

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Simulação e operação de célula de combustível com
geração *in situ* de hidrogênio através da corrosão
alcalina do alumínio**

TESE DE DOUTORADO

Cleiton Bittencourt da Porciúncula

Porto Alegre

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Simulação e operação de célula de combustível com
geração *in situ* de hidrogênio através da corrosão
alcalina do alumínio**

TESE DE DOUTORADO

Cleiton Bittencourt da Porciúncula

Tese de Doutorado apresentada como
requisito para obtenção do título de
Doutor em Engenharia Química.

Áreas de concentração: Reatores,
Eletroquímica, Modelagem e
Simulação.

Orientadores:
Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio
Prof.^a Dra. Isabel Cristina Tessaro

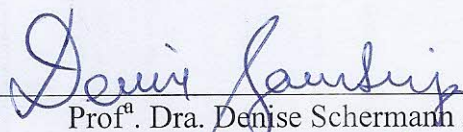
Porto Alegre

2013

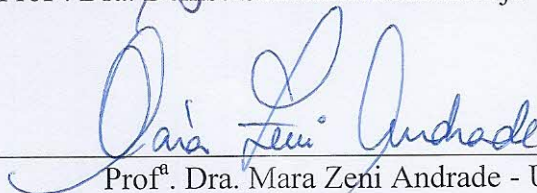
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese *Simulação e operação de célula de combustível com geração in situ de hidrogênio através da corrosão alcalina do alumínio*, elaborada por Cleiton Bittencourt da Porciúncula, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

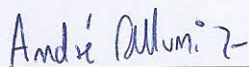
Comissão Examinadora:



Prof.^a. Dra. Denise Scherman Azambuja –IQ/UFRGS



Prof.^a. Dra. Mara Zeni Andrade - UCS



Prof. Dr. André Rodrigues Muniz – DEQUI/UFRGS

Agradecimentos

À minha família, por me apoiar quando eu mais precisar, mesmo sem entender muitas das minhas decisões.

Aos meus orientadores, por acreditarem na minha ideia e viabilidade do projeto.

Aos meus bolsistas Marcos Gerchmann e Rafael Marchese, pelo auxílio e troca de ideias nos experimentos.

Aos meus colegas e amigos, antigos e novos, que me acompanharam nesta jornada.

"É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta onde não conhecem nem vitória, nem derrota."

(Theodore Roosevelt)

Resumo

Células de combustível são dispositivos onde ocorre a oxidação eletroquímica de um combustível, apresentando maior eficiência, segurança e escalabilidade do que a maioria dos motores de combustão interna. A geração de hidrogênio a partir do alumínio possui a vantagem de utilizar-se metal que pode ser completamente recuperado, reciclado e reprocessado. Além disso, refugos feitos à base de alumínio tais como: latas de bebidas; peças de dispositivos eletrônicos; brinquedos; dentre outros, podem ser utilizados para geração de hidrogênio, o que incentivaria a reciclagem de materiais. A reação ocorre com a água na presença de álcalis fortes, tais como NaOH e KOH, que atuam como catalisadores, não sendo assim consumidos no processo.

O objetivo principal deste trabalho é a construção de uma célula de combustível de baixa temperatura, denominada na literatura de PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*, Célula de Combustível com Membrana de Troca de Prótons) acoplada à geração local de hidrogênio por meio da corrosão alcalina do alumínio.

Foram realizados experimentos variando-se os seguintes itens: concentração dos álcalis (de 1 a 3 mol·L⁻¹), temperatura (295 a 345 K) e forma do metal (folhas de alumínio com 0,02 mm de espessura, lâminas com 0,5 mm e com 1 mm de espessura). Nesta primeira etapa, verificou-se que a concentração e temperatura influenciam fortemente a reação. Os tempos de reação variaram desde valores próximos de 2 minutos (reação de folhas de alumínio em presença de NaOH a 3 mol·L⁻¹ na temperatura de 325 K) até tempos da ordem de 700 minutos (em experimentos utilizando lâminas de 1 mm a 315 K em presença de KOH 1 mol·L⁻¹). A análise de difração de raios-x juntamente com a microscopia eletrônica de varredura (MEV) confirmou a presença de

hidróxido de alumínio na forma de um precipitado de gibsita sobre uma amostra metálica após reação com NaOH, possibilitando a visualização da estrutura cristalina deste precipitado. Após construção e operação do reator alumínio-água acoplado à célula de combustível, obteve-se valores de diferença de potencial máximos da ordem de 150 mV e densidade de corrente máxima próxima a $5 \cdot 10^{-3} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Estes valores encontram-se muito abaixo dos valores esperados para uma célula de combustível de hidrogênio comum (ao redor de 700 mV e 200-400 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, respectivamente). Um modelo transiente simplificado do sistema, baseado em balanços de massa, energia e carga elétrica, foi utilizado para a compreensão do funcionamento do dispositivo. Assim, verificou-se que uma das possíveis causas da operação estar abaixo da eficiência esperada foi devido à baixa relação estequiométrica entre oxigênio alimentado por difusão do ar e vazão de hidrogênio obtido a partir da reação entre alumínio e água.

Abstract

Fuel Cells are devices where electrochemical oxidation of a fuel occurs, showing more efficiency, safety and scalability than most of the internal combustion engines. The production of hydrogen from aluminum has the advantage to utilize a metal that might be completely recovered, recycled and re-processed. Moreover, wastes made with aluminum such drink cans, pieces of electronic devices, toys, among others, are possible to be utilized to generate hydrogen, which would encourage the material recycling. The reaction occurs with the water in the presence of strong alkali like NaOH and KOH, which act as catalysts, so not being consumed in the process.

The main objective of this work is the construction of a low temperature fuel cell, named in the literature as PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) coupled to local hydrogen generation by means of the aluminum alkaline corrosion.

Experiments were conducted by varying the following items: alkali concentration ($1-3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), temperature ($295-345 \text{ K}$) and metal shape (0.02 mm thick aluminum foils, 0.5 mm and 1 mm thick aluminum plates). In this first step, it has been verified that the concentration and temperature strongly influence the reaction. The reaction times varied from values close to 2 minutes (aluminum foils in the presence of NaOH $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ at 325 K) up to times about 700 minutes (experiments utilizing 1 mm thick plates at 315 K in the presence of KOH $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Analysis of Scanning Electron Microscopy (SEM) together with X-ray Diffraction (XRD) has confirmed the presence of aluminum oxide as gibbsite precipitate on the metallic sample after reaction with

NaOH, which enabled the visualization of its crystalline structure. After construction and operation of the aluminum-water reactor coupled with the fuel cell, maximum values of electrical potential about 150 mV and current density about $5 \cdot 10^{-3} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ were obtained. These values are very low in comparison with the values expected for common hydrogen fuel cells (about 700 mV and 200–400 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, respectively). A simplified transient model was developed, based on mass, energy and electric charge balances, in order to understand the operation of the device. It has been verified that one of the possible issues of low efficiency of the operation is due to low stoichiometric ratio between oxygen fed by air diffusion and hydrogen mass flow obtained from aluminum–water reaction.

Sumário

Resumo.....	vi
Abstract.....	viii
Sumário.....	x
1. Introdução	1
Objetivos	2
2. Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica de Geração de Hidrogênio e Células de Combustível.....	5
2.1 Geração de hidrogênio a partir da corrosão de metais	5
2.2 Outras formas de produzir hidrogênio	11
2.3 Princípios de funcionamento das células de combustível	13
2.4 Classificação e formas de operação	16
2.5 PEMFC - Aspectos teóricos e operacionais	18
2.5.1 Célula de eletrólito polimérico.....	18
2.5.2 Pratos Bipolares	24
2.5.3 Catalisadores baseados em platina usados em células PEMFC.....	29
2.5.4 Catalisadores não-platínicos usados em células PEMFC.....	33
2.6 Aspectos eletroquímicos das células de combustível.....	34
2.6.1 Diferença de potencial de uma célula eletroquímica	34
2.6.2 Cinética das reações que ocorrem no eletrodo.....	37
3. Modelagem Matemática	43
3.1 Reação Alumínio-Água: Modelagem Cinética	43
3.2 Célula de Combustível e Reator Alumínio-água: Balanços de massa, Energia e de Cargas.....	49
4. Materiais e Métodos.....	68
4.1 Avaliação da cinética de reação	68
4.2 Análises Físicas - MEV e XRD.....	70
4.3 Avaliação do comportamento dinâmico da célula de combustível	71

4.4 Metodologia – Simulação numérica da célula de combustível - Comparação qualitativa com os dados experimentais	76
5. Resultados e Discussão	81
5.1 Avaliação da cinética de reação	81
5.2 Estimação de parâmetros cinéticos	92
5.3 Análises Físicas - MEV e XRD.....	102
Conclusões parciais - Análise geral da cinética de reação	104
5.4 Avaliação do funcionamento dinâmico da célula de combustível	105
Conclusões parciais - Funcionamento da célula de combustível	117
5.5 Simulação numérica da célula de combustível	118
Conclusões parciais - Simulação numérica da célula de combustível	125
6. Conclusões finais e sugestões para trabalhos futuros.....	127
Bibliografia	130
Apêndice A – Dedução das Equações de Balanço de Cargas.....	145
Apêndice B - Resultados dos Experimentos Cinéticos	148
Apêndice C - Resultados dos Parâmetros Cinéticos	164
Apêndice D – Medições Eletroquímicas.....	169
Lista de Figuras.....	xii
Lista de Tabelas.....	xvi
Lista de Símbolos, Siglas e Abreviaturas.....	xx
Lista de Símbolos Gregos	xxvi

Lista de Figuras

Figura 1.1: Representação esquemática da célula de combustível para produção de hidrogênio e geração de energia em módulo único.	3
Figura 1.2: Ciclo de uso do alumínio como fonte de energia.....	4
Figura 2.1: Etapas da formação de hidrogênio sobre filme hidratado de óxido de alumínio: (a) Etapa da indução; (b) Etapa de hidratação e crescimento do filme - DENG <i>et al.</i> (2007)..	10
Figura 2.2: Esquema de funcionamento de uma célula de combustível.....	14
Figura 2.3: Esquema de uma unidade básica ou "pilha" de uma PEMFC, adaptado de PERRY (2008)	18
Figura 2.4: Esquema do agrupamento em série de células PEMFC, adaptado de COSTAMAGNA (2001).....	19
Figura 2.5: Membranas de troca de íons: catiônicas e aniônicas - MULDER (1996).....	20
Figura 2.6: Estrutura molecular da Nafion® - DHATHATHREYAN e RAJALAKSHMI in: BASU (2007).....	20
Figura 2.7: Estrutura da membrana de Nafion® após tratamento com solução de hidróxido de sódio - MULDER (1996)	21
Figura 2.8: Canais de escoamento para célula de combustível tipo DMFC: (a) serpentina; (b) paralelo; (c) grade; (d) interdigital - ZHAO <i>et al</i> (2009)	27
Figura 2.9: Configurações da célula: (a) célula única: MEA (<i>Membrane Electrode Assembly</i> ou Conjunto Membrana Eletrodo); (b) célula dupla - QIAN <i>et al</i> (2006).....	28
Figura 2.10: Configurações da pilha formada de células de combustível: (a) paralelo bipolar; (b) paralelo bicélula; (c) tira monopolar - QIAN <i>et al</i> (2006).....	28
Figura 2.11: Configurações para alimentação do combustível: (a) em série; (b) em paralelo - QIAN <i>et al</i> (2006).....	29
Figura 2.12: Esquema da pilha ou célula de Daniell	35
Figura 2.13: Relação entre Energia livre e diferenças de potencial. – (a) Curva completa; (b) Ampliação do retângulo demarcado em (a). Adaptado de BARD e FAULKNER (2001).....	39
Figura 3.1: Esquema do reator alumínio-água acoplado ao MEA da célula de combustível (fora de escala) juntamente com as variáveis dinâmicas consideradas na simulação (Equações 3.29, 3.37, 3.40, 3.43, 3.45, 3.48 ou 3.49, 3.69 e 3.70).	50
Figura 3.2: Modelo de circuito equivalente de uma célula de combustível - Extraído de LARMINIE e DICKS (2003).....	63
Figura 4.1: Aparato experimental para determinação da taxa de produção de hidrogênio (a) Foto de uma triplicata; (b) Esquema descritivo	68
Figura 4.2: Diagrama do recipiente para reação alumínio-água. Em (a), vista superior; (b) vista lateral do corpo/peça central onde ficam o álcali e o alumínio; (c) vista lateral da tampa de fundo.	71
Figura 4.3: Célula de combustível e reator alumínio-água, (a) vista superior aberta, (b) vista superior fechada com papel filtro, (c) vista superior com colocação do MEA, (d) vista superior do dispositivo montado, (e) vista lateral do dispositivo montado.	72

Figura 4.4: Fotografias dos componentes do MEA da célula de combustível – (a) Camada difusora de gás (GDL), (b) Membrana de Nafion®	73
Figura 5.1: Volumes de hidrogênio em função do tempo na temperatura de 305 K, para diferentes concentrações de NaOH e KOH - Folha de Alumínio.....	82
Figura 5.2: Taxas de formação de hidrogênio em função do tempo na temperatura de 305 K, para diferentes concentrações de NaOH e KOH - Folha de Alumínio.....	82
Figura 5.3: Volumes de hidrogênio em função do tempo na concentração de $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, em diferentes temperaturas - Folha de Alumínio.....	84
Figura 5.4: Taxas de formação de hidrogênio em função do tempo na concentração de $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, em diferentes temperaturas - Folha de Alumínio.....	84
Figura 5.5: Volumes de hidrogênio em função do tempo na temperatura de 315 K, para diferentes concentrações de NaOH e KOH - Lâminas 0,5 mm.....	86
Figura 5.6: Taxas de formação de hidrogênio em função do tempo na temperatura de 315 K, para diferentes concentrações de NaOH e KOH - Lâminas 0,5 mm.....	87
Figura 5.7: Volumes de hidrogênio em função do tempo na concentração de $2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, em diferentes temperaturas - Lâminas 0,5 mm (tempo total de 980 min).....	88
Figura 5.8: Taxas de formação de hidrogênio em função do tempo na concentração de $2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, em diferentes temperaturas - Lâminas 0,5 mm (tempo total de 980 min).....	88
Figura 5.9: Volumes de hidrogênio em função do tempo na temperatura de 335 K, para diferentes concentrações de NaOH e KOH - Lâminas 1 mm (tempo total de 140 min)	89
Figura 5.10: Taxas de formação de hidrogênio em função do tempo na temperatura de 335 K em diferentes concentrações de NaOH e KOH - Lâminas 1 mm (tempo total de 140 min)	90
Figura 5.11: Volumes de hidrogênio em função do tempo na concentração de $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, em diferentes temperaturas - Lâminas 1 mm (tempo total de 470 min.).....	91
Figura 5.12: Taxas de formação de hidrogênio em função do tempo na concentração de $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, em diferentes temperaturas - Lâminas 1 mm (tempo total de 470 min.).....	91
Figura 5.13: Equacionamento utilizado para obtenção dos parâmetros cinéticos.	93
Figura 5.14: Curvas das regiões controlada pela reação química e transferência de massa para lâminas de alumínio de 1 mm de espessura com NaOH $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a 345 K	94
Figura 5.15: – Constante da reação versus concentração da base para diferentes temperaturas. Ajuste dos dados experimentais foi realizado utilizando a Equação (3.13) para determinação dos parâmetros desta equação - Lâminas de 1 mm, KOH.....	97
Figura 5.16: Imagens de amostras de lâminas de alumínio com 0,5 mm de espessura (lado esquerdo das fotografias) e com 1 mm de espessura (lado direito das fotografias) em diferentes tempos de consumo em solução de NaOH $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	99
Figura 5.17: Determinação de parâmetros intrínsecos da Equação (3.28) - Lâminas de alumínio de 0,5 mm em presença de NaOH.	101
Figura 5.18: Determinação de parâmetros da Equação (3.28) - Folhas de alumínio, KOH..	102
Figura 5.19: Resultado da análise de difração de raios-X de hidróxido de alumínio obtido a partir da reação entre alumínio metálico de 0,5 mm com solução de NaOH $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$:.....	103

Figura 5.20: Microscopia Eletrônica de Varredura de $\text{Al}(\text{OH})_3$ após reação com solução de $\text{NaOH } 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, para diferentes ampliações (a) 5000X, (b) 8000X.	104
Figura 5.21: Resultados de potencial elétrico da operação da célula de combustível em função do tempo. Formação de hidrogênio a partir da reação entre alumínio e água em solução de $\text{NaOH } 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	106
Figura 5.22: Resultados de densidade de corrente da operação da célula de combustível em função do tempo. Formação de hidrogênio a partir da reação entre alumínio e água em solução de $\text{NaOH } 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	106
Figura 5.23: Resultados de temperatura do cátodo da operação da célula de combustível em função do tempo. Formação de hidrogênio a partir da reação entre alumínio e água em solução de $\text{NaOH } 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	107
Figura 5.24: Resultados de potencial elétrico da operação da célula de combustível em função do tempo. Formação de hidrogênio a partir da reação entre alumínio e água em solução de $\text{KOH } 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	107
Figura 5.25: Resultados de densidade de corrente da operação da célula de combustível em função do tempo. Formação de hidrogênio a partir da reação entre alumínio e água em solução de $\text{KOH } 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	108
Figura 5.26: Resultados de temperatura do cátodo da operação da célula de combustível em função do tempo. Formação de hidrogênio a partir da reação entre alumínio e água em solução de $\text{KOH } 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	108
Figura 5.27: Resultados de potencial elétrico da operação da célula de combustível em função do tempo. Formação de hidrogênio a partir da reação entre alumínio e água em solução de $\text{NaOH } 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	110
Figura 5.28: Resultados de densidade de corrente da operação da célula de combustível em função do tempo. Formação de hidrogênio a partir da reação entre alumínio e água em solução de $\text{NaOH } 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	111
Figura 5.29: Resultados de temperatura do cátodo da operação da célula de combustível em função do tempo. Formação de hidrogênio a partir da reação entre alumínio e água em solução de $\text{NaOH } 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	111
Figura 5.30: Resultados de potencial elétrico da operação da célula de combustível em função do tempo. Formação de hidrogênio a partir da reação entre alumínio e água em solução de $\text{KOH } 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	112
Figura 5.31: Resultados de densidade de corrente da operação da célula de combustível em função do tempo. Formação de hidrogênio a partir da reação entre alumínio e água em solução de $\text{KOH } 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	112
Figura 5.32: Resultados de temperatura do cátodo da operação da célula de combustível em função do tempo. Formação de hidrogênio a partir da reação entre alumínio e água em solução de $\text{KOH } 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	113
Figura 5.33: Simulação dinâmica da densidade de corrente líquida para um tempo de 2,7 horas (10^4 s), para o sistema ilustrado na Figura 3.1, representativo da célula de combustível ilustrada na Figura 4.3.	118
Figura 5.34: Simulação dinâmica da diferença de potencial para um tempo de 1 hora, para o sistema ilustrado na Figura 3.1, representativo da célula de combustível ilustrada na Figura 4.3.....	119

Figura 5.35: Simulação dinâmica da temperatura do cátodo, condutividade elétrica e teor de água na membrana para um tempo de 1 hora, para o sistema ilustrado na Figura 3.1, representativo da célula de combustível ilustrada na Figura 4.3..	120
Figura 5.36: Grau de saturação de água no ânodo em função do tempo, para o sistema ilustrado na Figura 3.1, representativo da célula de combustível ilustrada na Figura 4.3.	122
Figura 5.37: Grau de saturação de água no cátodo em função do tempo, para o sistema ilustrado na Figura 3.1, representativo da célula de combustível ilustrada na Figura 4.3.	122
Figura 5.38: Simulação das razões molares entre: (a) hidrogênio alimentado/consumido no ânodo e (b) oxigênio/hidrogênio alimentados, para o sistema ilustrado na Figura 3.1, representativo da célula de combustível ilustrada na Figura 4.3.	123
Figura 5.39: Razão entre densidades de corrente de troca em função do tempo, para o sistema ilustrado na Figura 3.1, representativo da célula de combustível ilustrada na Figura 4.3.	125

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Principais tipos de células de combustível, temperaturas de operação, reações anódica, catódica e principais aplicações.....	17
Tabela 4.1: Composição das ligas de alumínio (%) - Valores mínimos e máximos permitidos por elemento químico	70
Tabela 4.2: Algumas propriedades do GDL e da membrana	74
Tabela 4.3: Intervalos entre experimentos na concentração de 1 mol.L^{-1} – Utilização de MEA 1.....	76
Tabela 4.4: Intervalos entre experimentos na concentração de 2 mol.L^{-1} – Utilização de MEA 2.....	76
Tabela 5.1: Ordem da reação - Folhas de alumínio.....	95
Tabela 5.2: Ordem da reação - Lâminas de alumínio de 0,5 mm	96
Tabela 5.3: Ordem da reação - Lâminas de alumínio de 1 mm	96
Tabela 5.4: Energia de ativação e velocidade específica de reação para amostras de folhas de alumínio - NaOH.....	97
Tabela 5.5: Energia de ativação e velocidade específica de reação para amostras de lâminas de alumínio de 0,5 mm de espessura - NaOH	98
Tabela 5.6: Energia de ativação e velocidade específica de reação para amostras de lâminas de alumínio de 1 mm de espessura - NaOH	98
Tabela 5.7: Energia de ativação e velocidade específica de reação para amostras de folhas de alumínio - KOH.....	100
Tabela 5.8: de ativação e velocidade específica de reação para amostras de lâminas de alumínio de 0,5 mm de espessura - KOH	100
Tabela 5.9: Energia de ativação e velocidade específica de reação para amostras de Lâminas de alumínio de 1 mm de espessura - KOH.....	100
Tabela 5.10: Intervalos entre experimentos na concentração de 1 mol.L^{-1} – Utilização de MEA 1.....	105
Tabela 5.11: Intervalos entre experimentos na concentração de 2 mol.L^{-1} – Utilização de MEA 2.....	110
Tabela B.1: Tabela B.1 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando NaOH 1,0 M e folhas de alumínio	149
Tabela B.2: Tabela B.2 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando NaOH 1,5M e folhas de alumínio	149
Tabela B.3: Tabela B.3 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando NaOH 2,0M e folhas de alumínio	150
Tabela B.4: Tabela B.4 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando NaOH 2,5M e folhas de alumínio	150
Tabela B.5: Tabela B.5 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando NaOH 3,0M e folhas de alumínio	151

Tabela B.6: Tabela B.6 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando NaOH 1,0M e lâmina de 0,5 mm.....	151
Tabela B.7: Tabela B.7 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando NaOH 1,5M e lâmina de 0,5 mm.....	152
Tabela B.8: Tabela B.8 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando NaOH 2M e lâmina de 0,5 mm.....	152
Tabela B.9: Tabela B.9 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando NaOH 2,5M e lâmina de 0,5 mm.....	153
Tabela B.10: Tabela B.10 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando NaOH 3,0M e lâmina de 0,5 mm.....	153
Tabela B.11: Tabela B.11 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando NaOH 1,0M e lâmina de 1 mm.....	154
Tabela B.12: Tabela B.12 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando NaOH 1,5M e lâmina de 1 mm.....	154
Tabela B.13: Tabela B.13 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando NaOH 2,0M e lâmina de 1 mm.....	155
Tabela B.14: Tabela B.14 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando NaOH 2,5M e lâmina de 1 mm.....	155
Tabela B.15: Tabela B.15 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando NaOH 3,0M e lâmina de 1 mm.....	156
Tabela B.16: Tabela B.16 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando KOH 1,0M e folhas de alumínio.....	156
Tabela B.17: Tabela B.17 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando KOH 1,5M e folhas de alumínio.....	157
Tabela B.18: Tabela B.18 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando KOH 2,0M e folhas de alumínio.....	157
Tabela B.19: Tabela B.19 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando KOH 2,5M e folhas de alumínio.....	158
Tabela B.20: Tabela B.20 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando KOH 3,0M e folhas de alumínio.....	158
Tabela B.21: Tabela B.21 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando KOH 1,0M e lâmina de 0,5 mm.....	159
Tabela B.22: Tabela B.22 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando KOH 1,5M e lâmina de 0,5 mm.....	159
Tabela B.23: Tabela B.23 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando KOH 2,0M e lâmina de 0,5 mm.....	160
Tabela B.24: Tabela B.24 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando KOH 2,5M e lâmina de 0,5 mm.....	160
Tabela B.25: Tabela B.25 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando KOH 3M e lâmina de 0,5 mm.....	161

Tabela B.26: Tabela B.26 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando KOH 1,0M e lâmina de 1 mm.....	161
Tabela B.27: Tabela B.27 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando KOH 1,5M e lâmina de 1 mm.....	162
Tabela B.28: Tabela B.28 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando KOH 2,0M e lâmina de 1 mm.....	162
Tabela B.29: Tabela B.29 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando KOH 2,5M e lâmina de 1 mm.....	163
Tabela B.30: Tabela B.30 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando KOH 3,0M e lâmina de 1 mm.....	163
Tabela C.1: NaOH - Folhas de alumínio - Valores de k_{exp} (Equação 3.11).....	165
Tabela C.2: NaOH - Folhas de alumínio - Valores de R^2 para k_{exp}	165
Tabela C.3: NaOH - Folhas de Alumínio - Valores de k_{tm} (Equação 3.26).....	165
Tabela C.4: NaOH - Folhas de Alumínio - Valores de R^2 para k_{tm}	165
Tabela C.5: NaOH - Lâminas de Alumínio 0,5 mm - Valores de k_{exp} (Equação 3.11).....	165
Tabela C.6: NaOH - Lâminas de Alumínio 0,5 mm - Valores de R^2 para k_{exp}	165
Tabela C.7: NaOH - Lâminas de Alumínio 0,5 mm - Valores de k_{tm} (Equação 3.26).....	165
Tabela C.8: NaOH - Lâminas de Alumínio 0,5 mm - Valores de R^2 para k_{tm}	166
Tabela C.9: NaOH - Lâminas de Alumínio 1 mm - Valores de k_{exp} (Equação 3.11).....	166
Tabela C.10: NaOH - Lâminas de Alumínio 1 mm - Valores de R^2 para k_{exp}	166
Tabela C.11: NaOH - Lâminas de Alumínio 1 mm - Valores de k_{tm} (Equação 3.26).....	166
Tabela C.12: NaOH - Lâminas de Alumínio 1 mm - Valores de R^2 para k_{tm}	166
Tabela C.13: KOH - Folhas de Alumínio - Valores de k_{exp} (Equação 3.11).....	166
Tabela C.14: KOH - Folhas de Alumínio - Valores de R^2 para k_{exp}	166
Tabela C.15: KOH - Folhas de Alumínio - Valores de k_{tm} (Equação 3.26).....	167
Tabela C.16: KOH - Folhas de Alumínio - Valores de R^2 para k_{tm}	167
Tabela C.17: KOH - Lâminas de Alumínio 0,5 mm - Valores de k_{exp} (Equação 3.11).....	167
Tabela C.18: KOH - Lâminas de Alumínio 0,5 mm - Valores de R^2 para k_{exp}	167
Tabela C.19: KOH - Lâminas de Alumínio 0,5 mm - Valores de k_{tm} (Equação 3.26).....	167
Tabela C.20: KOH - Lâminas de Alumínio 0,5 mm - Valores de R^2 para k_{tm}	167
Tabela C.21: KOH - Lâminas de Alumínio 1 mm - Valores de k_{exp} (Equação 3.11).....	167
Tabela C.22: KOH - Lâminas de Alumínio 1 mm - Valores de R^2 para k_{exp}	168
Tabela C.23: KOH - Lâminas de Alumínio 1 mm - Valores de k_{tm} (Equação 3.26).....	168
Tabela C.24: KOH - Lâminas de Alumínio 1 mm - Valores de R^2 para k_{tm}	168
Tabela C.25: NaOH - Folhas de alumínio - Valores de k_{r0} , E_r e R^2	168
Tabela C.26: NaOH - Lâminas de alumínio 0,5 mm - Valores de k_r , E_r e R^2	168
Tabela C.27: NaOH - Lâminas de alumínio 1 mm - Valores de k_r , E_r e R^2	168

Tabela C.28 - KOH - Folhas de alumínio - Valores de k_r , E_r e R^2	168
Tabela C.29 - KOH - Lâminas de alumínio 0,5 mm - Valores de k_r , E_r e R^2	168
Tabela C.30 - KOH - Lâminas de alumínio 1 mm - Valores de k_r , E_r e R^2	168
Tabela D.1: NaOH 1M – MEA 1 – Experimento I.....	170
Tabela D.2: NaOH 1M – MEA 1 – Experimento II	170
Tabela D.3: NaOH 1M – MEA 1 – Experimento III	171
Tabela D.4: NaOH 2M – MEA 2 – Experimento I.....	171
Tabela D.5: NaOH 2M – MEA 2 – Experimento II	172
Tabela D.6: NaOH 2M – MEA 2 – Experimento III	172
Tabela D.7: KOH 1M – MEA 1 – Experimento I.....	173
Tabela D.8: KOH 1M – MEA 1 – Experimento II	173
Tabela D.9: KOH 1M – MEA 1 – Experimento III.....	174
Tabela D.10: KOH 2M – MEA 2 – Experimento I.....	174
Tabela D.11: KOH 2M – MEA 2 – Experimento II	175
Tabela D.12: KOH 2M – MEA 2 – Experimento III.....	175

Lista de Símbolos, Siglas e Abreviaturas

A – Área de um eletrodo, m^2

A_{Al} - Área de uma superfície de alumínio, cm^2

a_j - Atividade química da espécie j , adimensional

\mathbf{a}_n - Vetor normal unitário à superfície de contorno

a_0 – Fator pré-exponencial, s^{-1}

AFC - Alkaline Fuel Cell

AOFC - *Aluminum Oxygen Fuel Cell* (Célula de Combustível de Alumínio Oxigênio)

b - Coeficiente estequiométrico da reação alumínio-água, adimensional

C^* - Concentração global da espécie no complexo ativado, $mol \cdot m^{-3}$

C_a – Capacitância do ânodo, $C \cdot V^{-1}$

\bar{C}_a - Capacitância por unidade de área no ânodo, $F \cdot m^{-2}$

C_c – Capacitância do cátodo, $C \cdot V^{-1}$

\bar{C}_c - Capacitância por unidade de área no cátodo, $F \cdot m^{-2}$

$\bar{C}_{Célula}$ - Capacidade calorífica média da célula de combustível, $J \cdot K^{-1}$

$C_{H_2O(v),k}$ - Concentração de vapor de água, $mol \cdot m^{-3}$

$C_{H_2O(liq),k}^{sat}$ - Concentração de água líquida saturada, $mol \cdot m^{-3}$

C_{OH} - Concentração do álcali, $mol \cdot cm^{-3}$

$C_{O_2,c}$ - Concentração de oxigênio no cátodo, $mol \cdot cm^{-3}$

$C_{P,i}$ – Calor específico do componente i , $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

$C_{P,k}$ – Calor específico de cada seção da célula de combustível ($k=a$, ânodo; $k=c$, cátodo; $k=PEM$, membrana), $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$

$\Delta C_P(T)$ – Variação do calor específico da reação de combustão do hidrogênio, $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

C_R^* - Concentração da espécie reduzida no complexo ativado, $mol \cdot m^{-3}$

C_O^* - Concentração da espécie oxidada no complexo ativado, $mol \cdot m^{-3}$

C_{Red}^* - Concentração da espécie reduzida próxima à superfície do eletrodo, $mol \cdot m^{-3}$

$D_{H_2}(T)$ - Difusividade do hidrogênio expressa, $m^2 \cdot s^{-1}$

DMFC - *Direct Methanol Fuel Cell* (Célula de Combustível de Metanol Direto)

D_{OH} - Difusividade do álcali na camada de hidróxido de alumínio, $\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$

E - Energia de ativação química, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; Potencial elétrico, V

EDS - *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*

ΔE - Diferença de potencial elétrico de circuito aberto, V

$\Delta E_{\text{ativação}}$ - Sobrepotencial de ativação dinâmico, V

$\Delta E_{\text{célula}}$ - Diferença líquida de potencial elétrico da célula de combustível, V

$\Delta E_{\text{transporte}}$ - Sobretensão devido ao transporte de massa, V

E_a - Energia de ativação química da reação anódica, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

E_c - Energia de ativação química da reação catódica, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

E_r - Energia de ativação intrínseca da reação, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

ΔE_{OCP} - Potencial de circuito aberto, V

EW - Massa molar equivalente da membrana seca, $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

F - Constante de Faraday, $96487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

FEP - Fluoroetilenopropileno

$f(s)$ - Razão entre os graus de saturação no cátodo e no ânodo, adimensional

G - Energia livre de Gibbs, J

GLP - Gás Liquefeito de Petróleo

ΔG - Variação da energia livre de Gibbs, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta G^\#$ - Variação da energia livre de Gibbs de ativação no estado de transição, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta G_a^\#$ - Variação da energia de ativação eletroquímica no complexo ativado para a reação anódica, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta G_c^\#$ - Variação da energia de ativação eletroquímica no complexo ativado para a reação catódica, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta G_{a,0}^\#$ - Energia de ativação do complexo ativado no estado de referência para a reação anódica, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta G_{c,0}^\#$ - Energia de ativação do complexo ativado no estado de referência para a reação catódica, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta H^\#$ - Variação de entalpia de ativação no estado de transição, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta H_R(T)$ - Variação da entalpia de combustão do hidrogênio em função da temperatura absoluta, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

ΔH_R^0 – Variação da entalpia de combustão do hidrogênio nas condições padrão, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

I – Corrente total, A

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry* (União Internacional de Química Pura e Aplicada)

j - Densidade de corrente, $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$

j_a - Densidade de corrente anódica, $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$

j_c - Densidade de corrente catódica, $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$

$j_{\text{célula}}$ – Densidade de corrente líquida da célula de combustível, $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$

$j_{\text{célula,máx}}$ – Densidade de corrente líquida máxima da célula de combustível, $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$

j_0 - Densidade de corrente de troca, $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$

$j_{0,a}$ - Densidade de corrente de troca anódica, $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$

$j_{0,c}$ - Densidade de corrente de troca catódica, $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$

\mathbf{J}_S - Vetor densidade linear de corrente sobre um contorno definido, $\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$

k - Constante de velocidade de uma reação química homogênea, s^{-1}

k_0 - Constante global de velocidade da reação eletroquímica, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

k_A - Constante de velocidade da reação anódica, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

k_C - Constante de velocidade da reação catódica, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

$k_{\text{cond},c}$ – termo semi-empírico relacionado à condensação, s^{-1}

$k_{a,0}$ - Velocidade específica da reação anódica, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

$k_{c,0}$ - Velocidade específica da reação catódica, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

k_{exp} - Velocidade específica experimental da etapa controlada pela reação, min^{-1}

$k_{\text{exp},0}$ - Constante cinética experimental da etapa controlada pela reação, min^{-1}

$k_{\text{vap},c}$ – termo semi-empírico relacionado à vaporização, $\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

k_r - Velocidade específica intrínseca experimental da etapa controlada pela reação, min^{-1}

$k_{r,0}$ - Constante cinética intrínseca experimental da etapa controlada pela reação, min^{-1}

L_k – Caminho de difusão na região k da célula de combustível ($k=a$, ânodo; $k=c$, cátodo; $k=\text{PEM}$), m

MCFC - *Molten Carbonate Fuel Cell* (Célula de Combustível de Carbonato Fundido)

$\overline{M}_{\text{gás},k}$ - Massa molar média dos gases na região k da célula de combustível ($k=a$, ânodo; $k=c$, cátodo), $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

$\dot{m}_{gás, reator}$ - Vazão total de gás (hidrogênio e água) alimentado ao ânodo, $kg \cdot s^{-1}$

$\dot{m}_{H_2, a}$ - Vazão mássica de hidrogênio alimentado ao ânodo, $kg \cdot s^{-1}$

$\dot{m}_{H_2O, reator}$ - Vazão mássica de vapor de água alimentada ao ânodo, $kg \cdot s^{-1}$

$m_{i,k}$ – Massa de cada componente i (i = hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e água) na região k da célula de combustível ($k=a$, ânodo; $k=c$, cátodo), kg

$M_{i,k}$ – Massa molar de cada componente i (i = hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e água) na região k da célula de combustível ($k=a$, ânodo; $k=c$, cátodo), $kg \cdot mol^{-1}$

k_{exp} - Coeficiente cinético da região controlada pela reação, min^{-1}

$k_{exp,0}$ - Velocidade específica da reação, min^{-1}

$k_{H_2, PEM}$ - Permeabilidade hidráulica da membrana, $mol \cdot Pa^{-1} \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$

k_r - Coeficiente de velocidade intrínseca da reação, $mol^{(1-n)} \cdot cm^{(3n-2)} \cdot min^{-1}$

k_{tm} - Coeficiente experimental da etapa controlada pela transferência de massa, min^{-1}

L - Espessura de uma placa de alumínio no tempo inicial, cm

L_k – Caminho de difusão na região k da célula de combustível ($k=a$, ânodo; $k=c$, cátodo; $k=PEM$, membrana)

MEA - *Membrane Electrode Assembly* (Conjunto Membrana Eletrodo)

M_{H_2} - Massa molar do hidrogênio, em $kg \cdot mol^{-1}$

$\dot{m}_{H_2, a}$ - Vazão mássica de hidrogênio alimentada ao ânodo, $kg \cdot s^{-1}$

$\dot{m}_{H_2, crossover}$ - Taxa de hidrogênio *crossover*, $kg \cdot s^{-1}$

$m_{i,k}^{inicial}$ – massa inicial do componente i na região k da célula de combustível ($k=a$, ânodo; $k=c$, cátodo), kg

n - Ordem da reação, adimensional

n_j - Número de mols das espécies químicas j , mol

N_{Al} - Número de mols de alumínio, mol

$N_{H_2, obtido}$ - Número de mols de hidrogênio obtidos experimentalmente, mol

$N_{H_2, estequiométrico}$ - Número de mols de hidrogênio obtidos a partir da estequiometria da reação alumínio-água, mol

N_{H_2O} - Número de mols de água, mol

N_i - Número de mols da espécie química i , mol

OCP – *Open Circuit Potencial* (Potencial de Circuito Aberto)

P - Pressão, Pa

$P_{H_2,k}$ - Pressão parcial de hidrogênio na região k da célula de combustível ($k=a$, ânodo; $k=c$, cátodo)

$P_{gás,k}$ - Pressão do gás na região k da célula de combustível ($k=a$, ânodo; $k=c$, cátodo)

P_i - Pressão parcial do componente i , Pa

PAFC - *Phosphoric Acid Fuel Cell* (Célula de Combustível de Ácido Fosfórico)

PEFC - *Polymer Electrolyte Fuel Cell* (Célula de Combustível de Eletrólito Polimérico)

PEMFC - *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (Célula de Combustível de Membrana de Troca de Prótons)

$P_{H_2O(v),k}$ - Pressão de vapor de água em cada região da célula de combustível ($k=a$, ânodo; $k=c$, cátodo), Pa

P_k - Pressão total ($k=a$, ânodo; $k=c$, cátodo), Pa

$P_{O_2,c}$ - Pressão parcial de oxigênio no cátodo, Pa

P_{ref} - Pressão de referência, Pa

P_{sat} - Pressão de saturação, Pa

$P_{sat,c}^{bulk}$ - Pressão de saturação nas redondezas do cátodo, Pa

PFSA - *Perfluorosulfonic Acid* (Ácido Perfluorosulfônico)

PTFE – Poli(tetrafluoretileno)

Q_{OH} - Fluxo de álcali através da superfície do alumínio em qualquer espessura z , $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$

Q_{OHr} - Fluxo de álcali através da superfície do alumínio em reação, $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$

Q_{OHs} - Fluxo de álcali através da superfície externa do alumínio, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$

R - Constante dos gases ideais, $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

R^2 - Coeficiente de explicação obtido a partir de regressão linear

R_a - Resistência elétrica do sobrepotencial de ativação, Ω

R_k - Resistência elétrica de cada seção k da célula ($k=a$, ânodo; $k=c$, cátodo), $\Omega\cdot\text{m}^2$

R_r - Resistência elétrica devido à queda ôhmica, Ω

ΔS^\ddagger - Variação de entropia de ativação no estado de transição, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

s_k - Grau de saturação na região k da célula de combustível ($k=a$, ânodo; $k=c$, cátodo; $k=PEM$), adimensional

SEM – *Scanning Electron Microscopy* (Microscopia Eletrônica de Varredura)

SOFC - *Solid Oxide Fuel Cell* (Célula de Combustível de Óxido Sólido)

S_{cond} – Taxa volumétrica de condensação da água, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$

SPFC - *Solid Polimer Fuel Cell* (Célula de Combustível de Sólido Polimérico)

S_{vap} – Taxa volumétrica de vaporização da água, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$

t - tempo, min.

