

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

LEONARDO KENJI KOMAY MAIA

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE  
ETANOL DIRETO**

SÃO CARLOS – SP

2016

LEONARDO KENJI KOMAY MAIA

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL  
DE ETANOL DIRETO**

Dissertação submetida ao Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia Química  
da Universidade Federal de São Carlos  
como requisito parcial para obtenção do  
Título de Mestre em Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Ruy de Sousa Junior

São Carlos - SP

2016

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar  
Processamento Técnico  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M217m      Maia, Leonardo Kenji Komay  
              Modelagem e simulação de células a combustível de  
              etanol direto / Leonardo Kenji Komay Maia. -- São  
              Carlos : UFSCar, 2016.  
              93 p.

              Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de  
              São Carlos, 2016.

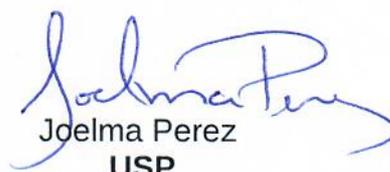
              1. Célula a combustível a etanol direto. 2.  
              Modelagem matemática. 3. CFD. 4. Simulação. 5.  
              Eletrooxidação. I. Título.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE LEONARDO KENJI KOMAY MAIA APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 04 DE MARÇO DE 2016 .

BANCA EXAMINADORA:



Ruy de Sousa Júnior  
Orientador, UFSCar



Joelma Perez  
USP



José Antonio Silveira Gonçalves  
UFSCar

*“Knowing how to think empowers you far beyond those who know only what to think.”*

- Neil deGrasse Tyson

## **AGRADECIMENTOS**

À minha família, pelo inextinguível apoio em mais uma etapa desta longa e nômade jornada.

Ao meu orientador, prof. Dr. Ruy de Sousa Junior, pela paciência nas numerosas e produtivas reuniões desde os primeiros passos deste trabalho, pela oportunidade e pela disposição para dividir seus conhecimentos.

À minha companheira, Mariana, pelo eterno apoio na forma de afeto, amizade e carinho, imunes à distância.

Ao Quarteto, pela camaradagem que se mantém desde os dourados anos da graduação.

Aos amigos Henrique e Leandro, pela amizade e companheirismo de longa data.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

## Modelagem e simulação de Células a Combustível de Etanol Direto

### RESUMO

Dois modelos matemáticos de células a combustível de etanol direto (DEFCs), considerando tanto o comportamento ideal (oxidação completa do etanol) quanto o realístico (oxidação parcial, com formação de subprodutos) foram implementados em geometrias 3D, adaptados de SOUSA et al. (2008), utilizando o software ANSYS CFX. O modelo realístico leva em consideração a oxidação parcial devido à dificuldade na quebra da ligação C-C do etanol em catalisadores mistos de Pt, levando à formação de acetaldeído e ácido acético como subprodutos através de um mecanismo de adsorção dissociativa na superfície catalítica. Alguns dos parâmetros foram reajustados dos seus valores originais ao ser empregada uma maior precisão numérica no método de solução do sistema de equações das frações de cobertura. Foram adotadas as hipóteses de escoamento laminar, estado estacionário, condições isotérmicas e materiais porosos isotrópicos e homogêneos. Através da análise de perfis de velocidade, pressão e concentração na célula, foram investigadas diferentes geometrias dos canais de escoamento: serpentina, dupla serpentina, paralelo, interdigitado e grade. Resultados mostraram que, dentre as geometrias avaliadas, a célula contendo a geometria interdigitada apresentou melhor desempenho nos dois modelos empregados. O desempenho foi determinado pelos valores de densidade de corrente obtidos entre 0 e 0,5 V do sobrepotencial anódico. Adicionalmente, foram realizadas avaliação qualitativa da distribuição de temperatura através do modelo ideal e testes com diferentes velocidades de entrada. Resultados apontaram remoção de calor mais eficiente nas geometrias dupla-serpentina e serpentina.

**Palavras-chave:** célula a combustível a etanol direto, modelagem matemática, CFD, simulação, eletrooxidação, etanol.

# Modeling and simulation of Direct Ethanol Fuel Cells

## *ABSTRACT*

Two mathematical models of a Direct Ethanol Fuel Cell (DEFC) considering both an ideal (complete ethanol oxidation) and a realistic behavior (partial oxidation with by-products) were implemented in 3D geometries, adapted from SOUSA et al. (2008), using ANSYS CFX. The ideal model considers the cleavage of the C-C bond in the ethanol molecule, leading to a complete oxidation with CO<sub>2</sub> and water as products, whereas the realistic model leads to partially oxidized products (acetic acid and acetaldehyde) through a dissociative adsorption mechanism on the catalyst surface. Kinetic parameters of the realistic model were readjusted from the original work (SOUSA et al., 2008) by experimental data fitting in order to calculate surface coverages of the adsorbed species. Model assumptions are: laminar flow, steady-state, isothermal, homogeneous and isotropic porous materials. Analysis of velocity, pressure and concentration profiles were performed in five different anode flow designs: serpentine, double serpentine, parallel, interdigitated and spot. Results have shown that, within the anode flow designs evaluated, the DEFC containing the interdigitated design presented a better performance, measured by the current density vs. cell potential curve. Cell performance was evaluated between anode overpotentials of 0 to 0,5 V. Different inlet velocities were tested to assess how the solution permeates through the porous layers. A qualitative analysis was also performed with a non-isothermal ideal DEFC model to investigate how each anode flow design contributes to heat removal in the fuel cell. Results showed that heat was better removed in the double serpentine and serpentine anode flow designs.

**Keywords:** direct ethanol fuel cell, mathematical modelling, CFD, simulation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura e funcionamento de uma PEMFC. ....	17
Figura 2 - Curvas de polarização para os dois catalisadores avaliados por TAKAHASHI et al (2014). ....	20
Figura 3 - Número de publicações de artigos científicos sobre DMFCs e DEFCs. Fonte: <i>ScienceDirect</i> . ....	21
Figura 4 - Fluxograma reacional de uma DEFC. (KAMARUDIN et al., 2013) .....	21
Figura 5 - Máxima conversão calculada para o etanol através de diferentes mecanismos, sob diferentes temperaturas. (SONG et al., 2007) .....	23
Figura 6 - Mecanismo proposto por HITMI et al. (1994) para a electrooxidação do etanol em catalisadores de Pt. ....	24
Figura 7 - Mecanismo de oxidação de etanol sobre catalisadores mistos de Pt. (Adaptado de DOS ANJOS, 2008). ....	25
Figura 8 – Esquema do funcionamento de uma célula a combustível. (ABDULLAH et al., 2014) .....	26
Figura 9 - Geometrias comumente utilizadas em canais de escoamento de células a combustível direto: (a) serpentina; (b) paralelo; (c) grade (d) interdigitado. (ZHAO et al., 2009) .....	27
Figura 10 - Variações da geometria em serpentina utilizadas no trabalho de YU et al. (2013). ....	31
Figura 11 - Esquema da célula adotada, com as camadas que compõem sua estrutura. ....	33
Figura 12 - Geometrias dos canais de escoamento para uma DEFC avaliadas neste trabalho: a) paralelo; b) dupla serpentina; c) serpentina; d) interdigitado; e) grade. ....	34
Figura 13 -- Geometria 3D em serpentina da célula unitária. ....	34
Figura 14 - Esquema da célula com as dimensões indicadas. Os respectivos valores estão apresentados na Tabela 3. ....	35
Figura 15 – Detalhe da malha computacional utilizada nas geometrias. ....	44

Figura 16 - Visualização dos critérios de convergência no <i>CFX-Solver</i> : a) <i>imbalances</i> ; b) ponto de monitoramento da concentração de etanol; c) valores de MAX RMS.....	46
Figura 17 - Resultados do modelo ideal para densidade de corrente vs. sobrepotencial para verificação do modelo 3D com modelo 2D de SOUSA et al. (2008). $\eta=[0;0,5 \text{ V}]$ ; $T=80^{\circ}\text{C}$ ; $u_{in}=0,5 \text{ cm.s}^{-1}$ .....	47
Figura 18 - Resultados de sobrepotencial do ânodo vs. densidade de corrente obtida nas geometrias avaliadas pelo modelo ideal. $\eta=[0;0,5 \text{ V}]$ ; $T=80^{\circ}\text{C}$ ; $u_{in}=0,5 \text{ cm.s}^{-1}$ .....	48
Figura 19 - Frações de cobertura das espécies químicas adsorvidas no catalisador em: (a) SOUSA et al. e (b) no modelo após reajuste dos parâmetros. ....	50
Figura 20 - Comparação entre os dados de densidade de corrente do modelo realístico reajustado e os dados originais de SOUSA et al. (2008). $\eta=[0;0,5 \text{ V}]$ ; $T=80^{\circ}\text{C}$ ; $u_{in}=0,5$ $\text{cm.s}^{-1}$ .....	51
Figura 21 - Comparação entre os modelos realístico (reajustado), ideal e dados experimentais de DOS ANJOS (2007). $\eta=[0;0,5 \text{ V}]$ ; $T=90^{\circ}\text{C}$ ; $u_{in}=0,5 \text{ cm.s}^{-1}$ .....	52
Figura 22 - Resultados do estudo de dependência de malha. Simulações realizadas com a geometria interdigitada, $\eta=0,37 \text{ V}$ .....	53
Figura 23 - Perfis de concentração de etanol no plano do catalisador da célula a combustível. Resultados do modelo realístico. $\eta_A=0,37 \text{ V}$ , $T=80^{\circ}\text{C}$ , $u_{in}=0,5 \text{ cm.s}^{-1}$ . Geometrias: (a) dupla serpentina; (b) interdigitado; (c) paralelo; (d) serpentina; (e) grade. ....	54
Figura 24 – Perfil de concentração em cortes transversais na geometria dupla- serpentina. Canais de escoamento e camada de difusão. $\eta_A=0,37 \text{ V}$ , $T=80^{\circ}\text{C}$ , $u_{in}=0,5$ $\text{cm.s}^{-1}$ .....	55
Figura 25 - Perfil de concentração em cortes transversais na geometria interdigitada. Canais de escoamento e camada de difusão. $\eta_A=0,37 \text{ V}$ , $T=80^{\circ}\text{C}$ , $u_{in}=0,5 \text{ cm.s}^{-1}$ .....	56
Figura 26 - Perfil de concentração em cortes transversais na geometria paralelo. Canais de escoamento e camada de difusão. $\eta_A=0,37 \text{ V}$ , $T=80^{\circ}\text{C}$ , $u_{in}=0,5 \text{ cm.s}^{-1}$ .....	56
Figura 27 - Perfil de concentração em cortes transversais na geometria serpentina. Canais de escoamento e camada de difusão. $\eta_A=0,37 \text{ V}$ , $T=80^{\circ}\text{C}$ , $u_{in}=0,5 \text{ cm.s}^{-1}$ .....	57

Figura 28 - Perfil de concentração em cortes transversais na geometria grade. Canais de escoamento e camada de difusão. $\eta_A=0,37$ V, $T=80^\circ\text{C}$ , $u_{in}=0,5$ $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ .....	57
Figura 29 - Streamlines traçadas a partir da entrada nas geometrias: a) grade e b) paralelo, com a variável tempo plotada na forma de cor nas linhas. $\eta_A=0,37$ V, $T=80^\circ\text{C}$ , $u_{in}=0,5$ $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ .....	58
Figura 30 - Perfis de velocidade no plano dos canais de escoamento do ânodo. Resultados do modelo realístico. $\eta_A=0,37$ V, $T=80^\circ\text{C}$ , $u_{in}=0,5$ $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Geometrias: (a) dupla serpentina; (b) interdigitado; (c) paralelo; (d) serpentina; (e) grade.....	59
Figura 31 - Perfis de pressão relativa no plano dos canais de escoamento do ânodo. Resultados do modelo realístico. $\eta_A=0,37$ V, $T=80^\circ\text{C}$ , $u_{in}=0,5$ $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Geometrias: (a) dupla serpentina; (b) interdigitado; (c) paralelo; (d) serpentina; (e) grade.....	61
Figura 32 - Perfis de concentração de etanol no plano do catalisador. Variação da velocidade de entrada: 0,05; 0,1 e 0,5 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ . $\eta_A=0,37$ V, $T=80^\circ\text{C}$ . Geometrias: (a) dupla serpentina; (b) interdigitado; (c) paralelo; (d) serpentina; (e) grade. ....	63
Figura 33 - Influência de diferentes velocidades de entrada na distribuição da concentração de etanol (fração mássica) no catalisador entre as geometrias avaliadas.	64
Figura 34 - Resultados de sobrepotencial do ânodo vs. densidade de corrente obtida nas geometrias avaliadas pelo modelo realístico. ( $T=80^\circ\text{C}$ , $u_{in}=0,5$ $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ).....	65
Figura 35 - Perfis de temperatura na camada catalítica do ânodo. Resultados do modelo ideal. $\eta_A=0,37$ V, $u_{in}=0,5$ $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ; $T_{in}=80^\circ\text{C}$ . Geometrias: (a) dupla serpentina; (b) interdigitado; (c) paralelo; (d) serpentina; (e) grade.....	66

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores dos coeficientes linear e angular da equação de Tafel.....	19
Tabela 2 - Características dos modelos matemáticos de DEFCs encontrados na literatura.....	30
Tabela 3 - Dimensões adotadas para a geometria da célula. ....	35
Tabela 4 - Parâmetros utilizados no modelo ideal.....	36
Tabela 5 - Parâmetros utilizados no modelo realístico.....	38
Tabela 6 - Parâmetros referentes ao cálculo do potencial de célula e sobrepotencial do cátodo. ....	40
Tabela 7 - Condições de contorno utilizadas no modelo.....	42
Tabela 8 – Demais parâmetros utilizados na modelagem. ....	42
Tabela 9 - Composição dos fluidos, em fração mássica, nas entradas do ânodo e do cátodo. ....	43
Tabela 10 - Valores de densidade de corrente para as geometrias no modelo não-isotérmico ( $\eta = 0,37$ V). ....	67

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CFD	<i>Computational Fluid Dynamics</i> (Fluidodinâmica Computacional)
DAEFC	<i>Direct Alkaline Ethanol Fuel Cell</i> (Célula a Combustível Alcalina de Etanol Direto)
DAFC	<i>Direct Alcohol Fuel Cell</i> (Célula a Combustível de Álcool Direto)
DEFC	<i>Direct Ethanol Fuel Cell</i> (Célula a Combustível de Etanol Direto)
DMFC	<i>Direct Methanol Fuel Cell</i> (Célula a Combustível de Metanol Direto)
EOR	<i>Ethanol Oxidation Reaction</i> (Reação de Oxidação do Etanol)
MCFC	<i>Molten Carbonate Fuel Cell</i> (Célula a Combustível de Carbonato Fundido)
MEA	<i>Membrane-electrode Assembly</i> (Conjunto Membrana-Eletrodo)
OCV	<i>Open Circuit Voltage</i> (Potencial de Circuito Aberto)
PEM	<i>Proton-exchange Membrane</i> (Membrana de Troca de Prótons)
PEMFC	<i>Proton-exchange Membrane Fuel Cell</i> (Célula a Combustível com Membrana de Troca de Prótons)
RMS	<i>Root Mean Square</i> (Raiz do valor quadrático médio)

## LISTA DE SÍMBOLOS

### *Alfabeto latino*

$C_{etanol,ref}$	concentração referência de Etanol	$\text{mol m}^{-3}$
$C_{O_2}$	concentração de Oxigênio	$\text{mol m}^{-3}$
$C_{O_2,ref}$	concentração referência de O <sub>2</sub>	$\text{mol m}^{-3}$
$C_p$	calor específico	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
$D_{eff}$	difusividade efetiva	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$E_0$	potencial de circuito aberto	V
$F$	constante de faraday	$\text{A s mol}^{-1}$
$h_c$	altura do canal de escoamento	mm
$h_D$	altura da camada porosa	mm
$h_M$	altura da membrana polimérica	mm
$j$	densidade de corrente	$\text{A m}^{-2}$
$j_0$	densidade de corrente de troca	$\text{A m}^{-2}$
$K$	permeabilidade	$\text{m}^2$
$k$	condutividade térmica	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
$k_0$	constante cinética	$\text{m s}^{-1}$
$k_0'$	constante cinética	-
$k_0''$	constante cinética	$\text{mol m}^2 \text{s}^{-1}$
$k_1$	constante cinética	$\text{m s}^{-1}$
$k_1'$	constante cinética	-
$k_4$	constante cinética	$\text{mol m}^2 \text{s}^{-1}$
$k_4'$	constante cinética	$\text{mol m}^2 \text{s}^{-1}$
$k_5$	constante cinética	$\text{mol m}^2 \text{s}^{-1}$
$P$	pressão	atm
$R$	constante universal dos gases	$\text{V C K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$R_{mem}$	resistência da membrana	$\Omega \text{m}^2$
$S$	termo-fonte	$\text{kg s}^{-1}$
$T$	temperatura	$^{\circ}\text{C} / \text{K}$
$u$	velocidade	$\text{m s}^{-1}$
$v_o$	velocidade da reação de oxidação	$\text{mol s}^{-1}$
$v_r$	velocidade da reação de redução	$\text{mol s}^{-1}$
$Y$	fração mássica	-

### *Alfabeto grego*

$\alpha_1$	coeficiente de transferência do ânodo	-
$\alpha_A$	coeficiente de transferência do ânodo	-
$\alpha_C$	coeficiente de transferência do cátodo	-
$\beta$	coeficiente de simetria ou transferência	-
$\Delta H_r$	entalpia de reação	kJ mol <sup>-1</sup>
$\Delta G$	energia livre de gibbs	kJ
$\Delta\varphi$	potencial da célula	V
$\varepsilon$	porosidade	-
$\eta$	sobrepotencial de ativação	V
$\theta_{CH_3CHO}$	fração da espécie CH <sub>3</sub> CHO adsorvida	-
$\theta_{CH_3CO}$	fração da espécie CH <sub>3</sub> CO adsorvida	-
$\theta_{OH}$	fração da espécie OH adsorvida	-
$\rho$	densidade	kg m <sup>-3</sup>
$\mu$	viscosidade dinâmica	kg m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>

### *Subscritos e sobrescritos*

<i>A</i>	ânodo
<i>ads</i>	adsorvido
<i>C</i>	cátodo
<i>cell</i>	célula
<i>i</i>	componente <i>i</i>
<i>in</i>	entrada
<i>mass</i>	mássico
<i>mem</i>	membrana
<i>o</i>	oxidação
<i>r</i>	redução
<i>reac</i>	reação
<i>rel</i>	relativa
<i>t</i>	térmico

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	6
LISTA DE TABELAS .....	9
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	10
LISTA DE SÍMBOLOS .....	11
1. Introdução .....	15
1.1. Células a combustível.....	15
2. Revisão bibliográfica.....	16
2.1. Cinética eletroquímica.....	17
2.1.1. Sobrepotencial anódico .....	18
2.2. Células a combustível a etanol direto (DEFCs) .....	20
2.2.1. <i>Crossover</i> do etanol.....	22
2.2.2. Cinética de eletrooxidação do etanol.....	23
2.2.3. Canais de escoamento .....	26
2.3. Modelagem matemática de DEFCs.....	27
3. Objetivos .....	32
4. Metodologia .....	33
4.1. Geometria.....	33
4.1. Modelos matemáticos.....	35
4.1.1. Modelo ideal.....	36
4.1.2. Modelo realístico.....	36
4.2. Conservação de massa, quantidade de movimento e energia.....	38
4.3. Espécies Químicas.....	42
4.4. Malha computacional ( <i>mesh</i> ), Discretização e Inicialização .....	43
4.5. Metodologia de resolução .....	44
5. Resultados e discussão .....	47
5.1. Modelo ideal.....	47
5.1.1. Verificação do modelo .....	47
5.1.2. Desempenho da célula.....	48
5.2. Modelo real .....	49
5.2.1. Reajuste dos parâmetros do modelo real .....	49
5.2.2. Dependência de malha .....	52

5.2.3.	Perfis de concentração de etanol .....	53
5.2.4.	Perfis de velocidade .....	58
5.2.5.	Perfis de pressão.....	59
5.2.6.	Influência da velocidade de entrada .....	61
5.2.7.	Desempenho das DEFCs.....	64
5.3.	Estudo térmico .....	65
6.	Conclusões .....	68
7.	Produção científica.....	69
8.	Referências bibliográficas .....	70
	APÊNDICE A .....	74

## 1. Introdução

### 1.1. Células a combustível

O conceito de células a combustível está consolidado há mais de um século, tendo a primeira célula a combustível com aplicações práticas sido desenvolvida por William W. Jacques, em 1896. Trata-se de um dispositivo que converte a energia química de um combustível diretamente em eletricidade através de reações eletroquímicas. É necessário a alimentação contínua de um combustível e um agente oxidante para que a célula a combustível opere. O principal combustível utilizado é o hidrogênio. Atualmente, células a combustível são utilizadas em diversos setores, presentes em carros, aviões, caminhões, ônibus, trens. Devido à sua versatilidade, podem também ser aplicadas a dispositivos eletrônicos portáteis, como celulares e laptops. Em larga escala, podem ser utilizadas para geração de energia elétrica para estabelecimentos tais como hospitais, delegacias ou bancos. (ANDÚJAR e SEGURA, 2009)

A crescente disponibilidade do hidrogênio através do processo de reforma catalítica de gás natural promoveu o rápido crescimento do interesse por células a combustível, consolidando um rentável mercado que atingiu a marca de US\$ 2,2 bilhões em receitas em 2014 (Fuel Cell Market Technologies Report, 2014). Apesar de células a combustível de membrana polimérica (PEMFCs) serem um dos tipos de células a combustível mais promissores, outros designs também comercialmente viáveis merecem menção, tais como: célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC), célula a combustível de carbonato fundido (MCFC) e a célula combustível de óxido sólido (SOFC). Cada uma dessas células apresenta condições operacionais e capacidade de geração de energia distintas, tornando-as adequadas para diversas aplicações.

Uma alternativa às células de hidrogênio são células a combustível de álcool direto, devido a vantagens como menor custo de armazenamento do combustível (líquido vs. gás) e maior disponibilidade do combustível em certas localidades. Neste trabalho, um tipo promissor de DAFC foi estudado: a célula a combustível de etanol direto. A maior densidade energética do etanol ( $8,0 \text{ kWh kg}^{-1}$ ) comparado ao metanol ( $6,0 \text{ kWh kg}^{-1}$ ), maior disponibilidade e menos toxicidade são alguns fatores que tornam as DEFCs mais atraentes.

A literatura científica para células a combustível a álcool direto é composta em sua maioria por trabalhos sobre células a combustível de metanol, dada sua maior disponibilidade pela possibilidade de obtenção através de diversas fontes (gás natural, carvão e biomassa), tornando-o alvo de maior interesse econômico em alguns países, comparado ao etanol. No Brasil, no entanto, a grande disponibilidade do etanol oriundo da cana-de-açúcar, sua menor toxicidade e o fato de seu preço não depender das variações do mercado do petróleo torna-o particularmente atrativo comparado ao metanol.

Os fenômenos que ocorrem numa DEFC devem ser compreendidos de modo a viabilizar, em última análise, sua produção e comercialização em larga escala. Estudos recentes (KAMARUDIN et al., 2013; ABDULLAH et al., 2014) mencionam que investigações de DEFCs ainda estão na fase de pesquisa e desenvolvimento, indicando a importância de estudos mais detalhados para superar os desafios de sua viabilização.

Neste trabalho, será feito um estudo de células a combustível de etanol direto através de modelos matemáticos. Mais especificamente, será estudada a influência que diferentes estruturas dos canais de escoamento têm na permeação do combustível através das camadas porosas da célula. A permeação do combustível é característica importante para o desempenho da célula a combustível, uma vez que o combustível precisa chegar até o catalisador, onde as reações eletroquímicas ocorrem.

## 2. Revisão bibliográfica

A estrutura básica de uma célula a combustível pode ser dividida em:

- Ânodo: onde o catalisador oxida o combustível;
- Cátodo: onde ocorre a redução do oxidante, também por via catalítica;
- Eletrólito: substância que permite a troca de íons entre ânodo e cátodo;

Estes elementos podem ser vistos na Figura 1, que ilustra o funcionamento de uma célula a combustível de membrana polimérica (PEMFC). Nesse caso, o combustível é o hidrogênio, que oxida no ânodo, gerando elétrons e prótons. Prótons são então transferidos através do eletrólito até o cátodo, onde a redução do oxigênio ocorre. O fluxo de elétrons acontece do ânodo para o cátodo através de um circuito externo, produzindo corrente contínua.

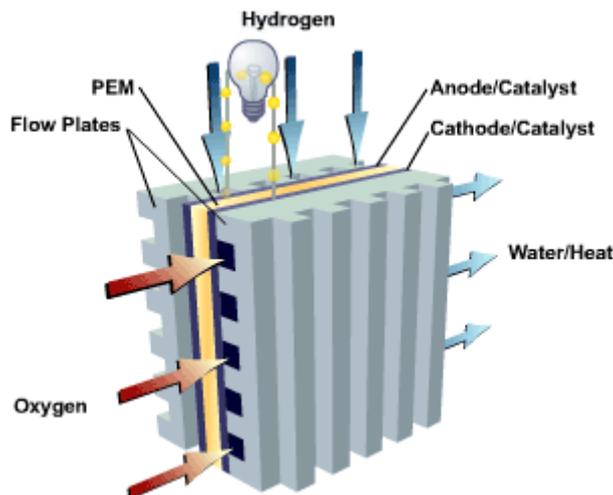


Figura 1 - Estrutura e funcionamento de uma PEMFC.

Parte importante da estrutura de uma PEMFC é o MEA (conjunto eletrodo-membrana), que é composto pelo eletrólito e os respectivos eletrodos, organizados num arranjo “empilhado”. O material ou substância usada como eletrólito varia dependendo do tipo de célula a combustível. Em PEMFCs, o eletrólito é composto de uma membrana polimérica semipermeável capaz de conduzir prótons na presença de água. Dentre os materiais utilizados em eletrólitos poliméricos sólidos tem destaque o *Nafion*, um fluoropolímero-copolímero baseado em tetrafluoroetileno descoberto na década de 60. Este material tornou-se atrativo por características como: alta condutividade protônica, resistência a ataques químicos, permeabilidade seletiva à água, entre outros. Membranas de Nafion são utilizadas também em células a combustível a álcool direto, mencionadas posteriormente.

### 2.1. Cinética eletroquímica

No instante inicial do contato entre um eletrodo e um eletrólito, não há a presença de fenômenos eletroquímicos devido à ausência de corrente elétrica. A presença da chamada dupla camada elétrica leva ao aparecimento de uma diferença de potencial na interface, gerando um campo elétrico. A partir desse momento, a barreira energética requerida para um íon reagir ganha uma contribuição extra, proporcional à diferença de potencial na interface. Esta contribuição é apresentada na Equação 1, onde  $\Delta G_c^{0*}$  é a energia livre de Gibbs padrão (campo elétrico nulo), e  $\beta F \Delta \phi$  representa a contribuição elétrica para a energia de ativação efetiva, onde  $\beta$  é uma constante denominada *coeficiente de simetria* ou *transferência* e  $F$  a *constante de Faraday*. (KORYTA et al., 1993)

$$\Delta G^{0*} = \Delta G_c^{0*} + \beta F \Delta \phi \quad (1)$$

Na presença de um campo elétrico, a velocidade de reação pode então ser descrita, para uma reação de redução  $A^+ + e^- \rightarrow B$  e de oxidação  $B \rightarrow A^+ + e^-$ , pelas Equações 2 e 3.

$$v_r = \overrightarrow{k}_c C_{A^+} \exp\left(-\frac{\Delta G^{0*}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\beta F \Delta \phi}{RT}\right) \quad (2)$$

$$v_o = \overleftarrow{k}_c C_B \exp\left(-\frac{\Delta G^{0*}}{RT}\right) \exp\left[\frac{(1-\beta)F\Delta\phi}{RT}\right] \quad (3)$$

### 2.1.1. Sobrepotencial anódico

Na condição de equilíbrio, a reação eletroquímica responsável pela formação da dupla camada dá-se tanto no sentido da oxidação quanto da redução com a mesma velocidade, quantificada pela *densidade de corrente de troca*,  $j_0$ , e estabelece-se um potencial de equilíbrio  $\Delta\phi_e$ .

O chamado *sobrepotencial de ativação* é a medida do efeito de polarização nos eletrodos. Sistemas eletroquímicos fora do equilíbrio, ou seja, quando ocorre a passagem de corrente elétrica, tem os potenciais de seus eletrodos alterados. Esta alteração é denominada *polarização*, e a diferença deste potencial para o potencial de equilíbrio é o chamado *sobrepotencial*, como ilustrado na Equação 4.

$$\eta = \Delta\phi - \Delta\phi_e \quad (4)$$

Demais causas da polarização em células a combustível são:

- *Polarização por quedas ôhmicas*: perdas por resistência a passagem de íons no eletrólito;
- *Polarização por transporte de massa*: decorrente do esgotamento dos reagentes nas regiões onde ocorrem as reações, geralmente por conta de correntes elevadas ou de baixa concentração de alimentação.
- *Polarização por potencial misto*: reações “parasitas”, decorrentes, por exemplo, do fenômeno de *crossover*, onde o etanol atinge o cátodo e promove reações indesejadas.

