v. 10, p. 489–509, 2010.
- HELLMAN, H.L.; Van Den HOED, R. **Characterizing fuel cell technology: challenges of the commercialization process**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 32, p. 305-315, 2007.
- HERMANN, A.; CHAUDHURI, T.; SPAGNOL, P. **Bipolar plates for PEM fuel cells: a review**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 30, p. 1297-1302, 2005.
- HESS, W.R. **Das Prinzip des kleinsten Kraftverbrauches im Dienste hämodynamischer Forschung Archiv für Anatomie und Physiologie**, Physiologische Abteilung, 1914.
- HOHLEIN, B.; BOE, M.; HANSEN, J.B.; Brockerhoff, P; Colman, G.; Emonts, B.; MENZER, R.; RIEDEL, E. **Hydrogen from methanol for fuel cells in mobile systems: development of a compact reformer**. Journal of Power Sources, v. 61, p. 143-147, 1996.
- HOLMSTROM, N.; IHONEN, J.; LUNDBLAD, A.; LINDBERGH, G. **The influence of the gas diffusion layer on water management in polymer electrolyte fuel cells**. Fuel Cells, v.7, p. 306-312, 2007.
- HOU, H.; WANG, S.; JIN, W.; JIANG, Q.; SUN, L.; JIANG, L.; SUN, G. **KOH modified Nafion 112 membrane for high performance alkaline direct ethanol fuel cell**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 36, p. 5104-5109, 2011.
- HSIAO, M.C.; LIAO, S.H.; YEN, M.Y.; MA, C.C.; LEE, S.J.; CHEN, Y.H.; HUNG, C-H.; LIN, Y-F.; XIE, X-F. **Electrical and thermal conductivities of novel metal mesh hybrid polymer composite bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells**. Journal of Power Sources, v. 195, p. 509-515, 2010.
- HSIEH, S-S.; HER, B-S.; HUANG, Y-J. **Effect of pressure drop in different flow fields on water accumulation and current distribution for a micro PEM fuel cell**. Energy Conversion and Management, v. 52, p. 975-982, 2011.
- JAMES, D.D.; PICKUP, P.G. **Effects of crossover on product yields measured for direct ethanol fuel cells**. Electrochimica Acta, v. 55, p. 3824-3829, 2010.
- JANG, J.H.; YAN, W.M.; LI, H.Y.; CHOU, Y.C. **Humidity of reactant fuel on the cell performance of PEM fuel cell with baffle-blocked flow field designs**. Journal of Power Sources, v. 159, p. 468-477, 2006.
- JEN, T.C.; YAN, T.Z.; CHAN, S.H. **Chemical reacting transport phenomena in a PEM fuel cell**. International Journal of Heat and Mass Transfer, v. 46, p. 4157-4168, 2003.
- JEN, T.C.; YAN, T.Z.; CHEN, Q. **Numerical Simulation Proton Exchange Membrane Fuel Cell**, in Transport Phenomena in Fuel Cell (2005), WIT Press, Ashurst Lodge, Ashurst, Southampton SO40 7AA, UK.
- JEN, T.C.; YAN, T.Z. **Developing fluid and heat transfer in a channel partially filled with porous medium**. International Journal of Heat Mass Transfer, v. 48, p. 3995-4009, 2005.
- JEON, D.H.; GREENWAY, S.; SHIMPALLEE, S.; Van ZEE, J.W. **The effect of serpentine flow-field designs on PEM fuel cell performance**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 33, p. 1052-1066, 2008.
- JIANG, L.; SUN, G.; WANG, S.; WANG, G.; XIN, Q.; ZHOU, Z.; ZHOU, B. **Electrode catalysts behavior during direct ethanol fuel cell life-time test**. Electrochemistry Communication, v. 7, p. 663-668, 2005.

JORISSEN, L.; GOGEL, V.; KERRES, J.; GARCHE, J. **New membranes for direct methanol fuel cells.** *Journal of Power Sources*, v. 105, p. 267-273, 2002.

EDITORIAL. **Journal of heat transfer policy on reporting uncertainties in experimental measurements and results.** *Journal of Heat Transfer*, v. 115, p. 5-6, 1993.