T – Temperatura absoluta, K

T_c – Temperatura, °C

T_1 - Temperatura absoluta da fonte quente de um ciclo de Carnot, K

T_2 - Temperatura absoluta da fonte fria de um ciclo de Carnot, K

TEM - *Transmission Electron Microscopy*

TFE – Tetrafluoretileno

$T^{inicial}$ – Temperatura inicial, K

T_{reator} – Temperatura da solução de álcali no reator alumínio-água, K

T_{ref} – Temperatura de referência, K

$V'_{crossover}$ – Decréscimo na diferença de potencial líquida devido ao fluxo de hidrogênio *crossover*, V

V_{Al} - Volume de alumínio, cm^3

V_{AT} – Sobrepotencial de ativação no estado estacionário, V

V_{liq} – Volume de água líquida dentro do poro, m^3

V_{poro} – Volume total do poro da matriz porosa, m^3

X_{Al} - Conversão reacional em termos de alumínio consumido, adimensional

XRD - *X-ray Diffraction* (Difração de raios-X)

y – Variável independente do sistema de equações diferenciais

$y_{H_2O(v),k}$ - Fração molar de água vapor na região k da célula de combustível ($k=a$, ânodo; $k=c$, cátodo), adimensional

$y_{i,k}^{inicial}$ – fração molar inicial do componente i na região k da célula de combustível ($k=a$, ânodo; $k=c$, cátodo), adimensional

z - Espessura do alumínio, cm; Coeficiente estequiométrico da reação eletroquímica

$W_{el.}$ - Trabalho elétrico, J

Lista de Símbolos Gregos

α - Coeficiente de transferência de carga, adimensional

α_a - Coeficiente de transferência de carga anódico, adimensional

α_c - Coeficiente de transferência de carga catódico, adimensional

$\Delta\varphi$ - Diferença de potencial entre o metal e o eletrólito, V

ε - Potencial, V

ε_k - Porosidade de cada seção da célula de combustível ($k=a$, ânodo; $k=c$, cátodo; $k=$ PEM, membrana), adimensional

ε_0 - Potencial padrão de eletrodo, V

ε^* - Potencial do eletrodo em relação ao eletrodo de referência na diferença nula de potencial interfases, V

ε_{Carnot} - Eficiência termodinâmica de uma máquina operando no ciclo de Carnot, adimensional

ε_T - Eficiência termodinâmica, adimensional

γ_{H_2} - Coeficiente cinético da oxidação do hidrogênio no ânodo, adimensional

γ_{O_2} - Coeficiente cinético da redução do oxigênio no cátodo, adimensional

γ_j - Coeficiente estequiométrico da atividade da espécie oxidada, adimensional

η_a - Sobrepotencial no ânodo, V

η_c - Sobrepotencial no cátodo, V

$\eta_a^{inicial}$ - Sobrepotencial inicial no ânodo, V

$\eta_c^{inicial}$ - Sobrepotencial inicial no cátodo, V

λ - Teor de água presente na membrana, adimensional

λ_{LV} - Calor latente de condensação-vaporização da água, $J \cdot kg^{-1}$

ν_j - Coeficiente estequiométrico da atividade da espécie reduzida, adimensional

ϕ - Umidade relativa do ar, adimensional

ρ_{Al} - Massa específica do alumínio, mol·cm⁻³

$\rho_{H_2O,liq}$ - Massa específica da água líquida, kg·m⁻³

ρ_k - Massa específica de cada seção da célula de combustível ($k=a$, ânodo; $k=c$, cátodo; $k=$ PEM, membrana), adimensional, kg·m⁻³

ρ_s - Densidade superficial de cargas, F·m⁻²

$\rho_{gás,k}$ - Massa específica do gás na região k da célula de combustível ($k=a$, ânodo; $k=c$, cátodo), kg·m⁻³

$\sigma_{H_2O(l)}$ - Condutividade elétrica da água líquida, $\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$ ou $S\cdot m^{-1}$

ρ_{PEM} - Massa específica da membrana seca, kg·m⁻³

σ_{PEM} - Condutividade elétrica da membrana, $\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$ ou $S\cdot m^{-1}$

σ_{303} - Condutividade elétrica da membrana na temperatura de 30°C, $\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$ ou $S\cdot m^{-1}$

$\omega_{i,k}$ - Fração mássica de cada componente i (i = hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e água) na região k da célula de combustível ($k=a$, ânodo; $k=c$, cátodo)

$\omega_{H_2, reator}$ - Fração mássica de hidrogênio na alimentação, adimensional

$\omega_{H_2, ref}$ - Fração mássica de hidrogênio de referência, adimensional

$\omega_{H_2O, reator}$ - Fração mássica de vapor de água na alimentação, adimensional

$\omega_{O_2, ar}$ - Fração mássica de oxigênio no ar, adimensional

$\omega_{O_2, ref}$ - Fração mássica de oxigênio de referência, adimensional

τ - Tempo total de consumo do alumínio, min.

Capítulo 1

Introdução

Fontes de energia são importantes para o funcionamento da sociedade industrializada moderna. A grande maioria destas fontes é oriunda da queima de derivados de combustíveis como petróleo, carvão e gás natural. Como estes derivados são ricos em carbono, as emissões de gás carbônico devido à queima de tais combustíveis têm preocupado a comunidade internacional devido à possível existência de uma forte relação entre efeito estufa e aumento da concentração de dióxido de carbono na atmosfera, o qual poderia auxiliar na elevação da temperatura climática global. Em função disto, a busca por fontes alternativas e renováveis de geração de energia tem sido intensificada nos últimos anos. Dentre estas várias alternativas, o uso do gás hidrogênio como fonte de energia é muito promissor devido a duas principais características: possui entalpia de combustão muito elevada (poder calorífico inferior de 120 MJ kg^{-1} à temperatura de 298 K, 2,6 vezes mais elevado do que o poder calorífico da gasolina), e o produto de sua combustão é água, sem emissão de poluentes como óxidos de enxofre, monóxido e dióxido de carbono. Apesar destas características favoráveis ao uso do hidrogênio como fonte energética, a existência de uma economia baseada em hidrogênio ainda está longe de ser concretizada, devido à existência de vários obstáculos ao uso deste gás, conforme apresentado a seguir.

- *Inexistência de hidrogênio livre na natureza.* Apesar de ser o elemento mais abundante do universo, o hidrogênio não ocorre livre na forma de H_2 . A maior parte do hidrogênio obtido hoje é a partir da reação de reforma e gaseificação de combustíveis como o

gás natural, biomassa e carvão, além da eletrólise da água. Tais processos ainda contribuem para as emissões de óxidos de carbono na atmosfera, o que acaba cancelando o efeito benéfico da queima limpa do hidrogênio.

- *Dificuldade de armazenagem.* Por ser um gás extremamente leve e apresentar ponto de ebulição na temperatura de 20 K, é um gás muito difícil de liquefazer, pois exige maior energia em comparação com outros gases usuais (tais como GLP, Gás Liquefeito de Petróleo). Como consequência, sua armazenagem é mais difícil, pois exige vasos de armazenamento construídos com materiais mais resistentes a elevadas pressões.
- *Alta inflamabilidade.* O hidrogênio entra em combustão na presença de oxigênio se houver a presença de qualquer fração de eletricidade estática (faísca) ou metal que catalise a queima (como platina ou paládio em pó). Assim, em termos de segurança é um gás que deve ser manipulado com muito cuidado, para evitar riscos de explosões.

Uma alternativa promissora que vem sendo investigada nos últimos anos é a geração de hidrogênio no local de consumo (*in situ*) e na quantidade que será utilizado, conforme a demanda de energia necessária. Uma das reações químicas mais conhecidas é a reação entre metais e água, a qual gera o hidróxido do metal correspondente e gás hidrogênio. Esta reação é extremamente violenta se o metal é alcalino (especialmente sódio e potássio), mas ocorre de forma mais controlada se o metal usado for o alumínio. Esta reação é indesejada em locais onde há a presença destes metais, pois ocorre corrosão do metal em questão com geração de hidrogênio. Todavia, o alumínio não reage de forma direta com a água, pois existe a formação de uma camada passivadora de óxido sobre sua superfície, que interrompe a reação. A reação alumínio-água somente ocorre na presença de álcalis em solução aquosa, principalmente NaOH e KOH, os quais promovem a remoção da camada de passivação sobre a superfície do alumínio metálico. Assim sendo, o alumínio pode ser usado como fonte indireta de energia, já que libera hidrogênio no processo de corrosão em meio alcalino.

Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é a construção de uma célula de combustível de baixa temperatura, denominada na literatura de PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*, Célula de Combustível com Membrana de Troca de Prótons) acoplada a um sistema

local de geração de hidrogênio em um compartimento único, a partir da corrosão alcalina do alumínio. A escolha do alumínio se justifica por apresentar diferentes vantagens: é um metal barato, apresenta pequena densidade frente a outros metais, é atóxico, é completamente renovável e reciclável, apresenta-se nos mais diferentes tipos de ligas e pode ser facilmente moldado em diferentes formatos, desde *pellets* até placas nos mais variados formatos. A Figura 1.1 ilustra um esquema do dispositivo proposto.

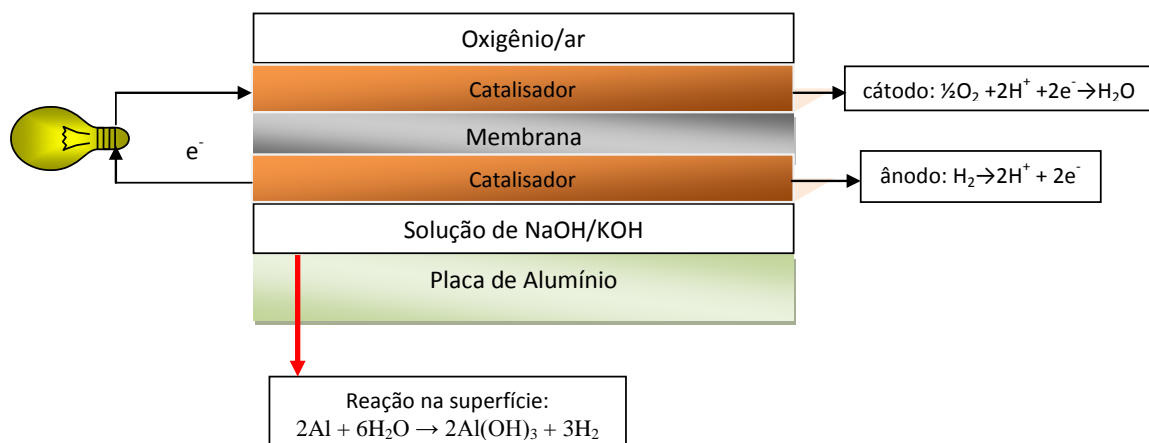


Figura 1.1 – Representação esquemática da célula de combustível para produção de hidrogênio e geração de energia em módulo único.

Na Figura 1.1 é possível visualizar que a solução aquosa de NaOH ou KOH permanece sobre a superfície do metal, onde acontece a corrosão. O subproduto do alumínio, $Al(OH)_3$, é um composto insolúvel e tende a precipitar. O hidrogênio formado é catalisado já na estrutura da célula de combustível até a forma de íon H^+ , o qual atravessa o eletrólito representado pela membrana. O oxigênio reage com o hidrogênio iônico e com os elétrons fornecidos pelo circuito externo provenientes do ânodo ocorrendo, assim, a formação de água. Este trabalho possui três objetivos específicos, listados a seguir:

1. realização de experimentos em amostras de alumínio de forma a determinar os parâmetros cinéticos da reação em diferentes condições de temperatura e concentração de soluções de NaOH e KOH;
2. modelagem numérica (balanços de massa, energia e carga) e simulação dinâmica (transiente) do sistema de forma a realizar-se uma comparação qualitativa da simulação frente às curvas experimentais obtidas;

3. construção e operação da célula de combustível ilustrada na Figura 1.1 e realização de ensaios para medição de corrente, diferença de potencial elétrico e temperatura, com avaliação qualitativa da simulação com os dados experimentais.

O ciclo proposto para o uso do alumínio como armazenamento e/ou fonte direta ou indireta de energia pode ser resumido na Figura 1.2.

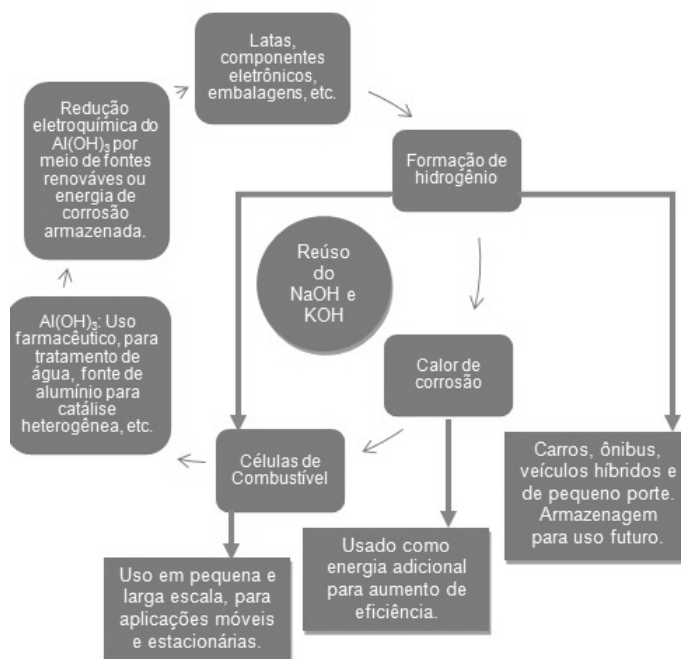


Figura 1.2 - Ciclo de uso do alumínio como fonte de energia

De acordo com a Associação Brasileira do Alumínio (ABAL), a reciclagem desse metal consome em torno de 5% da energia elétrica que seria consumida na produção de alumínio primário, e libera em torno da mesma porcentagem de gases estufa quando comparada com a produção do alumínio a partir da bauxita. O Brasil também é o país que mais recicla latas de alumínio: 96,5% no ano de 2007, de acordo com dados da Associação Brasileira dos Fabricantes de Latas de Alta Reciclabilidade (ABRALATAS) e 97,6% em 2010 de acordo com a ABAL. Além disso, é um metal não tóxico e é o terceiro elemento existente em proporção na Terra. Ainda de acordo com cálculos da ABAL, a relação entre sucata recuperada e consumo doméstico em 2009 foi igual a 38,3% no Brasil. Neste contexto, espera-se contribuir com uma alternativa promissora na geração de energia, especialmente através do reúso do alumínio e minimização de seu descarte na natureza.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica de Geração de Hidrogênio e Células de Combustível

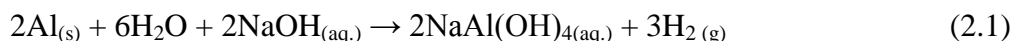
Neste capítulo serão abordados os principais aspectos da formação de hidrogênio, com principal ênfase na corrosão alcalina do alumínio. Também serão descritas as principais características das células de combustível, bem como os diferentes tipos existentes, dando maior ênfase ao tipo que é o foco deste trabalho, a PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*).

2.1 Geração de hidrogênio a partir da corrosão de metais

A corrosão metálica tem sido um dos principais ramos de pesquisa na produção de hidrogênio, com foco especialmente na reação entre alumínio e água. Porém, este metal não reage diretamente com a água, pois há uma camada passivadora de óxido de alumínio sobre a superfície do metal que interrompe a reação (WANG *et al*, 2009). A presença de um álcali forte (normalmente hidróxido de sódio ou potássio) destrói a camada passivadora de óxido metálico, dando continuidade à corrosão do alumínio. No caso do alumínio, conforme SOLER

et al (2007) e SOLER *et al* (2009), as principais reações propostas que ocorrem são as seguintes:

formação do composto intermediário tetrahidróxi-aluminato de sódio;



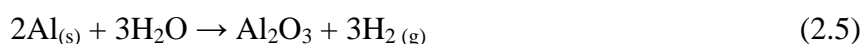
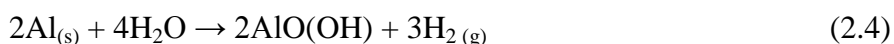
decomposição do intermediário;



reação final.



A reação final é exotérmica e sua variação de entalpia a 298 K é igual a -418 kJ para cada mol de alumínio. A grande vantagem deste sistema é que o álcali é recuperado ao final do processo, atuando como catalisador. De acordo com PETROVIC e THOMAS (2008), existem três possibilidades para a formação de hidróxido de alumínio. A primeira, apresentada nas Equações (2.2) e (2.3), representa o hidróxido de alumínio na forma de baierita (cuja estabilidade térmica se estende até a temperatura de 553 K). Depois, até aproximadamente 753 K o produto mais estável obtido é a boemita, $\text{AlO}(\text{OH})$ e, por fim, acima de 753 K, o óxido de alumínio não hidratado é o mais estável subproduto obtido. Assim, além da reação representada na Equação (2.3), outras duas reações são possíveis, representadas nas Equações (2.4) e (2.5), conforme PETROVIC e THOMAS (2008):



Alguns autores já têm estudado um sistema misto de geração de hidrogênio acoplado à célula de combustível, dentre os quais WANG E. *et al* (2008), SHKOLNIKOV *et al* (2008), MARTÍNEZ *et al* (2007) e MAHMOODI e ALINEJAD (2010). Existem muitos estudos focados na armazenagem do hidrogênio ao invés de sua produção, tais como o uso de hidretos

metálicos e materiais porosos baseados em nanotubos de carbono, nanofibras, carbono ativado e outros compostos poliméricos, conforme citado por TZIMAS *et al.* (2003).

PARMUZINA e KRAVCHENKO (2008) realizaram um estudo variando a proporção dos metais gálio, índio, estanho e zinco em uma liga de alumínio pulverizada colocada para reagir apenas com água. O rendimento em hidrogênio foi avaliado para diferentes temperaturas de operação (293 a 353 K) na presença dos metais gálio e índio como elementos de liga e uma mistura destes com estanho e zinco. À temperatura ambiente a velocidade de produção de hidrogênio apresentou os maiores valores, especialmente no início da reação, quando a mistura era composta pelos quatro metais. O rendimento final alcançado foi o mesmo, mas foi mais rapidamente atingido com a adição de gálio, índio, estanho e zinco do que apenas gálio e índio nas amostras. Verificaram também que a velocidade de reação foi maior para partículas de tamanhos menores, o que já era esperado da teoria, devido à maior superfície de contato. Em outro estudo, KRAVCHENKO *et al.* (2005) verificaram que a presença de gálio como elemento de liga proporcionava os maiores valores de rendimento em hidrogênio. A verificação de que o gálio atua como um dos melhores aditivos ao alumínio também foi apresentada por DOW *et al.* (1997).

Uma análise levando em conta um maior número de metais foi realizada por ZHUK *et al.* (2006). Ligas de alumínio com pequenos teores de cobre, silício, zinco, ferro, manganês e magnésio; bem como traços de índio, titânio e arsênio foram testadas na presença de hidróxido de sódio. Estes pesquisadores realizaram uma estimativa econômica simplificada de custo da energia, comparando-a com outras fontes tradicionais de geração energética. Foi estimado um custo de US\$ 0,4 kW·h⁻¹ para um sistema com 50% de eficiência energética e US\$ 0,22 kW·h⁻¹ para 95% de eficiência. Nestes cálculos foram levados em conta o reciclo do hidróxido de alumínio produzido, demonstrando ser economicamente viável a criação de pequenos sistemas eletroquímicos alumínio-ar para geração de energia. Uma investigação mais detalhada dos aspectos econômicos do alumínio como fonte de hidrogênio foi realizada por HIRAKI e AKIYAMA (2008). Processos intermediários como a produção de água, tratamento do resíduo de hidróxido de alumínio (deposição em aterro) e emissão de gás carbônico foram avaliados. De acordo com os autores, o gás carbônico que seria emitido em um processo completo de produção de hidrogênio via alumínio constitui cerca de 3% do valor de processos convencionais, como a reforma do gás natural.

JUNG *et al* (2008) desenvolveram um pequeno reator para produzir hidrogênio a partir de alumínio visando aplicações para produção de energia em dispositivos portáteis. Alumínio na forma de *pellets* foi usado para reagir com água em presença de diferentes concentrações de hidróxido de sódio e na presença de óxido de cálcio como promotor da reação. Os resultados mostraram que as maiores conversões ocorreram à medida que a proporção do óxido aumentava, concluindo-se assim que a combinação NaOH/CaO acelera ainda mais a destruição da camada de passivação que impede a oxidação do alumínio metálico.

HASVOLD *et al.* (1999) construíram um submarino com volume interno de $1,2 \text{ m}^3$ à base de um gerador alimentado pela reação entre alumínio e peróxido de hidrogênio e utilizando $2,5 \text{ L}$ de solução de $\text{KOH } 7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ circulando a uma vazão de $15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. O submarino foi capaz de realizar sucessivos mergulhos de 36 horas de duração cada um, com uma hora de intervalo entre as submersões para a recarga da solução de peróxido de hidrogênio do eletrólito. A profundidade alcançada no experimento foi de 600 metros. Em outra versão deste equipamento estudada por HASVOLD *et al.* (2004) foi usado magnésio no lugar do alumínio. O uso do peróxido de hidrogênio também foi estudado por BESSETTE *et al.* (1999) na presença de diferentes catalisadores para a reação catódica. BRODRECHT e RUSEK (2003) montaram um aparato experimental onde o peróxido de hidrogênio e o hidróxido de potássio foram previamente misturados e alimentados a uma célula cujo cátodo consistiu em uma armação de ouro e o ânodo em flocos de alumínio com elevado valor de área superficial. Os flocos consistiam em uma liga com pureza maior que 99,99% em alumínio.

A cinética de lixiviação cáustica de uma liga de alumínio e níquel foi investigada por HU *et al.* (2003). A taxa de geração volumétrica de hidrogênio foi relacionada a parâmetros como concentração da solução de álcali e área de reação. Com base no estudo cinético realizado, foi determinado o valor da energia de ativação para diferentes proporções de alumínio e níquel na mistura metálica. A reação do alumínio com a água pode, em certas circunstâncias, ocorrer sem a presença de uma base forte se for aplicada alguma modificação física na superfície. Neste sentido, DENG *et al.* (2005) modificaram a superfície de alumínio metálico através da deposição de finos grãos de óxido de alumínio puro na forma de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Conforme SOHLBERG *et al.* (1999), este óxido é uma das várias configurações de alumina como mineral de transição que surge da desidratação completa de $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ até formar o

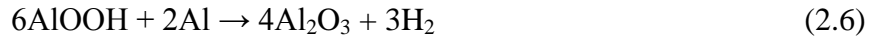
composto α -Al₂O₃. A γ -Al₂O₃ é muito usada como catalisador em diversas reações. Tais grãos foram preparados a partir da sinterização de pós de alumínio e hidróxido de alumínio à temperatura de 873 K no vácuo. Ao reagir-se a γ -Al₂O₃ com água em temperatura ambiente verificou-se que ocorria a produção de hidrogênio sem a formação da camada passivadora que ocorre na tentativa de reação do metal puro com água. Após análise do produto original e final pelo método de difratometria de raios-X, os pesquisadores detectaram a formação de pseudoboemita, cuja fórmula é AlO(OH). A reação proposta para a formação deste produto é a mesma descrita pela Equação (2.4).

Uma das explicações propostas para este fenômeno, conforme DENG *et al.* (2005), é que sua ocorrência é o resultado de um processo de corrosão por "pite" (*pitting*) em camadas superficiais mais livres, provenientes da deposição do óxido de alumínio sobre a superfície do alumínio puro. Outro mecanismo teorizado pelos autores é que o óxido auxilia o transporte dos íons Al⁺³ devido a defeitos na estrutura da própria γ -Al₂O₃, fazendo com que esses íons migrem das partes mais internas do metal até a superfície externa, sendo assim capazes de reagir com a água e formar a boemita, ao mesmo tempo em que os íons H⁺ sofrem redução com os elétrons perdidos pelos íons alumínio.

Em um trabalho de 2007, DENG *et al.* (2007) estabeleceram um modelo matemático para a reação de formação de hidrogênio descrita na Equação (2.4), considerando que o processo total ocorre em dois estágios conforme proposto por BUNKER *et al.* (2002). No primeiro estágio, denominado de indução, os pesquisadores consideraram que ocorre apenas a formação de boemita por meio da hidratação da superfície externa da partícula de Al₂O₃ que cobre o alumínio metálico, conforme ilustrado na Figura 2.1a. Esta hidratação é representada pela seguinte reação:



Na etapa de indução, praticamente não ocorre crescimento do filme de óxido sobre a superfície da partícula. Na segunda etapa, após existir uma quantidade suficiente de AlOOH, o filme começa a crescer devido à reação do alumínio com os íons OH⁻ da boemita, gerando mais óxido e hidrogênio, conforme a reação:



Dividindo-se a Equação (2.6) por 2, multiplicando-se a Equação (2.5) por 2 e somando-se às reações resultantes, chega-se à Equação (2.4) dividida por 2. Enquanto ocorre difusão do hidrogênio para fora do filme de óxido hidratado ou para dentro da estrutura de alumínio metálico, não ocorre acúmulo de gás na interface entre alumínio/óxido de alumínio, de forma que esta continua a crescer, conforme ilustra a Figura 2.1b. Todavia, quando começa a ocorrer acúmulo de hidrogênio na interface, as pequenas bolhas de gás crescerão até estourarem o filme de óxido devido à pressão local acumulada. Assim, haverá contato direto do alumínio com a água, favorecendo a reação descrita na Equação (2.4). Entretanto, como a boemita é insolúvel em água, voltará a depositar-se sobre o alumínio, repetindo-se as etapas descritas acima até que o alumínio seja completamente consumido.

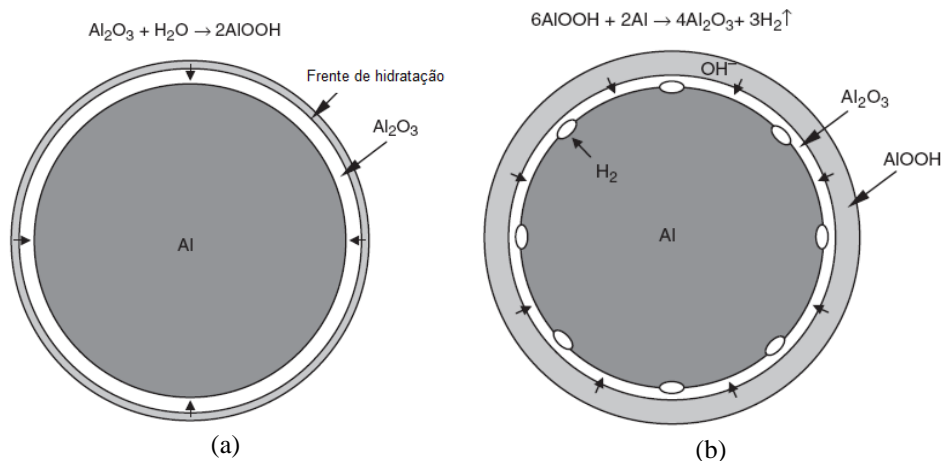


Figura 2.1 – Etapas da formação de hidrogênio sobre filme hidratado de óxido de alumínio: (a) Etapa de indução; (b) Etapa de hidratação e crescimento do filme - DENG *et al.* (2007)

DENG *et al.* (2007) também realizaram experimentos para as temperaturas de 291 K, 313 K e 323 K, obtendo-se maior velocidade de formação de hidrogênio na temperatura de 323 K. Estes resultados estão aproximadamente de acordo com TOUSI e SZPUNAR (2013), os quais afirmam que tanto a formação da baierita quanto da gibbsita predominam em temperaturas menores que 343 K, ao passo que a boemita (que é o componente que de fato acelera a formação de hidrogênio) tende a predominar em temperaturas mais elevadas. Outro modelo semelhante ao descrito acima para a reação entre alumínio e água foi proposto por VEDDER e BERMILYEA (1968), onde foram consideradas três etapas reacionais: formação do óxido de alumínio amorfo, dissolução do óxido e precipitação do hidróxido de alumínio.

De acordo com estes autores, a etapa de dissolução do óxido é quase independente do valor do pH do meio dentro de uma faixa de 1 a 10. Para valores de pH maiores que 10, a velocidade de dissolução aumenta consideravelmente, sendo limitada apenas pela difusão do ânion hidroxila até a superfície. Para valores de pH inferiores a 10, esta velocidade é limitada pela hidrólise das ligações entre os átomos de alumínio e oxigênio da superfície. A natureza da camada de hidróxido também é citada como sendo rica em diferentes configurações de boemita, além de outros arranjos amorfos. A estrutura molecular de agrupamentos de boemita hidratados foi determinada por RAM e RANA (2000), sendo confirmada a presença de ligação dupla Al=O e simples Al-OH por meio de espectroscopia de infravermelho, sendo a composição final dada por $[\text{OH-Al=O}]_n$, distribuída sobre a superfície do alumínio metálico após reação com água e liberação de gás hidrogênio. RAM e RANA (2000) também verificaram que tais estruturas apresentam um formato elipsoidal com um diâmetro médio de 30 nm, por meio de imagens de Microscopia de Transmissão de Elétrons (TEM, *Transmission Electron Microscopy*).

2.2 Outras formas de produzir hidrogênio

Conforme já mencionado anteriormente, o hidrogênio não é encontrado livre na natureza. A produção de hidrogênio através da corrosão eletroquímica de metais, apesar de serem reações conhecidas há bastante tempo, ainda não está estabelecida totalmente de forma técnica e econômica. WALD (2004) comenta vários aspectos para a criação de uma economia baseada em hidrogênio, e aponta duas direções principais: a obtenção do gás através da reforma a vapor do metanol e a eletrólise. No caso da eletrólise, a energia necessária poderia vir de células solares ou de geradores eólicos, que são fontes energéticas não-emissoras de CO₂. O craqueamento do gás natural para produzir hidrogênio diminui a eficiência global do processo, mas a perda com a eletrólise é maior. Apesar disso, esta possui a vantagem da produção local sob demanda, a qual de acordo com o referido autor pode vir a ser o principal método de gerar hidrogênio nos estágios iniciais de uma futura economia global baseada no amplo uso deste gás. O autor também menciona a importância da análise de toda a cadeia de combustível. Isto significa que um automóvel movido somente a hidrogênio pode ser mais poluente do que um automóvel movido à gasolina, se forem contabilizadas as emissões de gases poluentes desde o processo produtivo de obtenção dos combustíveis até seu uso final.

Pesquisas sobre produção de hidrogênio por meio de reações de reforma em fase vapor e líquida têm crescido nos últimos anos. Os principais compostos utilizados são o etanol, o metanol e a glicerina. A reforma a vapor do etanol possui a vantagem de usar um combustível renovável, pois boa parte do etanol produzido no mundo é obtida a partir da cana-de-açúcar cultivada no Brasil. Além disso, já existe um mercado estabelecido que poderá ser aproveitado para facilitar a implantação do hidrogênio como combustível alternativo. RABENSTEIN e HACKER (2008) realizaram uma análise termodinâmica da reforma a vapor do etanol em diferentes condições de temperatura e pressão. Uma das desvantagens da reforma a vapor é a formação de coque e de outros gases indesejáveis, o que obriga a purificação do hidrogênio caso seja usado em uma célula de combustível PEMFC, a qual exige hidrogênio de alta pureza devido à sensibilidade do catalisador frente a contaminantes, conforme será descrito posteriormente. A reação de reforma da glicerina é uma rota muito promissora para a geração de hidrogênio. A glicerina é um dos subprodutos da formação do biodiesel, possuindo um elevado valor agregado. Todavia, existem poucas alternativas atualmente para o aproveitamento da glicerina, o que a torna um meio promissor para a geração de outros compostos úteis, dentre eles o hidrogênio. A reação de reforma em fase líquida tem sido investigada por muitos autores que usam catalisadores à base de platina suportada sobre alumina, níquel, cobalto e cobre (LUO *et al.* 2008) e também a platina suportada sobre alumina, irídio, rutênio, ródio e paládio (WEN *et al.* 2008), bem como platina e níquel suportados sobre sílica (DAVDA *et al.* 2003). Uma análise termodinâmica semelhante à realizada por RABENSTEIN e HACKER (2008) foi realizada por ADHIKARI *et al.* (2007) na reforma a vapor da glicerina, e por ROSSI *et al.* (2009) em estudo conjunto da reforma a vapor do etanol e glicerina.

Outra forma de produção de hidrogênio é por meio do processo de gaseificação do carvão e da biomassa (onde estão incluídos: resíduos orgânicos, madeira, celulose, restos de couro, etc.). De acordo com BELGIORNO *et al.* (2003), a gaseificação é um processo de conversão termoquímica de um material rico em carbono em um combustível gasoso, normalmente por meio de uma corrente pobre em oxigênio, de forma a evitar a combustão total. O gás gerado é rico em dióxido e monóxido de carbono, metano, vapor d'água e hidrogênio. Para que se obtenha elevados teores de hidrogênio, é importante que o agente gaseificante seja rico em vapor e que a reação ocorra em temperaturas na faixa de 1073 a 1173 K, pois é neste intervalo em que ocorrem as principais reações de gaseificação,

conforme PONTE FILHO (1988). Além disso, quanto maior a concentração de vapor, maior tende a ser a produção de hidrogênio devido ao deslocamento da reação gás-água no sentido dos produtos:



ZAINAL *et al.* (2001) verificaram por meio de uma análise termodinâmica que o teor de hidrogênio produzido em um gaseificador é fortemente dependente da quantidade de vapor presente, bem como do tipo de biomassa usada. Na temperatura de 1173 K a concentração de hidrogênio máxima obtida atinge em torno de 26% para gaseificação de resíduos de papel, 24% para madeira, 21% para resíduo municipal e 19% para resíduos de casca de arroz. O teor de umidade em cada um destes valores é de 30%. Uma ampla revisão sobre os principais métodos para geração de hidrogênio foi realizada por HOLLADAY *et al.* (2009), avaliando desde os métodos baseados em combustíveis, passando por aqueles oriundos da biomassa e reações de reforma, tais como: reforma a vapor, reforma em fase líquida, gaseificação, eletrólise, quebra termoquímica e fotoeletroquímica da água, fermentação, reforma à plasma, dentre outras. Uma ampla revisão sobre outros métodos para produção de hidrogênio especialmente a partir de fontes renováveis é apresentada por BICÁKOVÁ e STRAKA (2012).

2.3 Princípios de funcionamento das células de combustível

Células de combustível são dispositivos onde ocorre a oxidação eletroquímica de um determinado combustível. Diferente de um sistema de combustão clássico em que há a ocorrência de um trabalho mecânico devido à expansão dos gases quentes resultantes da queima, nas células de combustível não há partes móveis. A Figura 2.2 ilustra um modelo simples de célula de combustível de hidrogênio que se aplica bem à maioria dos outros modelos. O dispositivo consiste em um ânodo, um cátodo, o catalisador (não mostrado) e o eletrólito. A oxidação do hidrogênio ocorre no ânodo. Os elétrons liberados circulam por um circuito externo até o cátodo, onde ocorre a redução do oxigênio. A reação global é a oxidação do hidrogênio com formação de água.

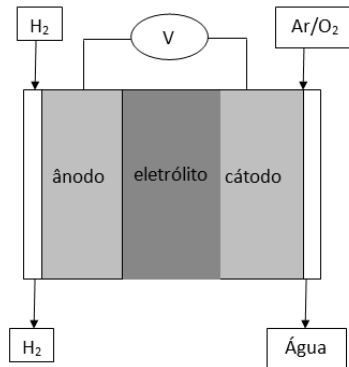


Figura 2.2 – Esquema de funcionamento de uma célula de combustível

Há uma diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo. Esta energia elétrica disponível pode então ser utilizada para realizar um trabalho elétrico. Para que a reação de oxidação do combustível ocorra é necessária a presença de um catalisador. No caso das células de combustível de hidrogênio, o catalisador mais usado é platina finamente dividida, a qual quebra a molécula de hidrogênio em seus respectivos íons H^+ na reação de oxidação anódica ($H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$), com a consequente liberação de elétrons. O papel do eletrólito é a condução destes íons H^+ até o cátodo para que ocorra a reação com o oxigênio, o qual sofre redução ($\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$). Dependendo do tipo de célula empregada, o eletrólito pode ser líquido (soluções aquosas alcalinas ou ácidas) ou sólido (membranas poliméricas ou uma combinação de diferentes óxidos e sais). Uma célula individual dá origem a pequenos valores de diferença de potencial. Para aplicações práticas trabalha-se com um sistema em série composto de várias células unitárias, de forma a multiplicar o valor da diferença de potencial.

Do ponto de vista da eficiência energética das células de combustível, esta variável é expressa como a razão entre a energia livre de Gibbs ΔG (expressa em $J \cdot mol^{-1}$) na temperatura de operação e a entalpia da reação ΔH (também expressa em $J \cdot mol^{-1}$), conforme Equação (2.8):

$$\varepsilon_T = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (2.8)$$

Da termodinâmica, conforme SMITH *et al.* (2001), sabe-se que:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.9)$$

Substituindo (2.9) em (2.8), obtém-se:

$$\varepsilon_T = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (2.10)$$

sendo ΔS , expressa em $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ é a variação de entropia e T é a temperatura absoluta, expressa em Kelvin. A eficiência energética de uma máquina térmica que opera reversivelmente entre duas temperaturas T_1 e T_2 num ciclo de Carnot, é dada por:

$$\varepsilon_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (2.11)$$

sendo T_1 a temperatura absoluta da fonte quente e T_2 a temperatura absoluta da fonte fria.

As eficiências expressas nas equações (2.10) e (2.11) são os máximos valores teóricos que podem ser atingidos por uma célula de combustível e por uma máquina térmica que opere reversivelmente entre estas duas temperaturas, respectivamente. De acordo com MCDUGALL (1976) e também LARMINIE e DICKS (2003), somente a partir de determinada temperatura (em torno de 1000 K) a célula de hidrogênio-oxigênio perde em eficiência para a correspondente máquina térmica. Isso ocorre porque as células de combustível não apresentam perdas de energia por atrito, já que não possuem partes móveis (como eixos, bielas e turbinas). Assim, a oxidação eletroquímica do combustível é utilizada na forma de trabalho elétrico, sendo expresso na Equação (2.12), conforme VETTER (1967):

$$W_{el.} = -\Delta G = zF\Delta E \quad (2.12)$$

sendo $W_{el.}$ o trabalho elétrico realizado pela célula, em Joules, z o número de mols de elétrons trocados na reação eletroquímica, F a constante de Faraday (igual a $96487 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$) e ΔE a diferença de potencial elétrico da célula, em Volts. Por convenção da termodinâmica, sabe-se que quando $\Delta G < 0$ a reação química é espontânea nas condições de temperatura e pressão do sistema, sendo possível aproveitar trabalho útil da mesma. Quando $\Delta G > 0$, a reação não ocorre de forma espontânea nas condições de temperatura e pressão em que determinado sistema se encontra. No caso de sistemas eletroquímicos, as pilhas e baterias são exemplos de dispositivos cuja reação ocorre de forma espontânea à temperatura ambiente, com a realização

de um trabalho elétrico. A operação inversa, que é o carregamento de uma bateria, constitui um processo não espontâneo e, portanto, só pode ser realizado à custa de um trabalho elétrico externo, como ligá-la a outra fonte de corrente contínua, por exemplo.