De modo a obter uma expressão para a densidade de corrente na condição de não-equilíbrio, é possível partir das Equações 2 e 3 apresentadas na Seção 2.1. Ao multiplicá-las pela *constante de Faraday*, obtemos uma expressão para a densidade de corrente. Pode-se,

então, expressar o potencial em termos do sobrepotencial e do potencial de equilíbrio, dado pela Equação 4. Finalmente, obtém-se uma expressão em termos da *densidade de corrente de troca*  $j_0$  e do sobrepotencial  $\eta$ . A equação resultante (Equação 5) é denominada *equação de Butler-Volmer*, uma das mais fundamentais equações da cinética eletroquímica (KORYTA et al., 1993).

$$j = j_0 \left[ \exp\left(\frac{(1-\beta)F\eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\beta F\eta}{RT}\right) \right] \quad (5)$$

Linearizando a equação de Butler-Volmer, é possível expressar o sobrepotencial em função da densidade de corrente  $j$ , pela chamada *equação de Tafel* (Equação 6), onde  $a$  e  $b$  são coeficientes que variam de acordo com a situação experimental. A equação de Tafel auxilia na interpretação dos resultados de polarização controlados pela cinética de transferência de carga.

A Tabela 1 apresenta os valores de  $a$  e  $b$  para situações afastadas do equilíbrio nas direções anódica e catódica.

$$\eta = a + b \ln j \quad (6)$$

Tabela 1 - Valores dos coeficientes linear e angular da equação de Tafel.

	$a$	$b$
Processos catódicos ( $\eta \ll 0$ )	$\frac{RT}{\beta F} \ln j_0$	$-\frac{RT}{\beta F}$
Processos anódicos ( $\eta \gg 0$ )	$-\frac{RT}{(1-\beta)F} \ln j_0$	$\frac{RT}{(1-\beta)F}$

O plote dos dados experimentais do logaritmo da densidade de corrente vs. sobrepotencial, conhecido como *curva de polarização* ou *plote de Tafel*, é utilizado para determinar os parâmetros  $j_0$  e  $\beta$  inerentes a um determinado processo. TAKAHASHI et al. (2014) investigaram a atividade de dois catalisadores de Pt na oxidação do etanol numa célula a combustível alcalina de etanol (DAEFC). A Figura 2 apresenta as curvas de polarização obtidas com os dados experimentais, de onde é possível determinar os parâmetros de cada catalisador e avaliar seu desempenho na oxidação do etanol.

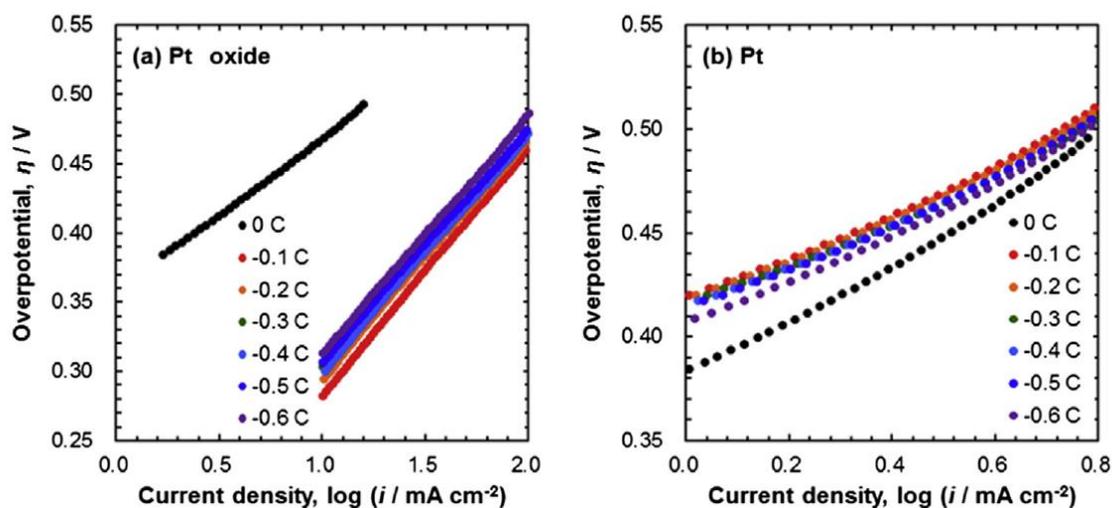


Figura 2 - Curvas de polarização para os dois catalisadores avaliados por TAKAHASHI et al (2014).

## 2.2. Células a combustível a etanol direto (DEFCs)

Uma categoria promissora de células a combustível são as células a combustível a álcool direto (DAFCs). Combustíveis comumente utilizados em DAFCs são: metanol, etanol, etilenoglicol e 2-propanol (KAMARUDIN et al., 2013). O uso de alcoóis como transportadores de hidrogênio apresenta vantagens, como transporte e armazenamento, comparado com hidrogênio puro. Além disso, alcoóis possuem densidades de energia por unidade de massa relativamente altas (6,1 e 8,0 kWh.kg<sup>-1</sup> para metanol e etanol, respectivamente) (ROUSSEAU et al., 2006). Diversos estudos têm focado nas células a combustível a metanol direto, mas algumas desvantagens foram encontradas, como cinética lenta na oxidação do metanol, *crossover* através do eletrólito e envenenamento no ânodo por intermediários adsorvidos (principalmente CO).

Apesar do volume de publicações em torno de células a combustível a metanol direto (DMFCs) ser significativamente maior desde que DAFCs são estudadas, o número de trabalhos sobre células a etanol direto (DEFCs) tem aumentado nos últimos anos, como ilustra a Figura 3. Devido a essa grande discrepância, mas ao mesmo tempo à similaridade entre os dois tipos de células a combustível, alguns trabalhos sobre DMFCs serão também apresentados nesta revisão.

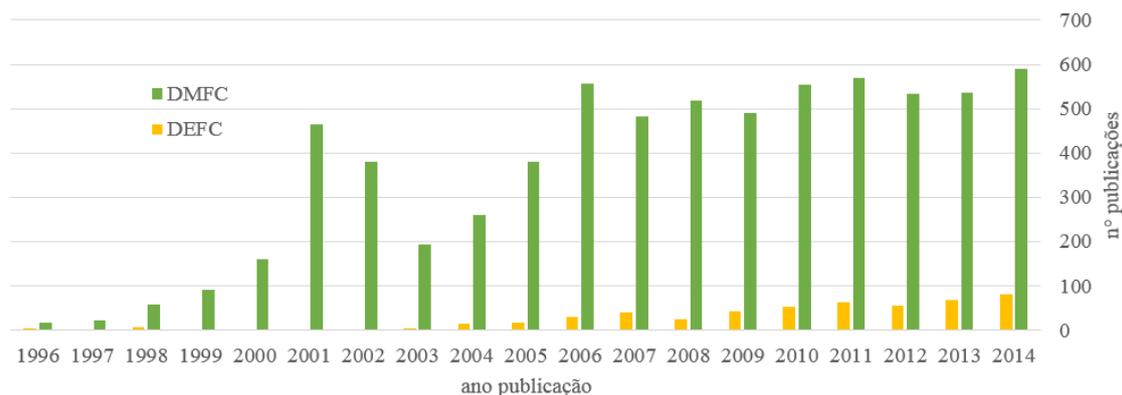


Figura 3 - Número de publicações de artigos científicos sobre DMFCs e DEFCs. Fonte: *ScienceDirect*.

KAMARUDIN et al. (2013), em sua extensa e completa revisão, argumenta que o etanol é uma boa alternativa para contornar alguns dos problemas encontrados no metanol, principalmente devido à sua baixa toxicidade, por ser um combustível renovável, e por sua superior densidade energética. A Figura 4 apresenta um fluxograma geral das reações numa DEFC ideal. Apesar de DEFCs apresentarem diversas vantagens quando comparadas a DMFCs, ainda há alguns desafios a serem superados.

O fenômeno de *crossover* presente em células a metanol também é observado em DEFCs, porém, com menos intensidade, levando a um menor efeito negativo no desempenho da célula. A quebra da ligação C-C da molécula de etanol é outro desafio na eletrocatalise das DEFCs. A reação de oxidação do etanol (EOR) segue diferentes mecanismos, levando a produtos parcialmente oxidados, como o ácido acético e acetaldeído. No entanto, o principal objetivo do ponto de vista da eficiência da célula é a completa eletrooxidação do etanol, formando  $\text{CO}_2$  e água.

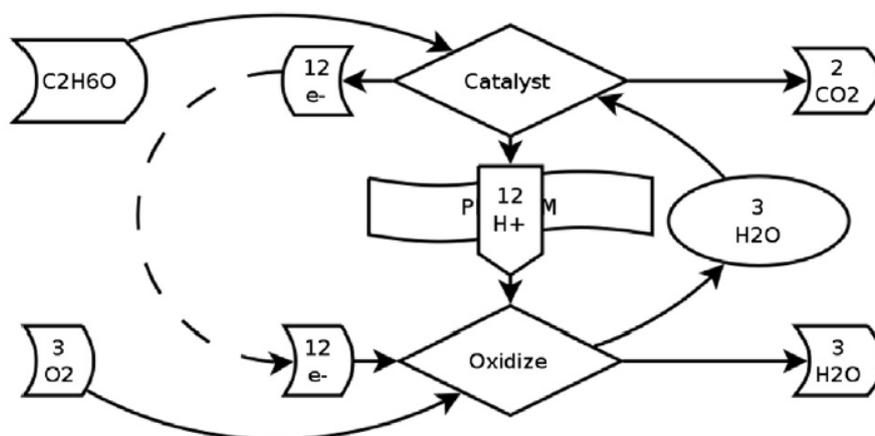


Figura 4 - Fluxograma reacional de uma DEFC. (KAMARUDIN et al., 2013)

### 2.2.1. *Crossover* do etanol

O fenômeno denominado *crossover* em células a combustível pode ser definido como a permeação de uma substância através da membrana de troca de prótons que separa ânodo e cátodo. Entre as DAFCs, a célula a combustível a etanol apresenta uma taxa relativamente baixa de *crossover* devido à sua baixa permeabilidade e lenta cinética de eletrooxidação no catalisador do cátodo, mas que ainda exige devida atenção. Alguns efeitos prejudiciais do *crossover* são: perda de potencial no cátodo, polarização no cátodo, envenenamento no catalisador do cátodo, perda de combustível. Todos esses efeitos levam à diminuição da eficiência da célula como um todo. (KAMARUDIN et al., 2013)

ANDREADIS et al. (2006) estudou a influência do *crossover* no desempenho de uma DEFC. O estudo analisou a dependência das taxas de *crossover* com a concentração de etanol e a temperatura. Também mostrou que, apesar de operações em altas temperaturas contribuírem para um aumento no *crossover*, a eficiência da célula aumenta devido às maiores taxas de reação. HEYSIATTALAB et al. (2011) investigou a influência da concentração de alimentação na máxima densidade de corrente. Um aumento gradual na máxima densidade de corrente foi observado entre 0,125M e 0,5M, seguido de súbita redução quando a célula foi alimentada com 1M de etanol. Uma possível explicação para esse comportamento é o aumento no *crossover* de etanol. Resultados similares foram encontrados por ASSUMPÇÃO et al. (2014), onde as concentrações das espécies foram medidas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

Diversas tentativas de mitigar os efeitos do *crossover* de etanol foram investigadas. XIN et al. (2005) compararam dois métodos de montagens de conjuntos eletrodo-membrana (*membrane electrode assemblies, MEAs*): o método convencional e o método por transferência de decalque. Resultados mostraram melhor desempenho nas células preparadas pelo método de transferência de decalque, apesar da maior taxa de *crossover*, devido ao melhor contato entre membrana e catalisador e maior utilização do catalisador.

WAN e CHEN (2009) propuseram um ânodo composto para uma DEFC, aplicando uma fina camada de catalisador Pt-Sn diretamente na membrana através de um método chamado impregnação-redução (IR). Essa camada adicional agiria como um filtro reativo de etanol. Resultados mostraram que o *crossover* foi reduzido em até 17% com o ânodo composto proposto pelos autores.

Uma membrana composta contendo nanopartículas inorgânicas (anatase) foi proposta e investigada por MATOS et al. (2014). Trabalhos anteriores reportaram que moléculas de álcool

permeiam principalmente através de agregados iônicos presentes nas membranas de Nafion<sup>®</sup>, o que levou à ideia de sintetizar nanopartículas inorgânicas nos agregados de forma a minimizar a difusão de álcool, criando uma membrana composta. Resultados mostraram um aumento no desempenho da célula, reduzindo a oxidação catódica do etanol, que é evidência da redução do efeito *crossover*. A condutividade protônica não foi significativamente alterada, mesmo em altas temperaturas de operação (100°C a 130°C).

### 2.2.2. Cinética de eletrooxidação do etanol

As taxas nas quais as reações de etanol ocorrem na célula tem forte influência no seu desempenho final. Um importante desafio a ser enfrentado pelas DEFCs é lidar com a cinética de eletrooxidação do etanol. Como reportado por SONG et al. (2007) a membrana Nafion<sup>®</sup>, tem sua condutividade protônica altamente dependente da quantidade de água presente na membrana. Consequentemente, temperaturas de operação devem ser inferiores a 100°C. No entanto, essa limitação afeta dramaticamente a máxima conversão possível do etanol através do mecanismo desejado, ou seja, o da oxidação completa para CO<sub>2</sub> e água. A Figura 5 mostra a máxima conversão do etanol através de 3 diferentes mecanismos, como apresentado no trabalho de SONG et al. (2007).

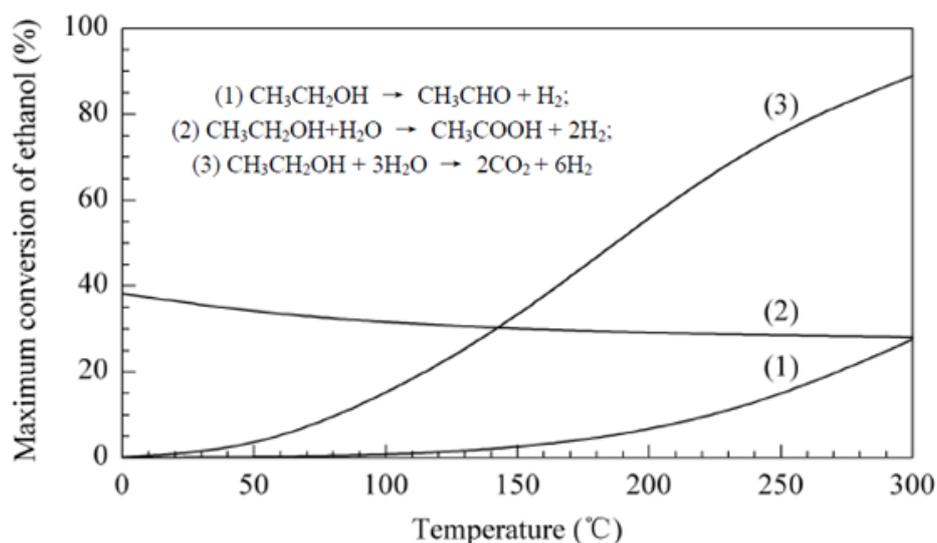


Figura 5 - Máxima conversão calculada para o etanol através de diferentes mecanismos, sob diferentes temperaturas. (SONG et al., 2007)

Além da temperatura, outro fator que tem papel importante na eletrooxidação do etanol é a atividade catalítica. No mesmo trabalho, SONG et al. (2007) avaliaram o desempenho da célula a combustível com dois catalisadores anódicos diferentes: um contendo Pt/C (40% Pt em

peso) e um de PtSn/C (40% em peso de Pt/16% em peso de Sn). Resultados mostraram que o desempenho da DEFC com o catalisador de PtSn/C foi superior, também apresentando maior tensão em circuito aberto (OCV) ao longo de toda a faixa de temperatura avaliada (60 a 90°C). A atividade catalítica superior dos catalisadores de PtSn/C era esperada, uma vez que é abundantemente reportada na literatura. (KAMARUDIN et al., 2013 e LAMY et al., 2004)

HITMI et al. (1994) realizaram um detalhado estudo da eletro-oxidação do etanol em catalisadores de platina. Através dos resultados obtidos pelos autores e de investigações similares de outros pesquisadores, propuseram um provável mecanismo de reação baseado nas espécies químicas detectadas por espectroscopia de infravermelho e análise cromatográfica. No mecanismo proposto, ocorre a adsorção dissociativa do etanol, com a quebra de uma ligação C-H e transferência de um elétron. A espécie adsorvida pode, então, seguir dois caminhos: sofrer dessorção na forma de acetaldeído, transferindo um elétron no processo, ou um segundo H pode ser eliminado por ataque nucleofílico de um oxigênio de H<sub>2</sub>O levando à formação de uma acetila adsorvida. A acetila, por sua vez, recebe um átomo de oxigênio de alguma espécie Pt(OH, OOH) adsorvida e desorve na forma de ácido acético. A Figura 6 ilustra o mecanismo proposto pelos autores.

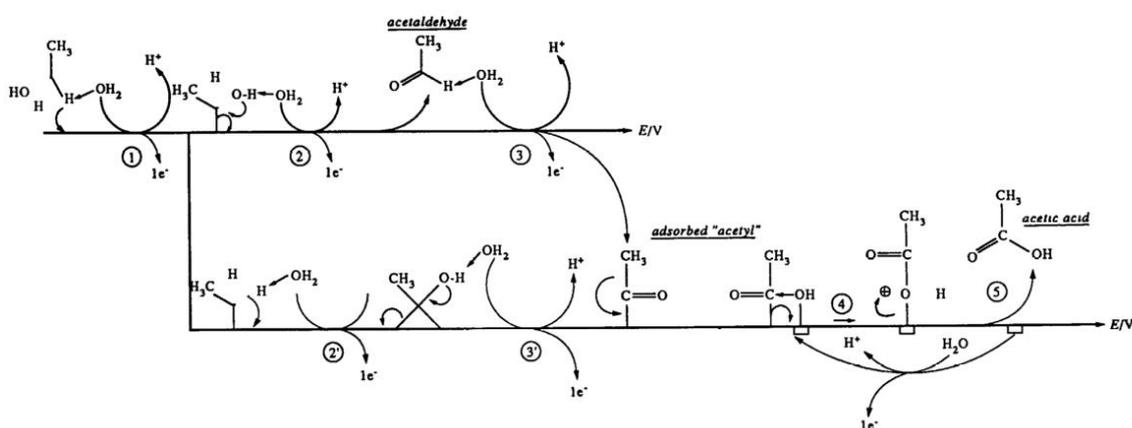


Figura 6 - Mecanismo proposto por HITMI et al. (1994) para a electrooxidação do etanol em catalisadores de Pt.

Coautora em SOUSA et al. (2008), Daniela M. dos Anjos realizou um extenso trabalho experimental sobre catalisadores empregados em DEFCs em seu Doutorado. Foram investigados catalisadores bi e trimetálicos de platina. Um dos objetivos foi verificar se a adição de outros metais, como Sn, Mo, W, Ru, Os e Ir favoreceria a eletrooxidação do etanol pela maior liberação de intermediários adsorvidos em potenciais mais baixos que quando utilizado o catalisador de Pt pura, como reportado na literatura. Os catalisadores foram preparados a partir de dois métodos: arco voltaico e método Pechini.



Nos eletrodos dispersos em carbono (nanopartículas), também pelo método Pechini, a presença de Sn e W aumentou significativamente o desempenho catalítico se comparado à Pt pura. O melhor desempenho foi observado com o catalisador Pt-Sn-W/C (85:8:7), com um potencial de circuito aberto (OCV) de 777 mV e densidade de potência de 33 mW cm<sup>-2</sup>. Os resultados experimentais obtidos com este catalisador foram utilizados na validação do modelo proposto em SOUSA et al. (2008).

### 2.2.3. Canais de escoamento

Do ponto de vista estrutural de uma DEFC, um dos elementos a serem considerados é a geometria dos canais de escoamento. A Figura 8 ilustra como os canais estão usualmente dispostos em relação às demais camadas da célula. O escoamento acontece num plano paralelo às camadas de difusão e catalisador.

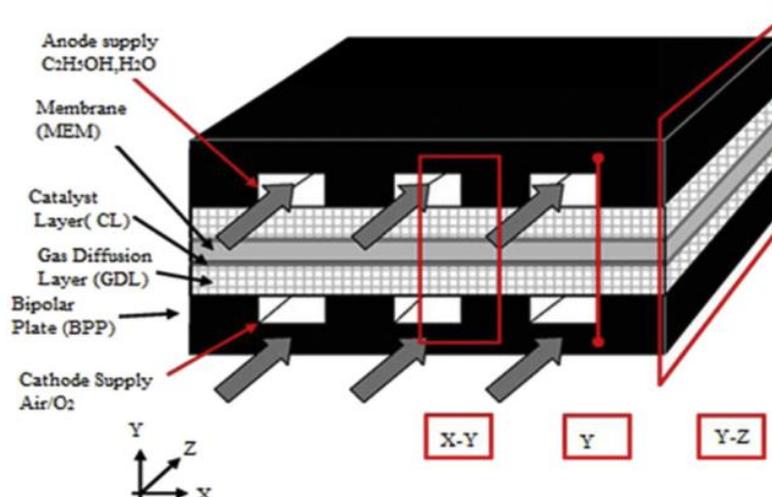


Figura 8 – Esquema do funcionamento de uma célula a combustível. (ABDULLAH et al., 2014)

Os canais de escoamento estão compreendidos na chamada *placa bipolar*, parte da célula responsável pelo acesso dos reagentes e remoção dos produtos, bem como condução da eletricidade gerada pelas reações eletroquímicas no catalisador. QIAN et al. (2009) apresentam um detalhado estudo sobre as placas bipolares e vários outros aspectos estruturais de células a combustível direto, como arquitetura do sistema, arquitetura da célula (única ou *stack*) e MEAs (conjuntos eletrodo-membrana).

A Figura 9 apresenta as geometrias mais utilizadas nos canais de escoamento de células a combustível direto. Os dois maiores fatores influenciados pela geometria são o transporte de massa e a perda de carga. A geometria de serpentina, por exemplo, possui uma

perda de carga superior ao restante das geometrias, devido à maior trajetória que a corrente líquida percorre. No entanto, promove melhor transporte de massa para escoamento multifásico, removendo bolhas de  $\text{CO}_2$  formadas no ânodo de DMFCs. Já a geometria de canais paralelos, apesar da menor perda de carga, não promove distribuição homogênea dos reagentes no catalisador, sendo este um fator que impacta no desempenho da célula. (QIAN et al., 2009)

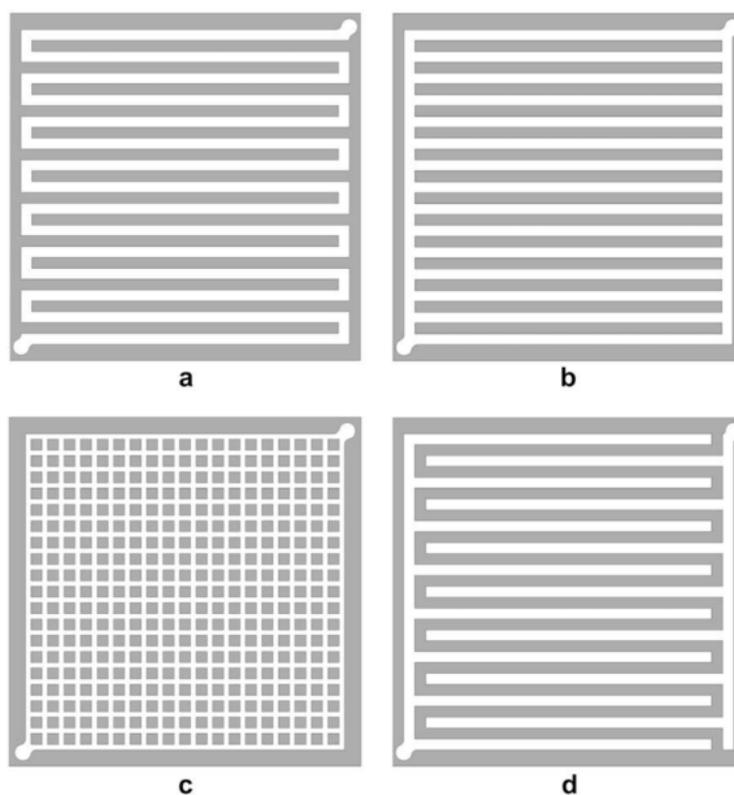


Figura 9 - Geometrias comumente utilizadas em canais de escoamento de células a combustível direto: (a) serpentina; (b) paralelo; (c) grade (d) interdigitado. (ZHAO et al., 2009)

### 2.3. Modelagem matemática de DEFCs

A modelagem matemática de células a combustível a etanol direto tem papel importante na investigação dos vários desafios operacionais a serem superados para viabilizar economicamente sua comercialização em larga escala. Comparada com a abordagem experimental, a modelagem possui algumas vantagens, sendo elas: menor consumo de tempo, menos recursos utilizados, e possibilita a investigação de um grande número de hipóteses e designs de maneira mais ágil. Analisando os recentes avanços na modelagem de DEFCs, ABDULLAH et al. (2014) constataram que ainda se trata de uma abordagem em seus estágios iniciais, visto que a maioria dos trabalhos analisados pelos autores tiveram como objetivo o mero entendimento científico dos fenômenos que ocorrem numa DEFC através da avaliação de

desempenho da célula baseado no pico de densidade de potência e densidade de corrente. Os autores concluíram que, para promover o avanço no desenvolvimento de DEFCs, levando em última análise a sua viabilidade comercial, é preciso que sejam criados modelos que investiguem diversas características operacionais.

SOUSA et al. (2008) desenvolveram um modelo matemático 2D, isotérmico e estacionário através da plataforma *Comsol Multiphysics*® para investigar os perfis de concentração no ânodo e a adsorção de espécies na superfície do eletrodo. Os autores compararam dois comportamentos: um considerado ideal, onde a oxidação do etanol é completa; e outro denominado realístico, caracterizado pela oxidação parcial, formando subprodutos como ácido acético e acetaldeído. Os perfis de concentração de água, etanol e subprodutos foram determinados e avaliados. As curvas de polarização e perfis de concentração gerados pelas simulações do modelo realístico tiveram boa concordância ao serem comparadas com dados experimentais. Os resultados de SOUSA et al. (2008) revelam a importância de levar em consideração a oxidação parcial do etanol em modelos de DEFCs, de modo a obter um desempenho da célula mais próximo da realidade.

PRAMANIK e BASU (2010) desenvolveram um modelo de uma dimensão (1D) para o cátodo e ânodo em uma DEFC. Os autores levaram em conta as três principais causas de polarização na célula: ativação, quedas ôhmicas e concentração. Quanto a cinética anódica, foi considerada a oxidação parcial do etanol, produzindo acetaldeído e ácido acético. Foram avaliadas diferentes concentrações de etanol (1M a 3M) e diferentes temperaturas (42, 70 e 90°C) através do modelo, e comparadas com dados experimentais. A concordância entre modelo e dados experimentais foi aceitável, com a ressalva dos autores sobre a relativa baixa densidade de potência da célula atribuída à oxidação parcial do etanol e à alta resistência específica dos componentes condutores de corrente elétrica.

ANDREADIS et al. (2006) investigaram a influência de fatores como temperatura, concentração de alimentação e espessura da camada de catalisador no desempenho de uma DEFC através de um modelo unidimensional, estacionário e isotérmico. Para o sobrepotencial, foram consideradas as polarizações por ativação e por perdas ôhmicas. Os autores avaliaram os efeitos dos fatores mencionados no crossover do etanol e na polarização anódica. Apesar de ter sido considerada no modelo a oxidação completa do etanol, os parâmetros cinéticos usados foram obtidos experimentalmente, o que explica a boa concordância dos resultados do modelo com os dados experimentais.

Visando investigar os efeitos do crossover no desempenho de uma DEFC, SURESH et al. (2011) desenvolveram um modelo unidimensional, em estado estacionário e isotérmico, levando

em conta o efeito de “potencial misto” causado pela difusão do etanol até o cátodo. Foi considerado que o etanol sofre oxidação completa e a região catalítica considerada homogênea, portanto sem fenômenos de adsorção envolvidos. Foi observado que nas concentrações mais baixas (0,125 M a 0,5 M), o crossover diminui com o aumento da densidade de corrente, o que pode ser explicado pelo baixo arraste eletro-osmótico nessas concentrações, e ao consumo da maioria do etanol no catalisador. Em concentrações intermediárias (1,0 M e 2,0 M), o consumo de etanol e o efeito de arraste se cancelam, fazendo com que o crossover fique constante na faixa de densidade de corrente testada. Já nas maiores concentrações avaliadas (3,0 M a 5,0 M), o maior arraste eletro-osmótico faz com que haja maior crossover de etanol para cátodo para valores crescentes de densidade de corrente.