KAMARUDIN, M.Z.F.; KAMARUDIN, S.K., MASDAR, M.S., DAUD, W.R.W. **Review: Direct ethanol fuel cells.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, p. 9438-9453, 2013.

KANDLIKAR, S.G. **Microscale and macroscale aspects of water management challenges in PEM fuel cells.** *Heat Transfer Engineering*, v. 29, p. 575–587, 2008.

KIANIMANESH, A.; YU, B.; YANG, Q.; FREIHEIT, T.; XUE, D.; PARK, S.S. **Investigation of bipolar plate geometry on direct methanol fuel cell performance.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, p. 18403-18411, 2012.

KIM, B.G.; LIM, J.W.; LEE, D.G. **A single-type aluminum/composite hybrid bipolar plate with surface modification for high efficiency PEMFC.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 3087-3095, 2011.

KLOESS, J.P.; WANG, X.; LIU, J.; SHI, Z.; GUESSOUS, L. **Investigation of bio-inspired flow channel designs for bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells.** *Journal of Power Sources*, v. 188, p. 132-140, 2009.

KNIGHTS, S.D.; COLBOW, K.M.; St-PIERRE, J.; WILKINSON, D.P. **Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC.** *Journal of Power Sources*, v. 127, p. 127-134, 2004.

KONTOU, S.; STERGIPOULOS, V.; SONG, S.; TSIAKARAS, P. Ethanol / water mixture permeation behavior through nafion based membrane electrode assembly. In: *Fuel cells, Science & Technology Conference, 2006, Turin. Anais...Turin: 2006.*

KUAN, H.C.; MA, C.C.; CHEN, K.H.; CHEN, S.M. **Preparation, electrical, mechanical and thermal properties of composite bipolar plate for a fuel cell.** *Journal of Power Sources*, v. 134, p. 7-17, 2004.

KUMAR, A.; REDDY, R.G. **Effect of channel dimensions and shape in the flow field distributor on the performance of PEM fuel cells.** *Journal of Power Sources*, v. 113, p. 11-18, 2003.

KUMAR, A.; REDDY, R.G. **Effect of gas flow-field design in the bipolar/end plates on the steady and transient state performance of polymer electrolyte membrane fuel cells.** *Journal of Power Sources*, v. 155, p. 264-271, 2006.

KUMBUR, E.C.; SHARP, K.V.; MENCH, M.M. **Liquid droplet behavior and instability in a polymer electrolyte fuel cell flow channel.** *Journal of Power Sources*, v. 161, p. 333-345, 2006.

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.

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*, v.49, p. 3901–3908, 2004.

LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel Cell Systems Explained.** West Sussex (England): John Wiley & Sons Ltd, 2003.