2.4 Classificação e formas de operação

Existem diferentes maneiras de classificar as células de combustível. Pode-se classificá-las quanto à temperatura de operação ou quanto ao tipo de eletrólito empregado para o transporte de íons entre ânodo e cátodo. Quanto à temperatura, MCDOUGALL (1976) classifica as células da forma descrita a seguir.

- *Hidrogênio-Oxigênio à baixa temperatura:* são células que operam em temperaturas inferiores a 373 K e pressões inferiores a 5 atm. Normalmente é usado hidrogênio como fonte energética, e diferentes materiais podem ser usados como eletrodo, tais como platina, paládio e eletrodos porosos à base de carbono. No caso de eletrólitos as escolhas limitam-se a eletrólitos aquosos e membranas de troca iônica. Independente do tipo de eletrólito usado, este deve proporcionar o rápido transporte dos íons H^+ do ânodo em direção ao cátodo.
- *Células de baixa temperatura com outros materiais:* compreendem as células baseadas em metanol, hidrazina, amônia, hidrocarbonetos, monóxido de carbono e outros. Nestas células, o combustível líquido é dissolvido no eletrólito, eliminando a necessidade de armazenagem da espécie em fase gasosa. O combustível deve permanecer líquido na faixa de temperatura de operação, deve ser facilmente solúvel em ácidos e bases fortes sem a ocorrência de reações irreversíveis, seu manuseio precisa ser fácil e seguro, e seus produtos de reação devem ser preferencialmente gasosos.
- *Células de média temperatura:* operam com eletrólitos líquidos numa faixa de temperaturas de 423 a 573 K e pressões maiores do que a pressão atmosférica. A vantagem em se operar a temperaturas mais elevadas reside no simples fato de que as etapas de reação, difusão e condução de espécies químicas ocorrem mais rapidamente, o que pode ser útil em muitos casos.
- *Células de alta temperatura:* operam a temperaturas maiores que 573 K, chegando até mesmo a valores próximos de 1273 K. Estes dispositivos apresentam eletrólitos à base de sais fundidos (mistura de carbonatos de diferentes metais alcalinos) e óxidos de diversos metais (como ítrio e zircônio).

A classificação das células de combustível quanto ao tipo de eletrólito empregado é a seguinte: alcalina (AFC, *Alkaline Fuel Cell*); polimérica (PEMFC, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*); ácido fosfórico (PAFC, *Phosphoric Acid Fuel Cell*); carbonato fundido (MCFC, *Molten Carbonate Fuel Cell*); óxido sólido (SOFC, *Solid Oxide Fuel Cell*); metanol direta (DMFC, *Direct Methanol Fuel Cell*) e alumínio-oxigênio (AOFC, *Aluminum Oxygen Fuel Cell*, onde cita-se um importante estudo de SCHWAB, 2008). A Tabela 2.1 resume esta classificação, mostrando o tipo de eletrólito, temperatura média de operação, íon condutor, reações no ânodo e cátodo, conforme PERRY (2008) e principais aplicações, conforme BESER e PADILLA (2003):

Tabela 2.1 – Principais tipos de células de combustível, temperaturas de operação, reações anódica, catódica e principais aplicações.

Tipo de célula	Eletrólito	Temperatura de operação (K)	Reação anódica	Reação catódica	Aplicações
	Íon condutor				
Alcalina	KOH	323 – 473	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	Transporte, Navegação Espacial
	OH^-				
Polimérica	$CF_3(CF_2)_nOCF_2SO_3^-$	323 – 353	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H + 2e^- \rightarrow H_2O$	Transporte, Energia portátil
	H^+				
Ácido fosfórico	H_3PO_4	463 – 483	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H + 2e^- \rightarrow H_2O$	Geração de energia estacionária
	H^+				
Carbonato fundido	Li_2CO_3, K_2CO_3	903 – 923	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	Geração de energia estacionária
	CO_3^{2-}				
Óxido sólido	$Zr_{0,92}Y_{0,08}O_{1,96}$	1123 - 1273	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$	Transporte, Energia portátil
	O^{2-}				
Metanol ^[1]	$H_2SO_4, C_6H_5SO_3H$	353 – 393	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	$\frac{3}{2}O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$	Transporte, Energia portátil
	H^+				
Alumínio-Oxigênio ^[2]	KOH	333	$4Al^{+3} + 12OH^- \rightarrow 4Al(OH)_3 + 12e^-$	$3O_2 + 6H_2O + 12e^- \rightarrow 12OH^-$	Transporte, comunicações
	OH^-				

^[1]ZHAO *et al* (2009), ^[2]KULAKOV e ROSS (2007)

2.5 PEMFC - Aspectos teóricos e operacionais

Neste item serão abordadas as características dos principais tipos de membranas poliméricas usadas em células de combustível, catalisadores mais usados, bem como aspectos construtivos e operacionais.

2.5.1 Célula de Eletrólito Polimérico

Conforme citado por DHATHATHREYAN e RAJALAKSHMI *in*: BASU (2007), a PEMFC também é conhecida como PEFC (*Polymer Electrolyte Fuel Cell*) e SPFC (*Solid Polymer Fuel Cell*). A principal característica desta célula de combustível consiste na natureza do eletrólito, que é uma membrana polimérica condutora de prótons ou íons H^+ . O ânodo e o cátodo localizam-se em cada lado da membrana, conforme ilustrado na Figura 2.2. O conjunto ânodo-membrana-cátodo é normalmente referenciado na literatura como MEA, *Membrane Electrode Assembly*, ou Conjunto Membrana Eletrodo. Cada MEA está localizado entre duas seções para transporte do fluido pelo lado do ânodo e do cátodo. Estas seções de escoamento são denominadas de pratos bipolares, conforme mostra a Figura 2.3, sendo que o agrupamento em série desta configuração é comumente chamado de "stack" ou "pilha", perfazendo o sistema de geração de energia, conforme ilustrado na Figura 2.4.

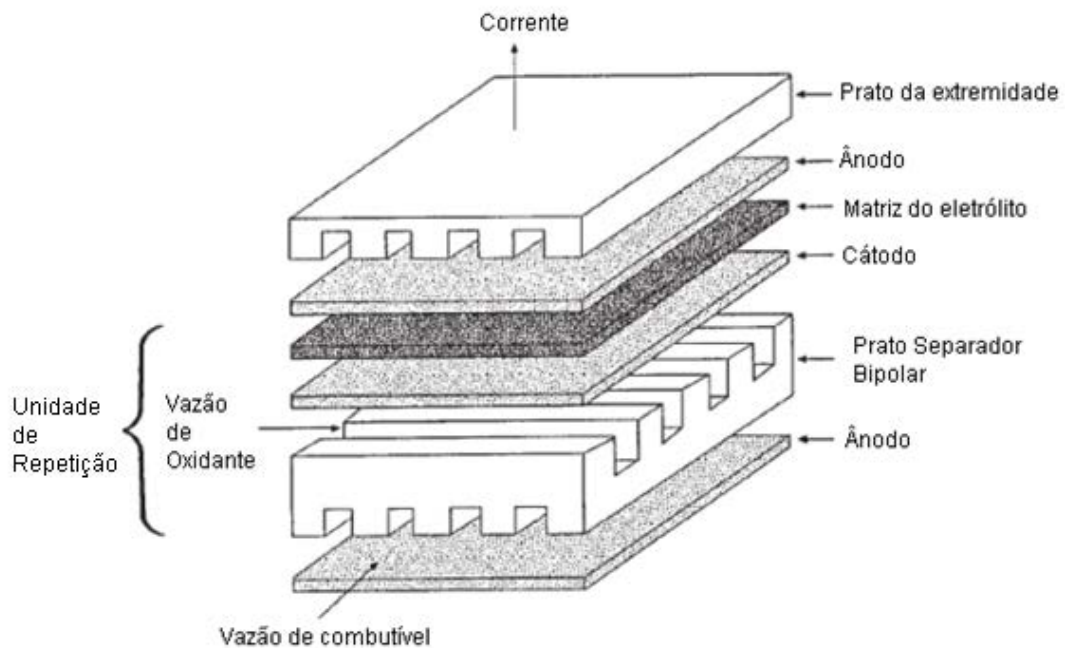


Figura 2.3 - Esquema de uma unidade básica ou "pilha" de uma PEMFC, adaptado de PERRY (2008).

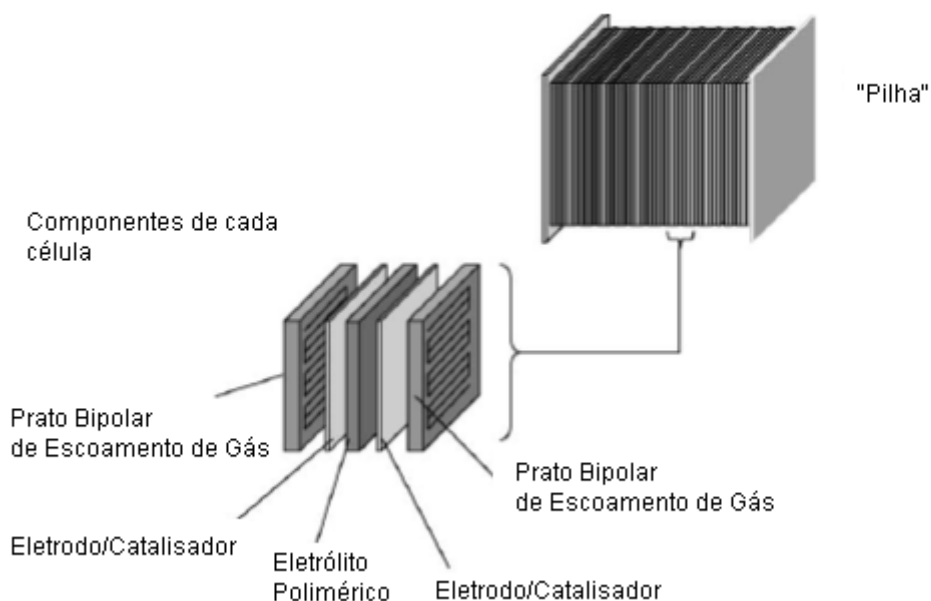


Figura 2.4 - Esquema do agrupamento em série de células PEMFC, adaptado de COSTAMAGNA (2001).

O separador ou prato bipolar deve ser imune ao combustível e aos gases oxidantes utilizados, além de ser quimicamente estável sob as condições de operação e ser um bom condutor de eletricidade de forma a transportar os elétrons do ânodo para o cátodo. O formato dos pratos bipolares é moldado de forma a melhorar a distribuição dos gases através dos eletrodos. O potencial elétrico obtido a partir do agrupamento em série ilustrado na Figura 2.4 dependerá do número destes agrupamentos; quanto mais "pilhas" forem conectadas, maior será a tensão ou diferença de potencial elétrica obtida.

O eletrólito é constituído de um material polimérico denominado polímero condutor, ou polieletrólito. Os polieletrólitos, por possuírem cargas fixas em sua estrutura, promovem uma forte interação entre estas cargas e os íons de carga oposta de uma solução com a qual estejam em contato, conforme MULDER (1996). As membranas que são construídas com polímeros condutores são classificadas em dois tipos: membranas de troca de cátions e membranas de troca de ânions. As membranas que trocam cátions com a solução são polieletrólitos com cargas negativas fixas na sua matriz polimérica atraindo, assim, cargas positivas ou cátions. As membranas trocadoras de ânions são polieletrólitos com cargas positivas fixas na sua matriz polimérica; trocam, então, ânions com a solução. A Figura 2.5 ilustra a estrutura molecular destes dois tipos de membranas.

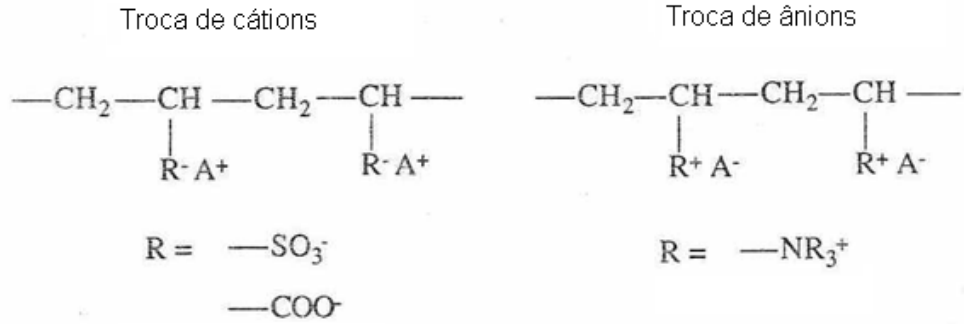


Figura 2.5 - Membranas trocadoras de íons: catiônicas e aniônicas - MULDER (1996).

Um dos polímeros mais usados para a preparação de membranas iônicas em células de combustível de hidrogênio é o politetrafluoretileno (PTFE), por ser um material estável na presença de vários produtos químicos, em uma ampla faixa de pH e temperatura. A membrana mais conhecida desta natureza é a Nafion®, comercializada pela DuPont®, sendo a mais utilizada como eletrólito sólido trocador de prótons em uma PEMFC. A Nafion® consiste de um copolímero de tetrafluoroetileno (TFE) e perfluoro (4-metil-3,6-dioxa-7-octeno-1-sulfonilfluoreto) ou éter vinílico, conforme ilustrado na Figura 2.6.

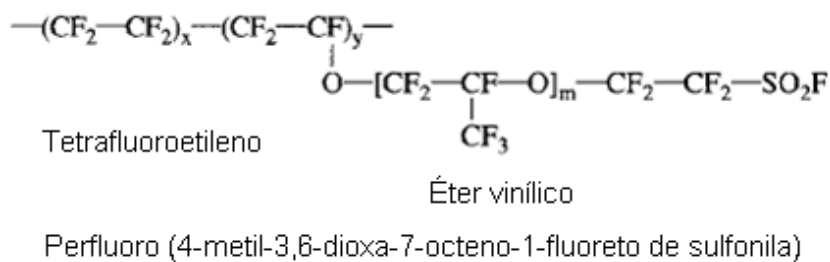


Figura 2.6 - Estrutura molecular da Nafion® - DHATHATHREYAN e RAJALAKSHMI *in*: BASU (2007)

Um copolímero é um polímero cuja cadeia molecular possui mais de uma unidade química de repetição. No caso da membrana Nafion®, as duas estruturas repetidoras são o TFE, derivado do Teflon®, e o éter vinílico, derivado do monômero de etileno. A propriedade de transportar prótons é adquirida quando os agrupamentos sulfonila (SO₂F) são convertidos em agrupamentos sulfônicos (SO₃H). O material deve ser tratado com solução aquosa de hidróxido de sódio ou potássio, de forma a permitir a troca destes cátions com os íons H⁺, conforme ilustrado na Figura 2.7.

hidratada. Vários pesquisadores têm investigado esta abordagem, dentre eles, WANG E. *et al.* (2008), propuseram um sistema com uma região de transferência de água localizada entre a membrana e a camada de catalisador. Esta região intermediária é composta de duas camadas de catalisador consistindo de uma mistura de carbono e platina com diferentes especificações para o cátodo e ânodo, de forma a expulsar a água do cátodo para o ânodo. Os resultados mostraram um ganho no desempenho da célula quando comparada com um sistema convencional de remoção de água do cátodo.

De forma a vencer estas limitações presentes em membranas de Nafion®, alterações químicas têm sido propostas bem como o uso de outros tipos de polímeros. Neste sentido, existem uma série de outros polímeros cujas cadeias são hidrogenadas, ao invés de uma cadeia química fluorada como no caso do Nafion®. Tais compostos envolvem estruturas orgânicas complexas: polifosfazenos, óxidos de poli(fenileno) fosfônicos, compostos sulfonados de poliestireno, poliamidas, poli(aril-étersulfonas), poli(aril-étercetonas), resinas fenólicas e de formol, óxidos de poli(fenileno), poli(p-fenóxi-benzoil-1,4-fenileno), poli(benzimidazola) e silicatos. Normalmente em membranas à base de polímeros de ácido perfluorosulfônico (PFSA, *Perfluorosulfonic Acid*) a concentração de água na estrutura polimérica consiste em um equilíbrio entre a seção altamente hidrofóbica (maior caráter apolar) da cadeia fluorada e a parte hidrofílica (maior caráter polar) dos grupos sulfônicos localizados nas extremidades da cadeia molecular. Como resultado disso, a parte hidrofílica é a principal responsável pela captação de água para manter a membrana hidratada, ao passo que a parte hidrofóbica responde pela resistência mecânica e estabilidade química, conforme citam LI *et al.* (2003). SOUZY e AMEDURI (2005) realizaram uma ampla revisão sobre as características e estrutura molecular destes compostos.

Os polímeros à base de hidrocarbonetos sulfonados, sem a presença de átomos de flúor ao longo da cadeia fazem com que esta seja menos hidrofóbica (menor caráter apolar), amenizando a polaridade dos agrupamentos sulfônicos, tornando estes menos hidrofílicos (menor caráter polar). Isto faz com que as moléculas de água apresentem uma maior liberdade de movimentos ao longo da cadeia polimérica. Em ambientes com elevada umidade e elevada atividade de água, as membranas de ácido perfluorosulfônico atraem mais moléculas de água devido à maior polaridade dos grupos sulfônicos quando comparadas com as membranas de hidrocarbonetos sulfonados. Com pequenos valores de umidade ou atividade de água, o

comportamento dos dois tipos de membranas é muito semelhante. Assim, por repelir a água com menor intensidade, os hidrocarbonetos sulfonados conseguem manter maiores valores de transporte dos íons H^+ com menores valores de concentração de água. Isto facilita a operação em temperaturas mais elevadas (como há mais água no estado de vapor, a concentração desta na membrana é menor). Em contrapartida os polímeros fluorados, por reterem mais água, operam mais facilmente em temperaturas menores (pois há mais água no estado líquido, em maiores concentrações).

Existem outros tipos de membranas que têm sido testadas para uso em células de combustível de hidrogênio. Dentre elas, LI *et al.* (2003) citam dois tipos principais que estão apresentados na sequência.

- *Membranas Compósitas Inorgânico-Orgânicas*: compreendem estruturas poliméricas onde os polímeros de PFSA são usados como matriz de suporte a materiais inorgânicos para operação em elevadas temperaturas. Tais membranas são usadas para aumentar o teor de água no ânodo por meio de um agente inorgânico hidrofílico disperso no polímero, o que reduz o arraste provocado por efeitos elétricos e osmóticos responsáveis pela saída de água do ânodo, provocando uma melhoria na resistência mecânica sem comprometer a condução dos prótons. De acordo com MULDER (1996), as membranas inorgânicas podem ser à base de materiais cerâmicos, vidro, compostos metálicos, carbono e zeólitas, as quais são aluminosilicatos cristalinos usados como catalisadores em diversas reações químicas. Membranas cerâmicas são formadas pela combinação de um metal (alumínio, titânio, ou zircônio) com um não metal na forma de óxido, nitreto ou carbeto. São comuns membranas à base de alumina (Al_2O_3) ou zircônia (ZrO_2).
- *Membranas Poliméricas Ácido-Base*: consistem em membranas à base de polímeros dopados com ácidos anfóteros, que são compostos químicos que atuam tanto como doadores como receptores de prótons, melhorando a migração destes prótons entre ânodo e cátodo. Polímeros que apresentam partes alcalinas derivadas de alcoóis, éteres e amidas geralmente reagem com ácido fosfórico e sulfúrico. Esta reação forma ligação de hidrogênio entre o ácido e o lado alcalino do polímero, fazendo com que este se comporte como um solvente na presença de um ácido dissociado. O aumento desta dissociação deixa o íon H^+ mais livre para ser transportado através da membrana.

2.5.2 Pratos Bipolares

De acordo com COOPER (2004), pratos bipolares ou pratos separadores possuem quatro funções principais: distribuir o combustível e oxidante na célula, separar cada célula individual dentro de um conjunto de células ou "pilha", facilitar o manuseio de água e calor e servir como transportador de corrente. Há uma série de características que os pratos bipolares devem seguir, de forma que alguns critérios principais devem ser observados, os quais são: desempenho do sistema, métodos de fabricação e impactos ambientais.

Quanto ao desempenho, os separadores bipolares devem apresentar elevados valores de condutividade elétrica. Como eles fazem parte do ânodo (pólo negativo) e cátodo (pólo positivo) e atuam como transportadores de elétrons é necessário que o material dos pratos separadores seja um bom condutor de eletricidade. Junto a isto devem apresentar elevados valores de condutividade térmica de forma a absorver o calor liberado das reações, evitando superaquecimento da parte interna da célula. Como transportador de reagentes e produtos, devem permitir uma excelente distribuição do combustível e do oxidante bem como de gases residuais sem a ocorrência de vazamentos. Também é importante que tenham uma elevada resistência à corrosão quando em contato com eletrólitos ácidos e alcalinos, oxigênio, calor e umidade. Também devem ser preferencialmente leves, ou apresentar pequenos valores de massa por unidade de potência gerada na célula; é importante que tenham pequena espessura, ou que apresentem pequenos valores de volume por unidade de potência.

Quanto aos métodos de fabricação, espera-se que o material apresente um baixo custo de produção (incluindo matéria-prima e equipamentos de fabricação), seja facilmente adaptável a diferentes geometrias e apresente boa tolerância a diferentes materiais e condições de operação, de forma a permitir uma ampla variedade de aplicações. Finalmente, quanto aos aspectos ambientais, o material deve ser reciclável ou apresentar na maior parte de sua composição química materiais recicláveis e com pouca ou nenhuma toxicidade.

Tais características são apenas uma parcela de toda uma série de requisitos que devem ser seguidos. Uma lista completa é apresentada por COOPER (2004), com um total de 51 características requeridas para projeto de pratos bipolares, com um foco maior em células de combustível que possuam aplicações automotivas.

MEHTA e COOPER (2003) classificam os pratos bipolares em três configurações: pratos de grafite não-porosos, pratos metálicos revestidos e pratos compósitos. Os pratos baseados em grafite apresentam elevada estabilidade térmica e química, especialmente em temperaturas mais elevadas. Os pratos metálicos revestidos consistem de um metal ou liga metálica como base (alumínio, aço inoxidável, titânio, níquel), recobertos na superfície com outros compostos para aumentar a condutividade térmica. Tais compostos podem ser à base de carbono, como o grafite, polímeros condutores e diamante, bem como metais nobres, carbeto e nitretos metálicos. Os pratos compósitos subdividem-se em pratos à base de metal e à base de carbono. Compósitos de metal consistem de uma estrutura metálica principal misturada a outros compostos como policarbonatos e grafite. No caso de compósitos baseados em carbono, a fibra é composta de carbono, grafite, celulose ou algodão, ao passo que o preenchimento consiste de fuligem, coque ou mesmo grafite em pó, e a resina normalmente é um polímero. O processo de fabricação do separador bipolar depende muito do tipo empregado, de forma que existem inúmeras técnicas que são usadas e que envolvem desde a obtenção e moldagem da parte metálica até a deposição dos materiais específicos para cada caso.

Os pratos do tipo grafite não-poroso são moldados e aquecidos na ausência de oxigênio com a aplicação de diversos aditivos, tais como: óxido de alumínio, dióxido de zircônio, dióxido de silício, dióxido de titânio, carbeto de silício e coque pulverizado. A etapa de moldagem é adaptada para cada tipo de seção de escoamento, podendo ser no formato de serpentinas ou geometria retangular. Separadores do tipo cobertura metálica são preparados através de etapas de formação do prato-base, preparação da superfície e limpeza. A cobertura com materiais adicionais é realizada após a limpeza, e consiste em processos como evaporação por feixe de elétrons, deposição de vapor e técnicas de deposição em fase química, como anodização/oxidação e pintura. Os separadores bipolares compósitos também passam por diversas etapas de preparação. Primeiramente, uma camada de aço inoxidável é produzida por meio de métodos envolvendo cortes e cunhagem. Posteriormente, grafite em pó e resinas especiais são misturados mecanicamente e moldados até a forma final através de compressão ou injeção convencionais. O material resultante é levado a um forno e depois recebe uma camada de adesivo condutor. Uma prensa a quente é usada para unir as camadas de aço e grafite. A camada de policarbonato é injetada no molde adequado e o adesivo é aplicado para unir o prato com a mistura aço/grafite por meio de prensagem a frio. Estas

etapas aplicam-se para separadores compósitos baseados em metal. Para aqueles baseados em carbono, além da fabricação do molde, existem etapas de preparação das fibras por meio de tranças costuradas no tecido, formação do compósito, carbonização (conversão da resina em carbono por decomposição controlada das ligações carbono-hidrogênio da matéria orgânica) e deposição de grafite, tornando o material mais denso.

Em termos de distribuição do escoamento das correntes de combustível e oxidante, os separadores bipolares possuem canais de alimentação onde escoam estas correntes. A geometria destes canais normalmente é classificada em quatro tipos: serpentina, paralela, fractal e interdigital, conforme DHATHATHREYAN e RAJALAKSHMI *in*: BASU (2007).

O transporte de massa em células de combustível do tipo metanol direto (DMFC) foi apresentado por ZHAO *et al.* (2009) agrupando a investigação de outros autores nos âmbitos experimental e numérico. Canais do tipo serpentina, paralelo, interdigital e grade (similar a canais retos), foram apresentados como as configurações mais comuns de separadores bipolares, sendo os mesmos também citados por QIAN *et al.* (2006) e ilustrados na Figura 2.8. Os efeitos da transferência de massa do combustível e oxidante através dos canais e da membrana foram estudados. O transporte de água líquida na seção do cátodo afeta muito a distribuição do oxigênio alimentado quando há excesso de água. O transporte do combustível através do ânodo é limitado pela concentração do metanol e pelo aumento da concentração de gás carbônico com o avanço da reação. Para maximizar o transporte de metanol do ânodo para a membrana e minimizar o teor de gás carbônico no mesmo, a geometria do canal de escoamento deve permitir uma remoção facilitada do gás.

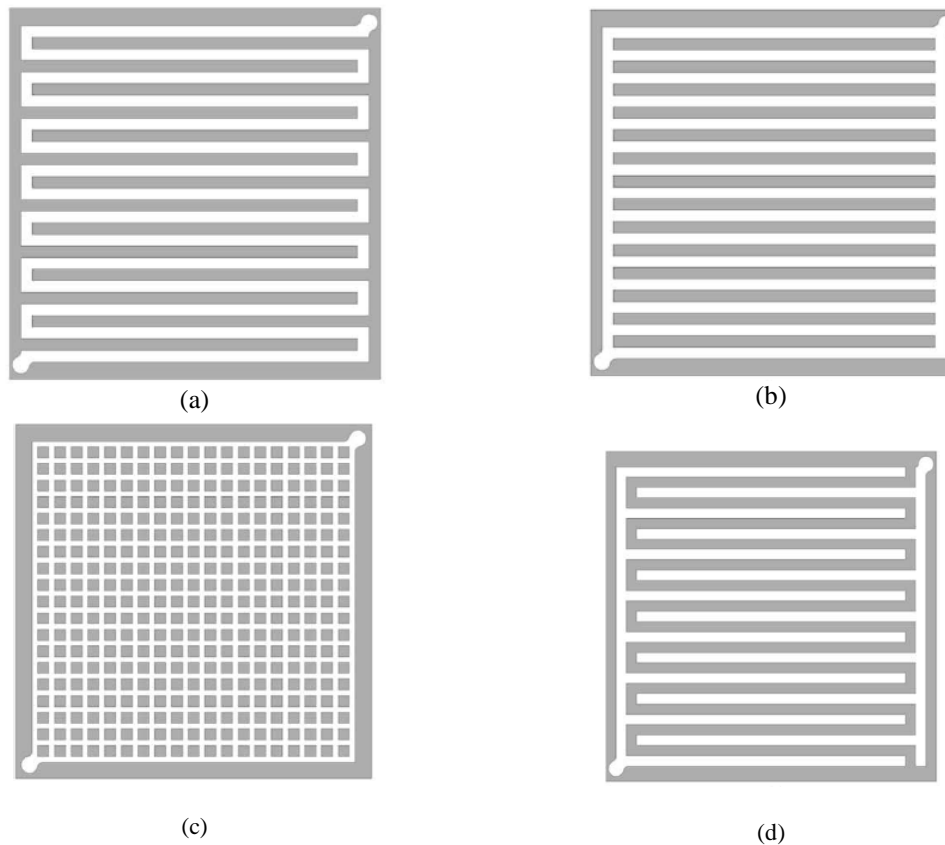


Figura 2.8 - Canais de escoamento para célula de combustível tipo DMFC: (a) serpentina; (b) paralelo; (c) grade; (d) interdigital - ZHAO *et al.* (2009)

Diferentes arquiteturas para a montagem de células de combustível para aplicações de energia portáteis são apresentadas por QIAN *et al.* (2006). Quanto à montagem da pilha eletroquímica formada pelo conjunto de células agrupadas em série, o arranjo pode ser de dois tipos: célula única e bicélula (ou arranjo duplo). Os dois arranjos estão ilustrados na Figura 2.9. No arranjo único os pratos para escoamento do fluido são dispostos de cada lado do conjunto membrana eletrodo (MEA), perfazendo os compartimentos relativos ao ânodo e cátodo. Os pratos permitem o acesso dos reagentes e remoção de gases efluentes por meio de diferentes canais distribuidores, como aqueles ilustrados na Figura 2.8. No arranjo duplo duas células estão colocadas de forma que os respectivos ânodos e cátodos encontram-se separados e voltados um para o outro. O espaço entre eles atua como distribuidor de combustível. O ar ou oxigênio é facilmente alimentado pelos cátodos localizados nas extremidades externas.

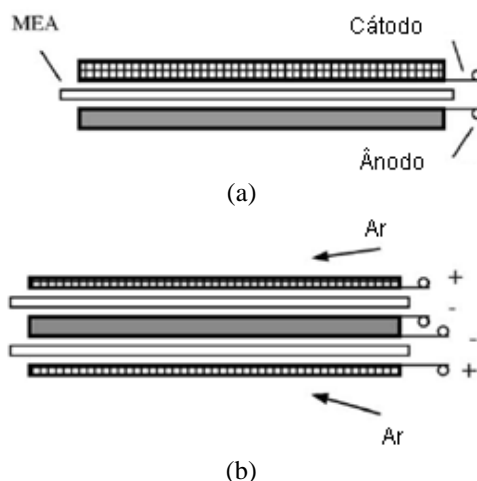


Figura 2.9 - Configurações da célula: (a) célula única: MEA (*Membrane Electrode Assembly* ou Conjunto Membrana Eletrodo); (b) célula dupla- QIAN *et al.* (2006).

A pilha formada pelas diferentes células em série pode ser agrupada de três formas diferentes: paralelo bipolar, paralelo bicélula e tira monopolar, conforme ilustrado na Figura 2.10.

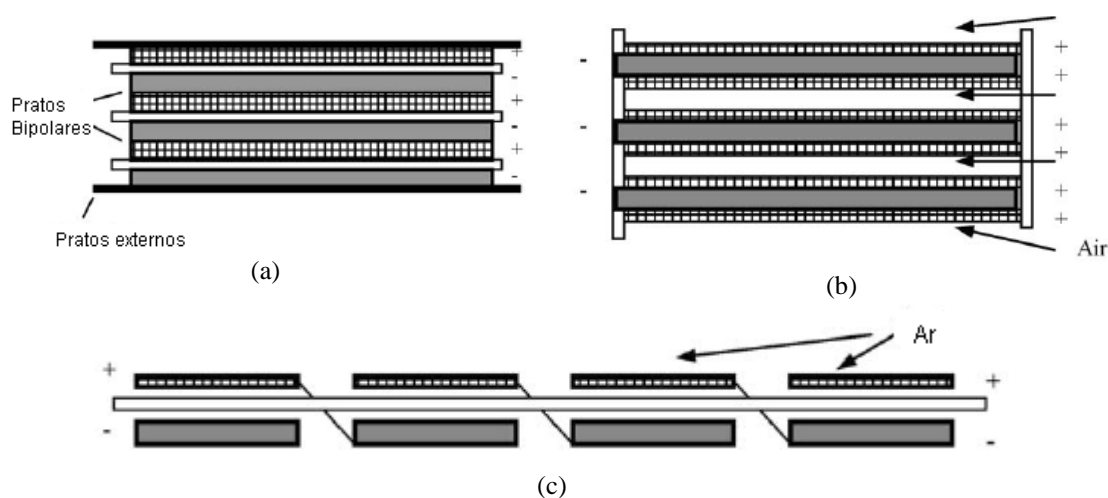


Figura 2.10 - Configurações da pilha formada de células de combustível: (a) paralelo bipolar; (b) paralelo bicélula; (c) tira monopolar - QIAN *et al.* (2006)

No agrupamento bipolar, duas ou mais células estão em contato para formar a pilha, de forma que os contatos são montados face a face. As seções de escoamento adjacentes ao ânodo e cátodo são construídas dentro de um prato bipolar, o que dá o nome à configuração. Esta configuração apresenta múltiplas entradas e saídas, o que muitas vezes elimina a necessidade de um sistema externo de refrigeração e umidificação, pois os próprios reagentes e produtos funcionam como meios refrigerantes. No tipo bicélula, um espaço é deixado entre cada célula dupla para permitir a passagem de ar, o que também facilita a remoção forçada de

água. A grande vantagem deste arranjo é a facilidade de trocar um agrupamento defeituoso sem a necessidade de desmontar todo o sistema. Finalmente, no agrupamento monopolar células únicas são dispostas lateralmente formando uma fileira. Esta configuração permite a alimentação do ar com convecção natural, sem necessidade de ventiladores. As correntes de combustível e oxidante podem ser distribuídas com escoamento em série ou em paralelo, conforme ilustra a Figura 2.11.

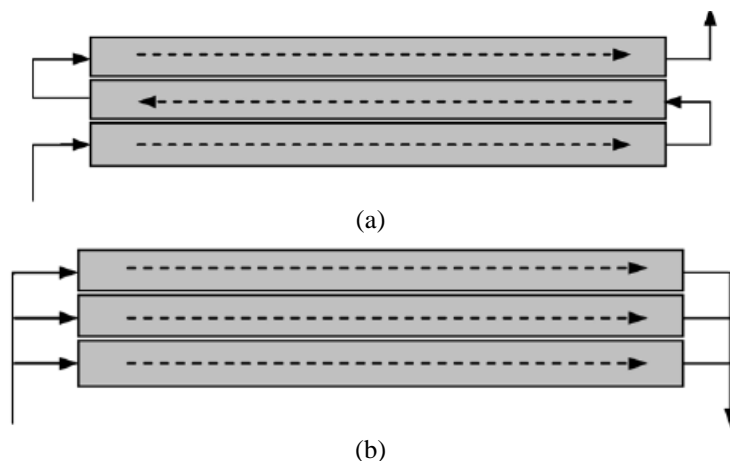


Figura 2.11 - Configurações para alimentação do combustível: (a) em série; (b) em paralelo - QIAN *et al.* (2006)

Na configuração em série ilustrada na Figura 2.11a, a mesma corrente de alimentação atravessa cada célula unitária. A queda de pressão é maior devido ao maior caminho a ser percorrido pelo fluido. Além disso, a distribuição do combustível não é uniforme ao longo do caminho. A vantagem é que a remoção de água e gases efluentes é facilitada sem a necessidade de vários passes como ocorre na configuração em paralelo (Figura 2.11b). Nesta última, a corrente de alimentação é dividida entre cada célula individual, apresentando menor queda de pressão. Todavia, a distribuição de combustível não é uniforme entre as diferentes células devido às bolhas de gás e gotículas de água que podem se acumular nos espaços entre cada célula.

2.5.3 Catalisadores baseados em platina usados em células PEMFC

Para que a oxidação do gás hidrogênio no ânodo e a redução de oxigênio no cátodo ocorram é necessária a presença de catalisadores. Tais catalisadores devem permitir que o hidrogênio se dissocie nos prótons que atravessam o eletrólito para reagir com os átomos de oxigênio, e estes átomos devem ser capazes de se reduzirem eletroquimicamente na presença

destes prótons, gerando água. Sabe-se que reações envolvendo hidrogênio, tais como a hidrogenação de alcenos gasosos é fortemente catalisada na presença de metais nobres, especialmente platina. De acordo com PATNAIK (2003), este metal também atua como catalisador nas reações de hidrogenação e desidrogenação de alcenos e no craqueamento de compostos derivados do petróleo, além de inúmeras reações de síntese na Química Orgânica. Além disso, a reação de combustão do hidrogênio é extremamente violenta se a platina estiver em estado pulverizado, devido ao aumento da área de contato e a facilidade que o metal possui para absorver o gás. Por promover uma elevada taxa de oxidação do hidrogênio, a platina tem sido usada nos últimos anos como principal catalisador em células de combustível, principalmente em células PEMFC. Todavia, por ser um metal nobre, possui um custo muito elevado, o que tem sido um forte impedimento para a rápida disseminação e popularidade destas células. Outra grande desvantagem da platina é sua rápida desativação frente ao monóxido de carbono e compostos com presença de átomos de enxofre. Devido a estes fatores o hidrogênio deve ser alimentado puro, não podendo ser proveniente, por exemplo, de reações de reforma de combustíveis sem antes ser separado. Isto é devido ao fato de que tais reações formam elevadas quantidades de monóxido de carbono e, em alguns casos, compostos ricos em SO_x e NO_x , os quais reduzem a atividade catalítica da platina.

De acordo com COSTAMAGNA e SRINIVASAN (2001), muitos avanços foram realizados de forma a reduzir a quantidade de catalisadores nobres para uso em células PEMFC, tendo ocorrido reduções significativas nas últimas décadas, bem como o uso de platina suportada em carbono e outros materiais que aumentam a atividade e prolongam a vida do catalisador. Assim, a tolerância dos catalisadores contendo platina em sua composição tem sido melhorada, especialmente com a adição de metais como rutênio, molibdênio, estanho, níquel e cobalto. Existem dois principais mecanismos para explicar como ocorre a oxidação do hidrogênio nos sítios ativos de platina em presença de monóxido de carbono: o mecanismo da promoção e o mecanismo intrínseco. O primeiro, também conhecido como efeito do catalisador bifuncional, descreve a eletrocatalise do gás hidrogênio por meio da competição entre a adsorção deste gás e do monóxido de carbono nos sítios dos átomos de platina. O desempenho da célula é diminuído devido à adsorção do CO, que acaba bloqueando as regiões de entrada dos átomos de hidrogênio. A tolerância ao CO pode ser aumentada especialmente na presença de átomos de rutênio como aditivo, de acordo com KABBABI *et al.* (1998).

O mecanismo intrínseco descreve que o rutênio modifica as propriedades de quimisorção do hidrogênio e monóxido de carbono, bem como reduz a presença do monóxido em sítios ativos onde o hidrogênio é oxidado, conforme MITCHELL *et al.* (1997). Postula-se que a adsorção do CO ocorre devido a dois efeitos simultâneos: transferência de elétrons a partir de um orbital molecular preenchido pelo CO para um orbital vazio do átomo de platina e retrodoação de elétrons do orbital metálico para o orbital do CO (POZIO *et al.*, 2000). ANTOLINI (2004) classifica os eletrodos das células de troca de prótons em três grupos conforme apresentado a seguir.

- **Papel carbono mais camada de catalisador** - Consiste numa estrutura com uma camada porosa de catalisador e uma camada hidrofóbica que atua como suporte. O substrato é preparado para ser à prova d'água com adição de PTFE ou FEP (fluoroetilenopropileno). O transporte de massa é diretamente influenciado pela concentração do substrato de suporte. A camada catalítica normalmente consiste de platina suportada em carbono ou ligas de platina juntamente com Nafion® e PTFE como ligante. O catalisador e o PTFE são misturados para formar uma suspensão homogênea para ser aplicada diretamente sobre o suporte de papel carbono à prova d'água.