Com o objetivo de aprimorar os modelos matemáticos até então desenvolvidos, MEYER et al. (2011) modelaram uma DEFC levando em conta o crossover, oxidação incompleta do etanol (formação de ácido acético e acetaldeído e outros produtos secundários) e a ação “parasítica” do etanol no cátodo e do oxigênio no ânodo, causando a diminuição do potencial da célula. Boa parte dos parâmetros utilizados foram estimados ou ajustados, e os resultados do modelo não foram comparados com experimentos no trabalho apresentado. O efeito negativo do crossover foi observado tanto no ânodo quanto no cátodo em circuito aberto, mas apenas o crossover do etanol para o cátodo foi significativo quando a célula esteve em operação.

SARRIS et al. (2006) investigaram o escoamento em uma DEFC através de um modelo 3D, utilizando ferramentas de fluidodinâmica computacional. O objetivo foi investigar os tempos de residência, perfis de temperatura, pressão, velocidade e concentração das espécies. Foi considerada a geometria de grade nos canais de escoamento. No escoamento em Reynolds igual a 1 não foi observada recirculação em nenhum ponto dos canais, e boa parte do fluido tende a escoar pelo caminho mais curto entre entrada e saída (diagonal). Os autores argumentam que o comportamento desejado deve promover recirculação do fluido para auxiliar na homogeneização da solução e aumentar o tempo de residência. Nos resultados observados em  $Re=100$  foi observada recirculação, mas apenas na região próxima à entrada da solução. A presença de caminhos preferenciais faz com que algumas regiões tenham escoamento com velocidade reduzida, o que provavelmente levaria a uma má distribuição da solução no catalisador, após a difusão na camada porosa. Os tempos de residência observados diminuíram com o aumento do Reynolds, o que indica que a recirculação não contribui para uma maior permanência do fluido nos canais.

A Tabela 2 sumariza os trabalhos de modelagem de DEFCs descritos nesta seção, apontando as principais características de cada modelo. É constatado que a maioria dos modelos são unidimensionais, e poucos investigam os aspectos térmicos e de escoamento multifásico.

Tabela 2 - Características dos modelos matemáticos de DEFCs encontrados na literatura.

Artigo	Dimensões do modelo	Balanco de energia	Oxidação parcial do etanol	Crossover	Escoamento multifásico
ANDREADIS et al. (2006)	1D			✓	
SARRIS et al. (2006)	3D	✓			✓
SOUSA et al. (2008)	2D		✓	✓	
PRAMANIK e BASU (2010)	1D		✓		
SURESH et al. (2011)	1D			✓	
MEYER et al. (2011)	1D		✓	✓	

Outra característica dos recentes artigos científicos de DEFCs é o pequeno número de trabalhos que investiguem os aspectos do escoamento através de fluidodinâmica computacional. É possível, no entanto, encontrar trabalhos adicionais deste tipo de investigação para células combustível a metanol, que possuem consideravelmente mais trabalhos publicados que DEFCs. Dada a semelhança entre os dois tipos de célula, é possível utilizar como base alguns desses trabalhos para realizar o estudo do escoamento em DEFCs. Podem ser destacados os seguintes trabalhos: YE et al. (2006), YU et al. (2013), WANG et al. (2013) e NORDLUND e LINDBERGH (2002).

Em YE et al. (2006) é apresentado um modelo 3D isotérmico dos canais de escoamento de uma DMFC, cujo objetivo é analisar a difusão da solução de metanol na camada porosa em condição de circuito aberto, nos interstícios (regiões *under-rib*, que não são diretamente “banhadas” pelos canais de escoamento) presentes devido à geometria em serpentina. Foram realizadas simulações variando a permeabilidade da camada porosa e a concentração da corrente de metanol. A relevância deste estudo se deve à necessidade da distribuição homogênea do combustível no catalisador, de modo a minimizar o impacto no desempenho da célula. Os autores constataram que a permeabilidade da camada porosa tem papel importante na distribuição da solução. Simulações realizada com uma permeabilidade de  $1.10^{-20}$  m<sup>2</sup> revelaram que as concentrações diretamente abaixo dos canais eram muito superiores às das regiões dos interstícios. Já os resultados para permeabilidade a  $2.10^{-11}$  m<sup>2</sup> mostraram um perfil muito mais

homogêneo. Foi também observado pelos autores o efeito positivo da vazão mássica da solução de etanol no perfil de concentração na camada porosa.

YU et al. (2013) também desenvolveram um modelo 3D de uma DMFC para investigar a influência de duas variações da geometria em serpentina (Figura 10) no desempenho da célula. Apesar da diferença na espessura dos canais, a área de contato com o MEA é muito similar entre as duas variações. O modelo considera apenas fluxo laminar, materiais isotrópicos (camada porosa, membrana), e escoamento monofásico. Os autores utilizaram uma abordagem semi-empírica para a cinética eletroquímica, estimando alguns parâmetros do modelo através de dados experimentais para realizar o cálculo dos sobrepotenciais anódico e catódico.

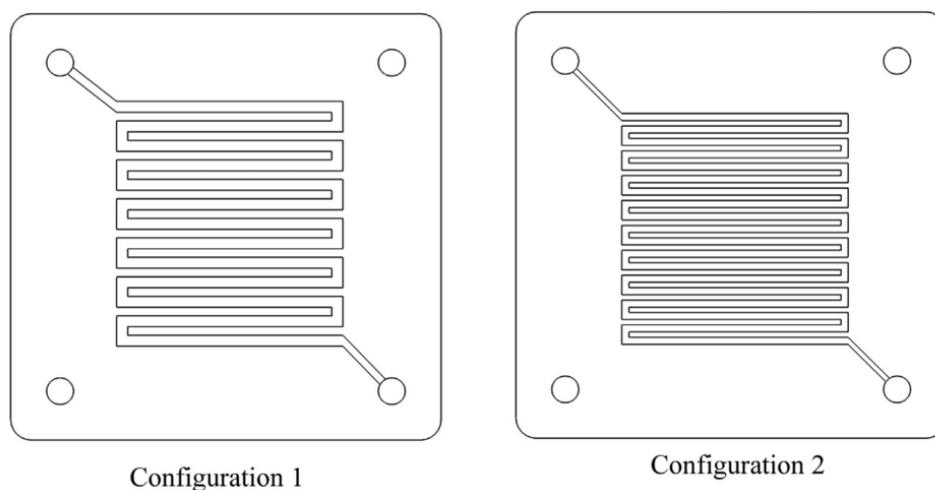


Figura 10 - Variações da geometria em serpentina utilizadas no trabalho de YU et al. (2013).

Nos resultados foi observado que, para valores menores de altura e espessura do canal, o desempenho da célula, analisado através das curvas de tensão vs. densidade de corrente, foi superior. Este comportamento pode ser explicado pela maior pressão nos canais, intensificando o transporte de massa através da camada de difusão. Os autores observaram que nem sempre menores valores de altura nos canais resultarão em melhor desempenho pois, no caso de DMFCs, as bolhas de  $\text{CO}_2$  formadas pelas reações no catalisador podem bloquear o escoamento do combustível mais facilmente. Foram também analisadas as influências de fatores como temperatura de operação, concentração da solução de combustível e vazão volumétrica. Nas temperaturas testadas (323, 333 e 343 K), o aumento da temperatura resultou em melhor desempenho devido ao aumento na velocidade das reações. Nos resultados variando a concentração da solução (0,25M; 0,5M e 1,0M), foi constatado que quando a densidade de corrente é baixa, maiores concentrações tiveram menor desempenho. O motivo deste comportamento é o crossover de metanol, pois parte das moléculas que não reagem acabam

atravessando a membrana em direção ao cátodo. Na avaliação da influência da vazão volumétrica (4, 5 e 6 cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>) observou-se que o desempenho foi ligeiramente melhor para maiores vazões, o que pode ser explicado por uma maior transferência de massa. No entanto, os autores notam que a partir de determinada vazão, o aumento no desempenho praticamente não se altera. Dentre os parâmetros testados, a vazão volumétrica foi a que teve menor impacto no desempenho da célula.

WANG et al. (2011) realizaram um estudo da influência da geometria dos canais de escoamento de DMFCs utilizando ferramentas de CFD. Foram avaliados: velocidade de escoamento, queda de pressão, distribuição de temperatura. As geometrias avaliadas foram: serpentina, paralelo, hélice e dupla serpentina. Os resultados do modelo implementado indicaram que a geometria de dupla serpentina obteve os melhores resultados. A validação experimental realizada pelos autores confirmou os resultados do modelo. A estrutura do presente trabalho e a análise dos resultados das simulações serão similares às adotadas no trabalho de WANG et al. (2011).

NORDLUND e LINDBERGH (2002) propuseram um modelo para a eletrooxidação do metanol através de superfícies de cobertura, com o objetivo de melhor descrever o comportamento e aprimorar a previsão do desempenho de DMFCs em altos valores de potencial. O modelo assume apenas um tipo de sítio ativo no catalisador de modo a simplificar a quantidade de constantes cinéticas. O modelo previu satisfatoriamente um fenômeno observado experimentalmente que foge do comportamento “clássico” de Tafel: a competição por sítios ativos entre as espécies metanol e hidroxila, que causa diminuição da densidade de corrente com o aumento do sobrepotencial, na região de potenciais mais elevados ( $\eta > 0,5$  V).

### 3. Objetivos

A investigação a ser realizada neste trabalho, dividida em tópicos, consistirá em:

- Expandir os modelos 2D presentes em SOUSA et al. (2008) para modelos 3D, utilizando ferramentas de fluidodinâmica computacional para investigar o funcionamento de uma célula a combustível de etanol direto;
- Investigar as diferentes geometrias dos canais de escoamento (paralelo, serpentina, dupla-serpentina, interdigitada e grade) numa abordagem similar a YE et al. (2006) e WANG et al. (2011), onde a distribuição do combustível no catalisador, perfis de velocidade e pressão serão analisados;

- Estudar a influência da velocidade de entrada da solução de combustível na permeação através das camadas porosas;
- Realizar estudo térmico simplificado para avaliar qualitativamente as diferenças nas distribuições de temperatura nas geometrias avaliadas.

#### 4. Metodologia

##### 4.1. Geometria

O volume de controle adotado neste trabalho é composto por uma célula a combustível unitária dividido em camadas: canais de escoamento, camada de difusão, catalisador e membrana polimérica, como observado na Figura 11. A fina camada de catalisador indicada na Figura 11 está compreendida na interface entre a membrana polimérica e a camada de difusão, não tendo, portanto, dimensão na direção Z.

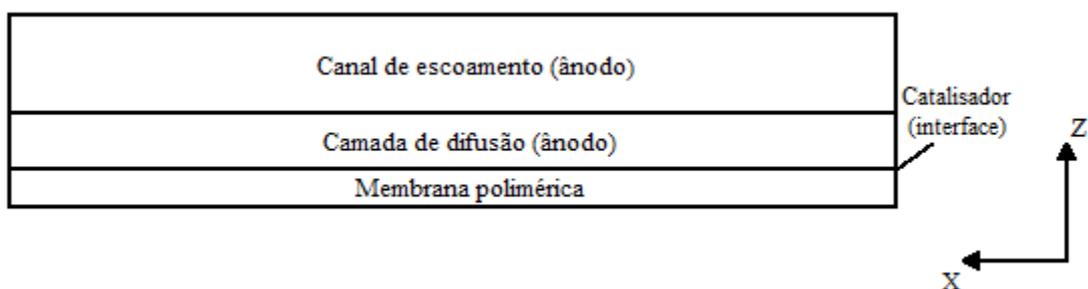


Figura 11 - Esquema da célula adotada, com as camadas que compõem sua estrutura.

As geometrias estudadas neste trabalho, desenvolvidas no módulo CAD do CFX, o *DesignModeler*, são apresentadas na Figura 12. A escolha das geometrias foi feita baseada nos tipos mais comuns, observadas em trabalhos anteriores de células a combustível, como em WANG et al. (2011), SARRIS et al. (2011) e SANTAMARIA et al. (2013).

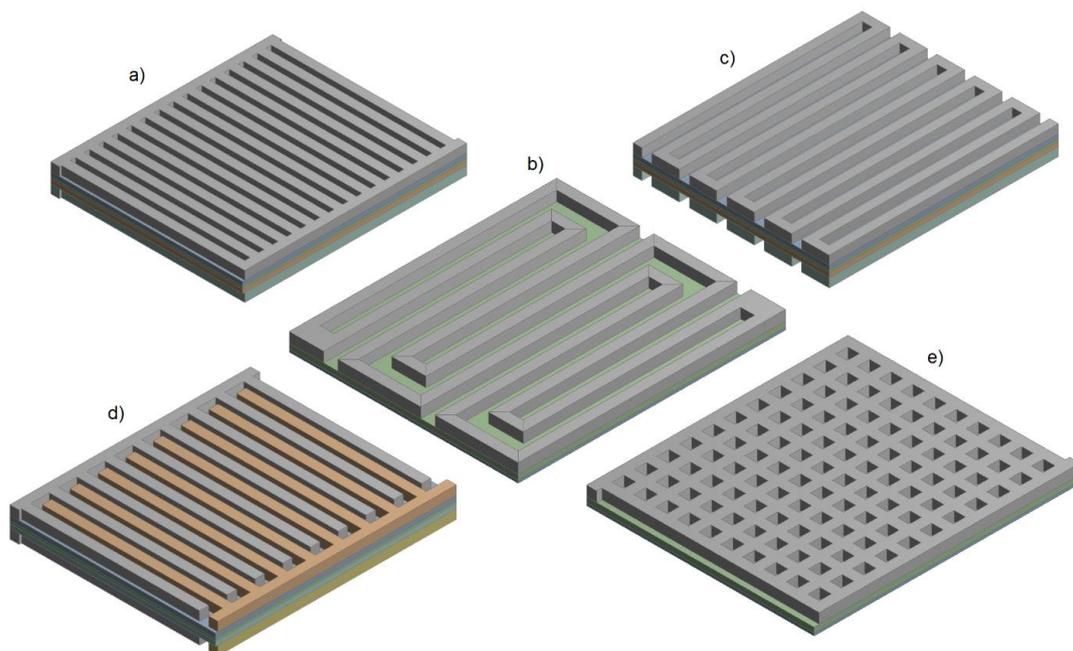


Figura 12 - Geometrias dos canais de escoamento para uma DEFC avaliadas neste trabalho: a) paralelo; b) dupla serpentina; c) serpentina; d) interdigitado; e) grade.

Na Figura 13 é apresentado um esquema da geometria serpentina em 3D. Nesta perspectiva são destacadas as dimensões de comprimento do canal de escoamento e suas entradas e saídas.

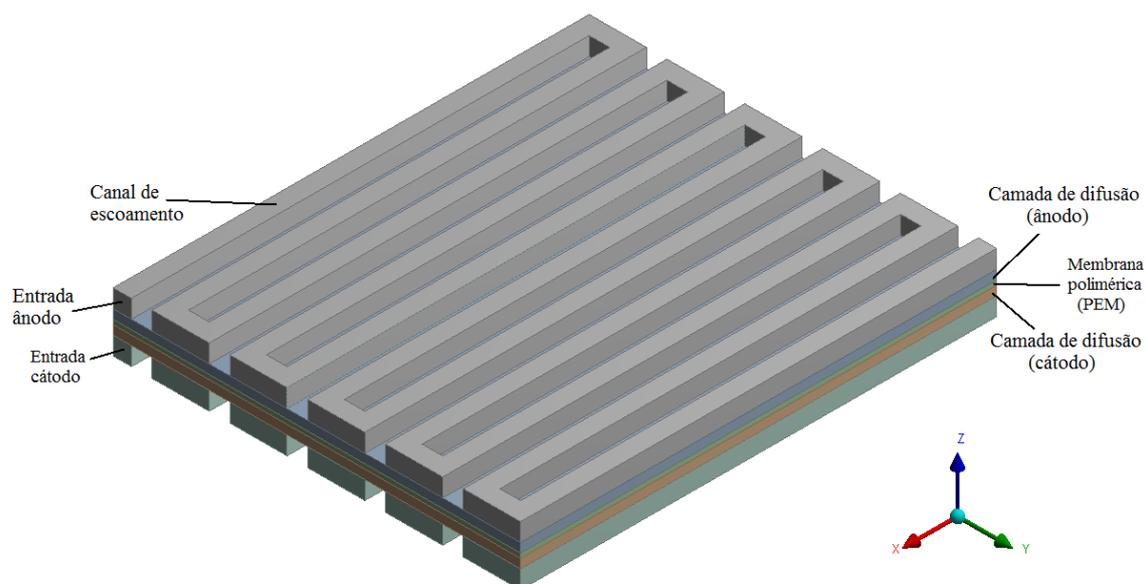


Figura 13 - Geometria 3D em serpentina da célula unitária.

As dimensões adotadas nos canais de escoamento e nas camadas que compõem a célula estão indicadas na Figura 14 e seus respectivos valores encontram-se na Tabela 3. As espessuras dos canais de escoamento, das camadas de difusão e da membrana mantém-se a mesma para todas as geometrias.

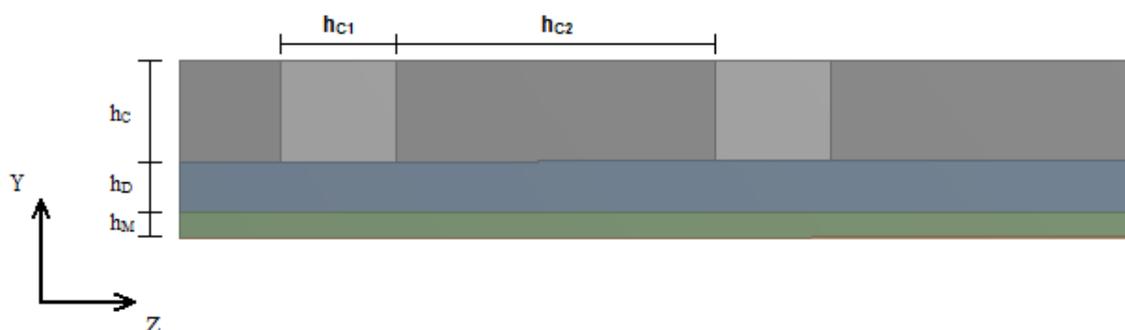


Figura 14 - Esquema da célula com as dimensões indicadas. Os respectivos valores estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Dimensões adotadas para a geometria da célula.

Dimensão	Símbolo	Valor (mm)
Altura do canal de escoamento (perfil quadrado)	$h_c$	0,8
Distância entre canais, direção Z	$h_{c1}$	0,9
Comprimento da curva	$h_{c2}$	2,5
Altura camada porosa	$h_D$	0,4
Altura membrana polimérica	$h_M$	0,2
Comprimento e largura da célula	-	20,8 x 17,8

#### 4.1. Modelos matemáticos

Dois modelos para a oxidação do etanol são considerados neste trabalho. O primeiro, denominado *ideal*, permite o etanol realizar a oxidação completa. O segundo modelo, denominado *realístico*, propõe a oxidação parcial do etanol, onde não ocorre a quebra da ligação C-C e há a formação de ácido acético e acetaldeído. Ambos os modelos são explorados em maior detalhe nas Seções 4.1.1 e 4.1.2.

#### 4.1.1. Modelo ideal

O modelo ideal propõe a oxidação completa do etanol, ou seja, a quebra da molécula de etanol em moléculas de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e elétrons, como observado na Equação 7.



O termo de reação para o cálculo da densidade de corrente, neste modelo, é derivado da equação de Tafel. O detalhamento do termo de reação, bem como o equacionamento do termo-fonte, encontra-se na Seção 4.2.

Na Tabela 4 estão listados os parâmetros utilizados nas equações referentes ao modelo ideal.

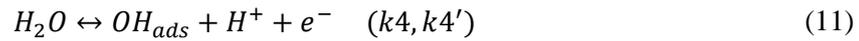
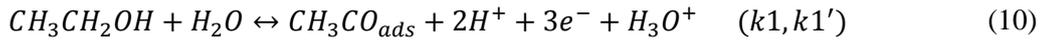
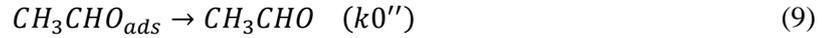
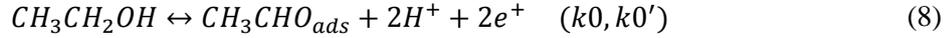
Tabela 4 - Parâmetros utilizados no modelo ideal.

Nome	Símbolo	Valor	Ref.
Constante da eq. de Tafel (etanol)	$j_0$	$68,33 \cdot 10^{-1} \text{ A m}^{-2}$	SOUSA et al.
Constante da eq. de Tafel (CO <sub>2</sub> )	$j_0/C_{O_2,ref}$	$0,0064 \text{ A m mol}^{-1}$	SOUSA et al.
Concentração referência (etanol)	$C_{etanol,ref}$	$500 \text{ mol m}^{-3}$	SOUSA et al.
Coefficiente de transferência do ânodo	$\alpha_A$	0,48	SOUSA et al.
Coefficiente de transferência do cátodo	$\alpha_C$	2	SOUSA et al.
Resistência da membrana	$R_{mem}$	$2,85 \cdot 10^{-5} \Omega \text{ m}^2$	SOUSA et al.
Concentração de O <sub>2</sub> no cátodo	$C_{O_2}$	$68,87 \text{ mol m}^{-3}$	Calculado
Potencial de circuito aberto (OCV)	$E_0$	0,78 V	DOS ANJOS
Constante de Faraday	F	$96498 \text{ A s mol}^{-1}$	-
Constante universal dos gases	R	$8,314 \text{ V C K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	-

#### 4.1.2. Modelo realístico

O modelo proposto por SOUSA et al. (2006), cujo tratamento é similar ao de NORDLUND e LINDBERG (2002), descreve a oxidação catalítica do etanol por adsorção de espécies na superfície do catalisador, resultando na formação de ácido acético ou acetaldeído. Trabalhos como HITMI et al. (1994) já sugeriam a importância da adsorção na eletrooxidação do etanol em catalisadores de Pt. É importante notar que, como argumentado no trabalho de SOUSA et al. (2006), na superfície de catalisadores binários e ternários baseados em Pt, há diferentes sítios ativos com formações cristalinas disponíveis para adsorção e reação. Na prática, diferentes sítios ativos apresentarão diferentes constantes cinéticas, mas são necessárias informações detalhadas para fazer a diferenciação quantitativa destes sítios ativos. Dessa forma,

foi decidido pelos autores, como abordagem inicial, descrever o mecanismo catalítico através de somente um grupo de constantes, similarmente a NORDLUND e LINDBERG (2002). As etapas do modelo cinético estão representadas pelas Equações 8 a 12.



Para o cálculo das frações de cobertura ( $\theta$ ) é feito o balanço de massa das espécies adsorvidas, indicadas pela notação *ads* nas Equação 8 a 12. Adotando a hipótese do estado estacionário, as frações podem então ser calculadas pelas Equações 13 a 15, em função de um sobrepotencial anódico  $\eta$ .

$$\Gamma \frac{d\theta_{CH_3CHO}}{dt} = k0 \cdot C_{etanol} \cdot (1 - \Sigma\theta) \cdot \exp\left(\frac{0,5F\eta}{RT}\right) - k0' \cdot \theta_{CH_3CHO} \cdot \exp\left(-\frac{0,5F\eta}{RT}\right) - k0'' \cdot \theta_{CH_3CHO} = 0 \quad (13)$$

$$\Gamma \frac{d\theta_{CH_3CO}}{dt} = k1 \cdot C_{etanol} \cdot (1 - \Sigma\theta) \cdot \exp\left(\frac{\alpha_1 F\eta}{RT}\right) - k1 \cdot \theta_{CH_3CO} \cdot \exp\left(-\frac{(1 - \alpha_1)F\eta}{RT}\right) - k5 \cdot \theta_{OH} \cdot \theta_{CH_3CO} = 0 \quad (14)$$

$$\Gamma \frac{d\theta_{OH}}{dt} = k4 \cdot (1 - \Sigma\theta) \cdot \exp\left(\frac{0,5F\eta}{RT}\right) - k4' \cdot \theta_{OH} \cdot \exp\left(-\frac{0,5F\eta}{RT}\right) - k5 \cdot \theta_{OH} \cdot \theta_{CH_3CO} = 0 \quad (15)$$

Os parâmetros presentes nas equações do modelo realístico estão listados com seus respectivos valores na Tabela 5. Alguns dos parâmetros foram reajustados dos seus valores originais ao ser empregada uma maior precisão numérica no método de solução do sistema de equações composto pelas Equações 13 a 15. Um algoritmo do método Newton-Raphson implementado no software *Scilab* foi utilizado para resolução do sistema de equações não-lineares.

Tabela 5 - Parâmetros utilizados no modelo realístico.

Nome	Símbolo	Valor	Unidade	Ref.
Constante cinética	k0	2.10 <sup>-5</sup>	m s <sup>-1</sup>	Reajustado
Constante cinética	k0'	0	-	SOUSA et al. (2008)
Constante cinética	k0''	0,01	mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	SOUSA et al. (2008)
Constante cinética	k1	7.10 <sup>-8</sup>	m s <sup>-1</sup>	SOUSA et al. (2008)
Constante cinética	k1'	0	-	SOUSA et al. (2008).
Constante cinética	k4	2.10 <sup>-3</sup>	mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	Reajustado
Constante cinética	k4'	1	mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	SOUSA et al. (2008)
Constante cinética	k5	4.10 <sup>-3</sup>	mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	Reajustado
Coefficiente de transferência do ânodo	α <sub>1</sub>	0,65	-	Reajustado
Constante de Faraday	F	96498	A s mol <sup>-1</sup>	-
Constante universal dos gases	R	8,314	V C K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	-

#### 4.2. Conservação de massa, quantidade de movimento e energia

Na implementação do modelo completo de célula apresentado neste trabalho, foram consideradas as seguintes hipóteses e simplificações:

- 1) Regime laminar nos canais de escoamento;
- 2) Regime estacionário;
- 3) Condição isotérmica (para modelo realístico);
- 4) Paredes adiabáticas;
- 5) Materiais porosos isotrópicos e homogêneos;
- 6) Condição de não-deslizamento nas paredes dos canais de escoamento;
- 7) Escoamento monofásico.

As equações fundamentais que governam o modelo referentes aos balanços de massa, momento e energia, estão apresentadas nesta seção. A equação da continuidade é ilustrada pela Equação 16. A porosidade refere-se às camadas de difusão (ânodo e cátodo), e à membrana polimérica. O valor da porosidade para cada um destes domínios está especificado na Tabela 8. Nos canais de escoamento a porosidade é igual a 1.

$$\nabla \cdot (\varepsilon \rho \vec{u}) = S_{mass} \quad (16)$$

$$\text{No modelo ideal: } S_{mass} = S_{etanol,ideal} + S_{H2O} + S_{CO2} = 0 \quad (17)$$

$$\text{No modelo realístico: } S_{mass} = S_{etanol,real} + S_{H2O} + S_{\acute{a}c.ac\acute{e}tico} + S_{acetaldeido} = 0 \quad (18)$$

O termo-fonte  $S_{mass}$  (Equações 17 e 18) refere-se a região da interface catalítica, e corresponde ao consumo de reagentes e formação de produtos pelas reações químicas no catalisador, de modo que sua soma é zero. Para o modelo ideal, ele é derivado da equação de Tafel, descrita na Seção 2.1.1. Para o modelo realístico, o cálculo é feito com base na cinética. Em todas as outras regiões o termo-fonte é nulo.

$$\nabla \cdot (\varepsilon \rho \vec{u} Y_i) = \nabla \cdot (\varepsilon \rho D_i^{eff} \nabla Y_i) + S_i \quad (19)$$

A equação da conservação das espécies químicas é apresentada na Equação 19, onde  $Y_i$  refere-se à fração mássica de uma espécie química  $i$ ,  $D_i^{eff}$  refere-se à sua difusividade efetiva e  $S_i$  ao termo-fonte (reação química) da espécie  $i$ .