- LEDJEFF, K.; HEINZEL, A.; MAHLENDORF, F.; PEINECKE, V. **Die Reversible Membran – Brennstoffzelle**. Elektrochemische Energiegewinnung, Dechema Monographien, v.128, p. 103, 1993.
- LEE, Y.; KIM, Y.; JANG, Y.; CHOU, U.J.M. **Effects of external humidification on the performance of a polymer electrolyte fuel cell**. Journal of Mechanical Science and Technology, v. 21, p. 2188-2195, 2007.
- LEPAGE, G.; PERRIER, G.; RAMOUSSE, J.; MERLIN, G. **First steps towards a constructal microbial fuel cell**. Bioresource Technology, v. 162, p. 123-128, 2014.
- LI, H.; SUN, G.; CAO, L.; JIANG, L.; XIN, Q. **Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation**. Electrochimica Acta, v. 52, p. 6622-6629, 2007.
- LINDEN, D. **Handbook of batteries and fuel cells**. New York: McGraw-Hill, 2004.
- LINGJUN, S.; CHONG, L.; JUNSHENG, L.; XUELIN, Z.; TIANHONG, C. **A self-pumping and self-breathing micro direct methanol fuel cell with polymer bipolar plates**. Journal of Power Sources, v. 196, p. 7533-7540, 2011.
- LI, Q.F.; HE, R.H.; GAO, J.A.; JENSEN, J.O.; BJERRUM, N.J. **The CO poisoning effect in PEMFCs operational at temperatures up to 200°C**. Journal of The Electrochemical Society, v. 150, p. A1599–A1605, 2003.
- LIU, H.; LI, P.; LEW, J.V. **CFD study on flow distribution uniformity in fuel distributors having multiple structural bifurcations of flow channels**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, p. 9186–9198, 2010.
- LIU, X.; GUO, H.; MA, C. **Water flooding and two-phase flow in cathode channels of proton exchange membrane fuel cells**. Journal of Power Sources, v. 156, p. 267-280, 2006.
- LIU, X.; YE, F.; MA, C.F. **Water flooding and pressure drop characteristics in flow channels of proton exchange membrane fuel cells**. Electrochimica Acta, v. 52, p. 3607-3614, 2007.
- LI, X. **Principles of fuel cells**. New York: Taylor & Francis Group, 2006.
- LI, X.; SABIR, I.; PARK, J. **A flow channel design procedure for PEM fuel cells with effective water removal**. Journal of Power Sources, v. 163, p. 933-942, 2007.
- LI, X.; SABIR, I. **Review of bipolar plates in PEM fuel cells: flow field designs**. International Journal of Hydrogen Energy, v.30, p.359-371, 2005.
- LI, Y.S.; ZHAO, T.S. **A high-performance integrated electrode for anion-exchange membrane direct ethanol fuel cells**. International Journal of Hydrogen Energy, v.36, p.7707-7713, 2011.
- LOBATO, J.; CANIZARES, P.; RODRIGO, M.A.; PINAR, F.J.; MENA, E.; UBEDA, D. **Three-dimensional model of a 50 cm² high temperature PEM fuel cell. Study of the flow channel geometry influence**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, p. 5510-5520, 2010.
- LOMBARD, M. **SolidWorks® 2010 Bible**. Indianapolis: Wiley Publishing, 2010.
- LORENZINI-GUTIERREZ, D.; HERNANDEZ-GUERRERO, A.; RAMOS-ALVARADO, B.; PEREZ-RAYA, I.; ALATORRE-ORDAZ, A. **Performance analysis of a proton exchange membrane fuel cell using tree-shaped designs for flow distribution**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 38, p. 14750-14763, 2013.

- LOZANO, A.; VALIÑO, L.; BARRERAS, F.; MUSTATA, R. **Fluid dynamics performance of different bipolar plates: Part II. Flow through the diffusion layer.** *Journal of Power Sources*, v. 179, p. 711-722, 2008.
- LU, G.Q.; LIU, F.Q.; WANG, C.Y. **Water transport through Nafion 112, membrane in DMFCs.** *Electrochemical and Solid-State Letters*, v. 8, p. A1-A4, 2005.
- LUO, L.; TONDEUR, D. **Optimal distribution of viscous dissipation in a multiscale branched fluid distributor.** *International Journal of Thermal Sciences*, v. 44, p. 1131-1141, 2005.
- LU, Z.; KANDLIKAR, S.G.; RATH, C.; GRIMM, M.; DOMIGAN, W.; WHITE, A.D.; HARDBARGER, M.; OWEJAN, J.P.; TRABOLD, T.A. **Water management studies in PEM fuel cells, Part II: Ex situ investigation of flow mal distribution, pressure drop and two-phase flow pattern in gas channels.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, p. 3445-3456, 2009.
- MAHER, A.R.; SADIG, A-B. **CFD models for analysis and design of PEM fuel cells.** Nova Science Publisher, Inc, 2008.
- MAIDHILY, M.; RAJALAKSHMI, N.; DHATHATHREYAN, K.S. **Electrochemical impedance spectroscopy as a diagnostic tool for the evaluation of flow field geometry in polymer electrolyte membrane fuel cells.** *Renewable Energy*, v. 51, p. 79-84, 2013.
- MAK, T.W.; SHU, L.H. **Abstraction of biological analogies for design.** *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, v. 53, p. 117-120, 2004.
- MANDELBROT, B. **The colours of infinity.** New York: Springer, 2010.
- MANSO, A.P.; MARZO, F.F.; BARRANCO, J.; GARIKANO, X.; MUJIKA, M. G. **Influence of geometric parameters of the flow fields on the performance of a PEM fuel cell. A review.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, p. 15256-15287, 2012.
- MARCHITTO, A.; DEVIA, F.; FOSSA, M.; GUGLIELMINI, G.; SCHENONE, C. **Experiments on two-phase flow distribution inside parallel channels of compact heat exchangers.** *International Journal of Multiphase Flow*, v. 34, p.128–144, 2008.
- MARCINKOSKI, J.; KOPASZ, J.P.; BENJAMIN, T.G. **Progress in the US DOE fuel cell subprogram efforts in polymer electrolyte fuel cells.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 3894-3902, 2008.
- MARS, A-B.; HAKS, A-J. **Effect of operating parameters on the hydro- thermal stresses in proton exchange membranes of fuel cells.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 4510-4522, 2007.
- MEHTA, V.; COOPER, J.S. **Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing.** *Journal of Power Sources*, v. 114, p. 32-53, 2003.
- MENG, H.; WANG, C-Y. **Model of two-phase flow and flooding dynamics in polymer electrolyte fuel cells.** *Journal of The Electrochemical Society*, v. 152, p. A1733-A1741, 2005.
- MENNOLA, T. **Design and Experimental Characterization of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells.** Espoo. 2000. Thesis (Licentiate of Technology) Helsinki University of Technology, Espoo (FI), 2000.
- MIDDELMAN, E.; KOUT, W.; VOGELAAR, B.; LENSSEN, J.; WALL, E.D. **Bipolar plates for PEM fuel cells.** *Journal of Power Sources*, v. 118, p. 44-46, 2003.