- **Papel carbono mais camada difusiva e camada de catalisador** - Neste tipo de eletrodo há uma camada porosa de suporte, uma camada difusiva formada por partículas de carbono e PTFE e uma camada catalítica formada por platina suportada sobre carbono (Pt/C) e Nafion® líquido. De acordo com PASSALACQUA *et al.* (1996) *apud* ANTOLINI (2004) a operação da célula de hidrogênio-ar na presença de uma camada difusiva é melhor do que na ausência desta, considerando-se ambos eletrodos com o mesmo suporte e a mesma camada catalítica. Uma das vantagens da inserção de uma fina camada de difusão entre o suporte e o catalisador é que assim evita-se que a água condensada no cátodo penetre dentro da camada onde se encontra o catalisador. Além disso, a inserção de PTFE atua de duas formas: como um ligante das partículas de carbono tornando-as mais coesas e com a atribuição de uma característica hidrofóbica.

- **Tecido de carbono juntamente com duas subcamadas de difusão e mais uma camada de catalisador** - As duas subcamadas localizam-se uma de um lado do catalisador e a outra pelo lado do suporte onde escoo o gás. Quando se usa um tecido à base de carbono, o eletrodo apresenta melhor desempenho na presença de duas camadas de difusão: uma camada

pelo lado onde o gás é transportado e outra pelo lado do catalisador presente no substrato. ANTOLINI *et al.* (2002) avaliaram o efeito da ausência das duas subcamadas da seguinte forma: uma célula sem a camada de difusão no lado do catalisador e outra sem a camada de difusão no lado da alimentação de gás. Foi verificado que o teste sem a camada difusiva pelo lado catalítico permite que o catalisador penetre no tecido de carbono, diminuindo o contato com a Nafion®, e o desempenho da célula. Sem a camada difusiva pelo lado do gás, o efeito sobre o desempenho da célula foi pior em valores elevados de corrente, quando comparado com as duas subcamadas de difusão presentes.

A camada de difusão é preparada por meio de uma suspensão homogênea de carbono e PTFE depositada sobre o suporte poroso. A seguir, a camada passa por etapas de secagem e tratamento térmico. O efeito da concentração de PTFE na camada de difusão para uma mesma quantidade de catalisador ($0,11 \text{ mg Pt cm}^{-2}$) foi investigado por GIORGI *et al.* (1998). Para elevados valores de corrente na célula, a taxa de transporte de massa aumentou com menor concentração de PTFE, devido ao aumento da porosidade. Uma possível explicação para este efeito é que o polímero cobre os poros menores (inferiores a $1 \mu\text{m}$) mas não influencia os poros maiores, conforme ANTOLINI *et al.* (1998). Acima de determinada concentração os poros não são mais preenchidos, mas ocorre o aumento da espessura da camada difusiva, o que aumenta a resistência ao transporte de massa e, portanto, diminui a corrente gerada. Por fim, CHU *et al.* (2003) mostraram que uma célula de combustível impregnada com uma camada difusiva com elevada porosidade consome muito oxigênio, resultando em maiores valores de corrente. A porosidade da camada difusiva exerce grande efeito para valores elevados de corrente, mas pouco ou nenhum efeito para valores muito pequenos.

Na maioria dos casos usa-se o mesmo catalisador tanto para o ânodo quanto para o cátodo. Alguns estudos têm sido realizados no uso de eletrodos com características diferentes entre ânodo e cátodo. MOREIRA *et al.* (2003) verificaram que a célula de hidrogênio-oxigênio com 10 e 30% de PTFE no cátodo e no ânodo, respectivamente, apresentou melhor desempenho. ANTOLINI *et al.* (1999) verificaram que existe uma concentração ótima de Nafion® (em torno de $0,7 \text{ mg cm}^{-2}$) correspondente a um valor máximo de corrente obtido para a reação de redução do oxigênio.

A estrutura porosa da camada onde ocorrem as reações eletroquímicas de oxidação e redução deve permitir que o eletrólito recubra os poros por meio da formação de um filme polimérico de baixa espessura. A espessura deste filme deve ser pequena para evitar limitações ao transporte de massa dos componentes que fazem parte da reação, mas ao mesmo tempo deve permitir uma elevada condutividade iônica para que as reações aconteçam.

2.5.4 Catalisadores não-platínicos usados em células PEMFC

Devido ao elevado custo da platina, a busca por catalisadores para uso em células de combustível tem se voltado para compostos alternativos. Todavia, a maioria dos estudos tem como foco os catalisadores para a reação de redução de oxigênio na parte catódica da célula, com poucos avanços para a parte anódica onde ocorre a oxidação do hidrogênio. Neste sentido, OLSON *et al.* (2008) realizaram diversos testes com catalisadores não-platínicos aplicados no cátodo baseados em diferentes composições de Teflon® e carbono ativado. Foi confirmado que a proporção carbono e Nafion® de 1:1 apresentou melhores resultados de potencial para uma carga de catalisador de $4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, após os testes com concentrações de 2, 4 e $6 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ e a proporção entre o carbono e Nafion® de 0,5:1, 2:1, e 3:1. O melhor desempenho foi o mesmo tanto para a alimentação com ar quanto para a alimentação com oxigênio no cátodo.

Catalisadores não-platínicos para a reação de oxidação do hidrogênio têm sido pesquisados muito mais em células com eletrólitos alcalinos do que para células PEMFC, conforme SEROV e KWAK (2009). Isto ocorre porque as reações anódicas são facilitadas quando o eletrólito é uma membrana alcalina. Todavia, o uso destas membranas ainda não é tão amplo comparado às membranas de Nafion®. De acordo com estes mesmos pesquisadores, os catalisadores não-platínicos pertencem a três classes principais: metais de transição, compostos à base de rutênio e compostos feitos de ligas de paládio, especialmente ligas com aditivos de rutênio, selênio e carbono em sua composição. Os carbetos de metais de transição, especialmente de tungstênio, também são muito promissores como catalisadores, pois apresentam boa atividade catalítica em células de combustível. IZHAR e NAGAI (2008) prepararam diversos carbetos de cobalto-molibdênio (Co-Mo) através da carburização (inserção de carbono em metais) dos respectivos óxidos nas temperaturas de 723 a 973 K. Os catalisadores finais obtidos foram testados em uma célula de combustível em uma pilha

composta de três células individuais. Maiores valores de atividade na oxidação do hidrogênio foram obtidos para os catalisadores preparados nas temperaturas de 873 e 923 K, alcançando um desempenho quase 11% maior do que os catalisadores comerciais de platina suportados em carbono.

Além de servirem como catalisadores, os carbetos de metais de transição também podem atuar como suporte para catalisadores anódicos à base de platina com menores concentrações deste metal nobre. Assim, HAM *et al.* (2008) produziram um catalisador de carbeto de tungstênio usado como suporte de uma carga com baixo teor de platina. O catalisador obtido apresentou uma atividade duas vezes maior do que o catalisador comercial mais comum usado à base de platina suportada em carbono (Pt/C), além de apresentar uma maior tolerância ao monóxido de carbono. MUSTAIN e PRAKASH (2007) avaliaram catalisadores de cobalto-paládio (CoPd_x) para a reação de redução do oxigênio. Foi verificado que o CoPd₃ apresentou a maior atividade catalítica, sendo comparável à atividade de um eletrodo de platina operando sob as mesmas condições experimentais.

2.6 Aspectos eletroquímicos das células de combustível

Neste item serão apresentados os conceitos fundamentais de eletroquímica assim como as expressões da cinética das reações que ocorrem no eletrodo.

2.6.1 Diferença de potencial de uma célula eletroquímica

Ao se mergulhar dois metais diferentes em um eletrólito contendo os íons de ambos os metais, conectando-se estes metais por meio de um condutor externo (fio) ligado a um voltímetro, verifica-se a existência de uma diferença de potencial após fechar-se o circuito. Esta diferença de potencial é um fenômeno que surge nas interfaces dos metais, sendo uma característica do metal e do eletrólito no qual está inserido. A Figura 2.12 ilustra um exemplo de uma pilha (denominada pilha de Daniell), composta de duas placas de metais diferentes e uma membrana semipermeável representada pela reta tracejada.

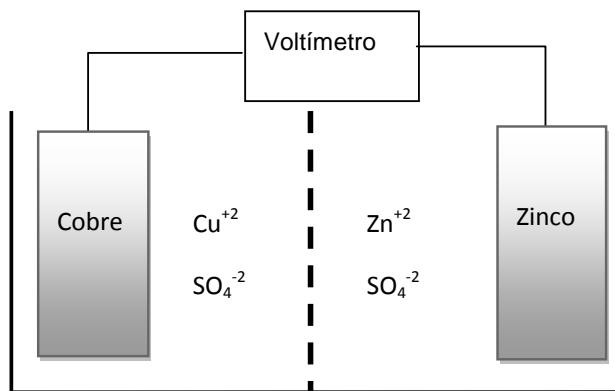
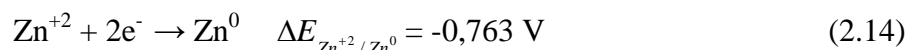
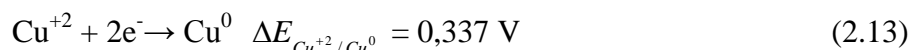
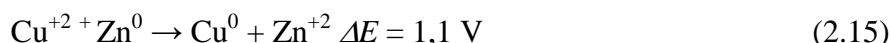


Figura 2.12 – Esquema da pilha ou célula de Daniell

Verifica-se que com o passar do tempo a placa de cobre aumenta de tamanho, ao passo que a placa de zinco perde massa. Ou seja, ocorre redução do cobre e oxidação do zinco, enquanto que na solução aumenta a concentração dos íons zinco e diminui a concentração dos íons cobre. As reações padrão de redução do cobre e zinco são:



A reação global é dada pela soma da reação (2.13), onde ocorre a redução espontânea, com a reação (2.14) invertida, onde ocorre oxidação espontânea:



De acordo com VETTER (1967), pode-se definir um eletrodo como um metal imerso em um eletrólito, de forma que há o estabelecimento de um contato elétrico entre o metal e a solução. Como exemplos de eletrodos, cita-se o cobre metálico imerso em uma solução de CuSO_4 . Na Figura 2.12 o eletrodo de cobre é o pólo positivo, sendo denominado cátodo, onde ocorre redução dos íons Cu^{+2} . O eletrodo de zinco é o pólo negativo, denominado de ânodo, onde ocorre a oxidação do Zn^0 . A pilha de Daniell esquematizada na Figura 2.12 é um exemplo de célula galvânica cujos eletrólitos apresentam uma interface comum, que é a membrana semi-permeável, através da qual ocorre migração de íons entre ambos os lados da célula. Os elétrons são transferidos do ânodo ao cátodo ao fechar-se o circuito por meio do condutor externo, registrando-se, assim, uma diferença de potencial elétrico.

Os potenciais são medidos em relação a um eletrodo de referência. Este eletrodo de referência é denominado de eletrodo padrão ou eletrodo normal de hidrogênio (ENH), cujo potencial elétrico foi admitido como sendo igual a zero. Este eletrodo padrão consiste em um eletrodo de platina platinizado imerso em uma solução de íons hidrogênio de atividade igual a um, estando o gás na pressão atmosférica e temperatura de 298 K, conforme convenção padrão da IUPAC. A adoção de um eletrodo de referência ocorre porque não é possível medir o valor absoluto do potencial de um eletrodo. Com base nesta mesma convenção padrão os potenciais medidos são aqueles relativos às reações de redução. Com base nos potenciais de redução das reações representadas nas Equações (2.13) e (2.14), obtém-se a diferença de potencial da célula para a reação final, representada na Equação (2.15). Quando o sinal da diferença de potencial elétrico através da célula é positivo, significa que a reação é espontânea nas condições de temperatura e pressão consideradas; se o sinal for negativo, é preciso energia para “forçar” a reação a acontecer conforme indicado na Equação (2.12). A diferença de potencial elétrico de uma reação eletroquímica reversível é dada pela Equação de Nernst, conforme descrito por VETTER (1967):

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{RT}{zF} \sum_j \nu_j \ln a_j \quad (2.16)$$

A Equação (2.16) relaciona o potencial de uma célula eletroquímica em função da temperatura absoluta T , do número de mols de elétrons z trocados na reação, das atividades das espécies químicas envolvidas, juntamente com seus respectivos coeficientes estequiométricos ν_j , e do potencial padrão da reação ΔE^0 , em V. Para as reações de redução do cobre e zinco, a equação de Nernst reduz-se a:

$$\Delta E|_{Cu^{+2}/Cu} = 0,337 + 0,0296 \log a_{Cu^{+2}} \quad (2.17)$$

$$\Delta E|_{Zn^{+2}/Zn} = -0,763 + 0,0296 \log a_{Zn^{+2}} \quad (2.18)$$

Nas Equações (2.17) e (2.18), o logaritmo natural foi trocado pelo logaritmo decimal através da mudança de base, o que resulta na multiplicação por 2,303. A temperatura é 298 K e o número de mols de elétrons trocados é igual a dois, lembrando que a constante de Faraday

F é igual a $96487 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$. Subtraindo-se a Equação (2.17) da (2.18), para a pilha de Daniell, a equação de Nernst torna-se:

$$\Delta E = 1,1 + 0,0296 \log \frac{a_{\text{Cu}^{+2}}}{a_{\text{Zn}^{+2}}} \quad (2.19)$$

2.6.2 Cinética das reações que ocorrem no eletrodo

A força eletromotriz de uma célula consiste na diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo quando nenhuma corrente está circulando pelo circuito externo que conecta as células. O potencial medido é denominado Potencial de Circuito Aberto, ou OCP (*Open Circuit Potential*). Todavia, sabe-se que na prática para medir o valor da força eletromotriz é necessário um instrumento de medição (voltímetro) através do qual ocorre transporte de corrente elétrica. Para tanto, é preciso escolher um equipamento com elevado valor de resistência ou impedância elétrica para que a corrente no aparelho seja a menor possível de forma a minimizar erros de medição.

Na medição da corrente de determinada reação eletroquímica por meio de um dispositivo externo, sabe-se que seu valor não é necessariamente o mesmo valor da corrente individual em cada eletrodo. Isto ocorre porque a corrente está diretamente ligada às velocidades das reações anódica e catódica. Assim, na condição de equilíbrio as velocidades das reações direta e inversa são iguais, assim como as correntes anódica e catódica também. No estado de equilíbrio o valor da corrente medida pelo voltímetro é igual a zero; todavia, as reações de oxidação e redução e as correntes individuais anódica e catódica continuam a existir.

O valor da diferença de potencial medido em uma célula eletroquímica é sempre maior do que o valor ideal da condição de equilíbrio. Como os processos reais são irreversíveis, ou seja, nunca alcançam uma condição de equilíbrio perfeita, o potencial medido será maior, pois é necessária energia adicional para vencer a barreira de potencial para transportar os elétrons pelo circuito externo. O desvio do potencial de eletrodo ε , (expresso em V) do valor de equilíbrio, ε_0 é denominado de sobrepotencial (η):

$$\eta = \varepsilon - \varepsilon_0 \quad (2.20)$$

Conforme VETTER (1967), a energia de ativação de uma reação eletroquímica é variável, diferentemente da energia de ativação de uma reação química, a qual é essencialmente constante. A variação da energia de ativação em uma reação eletroquímica deriva do fato de que ela é fortemente dependente do potencial de eletrodo ε . Partindo-se da seguinte reação de redução genérica, expressa na Equação (2.21):



sendo que O e R correspondem às espécies na forma oxidada e reduzida, respectivamente, há uma barreira energética devido à reação de transferência de carga, a qual altera os níveis de energia de ativação das reações anódica (E_a) e catódica (E_c).

A constante de velocidade de uma reação química homogênea pode ser expressa conforme a lei de Arrhenius, de acordo com BRETT e BRETT (1993), da seguinte forma:

$$k = a_0 \cdot e^{\left[\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT} \right]} \quad (2.22)$$

sendo a_0 o fator pré-exponencial, expresso em s^{-1} e ΔH^\ddagger a entalpia de ativação do estado de transição, expressa em $J \cdot mol^{-1}$. A variação de entalpia está relacionada com a energia livre, de acordo com SMITH *et al.* (2001), conforme Equação (2.23):

$$\Delta H^\ddagger = \Delta G^\ddagger + T \cdot \Delta S^\ddagger \quad (2.23)$$

As variáveis ΔG^\ddagger e ΔS^\ddagger correspondem à energia livre de Gibbs e entropia de ativação no estado de transição de uma reação química, expressas em $J \cdot mol^{-1}$ e $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, respectivamente. VETTER (1967) menciona que a velocidade da reação catódica aumenta com o aumento do potencial negativo no eletrodo, ao passo que a velocidade da reação anódica é diminuída com o aumento do potencial no sentido negativo. Estas variações no

potencial sobre a velocidade líquida de reação são responsáveis pelas mudanças nas energias de ativação anódica e catódica de acordo com as Equações (2.24) e (2.25):

$$\Delta G_a^\# = \Delta G_{a,0}^\# - \alpha \cdot z \cdot F \cdot \Delta\phi \quad (2.24)$$

$$\Delta G_c^\# = \Delta G_{c,0}^\# + (1 - \alpha) \cdot z \cdot F \cdot \Delta\phi \quad (2.25)$$

Os termos $\Delta G_{a,0}^\#$ e $\Delta G_{c,0}^\#$ são as energias de ativação do complexo ativado no estado de referência para as reações anódica e catódica, respectivamente, ao passo que o termo $\Delta\phi$ corresponde à diferença de potencial entre o metal e o eletrólito. Assim, as energias de ativação eletroquímicas $\Delta G_a^\#$ e $\Delta G_c^\#$ são afetadas apenas por variações na diferença de potencial $\Delta\phi$ originária da interface metal-eletrólito. O termo α é denominado coeficiente de transferência, e é um fator geométrico que está relacionado com a barreira de energia de ativação, conforme Equações (2.24) e (2.25). A Figura 2.13, adaptada de BARD e FAULKNER (2001), ilustra o comportamento das energias de ativação representado pelas Equações (2.24) e (2.25):

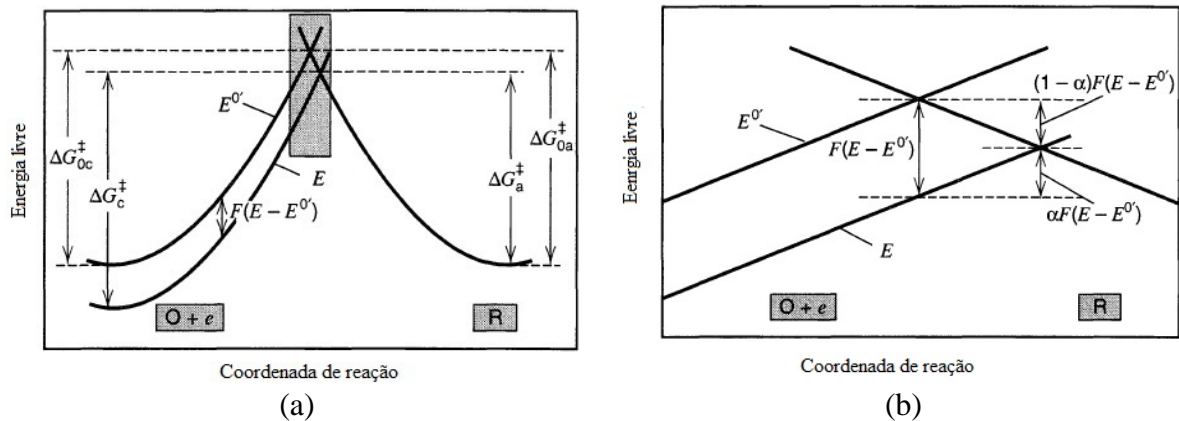


Figura 2.13 – Relação entre Energia livre e diferenças de potencial. – (a) Curva completa; (b) Ampliação do retângulo demarcado em (a). Adaptado de BARD e FAULKNER (2001).

Na Figura (2.13), a energia de ativação está representada no eixo das ordenadas na direção negativa. Assim, a energia de ativação anódica diminui, tornando-se mais positiva, para $z = 1$, proporcionalmente à diferença de potencial ($E - E^0$ ou $\Delta\phi$), e α (conforme Equação 2.24). Inversamente, a energia de ativação catódica aumenta, tornando-se mais negativa,

conforme Equação (2.25), proporcional à α . Os valores de α variam de 0 a 1 sendo que, para reações de uma única etapa de transferência de z elétrons entre o estado oxidado (O) e reduzido (R), normalmente considera-se que $\alpha = 0,5$. Isto significa fisicamente que o complexo ativado encontra-se a meio caminho entre reagentes e produtos, durante o progresso ou coordenada da reação, conforme BRETT e BRETT (1993). Ainda, de acordo com VETTER (1963), a determinação experimental de α é aproximadamente constante dentro de uma ampla faixa de potenciais. O valor de α foi medido experimentalmente obtendo-se valores próximos a 0,5 para a maioria das reações eletroquímicas (HOOGERS, *et al.*, 2003). Todavia, dependendo ainda da reação, normalmente a variação ocorre de 0,3 a 0,7, conforme SPIEGEL (2008).

Substituindo a Equação (2.23) na Equação (2.22), obtém-se:

$$k = a_0 \cdot e^{\left(-\frac{\Delta G^\#}{RT} - \frac{T \cdot \Delta S^\#}{RT} \right)} = a_0 e^{-\frac{\Delta G^\#}{RT}} e^{-\frac{T \cdot \Delta S^\#}{RT}} = a_0' e^{-\frac{\Delta G^\#}{RT}} \quad (2.26)$$

sendo o termo a_0' representado por:

$$a_0' = e^{-\frac{T \cdot \Delta S^\#}{RT}} \quad (2.27)$$

Expressando a Equação (2.26) com base nas Equações (2.24) e (2.25) para as reações anódica e catódica, obtém-se:

$$k_a = a_0' e^{-\frac{\Delta G_a^\#}{RT}} = a_0' e^{-\frac{\Delta G_a^\#}{RT}} e^{\frac{\alpha_a z \cdot F \cdot \Delta \varphi}{RT}} = k_{a,0} \cdot e^{\frac{\alpha_a \cdot z \cdot F \cdot \Delta \varphi}{RT}} \quad (2.28)$$

$$k_c = a_0' e^{-\frac{\Delta G_c^\#}{RT}} = a_0' e^{-\frac{\Delta G_c^\#}{RT}} e^{-\frac{\alpha_c \cdot z \cdot F \cdot \Delta \varphi}{RT}} = k_{c,0} \cdot e^{-\frac{\alpha_c \cdot z \cdot F \cdot \Delta \varphi}{RT}} \quad (2.29)$$

Nas Equações (2.28) e (2.29), k_a e k_c são as velocidades das reações anódica e catódica, respectivamente; α_a e α_c são os coeficientes de troca anódico e catódico, expressos como α e $(1-\alpha)$, respectivamente. VETTER (1967) afirma que o termo $\Delta\varphi$ pode ser expresso como:

$$\varepsilon = \Delta\varphi + \varepsilon^* \quad (2.30)$$

sendo que ε^* é o potencial do eletrodo em relação ao eletrodo de referência quando a diferença de potencial através da fase é nula, desprezando-se os potenciais da dupla camada elétrica que se formam.

Partindo-se do princípio de que $\varepsilon^* = 0$ e $\varepsilon_0 = 0$, então $\eta = \varepsilon = \Delta\varphi$, conforme equações (2.20) e (2.30). De acordo com BARD e FAULKNER (2001), a corrente I , expressa em Ampères, observada em um eletrodo de área A (em m^2) relaciona-se com a reação descrita na Equação (2.21) como:

$$I = z \cdot F \cdot A \left(k_a C_R^* - k_c C_O^* \right) \quad (2.31)$$

sendo que C_R^* é a concentração da espécie reduzida R no complexo ativado e C_O^* é a concentração da espécie oxidada O no complexo ativado, expressas em $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$. Se a interface metal-eletrólito encontra-se em equilíbrio, então as velocidades das reações direta e inversa são iguais de forma que, conforme Equação (2.31), $C_R^* = C_O^* = C^*$. Esta consideração também é válida se C_R^* e C_O^* forem independentes da corrente e diferença de potencial, e se somente o sobrepotencial devido à transferência de carga esteja presente. Da mesma forma, $k_a = k_c = k_0$, sendo agora k_0 a constante global de velocidade da reação eletroquímica. Substituindo-se estas considerações das equações (2.28) e (2.29) na Equação (2.31), obtém-se:

$$I = z \cdot F \cdot A \cdot k_0 \cdot C^* \cdot \left(e^{\frac{\alpha_a \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha_c \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT}} \right) \quad (2.32)$$

Dividindo-se a Equação (2.32) por $z \cdot F \cdot A \cdot k_0 \cdot C^*$, chega-se a:

$$j = j_0 \cdot \left(e^{\frac{\alpha_a \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha_c \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT}} \right) \quad (2.33)$$

A Equação (2.33) é denominada Equação de Butler-Volmer. Esta equação relaciona a densidade de corrente j , expressa em $A \cdot m^{-2}$, com o sobrepotencial no eletrodo, η , a temperatura absoluta T , o coeficiente de transferência α , o número de mols de elétrons transferidos na etapa de transferência de carga z , e um fator denominado densidade de corrente de troca, j_0 , também expresso em $A \cdot m^{-2}$ e que corresponde à corrente na condição de equilíbrio quando o sobrepotencial é nulo ($\eta = 0$). A densidade de corrente de troca está diretamente relacionada com a velocidade da reação eletroquímica. Assim, quanto maior é o valor de j_0 mais rápida será a reação e maior será o valor da densidade de corrente j , quando o potencial de circuito aberto é igual a zero. Na Equação (2.33) o termo exponencial à esquerda corresponde à densidade de corrente anódica ao passo que o outro termo corresponde à densidade de corrente catódica. O valor medido em um voltímetro constitui sempre a soma algébrica representada na Equação (2.33), não sendo possível, portanto, medir separadamente as correntes anódicas ou catódicas a não ser que a reação predomine em apenas um só sentido, dentro de uma determinada faixa de erro admissível.

Capítulo 3

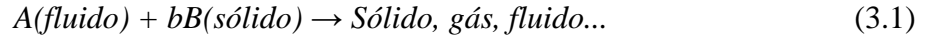
Modelagem Matemática

Neste capítulo, será apresentada a modelagem matemática da reação entre alumínio e água que foi utilizada para a estimação dos parâmetros cinéticos e da seção representativa da célula de combustível, a ser usada nas simulações numéricas.

3.1 Reação Alumínio-Água: Modelagem Cinética

Para a modelagem desta reação que ocorre em mais de uma fase, foi usado o modelo clássico descrito em LEVENSPIEL (1974), aplicado para geometria plana. O desenvolvimento matemático que se segue, descrito por este autor, é na verdade uma síntese dos trabalhos de WEN (1968) e WEN e YANG (1970). Também no trabalho de ISHIDA *et al* (1971a,b) conclui-se que o modelo com diminuição do núcleo é a melhor representação para a grande parte dos sistemas que envolvem reação entre gás e sólido. Este modelo consiste em uma descrição matemática detalhada de uma reação genérica sólido-fluido, muito utilizada para a modelagem de reações sólido-gás, tais como a combustão do carvão, formação de óxidos a partir da reação entre metal e oxigênio, produção de dissulfeto de carbono, reação de vapor d'água com carvão em reações de gaseificação, etc. O desenvolvimento clássico mais utilizado para este modelo considera uma partícula esférica circundada por uma camada de fluido (oxigênio e/ou ar) ao redor de uma camada de cinzas a qual por sua vez circunda o núcleo de carbono. Muitos estudos cinéticos para a reação entre alumínio e água adaptam este

modelo para a estimação dos parâmetros cinéticos, tais como SOLER *et al* (2009), HU *et al* (2003) e ALEKSANDROV *et al* (2003). A reação genérica usada como ponto de partida para este modelo é a seguinte:



No presente trabalho, as amostras de alumínio utilizadas não eram de geometria esférica, mas sim geometria plana, que altera o desenvolvimento matemático, o qual será mostrado a seguir.

O reagente A é representado pela água, B pelo alumínio, e os produtos de reação correspondem ao hidrogênio (gás) e hidróxido de alumínio (sólido). O coeficiente estequiométrico b é igual a $1/3$, conforme reação descrita na Equação (2.3), após dividir-se os termos estequiométricos desta reação por 6. No modelo para geometria retangular, a equação da taxa molar é primeiramente expressa por:

$$-\frac{1}{A_{Al}} \frac{dN_{Al}}{dt} = -\frac{b}{A_{Al}} \frac{dN_{H_2O}}{dt} = bk_r C_{OH}^n \quad (3.2)$$

Na Equação (3.2), A representa a área total externa, em cm^2 , de uma placa plana com espessura desprezível, N_{Al} é o número de mols de alumínio, N_{H_2O} é o número de mols de água, t é o tempo, em minutos, k_r é a constante de velocidade intrínseca da reação, em $\text{mol}^{(1-n)} \cdot \text{cm}^{(3n-2)} \cdot \text{min}^{-1}$, n é a ordem aparente da reação em relação à concentração da base C_{OH} , em $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$. Expressando-se o número de mols de alumínio em função do volume, tem-se:

$$N_{Al} = \rho_{Al} V_{Al} = \rho_{Al} A_{Al} z \quad (3.3)$$

$$dN_{Al} = \rho_{Al} A_{Al} dz \quad (3.4)$$

Na Equação (3.3), ρ_{Al} é a massa molar específica do alumínio, em $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ e z é a espessura do metal, em cm. A Equação (3.4) é a diferencial da Equação (3.3) em termos de z . Substituindo-se a Equação (3.4) no primeiro termo da Equação (3.2), obtém-se:

$$-\frac{\rho_{Al} A_{Al}}{A_{Al}} \frac{dz}{dt} = -\rho_{Al} \frac{dz}{dt} = bk_r C_{OH}^n \quad (3.5)$$

A Equação (3.5) expressa a velocidade do consumo de alumínio em uma direção espacial (direção z) e, portanto, só é válida quando a geometria da placa é tal que a espessura é muito pequena em relação às outras dimensões. Esta consideração é válida para as amostras de alumínio que foram trabalhadas, com espessuras da ordem de 0,02 mm (folhas de alumínio), 0,5 e 1 mm, cujos resultados e justificativa estão apresentados no Capítulo 5, item 5.2, Figura 5.16.

A Equação (3.5) expressa a variação da espessura do metal com o tempo. Separando-se as variáveis e integrando-se desde $z = L$ (espessura inicial) até z , e de $t = 0$ até t , chega-se a:

$$-\rho_{Al} \int_{z=L}^z dz = \int_0^t bk_r C_{OH}^n dt \quad (3.6)$$

$$t = \frac{\rho_{Al}(L-z)}{bk_r C_{OH}^n} \quad (3.7)$$

$$\tau = \frac{\rho_{Al}L}{bk_r C_{OH}^n} \quad (3.8)$$

As Equações (3.7) e (3.8) expressam o tempo de progresso da reação (t) e o tempo total da reação (τ) quando o metal foi completamente consumido ($z = 0$), respectivamente. Assim, a conversão em termos de consumo de alumínio (X_{Al}) pode ser expressa tanto em termos da relação entre estes tempos ao dividir-se a Equação (3.7) pela (3.8), como através da relação entre as variáveis z e L :

$$\frac{t}{\tau} = X_{Al} \quad (3.9)$$

$$X_{Al} = 1 - \frac{z}{L} \quad (3.10)$$

Dividindo-se ambos os lados da Equação (3.7) por L , e isolando-se a conversão, chega-se a:

$$X_{Al} = \frac{bk_r C_{OH}^n}{\rho_{Al} L} t = k_{exp} t \quad (3.11)$$

$$k_{exp} = \frac{bk_r C_{OH}^n}{\rho_{Al} L} \quad (3.12)$$

sendo k_{exp} a constante de velocidade da reação avaliada experimentalmente, em min^{-1} . Aplicando-se logaritmo em ambos os lados da Equação (3.12), obtém-se:

$$\log k_{exp} = \log \left(\frac{bk_r}{\rho_{Al} L} \right) + n \log C_{OH} \quad (3.13)$$

Com base na Equação (3.13), é possível determinar a ordem aparente da reação em uma faixa de concentrações de NaOH ou KOH, para cada valor de k_{exp} determinado na Equação (3.11). Porém, a Equação (3.13) só é válida no intervalo de tempo em que o processo é controlado pela reação química (a dissolução do metal é mais lenta do que as etapas de transferência de massa entre produtos e reagentes na superfície do mesmo).

Para a estimação de parâmetros na região onde a transferência de massa na camada formada de hidróxido de alumínio torna-se a etapa limitante, uma pequena mudança na modelagem matemática é realizada. Ainda de acordo com LEVENSPIEL, (1974), se considerar-se que a velocidade de diminuição da parte não reagida de material é significativamente mais lenta do que o gradiente de concentração do reagente A (ou água, conforme reação descrita na Equação 2.3), pode-se considerar que a parte não reagida encontra-se estacionária. Assim, a velocidade de consumo da base é a velocidade de difusão desta na superfície do alumínio, dada por:

$$-\frac{dN_{H_2O}}{dt} = A_{Al} Q_{OH} = A_{Al} Q_{OHs} = A_{Al} Q_{OHr} = cte \quad (3.14)$$

Na Equação (3.14), Q_{OH} é o fluxo molar da base forte através da superfície em qualquer espessura z , Q_{OHs} é o fluxo molar da base através da superfície externa e Q_{OHr} é o fluxo molar da base através da superfície que está reagindo, todos expressos em $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$. Aplicando-se a lei de Fick da difusão para a camada de hidróxido de alumínio formado:

$$Q_{OH} = D_{OH} \frac{dC_{OH}}{dz} \quad (3.15)$$

sendo D_{OH} a difusividade mássica do álcali na camada de hidróxido de alumínio, expressa em $\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$. Substituindo-se a Equação (3.15) na Equação (3.14), chega-se a:

$$-\frac{dN_{H_2O}}{dt} = A_{Al} D_{OH} \frac{dC_{OH}}{dz} = cte \quad (3.16)$$

Separando-se as variáveis t e z e integrando-se de $z=L$ a z e de $C_{OH} = C_{OHs}$ a $C_{OH} = 0$, obtém-se:

$$-\frac{dN_{H_2O}}{dt} \int_{z=L}^z dz = \int_{C_{OH}=C_{OHs}}^{C_{OH}=0} A_{Al} D_{OH} dC_{OH} \quad (3.17)$$

$$-\frac{dN_{H_2O}}{dt} (z - L) = -A_{Al} D_{OH} C_{OHs} \quad (3.18)$$

Nas Equações (3.16) a (3.18), C_{OHs} pode ser considerado, para simplificação, como C_{OH} . À medida que a seção não reagida de metal não se encontra mais em estado estacionário e começa a diminuir de tamanho, é necessário realizar uma nova integração para contabilizar este efeito, pois a camada de hidróxido de alumínio aumenta em espessura, dificultando a difusão da base. Expressando o número de mols de água consumidos em termos do número de mols de alumínio, conforme Equação (3.2):

$$dN_{Al} = b dN_{H_2O} \quad (3.19)$$

Substituindo-se dN_{H_2O} da Equação (3.19) na Equação (3.18), e após substituindo-se o termo dN_{Al} da Equação (3.4) na Equação (3.18), chega-se a:

$$\frac{\rho_{Al} A_{Al}}{b} \frac{dz}{dt} (L - z) = -A_{Al} D_{OH} C_{OH} \quad (3.20)$$

Integrando-se de $z=L$ até z e de $t=0$ a t , resulta:

$$-\rho_{Al} \int_{z=L}^z (L-z) dz = \int_0^t bD_{OH} C_{OH} dt \quad (3.21)$$

$$L(z-L) - \frac{(z^2 - L^2)}{2} = -\frac{bD_{OH} C_{OH}}{\rho_{Al}} t \quad (3.22)$$

Após isolar-se o tempo t e fazendo-se $z=0$ para consumo final no tempo τ , chega-se a:

$$t = \frac{\rho_{Al}}{bC_{OH} D_{OH}} \left[-L(z-L) + \frac{1}{2}(z^2 - L^2) \right] \quad (3.23)$$

$$\tau = \frac{\rho_{Al} L^2}{2bC_{OH} D_{OH}} \quad (3.24)$$

Dividindo-se a Equação (3.23) pela Equação (3.24), e com base na Equação (3.10), verifica-se que a conversão agora não é linear com o tempo:

$$\frac{t}{\tau} = X_{Al}^2 \quad (3.25)$$

Dividindo-se os dois membros da Equação (3.23) por L^2 , chega-se a:

$$X_{Al}^2 = \frac{2bD_{OH} C_{OH}}{\rho_{Al} L^2} t = k_{tm} t \quad (3.26)$$

Na Equação (3.26), k_{tm} , em min^{-1} , é a constante experimental da região cineticamente controlada pelos efeitos de transferência de massa na interface metal-hidróxido de alumínio-solução. Com base nos dados experimentais, os valores de energia de ativação e velocidade específica da reação foram estimados a partir da Lei de Arrhenius, Equação (3.27) após linearização, conforme Equação (3.28):

$$k_{\text{exp}} = k_{\text{exp},0} e^{-\frac{E}{RT}} \quad (3.27)$$

$$\ln(k_{\text{exp}}) = \ln(k_{\text{exp},0}) - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (3.28)$$

Com base na Equação (3.28), ao plotar-se $\ln(k_{exp})$ contra $1/T$, em K^{-1} determinam-se os valores de energia de ativação E , em $J \cdot mol^{-1}$ e a velocidade específica aparente da reação, k_{exp} , em min^{-1} . Esta equação também é utilizada para a estimação dos parâmetros cinéticos intrínsecos da reação, simplesmente trocando-se k_{exp} por k_r , $k_{exp,0}$ por $k_{r,0}$ e E por E_r , sendo E_r a energia de ativação intrínseca da reação, expressa em $J \cdot mol^{-1}$. A determinação do valor dos parâmetros cinéticos na Equação (3.28), para o caso da reação alumínio-água, deve ser realizada mantendo-se a concentração de NaOH ou KOH constante, por meio de um elevado excesso de água na solução de álcali. Assim, cada experimento corresponde a uma concentração de álcali diferente, e a variação na concentração do catalisador ocorre entre cada experimento, sendo por este motivo que as energias de ativação, velocidade específica e ordem da reação são denominadas de aparentes. O cálculo de parâmetros aparentes em diversas reações entre alumínio e água foi realizado por SOLER *et al.* (2007, 2009 e 2010) e YOO *et al.* (2009). DUFAUD *et al.* (2010) também usam o mesmo modelo de LEVENSPIEL (1974) mas aplicado à explosividade de pó de alumínio em forma de partículas esféricas na presença de vapor de água.

3.2 Célula de Combustível e Reator Alumínio-água: Balanços de massa, Energia e de Cargas.

Na literatura, existem muitos modelos utilizados para a simulação de células de combustível, que variam desde níveis quase microscópicos (KAMARAJUGADDA e MAZUMDER, 2008; DALASM *et al.*, 2010), passando por modelos de dinâmica de fluidos computacional (HASHEMI *et al.*, 2012; RAMOS *et al.*, 2012), modelos puramente baseados em balanços materiais para avaliação da dinâmica do sistema (PATHAPATI *et al.*, 2005; STAMPS e GATZKE, 2006; BOZBIYIK *et al.*, 2011; MUSIO *et al.*, 2011), e modelos baseados em estado estacionário e/ou dinâmicos (SHARIFI *et al.*, 2010, MANN *et al.*, 2000). Existem ainda abordagens que procuram determinar o comportamento de variáveis específicas que influenciam muito a eficiência da célula, tais como o transporte de água líquida através da mesma (JIAO e LI, 2011; WU *et al.*, 2009). O modelo dinâmico que se segue foi baseado especialmente no trabalho de GRÖTSCH e MANGOLD (2008) e PATHAPATI *et al.*, (2005), em uma combinação de balanços materiais juntamente com uma abordagem de fluxos mássicos difusivos.