Quando o modelo ideal é considerado, a densidade de corrente na célula é representada pela Equação 20, sendo dependente da concentração local de etanol e do sobrepotencial no ânodo  $\eta_A$ . O termo-fonte é, então, expresso em termos da densidade de corrente, utilizando a massa molar do componente ( $MM_{et}$ ) e a constante de Faraday, bem como a proporção de elétrons liberados por mol do componente. Para o etanol, o termo-fonte é representado pela Equação 21. O sinal negativo na equação representa o consumo do etanol na interface catalítica.

$$j_{ideal} = j_0 \left( \frac{C_{etanol}}{C_{etanol,ref}} \right)^{0,25} \exp \left( \frac{\alpha_A F \eta_A}{RT} \right) \quad (20)$$

$$S_{etanol,ideal} = - \frac{j_{ideal} (MM_{et})}{12F} \quad (21)$$

No modelo realístico, devido à hipótese da adsorção das espécies químicas, as frações de cobertura foram calculadas para cada valor de sobrepotencial anódico  $\eta$ . Utilizando as Equações 8, 10 e 11 foi, então, possível calcular a densidade de corrente, levando em conta a quantidade de elétrons liberada em cada reação química, como representado pela Equação 22.

$$\begin{aligned}
j_{real} = & 2F \left( k_0 \cdot C_{etanol} \cdot (1 - \Sigma\theta) \cdot \exp\left(\frac{0,5F\eta}{RT}\right) \right) \\
& + 3F \left( k_1 \cdot C_{etanol} \cdot (1 - \Sigma\theta) \cdot \exp\left(\frac{\alpha_1 F\eta}{RT}\right) \right) \\
& + F \left( k_4 \cdot (1 - \Sigma\theta) \cdot \exp\left(\frac{0,5F\eta}{RT}\right) \right)
\end{aligned} \tag{22}$$

$$S_{etanol,real} = \frac{j_{real}(MM_{et})}{10F} \tag{23}$$

O potencial da célula,  $V_{cell}$ , é calculado a partir da Equação 24, onde  $E_0$  é o potencial da célula em circuito aberto (OCV),  $\eta_A$  é o sobrepotencial do ânodo,  $\eta_C$  o sobrepotencial do cátodo,  $R_{mem}$  a resistência da membrana e  $j$  a densidade de corrente da célula. O termo  $R_{mem}j$  é chamado de *sobrepotencial por perdas ôhmicas* em alguns trabalhos (SONG et al., 2005).

$$V_{cell} = E_0 - \eta_A - \eta_C - R_{mem}j \tag{24}$$

O sobrepotencial do cátodo é calculado de acordo com a Equação 25. Devido à alta velocidade de escoamento do  $O_2$  no cátodo (3 atm), sua permeação na camada porosa não altera significativamente a concentração nos canais de escoamento (*bulk*). Logo, a fim de simplificar o modelo da célula, a concentração de  $O_2$  no cátodo foi considerada constante e calculada com base em sua densidade e massa molar. Esta consideração foi feita para todas as geometrias, e tanto para o modelo ideal quanto para o realístico. Os demais parâmetros presentes na Equação 25 encontram-se na Tabela 6.

$$\eta_C = \frac{RT}{\alpha_C F} \ln\left(\frac{jC_{O_2,ref}}{j_0C_{O_2}}\right) \tag{25}$$

Tabela 6 - Parâmetros referentes ao cálculo do potencial de célula e sobrepotencial do cátodo.

Nome	Símbolo	Valor	Ref.
Constante da eq. de Tafel ( $CO_2$ )	$j_0/C_{O_2,ref}$	0,0064 A m mol <sup>-1</sup>	SOUSA et al.
Coefficiente de transferência do cátodo	$\alpha_C$	2	SOUSA et al.
Resistência da membrana	$R_{mem}$	2,85.10 <sup>-5</sup> Ω m <sup>2</sup>	SOUSA et al.
Concentração de $O_2$ no cátodo	$C_{O_2}$	68,87 mol m <sup>-3</sup>	Calculado
Potencial de circuito aberto (OCV)	$E_0$	0,78 V	DOS ANJOS

O balanço de momento é apresentado pela Equação 26. Novamente, a porosidade é aplicada apenas nos domínios porosos, sendo igual a 1 nos canais de escoamento. O termo-fonte de momento,  $S_{mom}$ , está presente também apenas nos domínios porosos, e pode ser interpretado como a dificuldade (permeabilidade) adicional no escoamento do fluido devido ao material poroso. O termo-fonte é descrito pela lei de Darcy, como mostra a Equação 27.

$$\nabla \cdot (\varepsilon \rho \vec{u} \vec{u}) = -\varepsilon \nabla P + \varepsilon \mu \nabla \vec{u} + \varepsilon S_{mom} \quad (26)$$

$$S_{mom} = -\frac{\mu}{K} \vec{u} \quad (27)$$

Para o estudo térmico, realizado apenas com o modelo ideal, foi considerada a liberação de calor proveniente da reação eletroquímica no ânodo e do efeito Joule, pela passagem de corrente elétrica. O balanço de energia é apresentado pela Equação 28.

$$\nabla \cdot (\varepsilon \rho \vec{u} T) = \nabla \cdot \left( \frac{k}{C_p} \nabla T \right) + S_t \quad (28)$$

O termo-fonte  $S_t$  é composto pelo calor liberado na reação eletroquímica e pelo efeito Joule, e é dado em unidades de  $W m^{-2}$ . O calor de reação foi calculado baseado na taxa molar de consumo do etanol, em termos da densidade de corrente, e levando em conta o calor de reação na oxidação completa. O calor liberado pela passagem de corrente por um condutor, denominado efeito Joule, é calculado através da resistência da membrana e a densidade de corrente nas condições avaliadas na simulação. As simulações do estudo térmico foram realizadas no sobrepotencial ( $\eta$ ) de 0,37 V. Nestas condições, o valor do termo fonte calculado foi de aproximadamente  $400 W m^{-2}$ .

As Equações 29 a 31 apresentam os cálculos do termo-fonte de energia.

$$S_t = Q_{reac} + Q_{Joule} \quad (29)$$

$$Q_{reac} = \frac{j \Delta H_r}{nF} \quad (30)$$

$$Q_{Joule} = R_{mem} j^2 \quad (31)$$

Foi decidido realizar o estudo térmico inicialmente apenas para o modelo ideal. Levando em conta que o intuito do estudo térmico é qualitativo, foi julgado aceitável a utilização do modelo ideal para as simulações não-isotérmicas.

O estudo da influência da velocidade de entrada da solução de combustível nas diferentes geometrias foi realizado adotando três velocidades: 0,05; 0,1 e 0,5  $cm s^{-1}$ .

As condições de contorno adotadas no modelo da célula estão listadas e detalhadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Condições de contorno utilizadas no modelo.

Localização	Descrição	Valor
Entrada	velocidade de entrada especificada	$u_{in} = 0,05 / 0,1 / 0,5 \text{ cm s}^{-1}$
Ânodo	termo-fonte para reação do etanol na interface catalítica, modelo ideal <sup>(1)</sup>	$S_{et,ideal} = -\frac{j_{ideal}(MM_{et})}{12F}$
	termo-fonte para reação do etanol na interface catalítica, modelo realístico <sup>(1,2)</sup>	$S_{et,real} = -\frac{j_{real}^*(MM_{et})}{10F}$
Saída	pressão relativa especificada	$P_{rel} = 0 \text{ atm}$
Cátodo	Entrada	pressão total relativa especificada $P_{in} = 3 \text{ atm}$
	Saída	pressão relativa especificada $P_{rel} = 0 \text{ atm}$

(1) – Interface entre a camada porosa do ânodo e membrana polimérica.

(2) – Densidade de corrente ( $j^*$ ) utilizada é equivalente aos dois primeiros termos da Equação 22.

Os demais parâmetros utilizados na modelagem estão apresentados na Tabela 8. Os principais parâmetros são os mesmos utilizados no modelo original, em SOUSA et al. (2008). Alguns parâmetros adicionais exigidos pela modelagem 3D foram encontrados na literatura, como a permeabilidade da camada porosa (YE et al., 2006) e a porosidade da membrana polimérica (ANDREADIS e TSIKARAS, 2006).

Tabela 8 – Demais parâmetros utilizados na modelagem.

Nome	Símbolo	Valor	Ref.
Difusividade do etanol (fase líquida)	$D_{et}$	$6.10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	SOUSA et al. (2008)
Porosidade camada porosa	$\epsilon_p$	0,9	SOUSA et al. (2008)
Porosidade membrana polimérica	$\epsilon_m$	0,04	ANDREADIS e TSIKARAS (2006)
Permeabilidade camada porosa	$K_{perm}$	$1.10^{-12} \text{ m}^2$	YE et al. (2006)
Entalpia de reação (oxidação completa)	$\Delta H_{reac}$	$169,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$	-

#### 4.3. Espécies Químicas

A composição dos fluidos utilizados nas entradas do ânodo e do cátodo está especificada na Tabela 9, com as respectivas espécies presentes e suas frações mássicas. A solução de etanol alimentada no ânodo tem concentração molar  $2 \text{ mol.L}^{-1}$ . No cátodo, é alimentado oxigênio puro.

Tabela 9 - Composição dos fluidos, em fração mássica, nas entradas do ânodo e do cátodo.

Ânodo		Cátodo	
Água ( $\text{H}_2\text{O}$ )	0,9074	Oxigênio ( $\text{O}_2$ )	1
Etanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ )	0,0926 <sup>(1)</sup>		

(1) – Fração mássica referente a solução de  $2 \text{ mol.L}^{-1}$  de etanol.

#### 4.4. Malha computacional (*mesh*), Discretização e Inicialização

O *mesh* utilizado nas geometrias das DEFCs possui as seguintes características:

- Elementos hexaédricos regulares;
- Número de elementos entre 600.000 e 800.000;
- *Aspect ratio* ou razão de aspecto  $\approx 1$ : É a razão entre a menor e a maior aresta de um elemento. Quanto mais próximo de 1, mais regulares são os elementos e maior a qualidade dos resultados;
- Qualidade ortogonal  $\approx 1$ : É um parâmetro calculado através dos vetores normais à face da célula e vetores que ligam o centroide de faces adjacentes. Quanto mais regulares os elementos, mais próximo de 1 é o valor deste parâmetro.

Foram realizados diferentes refinamentos da malha para cada camada da célula a combustível. Devido ao maior interesse em visualizar as características da permeação da solução nas camadas porosas e membrana polimérica, estas regiões receberam um maior refinamento da malha, resultando em maior densidade de elementos. É possível observar na Figura 15 os diferentes refinamentos para cada região da DEFC.

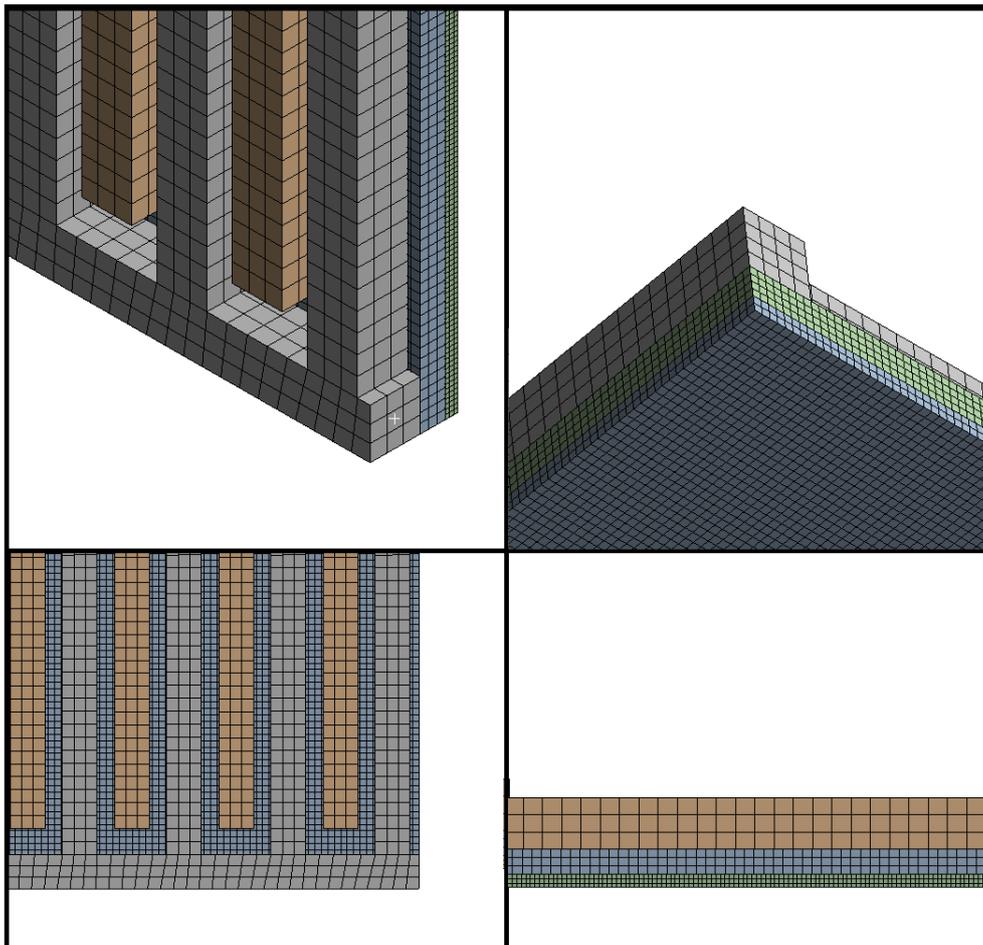


Figura 15 – Detalhe da malha computacional utilizada nas geometrias.

O esquema de advecção utilizado no modelo foi o *High Resolution* (ANSYS CFX-Solver Theory Guide, 2009), com *timescale* automático. A inicialização dos valores de velocidade e pressão nos domínios também foi configurada para automático. Para estas variáveis, a inicialização automática baseia-se nas informações fornecidas na entrada e na saída do domínio (ANSYS CFX-Solver Modeling Guide, 2009). Nas simulações com o modelo não-isotérmico, a temperatura foi inicializada no domínio com o valor da temperatura de entrada.

#### 4.5. Metodologia de resolução

A implementação do modelo matemático foi realizada através do software ANSYS CFX. A metodologia para resolução de um modelo matemático consiste nos seguintes passos.

Para a etapa denominada *pré-processamento*, foi realizado:

- 1) Criação da geometria em software CAD (módulo *DesignModeler* no ANSYS CFX);

- 2) Geração de malha computacional adequada para a geometria (módulo *Meshing* no ANSYS CFX);
- 3) Configurações gerais das características do modelo: inserção dos parâmetros, especificação dos materiais, domínios, condições de contorno, termos-fonte, configurações do *solver*;
- 4) Resolução numérica das equações do modelo;

No pós-processamento:

- 5) Visualização e análise dos resultados.

Para estabelecer a convergência das soluções, alguns parâmetros foram acompanhados durante as simulações:

- RMS (*root mean square*) dos resíduos. Os chamados resíduos são a diferença entre o valor de uma variável entre duas iterações no *solver*;
- Os valores de *imbalance*, que indicam a conservação das equações de balanço no domínio. Se a quantidade de massa que entra no sistema é igual à quantidade que sai, o valor do *imbalance* é zero.
- Pontos de monitoramento. São pontos onde alguma variável selecionada (velocidade, temperatura, concentração, etc) é monitorada durante a solução. No caso de simulações em estado estacionário, busca-se verificar se determinada variável atinge um valor constante com relação às iterações.

Os critérios de convergência estabelecidos nas simulações foram: 1) Valor de RMS dos resíduos menor que  $10^{-5}$ ; 2) Valor dos *imbalances* menor que 1%; 3) Monitoramento da fração mássica em pontos de interesse no domínio. A Figura 16 ilustra como é feito o acompanhamento destes parâmetros no módulo *CFX-Solver*. Os gráficos apresentam os valores para uma simulação já finalizada.

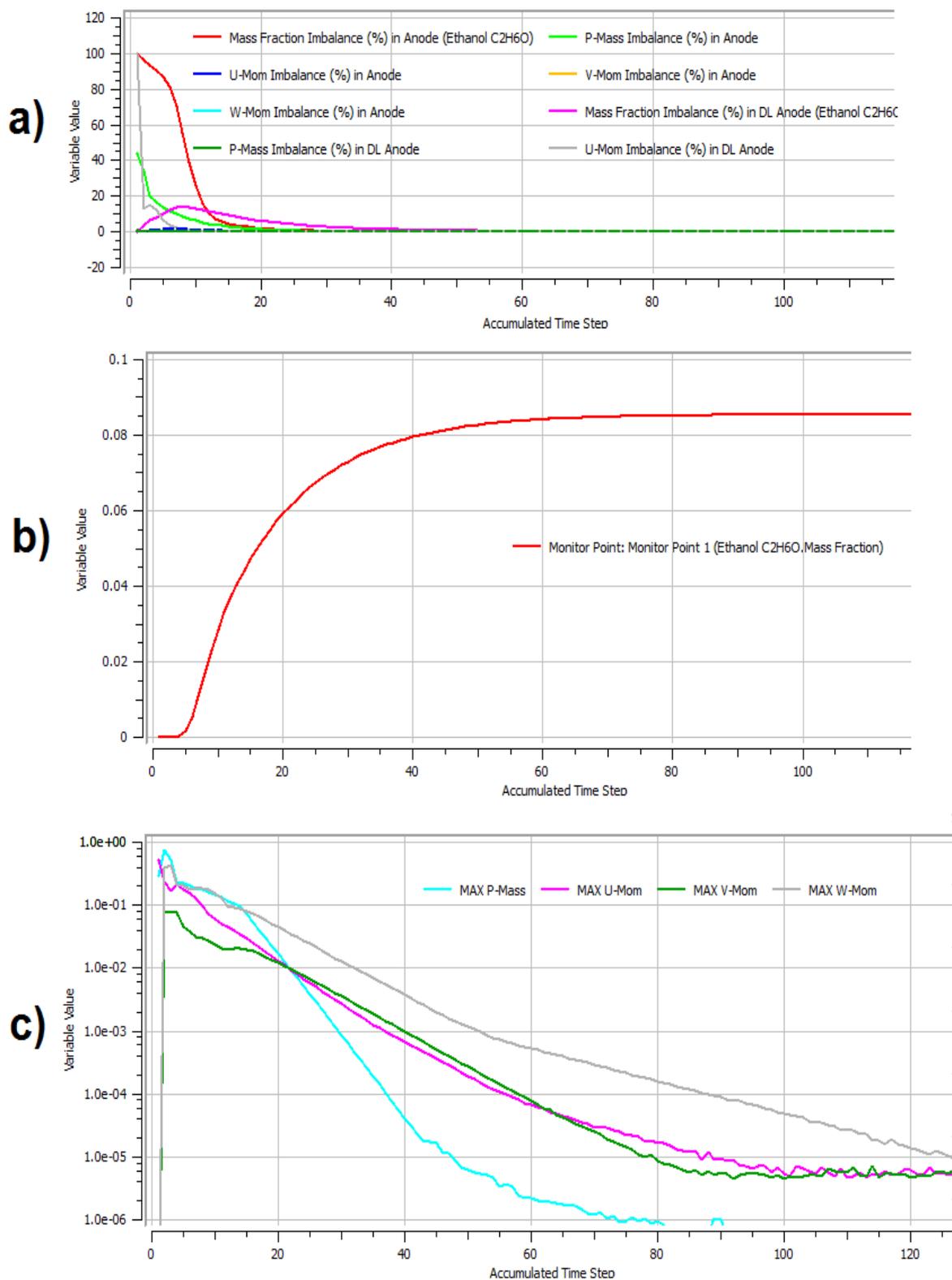


Figura 16 - Visualização dos critérios de convergência no *CFX-Solver*: a) imbalances; b) ponto de monitoramento da concentração de etanol; c) valores de MAX RMS.

## 5. Resultados e discussão

### 5.1. Modelo ideal

#### 5.1.1. Verificação do modelo

Primeiramente, o modelo ideal, detalhado na Seção 4.1.1, foi aplicado a uma célula a combustível com os canais na geometria serpentina, a mesma utilizada no trabalho de SOUSA et al. (2008). Dada a complexidade dos fenômenos que ocorrem durante o funcionamento de uma célula a combustível, a forma mais comum de análise é através da comparação dos dados de densidade de corrente. Desta forma, foram obtidos os dados de densidade de corrente na faixa de valores de sobrepotencial do ânodo entre 0 V e 0,43 V. Na Figura 17 é apresentada a comparação dos dados obtidos no modelo 3D para verificação com os resultados do modelo 2D de SOUSA et al. (2008), de modo a testar a capacidade de predição do modelo 3D. É observada boa concordância com o modelo 2D na faixa de sobrepotencial avaliada. Apesar de ser esperado que estes resultados de desempenho da DEFC não sejam diferentes entre modelos 1D, 2D ou 3D, a verificação se justifica pela maior complexidade de resolução, transporte de massa em dimensões adicionais, parâmetros adicionais referentes aos materiais da célula, etc. Se para uma dada investigação o propósito é apenas o estudo do desempenho da célula a combustível pelas curvas de polarização, é evidente que não há a necessidade de lidar com a complexidade de modelos 3D, ou mesmo 2D (vide Tabela 2). Neste trabalho, considerando que um dos objetivos é a investigação das características fluidodinâmicas de uma DEFC, justifica-se a utilização de uma geometria 3D.

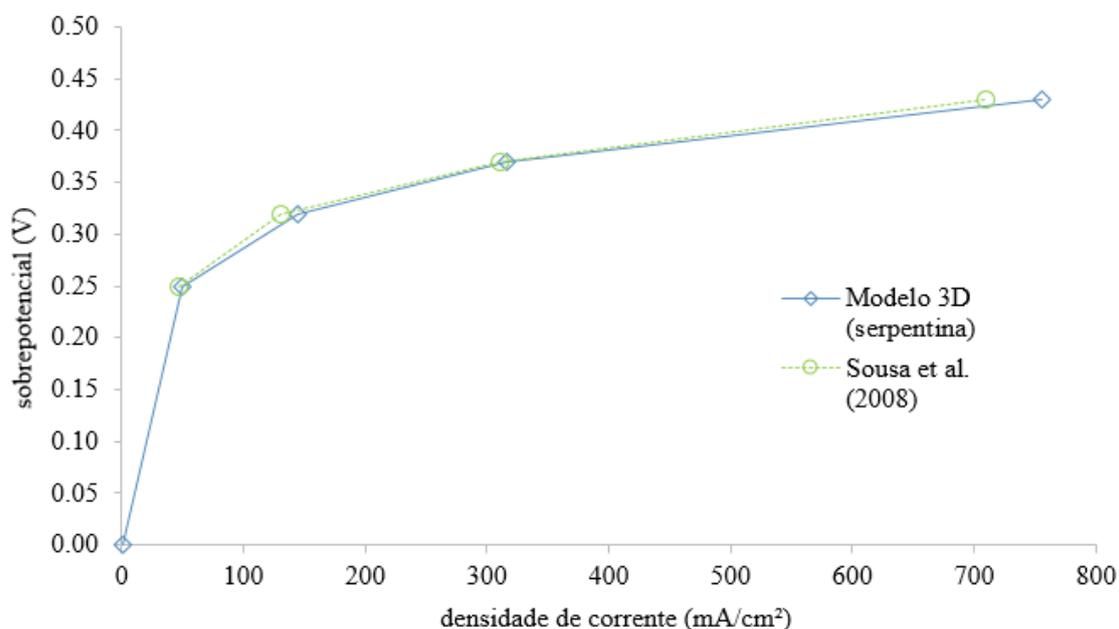


Figura 17 - Resultados do modelo ideal para densidade de corrente vs. sobrepotencial para verificação do modelo 3D com modelo 2D de SOUSA et al. (2008).  $\eta=[0;0,5 \text{ V}]$ ;  $T=80^\circ\text{C}$ ;  $u_{in}=0,5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

### 5.1.2. Desempenho da célula

Após ser o modelo 3D ter sido verificado, foram realizadas as simulações utilizando as demais geometrias dos canais de escoamento. Na Figura 18 podem ser observados os resultados obtidos de densidade de corrente vs. sobrepotencial do ânodo.

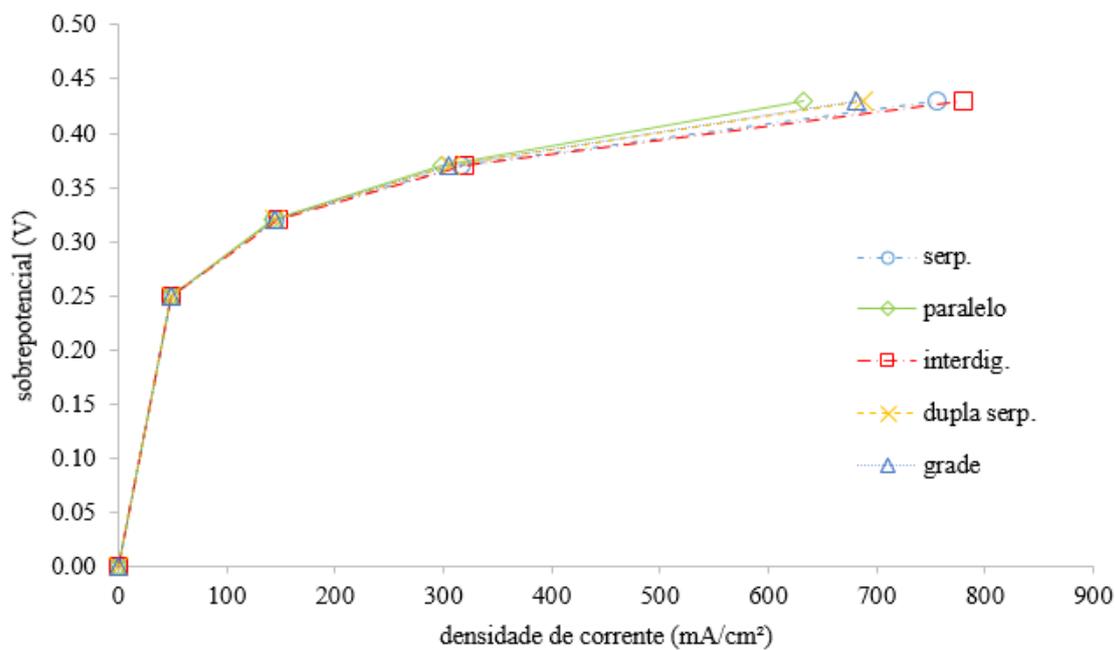


Figura 18 - Resultados de sobrepotencial do ânodo vs. densidade de corrente obtida nas geometrias avaliadas pelo modelo ideal.  $\eta=[0;0,5 \text{ V}]$ ;  $T=80^\circ\text{C}$ ;  $u_{in}=0,5 \text{ cm.s}^{-1}$ .

Em baixos valores de sobrepotencial ( $\eta < 0,37 \text{ V}$ ), a diferença no desempenho das células é pequena (1 a 3%). Nos resultados com o sobrepotencial em  $0,37 \text{ V}$  é possível observar uma maior disparidade entre os valores, sendo de aproximadamente 7% a diferença da célula com a menor densidade de corrente (geometria paralelo) e a maior densidade (geometria interdigitado). No sobrepotencial de  $0,43 \text{ V}$  a diferença acentua-se ainda mais, com valores de densidade de corrente diferindo de 23,27% entre as duas geometrias. Isto implica que para a geometria interdigitada, tem-se o menor sobrepotencial (em relação às demais geometrias) para uma determinada densidade de corrente. Estes resultados podem ser analisados mais detalhadamente com a visualização dos perfis de concentração para cada geometria, na Seção 5.2.3. Observando a Figura 23 fica evidente a maior concentração do combustível na região do catalisador na geometria interdigitado dentre as cinco geometrias avaliadas, e a menor concentração na geometria paralelo. Esta maior permeação do combustível explica os valores de densidade de corrente nos resultados da Figura 18.

## 5.2. Modelo real

### 5.2.1. Reajuste dos parâmetros do modelo real

Buscando uma solução mais precisa das equações não-lineares para as frações de cobertura do modelo real descrito na Seção 4.1.2, foi realizado um reajuste de alguns dos parâmetros cinéticos e eletroquímicos ( $k_0$ ,  $k_4$ ,  $k_5$  a  $\alpha_1$ ) do modelo através de um critério de convergência mais apurado e maior número de iterações no método numérico. A partir das frações de cobertura calculadas (para diversos sobrepotenciais anódicos na faixa de 0 a 0,5 V), foi possível obter a densidade de corrente da célula e, assim, comparar com dados reais.

Na Figura 19 é possível observar as frações de cobertura obtidas na faixa de sobrepotenciais estudada neste trabalho após o reajuste dos parâmetros, bem como as frações originalmente obtidas no trabalho de SOUSA et al. (2008). Pode-se observar que o reajuste de alguns dos parâmetros do modelo realístico levou à obtenção de valores menores para a fração de cobertura de OH.