- MINKOOK, K.; LIM, J.W.; KIM, K.H.; LEE, D.G. **Bipolar plates made of carbon fabric/phenolic composite reinforced with carbon black for PEMFC**. *Composite Structures*, v. 96, p. 569-575, 2013.
- MURRAY, C.D. **The physiological principle of minimum work. I. The vascular system and the cost of blood volume**. *Proc. Natl. Acad. Sci*, v.12, p. 207–214, 1926.
- NADA, Z.; XIANGUO, L.; JÜRGEN, B.; ANDREAS, W. **Effect of liquid water on transport properties of the gas diffusion layer of polymer electrolyte membrane fuel cells**. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 5466-5478, 2011.
- NATARAJAN, D; NGUYEN, T.V. **Current distribution in PEM fuel cells. Part 1: oxygen and fuel flow rate effects**. *AIChE*, v. 51, p. 2587-2598, 2005.
- NETWALL, C.J.; GOULD, B.D.; RODGERS, J.A.; NASELLO, N.J.; SWIDER-LYONS, K.E. **Decreasing contact resistance in proton-exchange membrane fuel cells with metal bipolar plates**. *Journal of Power Sources*, v. 227, p. 137-144, 2013.
- NGUYEN, T.V. **A Gas Distributor Design for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells**. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 143, p. L103-L105, 1996.
- OH, M.H.; YOON, Y.S.; PARK, S.G. **The electrical and physical properties of alternative material bipolar plate for PEM fuel cell system**. *Electrochimica Acta*, v.50, p. 777-780, 2004.
- ORDONES, J.C.; CHEN, S.; VARGAS, J.V.C.; DIAS, F.G.; GARDOLINSKI, J.E.F.C.; VLASSOV, D. **Constructal flow structure for a single SOFC**. *International Journal of Energy Research*, v.31, p. 1337-1357, 2007.
- OWEJAN, J.; GAGLIARDO, J.; SERGI, J.; KANDLIKAR, S.; TRABOLD, T. **Water management studies in PEM fuel cells, part I: fuel cell design and in situ water distributions**. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, p. 3436-3444, 2009.
- PANDIYAN, S.; ELAYAPERUMAL, A.; RAJALAKSHMI, N.; DHATHATHREYAN, K.S.; VENKATESHWARAN, N. **Design and analysis of a proton exchange membrane fuel cells (PEMFC)**. *Renewable Energy*, v. 49, p. 161-165, 2013.
- PARK, J.; LI, X. **An experimental and numerical investigation on the cross flow through gas diffusion layer in a PEM fuel cell with a serpentine flow channel**. *Journal of Power Sources*, v. 163, p. 853-863, 2007.
- PARK, Y-C.; LEE, S-H.; KIM, S-K.; LIM, S.; JUNG, D-H.; PARK, K-B.; CHOI, S-Y.; KIM, J-H.; PECK, D-H. **Corrosion properties and cell performance of CrN/Cr-coated stainless steel 316L as a metal bipolar plate for a direct methanol fuel cell**. *Electrochimica Acta*, v. 56, p. 7602-7609, 2011.
- PARSONS, R.; NOOT, V. T. **The oxidation of small organic molecules: A survey of recent fuel cell related research**. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 257, p. 9-45, 1988.
- PERNG, S-W.; WU, H-W. **Effect of the prominent catalyst layer surface on reactant gas transport and cell performance at the cathodic side of a PEMFC**. *Applied Energy*, v. 87, p. 1386-1399, 2010.
- PLANES, E.; FLANDIN, L.; ALBEROLA, N. **Polymer composites bipolar plates for PEMFCs**. *Energy Procedia*, v. 20, p. 311-323, 2012.