A Figura 3.1 foi utilizada como ponto de partida para definição dos volumes de controle dentro do conjunto membrana eletrodo (MEA) nos quais os balanços materiais, de energia e carga foram realizados:

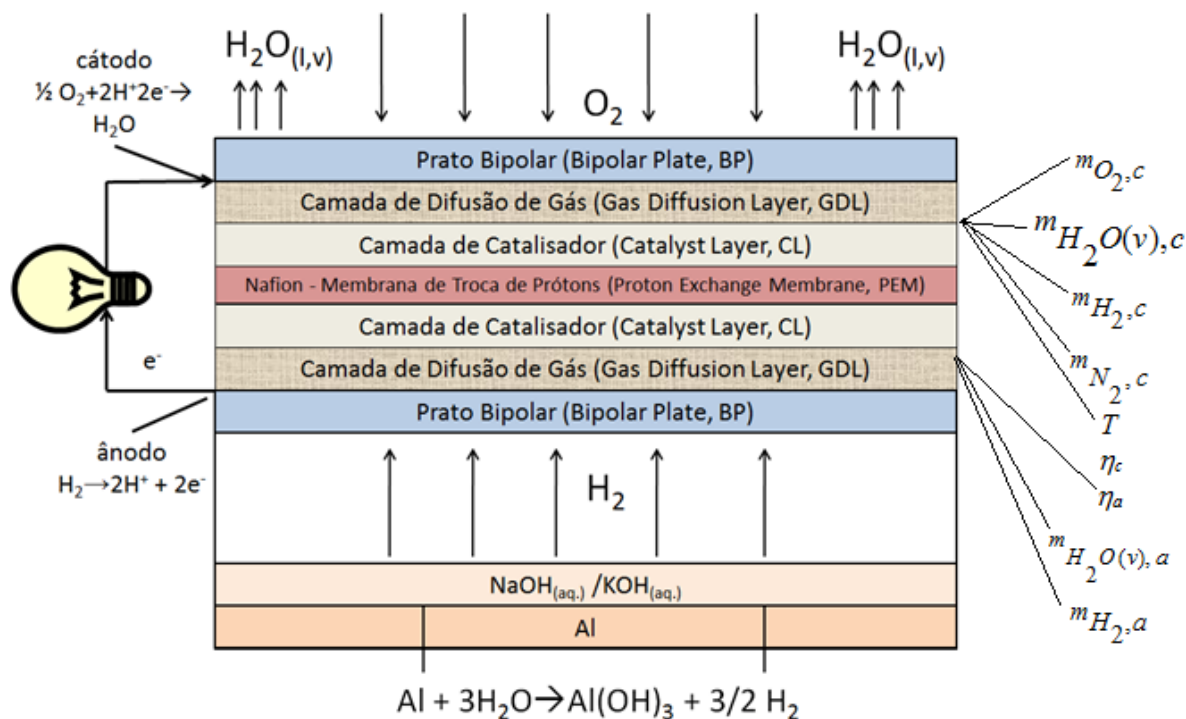


Figura 3.1 – Esquema do reator alumínio-água acoplado ao MEA da célula de combustível (fora de escala) juntamente com as variáveis dinâmicas consideradas na simulação (Equações 3.29, 3.37, 3.40, 3.43, 3.45, 3.48 ou 3.49, 3.69 e 3.70).

Conforme a Figura 3.1, à medida que o hidrogênio é produzido pela corrosão do alumínio, entra em contato na forma de escoamento transversal (também denominado de escoamento *dead-end* ou perpendicular) na região correspondente ao ânodo. No presente trabalho não foram utilizados pratos bipolares. No local destes foram colocadas grades metálicas de aço inoxidável, as quais servem para melhorar a difusão do gás do reator para o ânodo, bem como servirem de coletores de elétrons no circuito, atuando parcialmente no papel de pratos bipolares. A vazão de alimentação de hidrogênio foi assumida constante. A célula de combustível foi dividida em dois volumes de controle que compreendem as camadas de difusão de gás e catalisador relativos à parte anódica e catódica. As camadas de GDL, ou *Gas Diffusion Layers* (Camadas de Difusão de Gás), além de auxiliarem a difusão dos gases através dos seus poros, conforme o próprio nome indica, servem como conexões elétricas entre a camada de catalisador e o prato bipolar (ou outro coletor de corrente), conforme ilustrado na Figura 3.1. Outra função do GDL é o transporte de água líquida para fora da superfície do eletrólito, de acordo com LARMINIE e DICKS (2003). A região

compreendida pela membrana foi considerada como uma caixa fechada, sendo desconsiderados efeitos de transporte de água líquida e/ou vapor através dela.

A Equação (3.29) apresenta o balanço material para hidrogênio pelo lado anódico:

$$\frac{dm_{H_2,a}}{dt} = \dot{m}_{H_2,a} - \left(\frac{j_{célula} \cdot A}{2F} \right) M_{H_2} - D_{H_2}(T) \left[\frac{\rho_{gás,a} \cdot \left(\omega_{H_2, reator} - \omega_{H_2,a} \right) \cdot A}{L_a} \right] \quad (3.29)$$

Na Equação (3.29), $\dot{m}_{H_2,a}$ é a taxa mássica de hidrogênio alimentada ao ânodo, em $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ (relativa ao hidrogênio formado na reação entre alumínio e água, e considerada constante). O acúmulo de hidrogênio na região compreendida pela camada de difusão e de catalisador no ânodo, conforme Figura 3.1, é ilustrado pela derivada da massa de hidrogênio no ânodo em relação ao tempo. O segundo termo do lado direito da Equação (3.29) representa o consumo de hidrogênio, sendo $j_{célula}$ a densidade de corrente elétrica líquida, em $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$, F a constante de Faraday, em $\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$, A sendo a área da célula, em m^2 e M_{H_2} a massa molar do hidrogênio, em $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. O terceiro termo do lado direito da Equação (3.29) representa a taxa mássica de saída de hidrogênio por difusão do ânodo em direção à membrana, sendo $D_{H_2}(T)$ a difusividade do hidrogênio expressa em $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, em função da temperatura absoluta, conforme Equação (3.30), utilizada por BERNARDI e VERBRUGGE (1992) *apud* JIAO E LI (2011):

$$D_{H_2}(T) = \left(4,1 \cdot 10^{-7} \right) \cdot e^{\left(-\frac{2602}{T} \right)} \quad (3.30)$$

Ainda na Equação (3.29), L_a representa o caminho ou comprimento de difusão no ânodo, sendo a soma do comprimento das camadas de difusão de gás e de catalisador. A massa específica do gás no ânodo, $\rho_{gás,a}$, em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, e a fração mássica de hidrogênio no ânodo, $\omega_{H_2,a}$, são expressas, respectivamente pelas Equações (3.31) e (3.32)

$$\rho_{gás,a} = \frac{\overline{M}_{gás,a} P_{gás,a}}{RT} \quad (3.31)$$

$$\omega_{H_2,a} = \frac{m_{H_2,a}}{m_{H_2,a} + m_{H_2O,a}} \quad (3.32)$$

sendo $m_{H_2O,a}$ a massa de vapor de água no ânodo, e cujo balanço material está descrito na Equação (3.40). Quanto à Equação (3.31), $\overline{M}_{gás}$ e $P_{gás,a}$ representam a massa molar média (em $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) e a pressão do gás (em Pa) pelo lado anódico, respectivamente. A massa molar média dos gases é calculada conforme Equação (3.33):

$$\overline{M}_{gás,a} = \frac{1}{\sum_i \frac{y_i}{M_i} \Big|_a} \quad (3.33)$$

sendo y_i representando a fração molar de cada componente i no ânodo, e é calculada a partir da fração mássica por meio da Equação (3.34):

$$y_i = \frac{\omega_i / M_i}{\sum_{j=1}^n \frac{\omega_j}{M_j}} \Big|_a \quad (3.34)$$

A taxa mássica de hidrogênio alimentado ao ânodo $\dot{m}_{H_2,a}$ é dada por:

$$\dot{m}_{H_2,a} = \omega_{H_2,reator} \cdot \dot{m}_{gás,reator} \quad (3.35)$$

Na Equação (3.35), $\omega_{H_2,reator}$ é a fração mássica de hidrogênio que entra na reação (presente na região logo acima do nível de solução alcalina, conforme Figura 3.1 e presente na Equação 3.32), e $\dot{m}_{gás,reator}$ é a vazão total de gás (hidrogênio e água) alimentado ao ânodo. Para o vapor de água, a taxa mássica é expressa como:

$$\dot{m}_{H_2O, reator} = \left(1 - \omega_{H_2, reator}\right) \cdot \dot{m}_{gás, reator} \quad (3.36)$$

sendo $\dot{m}_{gás, reator}$ a taxa mássica de vapor de água mais a taxa mássica do hidrogênio formado na reação de consumo do alumínio. As taxas mássicas de gás, composições de hidrogênio, água e temperatura do meio reacional foram admitidas constantes com o tempo neste trabalho, de forma a simplificar o modelo adotado. O acoplamento com equações de balanço molar diferencial para reator batelada, bem como balanço de energia para o mesmo deve ser realizada de forma a considerar os valores de alimentação da célula como sendo variáveis no tempo.

O balanço material para oxigênio, considerando o volume de controle da região catódica compreendida pelas camadas de difusão de gás e de catalisador, é representado na Equação (3.37):

$$\frac{dm_{O_2, c}}{dt} = D_{O_2} (T) \left[\frac{\rho_{gás, c} \cdot \left(\omega_{O_2, ar} - \omega_{O_2, c} \right) \cdot A}{L_c} \right] - \left(\frac{j_{célula} \cdot A}{4F} \right) \cdot M_{O_2} \quad (3.37)$$

A Equação (3.37) é muito semelhante à Equação (3.29), exceto pelo fato de que o termo de consumo deve ser dividido por 2 devido à estequiometria da reação entre hidrogênio e oxigênio, além de ser multiplicado pela massa molar do oxigênio, M_{O_2} e a sua fração mássica no cátodo, a qual é calculada como:

$$\omega_{O_2, c} = \frac{m_{O_2, c}}{m_{O_2, c} + m_{H_2O, c} + m_{N_2, c} + m_{H_2, c}} \quad (3.38)$$

sendo as massas no denominador correspondentes ao oxigênio, vapor de água, nitrogênio e hidrogênio não reagido no ânodo que vai migrar para o cátodo (hidrogênio *crossover*, conforme será visto a seguir), respectivamente. A fração mássica de oxigênio no ar (constante) é dada pelo termo $\omega_{O_2, ar}$. A massa específica do gás no cátodo, $\rho_{gás, c}$, é

calculada com base nas Equações (3.31), (3.33) e (3.34), mas com os valores das frações mássicas e molares da zona catódica (trocando-se o subscrito a por c nessas equações). A difusividade mássica do oxigênio na interface membrana/catalisador também foi considerada variável em função da temperatura, utilizando-se a expressão empírica desenvolvida por PARTHASARATHY *et al.* (1992) *apud* MARR e LI (1999), expressa em $m^2 \cdot s^{-1}$:

$$D_{O_2}(T) = \left[-1,0664 \cdot 10^{-5} + \left(9,0215 \cdot 10^{-6} \right) \cdot e^{\left(\frac{T - 273,15}{106,65} \right)} \right] \cdot \left(1 \cdot 10^{-4} \right) \quad (3.39)$$

Ainda na Equação (3.37), verifica-se que não há um termo com taxa mássica de alimentação convectiva de oxigênio (na presença de um soprador, por exemplo), mas apenas uma taxa mássica líquida de difusão, a qual é positiva quando a concentração de oxigênio decresce no cátodo e torna-se menor do que àquela do ar (taxa de entrada), e negativa na situação oposta (taxa de saída). As Equações (3.40) e (3.41) apresentam os balanços materiais para o vapor de água no ânodo e no cátodo, respectivamente:

$$\frac{dm_{H_2O(v),a}}{dt} = F_{H_2O,reator} - D_{H_2O} \left[\frac{\rho_{gás,a} \cdot \left(\omega_{H_2O,reator} - \omega_{H_2O,a} \right) \cdot A}{L_a} \right] \quad (3.40)$$

$$\frac{dm_{H_2O(v),c}}{dt} = D_{H_2O} \left[\frac{\rho_{gás,c} \cdot \left(\omega_{H_2O,ar} - \omega_{H_2O,c} \right) \cdot A}{L_c} \right] + \quad (3.41)$$

$$D_{H_2O} \left[\frac{\rho_{gás,a} \cdot \left(\omega_{H_2O,reator} - \omega_{H_2O,a} \right) \cdot A}{L_c} \right] + \left(\frac{j_{célula} \cdot A}{2F} \right) M_{H_2O}$$

A Equação (3.40) representa apenas o transporte de vapor de água da alimentação (taxa mássica de entrada) para o ânodo (taxa mássica de saída para a camada de difusão de gás e de catalisador). Na Equação (3.41), além desta água na forma de vapor que vem do ânodo, incluem-se ainda o transporte difusivo de água do ar para a zona catódica (de acordo com a umidade do ar) e a taxa de formação de água da reação entre os íons H^+ que atravessaram a membrana e o oxigênio do cátodo. A fração mássica variável de vapor de água no cátodo é dada por:

$$\omega_{H_2O,c} = \frac{m_{H_2O,c}}{m_{O_2,c} + m_{H_2O,c} + m_{N_2,c} + m_{H_2,c}} \quad (3.42)$$

Ainda na Equação (3.41), L_c é o caminho de difusão no cátodo, $\omega_{H_2O,ar}$ é a fração mássica de água presente no ar (considerada constante e dependente da umidade, também constante) e $\omega_{H_2O,reator}$ é a fração mássica de vapor de água alimentada no gás constituído por água e hidrogênio que se dirige na direção do ânodo. A difusividade mássica da água foi considerada constante (calculada pelo método de Wilke e Chang para uma mistura gasosa na temperatura de 298 K, conforme descrito em PERRY, 2008). Quanto ao nitrogênio, considera-se que o fluxo de difusão de nitrogênio presente no ar é desprezível frente aos fluxos difusivos do oxigênio e água, conforme Equação (3.43):

$$\frac{dm_{N_2,c}}{dt} = 0 \quad (3.43)$$

sendo $m_{N_2,c}$ a massa de nitrogênio no cátodo, relacionada com a fração mássica $\omega_{N_2,c}$ por:

$$\omega_{N_2,c} = \frac{m_{N_2,c}}{m_{O_2,c} + m_{H_2O,c} + m_{N_2,c} + m_{H_2,c}} \quad (3.44)$$

Um fenômeno comum que ocorre em células de combustível é o *crossover*, o qual consiste na passagem de reagente não consumido do ânodo para o cátodo, causando uma queda na eficiência de operação da célula. Este fenômeno é mais acentuado em células de combustível do tipo metanol direto, tendo sido avaliado por CHENG *et al.*, (2007), mas também ocorre quando a alimentação é com hidrogênio. O balanço de massa para o hidrogênio *crossover* (ou não reagido) que vai para o cátodo é expresso na Equação (3.45):

$$\frac{dm_{H_2,c}}{dt} = \dot{m}_{H_2,crossover} \quad (3.45)$$

Na Equação (3.45), $m_{H_2,c}$ é a massa de hidrogênio não reagida no ânodo e que está presente

no cátodo, e $\dot{m}_{H_2, crossover}$ é a taxa mássica de hidrogênio *crossover*, ou seja, que atravessa a membrana (e, portanto, que não é consumido no ânodo) representada na Equação (3.46) através da Lei de Darcy para escoamento em meios porosos:

$$\dot{m}_{H_2, crossover} = k_{H_2, PEM} \cdot A \cdot M_{H_2} \cdot \left(\frac{P_{H_2, a} - P_{H_2, c}}{L_{PEM}} \right) \quad (3.46)$$

sendo $P_{H_2, a}$ e $P_{H_2, c}$ as pressões parciais do hidrogênio no ânodo e no cátodo em Pa, respectivamente, e $k_{H_2, PEM}$ a permeabilidade hidráulica molar da membrana de Nafion®, expressa em $\text{mol} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, e cuja expressão é dada por:

$$k_{H_2, PEM} = 6,6 \cdot 10^{-11} \cdot e^{-\frac{21030}{RT}} \quad (3.47)$$

A Equação (3.47), é uma correlação desenvolvida por KOCHA *et al.*, (2006) e utilizada por VILEKAR e DATTA (2010) para o cálculo do fluxo de hidrogênio *crossover* através da membrana. Esses últimos pesquisadores também consideram a permeabilidade do oxigênio *crossover* na membrana como sendo a metade dos valores calculados pela Equação (3.47).

Para a realização do balanço de energia, foram considerados os seguintes aspectos:

1. temperatura do reator alumínio-água constante (T_{Reator} , Equações 3.48 e 3.49);
2. valores de calor específico dos gases variáveis com a temperatura;
3. valores de calor específico dos componentes da célula constantes;
4. taxas mássicas de gases (hidrogênio e água) constantes, conforme já admitido nas Equações (3.35) e (3.36);
5. ocorrência de condensação e/ou vaporização de acordo com a pressão de vapor da água local, conforme será descrito posteriormente;
6. parâmetros de condensação e vaporização constantes (Equações 3.56 e 3.57);
7. grau de saturação de água líquida (ou fração volumétrica de água líquida) variável de

acordo com a temperatura;

8. temperatura do Conjunto Membrana Eletrodo (MEA) e contatos metálicos avaliada de acordo com o método da capacitância térmica global (temperatura considerada aproximadamente a mesma em todos os pontos da célula);
9. porosidades das seis regiões da célula (GDL no ânodo e cátodo, CL no ânodo e cátodo, membrana e grade ou malha metálica em substituição ao prato bipolar) constantes.

Com base nas considerações (1-9), o balanço de energia para a célula de combustível da Figura (3.1) pode ser representado pela Equação (3.48) se houver condensação:

$$\bar{C}_{Célula} \frac{dT}{dt} = -\Delta H_R(T) \cdot \left(\frac{j_{célula}}{2F} \right) A + \dot{m}_{gás,reator} \left[\sum_i \omega_i \left(\frac{C_{P,i}}{M_i} \right) \right] \cdot (T - T_{Reator}) + \lambda_{LV} \cdot S_{cond} \cdot A \cdot L_c \quad (3.48)$$

ou, se houver vaporização, através da Equação (3.49):

$$\bar{C}_{Célula} \frac{dT}{dt} = -\Delta H_R(T) \cdot \left(\frac{j_{célula}}{2F} \right) A + \dot{m}_{gás,reator} \cdot \left[\sum_i \omega_i \left(\frac{C_{P,i}}{M_i} \right) \right] \cdot (T - T_{Reator}) + \lambda_{LV} \cdot S_{vap} \cdot A \cdot L_c \quad (3.49)$$

Nas Equações (3.48) e (3.49), λ_{LV} é o calor latente de condensação-vaporização da água, em $J \cdot kg^{-1}$, S_{cond} e S_{vap} são as taxas volumétricas de condensação e vaporização de água, respectivamente (expressas em $kg \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$), multiplicadas pelo volume da região catódica $A \cdot L_c$, pois a reação limitante do processo (que consiste na redução eletroquímica do oxigênio) ocorre no cátodo, e é a partir de onde a temperatura da célula começa a aumentar inicialmente. O termo \dot{m}_{gases} é a soma da taxa mássica de hidrogênio e vapor de água (Equações 3.35 e 3.36) que emergem do reator), ω_i , $C_{p,i}$ e M_i são as frações mássicas dos i -componentes que compõem a alimentação (hidrogênio e vapor de água), calor específico, em $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ e massa molar, em $kg \cdot mol^{-1}$, respectivamente. As expressões de calor específico estão apresentadas nas Equações (3.50) a (3.52):

$$C_{P,H_2}(T) = 27,7113 + 0,0034 \cdot T \quad (3.50)$$

$$C_{P,O_2}(T) = 34,6182 + 0,0011 \cdot T - \frac{785710}{T^2} \quad (3.51)$$

$$C_{P,H_2O}(T) = 34,4089 + 6,279 \cdot 10^{-4} \cdot T + 5,6092 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad (3.52)$$

O cálculo da entalpia da reação hidrogênio-oxigênio, $\Delta H_R(T)$, em J mol^{-1} , é dado por:

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R^0 + \int_{T_{ref}}^T \Delta C_P(T) dT \quad (3.53)$$

Na Equação (3.53), T_{ref} é a temperatura de referência para a reação nas condições padrão (298 K), ΔH_R^0 é a entalpia de reação entre hidrogênio e oxigênio ou formação de vapor da água ($\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(v)}$) nas condições padrão (cujo valor é $-241942 \text{ J mol}^{-1}$ conforme PERRY, 2008), e $\Delta C_p(T)$ é a variação do calor específico desta reação de acordo com os coeficientes estequiométricos, representada por:

$$\Delta C_p(T) = C_{P,H_2O(v)}(T) - C_{P,H_2}(T) - \frac{1}{2} C_{P,O_2}(T) \quad (3.54)$$

O valor da capacidade calorífica média da célula, $\bar{C}_{Célula}$, em J K^{-1} , é expresso como:

$$\bar{C}_{Célula} = \sum_k \rho_k \cdot A \cdot L_k \cdot (1 - \varepsilon_k) \cdot C_{P,k} \quad (3.55)$$

Na Equação (3.55), o subscrito k refere-se ao valor de cada propriedade nas camadas de difusão anódicas ($k=a$), catódicas ($k=c$), membrana ($k=PEM$), e prato bipolar aqui considerado substituído pela grade metálica ($k=BP$) sendo cada um destes valores somados. O termo $C_{P,k}$ é o calor específico de cada seção k da célula, em $\text{J kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. A porosidade é representada por ε_k , sendo que o termo $(1 - \varepsilon_k)$ corresponde ao volume preenchido de cada seção. As Equações (3.48) e (3.49) são resolvidas em termos da temperatura absoluta T , sendo apenas uma das equações utilizada, dependendo da ocorrência de condensação ou vaporização da água, de acordo com as Equações (3.56) e (3.57):

$$S_{cond,c} = k_{cond,c} \varepsilon_c (1 - s_c) \frac{(P_{H_2O,c} - P_{sat})}{RT}, P_{H_2O,c} > P_{sat} \quad (3.56)$$

$$S_{vap,c} = k_{vap,c} \varepsilon_c s_c \frac{(P_{H_2O,c} - P_{sat})}{RT}, P_{H_2O,c} < P_{sat} \quad (3.57)$$

Nas Equações (3.56) e (3.57), $P_{H_2O,c}$ é a pressão de vapor da água no cátodo, em Pa,

e P_{sat} é a pressão de saturação da água, em Pa, dada pela relação de Antoine:

$$P_{sat} = 10^{\left(8,07131 - \frac{1730,63}{233,426 + T_c}\right)} \cdot \left(101325 / 760\right) \quad (3.58)$$

sendo T_c a temperatura em graus Celsius. Os valores de porosidade ε_c nas Equações (3.56) e (3.57) considerados foram àqueles relativos à camada de catalisador, na qual ocorre efetivamente a reação do oxigênio com os íons hidrogênio provenientes do transporte através da membrana. Outras correlações mais específicas para células de combustível estão disponíveis na literatura, normalmente polinomiais-exponenciais, como a utilizada por ISMAIL *et al.* (2012), SPRINGER *et al.* (1991) e polinomiais-logarítmicas (GUVELIOGLU e STENGER, 2005), dentre outras. O termo s representa o grau de saturação ou fração volumétrica de água. No presente modelo para o cálculo da energia de condensação e vaporização, considerou-se apenas o grau de saturação na região catódica, s_c , apesar de ele ser também calculado na região anódica, s_a . SIEGEL *et al.* (2004) define o grau de saturação da seguinte forma:

$$s \equiv \frac{V_{liq}}{V_{poro}} \quad (3.59)$$

Na Equação (3.59), V_{liq} é o volume de água líquida dentro da matriz porosa, e V_{poro} é o volume total do poro, ambos em m^3 . JIAO e LI (2011) determinam a atividade da água líquida em função de sua fração volumétrica, pressão de vapor e pressão de saturação. Já GRÖTSCH e MANGOLD (2008) resolvem uma equação diferencial de transporte em s , e ainda consideram que a fração volumétrica de água líquida no poro é expressa como uma contribuição das seções hidrofóbica e hidrofílica da membrana. LE e ZHOU (2008) resolvem o grau de saturação em um modelo de fluidodinâmica computacional adicionando uma equação de continuidade da fração volumétrica para as fases líquida e gasosa. O grau de saturação também pode ser definido pelas Equações (3.60) e (3.61), conforme descrito por JIAO e LI (2011), evitando-se assim a complexidade da resolução de equações diferenciais de transporte:

$$s_k = \frac{C_{H_2O(v),k} - C_{H_2O(liq),k}^{sat}}{\left(\frac{\rho_{H_2O,liq}}{M_{H_2O}}\right) - C_{H_2O(liq),k}^{sat}}, C_{H_2O(v),k} \geq C_{H_2O(liq),k}^{sat} \quad (3.60)$$

$$s_k = \frac{C_{H_2O(v),k} - C_{H_2O(liq),k}^{sat}}{\left(\frac{\rho_{H_2O,liq}}{M_{H_2O}}\right) - C_{H_2O(liq),k}^{sat}}, C_{H_2O(liq),k}^{sat} < C_{H_2O(v),k} \quad (3.61)$$

sendo $C_{H_2O(v),k}$ e $C_{H_2O(liq),k}^{sat}$ as concentrações de água no estado vapor e de água líquida saturada, em $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivamente e $\rho_{H_2O,liq}$ a massa específica da água líquida, expressa $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Novamente, o subscrito k indica quando o cálculo é feito para o ânodo ($k=a$) e para o cátodo ($k=c$). É importante ressaltar que para o cálculo do balanço de energia expresso pelas Equações (3.48) e (3.49), são considerados apenas os valores dos graus de saturação de água no cátodo, não entrando os valores para o ânodo (o qual, junto com o cátodo, faz parte das equações de densidade de corrente da célula de combustível, conforme Equações 3.65 e 3.66).

Conforme as Equações (3.60) e (3.61) dependendo se a concentração de água no estado vapor for maior ou menor à concentração de saturação, o valor de s_k é calculado conforme expresso, uma vez que, ao variar de 0 a 1, não podem ocorrer valores negativos. As concentrações de água líquida saturada e na fase vapor, expressas em $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$, são calculadas de acordo com as Equações (3.62) e (3.63):

$$C_{H_2O(liq),k}^{sat} = \frac{P_{sat}}{RT} \Big|_k \quad (3.62)$$

$$C_{H_2O,vap} = \frac{P_{H_2O(vap)}}{RT} \Big|_k \quad (3.63)$$

Na Equação (3.63), o valor da pressão de vapor de água, $P_{H_2O(vap)}$, expresso em Pa, é dado como:

$$P_{H_2O(v),k} = y_{H_2O(v),k} P_k \quad (3.64)$$

Na Equação (3.64), $y_{H_2O(v),k}$ corresponde à fração molar de água vapor na região k da célula, e P_k é a pressão total no ânodo ou cátodo (neste modelo consideradas ambas constantes e iguais a 101325 Pa).

Ainda nas Equações (3.56) e (3.57), existem termos semi-empíricos relacionados às

taxas volumétricas de condensação e vaporização, respectivamente. Estes termos são $k_{cond,c}$, expresso em s^{-1} e $k_{vap,c}$, expresso em $Pa^{-1}\cdot s^{-1}$ e provêm do cálculo do coeficiente de transferência de massa baseado no número de Sherwood na etapa de condensação e evaporação, conforme deduzido por WU *et al.*, (2009). A mesma dedução é apresentada por JIAO e LI (2011), onde afirmam que a avaliação das taxas de transferência de massa na mudança de fase da água com base em abordagens microscópicas ainda encontra-se em desenvolvimento, pois estas são facilmente influenciadas pelas condições locais (mudanças na porosidade, temperatura, tamanho do poro e da gota de líquido, etc.). GRÖTSCH e MANGOLD (2008) utilizaram valores de $k_{cond} = 10000 s^{-1}$ e $k_{vap} = 5,1\cdot 10^{-5} Pa^{-1}\cdot s^{-1}$ em suas simulações transientes. SONG *et al.* (2006) utilizaram em sua análise transiente unidimensional os valores de $k_{cond} = 100 s^{-1}$ e $k_{vap} = 1/101325 Pa^{-1}\cdot s^{-1}$, sendo quase os mesmos valores utilizados por HE *et al.* (2000), cujo $k_{vap} = 100 atm^{-1}\cdot s^{-1}$. Nesta tese, após testes com diferentes valores de k_{cond} e k_{vap} , foram utilizados os valores assumidos no trabalho de GRÖTSCH e MANGOLD (2008), pois houve muito pouca variação no comportamento dos graus de saturação frente aos outros valores citados, bem como na faixa entre eles.

A determinação da densidade de corrente da célula é feita por meio da modificação da equação de Butler-Volmer (Equação 2.33), considerando-se os graus de saturação e as frações mássicas de oxigênio e hidrogênio:

$$j_a = j_{0,a}(1-s_a) \cdot \left(\frac{\omega_{H_2,a}}{\omega_{H_2,ref}} \right)^{\gamma_{H_2}} \cdot \left[e^{\frac{\alpha_a z F \eta_a}{RT}} - e^{-\frac{\alpha_c z F \eta_c}{RT}} \right] \quad (3.65)$$

$$j_c = j_{0,c}(1-s_c) \cdot \left(\frac{\omega_{O_2,c}}{\omega_{O_2,ref}} \right)^{\gamma_{O_2}} \cdot \left[e^{\frac{\alpha_a z F \eta_a}{RT}} - e^{-\frac{\alpha_c z F \eta_c}{RT}} \right] \quad (3.66)$$

Nas Equações (3.65) e (3.66), os subscritos a e c referem-se às regiões anódica e catódica, respectivamente. Assim, j é a densidade de corrente, em $A\cdot m^{-2}$, j_0 é a densidade de corrente de troca, também expressa como $A\cdot m^{-2}$, η é o sobrepotencial, em V, α é o coeficiente de transferência de carga, $\omega_{H_2,a}$ e $\omega_{O_2,c}$ são as frações mássicas de hidrogênio no ânodo e oxigênio no cátodo, respectivamente (e variáveis no tempo), $\omega_{H_2,ref}$ e $\omega_{O_2,ref}$ são as frações

mássicas de referência de hidrogênio e oxigênio usadas, consideradas iguais a 1, respectivamente, γ_{H_2} e γ_{O_2} correspondem aos coeficientes cinéticos das reações de consumo do hidrogênio e de oxigênio, respectivamente. Neste trabalho, os coeficientes para o hidrogênio e para o oxigênio foram considerados 0,5 e 1, respectivamente. Estes valores são os mais comumente adotados, dentre os quais citam-se os trabalhos numéricos de UM *et al.* (2000), GUVELIOGLU e STENGER (2005), JIAO e LI (2011), RAMOS *et al.* (2012), dentre outros. BERNARDI e VERBRUGGE (1992) *apud* SIVERTSEN e DJILALI (2005) consideram o expoente do H_2 como sendo igual a 1/4, e ainda multiplicam as Equações (3.65) e (3.66) pela razão da concentração de íons H^+ em relação à sua concentração de referência no ânodo e cátodo, elevadas a um expoente igual a 2. A corrente líquida da célula de combustível é calculada conforme Equação (3.67):

$$j_{célula} = j_a - j_c \quad (3.67)$$

O termo $(1-s)$ nas Equações (3.65) e (3.66) contabiliza o decréscimo da densidade de corrente com o aumento do teor de água líquida no ânodo ou cátodo. Quando $s = 1$ ocorre um fenômeno denominado *flooding*, que é o excesso ou "inundação" de água na matriz porosa, conforme já explicado no capítulo 2. Normalmente considera-se o termo $(1-s)$ linear, mas no trabalho de WU *et al.* (2009) foi utilizada uma expressão com um expoente igual a 2,5. O cálculo de $j_{0,c}$ foi baseado em uma correlação para membranas de Nafion® desenvolvida por PARTHASARATHY *et al.* (1992) *apud* MARR e LI (1999):

$$j_{0,c} = 10^{\left[3,507 - \frac{4001}{T}\right]} \cdot 10^4 \quad (3.68)$$

Na Equação (3.68), $j_{0,c}$ é expresso em $A \cdot m^{-2}$. Quanto ao valor da densidade de corrente de troca anódica, $j_{0,a}$, esta costuma ser da ordem de milhares de vezes maior do que a densidade de corrente de troca catódica, pois a oxidação do hidrogênio é muito mais rápida do que a redução do oxigênio. Existem diversos dados estimados ou medidos na literatura para o valor de $j_{0,a}$, sendo a razão $j_{0,a} / j_{0,c}$ podendo variar de 7300 (SIEGEL, 2004) até 732000 (OBUT e ALPER, 2011), ambos considerando $j_{0,c}$ constante. Alguns autores consideram em seus modelos o valor de j_0 expresso diretamente em $A \cdot m^{-3}$ (JIAO e LI, 2011) ou pela multiplicação do valor da corrente por unidade de área pela área específica do ânodo e cátodo (em $m^2 \cdot m^{-3}$), conforme ISMAIL *et al.* (2012), sendo neste último a razão $j_{0,a} / j_{0,c} > 1,8 \cdot 10^9$, bem como CHENG *et al.* (2007), no qual $j_{0,a} / j_{0,c} > 1,4 \cdot 10^{10}$. Muitos autores desconsideram a dinâmica

da reação no ânodo, considerando apenas a corrente catódica como dominante, como no caso de GRÖTSCH e MANGOLD (2008).

O cálculo das sobretensões de ativação anódica e catódica é realizado por meio de um balanço de cargas, o qual representa a dinâmica de transferência de cargas entre eletrodo e solução. De acordo com LARMINIE e DICKS (2003), a distribuição de cargas na interface entre o eletrodo e o eletrólito comporta-se como um sistema capacitivo. Assim, variações na corrente provocam alterações na dinâmica de transferência de cargas, de forma que levará algum tempo para que esta carga se dissipe (juntamente com seu potencial elétrico correspondente) se a corrente decrescer, ou tempo para que a carga aumente, caso a corrente também aumente de valor. Assim, o sobrepotencial de ativação apresenta uma dinâmica mais lenta frente a súbitas variações na corrente. A Figura 3.2 ilustra um circuito elétrico como analogia ao comportamento capacitivo-resistivo da interface eletrodo-eletrólito.

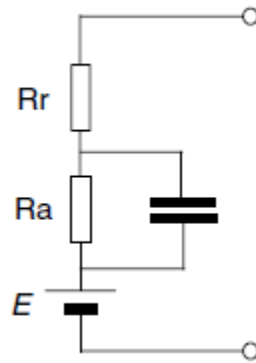


Figura 3.2 – Modelo de circuito equivalente de uma célula de combustível
Extraído de LARMINIE e DICKS (2003).

Na Figura 3.2, R_a representa a resistência relativa ao sobrepotencial de ativação, em Ω , R_r é a resistência devido à queda ôhmica, em Ω , e E é a diferença de potencial da célula, expressa em V. As equações diferenciais que regem o sistema ilustrado na Figura 3.2 são:

$$\frac{d\eta_a}{dt} = \left(\frac{j_{célula} \cdot A}{C_a} \right) \cdot \left(1 - \frac{\eta_a}{V_{AT}} \right) \quad (3.69)$$

$$\frac{d\eta_c}{dt} = \left(-\frac{j_{célula} \cdot A}{C_c} \right) \cdot \left(1 - \frac{\eta_c}{V_{AT}} \right) - \left(\frac{\dot{m}_{H_2, crossover}}{C_c \cdot M_{H_2}} \cdot z \cdot F \right) \quad (3.70)$$

Nas Equações (3.69) e (3.70), η_a e η_c são os sobrepotenciais de ativação dinâmica para o ânodo e cátodo, respectivamente, expressos em V, C_a e C_c são as capacitâncias do ânodo e cátodo, expressas como $C \cdot V^{-1}$ (também denominada Farad, F) e V_{AT} é o sobrepotencial de ativação no estado estacionário. Este sobrepotencial V_{AT} é baseado em uma clássica correlação empírica obtida por medições do sobrepotencial quando a célula de combustível opera em estado estacionário, sendo uma correção adicionada às Equações (3.69) e (3.70). Tal correlação foi desenvolvida por AMPHLETT *et al.* (1994), e utilizada posteriormente para análise em regime transiente por AMPHLETT *et al.* (1996), STAMPS e GATZKE (2006) e PATHAPATI *et al.* (2005), e é expressa pela Equação (3.71):

$$V_{AT} = -0,948 + 0,00312 \cdot T + (7,22 \cdot 10^{-5}) \cdot \ln(C_{O_2,c}) - (1,0615 \cdot 10^{-4}) \cdot T \cdot \ln(j_{célula} \cdot A) \quad (3.71)$$

Na Equação (3.71), $C_{O_2,c}$ é a concentração de oxigênio no cátodo, em $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, calculado conforme a Equação (3.72):

$$C_{O_2,c} = \frac{\left(\frac{P_{O_2,c}}{101325} \right)}{(5,08 \cdot 10^6) \cdot e^{\left(\frac{498}{T} \right)}} \quad (3.72)$$

sendo $P_{O_2,c}$ a pressão parcial de oxigênio no cátodo, em Pa, dividida por 101325 para a conversão na unidade de atm, pois assim é exigido na Equação (3.71). A derivação de parte da equação do balanço de cargas é apresentada em BOZBIYIK *et al.* (2011) e sua dedução completa está apresentada no Apêndice A. Os valores de capacitância da camada limite de cargas em células de combustível são de elevadas ordens de grandeza maiores do que os valores de capacitância em circuitos elétricos com capacitores comuns, cujos valores máximos em geral não ultrapassam 1 μF , conforme LARMINIE e DICKS (2003). PATHAPATI *et al.* (2005) usaram o valor de $C = 3 \text{ F}$ em suas simulações. Já no trabalho de ZENG *et al.* (2008) foram usados valores de $\bar{C}_a = 400 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$ e $\bar{C}_c = 500 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$ (capacitância por unidade de área) para uma célula de ácido ascórbico direta com área igual a $1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$. SUNDMACHER *et al.* (2001) utilizaram $\bar{C}_a = 4 \cdot 10^4 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$ e $\bar{C}_c = 1 \cdot 10^5 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$ para a simulação dinâmica de uma célula de metanol direto de área igual a 9 cm^2 . A dinâmica do sobrepotencial de ativação no cátodo incluindo o fluxo *crossover* de material do ânodo para o cátodo é também considerada por SUNDMACHER *et al.* (2001), além de XU *et al.* (2005).

Já ZENG *et al.* (2008) não levam em conta os efeitos da concentração *crossover* na sua modelagem de célula de ácido ascórbico direta, e BOZBIYIK *et al.* (2011) desconsideram a dinâmica da concentração de *crossover* em seu modelo de tanques em série para simulação de célula de combustível de hidrogênio.