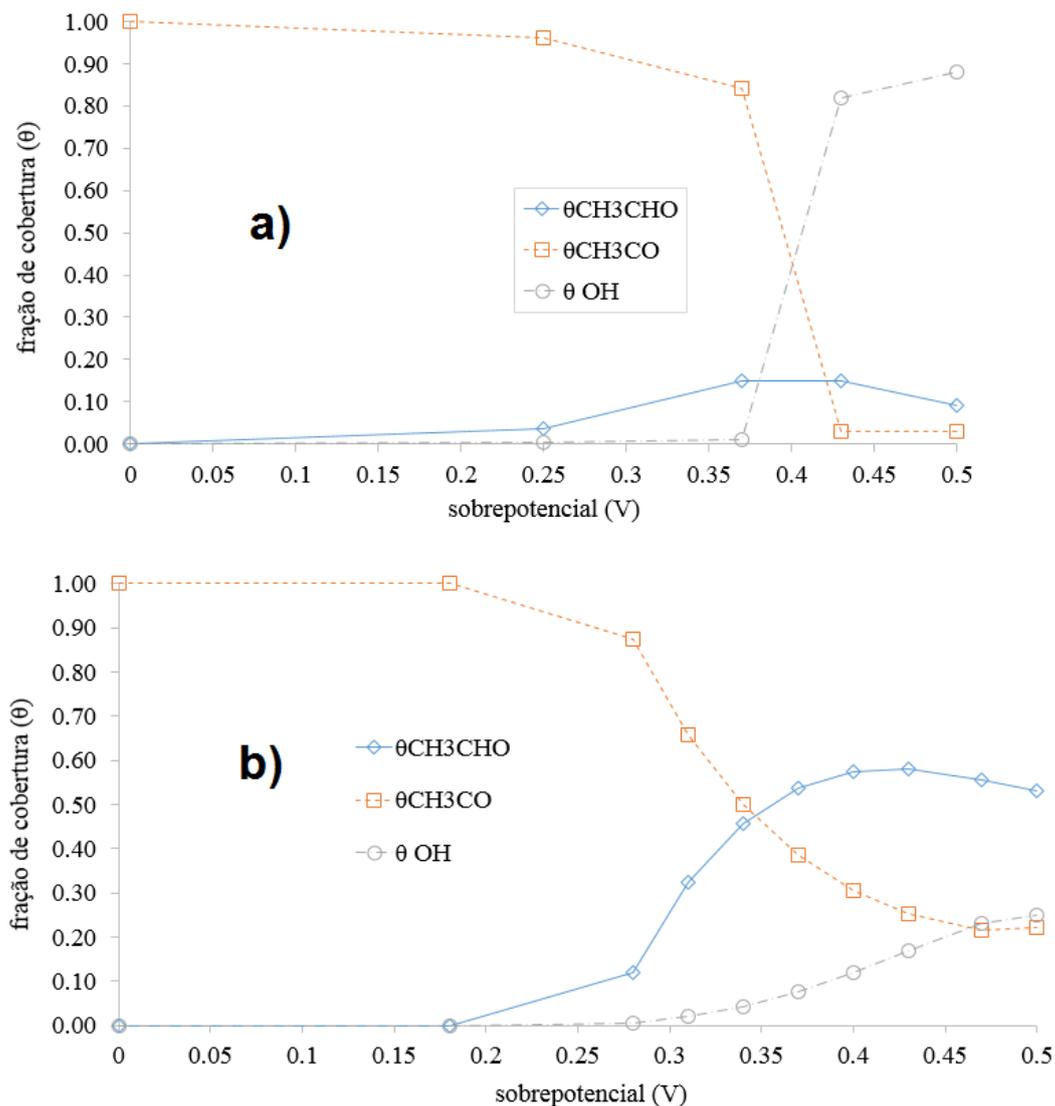


Figura 19 - Frações de cobertura das espécies químicas adsorvidas no catalisador em: (a) SOUSA et al. e (b) no modelo após reajuste dos parâmetros.

A Figura 20 apresenta a curva de densidade de corrente vs. potencial da célula contendo os dados originais do trabalho de SOUSA et al. (2008) e os resultados com o reajuste feito em alguns parâmetros. O comportamento da densidade de corrente em baixos valores de potencial da célula (próximos de 0,35 V) apresentou um efeito de *curl*, também observado em outros trabalhos, como os de NORDLUND e LINDBERG (2002) e KAURANEN et al. (1996), que também propuseram um modelo de adsorção, mas para células a combustível de metanol direto. Este efeito pode ser explicado pela competição por sítios ativos entre as espécies químicas à medida que o sobrepotencial do ânodo aumenta (e o potencial da célula diminui). Como constatado na Figura 19, a fração da espécie OH aumenta com o sobrepotencial, causando uma queda na fração adsorvida da espécie  $\text{CH}_3\text{CHO}$  para sobrepotenciais acima de 0,4 V. Esta queda

resulta no efeito *curl*, observado na Figura 20, e pode ser chamado de um comportamento não-Tafel, uma vez que não é previsto pela cinética de Tafel.

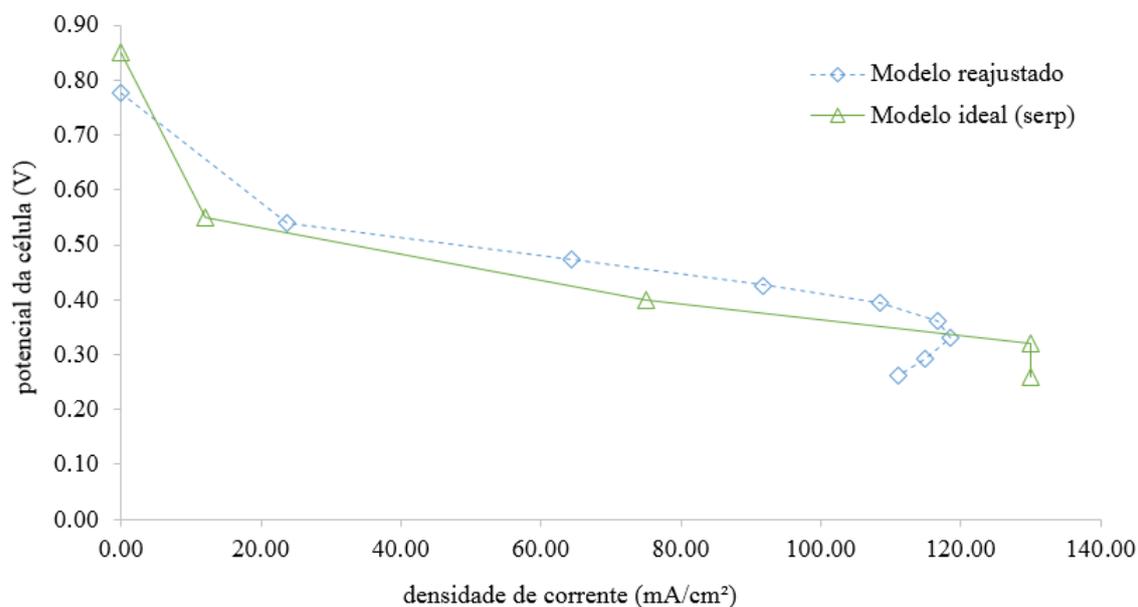


Figura 20 - Comparação entre os dados de densidade de corrente do modelo realístico reajustado e os dados originais de SOUSA et al. (2008).  $\eta=[0;0,5 \text{ V}]$ ;  $T=80^\circ\text{C}$ ;  $u_m=0,5 \text{ cm.s}^{-1}$ .

O modelo realístico também pode ser comparado com os dados experimentais de DOS ANJOS (2007), utilizados na validação do modelo proposto por Sousa et al. (2008), referentes ao catalisador (Pt-Sn-W 85:8:7). A Figura 21 ilustra essa comparação, juntamente com o modelo ideal. A menos do efeito *curl*, o modelo apresenta boa capacidade de predição. Para o *curl* ser eliminado, seria necessário distinguir no modelo os sítios ativos do catalisador ternário (diferenciação das constantes cinéticas para os diferentes sítios ativos), o que não é possível com os dados disponíveis no momento. Apesar do efeito de competição por sítios ser mais acentuado no modelo, não é possível afirmar que não esteja presente nos dados de DOS ANJOS (2007) devido ao desvio padrão inerente aos resultados experimentais.

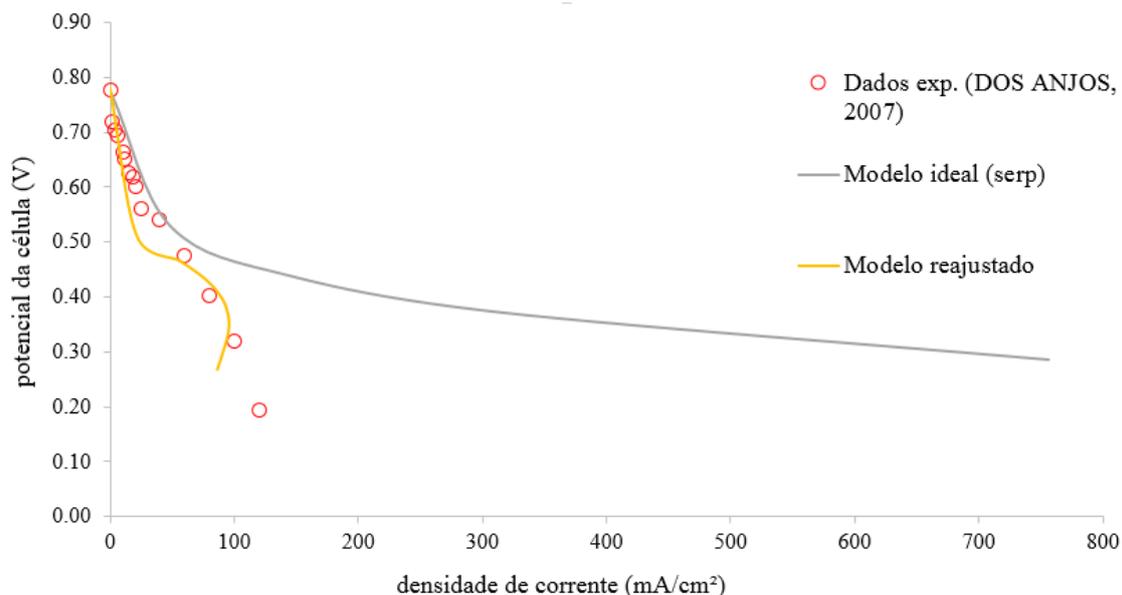


Figura 21 - Comparação entre os modelos realístico (reajustado), ideal e dados experimentais de DOS ANJOS (2007).  $\eta=[0;0,5 \text{ V}]$ ;  $T=90^{\circ}\text{C}$ ;  $u_{in}=0,5 \text{ cm.s}^{-1}$ .

### 5.2.2. Dependência de malha

De modo a avaliar a influência do refino da malha nos resultados, foram realizadas simulações com diferentes números de elementos, mantendo constantes todas as outras condições e parâmetros. A geometria interdigitada foi utilizada, com um sobrepotencial do ânodo ( $\eta$ ) de 0,37 V. Foram realizadas simulações com número de elementos na malha de: 115.000, 280.000, 510.000 e 1.260.000. A Figura 22 apresenta os resultados obtidos para as simulações. A diferença no valor da densidade de corrente obtida entre as malhas de menor e maior quantidade de elementos foi de apenas 0,3%. Concluiu-se que os resultados não dependem significativamente da malha para os propósitos deste trabalho. Dessa forma, as malhas geradas para as demais simulações possuem entre 600.000-800.000 elementos hexaédricos regulares.

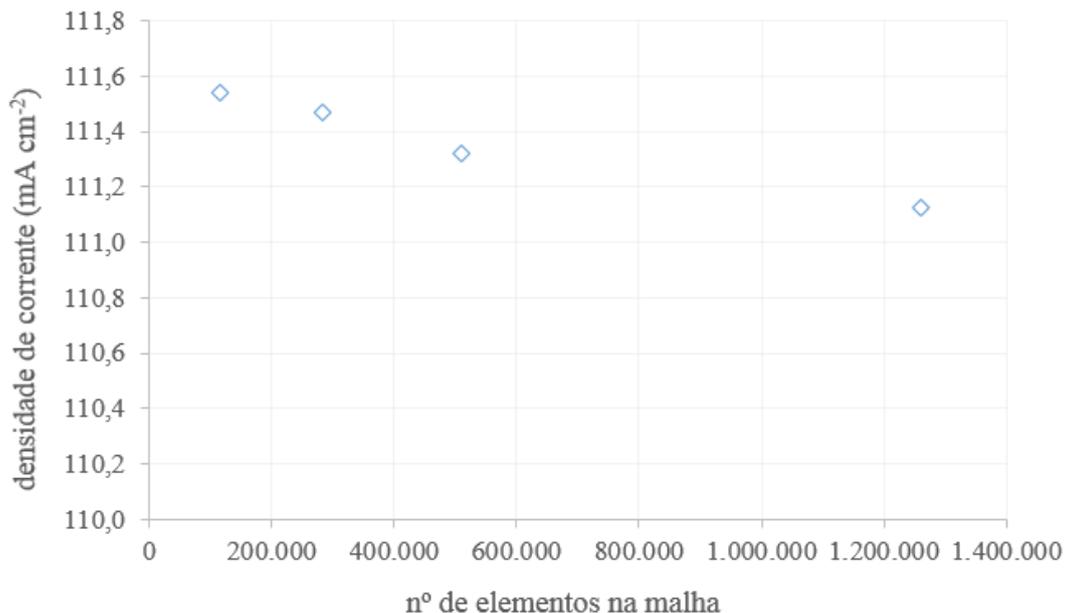


Figura 22 - Resultados do estudo de dependência de malha. Simulações realizadas com a geometria interdigitada,  $\eta=0,37$  V.

### 5.2.3. Perfis de concentração de etanol

Uma vez concluído o reajuste paramétrico, foram realizadas as simulações com o modelo realístico a fim de analisar o efeito das diferentes geometrias dos canais de escoamento. As cinco geometrias escolhidas neste trabalho foram avaliadas na faixa de sobrepotencial de 0 V a 0,5 V.

Na análise fluidodinâmica, são avaliados os perfis de: concentração, velocidade e pressão. Estes estão apresentados nas Figura 23 a Figura 31. Para estes perfis, foram escolhidos os resultados correspondentes ao sobrepotencial do ânodo de 0,37 V, por ser um valor médio dentro da faixa de operação de uma célula de etanol. A escala de cada variável foi ajustada para que seja a mesma entre as cinco geometrias e torne adequada a visualização dos resultados.

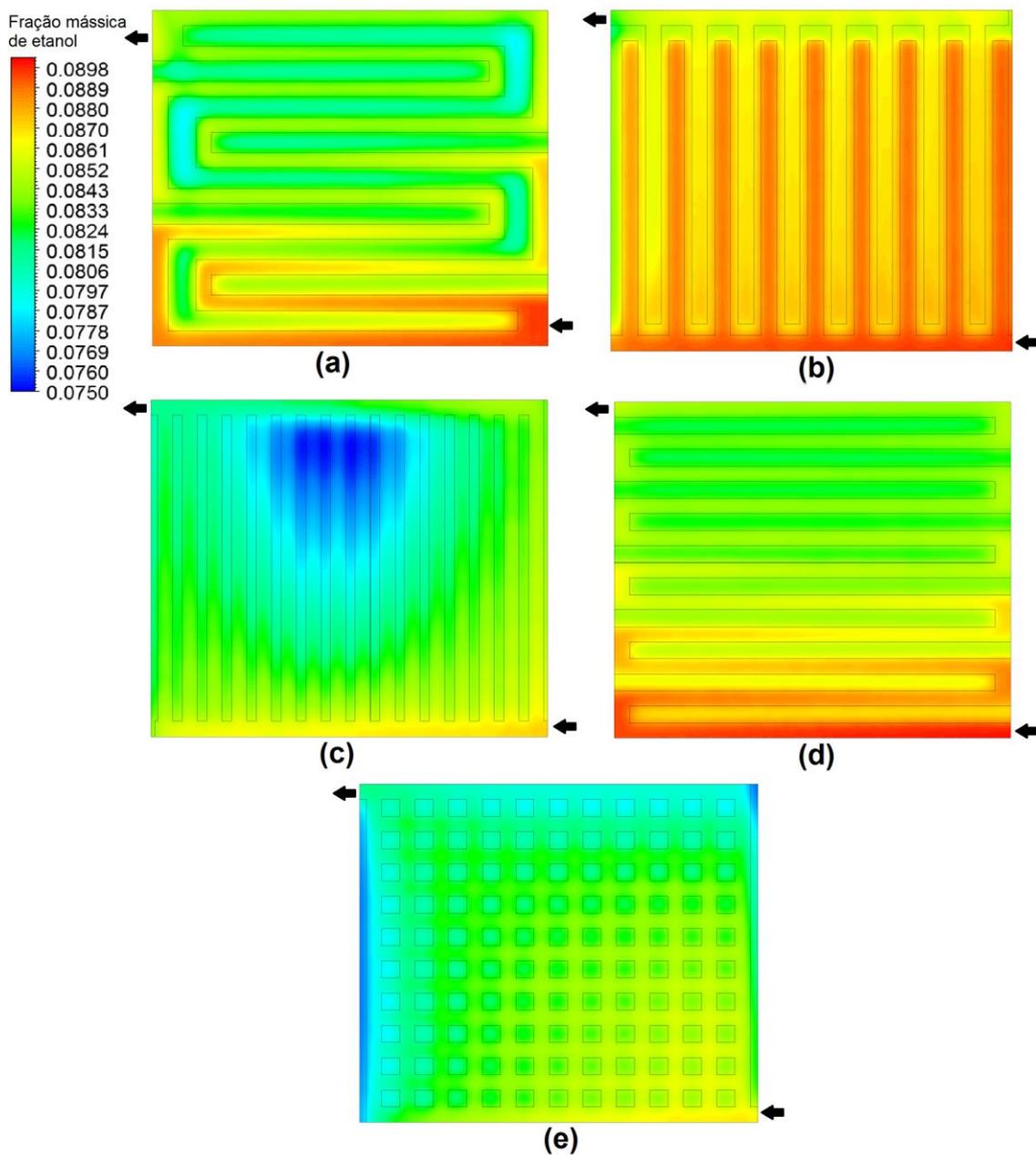


Figura 23 - Perfis de concentração de etanol no plano do catalisador da célula a combustível. Resultados do modelo realístico.  $\eta_A=0,37$  V,  $T=80^\circ\text{C}$ ,  $u_{in}=0,5$  cm.s<sup>-1</sup>. Geometrias: (a) dupla serpentina; (b) interdigitado; (c) paralelo; (d) serpentina; (e) grade.

Na Figura 23 são encontrados os perfis de concentração de etanol na forma de curvas de contorno, que foram geradas a partir dos resultados de fração mássica presentes num plano XY (ver Figura 13) localizado na interface entre a camada de difusão do ânodo e a membrana polimérica, onde encontra-se o catalisador na célula. Para a distribuição do etanol, esta é a região de maior interesse pois, segundo argumentado em trabalhos como Wang et al. (2011) e

YE et al. (2006), a homogeneidade do combustível na região catalítica é um dos fatores que impacta positivamente no desempenho final da célula.

Nos perfis de concentração apresentados na Figura 23, pode ser observado em todas as geometrias uma maior concentração de etanol na região próxima à entrada (indicada na Figura) do escoamento, mais acentuadamente nas geometrias serpentina e dupla serpentina. Na geometria em grade, há boa distribuição do combustível, mas com presença de regiões de menor concentração nas extremidades da célula. Na geometria em paralelo é facilmente observada uma região de menor concentração próxima ao centro do catalisador. Finalmente, na geometria interdigitado é evidente a maior concentração de etanol com relações às outras células, especialmente nas regiões imediatamente abaixo dos canais por onde a solução entra em contato com a camada de difusão. Os perfis das Figura 23 a Figura 28 complementam a visualização da permeação do combustível na camada porosa da célula a combustível através de cortes transversais.

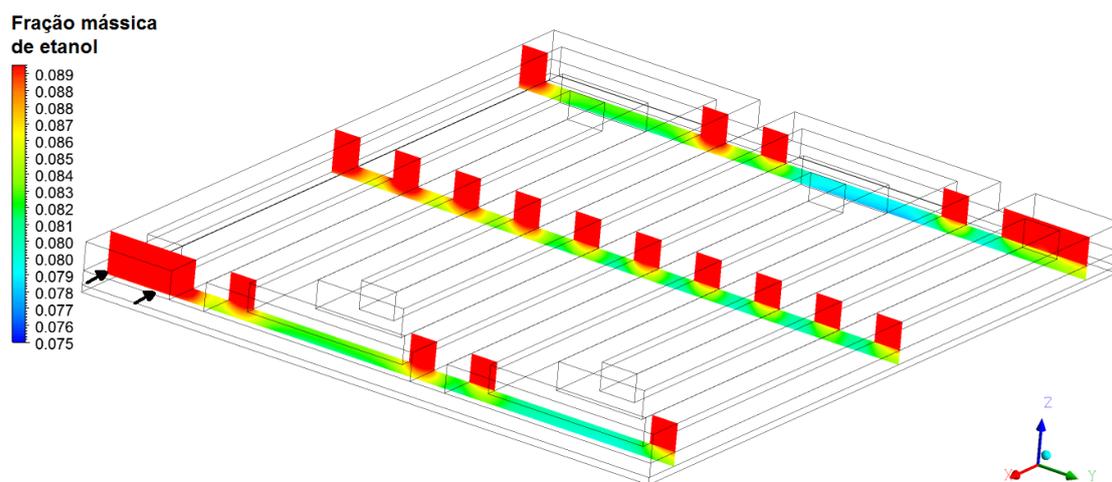


Figura 24 – Perfil de concentração em cortes transversais na geometria dupla-serpentina. Canais de escoamento e camada de difusão.  $\eta_A=0,37$  V,  $T=80^\circ\text{C}$ ,  $u_{in}=0,5$  cm.s<sup>-1</sup>.

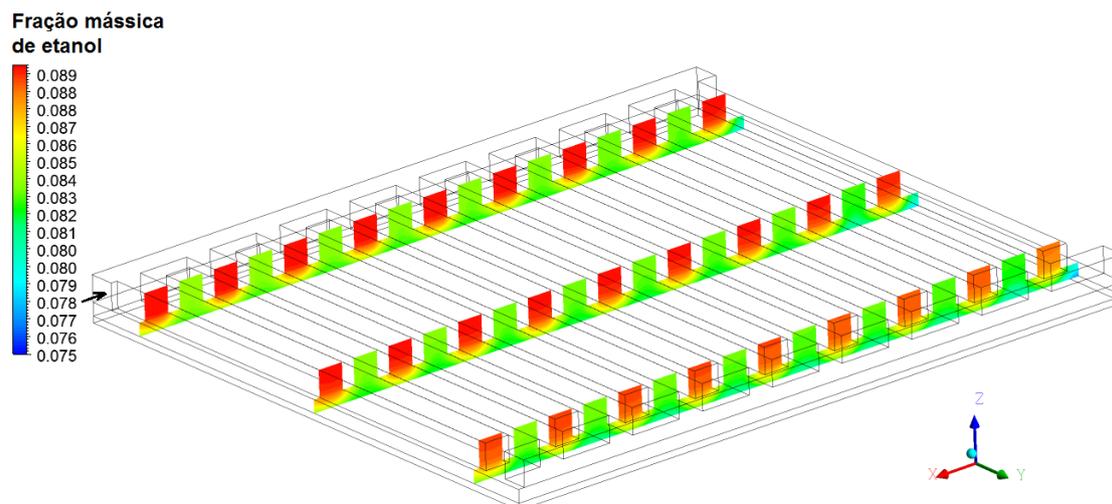


Figura 25 - Perfil de concentração em cortes transversais na geometria interdigitada. Canais de escoamento e camada de difusão.  $\eta_A=0,37$  V,  $T=80^\circ\text{C}$ ,  $u_{in}=0,5$   $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

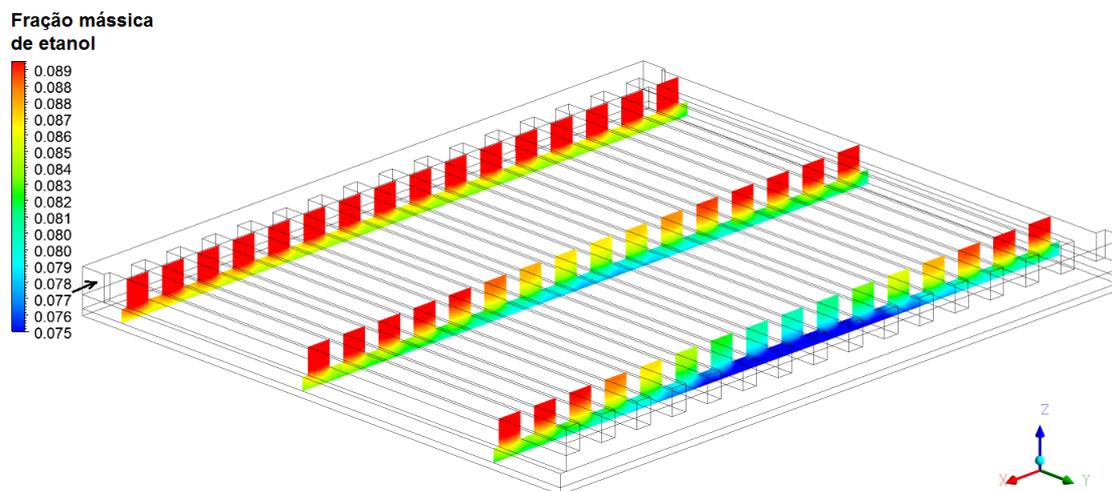


Figura 26 - Perfil de concentração em cortes transversais na geometria paralelo. Canais de escoamento e camada de difusão.  $\eta_A=0,37$  V,  $T=80^\circ\text{C}$ ,  $u_{in}=0,5$   $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

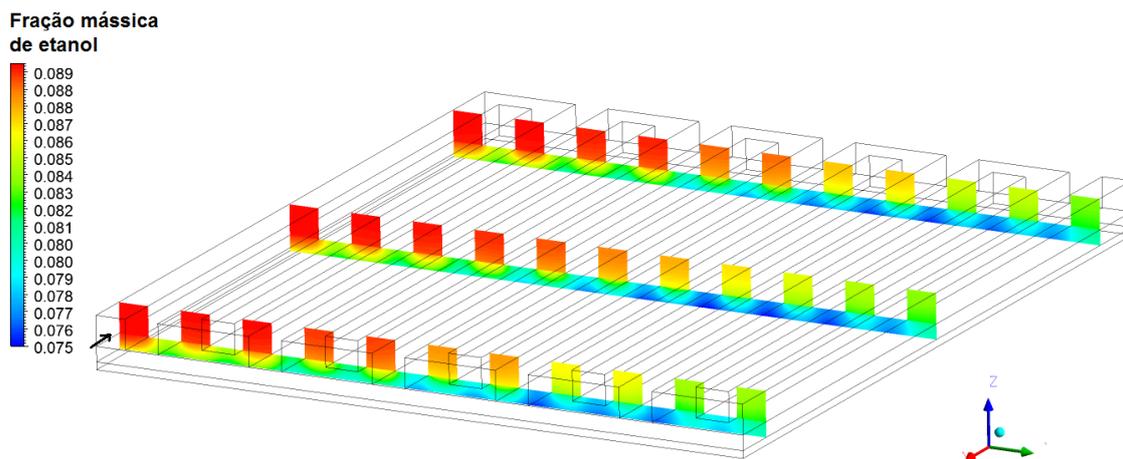


Figura 27 - Perfil de concentração em cortes transversais na geometria serpentina. Canais de escoamento e camada de difusão.  $\eta_A=0,37$  V,  $T=80^\circ\text{C}$ ,  $u_{in}=0,5$  cm.s<sup>-1</sup>.

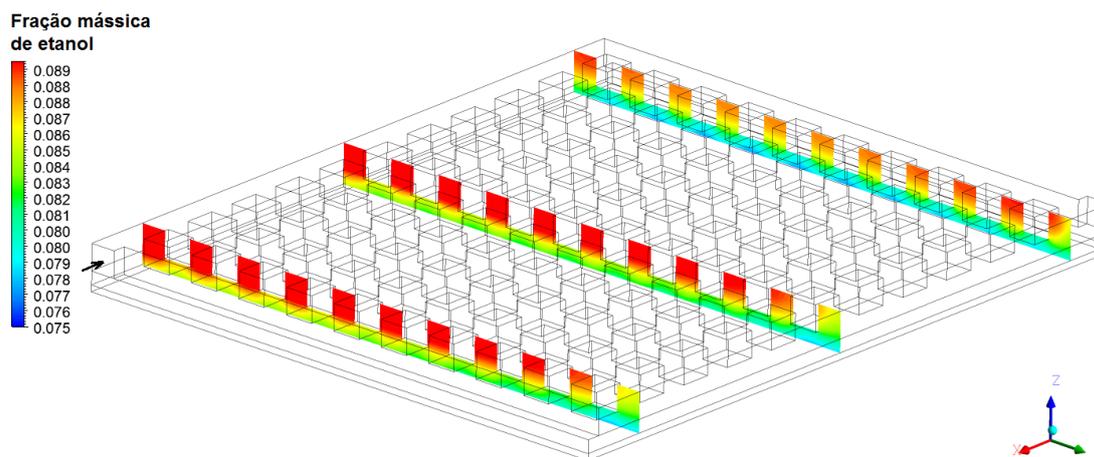


Figura 28 - Perfil de concentração em cortes transversais na geometria grade. Canais de escoamento e camada de difusão.  $\eta_A=0,37$  V,  $T=80^\circ\text{C}$ ,  $u_{in}=0,5$  cm.s<sup>-1</sup>.