- PRAMANIK, H.; BASU, S. P. **Modeling and experimental validation of overpotential of direct ethanol fuel cell**. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, v. 49, p. 635-642, 2010.
- RAJALAKSHMI, N.; SRDHAR, P.; DHATHEREYAN, K.S. **Identification and characterization of parameters for external humidification used in polymer electrolyte membrane fuel cells**. Journal of Power Sources, v. 109, p. 452-457, 2002.
- RAMOS, A. B.; HERNANDEZ, G. A.; ELIZALDE, B. F.; ELLIS, M.W. **Constructed flow distributor as a bipolar plate for proton exchange membrane fuel cells**. International Journal of Hydrogen Energy, v.36, p. 12965-12976, 2011.
- REIS, A. H.; **Constructal theory: from engineering to physics, and how flow systems develop shape and structure**. Applied Mechanics Reviews, v.59, p. 269-282, 2006.
- ROCHA, L.A.O.; LORENTE, S.; BEJAN, A. **Constructal Law and the Unifying Principle of Design**. New York: Springer, 2013.
- ROSHANDEL, R.; ARBABI, F.; KARIMI, M. G. **Simulation of an innovative flow-field design based on a bio-inspired pattern for PEM fuel cells**. Renewable Energy, v. 41, p. 86-95, 2012.
- ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; LAMY, C.; LEGER, J.-M. **Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes**. Journal of Power Sources, v 158, p. 18-24, 2005.
- SANTOS, L.G.R.A.; OLIVEIRA, C.H.F.; MORAES, I.R.; TICIANELLI, E.A. **Oxygen reduction reaction in acid medium on Pt-Ni/C prepared by a microemulsion method**. Journal Electroanalytical Chemistry, v. 596, p. 141-148, 2006.
- SARRIS, I.; TSIKARAS, 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.
- SECANELL, M.; KARAN, K.; SULEMAN, A.; DJILALI, N. **Multi-variable optimization of PEMFC cathodes using an agglomerate model**. Electrochimica Acta, v. 52, p. 6318-6337, 2007.
- SHIMPALEE, S.; GREENWAY, S.; SPUCKLER, D.; VAN ZEE, J.W. **Predicting water and current distributions in a commercial-size PEMFC**. Journal of Power Sources, v. 135, p.79-87, 2004.
- SILVA, R.F.; FRANCHI, D.; LEONE, A.; PILLONI, L.; MASCI, A.; POZIO, A. **Surface conductivity and stability of metallic bipolar plate materials for polymer electrolyte fuel cells**. Electrochimica Acta, v. 51, p. 3592-3598, 2006.
- SILVA, R.W.R.V. **Preparação e Caracterização de Eletrocatalizadores PtRu/C e PtSn/C via Redução Química por Ácido Cítrico para Oxidação Direta de Álcoois em Células a Combustível Tipo PEM**. 2008. Dissertação (Mestrado) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008.
- SIVERTSEN, B.R.; DJILALI, N. **CFD-based modeling of proton exchange membrane fuel cells**. Journal of Power Sources, v.141, p. 65-78, 2005.
- SONG, S.; DOUVARTZIDES, S.; TSIKARAS, P. **Energy analysis of ethanol fuelled proton exchange membrane (PEM) fuel cell system for automobile applications**. Journal of Power Sources, v. 145, p. 502-514, 2005.