A determinação da diferença de potencial da célula de combustível é dada pela Equação (3.73):

$$\Delta E_{cell} = \Delta E_{OCP} - \Delta E_{ohm} - \Delta E_{ativação} + \Delta E_{transporte} + \eta_c - \eta_a \quad (3.73)$$

Na Equação (3.73), ΔE_{OCP} é o potencial de circuito aberto, dado pela equação de Nernst (Equação 2.16) a qual consiste em uma aproximação ou simplificação de todas as reações que ocorrem no ânodo e no cátodo. Para a célula de combustível de hidrogênio a equação de Nernst pode ser expressa conforme Equações (3.74) e (3.75):

$$\Delta E_{OCP} = \Delta E^0 + \left(\frac{RT}{zF} \right) \ln \left(\frac{a_{H_2} \cdot a_{O_2}^{1/2}}{a_{H_2O(v)}} \right) \quad (3.74)$$

$$a_i = \frac{P_i}{P_{ref}} \quad (3.75)$$

sendo a_i correspondente às atividades dos i gases presentes na Equação (3.74), P_i sendo a pressão parcial de cada componente, em Pa, e P_{ref} a pressão de referência (considerada igual a 101325 Pa). O potencial padrão de eletrodo é $\Delta E^0 = 1,229$ V para a célula de hidrogênio-oxigênio com formação de água no estado vapor. A queda ôhmica é dada por:

$$\Delta E_{ohm} = \sum_k \left(\frac{L_k \cdot \varepsilon_k}{\sigma_{H_2O(l)} \cdot f(s)} \right) \cdot j_{célula} + \sum_k R_k (1 - \varepsilon_k) \cdot j_{célula} \cdot A + \left(\frac{L_{PEM}}{\sigma_{PEM}} \right) \cdot (1 - s_{PEM}) \cdot j_{célula} \quad (3.76)$$

Na Equação (3.76), R_k é a resistência elétrica de cada seção k da célula (GDL em ambos os lados anódico e catódico), expressa em $\Omega \cdot m^2$. Para o caso da membrana de Nafion, SPRINGER *et al.* (1991) *apud* GUVELIOGLU e STENGER (2005) desenvolveram uma correlação para o cálculo da condutividade elétrica da membrana, σ_{PEM} (expressa como

$\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ ou $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$) em função da temperatura absoluta, e do teor de água presente na membrana (λ), conforme Equações (3.77) e (3.78):

$$\sigma_{PEM} = \sigma_{303} \left[e^{\frac{1268}{303} \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right)} \right] \quad (3.77)$$

$$\sigma_{303} = 0,5139\lambda - 0,326 \quad (3.78)$$

A Equação (3.78) é utilizada quando $\lambda > 1$, caso contrário, $\sigma_{303} = 12 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. (condutividade elétrica da membrana na temperatura de 303 K). O teor de água na membrana é dado como:

$$\lambda = \left(\frac{EW}{\rho_{PEM}} \right) \cdot C^{sat}_{H_2O} \quad (3.79)$$

Na Equação (3.79), $C^{sat}_{H_2O}$ é a concentração de água líquida na membrana, calculada pela Equação (3.62), EW é a massa molar equivalente da membrana seca (igual a $1,1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$) e ρ_{PEM} é a massa específica da membrana seca (igual a $1980 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) conforme MENG e WANG (2004). Na literatura, inclusive no trabalho de MENG e WANG (2004), o cálculo de λ muitas vezes é mais elaborado, sendo determinado em função da atividade de água vapor na membrana, com correlações polinomiais que diferem de acordo com a faixa da atividade da água. O segundo somatório na Equação (3.76) representa a queda ôhmica devido às resistências das camadas de difusão quando puras, sendo R_k expressa em $\Omega \cdot \text{m}^2$. O primeiro somatório na Equação (3.76) representa a contribuição da condutividade elétrica da água líquida, $\sigma_{H_2O(l)}$, em cada seção da célula de combustível (GDL e CL no ânodo e cátodo), considerando-se a presença de água líquida por meio dos graus de saturação expressos na função $f(s)$:

$$f(s) = \frac{s_c}{s_a} \quad (3.80)$$

A Equação (3.80) foi adicionada para corrigir o valor da condutividade elétrica de cada seção da célula (com exceção da membrana) preenchida por água líquida com determinada fração volumétrica. O valor de $\sigma_{H_2O(l)}$ foi determinado experimentalmente (com regressão na forma de resistividade) por LIGHT *et al.*, (2005) para a faixa de temperatura de 0 a 373 K, apresentada na Equação (3.81):

$$\sigma_{H_2O(l)} = 10^{-4} \cdot e^{(4,45656-7,3309 \cdot 10^{-2} \cdot T_c + 5,0273 \cdot 10^{-4} \cdot T_c^2 - 2,5752 \cdot 10^{-6} \cdot T_c^3 + 6,6206 \cdot 10^{-9} \cdot T_c^4 + 7,0484 \cdot 10^{-13} \cdot T_c^5)} \quad (3.81)$$

sendo T_c é a temperatura expressa em °C. Ainda na Equação (3.73), a queda de potencial causada devido ao sobrepotencial de ativação é calculada pela contribuição dos potenciais de ativação dinâmicos η_a e η_c . Ocorrem ainda perdas no potencial devido a limitações causadas por efeitos de transferência de massa devido à lenta dinâmica no transporte de reagentes entre ânodo e cátodo, o que é representado por $\Delta E_{transporte}$, determinado pela Equação (3.82) (conforme LARMINIE e DICKS, 2003), normalmente relacionado à densidade de corrente limite no transporte difusivo de oxigênio até a camada de difusão de gás, de acordo com WU *et al.*, (2008):

$$\Delta E_{transporte} = \left(\frac{RT}{zF} \right) \cdot \ln \left(1 - \frac{j_{célula}}{j_{célula,máx}} \right) \quad (3.82)$$

sendo $j_{célula,máx}$ correspondente ao valor máximo de corrente relativo ao máximo fornecimento possível de componente sendo transportado. O valor de $\Delta E_{transporte}$ é sempre menor que zero, pois o termo dentro do logaritmo da Equação (3.82) é sempre menor que 1, o que acarreta, então, a diminuição no potencial devido às perdas por efeito de transporte de massa.

Resumindo, o sistema dinâmico ilustrado na Figura 3.1 consiste na resolução de nove equações diferenciais totais. Dentre estas, seis equações correspondem a balanços materiais (dois para a região anódica e quatro para a catódica), duas equações compreendem o balanço de cargas expresso em termos de derivadas dos sobrepotenciais para o ânodo e cátodo, e uma equação corresponde ao balanço de energia, expresso em termos de derivada da temperatura do cátodo em função do tempo. Para o caso do balanço de energia, usa-se o termo de condensação ou vaporização da água de acordo com a pressão parcial local da mesma, para contabilizar a energia liberada ou consumida nestes processos, respectivamente.

Capítulo 4

Materiais e Métodos

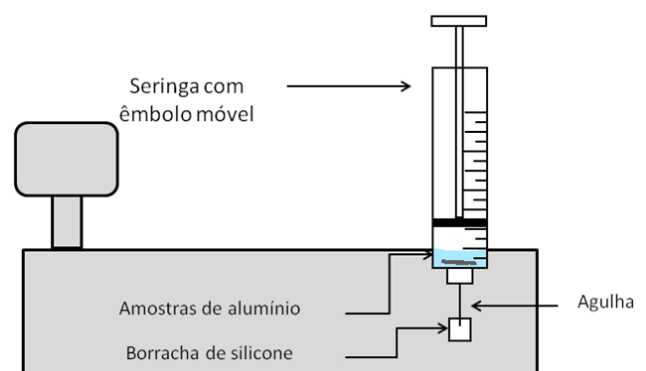
Neste capítulo estão apresentados e descritos os materiais, equipamentos e técnicas de análise utilizados para avaliar a cinética da reação de formação de hidrogênio. Também estão detalhados os procedimentos para avaliação do comportamento dinâmico da célula de combustível e a metodologia utilizada para simulação numérica da célula de combustível e para a comparação qualitativa com os dados experimentais.

4.1 Avaliação da cinética de reação

De forma a medir o volume de hidrogênio obtido em função do tempo, foi montado o aparato experimental ilustrado nas Figuras 4.1 e 4.2:



(a)



(b)

Figura 4.1 - Aparato experimental para determinação da taxa de produção de hidrogênio – (a) Foto de uma triplicata; (b) Esquema descritivo.

O dispositivo consiste em colocar amostras de alumínio metálico em seringas de 60 mL de capacidade total, juntamente com a solução de base forte. O dispositivo é parcialmente imerso em um banho termostatizado (modelo T-Lauda), sendo que, à medida que o álcali catalisa a reação entre alumínio e água, o hidrogênio liberado empurra o êmbolo móvel da seringa para cima, de forma que se possa medir o volume de gás gerado a cada tempo. Uma rolha de silicone é inserida na agulha para evitar vazamento da solução e de gás. Conforme a Figura 4.1 observa-se que apenas a parte da seringa que contém a solução está imersa no banho. Os experimentos foram realizados desta forma porque ao submergir-se a seringa completamente no banho, torna-se extremamente difícil visualizar a marca de volume indicada pelo êmbolo devido à distorção da imagem causada pela mudança de índice de refração da luz na água. Foi realizada uma correção com base nas Leis de Dalton/Raoult, considerando-se soluções diluídas ideais, para a fração de água na fase vapor dentro da seringa, havendo pouca contribuição no volume total medido. A correção no cálculo da pressão de vapor da solução de álcali é melhor realizada utilizando-se o procedimento descrito por CHOU e TANIOKA (1997), onde o coeficiente de atividade real da solução é estimado em termos de parâmetros como: força iônica, interação íon-íon e íon-molécula, pressão parcial do solvente puro, etc.

Foram utilizadas soluções de NaOH e KOH nas seguintes concentrações: 1, 1,5, 2, 2,5 e 3 mol·L⁻¹. As soluções foram preparadas com NaOH P.A., em micropérolas, marca Vetec e KOH P.A., marca Dinâmica Química Contemporânea Ltda., em água destilada. Amostras de alumínio metálico com massas de aproximadamente 0,03 g e em diferentes valores de espessura foram utilizadas: 0,02 mm (alumínio em folhas), 0,5 mm e de 1 mm (lâminas de alumínio comercial). As reações para folhas de alumínio e lâminas de espessura 0,5 mm foram realizadas nas temperaturas de 295, 305, 315 e 325 K, em cada concentração de base utilizada. No caso das lâminas com 1 mm de espessura, foi utilizada uma faixa de temperaturas mais elevada: 315, 325, 335 e 345 K. Esta mudança na faixa de temperaturas para as lâminas mais espessas foi realizada porque em testes preliminares em menores temperaturas (especialmente 295 K) a reação é mais lenta, levando em torno de doze horas para consumir completamente a amostra. Isto tornava os experimentos muito demorados e o levantamento de dados para posterior estimação de parâmetros prejudicada, pois era muito difícil verificar o tempo correto em que determinada variação de volume ocorria.

Todos os experimentos foram realizados em triplicatas, e os parâmetros foram estimados com base na média aritmética dos dados obtidos, aplicando-se uma regressão linear com base no método da máxima verossimilhança. Os tempos para leitura de dados foram realizados em intervalos de 3 mL de variação de volume. Para as lâminas de alumínio de 0,5 e 1 mm de espessura, foi utilizada uma filmadora JVC MS 120, onde os vídeos dos experimentos facilitaram a leitura dos dados de volume, pois as reações com estas amostras são bem mais lentas quando comparadas com as reações com folhas de alumínio. O grau de pureza dos metais é da ordem de 99 a 99,5%, cuja composição das ligas está expressa na Tabela 4.1:

Tabela 4.1 - Composição das ligas de alumínio (%) - Valores mínimos e máximos permitidos por elemento químico

Elemento \ Liga	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
Folhas – Liga 8011	0,5 – 0,9	0,6-1,0	0,1	0,2	0,05	0,05	0,1	0,08
Placas/Chapas – Liga 1050	0,25	0,4	0,05	0,05	0,05	-	0,05	0,03

Fonte: <http://www.alcoa.com/brazil/catalog/pdf/BoletimFOLHAS2011.pdf>, (fev/2013)
<http://www.alcoa.com/brazil/catalog/pdf/BoletimCHAPAS2011.pdf>, (fev/2013)

4.2 Análises Físicas - MEV e XRD

Foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV (SEM, *Scanning Eletron Microscopy*) no microscópio eletrônico JSM 6060 disponível no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e análise de Espectroscopia de Raios-X Dispersiva (EDS, *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) na CIENTEC (Fundação de Ciência e Tecnologia, Departamento de Engenharia de Processos, Laboratório de Termoanálise). Uma amostra de alumínio de 0,5 mm de espessura com massa aproximada de 6 gramas foi tratada com solução de NaOH 2 mol·L⁻¹ até consumo total. O líquido sobrenadante foi removido e o precipitado na forma de pó foi filtrado e deixado secar por 24 horas. O objetivo foi realizar a identificação do tipo de precipitado obtido, bem como avaliar qualitativamente a estrutura cristalina do mesmo. A análise de difração foi realizada em difratômetro de raios-X Rigaku Dengi, modelo D-Max 2000 com radiação Cu K α gerada a 30 kV e 15 mA.

4.3 Avaliação do comportamento dinâmico da célula de combustível

O dispositivo ilustrado nas Figuras 1.1 e 3.1 foi construído em formato circular, com base em usinagem de aço inoxidável 304 dividido em duas seções por uma junta de Nylon® com espessura de 3 mm. As dimensões são as seguintes: diâmetros interno e externo iguais a 50 e 60 mm, respectivamente, altura da tampa inferior de 9,5 mm e altura da tampa superior (onde é suportado o MEA) igual a 30 mm. Há seis furos com 6 mm de diâmetro na parede interna do sistema para encaixe de parafusos. O desenho esquemático está ilustrado na Figura 4.2. A usinagem foi realizada pela Empresa Precisa Ind. Comércio e Usinagem Ltda.

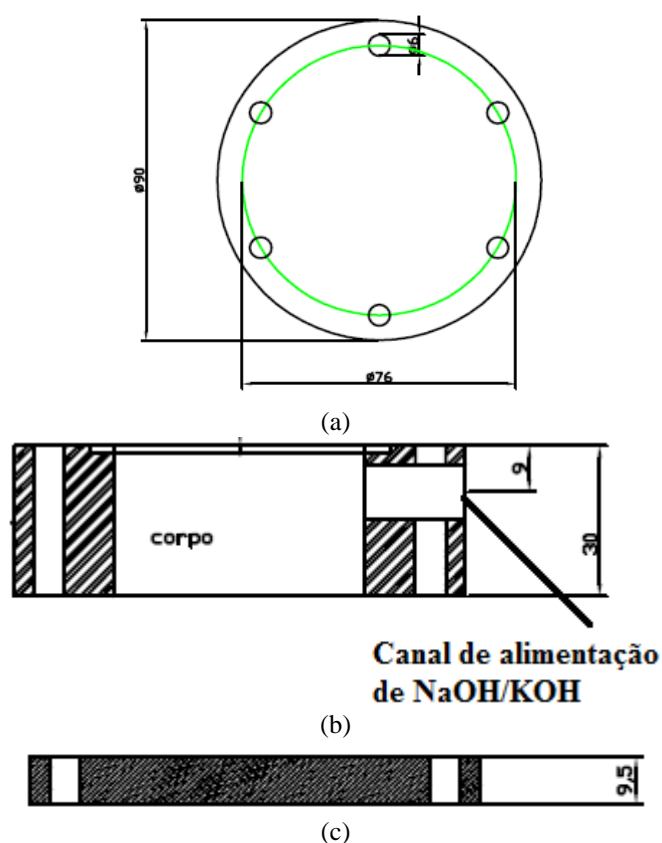
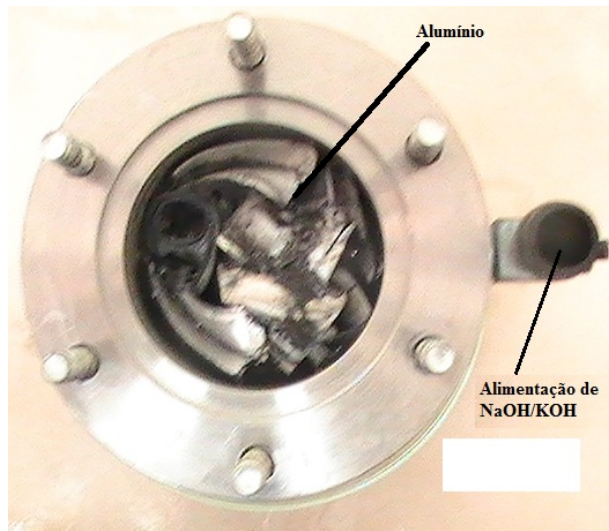
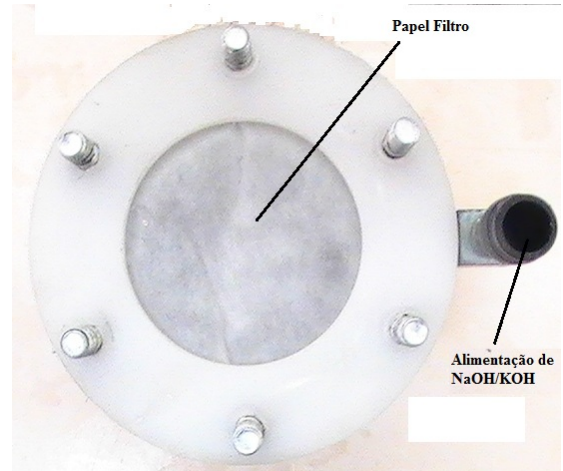


Figura 4.2 – Diagrama do recipiente para reação alumínio-água. Em (a), vista superior; (b) vista lateral do corpo/peça central onde ficam o álcali e o alumínio; (c) vista lateral da tampa de fundo.

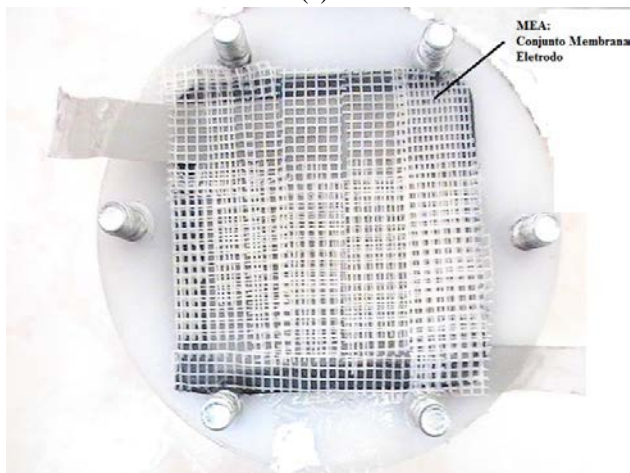
Na Figura 4.3 está apresentada uma sequência de fotografias da célula de combustível e do reator utilizados neste estudo para que se tenha uma melhor ideia do dispositivo utilizado.



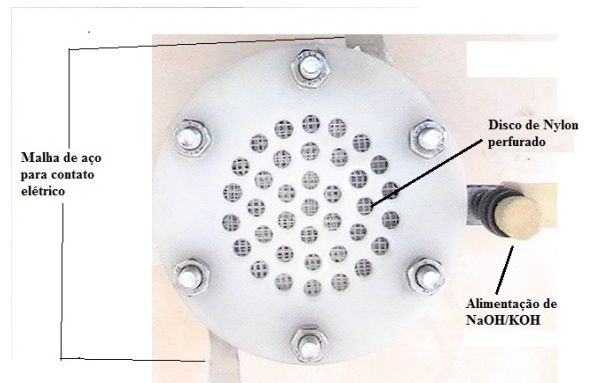
(a)



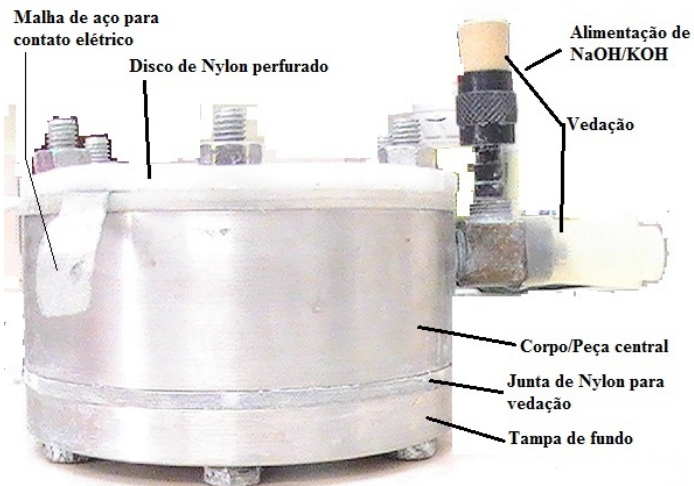
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 4.3 – Célula de combustível e reator alumínio-água, (a) vista superior aberta, (b) vista superior fechada com papel filtro, (c) vista superior com colocação do MEA, (d) vista superior do dispositivo montado, (e) vista lateral do dispositivo montado.

O procedimento de montagem e realização do experimento ocorreu de acordo com as seguintes etapas:

1. encaixe das partes do fundo (Figura 4.3c) e do corpo do meio (Figura 4.3b) onde são colocadas as amostras de alumínio. Entre estas partes há a presença da junta de Nylon® para facilitar a vedação (Figura 4.3e);
2. encaixe do corpo central (Figura 4.3b) com papel filtro Qualy® da marca Prolab, com gramatura de $80 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, espessura de $205 \mu\text{m}$, abertura dos poros de $14 \mu\text{m}$ e permeabilidade ao ar a 20 mm c.a. igual a $14 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figura 4.3b);
3. colocação da célula de combustível propriamente dita na forma de MEA (camadas de difusão de gás no ânodo e cátodo, membrana de Nafion® e, entre estas camadas, vedação com ponte adesiva na forma de tela de poliéster com bandagem central, além de malha de aço inoxidável). O MEA fica entre o papel filtro e o um disco de Nylon perfurado (diâmetro dos furos igual a 4 mm) com as mesmas dimensões da vista de topo (Figura 4.3c,d).

A Figura 4.4 apresenta fotografias da camada de difusão de gás (GDL) e da membrana de Nafion® utilizadas nos experimentos, com dimensões de $5 \times 5 \text{ cm}$ cada:

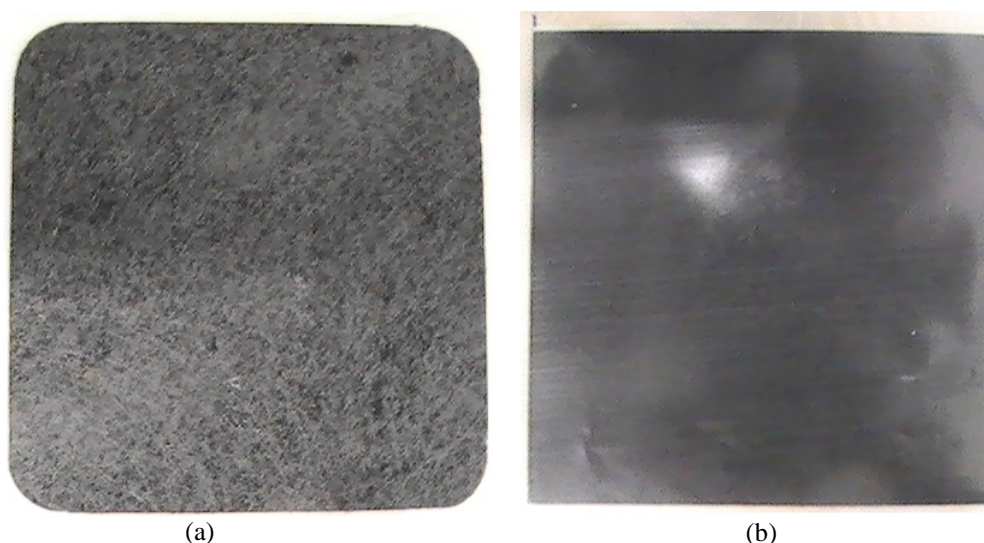


Figura 4.4 – Fotografias dos componentes do MEA da célula de combustível – (a) Camada difusora de gás (GDL), (b) Membrana de Nafion®

A membrana de Nafion® é colocada entre duas camadas difusoras de gás, no arranjo de um sanduíche. Este arranjo, por sua vez, é inserido entre duas camadas de uma tela de aço inoxidável e após são colados com uma tela flexível de plástico, conforme pode ser visualizado na Figura 4.3c. O lado da membrana na Figura 4.4b é o lado catódico. Estes

materiais foram adquiridos da Empresa Electrocell®. As propriedades da camada de difusão e da membrana estão apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Algumas propriedades do GDL e da membrana

Propriedade	Espessura (μm)	Resistividade elétrica ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$)
Estrutura		
GDL 24BC	235	< 12
Nafion® NRE 211	25,4	Estimada através das Equações (3.77) e (3.78)

Quanto às propriedades da membrana, esta possui, depositada em ambos os lados, uma fina película de partículas de platina suportadas sobre papel carbono, na concentração de $40 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ no lado do ânodo e $60 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ no lado do cátodo, conforme especificado pelo fornecedor. Para a realização dos experimentos, foram utilizadas amostras de alumínio metálico obtidas do corte da parte inferior de latas de refrigerante (vide Figura 4.3a), com massas na faixa de 6,6 – 6,7 g. O comportamento da diferença de potencial elétrico, corrente e temperatura na parte superior (cátodo, região onde ocorre a reação dos íons hidrogênio com o oxigênio do ar) na célula de combustível em função do tempo foi avaliado para soluções de NaOH e KOH nas concentrações de 1 e $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada. Do tempo inicial até o instante de 5 minutos, os resultados foram registrados em intervalos de 30 segundos. De 5 minutos até uma hora, os resultados passaram a serem registrados a cada cinco minutos totalizando, assim, um total de 21 pontos. Este procedimento foi adotado de forma a melhor capturar o período transiente inicial da célula de combustível.

As soluções eram alimentadas por meio de um canal de alimentação metálico lateral, parafusado ao corpo principal do reator conforme Figuras 4.3a,b,d,e. Foram realizados testes prévios com as amostras de alumínio metálico utilizadas na avaliação da cinética da reação (folhas e lâminas) e com concentrações até $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de solução alcalina, de forma a verificar qual seria a melhor opção para tomada de pontos experimentais. Verificou-se que o uso de folhas de alumínio em concentrações elevadas de álcali, devido à rápida velocidade de corrosão e rápida liberação de hidrogênio, fazia com que o papel filtro fosse incapaz de reter os vapores de soda arrastados, caindo drasticamente o desempenho da célula de combustível, além de acarretar vazamentos de solução e de gás, e temperaturas muito altas nas paredes. Inversamente, a operação com as placas e com concentração igual a $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ tornava a

dinâmica do dispositivo muito lenta, levando-se muito tempo até o registro de valores de diferença de potencial e/ou corrente. Assim, como uma das motivações deste trabalho foi o uso do alumínio não reciclado como fonte de energia, optou-se pelo uso deste metal presente em latas de refrigerante de forma a testar a viabilidade prática desta célula de combustível. Desta forma, os experimentos com a célula de combustível não estão baseados nas amostras de alumínio descritas na Tabela 4.2.

Foram realizadas medições simultâneas de diferença de potencial, corrente e temperatura no cátodo da célula, sempre em três medições para cada concentração e tipo de álcali, de forma a avaliar a reprodutibilidade quanto a dois fatores principais: umidade do ar e alteração das propriedades da membrana devido à sua umidificação com o passar do tempo. As medições de potencial foram realizadas em paralelo com a célula, e as de corrente, em série, de forma simultânea. Para a medição da tensão D.C., utilizou-se um Multímetro Digital modelo ET-1110A da marca MINIPA, no modo voltímetro, com as seguintes características: impedância de entrada de $10\text{ M}\Omega$ na faixa de 200 mV , resolução de $0,1\text{ mV}$, precisão de $0,5\% \pm 2$ dígitos significativos. Para as medições dos dados de corrente D.C., utilizou-se um Multímetro Digital modelo MD-6680 da marca ICEL, com resolução de $0,1\text{ }\mu\text{A}$ na escala de $600\text{ }\mu\text{A}$ e exatidão de $0,5\% \pm 3$ dígitos significativos, apresentando impedância de entrada de $3\text{G}\Omega$ na faixa de 600 mV e $10\text{ M}\Omega$ nas restantes, além de uma taxa de amostragem de 2 a 3 vezes por segundo. A temperatura foi avaliada por meio de um termopar tipo K com resolução de 1 K e precisão igual a $\pm 1\%$ dentro de uma faixa de 233 a 373 K . A temperatura e umidade do ar foram registradas no início de cada experimento utilizando-se um Termo-Higrômetro digital da marca INCOTERM com resolução de $0,1\text{ K}$ na temperatura e 1% na umidade relativa e precisão de $\pm 1\text{ K}$ na temperatura e $\pm 5\%$ na umidade relativa, dentro de uma faixa de temperatura de 223 a 343 K e umidade de 15 a 95% .

Os experimentos foram realizados partindo-se primeiro da concentração de solução de NaOH a $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ utilizando-se a membrana seca, sem pré-umidificação (a partir de agora, denominada de MEA 1). Depois de realizadas três corridas experimentais com solução de NaOH, foram realizados experimentos com a solução de KOH na mesma concentração, utilizando-se a mesma membrana dos experimentos com NaOH (denominada de MEA 2). O mesmo procedimento foi repetido para as soluções na concentração de $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. As Tabelas

4.3 e 4.4 apresentam os intervalos e horários aproximados entre os experimentos, bem como as principais medições de temperatura, umidade do ar e massa de alumínio.

Tabela 4.3 – Intervalos entre experimentos na concentração de 1 mol·L⁻¹ – Utilização de MEA 1

NaOH 1 mol·L ⁻¹		KOH 1 mol·L ⁻¹	
Experimento I 1º dia 14:00 h	Umidade Relativa (%): 47 Temperatura ambiente: 298 K massa de alumínio: 6,7575g	Experimento I 2º dia 09:00 h	Umidade Relativa(%): 60 Temperatura ambiente: 297 K massa de alumínio: 6,6405g
Experimento II 1º dia 16:00 h	Umidade Relativa (%): 44 Temperatura ambiente: 298 K massa de alumínio: 6,6769g	Experimento II 2º dia 14:00 h	Umidade Relativa (%): 47 Temperatura ambiente: 298 K massa de alumínio: 6,6379g
Experimento III 2º dia 09:00 h	Umidade Relativa (%): 60 Temperatura ambiente: 298 K massa de alumínio: 6,6053g	Experimento III 3º dia 09:00 h	Umidade Relativa(%): 69 Temperatura ambiente: 297 K massa de alumínio: 6,6026g

Tabela 4.4 – Intervalos entre experimentos na concentração de 2 mol·L⁻¹ – Utilização de MEA 2

NaOH 2 mol·L ⁻¹		KOH 2 mol·L ⁻¹	
Experimento I 1º dia 09:30 h	Umidade Relativa (%): 71 Temperatura ambiente: 298 K massa de alumínio: 6,5837g	Experimento I 2º dia 10:30 h	Umidade Relativa (%): 74 Temperatura ambiente: 299 K massa de alumínio: 6,6746g
Experimento II 1º dia 14:30 h	Umidade Relativa (%): 71 Temperatura ambiente: 299 K massa de alumínio: 6,6395g	Experimento II 2º dia 15:00 h	Umidade Relativa (%): 74 Temperatura ambiente: 300 K massa de alumínio: 6,64396g
Experimento III 1º dia 18:00 h	Umidade Relativa (%): 74 Temperatura ambiente: 299 K massa de alumínio: 6,6570g	Experimento III 2º dia 18:30 h	Umidade Relativa (%): 71 Temperatura ambiente: 300 K massa de alumínio: 6,4620g

4.4 Metodologia – Simulação numérica da célula de combustível – Comparação qualitativa com os dados experimentais

Nesta seção, serão apresentadas as considerações e cálculo das condições iniciais da modelagem numérica descrita no item 3.2, com o objetivo de compreender o comportamento das curvas experimentais obtidas, bem como compreender a ocorrência dos problemas que foram encontrados.

Foi utilizado o *software* Matlab® 5.3 para a integração do sistema de equações diferenciais, tendo sido usado o *solver* 'ode23s', que é um *solver* de passo único e capaz de resolver problemas rígidos (problemas com dinâmicas e/ou velocidades de resposta diferentes). A implementação numérica do código que se encontra no Matlab® 5.3 é baseado em uma modificação do método de Rosenbrock de ordem igual a 2, conforme discutido por SHAMPINE e REICHELTL (1997). O método de Rosenbrock consiste na resolução de um sistema de equações diferenciais ordinárias do tipo $y'=F(y)$ baseado no cálculo de y_{n+1} através da solução de um sistema de equações lineares implícito.

As condições iniciais foram calculadas conforme Equações (4.1) a (4.9):

$$m_{H_2,a}^{inicial} = \left(\frac{y_{H_2,a}^{reator} \cdot P_{gás,a} \cdot M_{H_2}}{RT^{inicial}} \right) \cdot A \cdot L_a \cdot \varepsilon_a \quad (4.1)$$

$$m_{O_2,c}^{inicial} = \left(\frac{y_{O_2,c}^{inicial} \cdot P_{gás,c} \cdot M_{O_2}}{RT^{inicial}} \right) \cdot A \cdot L_c \cdot \varepsilon_c \quad (4.2)$$

$$m_{N_2,c}^{inicial} = \left(\frac{y_{N_2,c}^{inicial} \cdot P_{gás,c} \cdot M_{N_2}}{RT^{inicial}} \right) \cdot A \cdot L_c \cdot \varepsilon_c \quad (4.3)$$

$$m_{H_2O(v),c}^{inicial} = \left(\frac{P_{H_2O(v),c}^{inicial} \cdot M_{H_2O}}{RT^{inicial}} \right) \cdot A \cdot L_c \cdot \varepsilon_c \quad (4.4)$$

$$m_{H_2O(v),a}^{inicial} = \left(\frac{y_{H_2O(v),a}^{reator} \cdot P_{gás,a} \cdot M_{H_2O}}{RT^{inicial}} \right) \cdot A \cdot L_a \cdot \varepsilon_a \quad (4.5)$$

$$m_{H_2,c}^{inicial} = 0 \quad (4.6)$$

$$T^{inicial} = 298 \text{ K} \quad (4.7)$$

$$\eta_a^{inicial} = 0,001 \text{ V} \quad (4.8)$$

$$\eta_c^{inicial} = 0,2 \text{ V} \quad (4.9)$$

Nas Equações (4.1) a (4.9), $m_{H_2,a}^{inicial}$ é a massa de hidrogênio inicial no ânodo, $m_{O_2,c}^{inicial}$ é a massa de oxigênio inicial no cátodo, $m_{N_2,c}^{inicial}$ é a massa de nitrogênio inicial no cátodo, $m_{H_2O(v),c}^{inicial}$ é a massa de vapor de água inicial no cátodo, $m_{H_2O(v),a}^{inicial}$ é a massa de vapor de água inicial no ânodo, $m_{H_2,c}^{inicial}$ é a massa de hidrogênio inicial no cátodo, todas as massas em kg, $T^{inicial}$ é a temperatura inicial da célula, em K, $\eta_a^{inicial}$ e $\eta_c^{inicial}$ são os sobrepotenciais de ativação anódico e catódico, em V, respectivamente. Na Equação (4.4) a pressão parcial de água foi calculada com base na umidade ambiente, considerada igual a 70%, conforme Equação (4.10):

$$P_{H_2O(v),c}^{bulk} = \phi \cdot P_{sat,c}^{bulk} = P_{H_2O(v),c}^{inicial} \quad (4.10)$$

sendo $P_{sat,c}^{bulk}$ a pressão de saturação das redondezas do cátodo, em Pa, calculada por meio da fórmula de Antoine, Equação (3.58) e ϕ é a umidade relativa do ar, considerada constante e igual a 0,7, $P_{H_2O(v),c}^{inicial}$ sendo a pressão parcial de vapor de água inicial no cátodo e $P_{H_2O(v),c}^{bulk}$ a pressão parcial de vapor de água nas redondezas do cátodo, expressa em Pa. Na Equação (4.2) a fração molar do oxigênio foi admitida como sendo igual a 0,21 e na Equação (4.1) a fração molar de hidrogênio no reator foi considerada igual a 0,95. A massa inicial de hidrogênio no cátodo foi considerada nula na Equação (4.6) e a temperatura inicial igual a 298 K na Equação (4.7). Quanto aos sobrepotenciais iniciais das Equações (4.8) e (4.9), os valores no cátodo são sempre muito superiores aos valores no ânodo, devido à lenta cinética da reação de redução catódica do oxigênio. Normalmente, os sobrepotenciais de ativação catódica variam de 100 a 500 mV. Neste trabalho, considerou-se o valor de 1 mV para o ânodo (Equação 4.8) e igual a 200 mV para o cátodo (Equação 4.9). Neste trabalho considerou-se o valor de 1 mV para a sobretensão de ativação anódica devido a questões de dificuldade numérica na convergência para o valor inicial arbitrado igual a 0 mV em alguns casos. A fração molar de nitrogênio inicial na Equação (4.3) foi calculada a partir da seguinte relação constitutiva:

$$y_{N_2,c}^{inicial} = 1 - y_{O_2,c}^{inicial} - y_{H_2O,c}^{inicial} - y_{H_2,c}^{inicial} \quad (4.11)$$

sendo a fração molar de água vapor inicial dada por:

$$y_{H_2O,c}^{inicial} = \frac{P_{H_2O(v),c}^{bulk}}{P_{gás,c}} \quad (4.12)$$

e a fração molar de água inicial no ânodo na Equação (4.5), $y_{H_2O(v),a}$, dada pela diferença entre a composição total e a fração molar do hidrogênio alimentado no ânodo, $y_{H_2,a}^{reator}$:

$$y_{H_2O(v),a}^{reator} = 1 - y_{H_2,a}^{reator} \quad (4.13)$$

Nas Equações (4.1) a (4.5) os valores de porosidade foram considerados iguais a 0,5 nas camadas de difusão no ânodo e cátodo. Além destes, outros parâmetros foram considerados constantes, dentre os quais: calor latente de condensação-vaporização da água, igual a $2,26 \cdot 10^6 \text{ J kg}^{-1}$, conforme PERRY (2008); difusividade mássica do vapor de água igual a $2,16 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, calculada pelo método de Wilke e Chang para uma mistura gasosa na temperatura de 298 K, conforme descrito também em PERRY (2008), e utilizada nas Equações (3.40) e (3.41). A temperatura do reator alumínio-água foi assumida constante e igual a 350 K, tendo sido utilizada nas Equações (3.48) e (3.49). As propriedades físicas do prato bipolar foram trocadas pelas propriedades da malha de aço inoxidável da Figura 4.3c. A densidade de corrente de troca anódica, avaliada após muitos testes, foi considerada constante e igual a $0,02 \text{ A m}^{-2}$. Acima deste valor e em tempos próximos a uma hora, obtêm-se valores próximos de zero porém negativos, na fração mássica de hidrogênio não reagido no cátodo. Até o valor de $0,2 \text{ A m}^{-2}$, mesmo com resultados de frações mássicas negativas de hidrogênio não reagido no cátodo em valores finais de tempo de simulação, o integrador consegue resolver o sistema de equações diferenciais. Entretanto, para densidades de corrente de troca anódica maiores que $0,2 \text{ A m}^{-2}$ o *solver* falha em convergir para determinados tempos de simulação, dependendo de quais parâmetros são alterados (condições iniciais, vazão de alimentação de hidrogênio, etc.). Verificou-se que este comportamento ocorre especialmente devido à presença dos termos exponenciais presentes nas equações diferenciais de balanço de carga, Equações (3.69) e (3.70), os quais estão ligados à densidade de corrente da célula, Equações (3.65) e (3.66). Assim, deve ser realizado um estudo mais aprofundado para testar o

modelo em valores de $j_{0,a} \gg 0,2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, os quais estão em maior concordância com àqueles investigados na literatura, de forma a manter a razão $j_{0,a} / j_{0,c}$ suficientemente grande, conforme já discutido no Capítulo 3. O tempo total de simulação considerado foi maior (entre 2 e 2,7 h) que o tempo considerado na parte experimental (1 h) com o objetivo de realizar uma melhor comparação entre os dados experimentais e a simulação. Foi desconsiderado o atraso de tempo entre o início da reação de formação de hidrogênio e o instante em que este gás atinge o ânodo, tempo no qual a célula de combustível teoricamente começa a funcionar. Variações nas propriedades morfológicas da membrana (dimensões, porosidade, tortuosidade, etc.) também foram desconsideradas, bem como variações nas condições iniciais devido às mudanças nas propriedades da membrana. A vazão de alimentação considerada (após vários testes com outros valores) foi igual a $1\cdot 10^{-7} \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$ de H_2 , o que equivale a uma produção igual a $1,2 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ ou $73,4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, valor pouco acima do pico obtido no gráfico da Figura 5.4, em reação de papel alumínio com $\text{NaOH } 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ na temperatura de 325 K. Como já mencionado, esta alimentação é na prática variável com o tempo, devendo ser calculada a partir de balanços materiais e de energia para um reator descontínuo, o que constitui um modelo mais aproximado do comportamento experimental. Por fim, a capacitância utilizada nas Equações (3.69) e (3.70) foi considerada igual a $3 \text{ C}\cdot\text{V}^{-1}$, tanto para o ânodo quanto para o cátodo.