As regiões de baixa concentração nas geometrias paralelo e grade podem ser explicadas pelo menor tempo de residência da solução e a presença de escoamento preferencial. O recurso de *streamlines* pode ser utilizado para analisar se o escoamento está ocorrendo preferencialmente por certas regiões nos canais de escoamento, uma vez que o caminho que a solução percorre pode ser visualizado. Na Figura 29 são apresentadas as *streamlines* para ambas geometrias, onde a hipótese do escoamento preferencial é confirmada. Devido à natureza destas geometrias, onde há mais de uma possibilidade de caminho para o fluido percorrer, este

fenômeno seria esperado. As regiões de baixa concentração da Figura 23 estão em concordância com o padrão do escoamento observado nas *streamlines* para as duas geometrias em questão.

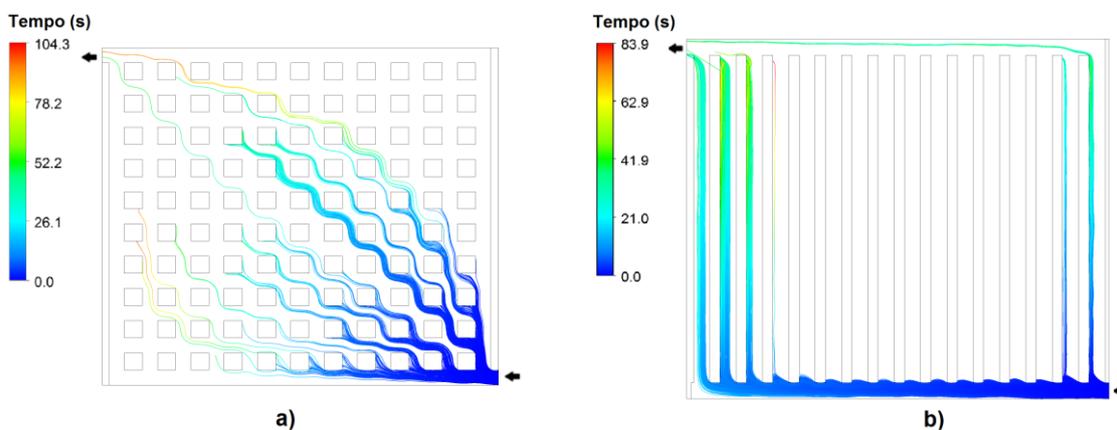


Figura 29 - Streamlines traçadas a partir da entrada nas geometrias: a) grade e b) paralelo, com a variável tempo plotada na forma de cor nas linhas.  $\eta_A=0,37$  V,  $T=80^\circ\text{C}$ ,  $u_{in}=0,5$  cm.s<sup>-1</sup>.

#### 5.2.4. Perfis de velocidade

Os perfis de velocidade nas células podem ser analisados seguindo a argumentação de WANG et al. (2011), onde afirmam que velocidades uniformes ao longo dos canais e com valores médios próximos da velocidade de entrada favorecem a remoção de calor e subprodutos da oxidação eletroquímica. Observa-se na Figura 30 que as geometrias serpentina e dupla serpentina preenchem este requisito, mantendo velocidades aproximadamente constantes ao longo da extensão de seus canais. As demais geometrias avaliadas apresentam considerável diminuição da velocidade com relação à velocidade entrada. Isto se deve a presença de múltiplas possibilidades de canais para o escoamento livre da solução. Na geometria paralelo é possível observar menor velocidade nos canais centrais em comparação com os canais nas extremidades. Já na geometria interdigitado, devido à natureza peculiar de seu escoamento, onde os canais são “interrompidos” e a solução é forçada a escoar em direção à camada de difusão, a velocidade nos canais acaba sendo também inevitavelmente inferior à velocidade de entrada. O estudo térmico através de modelo não-isotérmico é apresentado na Seção 5.3, onde é confirmada a menor taxa de remoção de calor para estas geometrias.

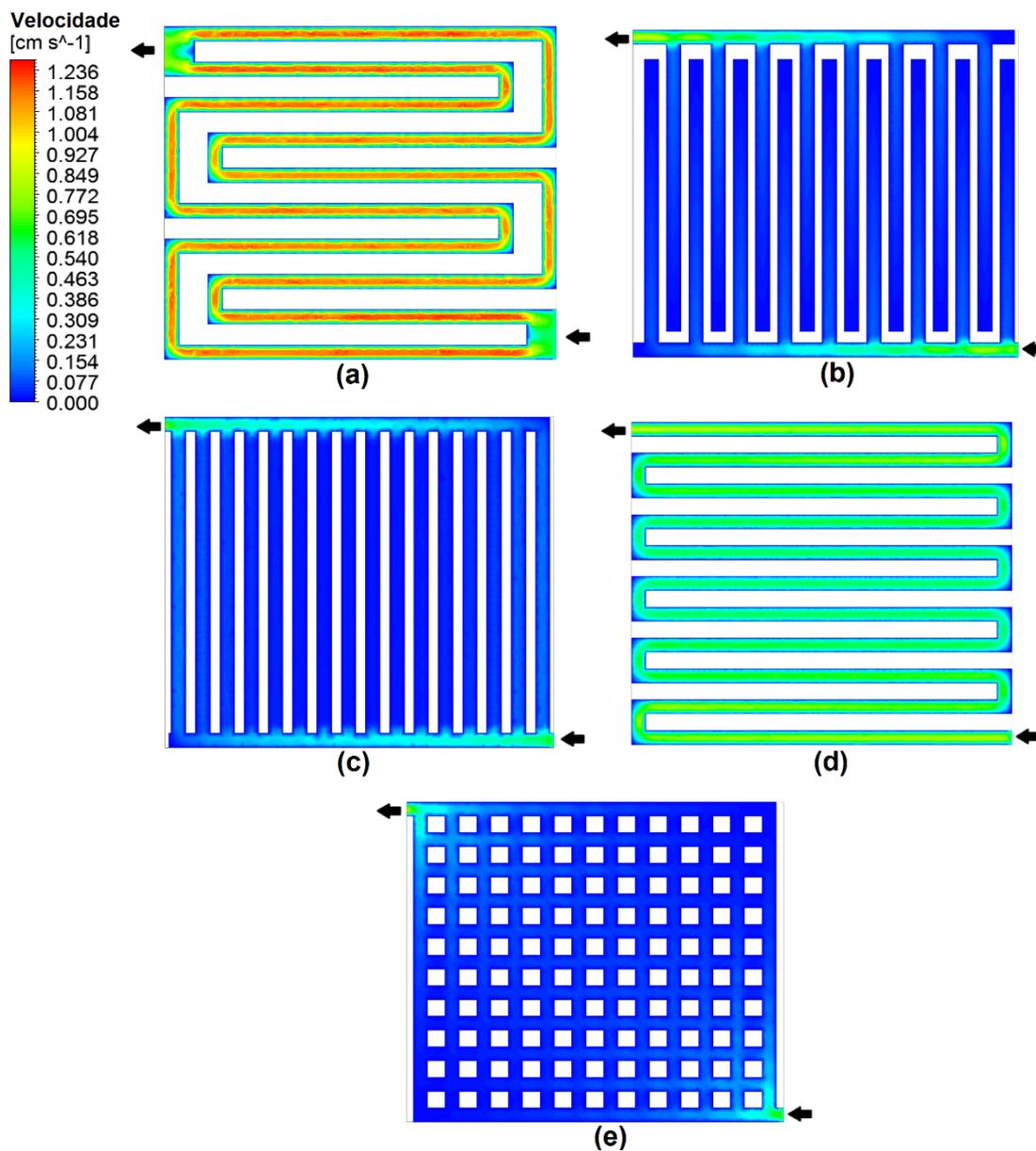


Figura 30 - Perfis de velocidade no plano dos canais de escoamento do ânodo. Resultados do modelo realístico.  $\eta_A=0,37$  V,  $T=80^\circ\text{C}$ ,  $u_m=0,5$   $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Geometrias: (a) dupla serpentina; (b) interdigitado; (c) paralelo; (d) serpentina; (e) grade.

### 5.2.5. Perfis de pressão

Os perfis de pressão em cada geometria também foram avaliados. De acordo com KIANIMANESH et al. (2012) e Wang et al. (2011), o perfil de pressão nos canais de escoamento de células a combustível pode ser analisado em termos de energia para bombeamento da solução, remoção de subprodutos e o transporte de massa dos reagentes para a camada de difusão. É argumentado que quanto maior a queda de pressão nos canais, mais energia será gasta no bombeamento da solução, porém, os subprodutos das reações

eletroquímicas são melhor removidos, diminuindo a possibilidade do efeito de polarização por concentração. Maiores valores de pressão nos canais também favorecem o transporte de massa da solução para a camada de difusão e, por consequência, para o catalisador, resultado em melhor desempenho. Na Figura 31 são apresentados os perfis de pressão obtidos no resultando das simulações. Observa-se facilmente as baixas pressões nas geometrias de grade (0,6 Pa) e paralelo (1,3 Pa), devido à presença de múltiplos canais por onde a solução tem a liberdade de escoar. Nos resultados para as geometrias serpentina e dupla serpentina, os maiores valores de pressão estão próximos à entrada (25,8 Pa e 17,9 Pa, respectivamente), e caem ao longo do escoamento, como esperado. Na geometria interdigitado, a pressão em todos os canais é uniforme, com o valor de 15,7 Pa.

É pertinente comparar os resultados de pressão da Figura 31 com os perfis de concentração de etanol da Figura 23. É possível observar como a pressão influencia no transporte de massa dos canais para o catalisador. A concentração de etanol na região do catalisador para as geometrias em serpentina e dupla serpentina é maior justamente na região próxima à entrada da solução, onde a pressão assume seus maiores valores. Já na geometria interdigitado, a pressão uniforme de aproximadamente 16 Pa contribui para uma permeação igualmente distribuída da solução entre todos os canais de entrada. Este comportamento era esperado, dado que o escoamento nas camadas porosas é dado pela Lei de Darcy (Equação 27).

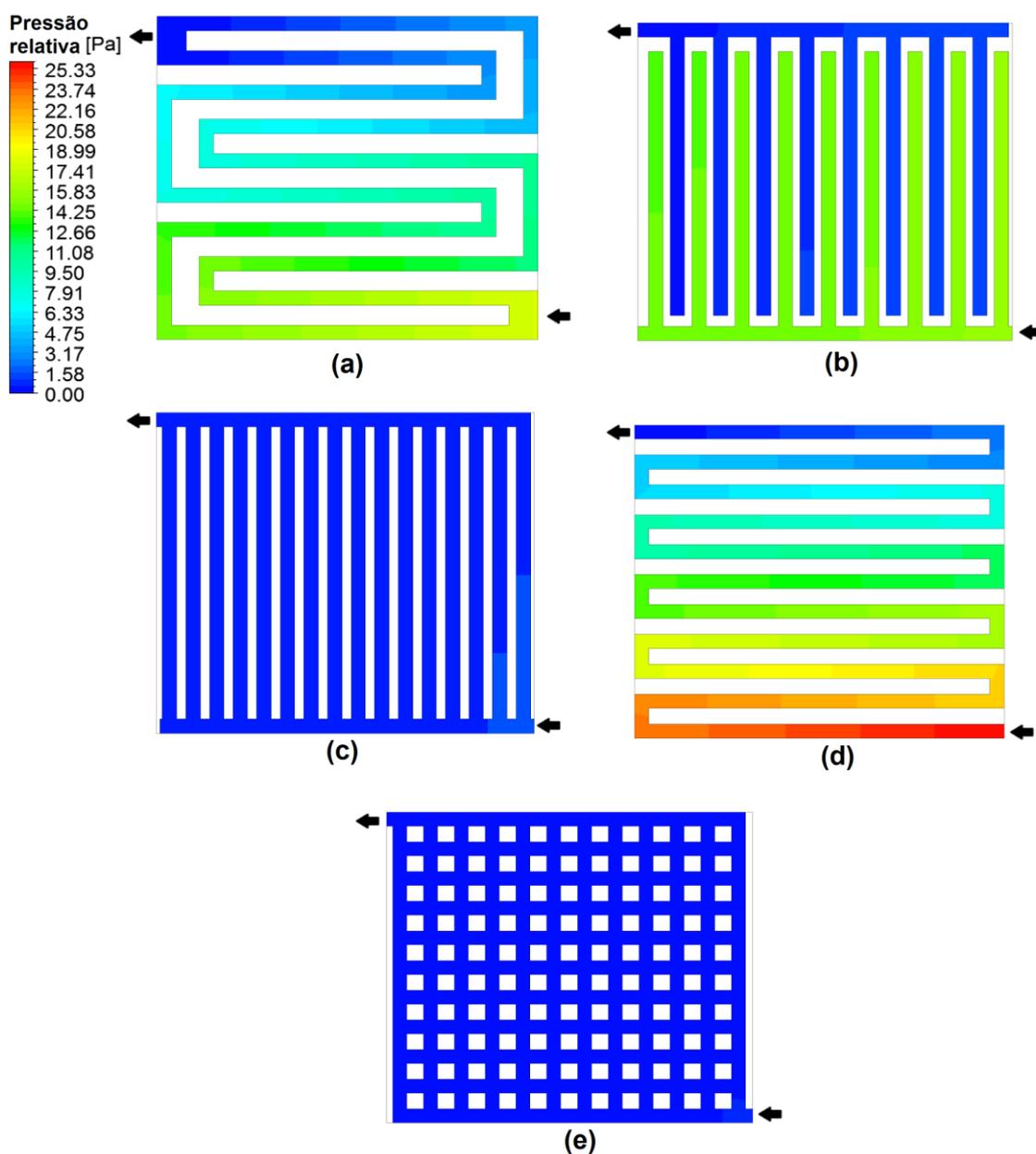


Figura 31 - Perfis de pressão relativa no plano dos canais de escoamento do ânodo. Resultados do modelo realístico.  $\eta_A=0,37$  V,  $T=80^\circ\text{C}$ ,  $u_{in}=0,5$   $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Geometrias: (a) dupla serpentina; (b) interdigitado; (c) paralelo; (d) serpentina; (e) grade.

### 5.2.6. Influência da velocidade de entrada

A influência de diferentes velocidades de entrada da solução de combustível foi analisada através dos perfis de concentração na camada catalítica, de modo a observar a permeação do combustível nas regiões porosas da célula a combustível. A Figura 32 apresenta os perfis de concentração na forma de curvas de contorno. A escala utilizada foi determinada de acordo com a concentração máxima e mínima de todos os gráficos presentes na imagem, para melhor

visualização dos resultados. É importante observar que para a velocidade de  $0,5 \text{ cm.s}^{-1}$  a escala é diferente das Figuras anteriores (Figura 23 e Figura 28). Pode ser observado que nas regiões próximas à entrada da solução, a concentração na região catalítica pouco varia com o aumento da velocidade de entrada. O aumento da permeação da solução com o aumento da velocidade é melhor observado nas regiões mais distantes da entrada.

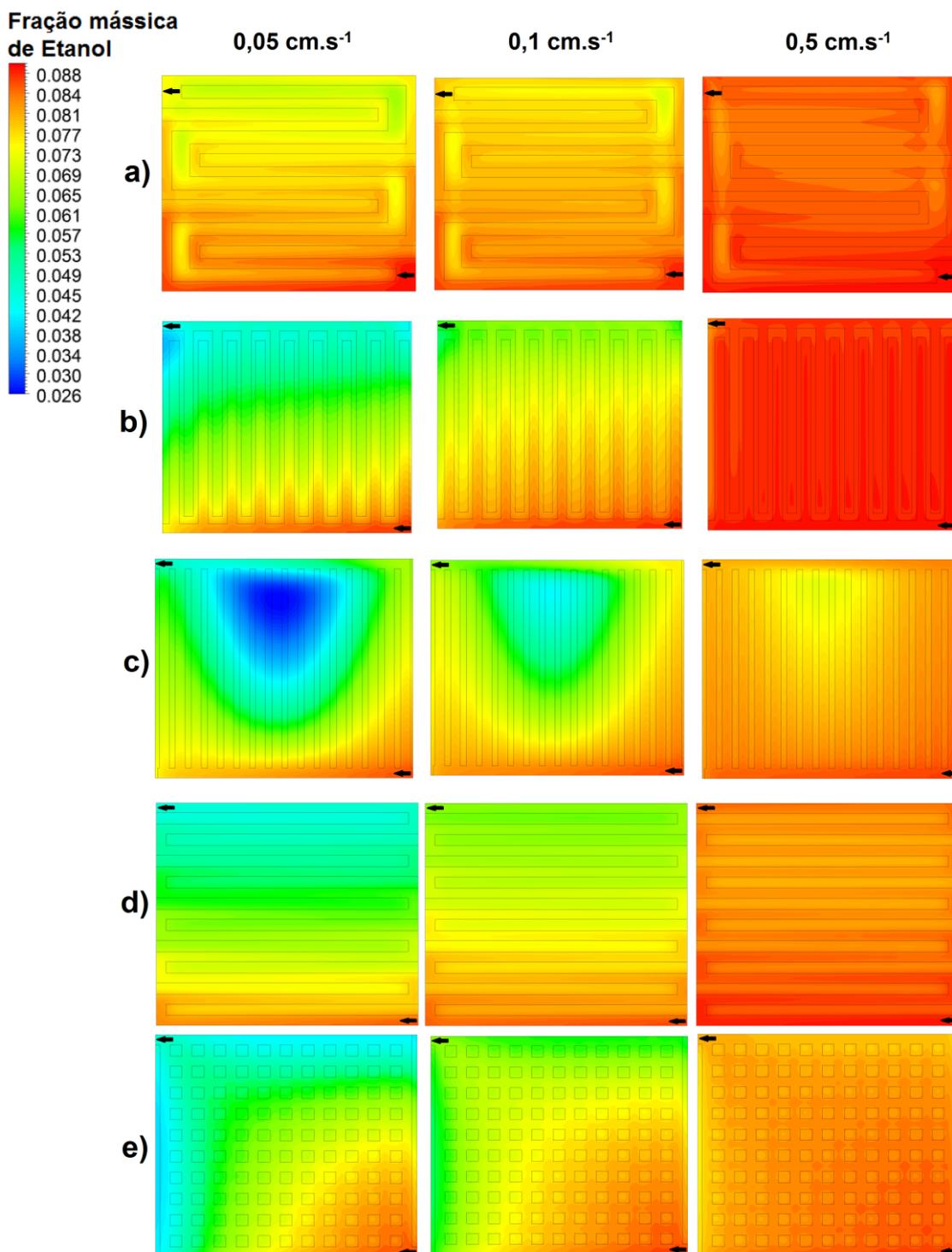


Figura 32 - Perfis de concentração de etanol no plano do catalisador. Variação da velocidade de entrada: 0,05; 0,1 e 0,5 cm.s<sup>-1</sup>.  $\eta_A=0,37$  V,  $T=80^\circ\text{C}$ . Geometrias: (a) dupla serpentina; (b) interdigitado; (c) paralelo; (d) serpentina; (e) grade.

Na Figura 33 é apresentado um gráfico de distribuição da concentração de etanol, dado em valores brutos de fração mássica, nas geometrias avaliadas para cada velocidade de entrada simulada. Através deste gráfico é possível constatar a dispersão do etanol no catalisador, ou

seja, a diferença entre os maiores e menores valores de concentração. A permeação da solução de etanol é visivelmente impactada por menores velocidades de entrada, levando a grandes diferenças entre as maiores e menores concentrações observadas. Além disso, é importante notar na Figura 33 que, enquanto os valores máximos de concentração observados, para cada geometria, têm um pequeno incremento com o aumento da velocidade de entrada, os valores mínimos de concentração são substancialmente mais impactados. É facilmente observado que, dentre as geometrias avaliadas, a de canais paralelos apresenta maior dispersão de concentração. As menores dispersões foram observadas nas geometrias dupla-serpentina (nas velocidades de entrada 0,05 e 0,1  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) e interdigitado (0,5  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

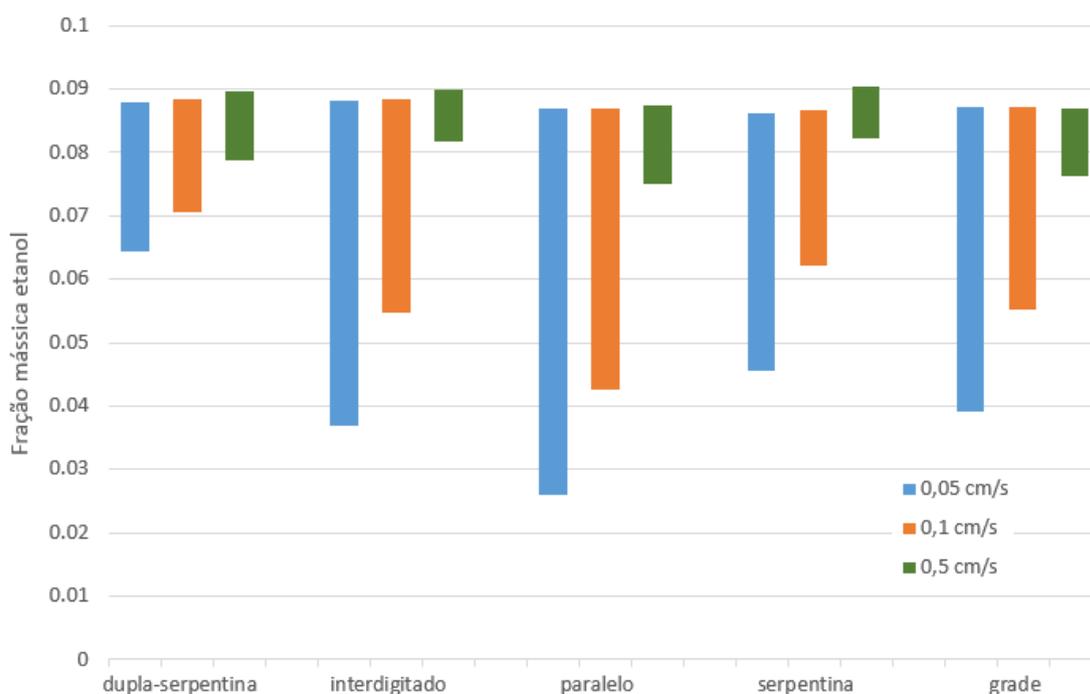


Figura 33 - Influência de diferentes velocidades de entrada na distribuição da concentração de etanol (fração mássica) no catalisador entre as geometrias avaliadas.

### 5.2.7. Desempenho das DEFCs

O desempenho das células foi avaliado através dos valores de densidade de corrente calculados a partir da quantidade de elétrons liberada em cada reação química, como descrito na Seção 4.1.2. Novamente pode ser observado o fenômeno de *curl* na curva, como descrito em NORDLUND e LINDBERGH (2002), que se deve ao modelo de adsorção, onde há competição por sítios ativos acima de determinado valor de sobrepotencial.

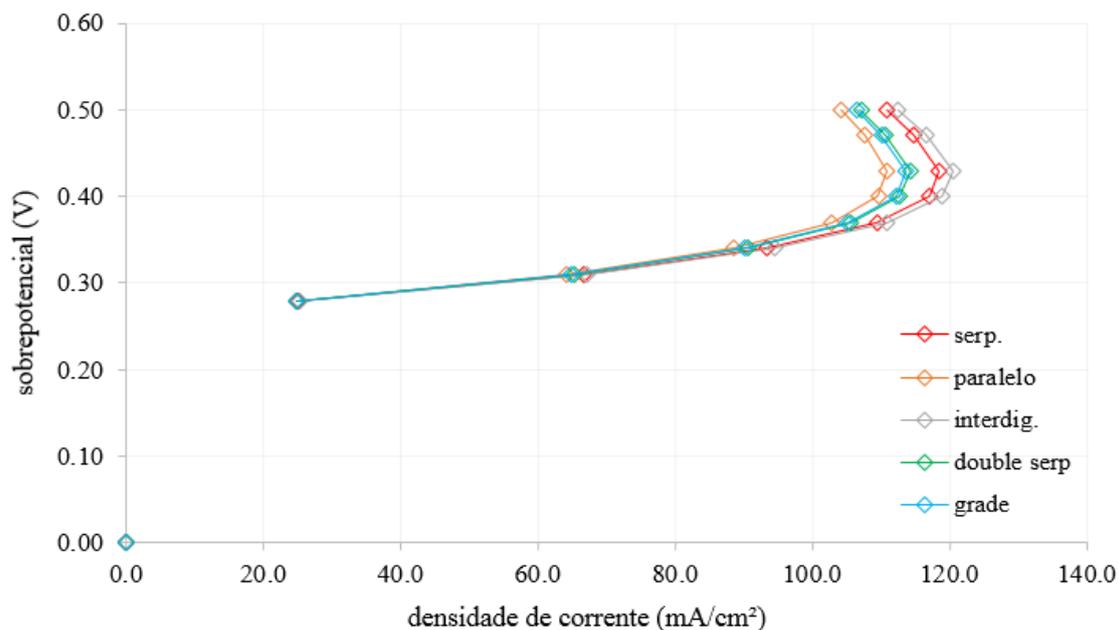


Figura 34 - Resultados de sobrepotencial do ânodo vs. densidade de corrente obtida nas geometrias avaliadas pelo modelo realístico. ( $T=80^{\circ}\text{C}$ ,  $u_{in}=0,5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ )

Na Figura 34 são apresentados os resultados obtidos para densidade de corrente para todas as geometrias estudadas neste trabalho. O melhor desempenho, ou seja, a célula que obteve os maiores valores de densidade de corrente na faixa de sobrepotencial avaliada foi a da geometria de canais interdigitados, com valores aproximadamente 8% maiores que a célula com canais em paralelo, que obteve o pior desempenho. O baixo desempenho da geometria em paralelo pode ser explicado, em parte, pela região de baixa concentração de etanol no catalisador observada na Figura 23, que compõe cerca de 20% da área da célula, causada pela presença de escoamento preferencial e baixas pressões nos canais. Por outro lado, a célula contendo canais interdigitados obteve uma concentração consideravelmente maior de combustível no catalisador devido à maior taxa de transferência de massa, resultando em maior densidade de corrente.

### 5.3. Estudo térmico

As simulações realizadas para o estudo térmico foram realizadas para apenas um valor de sobrepotencial ( $\eta=0,37 \text{ V}$ ), uma vez que o objetivo é avaliar qualitativamente a distribuição de calor entre as geometrias avaliadas. Os resultados obtidos para os perfis de temperatura são apresentados na Figura 35.

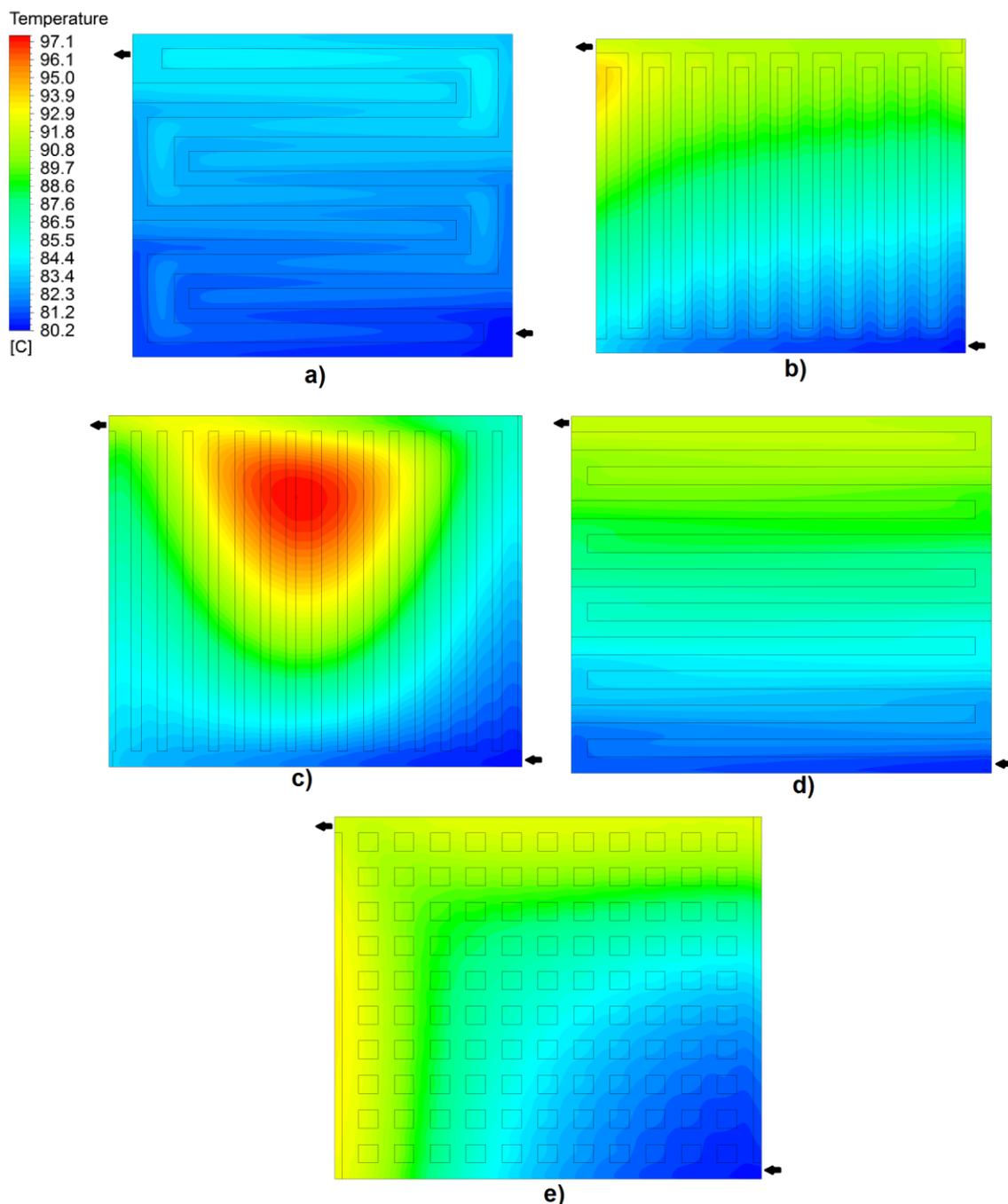


Figura 35 - Perfis de temperatura na camada catalítica do ânodo. Resultados do modelo ideal.  $\eta_A=0,37$  V,  $u_{in}=0,5$   $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $T_{in}=80^\circ\text{C}$ . Geometrias: (a) dupla serpentina; (b) interdigitado; (c) paralelo; (d) serpentina; (e) grade.