- SONG, S.Q.; ZHOU, W.J.; TIAN, J.; CAI, R.; SUN, G.; XIN, Q.; KONTOU, S.; TSIAKARAS, P. **Ethanol crossover phenomena and its influence on the performance of DEFC**. *Journal of Power Sources*, V. 145, P. 266–271, 2005.
- SONG, S.Q.; ZHOU, W.J.; ZHAU, Z.H.; JIANG, L.H.; SUN, G.Q.; XIN, Q.; LEONTIDIS, V.; KONTOU, S.; TSIAKARAS, P. **Direct ethanol PEM fuel cells: the case of platinum based anodes**. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 30, p. 995-1001, 2005.
- SONG, S.; TSIAKARAS, P. **Recent progress in direct ethanol proton exchange fuel cells (DE-PEMFCs)**. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 63, p. 187–193, 2006.
- SONG, S.; WANG, Y.; SHEN, P. **Thermodynamic and kinetic considerations for ethanol electro oxidation in direct ethanol fuel cells**. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 28, p.752-754, 2007.
- SPERNJAK, D.; PRASAD, A.; ADVANI, S. **In situ comparison of water content and dynamics in parallel, single-serpentine, and interdigitated flow fields of polymer electrolyte membrane fuel cells**. *Journal of Power Sources*, v. 195, p. 3553–3568, 2010.
- SPINACÉ, E.V.; LINARDI, M.; NETO, A.O. **Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt–Sn electrocatalysts**. *Electrochemistry Communications*, v. 7, p. 365–369, 2005.
- SPRINGER, T.E.; ZAWODZINSKI, T.A.; GOTTESFELD, S. **Polymer Electrolyte Fuel Cell Model**. *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 138, p. 2334-2342, 1991.
- STASCHEWSKI, D. **Internal humidifying of PEM fuel cells**. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 21, p. 381-385, 1996.
- STEVEN, G.C.; JAMES, F.M.; FRED, W. W. **Challenges for fuel cells in transport applications**. *Journal of Power Sources*, v. 86, p. 40-51, 2000.
- Stewart, I. **The colours of infinity**. New York: Springer, 2010.
- SU, A.; CHIU, Y.C.; WENG, F.B. **The impact of flow field pattern on concentration and performance in PEMFC**. *International Journal of Energy Research*, v. 29, p. 409-425, 2005.
- SUNHOE, K.; INKWON, H. **Effect of flow field design on the performance of proton exchange membrane fuel cell**. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 13, p.138-141, 2004.
- SUN, L.; OSHUIZEN, P.H.; Mc AULEY, K.B. **A numerical study of channel-to-channel flow cross-over through the gas diffusion layer in a PEM-fuel-cell flow system using a serpentine channel with a trapezoidal cross-sectional shape**. *International Journal of Thermal Science*, v. 45, p. 1021-1026, 2006.
- SUN, W.; PEPPLEY, B.A.; KARAN, K. **Modeling the influence of GDL and flow-field plate parameters on the reaction distribution in the PEMFC cathode catalyst layer**. *Journal of Power Sources*, v. 144, p. 144-142, 2005.
- SURESH, N.S.; JAYANTI, S. M. **Cross-over and performance modeling of liquid-feed Polymer Electrolyte Membrane Direct Ethanol Fuel Cells**. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 14648-14658, 2011.
- TACCANI, R.; ZULIANI, N. **Effect of flow field design on performance of high temperature PEM fuel cells: Experimental analysis**. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 10282-10287, 2011.