Capítulo 5

Resultados e Discussão

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos neste trabalho relativos aos seguintes tópicos:

- avaliação de parâmetros cinéticos de acordo com modelagem matemática descrita na seção 3.1;
- análises físico-químicas do precipitado de $\text{Al}(\text{OH})_3$;
- medições de potencial, corrente e temperatura da célula de combustível construída, bem como comparação qualitativa com simulações baseadas na modelagem matemática descrita na seção 3.2.

5.1 Avaliação da cinética de reação

Com o objetivo de realizar uma comparação entre o uso das duas bases para a reação alumínio-água, serão apresentados os resultados das médias aritméticas das triplicatas de volume de hidrogênio formado e a taxa de reação para ambos os álcalis. Os pontos experimentais estão conectados por linhas de forma a facilitar a visualização dos resultados. Para amostras de folhas de alumínio, estes gráficos estão apresentados nas Figuras 5.1 e 5.2.

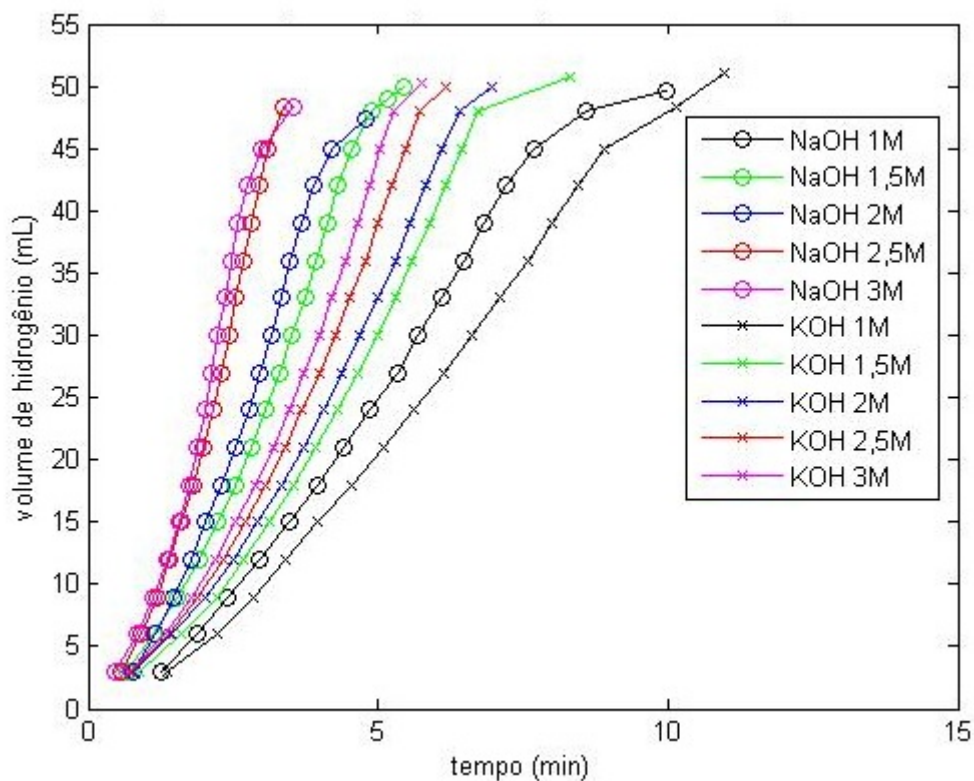


Figura 5.1 - Volumes de hidrogênio em função do tempo na temperatura de 305 K, para diferentes concentrações de NaOH e KOH - Folha de Alumínio

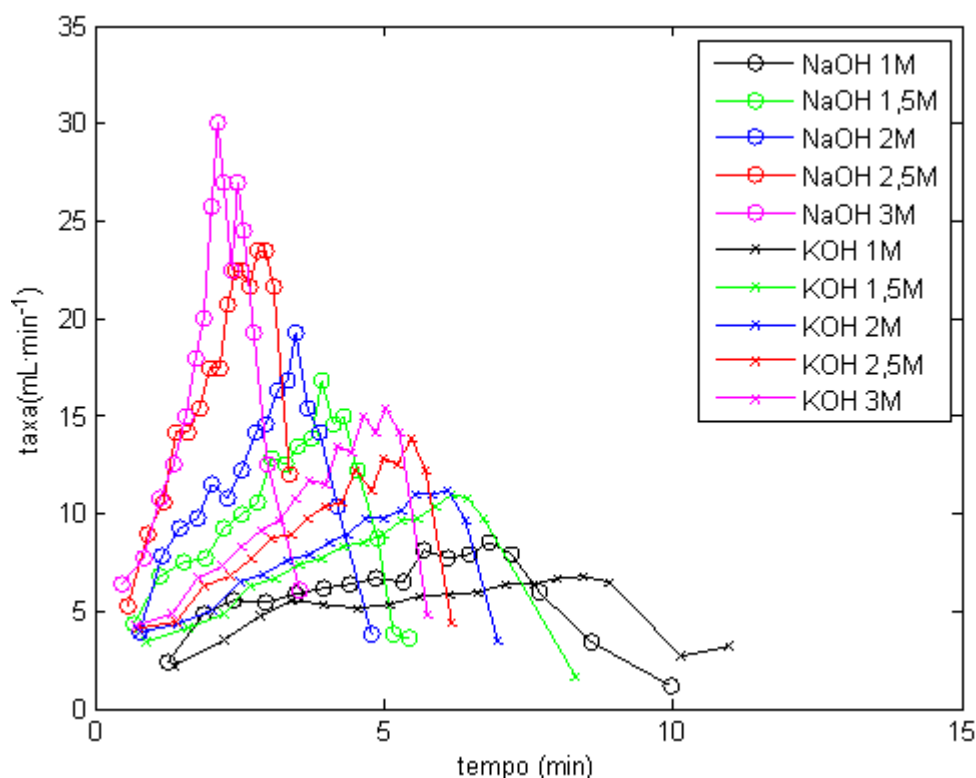


Figura 5.2 - Taxas de formação de hidrogênio em função do tempo na temperatura de 305 K, para diferentes concentrações de NaOH e KOH - Folha de Alumínio

Verifica-se conforme as Figuras 5.1 e 5.2 que há um pequeno atraso entre o tempo inicial e o valor do primeiro ponto experimental. Este atraso é denominado de período de

indução, e está diretamente ligado ao tempo que o catalisador leva para destruir a camada passivadora de óxido de alumínio. Este comportamento também foi verificado por SOLER *et al* (2009), CARRIER *et al* (2007) e DENG *et al.* (2007), que justificaram-no como o período de tempo em que ocorre a hidratação da camada de Al_2O_3 e sua posterior dissolução, tornando assim a superfície do alumínio ativa para reagir com a água. Quanto menor é a concentração de NaOH e KOH, maior é o tempo de indução, bem como quanto menor for a temperatura (conforme Figuras 5.3 e 5.4). Também verifica-se na Figura 5.2 que ocorrem picos nas velocidades de reação, a partir dos quais esta velocidade decresce rapidamente. Estes picos ocorrem em todas as faixas de concentração e temperatura investigadas, sendo mais suave quanto menor é a temperatura e a concentração da base, e quanto mais espessa é a amostra do metal, conforme será apresentado posteriormente. O comportamento assintótico das curvas de evolução de volume de hidrogênio com o tempo foi também verificado por outros autores (SOLER *et al.*, 2007, SOLER *et al.*, 2009, KRAVCHENKO *et. al.*, 2005, HU *et. al.*, 2003, PARMUZINA e KRAVCHENKO, 2008).

De acordo com as Figuras 5.1 e 5.2, para o alumínio metálico em forma de folhas a velocidade da reação sempre é mais rápida na presença da solução de NaOH do que na presença da solução de KOH. Por exemplo, ao comparar-se as concentrações de $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ entre ambos os álcalis, a velocidade da reação na presença de NaOH tende a ser ligeiramente maior do que na presença de KOH, especialmente nos pontos de máximo. Como exemplo, para o tempo aproximado de 5,7 min, a velocidade de formação de hidrogênio na solução de NaOH $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ é aproximadamente igual a $8,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, ao passo que para o tempo de 5,6 min na solução de KOH $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, a velocidade de formação é aproximadamente igual a $5,7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Na concentração de $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, a presença de NaOH faz com que a reação seja ainda mais rápida quando se compara com KOH na mesma concentração, especialmente ao observar-se os picos de taxa máxima na Figura 5.2. Os picos de taxa máxima para NaOH na concentração de $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (ao redor de $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), além de serem maiores, sempre aparecem de forma adiantada no tempo em relação aos picos de taxa máxima que ocorrem na presença de KOH na mesma concentração (em torno de $15,4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

Nas Figuras 5.3 e 5.4 os mesmos resultados estão expressos de forma invertida. Para cada concentração são apresentados os valores de volume e velocidade de formação de hidrogênio em função do tempo nas diferentes temperaturas.

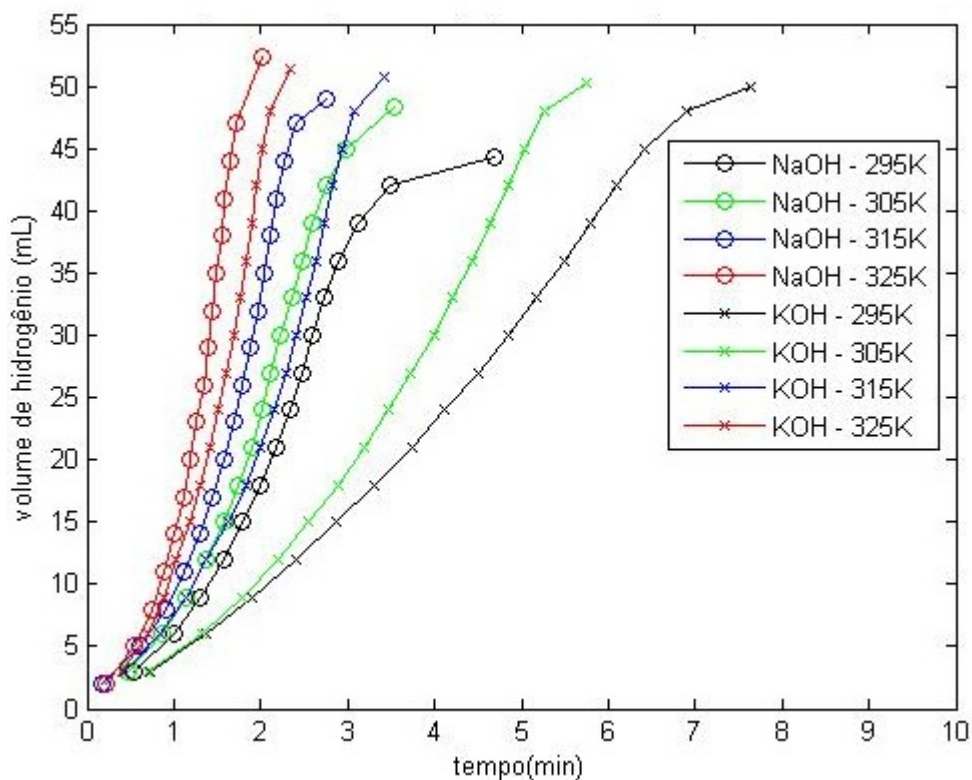


Figura 5.3 - Volumes de hidrogênio em função do tempo na concentração de 3 mol L^{-1} , em diferentes temperaturas - Folha de Alumínio

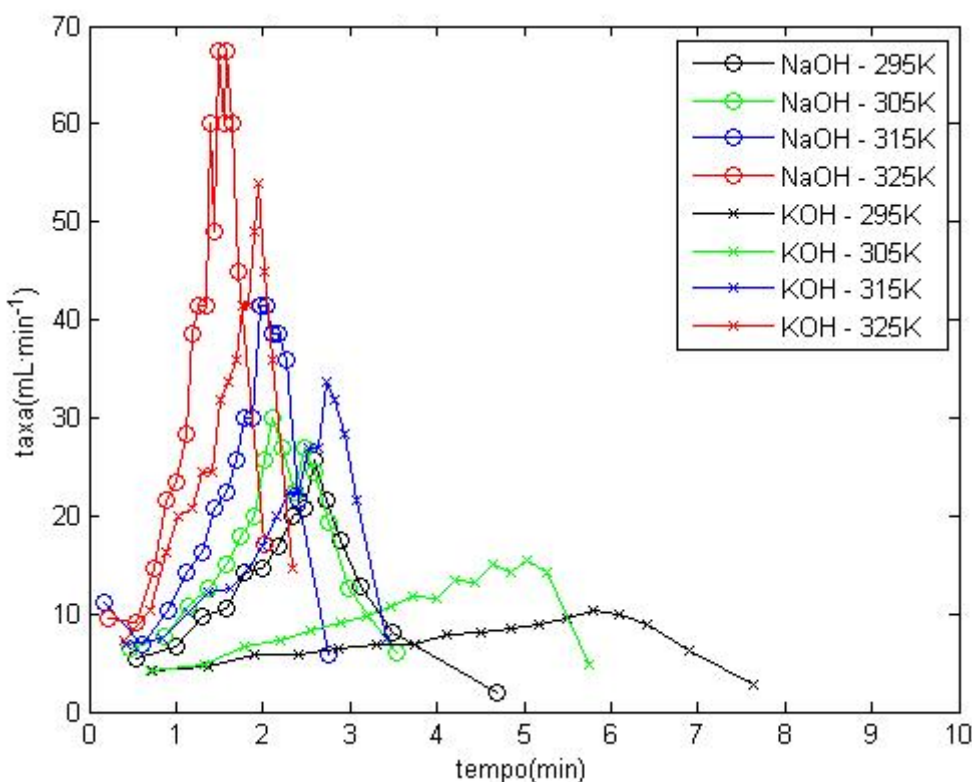


Figura 5.4 - Taxas de formação de hidrogênio em função do tempo na concentração de 3 mol L^{-1} , em diferentes temperaturas - Folha de Alumínio

As Figuras 5.3 e 5.4 mostram claramente o efeito da temperatura sobre a velocidade da reação, a qual é maior quanto maior é a temperatura, conforme esperado pela previsão teórica. Em todas as temperaturas a presença de NaOH como catalisador promove reações de consumo mais rápidas, além de maiores valores máximos de velocidade de reação, ocorrendo em tempos menores do que na presença da solução de KOH. Esta diferença de velocidade de reação entre os álcalis é mais acentuada nas temperaturas de 295 e 305 K, e menos acentuada nas temperaturas de 315 e 325 K. Especialmente nas curvas das temperaturas a 325 K, verifica-se que os valores de velocidade de reação para ambos os álcalis permanecem próximos por um período de tempo maior, até que, por fim, a curva representativa da reação com NaOH se afasta da curva representativa da reação com KOH, atingindo mais rapidamente o valor de máxima velocidade de reação. Como exemplo, para um tempo igual a 1,5 min atinge-se em torno de $67,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de formação de hidrogênio na presença de NaOH na temperatura de 325 K, ao passo que, na mesma temperatura, a velocidade máxima de liberação de hidrogênio na presença de KOH é aproximadamente igual a $54 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ em um tempo de 1,6 min.

DOCHE *et al.* (1999) estudaram os fenômenos envolvendo a dissolução do alumínio em solução de NaOH $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, concluindo que a oxidação do alumínio sofre forte influência do efeito da temperatura. A análise foi feita estudando as curvas de polarização de Tafel (a qual é uma aproximação resultante da Equação de Butler-Volmer em altos potenciais ou para $\eta \geq 30 \text{ mV}$; na forma $V = a_+ b \log(j)$, onde a e b são parâmetros experimentais do modelo). Foi verificado que o aumento na temperatura tende a ativar mais facilmente a etapa cinética de dissolução do alumínio do que a etapa de formação de hidrogênio. Isto foi confirmado pelo fato de que a razão entre as correntes anódicas na temperatura de 333 K (oxidação do alumínio) e na temperatura de 298 K é igual a 15; já a mesma razão entre as correntes catódicas (redução eletroquímica da água) nas respectivas temperaturas é igual a 8, comparando-se na mesma diferença de potencial de ativação. Este comportamento também confirma os resultados já comentados de que quanto maior a temperatura, o distanciamento entre as curvas de evolução de hidrogênio diminui; como exemplo já citado (vide Figuras 5.3 e 5.4).

Experimentos conduzidos também por DOCHE *et al.* (1999) nas temperaturas de 298 e 333 K demonstraram que as correntes de oxidação do alumínio e de redução do hidrogênio foram alteradas. Por exemplo, a formação de hidrogênio deslocou-se de aproximadamente -

280 mA·cm⁻² para -120 mA·cm⁻² em um potencial de -1,9 mV, ao aumentar-se a temperatura de 298 para 333 K. Este comportamento demonstra o aumento da velocidade de formação de hidrogênio, da mesma forma como ilustrado nas Figuras 5.4, 5.8 e 5.12, onde a velocidade da reação se torna maior com o aumento da temperatura, dada certa concentração de NaOH.

Nas Figuras 5.5 e 5.6 estão apresentados os resultados de volume de hidrogênio *versus* tempo e taxa de reação, na temperatura de 315 K, para lâminas de 0,5 mm:

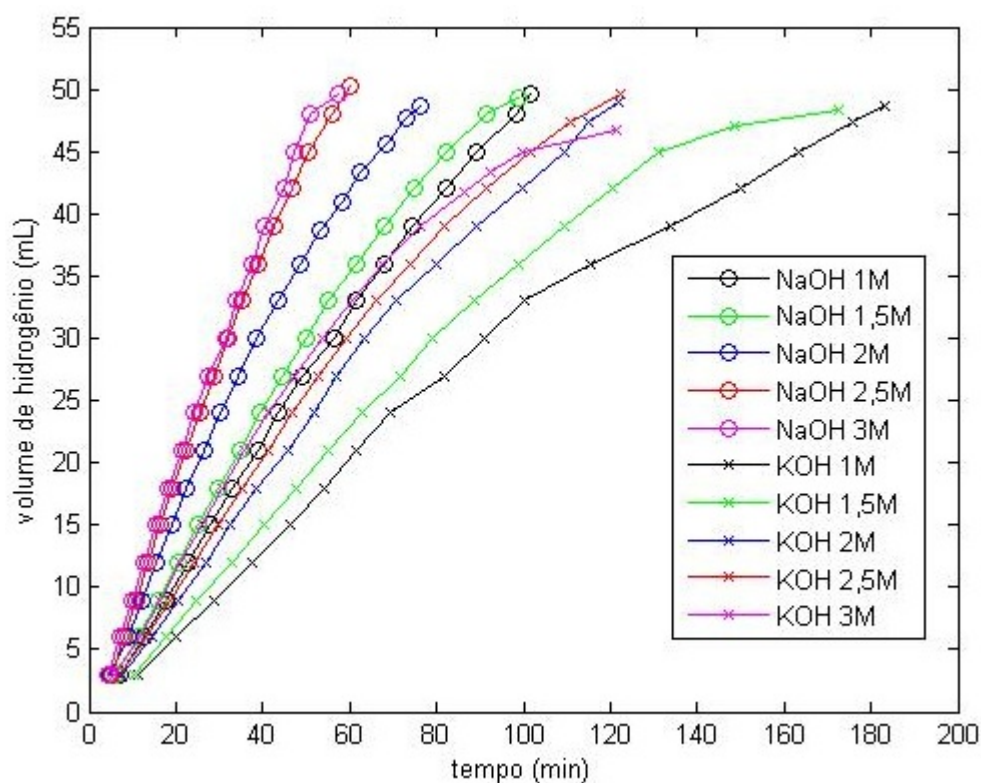


Figura 5.5 - Volumes de hidrogênio em função do tempo na temperatura de 315 K, para diferentes concentrações de NaOH e KOH - Lâminas 0,5 mm

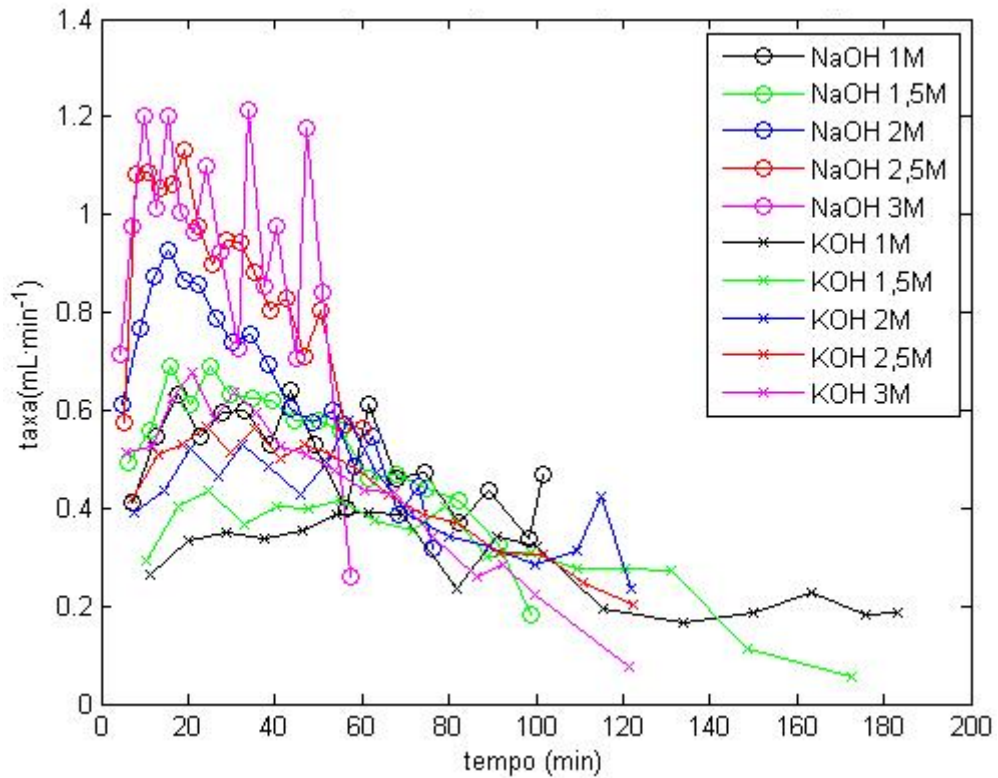


Figura 5.6 - Taxas de formação de hidrogênio em função do tempo na temperatura de 315 K, para diferentes concentrações de NaOH e KOH - Lâminas 0,5 mm

Nas Figuras 5.7 e 5.8 os resultados estão expressos na concentração de $2,5 \text{ mol L}^{-1}$, avaliado nas diferentes temperaturas testadas. O tempo total de reação é de cerca de 980 minutos, todavia, para maior clareza na visualização das curvas, as Figuras 5.7 e 5.8 são exibidas para um tempo de 400 minutos de reação.

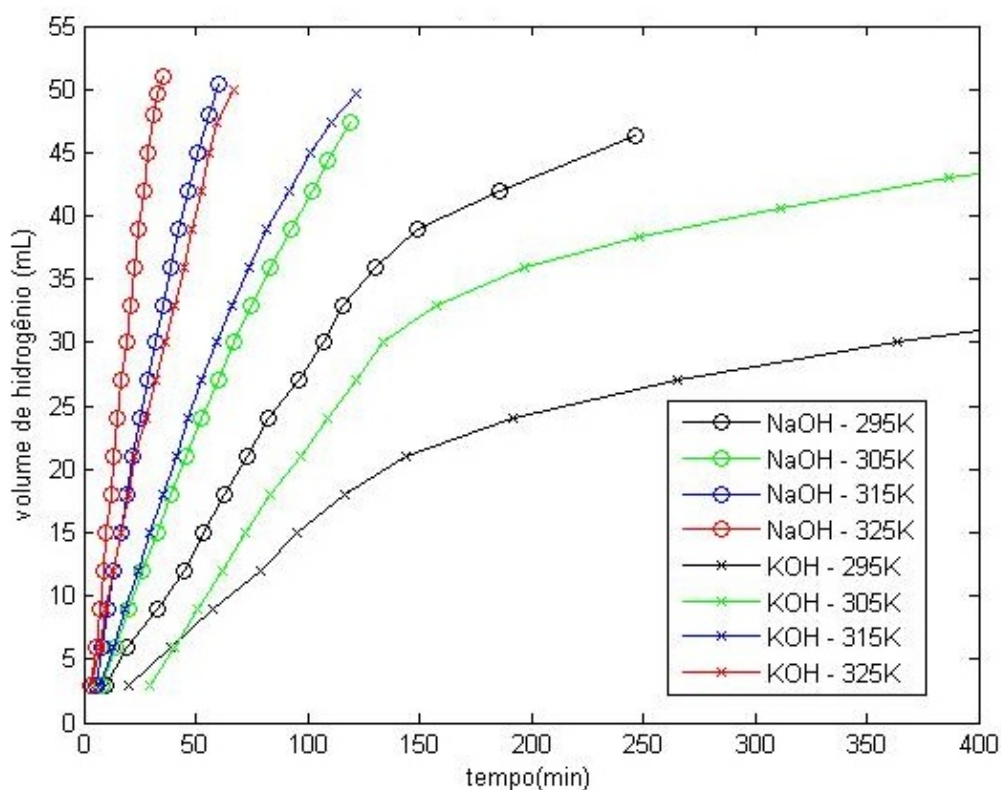


Figura 5.7 - Volumes de hidrogênio em função do tempo na concentração de $2,5 \text{ mol L}^{-1}$, em diferentes temperaturas - Lâminas $0,5 \text{ mm}$ (tempo total de 980 min)

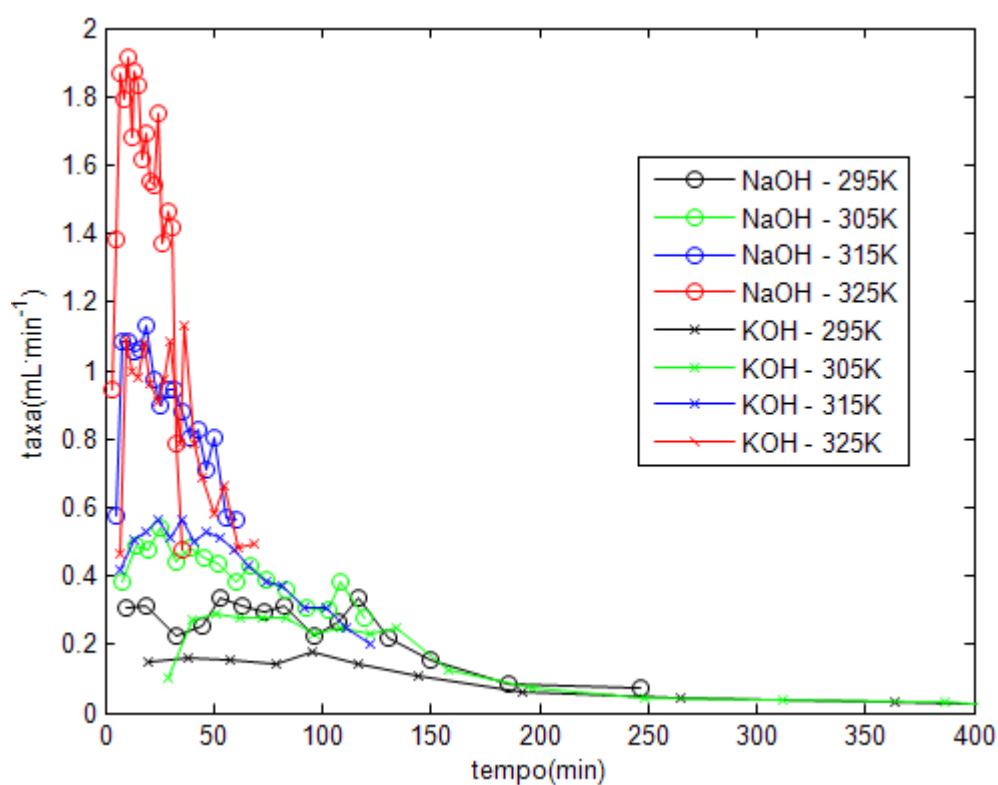


Figura 5.8 - Taxas de formação de hidrogênio em função do tempo na concentração de $2,5 \text{ mol L}^{-1}$, em diferentes temperaturas - Lâminas $0,5 \text{ mm}$ (tempo total de 980 min)

De acordo com os resultados ilustrados nas Figuras 5.7 e 5.8, confirma-se o fato de que a velocidade da reação é maior na presença da solução de NaOH. Conforme será melhor

explicado posteriormente, a principal justificativa para este comportamento é provavelmente a rápida carbonatação do KOH frente ao CO_2 do ar, o que provavelmente influenciou na velocidade de consumo do alumínio. Quando a temperatura é igual a 325 K existe pouca diferença entre as taxas de reação entre os álcalis, porém, à medida que se diminui a temperatura verifica-se que a ação catalítica da solução de NaOH prevalece sobre àquela da solução de KOH. Na Figura 5.8 verifica-se que à temperatura de 295 K a velocidade da reação com NaOH é normalmente maior do que na presença de KOH tanto a 295 K quanto a 305 K. Os picos de máximos valores de velocidade de reação são mais suaves à medida que se diminui a temperatura, conforme se pode observar na Figura 5.8, especialmente nas curvas que representam a reação com KOH.

Nas Figuras 5.9 e 5.10 apresentam-se os resultados de volume de hidrogênio *versus* tempo e taxa de reação, na temperatura de 335 K, para lâminas de 1 mm. O tempo total de reação é de cerca de 140 minutos, mas para maior clareza na visualização das curvas as Figuras 5.9 e 5.10 são exibidas em tempos de 100 e 60 minutos de reação, respectivamente.

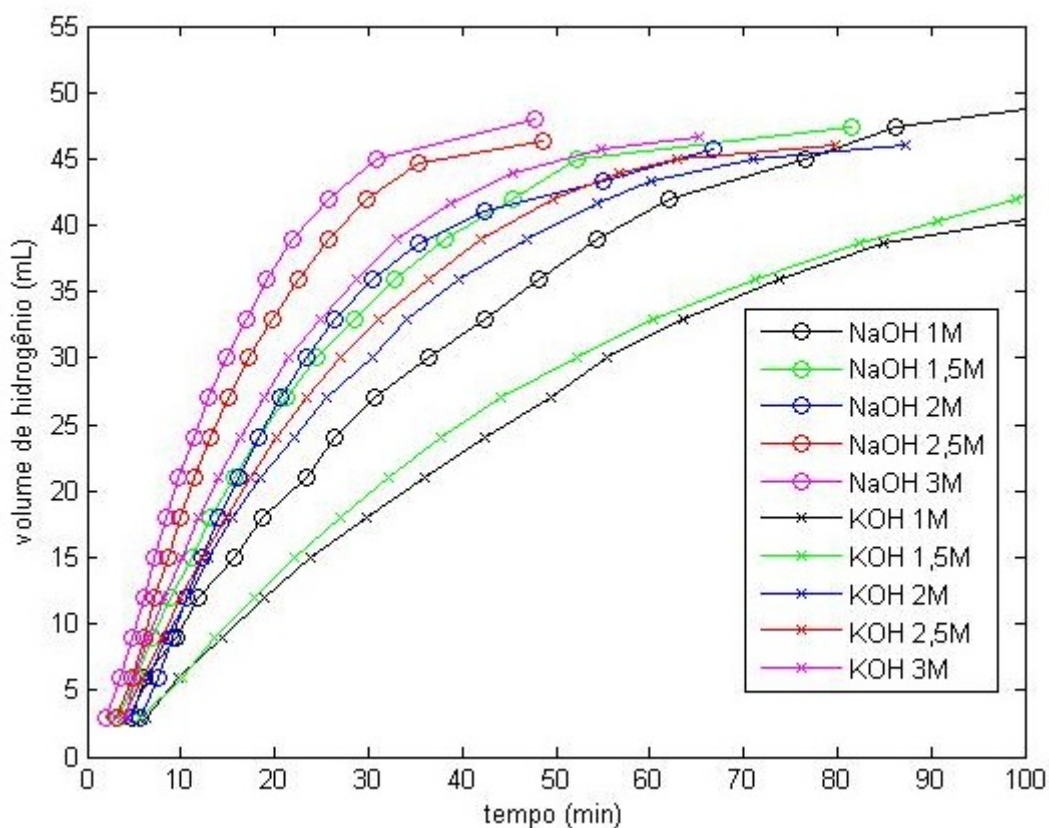


Figura 5.9 - Volumes de hidrogênio em função do tempo na temperatura de 335 K, para diferentes concentrações de NaOH e KOH - Lâminas 1 mm (tempo total de 140 min)

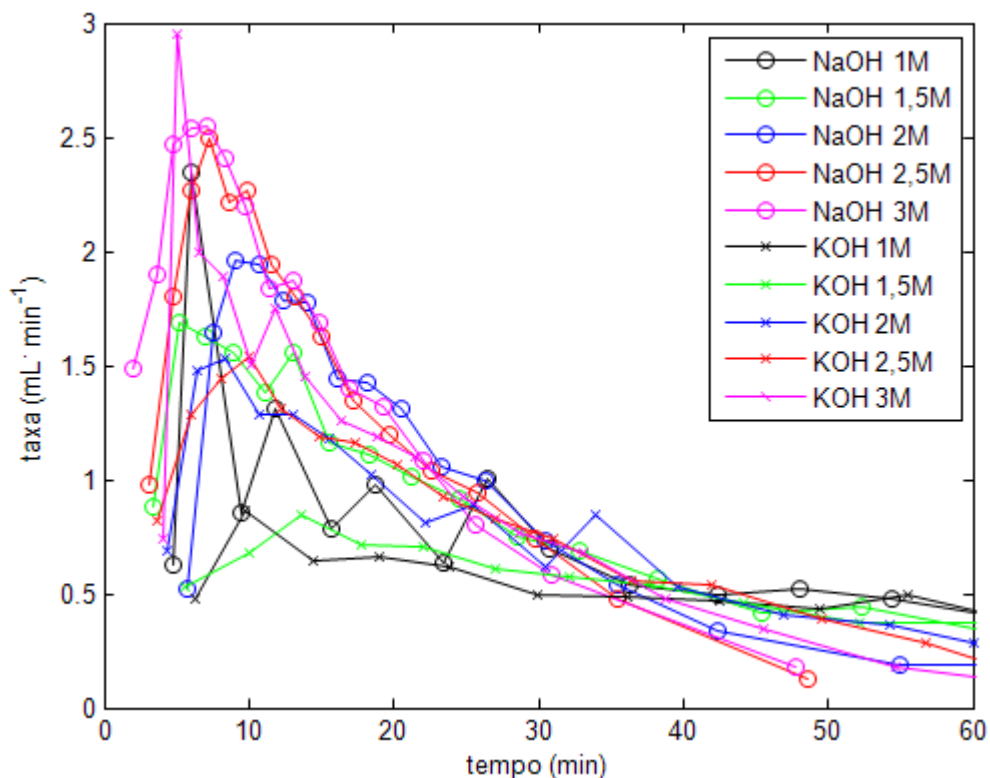


Figura 5.10 - Taxas de formação de hidrogênio em função do tempo na temperatura de 335 K em diferentes concentrações de NaOH e KOH - Lâminas 1 mm (tempo total de 140 min)

Conforme ilustrado nas Figuras 5.9 e 5.10, o comportamento quase linear e assintótico prevalece nas amostras de lâminas de alumínio com 1 mm de espessura. Confirma-se também a existência de velocidades de reação maiores na presença de soluções de NaOH em detrimento das soluções de KOH. As curvas de ambos os álcalis possuem uma leve tendência à aproximação à medida que se aumenta a concentração, todavia, esta aproximação é bem menos efetiva do que a verificada, por exemplo, nas reações com as lâminas de 0,5 mm, conforme a Figura 5.5 (315 K). O distanciamento entre as curvas é mais facilmente visualizado quando se compara o par de curvas NaOH/KOH na concentração de $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e NaOH/KOH na concentração de $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ na Figura 5.9.

Nas Figuras 5.11 e 5.12 estão apresentados os resultados para as concentrações de 2 e $2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, em diferentes temperaturas. O tempo total de reação é de cerca de 470 minutos, mas novamente, para facilitar a visualização das curvas, as Figuras 5.11 e 5.12 são exibidas em tempos de 200 minutos.

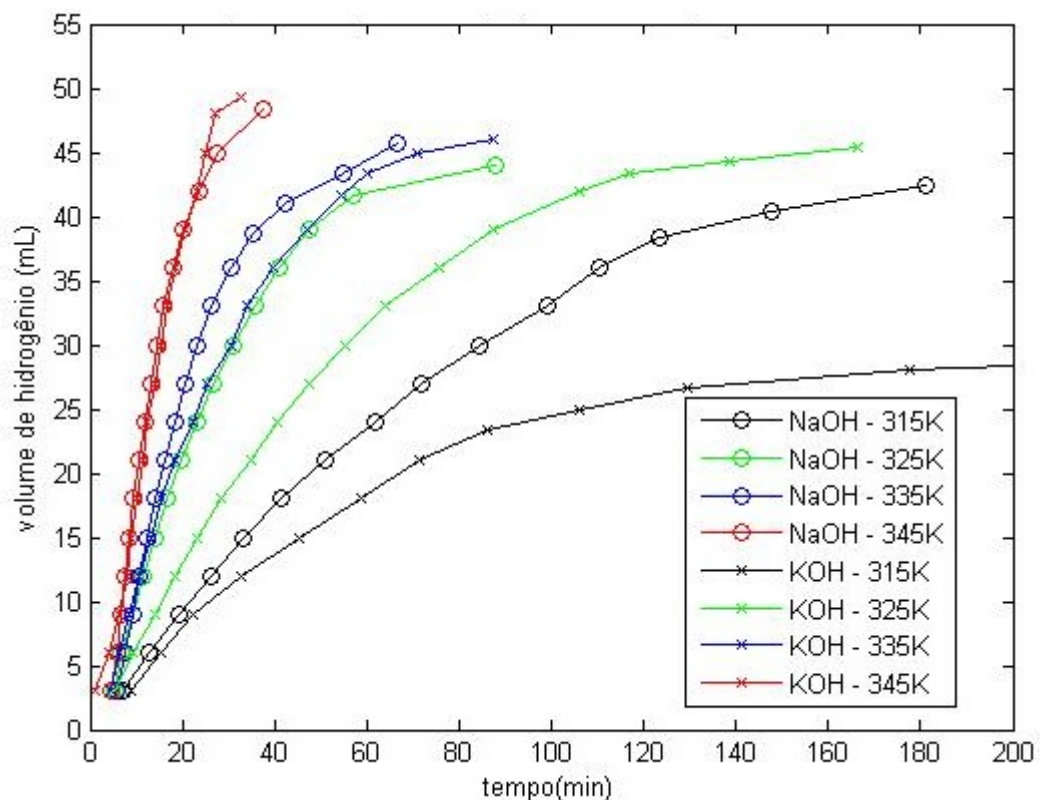


Figura 5.11 - Volumes de hidrogênio em função do tempo na concentração de 2 molL⁻¹, em diferentes temperaturas - Lâminas 1 mm (tempo total de 470 min)

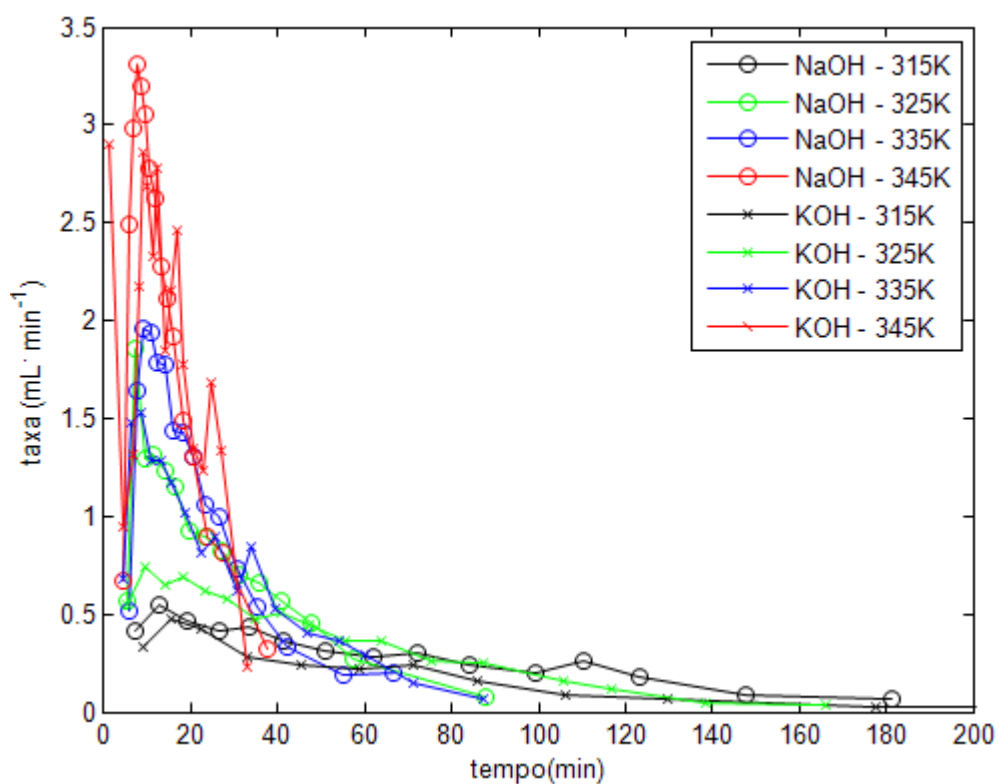


Figura 5.12 - Taxas de formação de hidrogênio em função do tempo na concentração de 2 molL⁻¹, em diferentes temperaturas - Lâminas 1 mm (tempo total de 470 min)

De acordo com os resultados apresentados na Figura 5.12, verifica-se que em temperaturas maiores a distinção entre as velocidades de reação na presença de NaOH e KOH se torna mais difícil, sendo as curvas quase sobrepostas. Porém, em temperaturas menores estas curvas distanciam-se entre si, o que é um forte indício de que a reação entre alumínio e água é mais rápida em baixas temperaturas na presença de NaOH do que na presença de KOH. Comportamento semelhante é observado nas Figuras 5.8 (lâminas de 0,5 mm) e 5.4 (alumínio em folhas). Na Figura 5.7, comparando-se para um mesmo tempo na temperatura de 295 K, observa-se que o volume de hidrogênio gerado é muito maior quando a reação é realizada com NaOH, devido ao distanciamento das curvas. Porém, na temperatura de 325 K esse distanciamento entre as curvas de evolução de hidrogênio para NaOH e KOH diminui. Ainda na Figura 5.7, ao realizar-se a mesma comparação nas temperaturas de 295 e 325 K com os diferentes álcalis, verifica-se que a reação é muito mais rápida em solução de NaOH a 295 K, havendo também um grande deslocamento para a curva de KOH. Na temperatura de 325 K essa diferença na velocidade das reações entre os catalisadores também diminui para as folhas de alumínio. Com exceção do trabalho de SOLER *et al.* (2007), o qual verificou que a velocidade de consumo de alumínio é sempre mais rápida na presença de NaOH comparada ao KOH, não foram encontradas justificativas na literatura para este comportamento. Em seu estudo, SOLER *et al.* (2007) apenas mencionam que a formação de carbonatos de potássio (especialmente KHCO_3 , denominada de Calicinita) é facilitada devido à reação do KOH com o CO_2 do ar, o que foi confirmado por estes autores através de experimentos de difração de raios-x deste precipitado.