A consideração do balanço de energia no modelo revela particularidades importantes nas geometrias dos canais de escoamento avaliadas. Como argumentado em WANG et al. (2011), temperaturas uniformes são desejáveis para o melhor desempenho de DMFCs, o que também é válido para DEFCs. A distribuição não-uniforme da temperatura leva à formação de regiões de aquecimento localizado, interferindo na hidratação da membrana polimérica, o que prejudica a

condutividade protônica. A hidratação deficiente na membrana também reduz sua vida útil, conseqüentemente, a da célula como um todo. (JIAO e LI, 2005)

Na Figura 35 é facilmente observada a maior uniformidade da temperatura na camada catalítica na geometria de dupla-serpentina (a), o que pode ser explicado pela melhor remoção do calor gerado nesta configuração, como descrito anteriormente na discussão dos perfis de velocidade e pressão. As geometrias interdigitado (b), serpentina (d) e grade (e) apresentam distribuição e faixas de temperatura semelhantes. As menores temperaturas são encontradas próximas à região de entrada da solução, e o calor gerado faz com que haja o aumento da temperatura no restante da célula. A geometria paralelo (c) apresenta na região central da célula as maiores temperaturas encontradas entre as geometrias avaliadas (97°C). Como argumentado anteriormente na discussão acerca dos perfis de concentração, a explicação mais razoável é a do escoamento preferencial pelas regiões laterais, o que prejudica a remoção de calor na região central.

Deve-se observar, também, que as simulações não-isotérmicas com o modelo ideal, por tratar da oxidação completa do etanol, podem ser entendidas como o cenário “mais crítico” para a célula a combustível com relação à remoção de calor, se comparado ao modelo realístico. A geração de calor, tanto pela reação eletroquímica quanto pelo efeito Joule seria menor no modelo realístico devido à oxidação parcial e ao fluxo menor de íons pelo eletrólito. Desta forma, caso as simulações fossem feitas para o modelo realístico, os perfis de temperatura observados na Figura 35 muito possivelmente teriam diferenças de temperatura menos acentuadas.

De modo a avaliar mais objetivamente a diferença no desempenho das geometrias no modelo não-isotérmico, a densidade de corrente foi calculada. Os resultados são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Valores de densidade de corrente para as geometrias no modelo não-isotérmico ( $\eta = 0,37$  V).

	Geometria				
	Paralelo	Serpentina	Dupla-serpentina	Interdigitado	Grade
Densidade de corrente (mA.cm <sup>-2</sup> )	270,0	288,0	304,4	286,1	279,6

Como discutido nas Seções 5.1.2 e 5.2.7, o melhor desempenho observado nas simulações isotérmicas, tanto no modelo ideal quanto no realístico, foi da geometria interdigitado. No entanto, quando considerado o balanço de energia, os melhores desempenhos

observados são das geometrias dupla-serpentina e serpentina, respectivamente. A melhor remoção do calor contribui para menores temperaturas na região catalítica, o que impacta positivamente no desempenho da célula (Equação 20). Estes resultados estão de acordo com os de WANG et al. (2011), que obtiveram melhores resultados também com a geometria dupla-serpentina em DMFCs.

## 6. Conclusões

A investigação do escoamento em células a combustível é crucial para alcançar, em última análise, sua viabilização econômica e produção em larga escala. Neste trabalho foi possível observar o desempenho de DEFCs em cinco geometrias distintas para os canais de escoamento através de ferramentas de fluidodinâmica computacional. Com o auxílio do modelo de adsorção proposto por SOUSA et al. (2008), foi possível obter resultados mais próximos da realidade, mostrando a relevância da implementação de modelos mais completos no estudo de DEFCs, uma vez que muitos trabalhos ainda utilizam modelos simples (ideal) de oxidação completa.

Alguns dos parâmetros cinéticos do modelo realístico foram reajustados adotando maior precisão no método numérico adotado para a resolução do sistema de equações não-lineares para as frações de cobertura. A verificação foi então feita utilizando os dados experimentais de DOS ANJOS (2008), sendo atingida boa capacidade de predição. Nos resultados simulados, foi observada competição de sítios ativos pelas espécies químicas propostas no modelo acima de um determinado sobrepotencial ( $\eta \approx 0,35$  V, Figura 21), formando um pequeno *curl* na curva de densidade de corrente e potencial da célula, como descrito também no trabalho de NORDLUND e LINDBERG (2002). Após o reajuste, o modelo de adsorção foi, então, implementado com sucesso numa geometria de DEFC 3D através do software ANSYS CFX.

Pelos resultados das simulações foram analisados: perfis de concentração de etanol, pressão e velocidade nos canais de escoamento e desempenho da célula. A avaliação dos perfis permitiu observar a influência que os diferentes canais de escoamento têm na transferência de massa através das camadas porosas da célula, um dos principais objetivos deste trabalho. Destacou-se a geometria interdigitado, como constatado na Figura 23, pela maior concentração de combustível na região do catalisador, onde ocorre a eletrooxidação do etanol. Esta diferença perante as outras geometrias foi devido à própria natureza dos canais interdigitados, que favorece a convecção através das camadas porosas (SANTAMARIA et al., 2013). Já nas geometrias paralelo e grade, foi investigada a possibilidade de escoamento preferencial, confirmada pelas *streamlines* ilustradas na Figura 29. O escoamento preferencial aliado à baixa pressão no escoamento resultou num desempenho inferior destas geometrias comparado com as

demais. Na avaliação do desempenho das células pela densidade de corrente, a geometria interdigitado obteve os melhores resultados, seguido das geometrias serpentina, dupla serpentina, grade e paralelo.

A variação da velocidade de entrada resultou em diferentes perfis de concentração nas geometrias estudadas. Para velocidades de escoamento inferiores a  $0,5 \text{ cm.s}^{-1}$  há menor permeação e menor homogeneidade na distribuição do combustível, o que influencia diretamente no desempenho da DEFC, como discutido anteriormente.

No estudo térmico realizado, pôde-se observar pelos perfis de temperatura a melhor remoção do calor pelas geometrias dupla-serpentina e serpentina. A geometria dos canais em paralelo apresentou em sua região central as maiores temperaturas observadas dentre os perfis, atingindo aproximadamente  $97^\circ\text{C}$ , o que é novamente explicado pelo escoamento preferencial. O desempenho das células no modelo não-isotérmico apresentou resultados diferentes dos observados nas simulações isotérmicas, com as geometrias dupla-serpentina e serpentina apresentando os maiores valores de densidade de corrente nas condições avaliadas. Esta diferença observada enaltece a importância do aspecto térmico na modelagem de células a combustível, principalmente em modelos 3D, que permitem a detecção de regiões de baixa remoção de calor, levando a altas temperaturas, e prejudicando o desempenho da célula a combustível.

É importante notar que, apesar deste trabalho ter sido realizado para uma célula unitária, muitas aplicações de células a combustível são realizadas em *stacks*, ou seja, dezenas ou centenas de células “empilhadas”, funcionando em conjunto, de modo a atingir a potência desejada para a aplicação desejada. Logo, as conclusões aqui traçadas não necessariamente se aplicam à *stacks* de DEFCs, uma vez que em um arranjo modular algumas considerações no modelo matemático seriam diferentes, principalmente quanto ao tratamento térmico.

## 7. Produção científica

A investigação realizada neste trabalho foi reportada na forma de artigo científico que será submetido a um periódico internacional. A primeira versão do artigo encontra-se no Apêndice A deste documento.

## 8. Referências bibliográficas

- ABDULLAH, S. et al. Modeling and simulation of a direct ethanol fuel cell: An overview. **Journal of Power Sources**, v. 262, p. 401–406, set. 2014.
- AN, L. et al. Mathematical modeling of alkaline direct ethanol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 8, n. 32, p. 1–9, out. 2013.
- ANDREADIS, G.; SONG, S. Q.; TSIKARAS, P. Direct ethanol fuel cell anode simulation model. **Journal of Power Sources**, v. 157, n. 2, p. 657–665, jul. 2006.
- ANDREADIS, G.; TSIKARAS, P. Ethanol crossover and direct ethanol PEM fuel cell performance modeling and experimental validation. **Chemical Engineering Science**, v. 61, n. 22, p. 7497–7508, nov. 2006.
- ANDÚJAR, J. M.; SEGURA, F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2309–2322, dez. 2009.
- ANSYS, INC. *ANSYS CFX-Solver Modeling Guide*. Estados Unidos. 2009. 504 p.
- ANSYS, INC. *ANSYS CFX-Solver Theory Guide*. Estados Unidos. 2009. 270 p.
- ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 170, n. 1, p. 1–12, jun. 2007.
- ASSUMPÇÃO, M. H. M. T. et al. The effect of ethanol concentration on the direct ethanol fuel cell performance and products distribution: A study using a single fuel cell/attenuated total reflectance – Fourier transform infrared spectroscopy. **Journal of Power Sources**, v. 253, p. 392–396, maio 2014.
- COOPER, J. S. Design analysis of PEMFC bipolar plates considering stack manufacturing and environment impact. **Journal of Power Sources**, v. 129, n. 2, p. 152–169, abr. 2004.
- DANILOV, V. A. et al. Three-dimensional, two-phase, CFD model for the design of a direct methanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 162, n. 2 SPEC. ISS., p. 992–1002, 2006.
- DOS ANJOS, D. M. *Preparação, caracterização e estudo eletroquímico de ligas Pt/M e Pt/M/M<sub>1</sub> (M, M<sub>1</sub> = Mo, Sn, Ru, Os e W) para eletrooxidação de etanol com aplicações em DEFC*. 2007. 125 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- EKDHARMASUIT, P.; THERDTHIANWONG, A.; THERDTHIANWONG, S. Anode structure design for generating high stable power output for direct ethanol fuel cells. **Fuel**, v. 113, p. 69–76, nov. 2013.
- ELECTROCHEMISTRY, B.; CELLS, F. FUEL CELL CHEMISTRY Basic Electrochemistry for Fuel Cells Fuel Cell Testing and Operation • The polarization curve is the most. p. 1–9, [s.d.].
- HEYSIATTALAB, S. et al. Investigation of key parameters influence on performance of direct ethanol fuel cell (DEFC). **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 17, n. 4, p. 727–729, jul. 2011.

- HITMI, H. et al. A kinetic analysis of the electro-oxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 3, p. 407–415, 1994.
- JAMES, D. D.; PICKUP, P. G. Effects of crossover on product yields measured for direct ethanol fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 11, p. 3824–3829, abr. 2010.
- JIAO, K.; LI, X. Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 37, n. 3, p. 221–291, 2011.
- KAMARUDIN, M. Z. F. et al. Review: Direct ethanol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 22, p. 9438–9453, jul. 2013.
- KAURANEN, P. S.; SKOU, E.; MUNK, J. Kinetics of methanol oxidation on carbon-supported Pt and Pt + Ru catalysts. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 404, n. 1, p. 1–13, 1996.
- KIANIMANESH, A. et al. Investigation of bipolar plate geometry on direct methanol fuel cell performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 23, p. 18403–18411, dez. 2012.
- KORYTA, J.; DVORÁK, J.; KAVAN, L. Principles of Electrochemistry. Prague: John Wiley & Sons, 1993. 477 p.
- KREWER, U. et al. Direct methanol fuel cell (DMFC): Analysis of residence time behaviour of anodic flow bed. **Chemical Engineering Science**, v. 59, n. 1, p. 119–130, 2004.
- LAMY, C. et al. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysis. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 22-23, p. 3901–3908, set. 2004.
- LI, X.; SABIR, I. Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, n. 4, p. 359–371, mar. 2005.
- LUO, S.; LIU, H. Direct measurement of current density under land and two channels in PEM fuel cells with interdigitated flow fields. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 17, p. 9440–9446, 2014.
- MATOS, B. R. et al. Performance enhancement of direct ethanol fuel cell using Nafion composites with high volume fraction of titania. **Journal of Power Sources**, v. 268, p. 706–711, dez. 2014.
- MEYER, M.; MELKE, J.; GERTEISEN, D. Modelling and simulation of a direct ethanol fuel cell considering multistep electrochemical reactions, transport processes and mixed potentials. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 11, p. 4299–4307, abr. 2011.
- NORDLUND, J.; LINDBERGH, G. A model for the porous direct methanol fuel cell anode. **Journal of Electrochemical Society**, A1107-A1113, 2002.
- PEREIRA, J. P. et al. Performance of a passive direct ethanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 256, p. 14–19, jun. 2014.
- PRAMANIK, H.; BASU, S. Modeling and experimental validation of overpotentials of a direct ethanol fuel cell. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 49, n. 7, p. 635–642, jul. 2010.

PURGATO, F. L. S. et al. Direct ethanol fuel cell: Electrochemical performance at 90°C on Pt and PtSn/C electrocatalysts. **Journal of Power Sources**, v. 198, p. 95–99, jan. 2012.

QIAN, W. et al. Architecture for portable direct liquid fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 154, n. 1, p. 202–213, mar. 2006.

ROUSSEAU, S. et al. 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, n. 1, p. 18–24, jul. 2006.

SANTAMARIA, A. D.; BACHMAN, J.; PARK, J. W. Design strategy for a polymer electrolyte membrane fuel cell flow-field capable of switching between parallel and interdigitated configurations. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 14, p. 5807–5812, 2013.

SARRIS, I. et al. A three-dimensional CFD model of direct ethanol fuel cells: Anode flow bed analysis. **Solid State Ionics**, v. 177, n. 19-25 SPEC. ISS., p. 2133–2138, 15 out. 2006.

SONG, S. et al. The effect of the MEA preparation procedure on both ethanol crossover and DEFC performance. **Journal of Power Sources**, v. 140, n. 1, p. 103–110, jan. 2005a.

SONG, S. et al. Ethanol crossover phenomena and its influence on the performance of DEFC. **Journal of Power Sources**, v. 145, n. 2, p. 266–271, ago. 2005b.

SONG, S.; WANG, Y.; SHEN, P. Thermodynamic and Kinetic Considerations for Ethanol Electrooxidation in Direct Ethanol Fuel Cells. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 28, n. 9, p. 752–754, 2007.

SOUSA, R. et al. Modeling and simulation of the anode in direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 180, n. 1, p. 283–293, maio 2008.

SOUSA, R.; GONZALEZ, E. R. Mathematical modeling of polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 147, n. 1-2, p. 32–45, set. 2005.

SUNDMACHER, K. et al. Dynamics of the direct methanol fuel cell (DMFC): Experiments and model-based analysis. **Chemical Engineering Science**, v. 56, p. 333–341, 2001.

SURESH, N. S.; JAYANTI, S. Cross-over and performance modeling of liquid-feed Polymer Electrolyte Membrane Direct Ethanol Fuel Cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 22, p. 14648–14658, nov. 2011.

TAKAHASHI, H.; SAGIHARA, M.; TAGUCHI, M. Electrochemically reduced Pt oxide thin film as a highly active electrocatalyst for direct ethanol alkaline fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 32, p. 18424–18432, out. 2014.

CURTIN, S.; GANGI, J. Fuel Cell Technologies Market Report 2014. U.S. **DEPARTMENT OF ENERGY**, 2014.

VIDAKOVIĆ, T.; CHRISTOV, M.; SUNDMACHER, K. Rate expression for electrochemical oxidation of methanol on a direct methanol fuel cell anode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 580, n. 1, p. 105–121, 2005.

WAN, C. H.; CHEN, C. LOU. Mitigating ethanol crossover in DEFC: A composite anode with a thin layer of Pt50-Sn50 nanoparticles directly deposited into Nafion membrane surface. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 23, p. 9515–9522, dez. 2009.

WANG, S.-J. et al. Computational simulation and experimental evaluation on anodic flow field structures of micro direct methanol fuel cells. **Applied Thermal Engineering**, v. 31, n. 14-15, p. 2877–2884, out. 2011.

XU, C.; ZHAO, T. S. A new flow field design for polymer electrolyte-based fuel cells. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 3, p. 497–503, mar. 2007.

YE, Q.; ZHAO, T. S.; XU, C. The role of under-rib convection in mass transport of methanol through the serpentine flow field and its neighboring porous layer in a DMFC. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 25, p. 5420–5429, jul. 2006.

YU, B. et al. A CFD model with semi-empirical electrochemical relationships to study the influence of geometric and operating parameters on DMFC performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 23, p. 9873–9885, ago. 2013.

ZHAO, T. S. et al. Mass transport phenomena in direct methanol fuel cells. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 35, n. 3, p. 275–292, jun. 2009.

## APÊNDICE A

### Three-dimensional CFD modeling of direct ethanol fuel cells: evaluation of anodic flow field structures

Leonardo Maia, Ruy de Sousa Junior

*São Carlos, Brazil*

---

#### Abstract

Mathematical modeling and simulation have been widely applied to investigate the fluid dynamics properties in fuel cells. One of the factors that impact the overall fuel cell performance is flow field design, as it determines how effective the fuel is distributed along the diffusion layers and the catalyst. The CFD modeling approach allows an effective investigation of different flow field designs through examining concentration profiles in the porous regions, velocity profiles and pressure drop in the flow channels of fuel cells. In this work, mathematical models considering both ideal (unrealistic, complete oxidation of ethanol) and realistic (partial oxidation with by-products) behaviors of the ethanol electrooxidation in Pt-based catalysts are implemented in a 3D geometry model using the ANSYS CFX software. Laminar flow in the flow channels, steady-state operation, isothermal conditions and isotropic homogeneous porous materials are assumed in this model. Five commonly used flow field designs are investigated: serpentine, double serpentine, parallel, interdigitated and spot.

*Keywords:* direct ethanol fuel cell, mathematical modeling, CFD, simulation, flow field design

---

#### 1. Introduction

2 A promising type of fuel cells are the direct alcohol fuel cells (DAFCs),  
3 due to their low cost and better fuel availability. Fuels commonly used in  
4 DAFCs are: methanol, ethanol, ethylene glycol and 2-propanol [1]. The use  
5 of alcohols as hydrogen carriers presents advantages such as easier transport  
6 and storage, compared to hydrogen, and relatively high mass energy densities  
7 (6.1 and 8.0 kW h kg<sup>-1</sup> for methanol and ethanol, respectively) [2]. Many

*February 11, 2016*

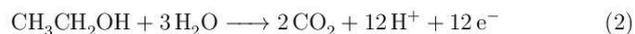
8 studies have been focusing on direct methanol fuel cells (DMFCs), but some  
 9 disadvantages have been found, such as slow reaction kinetics for methanol  
 10 oxidation, methanol crossover through the electrolyte and anode poisoning by  
 11 adsorbed intermediates (mainly CO). The large availability and stimulated  
 12 production of ethanol by local government makes it all the more an attractive  
 13 fuel to be used in countries such as Brazil. In light of this, some authors [1–5]  
 14 argue that direct ethanol fuel cells (DEFCs) are a promising alternative to  
 15 DMFCs. The number of works involving DEFCs has been increasing in the  
 16 last years [1, 3, 5–11], but there is still the need to further investigate aspects  
 17 such as: fuel crossover, electrooxidation kinetics, mass transfer limitations,  
 18 flow channel design, etc.

19 Flow channel design is an important feature of fuel cells, as it can influence  
 20 fuel distribution, pressure drop and heat removal [12]. These are factors that  
 21 ultimately impact the fuel cell performance, thus it is necessary to determine  
 22 the most well-suited flow channel design for DEFCs. Commonly used designs  
 23 are: serpentine, parallel, interdigitated and spot.

24 The kinetics of electrooxidation of ethanol on Pt-based catalysts has al-  
 25 ready been studied [13–15]. The addition of different metals to Pt-based  
 26 catalysts, such as Sn, Mo, W and others have shown positive results in  
 27 ethanol electro-oxidation [16]. Even though this addition does not favor  
 28 the C-C bond cleavage, it does improve reaction rates. In these catalysts,  
 29 the ethanol molecule undergoes dissociative adsorption, leading to partially  
 30 oxidized species through adsorbed intermediates  $C2_{ads}$ : acetaldehyde and  
 31 acetic acid, as shown is Eq. 1.



32 It is important to observe the number of electrons released by each of  
 33 these routes:  $2e^-$  for the acetaldehyde and  $4e^-$  for the acetic acid. The total  
 34 number of electrons generated from these reactions is significantly lesser than  
 35 the ideal complete oxidation of ethanol ( $12e^-$ ):



36 Thus, the consideration of a more complex kinetic model for DEFCs,  
 37 taking into account adsorption and partial oxidation, may be a more suitable  
 38 approach than the complete oxidation model.

39 In the present work, a comparison of various anode flow field structures  
 40 of a DEFC is made using mathematical modeling and CFD tools. This study

41 will allow to determine how different anode flow field structures can impact  
42 the overall performance of a DEFC.

## 43 **2. Methodology**

### 44 *2.1. Assumptions and physical domains*

45 The simulations in this work were performed using the software ANSYS  
46 CFX<sup>®</sup>, from the creation of the geometries (CAD), to results analysis. CFX  
47 uses the Finite Volume Method to solve the model balances throughout the  
48 domain.

49 The following assumptions were made for the CFD modeling:

- 50 1. Laminar flow;
- 51 2. Incompressible fluids;
- 52 3. Single-phase flow;
- 53 4. Steady-state;
- 54 5. Isotropic porous materials (diffusion layers, membrane).
- 55 6. No-slip condition on flow channel walls;
- 56 7. Oxygen concentration assumed constant at the cathode.

57 The geometry of the DEFC in this model is composed of: flow channels,  
58 diffusion layers, catalyst layers and the proton-exchange membrane. Suf-  
59 ficient oxygen flow was assumed to be provided to the cathode, allowing  
60 the assumption of a constant  $O_2$  concentration, which simplifies the com-  
61 putational model. The anode catalyst is a thin, 2-dimension layer located  
62 between the diffusion layer and the membrane.

63 Five commonly used anode flow designs were chosen to compose the anode  
64 of the DEFC: serpentine, double serpentine, parallel, interdigitated and spot  
65 [2, 17, 18].

66 The model was implemented in ANSYS CFX<sup>®</sup> using the following steps:

- 67 1. Geometry creation (CAD) in the *DesignModeler* module;
- 68 2. Meshing in the *Meshing* module;
- 69 3. Proper insertion of model configuration, parameters, domains, boundary  
70 conditions and source terms;
- 71 4. Numerical solution of the model;
- 72 5. Post-processing: visualization of results and analysis;

73 The convergence criteria were: MAX RMS <  $10^{-5}$ ; Imbalances < 1%; and  
74 monitoring ethanol concentration in points of interest within the domain.

75 *2.2. Modeling*

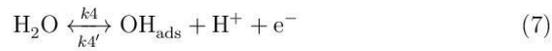
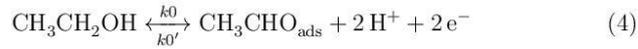
76 *2.2.1. Complete ethanol oxidation*

77 The complete oxidation of ethanol (Eq. 2), representing the ideal behav-  
 78 ior of a DEFC, is initially considered. The current density, in this case, is  
 79 calculated by Eq. 3, derived from the Butler-Volmer equation:

$$j_{ideal} = j_0 \left( \frac{C_{ethanol}}{C_{ref}} \right)^{0.25} \exp \left( \frac{\alpha_A F \eta_A}{RT} \right) \quad (3)$$

80 *2.2.2. Partial ethanol oxidation*

81 Originally proposed by Sousa et al. (2008) [8], the electrooxidation of  
 82 ethanol in a DEFC can be expressed by Eqs. 4-8. These reaction steps take  
 83 into account adsorption in the catalytic surface and the formation of partially  
 84 oxidized products,  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (acetic acid) and  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (acetaldehyde).  
 85 This model also considers all adsorption sites as equal, due to the lack of  
 86 available kinetics data to take into account different adsorption sites [8].