- TAKASU, Y.; JWAZAKI, T.; SUGIMOTO, W.; MARAKAMI, Y. **Size effects of platinum particles on the electro-oxidation of methanol in an aqueous solution of HClO₄**. *Electrochemistry Communications*, v.2, p. 671-674, 2000.
- TANG, X.; ZHANG, B.; LI, Y.; XU, Y.; XIN, Q.; SHEN, W. **The role of Sn in Pt-Sn/CeO₂ catalysts for the complete oxidation of ethanol**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 235, p. 122-129, 2005.
- TANG, Y.; YUAN, W.; PAN, M.; WAN, S. **Feasibility study of porous copper fiber sintered felt: a novel porous flow field in proton exchange membrane fuel cells**. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 9661-9677, 2010.
- THIAM, H.S.; DAUD, W.R.W.; KAMARUDIN, S.K.; MOHAMMAD, A.B.; KHADUM, A.A.H.; LOH, K.S.; MAJLAN, E.H. **Overview on nanostructured membrane in fuel cell applications**. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 3187-3205, 2011.
- THRING, R.H. **Fuel Cells for Automotive Applications**. New York: ASME, 2004.
- TIAN, R.J.; SUN, J.C. **Effect of plasma nitriding on behavior of austenitic stainless steel 304L bipolar plate in proton exchange membrane fuel cell**. *Journal of Power Sources*, v. 163, p. 719-724, 2007.
- TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. **Eletroquímica**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2005.
- TIRNOVAN, R.; GIURGEA, S.; MIRAOU, A. **Strategies for optimizing the opening of the outlet air circuit's nozzle to improve the efficiency of the PEMFC generator**. *Applied Energy*, v. 88, p. 1197-1204, 2011.
- TONDEUR, D.; LUO, L. **Design and scaling laws of ramified fluid distributors by the constructal approach**. *Chemical Engineering Science*, v. 59, p. 1799-1813, 2004.
- TSENG, C.-J.; TSAI, B.T.; LIU, Z.-S.; CHENG, T.-C.; CHANG, W.-C. **A PEM fuel cell with metal foam as flow distributor**. *Energy Conversion and Management*, v. 62, p. 14-21, 2012.
- TÜBER, K.; OEDEGAARD, A.; HERMANN, M.; HEBLING, C. **Investigation of fractal flow-fields in portable proton exchange membrane and direct methanol fuel cells**. *Journal of Power Sources*, v. 131, p. 175-181, 2004.
- UM, S.; WANG, C.Y.; CHEN, K.S. **Three-dimensional analysis of transport and electrochemical reactions in polymer electrolyte fuel cells**. *Journal of Power Sources*, v. 125, p. 40-51, 2004.
- VARGAS, J.V.C.; ORDONEZ, J.C.; BEJAN, A. **Constructal flow structure for a PEM fuel cell**. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 47, p. 4177-4193, 2004.
- VARGAS, J.V.C.; ORDONEZ, J.C.; BEJAN, A. **Constructal PEM fuel cell stack design**. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 48, p. 4410-4427, 2005.
- VARGAS, J.V.C.; ORDONEZ, J.C.; BEJAN, A. **The optimization of internal and external structure of a PEM fuel cell**. *Metals Materials and Processes*, v. 17, p. 319-342, 2005.
- VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H.A. **Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications, 4-Volume Set**. London: Wiley, 2003.
- VIRAL, M.; JOYCE, S.C. **Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing**. *Journal of Power Sources*, v. 114, p. 32-53, 2003.