87 The balance for the coverages of all species on the catalyst surface was also  
 88 considered, derived from Eqs. 4-8. A steady-state condition was assumed:

$$\begin{aligned} \Gamma \frac{d\theta_{\text{CH}_3\text{CHO}}}{dt} &= k_0 C_{ethanol} (1 - \Sigma\theta) \exp \left( \frac{\alpha_1 F \eta}{RT} \right) \\ &\quad - k_0' \theta_{\text{CH}_3\text{CHO}} \exp \left( \frac{-(1 - \alpha_1) F \eta}{RT} \right) \\ &\quad - k_0'' \theta_{\text{CH}_3\text{CHO}} = 0 \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \Gamma \frac{d\theta_{\text{CH}_3\text{CO}}}{dt} &= k_1 C_{\text{ethanol}} (1 - \Sigma\theta) \exp\left(\frac{\alpha_2 F \eta}{RT}\right) \\ &\quad - k_1' \theta_{\text{CH}_3\text{CO}} \exp\left(\frac{-(1 - \alpha_2) F \eta}{RT}\right) \\ &\quad - k_5 \theta_{\text{OH}} \theta_{\text{CH}_3\text{CO}} = 0 \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \Gamma \frac{d\theta_{\text{OH}}}{dt} &= k_4 (1 - \Sigma\theta) \exp\left(\frac{\alpha_3 F \eta}{RT}\right) \\ &\quad - k_4' \theta_{\text{OH}} \exp\left(\frac{-(1 - \alpha_3) F \eta}{RT}\right) \\ &\quad - k_5 \theta_{\text{OH}} \theta_{\text{CH}_3\text{CO}} = 0 \end{aligned} \quad (11)$$

89 The coverages for each species are calculated as a function of the over-  
 90 potential  $\eta$ , and then are used to calculate the cell current density (Eq. 12),  
 91 taking into account the number of electrons in each of the electrooxidation  
 92 steps (Eqs. 4, 6 and 7). Kinetic parameters used in the model are presented  
 93 in Table 1.

$$\begin{aligned} j_{\text{real}} &= 2F \left( k_0 C_{\text{ethanol}} (1 - \Sigma\theta) \exp\left(\frac{\alpha_1 F \eta}{RT}\right) \right) \\ &\quad + 3F \left( k_1 C_{\text{ethanol}} (1 - \Sigma\theta) \exp\left(\frac{\alpha_2 F \eta}{RT}\right) \right) \\ &\quad + F \left( k_4 (1 - \Sigma\theta) \exp\left(\frac{\alpha_3 F \eta}{RT}\right) \right) \end{aligned} \quad (12)$$

Parameter	Symbol	Value	Ref.
Kinetic constant	$k_0$	$2.10^{-5}ms^{-1}$	Fitted
Kinetic constant	$k'_0$	0	[8]
Kinetic constant	$k''_0$	$0.01 \text{ mol } m^{-2}s^{-1}$	[8]
Kinetic constant	$k_1$	$7.10^{-8} \text{ m } s^{-1}$	[8]
Kinetic constant	$k'_1$	0	[8]
Kinetic constant	$k_4$	$2.10^{-3} \text{ mol } m^{-2}s^{-1}$	Fitted
Kinetic constant	$k'_4$	$1 \text{ mol } m^{-2}s^{-1}$	[8]
Kinetic constant	$k_5$	$4.10^{-3} \text{ mol } m^{-2}s^{-1}$	Fitted
Anode transfer coefficient	$\alpha_1$	0.5	[8]
Anode transfer coefficient	$\alpha_2$	0.65	Fitted
Anode transfer coefficient	$\alpha_3$	0.5	[8]
Faraday constant	F	$96498 \text{ A s } mol^{-1}$	-
Gas constant	R	$8.314 \text{ V C } K^{-1}mol^{-1}$	-

Table 1: Kinetic parameters in the model

94 *2.3. Governing equations*

95 The continuity equation, given the aforementioned model assumptions, is  
 96 written as Eq. 13:

$$\nabla \cdot (\varepsilon \rho \vec{u}) = S_{mass} \quad (13)$$

97 Where  $\varepsilon$  is the porosity (diffusion layers, membrane),  $\rho$  is the density,  $\vec{u}$   
 98 the velocity and  $S_{mass}$  the source term in the catalyst region.

$$S_{mass,ideal} = S_{ethanol,ideal} + S_{H_2O} + S_{CO_2} = 0 \quad (14)$$

$$S_{mass,real} = S_{ethanol,real} + S_{H_2O} + S_{acetic\ acid} + S_{acetaldehyde} = 0 \quad (15)$$

99 The source term,  $S_{mass}$  ( $\text{kg m}^2 \text{ s}^{-1}$ ), is a function of current density and  
 100 refers to the consumption and formation of chemical species in the catalyst  
 101 region, and its sum must be zero. The sum is computed differently for each  
 102 model (Eqs. 14 and 15). For ethanol it is calculated according to Eqs. 16 and  
 103 17, where  $M_{et}$  is the molar mass of ethanol and F is the Faraday constant.  
 104 The term  $j_{real}^*$  refers to the current density due to electrooxidation of ethanol  
 105 molecules, and is equal to the first and seconds terms of the right hand side

106 of Eq. 12. This equation needs to be balanced in regard to the number of  
 107 ethanol and electron moles, hence the factor 10 in the denominator.

$$S_{ethanol,ideal} = -\frac{j_{ideal}(M_{et})}{12F} \quad (16)$$

$$S_{ethanol,real} = -\frac{j_{real}^*(M_{et})}{10F} \quad (17)$$

108 The momentum balance is written as Eq. 18. The momentum source-  
 109 term  $S_{mom}$  is given by Darcy's Law in (Eq. 19) the porous regions, where a  
 110 permeability  $K$  ( $m^2$ ) for the medium is provided.

$$\nabla \cdot (\varepsilon \rho \vec{u} \vec{u}) = -\varepsilon \nabla P + \varepsilon \mu \nabla \vec{u} + \varepsilon S_{mom} \quad (18)$$

$$S_{mom} = -\frac{\mu}{K} \vec{u} \quad (19)$$

111 A non-isothermal model was also considered in order to evaluate heat  
 112 removal capabilities of the anode flow designs investigated in this work.  
 113 These simulations were performed with the complete ethanol oxidation (ideal  
 114 model), given the lack of data to take into account how temperature affects  
 115 the several kinetic constants of the realistic model. Heat generation was modeled  
 116 using the enthalpy of reaction and the Joule effect. The energy balance  
 117 is written as follows (Eq. 20):

$$\nabla \cdot (\varepsilon \rho \vec{u} T) = \nabla \cdot \left( \frac{k}{C_p} \nabla T \right) + S_t \quad (20)$$

118 The thermal source-term  $S_t$  is the sum of heat generated by chemical  
 119 reactions and the Joule effect, and is given in  $W m^{-2}$  units. Heat of reaction  
 120 was calculated based on the rate of consumption of ethanol through the  
 121 complete oxidation model. Heat generated through the Joule effect was calculated  
 122 based on the membrane resistance and current density values. The non-isothermal  
 123 simulations were carried out with an overpotential of 0.37 V.  
 124 Under these conditions, the source-term was estimated as approximately 400  
 125  $W m^{-2}$ .

$$S_t = Q_{reac} + Q_{joule} \quad (21)$$

$$Q_{reac} = \frac{j \Delta H_r}{nF} \quad (22)$$

$$Q_{joule} = R_{mem}j^2 \quad (23)$$

126 Additional parameters used in the simulations are presented in Table 2.  
 127 Some of the parameters are the same as in the original work of Sousa et al.  
 128 (2008) [8], and others (required to the 3D modeling) were found in literature  
 129 and in other works, such as the permeability [19] and membrane porosity  
 130 [20].

Parameters	Symbol	Value	Ref.
Ethanol diffusivity	$D_{et}$	$6 \cdot 10^{-9} m^2 s^{-1}$	[8]
Diffusion layer porosity	$\varepsilon_p$	0.9	[8]
PEM porosity	$\varepsilon_m$	0.04	[21]
Permeability	$K_{perm}$	$1 \cdot 10^{-12} m^2$	[19]
Enthalpy of reaction (complete oxidation)	$\Delta H_{reac}$	169.3 kJ mol <sup>-1</sup>	-
Temperature	T	90°C (363 K)	[8]

Table 2: Physical parameters of the CFD simulations

### 131 3. Results and Discussion

#### 132 3.1. Ideal model (complete ethanol oxidation)

133 The ideal model, in which ethanol undergoes complete oxidation, was  
 134 implemented in a 3D geometry. In order to validate the 3D DEFC model  
 135 in the present work, fuel cell performance was obtained and compared with  
 136 results from Sousa et al. (2008) [8], where the authors presented a 2D DEFC  
 137 model. Current density was obtained at an overpotential range between 0  
 138 and 0.43 V. In Fig 1 the comparison between both models is presented, and  
 139 a good agreement is observed.

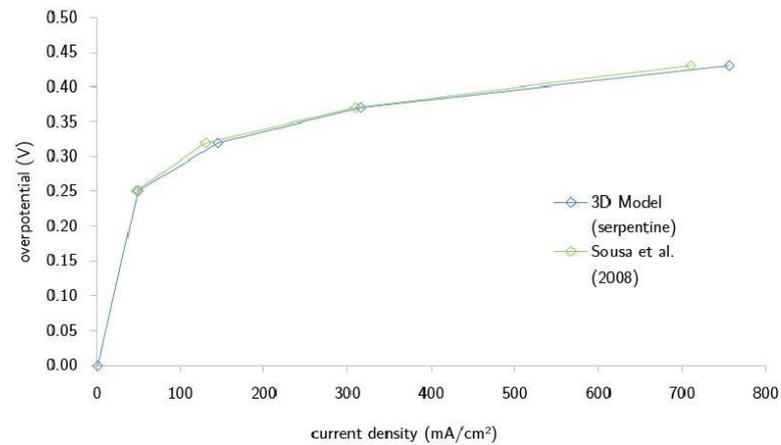


Figure 1: Comparison between the ideal DEFC model implemented in 2D and 3D geometries. Performance evaluated at 90°C.

140 The five anode flow designs were then evaluated with the 3D geometry,  
 141 using the ideal model (Fig. 2). For lower overpotential values, a negligible  
 142 difference in performance was observed between the designs. However, the  
 143 performance gap is widened for higher overpotentials, with a 23% difference in  
 144 current density between the lowest and highest performing designs: parallel  
 145 and interdigitated, respectively.

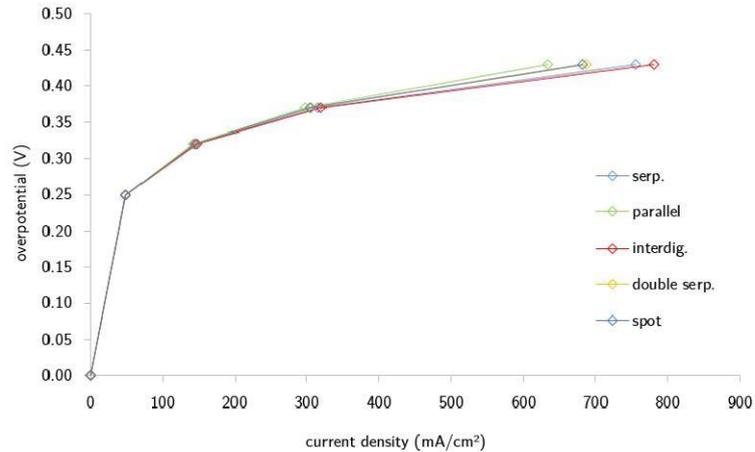


Figure 2: Simulation results for the ideal model. Performances of DEFCs at 90°C for all anode flow designs evaluated.

### 146 3.2. Realistic model (partial ethanol oxidation)

#### 147 3.2.1. Parameter fitting and surface coverages

148 A parameter fitting was performed for the realistic model, seeking a more  
 149 precise solution and better fit with the experimental data available [16]. Four  
 150 kinetic parameters from the original model (Table 1) were readjusted by  
 151 solving the non-linear system of equations (Eqs. 9 to 11) through a Newton-  
 152 Raphson algorithm. The surface coverage of the adsorbed species  $CH_3CO_{ads}$ ,  
 153  $CH_3CHO_{ads}$  and  $OH_{ads}$  were calculated using the model with the adjusted  
 154 parameters and are compared with the original work [8] in Figs. 3 and 4. A  
 155 decrease in  $OH_{ads}$  surface coverage was observed after the parameter fitting.

156 It is important to notice here that  $k_0$ ,  $k_5$  and  $\alpha_2$  (named  $\alpha_1$  in the paper by  
 157 Sousa et. al, [8]) were non-optimized parameters in the original work (their  
 158 values were only "assumed" at that moment). Now, after parameter fitting,  
 159 they present optimized values. Parameter  $k_4$ , in turn, was also optimized for  
 160 better modeling performance.

161 In Fig. 5 a good agreement between the fitted realistic model and exper-  
 162 imental data was obtained. In the model curve, at higher overpotentials a  
 163 *curl* can be noticed, which was also observed in others works [22, 23]. This

164 phenomena is explained by the competition for adsorption sites. In bi- and  
 165 tri-metallic Pt-based catalysts, different adsorption sites are available for the  
 166 chemical species, but the current model does not make a distinction between  
 167 them due to lack of available kinetic data. In the same figure, it is also easily  
 168 noticeable how the ideal model greatly deviates from the experimental data.

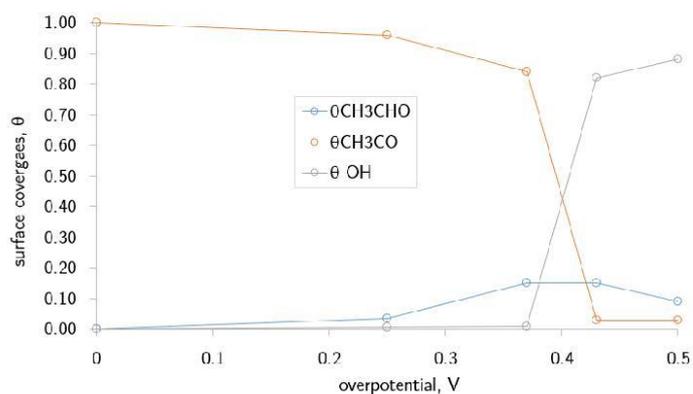


Figure 3: Surface coverages of adsorbed species before parameter fitting. [8] Overpotential range between 0 and 0.5 V.

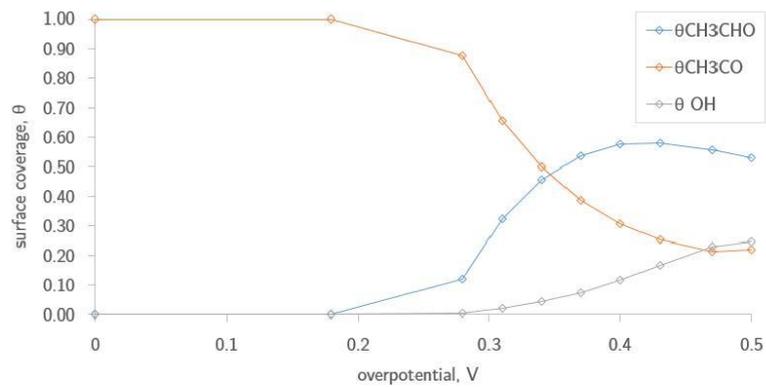


Figure 4: Surface coverages of adsorbed species after parameter fitting. Overpotential range between 0 and 0.5 V.

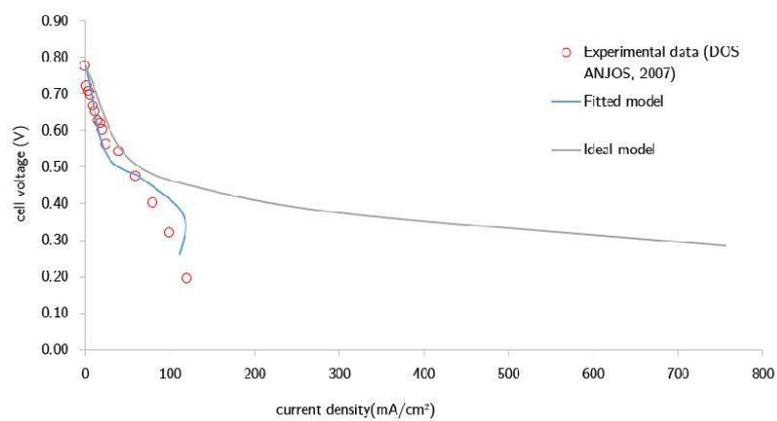


Figure 5: Fitted model (realistic), experimental data and ideal model for comparison.

169 *3.2.2. Simulation results - Analysis of the influence of different flow field*  
170 *designs*

171 The profiles evaluated in the CFD simulations are: velocity, pressure and  
172 ethanol concentration at the catalyst region. An anode overpotential value  
173 of 0.37 V was considered for these profiles.

174 In Fig. 6 the contour plots of ethanol concentration in the catalyst region,  
175 located between the diffusion layer and the proton-exchange membrane, are  
176 shown. This is a region of interest for the fuel distribution, as argued in other  
177 works [17, 19, 24, 25], since an homogeneous concentration profile positively  
178 impacts the fuel cell performance. In the serpentine and double serpentine  
179 anode flow designs, a higher concentration of ethanol near the inlet region  
180 can be observed. In the parallel channels the central region has significantly  
181 lower fuel concentration than the rest of the cell. In the spot geometry, the  
182 profile is reasonably homogeneous, with lower concentrations in the lateral  
183 regions. Finally, in the interdigitated flow design, higher fuel concentration  
184 is observed directly below the flow channels.

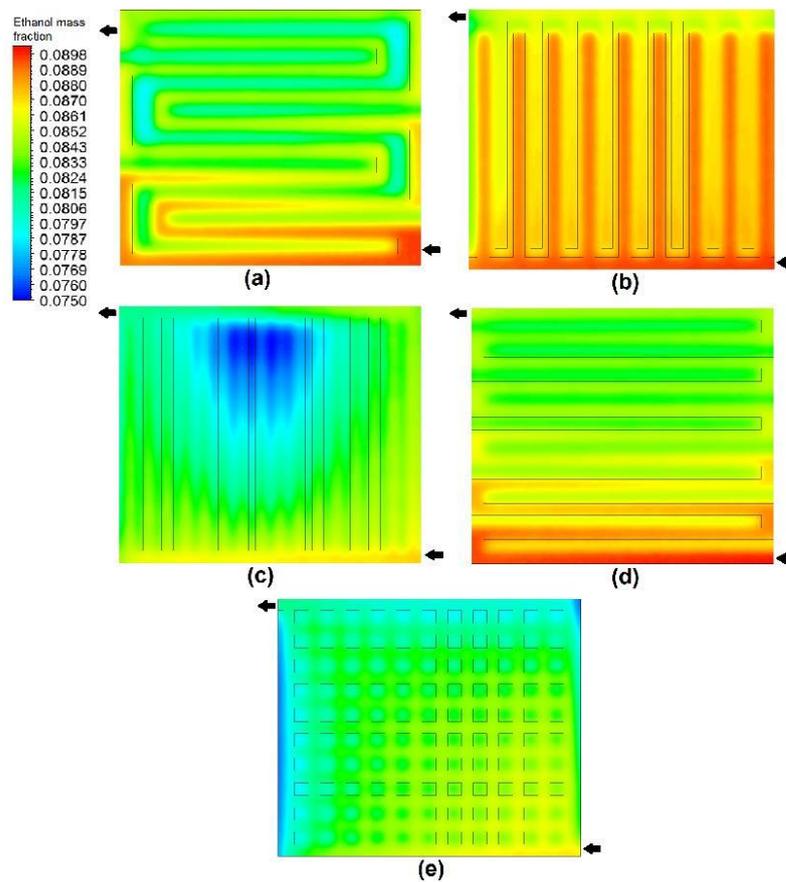


Figure 6: Fuel concentration profiles in the catalyst region. Anode overpotential of 0.37 V. Anode flow designs: (a) double serpentine; (b) interdigitated; (c) parallel; (d) serpentine; (e) spot.

185 The lower concentrations observed in the parallel and spot flow designs  
 186 may be explained by the presence of a preferential flow effect. A streamline

187 plot shown in Fig. 7 confirms this hypothesis. Most of the solutions flows  
 188 through the central region in the spot geometry, whereas in the parallel  
 189 geometry the flow is concentrated in the side channels, possibly explaining  
 190 the lower concentration regions observed in Fig. 6c and 6e.

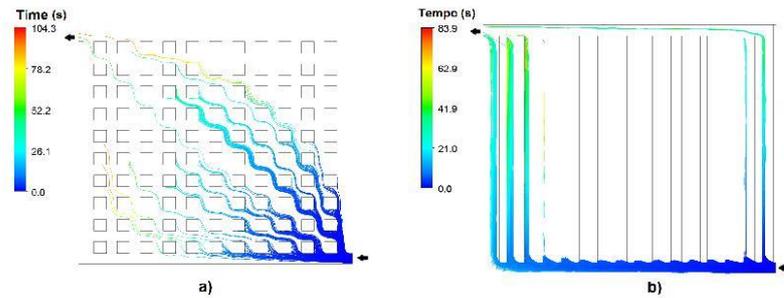


Figure 7: Streamlines plot from the inlet region: (a) spot; (b) parallel.

191 Uniform velocity profiles and velocity values close to those of the inlet  
 192 region favor heat and by-products removal [17]. These features can be ob-  
 193 served in Fig. 8 for the serpentine and double serpentine flow designs, where  
 194 the velocity remains approximately constant throughout the channels with  
 195 a value close to the inlet velocity. The remaining flow designs present sub-  
 196 stantially lower velocities due to the presence of multiple channels. In the  
 197 interdigitated flow channels, due to how the channels are designed, the solu-  
 198 tion is forced to flow in the direction of the diffusion layers, and the result is  
 199 lower velocities within the channels.

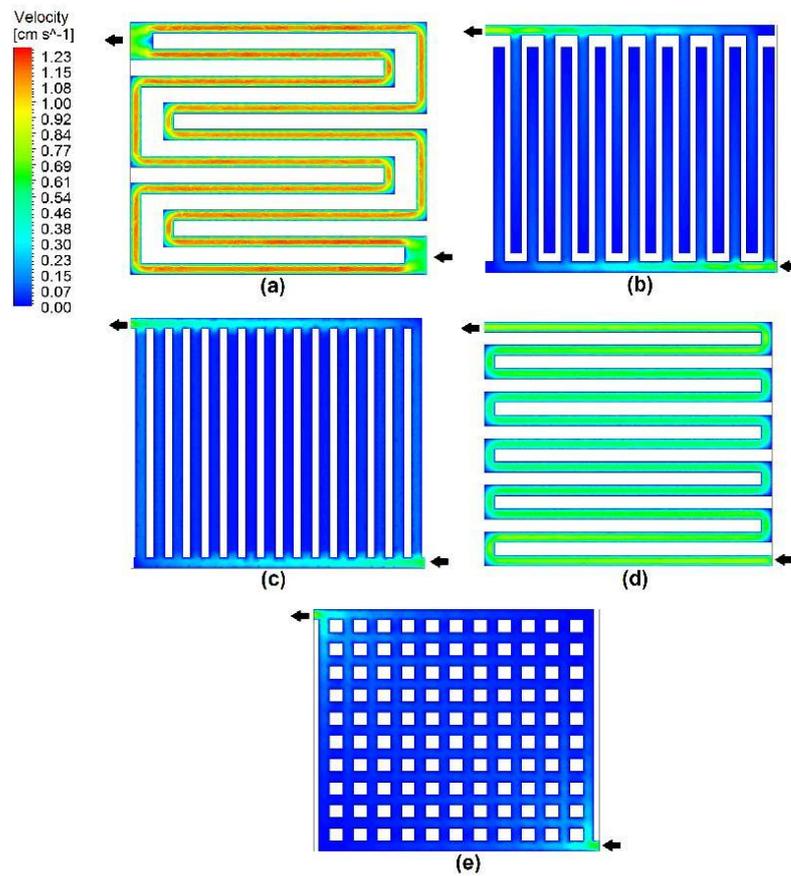


Figure 8: Velocity profiles in the anode flow channels: (a) double serpentine; (b) interdigitated; (c) parallel; (d) serpentine; (e) spot.

200 Pressure profiles can be analyzed in terms of required pumping energy for  
 201 the solution, by-products removal and mass transfer. The higher the pressure  
 202 drop, more energy is required to pump the solution, but by-products removal  
 203 is better, lowering mass-transport polarization effects [17, 26]. Fig. 9 shows  
 204 the pressure profiles for the anode flow channel designs evaluated in this

205 work. On spot and parallel designs, very low pressure values are observed:  
206 0.6 and 1.3 Pa, respectively. This, again, is due to the presence of multiple  
207 channels where the solution flows. Double serpentine and serpentine designs  
208 present higher values in the inlet region (17.9 and 25.8 Pa, respectively). The  
209 interdigitated design presents a uniform pressure profile in the inlet channels  
210 of 15.7 Pa. From these results, a better heat and by-products removal can be  
211 expected in the double serpentine and serpentine anode flow channel designs.

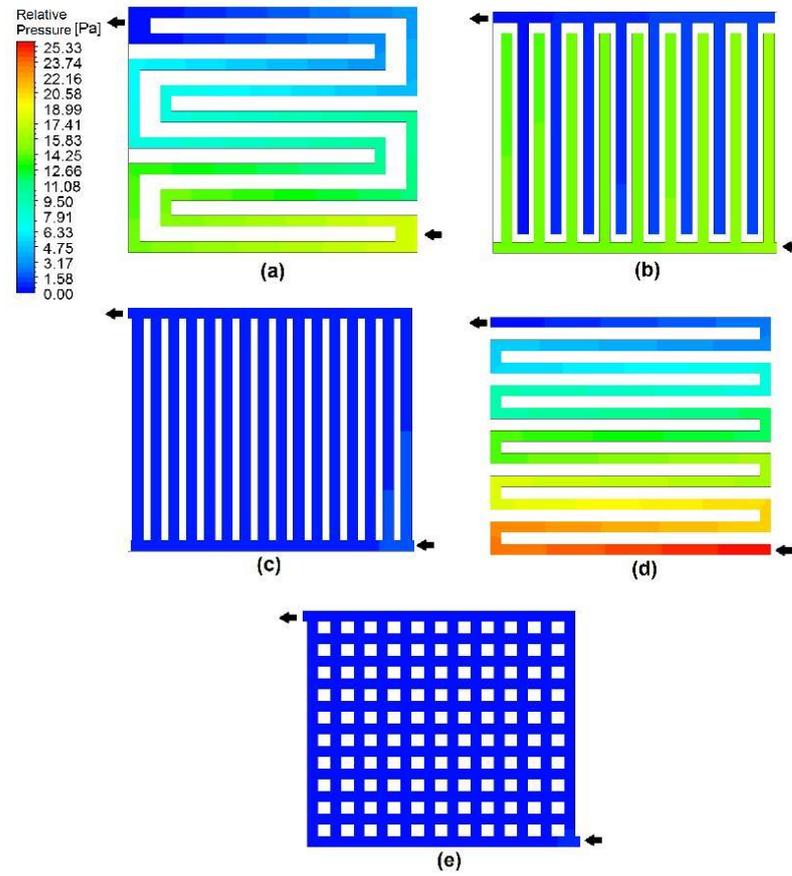


Figure 9: Pressure profiles in the anode flow channels: (a) double serpentine; (b) interdigitated; (c) parallel; (d) serpentine; (e) spot.

## 212 3.3. Thermal modeling

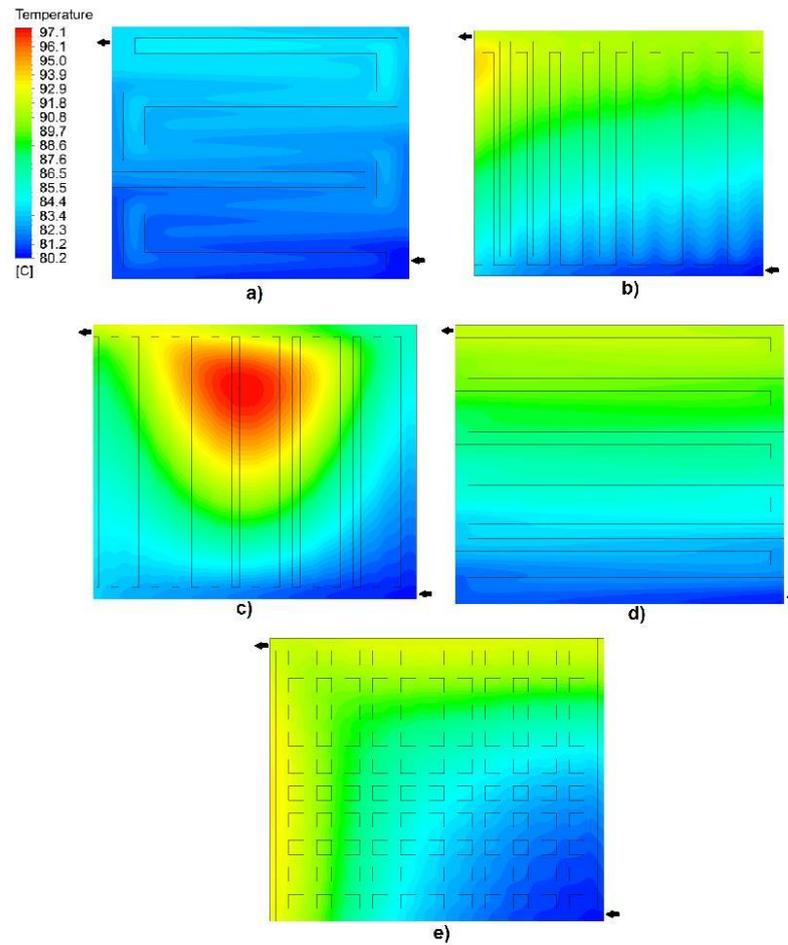


Figure 10: Temperature profiles in the catalyst region (complete oxidation, anode overpotential = 0.37 V): (a) double serpentine; (b) interdigitated; (c) parallel; (d) serpentine; (e) spot.

213 In Fig. 10 a reasonably uniform temperature distribution and lower tem-  
214 perature values can be observed for the double serpentine design due to better  
215 heat removal, which confirms the observations made for the velocity profile  
216 in this anode flow design. For the interdigitated, serpentine and spot anode  
217 flow designs, temperature ranges are similar. The lowest temperatures are  
218 found in the inlet vicinity. The heat generated by electrochemical reactions  
219 and the Joule effect cause the temperature in other regions of the cell to  
220 raise. A very noticeable high temperature ( $97^{\circ}\text{C}$ ) region is observed in the  
221 parallel anode flow design, possibly due to the aforementioned preferential  
222 flow effect, which greatly hinders heat removal and causes temperature to  
223 increase.

224 Fuel cell performance was evaluated through current density in these non-  
225 isothermal simulations for a single overpotential value ( $0.37\text{ V}$ ). In this sce-  
226 nario, double-serpentine anode flow design presented the best performance  
227 ( $304.4\text{ mA cm}^{-2}$ ), followed by serpentine ( $288.0\text{ mA cm}^{-2}$ ) and interdigitated  
228 ( $286.1\text{ mA cm}^{-2}$ ). Spot and parallel presented the lowest performances, with  
229  $279.6$  and  $270.0\text{ mA cm}^{-2}$  respectively. Even though these results are derived  
230 from the ideal model, they shed some light on how heat removal is influenced  
231 by different anode flow designs, thus impacting fuel cell performance. More-  
232 over, a uniform temperature distribution also favors the durability of the fuel  
233 cell.

#### 234 4. Conclusions

235 Fluid dynamics properties of DEFCs are an important aspect that can  
236 be effectively investigated through computational models and CFD tools.  
237 This work showed that an adsorption-based model for the electrocatalysis  
238 of ethanol in Pt-based catalysts on DEFCs have a fairly good agreement  
239 with experimental data. Anode flow designs play an important role in fuel  
240 distribution, velocity and pressure profiles and heat removal. A DEFC with  
241 the interdigitated flow field presented better performance in an isothermal  
242 DEFC model. Preferential flow, an undesired side effect of multiple channels  
243 in the flow field design, was observed in the parallel and spot designs, which  
244 led to a non-uniform fuel distribution in the fuel cell. Simulations from a  
245 non-isothermal model (complete ethanol oxidation) showed that the double-  
246 serpentine flow design, due to its better heat removal capabilities, allowed the  
247 modeled fuel cell to reach the best performance among the five flow designs  
248 evaluated.