- VISHNYAKOV, V.M. **Proton exchange membrane fuel cells**. *Vacuum*, v. 80, p. 1053-1065, 2006.
- WANG, C-T.; CHANG, C.P.; SHAW, C.K.; CHENG, J.Y. **Fuel cell bionic flow slab design**. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, v. 7, p. 11005–11009, 2010.
- WANG, C.Y.; PASAOGULLARI, U. **Two-phase modeling and flooding prediction of polymer electrolyte fuel cells**. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 152, p. A380-A390, 2005.
- WANG, H.; JUSYS, Z.; BEHM, R. **Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt, PtRu and Pt3Sn catalysts: A quantitative DEMS study**. *Journal of Power Sources*, v. 154, p. 351-359, 2006.
- WANG, J.; WANG, H. **Discrete approach for flow field design of parallel channel configurations in fuel cells**. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.37, p. 10881-10897, 2012.
- WANG, X-D.; DUAN, Y-Y.; YAN, W-M. **Novel serpentine –baffle flow field design for proton exchange membrane fuel cells**. *Journal of Power Sources*, v. 173, p. 210-221, 2007.
- WANG, X-D.; DUAN, Y-Y.; YAN, W-M.; PENG, X-F. **Local transport phenomena and cell performance of PEM fuel cells with various serpentine flow field designs**. *Journal of Power Sources*, v. 175, p. 397-407, 2008.
- WATKINS, D.S.; DIRCKS, K.W.; EPP, D.G. **Fuel cell fluid flow field plate**. US Patent No. 5108849, 1992.
- WEBER, A.Z; NEWMAN, J. **Modeling Transport in Polymer-Electrolyte Fuel Cells**. *Chemical Reviews*, v. 104, p. 4679–4726, 2004.
- WECHSATOL, W.; LORENTE, S.; BEJAN, A. **Optimal Tree-shaped networks for fluid flow in a disc shaped body**. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 45, p. 4911-4924, 2002.
- WEE, J.H.; LEE, K.Y.; KIM, S.H. **Sodium borohydride as the hydrogen supplier for proton exchange membrane fuel cell systems**. *Fuel Processing Technology*, v. 87, p. 811-819, 2006.
- WEN, H.; ORDONEZ, J.C.; VARGAS, J.V.C. **Composite electrode modelling and optimization for solid oxide fuel cells**. *International Journal of Energy Research*, v. 37, p. 95-104, 2013.
- WEN, H.; ORDONEZ, J.C.; VARGAS, J.V.C. **Optimization of single SOFC structural design for maximum power**. *Applied Thermal Engineering*, v. 50, p. 12-25, 2013.
- WEN, H.; ORDONEZ, J.C.; VARGAS, J.V.C. **Single solid oxide fuel cell modeling and optimization**. *Journal of Power Sources*, v. 196, p. 7519-7532, 2011.
- XU, Q.; ZHAO, T.S.; YANG, W.W.; CHEN, R. **A flow field enabling operating direct methanol fuel cells with highly concentrated methanol**. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 830-838, 2011.
- YANG, J; OH, S-R.; LIU, W. **Optimization of shell-and-tube heat exchangers using a general design approach motivated by constructal theory**. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 77, p. 1144–1154, 2014.
- YANG, W; ZHAO, T. **A two-dimensional, two-phase mass transport model for liquid-feed DMFCs**. *Electrochimica Acta*, v. 52, p. 6125–6140, 2007.

YAN W-M.; YANG, C-H.; SOONG, C-Y.; CHEN, F.; MEI, S-C. **Experimental studies on optimal operating conditions for different flow field designs of PEM fuel cells.** Journal of Power Sources, v. 160, p. 284-292, 2006.

YIN, 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.

YOON, Y-G.; LEE W-Y.; PARK, G-G.; YANG T-H.; KIM, C-S. **Effects of channel and rib widths of flow field plates on the performance of a PEMFC.** International Journal of Hydrogen Energy, v.30, p. 1363-1366, 2005.

YU, H.N.; LIM, J.W.; SUH, J.D.; LEE, D.G. **A graphite-coated carbon fiber epoxy composite bipolar plate for polymer electrolyte membrane fuel cell.** Journal of Power Sources, v. 196, p. 9868-9875, 2011.

ZAWODZINSKI, T.A.; DEROUIN, C.; RADZINSKI, S.; SHERMAN, R.J.; SMITH, V.T.; SPRINGER, T.E.; GOTTESFELD, S. **Water uptake by and transport through Nafion-117 membranes.** Journal of Electrochemical Society, v. 140, p. 1041-1047, 1993.

ZHANG, G.; GUO, L.; MA, B.; LIU, H. **Comparison of current distributions in proton exchange membrane fuel cells with interdigitated and serpentine flow fields.** Journal of Power Sources, v.188, p.213-219, 2009.

ZHAO, X.; SUN, G.; JIANG, L.; YANG, S.; YI, B. **Studies of eletrocatalytic properties of PtSn alloy in ethanol eletrooxidation.** Chinese Journal of Catalysis, v. 25, p. 983-988, 2004.