Quanto aos valores de rendimento da reação obtidos, o valor mínimo foi igual a 65% em solução de KOH $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ na temperatura de 295 K, e o maior rendimento obtido foi igual a 99,7% em solução de NaOH $2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ na temperatura de 335 K. Na maioria dos experimentos foram encontrados valores de rendimento maiores que 95%. Resultados apresentados na literatura por WANG *et al.* (2009) apresentam valores também elevados, da ordem de quase 100%, especialmente para amostras com alto grau de pureza.

5.2 Estimação de parâmetros cinéticos

Serão apresentados a seguir os resultados de energia de ativação, velocidade específica e ordem da reação obtidos com base nos dados experimentais (Apêndice B). Para a

determinação destes parâmetros foram utilizadas as equações (3.11), (3.13), (3.26) e (3.28), apresentadas no Capítulo 3, e resumidas na Figura 5.13:

$$\begin{array}{l}
 X_{Al} = \frac{bk_r C_{OH}^n}{\rho_{Al} L} t = k_{exp} t \quad (3.11) \quad \longrightarrow \quad X_{Al}^2 = \frac{2bD_{OH} C_{OH}}{\rho_{Al} L^2} t = k_{tm} t \quad (3.26) \\
 \log k_{exp} = \log \left(\frac{bk_r}{\rho_{Al} L} \right) + n \log C_{OH} \quad (3.13) \quad \longrightarrow \quad \ln(k_{exp}) = \ln(k_{exp,0}) - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (3.28)
 \end{array}$$

Figura 5.13 – Equacionamento utilizado para obtenção dos parâmetros cinéticos

Os valores de k_{exp} foram obtidos para cada concentração e temperatura através de regressão linear da Equação (3.11), para ambos os álcalis. Esta primeira regressão corresponde ao tempo no qual o estágio controlador é a etapa de reação química. Após, é feita uma regressão linear para o modelo descrito na Equação (3.26) (conforme indicado pela seta na Figura 5.13), que representa a etapa controladora como sendo o processo de transferência de massa, a qual compreende diversos efeitos complexos: $Al(OH)_3$ precipitando sobre o metal, o que dificulta o acesso da água para promover a reação, dificuldade de liberação do hidrogênio da superfície do metal para a solução de base forte, dentre outros. Para que se possa determinar a ordem da reação, os valores de k_{exp} obtidos na primeira regressão linear são comparados com as diferentes concentrações de álcali utilizadas, conforme Equação (3.13), por meio de nova regressão linear. Desta forma, é possível determinar a ordem da reação aparente em relação à concentração de álcali a partir do coeficiente angular da reta (n). Por fim, com base nos valores de k_{exp} para cada temperatura e concentração, realiza-se outra regressão linear, agora com base na Equação (3.28), conforme apresentado na sequencia da Figura 5.13, determinando-se, então a energia de ativação E , e o fator pré-exponencial ou fator de frequência da reação $k_{exp,0}$, para cada concentração de NaOH e KOH. Tanto a ordem da reação quanto a energia de ativação são muitas vezes denominadas na literatura como ordem e energia de ativação aparentes, conforme SOLER *et al* (2009), ROSENBAND e GANY (2010). Esta denominação deve-se ao fato de que, como a base não é consumida na reação (pois a reação efetivamente ocorre com a água), deve-se variar a concentração de catalisador para que se possa realizar a determinação dos parâmetros cinéticos. Em uma reação simples (como a combustão do carbono), apenas variando-se a concentração ou pressão parcial do oxidante no qual o reagente é consumido já é suficiente para o levantamento dos parâmetros cinéticos.

As regressões lineares foram realizadas com base no método dos mínimos quadrados pela máxima verossimilhança (COX e REID, 2000) no software Matlab® 5.3. Este método considera que os dados não apresentam distribuição normal, e, portanto, possuem variância não constante. Como pode ser observado no Apêndice B, isto é exatamente o que ocorre, em especial para as lâminas de alumínio, onde a leitura de pontos torna-se mais difícil quando a reação é mais lenta, gerando maiores valores de desvio padrão à medida que o fim da reação se aproxima.

Todos os valores de k_{exp} da Equação (3.11) e k_{tm} da Equação (3.26) estão apresentados no Apêndice C, juntamente com os respectivos valores do coeficiente de determinação, R^2 . Na Figura 5.14 ilustra-se um exemplo dos dados para reação de lâminas de alumínio de 1 mm de espessura em reação com NaOH 1 molL⁻¹ a 345 K, com base nas Equações (3.11) e (3.26). A curva de volume de hidrogênio normalizado é apresentada de forma a facilitar a visualização na mudança de etapa controladora do consumo de alumínio.

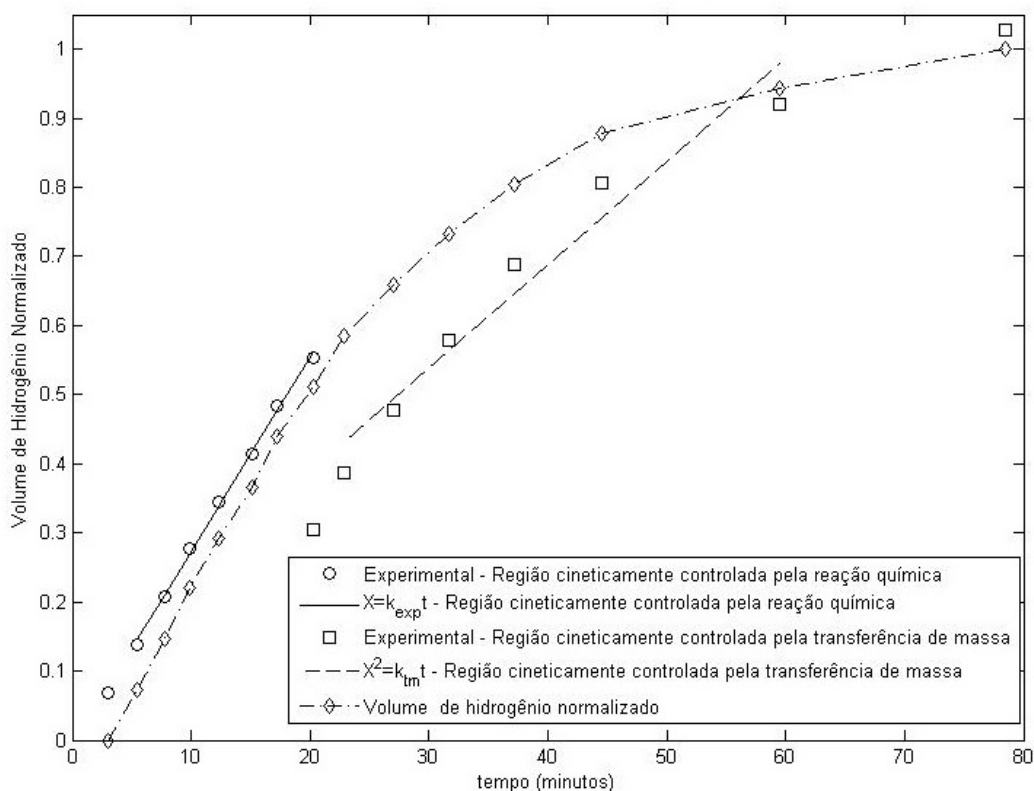


Figura 5.14 - Curvas das regiões controlada pela reação química e transferência de massa para lâminas de alumínio de 1 mm de espessura com NaOH 1 molL⁻¹ a 345 K

Conforme os dados apresentados nas Tabelas C.1, C.5 e C.9 para NaOH, e Tabelas C.13, C.17 e C.21 do Apêndice C, os valores de k_{exp} aumentam com o aumento da temperatura para cada concentração, e da mesma forma, crescem em magnitude com o aumento da concentração de base forte, para cada temperatura. Como estes valores correspondem ao

tempo em que o processo é controlado pela reação química, este comportamento crescente com a temperatura e a concentração de catalisador está coerente com o esperado pela previsão teórica e pela observação experimental, pois quanto maiores são a concentração da base e a temperatura, mais rápida é a reação. Todavia, a determinação dos valores do parâmetro k_m da Equação (3.26) na região onde o processo passa a ser controlado por efeitos de transferência de massa é mais difícil, pois se deve determinar a partir do tempo em que este comportamento começa a ocorrer. O critério adotado foi considerar o tempo no qual a taxa de reação é máxima. A partir deste ponto, considera-se que o comportamento da velocidade da reação é modificado. Tanto para a determinação de k_{exp} quanto de k_m nas Equações (3.11) e (3.26), foram desprezados o primeiro ponto experimental (conforme pode ser visualizado na Figura 5.14), o primeiro ponto após o valor da taxa máxima e o último ponto. No caso do primeiro ponto experimental, verifica-se que ocorre um pequeno atraso entre a inserção de solução alcalina e o começo da reação (conforme já mencionado no item 5.1), atraso este que é devido à destruição da camada passivada de óxido de alumínio. No caso do ponto intermediário, como se trata de um ponto que corresponde à transição entre etapas controladoras, a estimação linear apresenta valores de correlação melhores ao desprezar-se este ponto.

Nas Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3 a seguir, estão apresentados os valores da ordem da reação calculados através da Equação (3.13), para os três tipos de amostra de alumínio empregados, bem como os valores do coeficiente de determinação, R^2 .

Tabela 5.1 - Ordem da reação - Folhas de alumínio

Temperatura (K)	n NaOH	R^2	n KOH	R^2
295	1,18±0,04	0,964	1,25±0,04	0,966
305	1,06±0,04	0,998	0,94±0,03	0,932
315	0,87±0,03	0,996	0,97±0,03	0,966
325	0,99±0,04	0,927	0,97±0,03	0,935

Tabela 5.2 - Ordem da reação - Lâminas de alumínio de 0,5 mm

Temperatura (K)	n NaOH	R ²	n KOH	R ²
295	1,14±0,04	0,911	1,16±0,04	0,970
305	1,30±0,05	0,941	1,35±0,05	0,976
315	1,15±0,04	0,960	0,99±0,04	0,982
325	0,89±0,03	0,925	0,91±0,03	0,938

Tabela 5.3 - Ordem da reação - Lâminas de alumínio de 1 mm

Temperatura (K)	n NaOH	R ²	n KOH	R ²
315	1,38±0,05	0,969	1,04±0,04	0,984
325	1,17±0,04	0,942	1,35±0,05	0,979
335	1,04±0,04	0,931	1,08±0,04	0,957
345	0,86±0,03	0,979	0,81±0,03	0,992

Conforme verificado por outros autores (ALEKSANDROV *et al.*, 2003, HU *et al.*, 2003, SOLER *et al.*, 2009 e SOLER *et al.*, 2010) os valores obtidos para a ordem da reação encontram-se ao redor da unidade. Verifica-se também que a ordem da reação tende para um leve declínio com o aumento da temperatura, em todos os experimentos. A Figura 5.15, a seguir, ilustra um exemplo gráfico de aplicação da Equação (3.13) na determinação de n , para lâminas de 1 mm em reação com KOH:

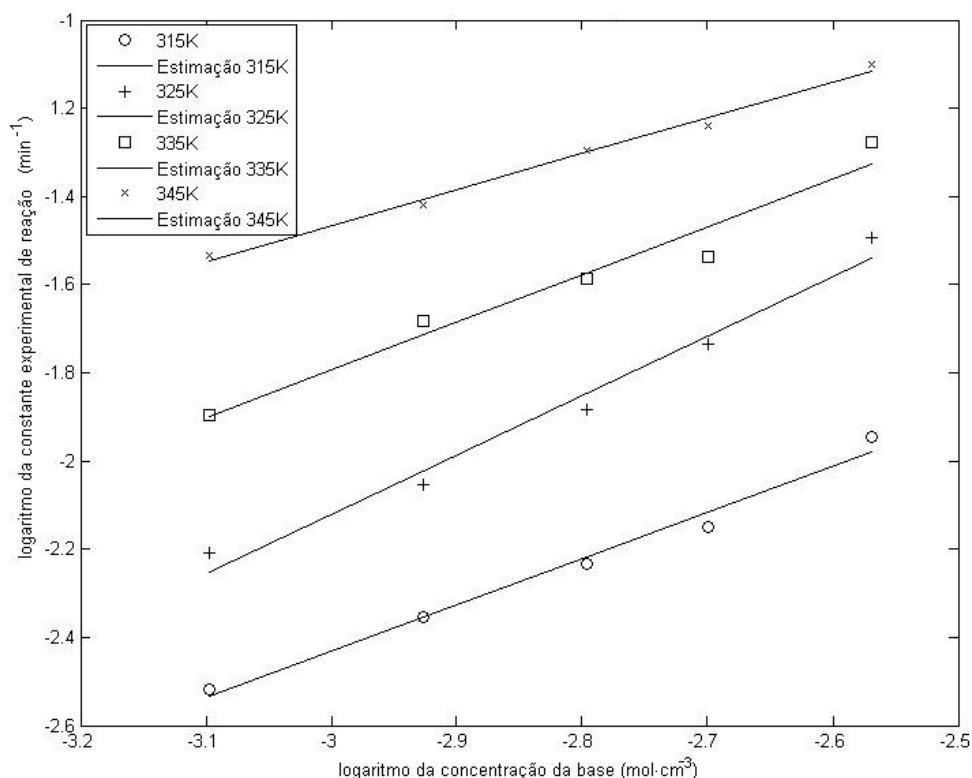


Figura 5.15 – Constante da reação versus concentração da base para diferentes temperaturas. Ajuste dos dados experimentais da Equação (3.13) para determinação dos parâmetros desta equação - Lâminas de 1 mm, KOH

A diminuição dos valores de ordem da reação não é constante, conforme os dados da Tabela 5.3 (KOH). Comportamento semelhante ocorre para outros valores expressos nas Tabelas 5.2 e 5.3, onde sempre o valor de n obtido na maior temperatura de reação é o menor valor, com exceção da reação com NaOH, folhas de alumínio, a 315 K expressa na Tabela 5.1, onde o menor valor de n ocorreu na temperatura de 315 K. Os valores da energia de ativação E , em $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ e da velocidade específica experimental da reação, $k_{exp,0}$, em min^{-1} , estão expressos nas Tabelas 5.4 a 5.6 a seguir, para amostras catalisadas por NaOH.

Tabela 5.4 - Energia de ativação e velocidade específica da reação para amostras de folhas de alumínio - NaOH

Concentração (mol L ⁻¹)	$\ln(k_{exp,0}, \text{min}^{-1})$	E (kJ mol ⁻¹)	R^2
1,0	12,97±0,61	37,91±1,56	0,989
1,5	11,98±0,57	34,40±1,44	0,945
2,0	11,85±0,55	33,62±1,42	0,936
2,5	11,46±0,52	31,78±1,32	0,963
3,0	11,39±0,49	30,87± 1,27	0,989

Tabela 5.5 - Energia de ativação e velocidade específica da reação para amostras de lâminas de alumínio de 0,5 mm de espessura - NaOH

Concentração (mol L ⁻¹)	ln ($k_{exp,0}$, min ⁻¹)	E (kJ mol ⁻¹)	R ²
1,0	17,04±0,89	55,96±2,29	0,997
1,5	16,96±0,89	55,61±2,28	0,989
2,0	16,90±0,87	54,74±2,24	0,995
2,5	16,51±0,86	53,34±2,19	0,994
3,0	16,10±0,82	51,98±2,13	0,996

Tabela 5.6 - Energia de ativação e velocidade específica da reação para amostras de lâminas de alumínio de 1 mm de espessura - NaOH

Concentração (mol L ⁻¹)	ln ($k_{exp,0}$, min ⁻¹)	E (kJ mol ⁻¹)	R ²
1,0	19,98±0,99	66,83±2,73	0,999
1,5	18,14±0,92	60,38±2,51	0,967
2,0	16,65±0,84	55,50±2,27	0,996
2,5	16,23±0,81	54,13±2,22	0,991
3,0	15,98±0,79	52,93±2,17	0,997

Ao comparar-se um mesmo tipo de amostra, verifica-se que, para todos os casos, ocorre uma diminuição dos valores de energia de ativação aparente à medida que a concentração de NaOH aumenta. Verifica-se que quanto maior é a concentração de catalisador, menor é o intervalo de tempo decorrido entre a remoção da camada de passivação de Al₂O₃ e o início da reação do alumínio com a água. Da mesma forma, maiores são os máximos valores obtidos de velocidade de reação máxima, conforme se observa nas Figuras 5.1 a 5.12. A Figura 5.16 ilustra imagens de duas amostras de lâminas de alumínio (0,5 mm à esquerda das fotografias e 1 mm à direita) corroídas com solução de NaOH 3 mol.L⁻¹ partindo-se do mesmo tempo inicial para ambas. A amostra de 0,5 mm de espessura possui dimensões iniciais de 5 x 5,5 mm, ao passo que a amostra de 1 mm de espessura possui dimensões iniciais de 4 x 4,5 mm.

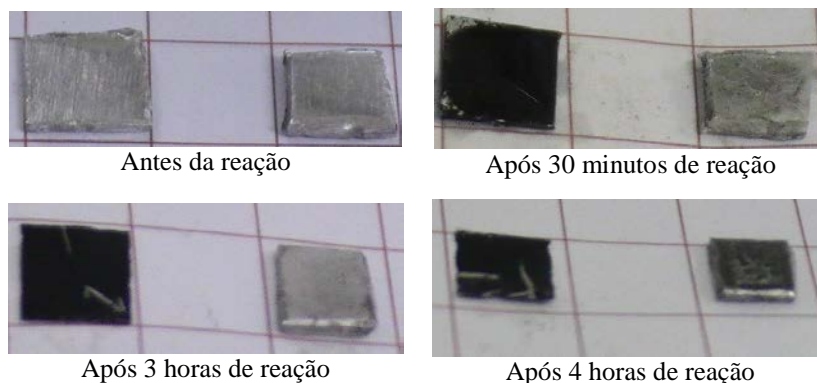


Figura 5.16 – Imagens de amostras de lâminas de alumínio com 0,5 mm de espessura (lado esquerdo das fotografias) e com 1 mm de espessura (lado direito das fotografias) em diferentes tempos de consumo em solução de NaOH 3 molL⁻¹

Conforme a Figura 5.16, observa-se que a largura e comprimento diminuem pouco quando comparadas com a espessura dos metais (mais de 80% de contração na espessura). Para a placa mais fina à esquerda das fotografias, após 4 horas de reação a amostra já possuía espessura semelhante à de uma folha. Para a placa mais espessa, à direita, também houve pouca retração no comprimento e na largura. Com base nesta análise visual, pode-se afirmar que a consideração feita no Capítulo 3 no desenvolvimento da Equação (3.5), onde se considera que a reação ocorre em uma placa aproximadamente plana, é válida. Comparando-se as faixas de valores de energias de ativação aparente deste trabalho com os da literatura, ZHUK *et al* (2006) encontraram valores na faixa de 46 a 53 kJ·mol⁻¹ para diferentes ligas de alumínio de pureza acima de 99%, numa faixa de temperatura de 293 a 343 K em presença de solução de NaOH 4 mol·L⁻¹ e Na₂SnO₃·3H₂O igual a 0,06 mol·L⁻¹. HIRAKI *et al* (2005) *apud* HIRAKI *et al* (2007) reportam energias de ativação da ordem de 69 kJ·mol⁻¹ para alumínio metálico na forma de pó. ALEKSANDROV *et al* (2003) relataram valores da ordem de 51,5 a 53,5 kJ·mol⁻¹ para alumínio em pó e em folhas na presença de NaOH 0,1 mol·L⁻¹, onde concluíram que a taxa de reação por unidade de área segue uma cinética de primeira ordem em relação à concentração de NaOH. SOLER *et al* (2009) relataram resultados de energia de ativação igual a 79 kJ·mol⁻¹ com reação catalisada por NaAlO₂ a 0,49 mol·L⁻¹ (nas temperaturas de 338 a 358 K), cujo mecanismo de corrosão é semelhante ao proposto para a reação em presença de NaOH. Conforme EMREGÜL e AKSÜT (2000), o aumento na velocidade de corrosão do alumínio aumenta com o acréscimo da concentração de NaOH, especialmente porque os poros crescem de tamanho à medida que a taxa de dissolução aumenta, o que foi confirmado por meio de análise de microscopia eletrônica de varredura destes poros. ROSENBAND e GANY (2010) relatam uma energia de ativação de 69 kJ·mol⁻¹ para reação de alumínio em pó diretamente com água, sem a presença de catalisador, mas com

o alumínio sendo ativado por meio da adição de lítio. Os valores de energia de ativação E , em J mol^{-1} e velocidade específica da reação, $k_{exp,0}$, em min^{-1} , estão expressos nas Tabelas 5.7 a 5.9 para as reações na presença de KOH.

Tabela 5.7 - Energia de ativação e velocidade específica de reação para amostras de folhas de alumínio - KOH

Concentração (mol L^{-1})	$\ln(k_{exp,0}, \text{min}^{-1})$	E (kJ mol^{-1})	R^2
1,0	13,59±0,63	39,81±1,63	0,995
1,5	13,06±0,61	37,79±1,56	0,983
2,0	12,97±0,59	37,27±1,53	0,997
2,5	12,92±0,58	36,64±1,50	0,997
3,0	12,23±0,55	34,25±1,41	0,997

Tabela 5.8 - Energia de ativação e velocidade específica de reação para amostras de lâminas de alumínio de 0,5 mm de espessura - KOH

Concentração (mol L^{-1})	$\ln(k_{exp,0}, \text{min}^{-1})$	E (kJ mol^{-1})	R^2
1,0	19,18±0,99	62,90±2,57	0,997
1,5	18,61±0,97	60,83±2,50	0,989
2,0	18,39±0,96	59,95±2,46	0,997
2,5	17,84±0,93	58,17±2,38	0,994
3,0	17,80±0,91	57,40±2,35	0,995

Tabela 5.9 - Energia de ativação e velocidade específica de reação para amostras de lâminas de alumínio de 1 mm de espessura - KOH

Concentração (mol L^{-1})	$\ln(k_{exp,0}, \text{min}^{-1})$	E (kJ mol^{-1})	R^2
1,0	20,03±1,01	67,77±2,78	0,996
1,5	19,83±0,99	66,18±2,71	0,997
2,0	19,61±0,96	64,79±2,65	0,999
2,5	18,43±0,92	61,02±2,52	0,984
3,0	17,62±0,88	57,45±2,40	0,960

Os resultados de energia de ativação na presença de KOH apresentam o mesmo comportamento já descrito para NaOH, com valores decrescentes com o aumento da concentração da base forte. Quando as energias de ativação entre os diferentes álcalis são comparadas para cada tipo de amostra de alumínio, verifica-se que tais valores são maiores quando a reação é catalisada com KOH. Isto é um indício de que o tempo de indução na reação com a água tende a ser maior na presença de solução com KOH e, portanto, pode conduzir a um maior atraso no início da corrosão do alumínio. A Figura 5.17 ilustra um exemplo do ajuste da equação linearizada da Lei de Arrhenius, Equação (3.28), onde é possível visualizar a variação da velocidade específica intrínseca da reação, k_r , para amostras de lâminas de alumínio de 0,5 mm.

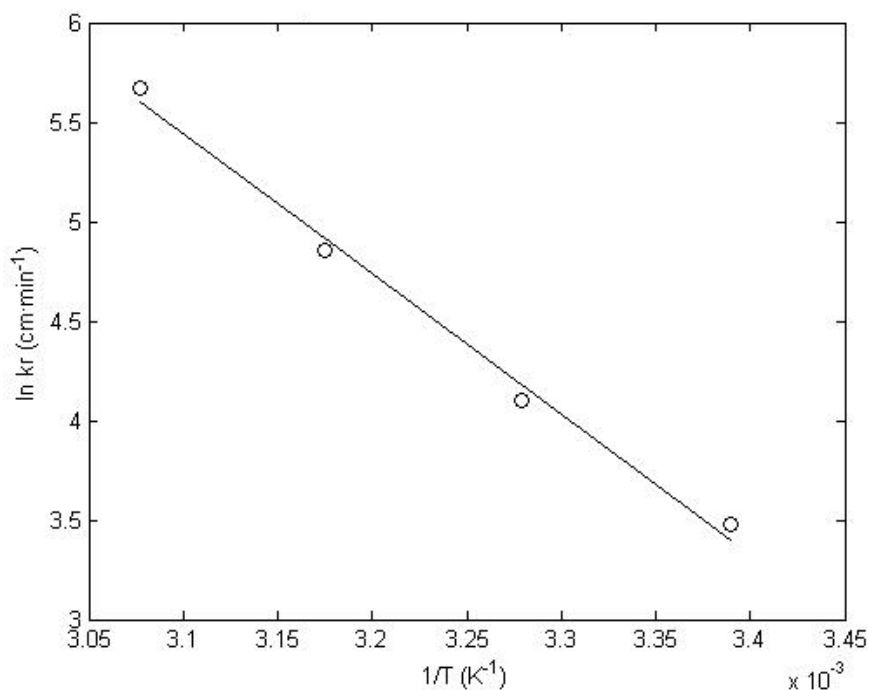


Figura 5.17 - Determinação de parâmetros intrínsecos da Equação (3.28) - Lâminas de alumínio de 0,5 mm em presença de NaOH

A Figura 5.18 ilustra graficamente a equação linearizada da Lei de Arrhenius, Equação (3.28), para determinação da velocidade específica aparente da reação, determinada experimentalmente, k_{exp} usando como exemplo a reação com amostras de folhas de alumínio em presença de KOH nas diferentes concentrações utilizadas.

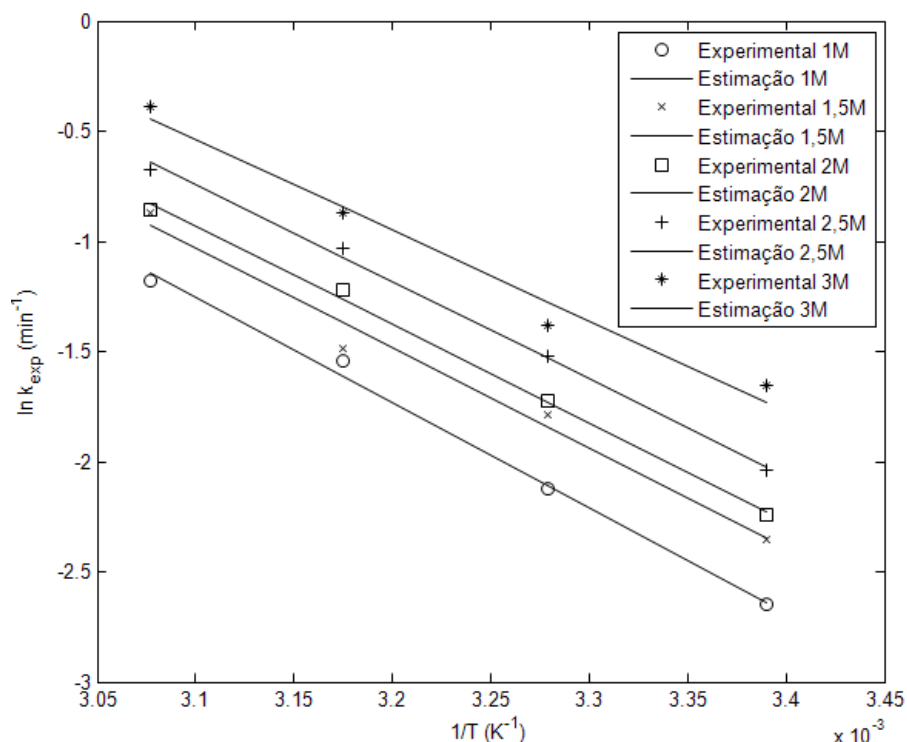


Figura 5.18 – Determinação de parâmetros da Equação (3.28) - Folhas de alumínio, KOH

Conforme dados apresentados na Figura 5.18, há um pequeno aumento na inclinação das curvas à medida que a concentração de KOH aumenta, devido ao termo $-E/R$, o que denota uma diminuição da energia de ativação devido à variação negativa do coeficiente angular da reta. A variação ocorre entre $39,81 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a $34,25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, conforme dados da Tabela 5.7, para as concentrações de 1 a $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente.

5.3 Análises Físicas - MEV e XRD

A Figura 5.19 ilustra o resultado da análise de Difração de Raios-X obtida no precipitado de hidróxido de alumínio formado a partir da reação entre lâminas de alumínio de 0,5 mm e solução de NaOH $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, conforme mencionado no item 4.2. A padronização das áreas baseou-se em uma curva com diferentes proporções de quartzo hialino (100% cristalino) e sílica precipitada (100% amorfo). A amostra foi preparada para granulometria abaixo de 0,074 mm (mesh Tyler 200).

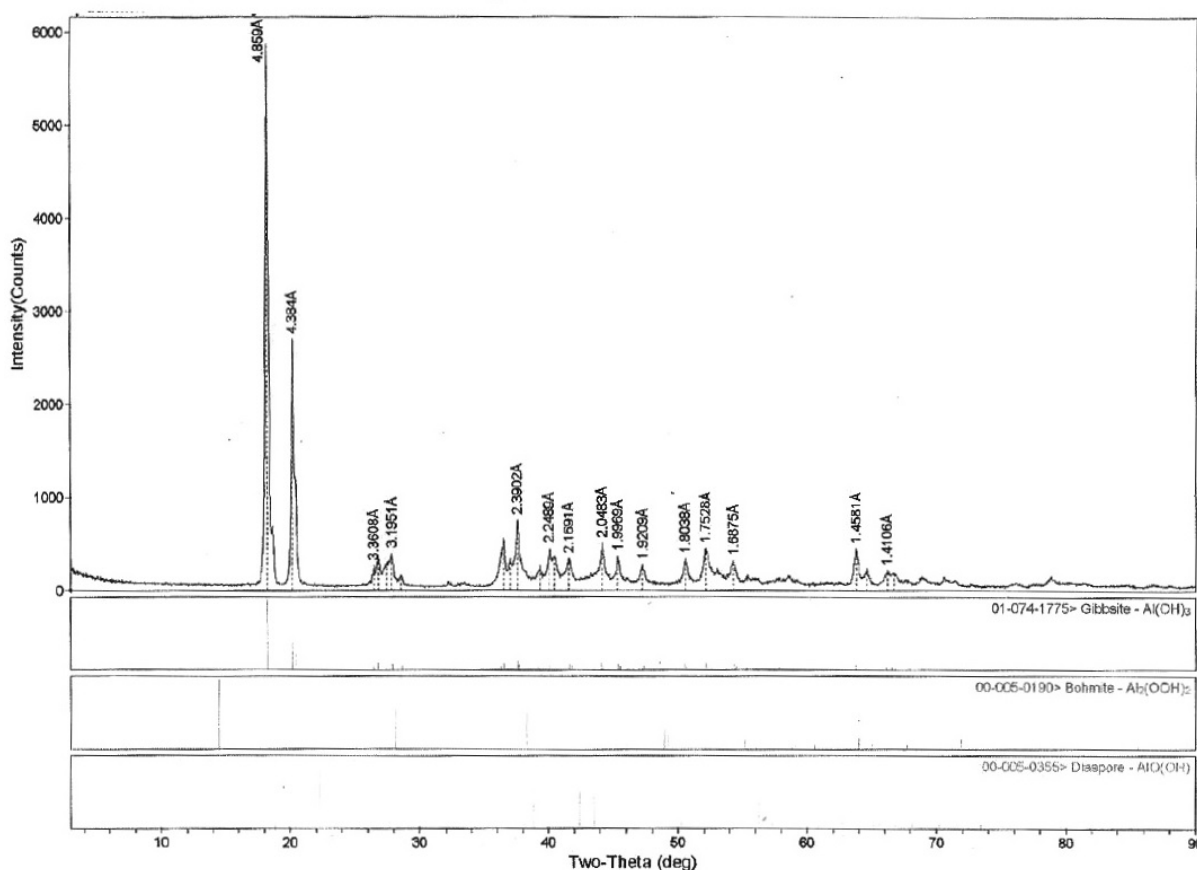


Figura 5.19 - Resultado da análise de difração de raios-X de hidróxido de alumínio obtido a partir da reação entre alumínio metálico de 0,5 mm com solução de NaOH. 2 mol L⁻¹

O resultado da Figura 5.19 demonstra em sua maior parte uma fase cristalina com padrão da gibsite como hidróxido de alumínio puro (semelhante ao encontrado por TAKEHITO *et al*, 2007), com traços de boemita (sendo esta última verificada juntamente com baierita por DENG *et al*, 2005) e traços menores ainda de diáspora nas linhas de base inferiores. Todos os picos observados na primeira linha superior são relativos à fase gibsite. Conforme RAM e RANA (2000), as diferenças morfológicas entre estas três estruturas são as seguintes: a boemita e a diáspora possuem configuração ortorrômbica com quatro moléculas por célula e a gibsite possui estrutura cristalina monoclinica com oito moléculas por célula. Há uma sutil diferença entre a gibsite e a baierita, conforme explicitado por GERSON *et al*. (1996) e esquematizado por DEMICHELIS *et al*. (2008): ambas possuem a mesma armação ou esqueleto nas ligações entre alumínio e oxigênio entretanto, a forma como estas armações ficam empilhadas ou agrupadas é diferente. Na baierita, este agrupamento é do tipo **AB-AB**, sendo **A** o alumínio e **B** o oxigênio e na gibsite, é do tipo **AB-BA-AB**. Além disso, de acordo com TOUSI e SZPUNAR (2013) a formação de baierita e gibsite predomina em temperaturas abaixo de 343 K, ao passo que em temperaturas mais elevadas a boemita passa a ser predominante. A Figura 5.20 ilustra a estrutura da gibsite em diferentes ampliações.

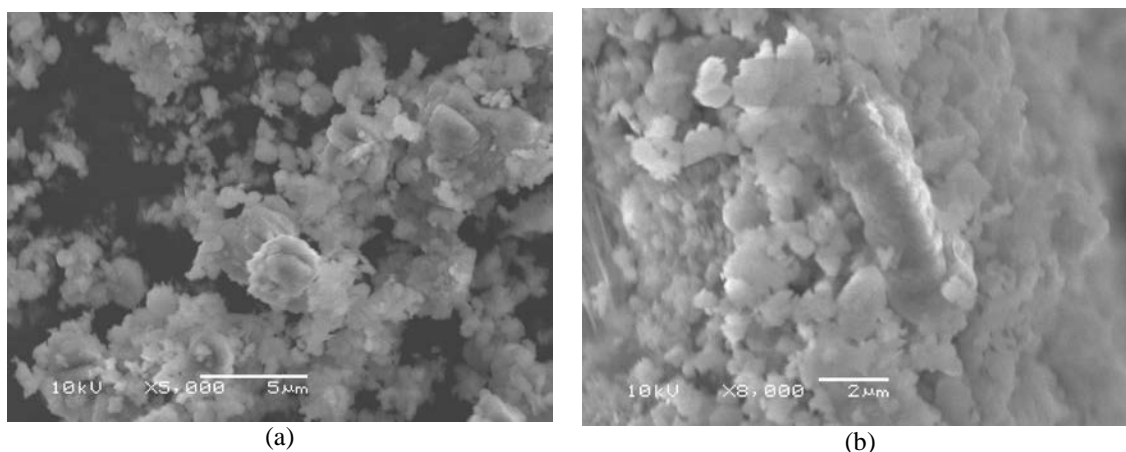


Figura 5.20 – Microscopia Eletrônica de Varredura de $\text{Al}(\text{OH})_3$ após reação com solução de $\text{NaOH } 2 \text{ mol}^{-1}$, para diferentes ampliações (a) 5000X, (b) 8000X.

Conforme imagens apresentadas na Figura 5.20 é possível visualizar boa parte da estrutura cristalina do precipitado, o qual apresenta uma coloração de aspecto cinza claro. À medida que a reação entre alumínio e a solução de catalisador ocorre, estes cristais tendem a precipitar sobre a superfície do metal, obstruindo cada vez mais o ataque do álcali à superfície do alumínio. Conforme já mencionado no item 5.2, esta é uma das razões pelas quais se pode afirmar que a etapa limitante da reação passa a ser controlada por processos complexos de transferência de massa que correspondem aos fenômenos concomitantes de precipitação do $\text{Al}(\text{OH})_3$, dificuldade de escape das bolhas de hidrogênio formadas entre a superfície do metal e o precipitado, bem como a diminuição da velocidade de transporte do catalisador alcalino até a superfície oclusa pelo precipitado.

Conclusões parciais - Análise geral da cinética de reação

A partir dos resultados anteriormente obtidos, algumas conclusões podem ser consideradas conforme apresentado a seguir.

- Um sistema de geração de energia para equipamentos de baixa demanda é perfeitamente possível usando-se alumínio comercial ou de fontes recicláveis, sendo necessária apenas a ligação a uma célula de combustível.
- A reação entre alumínio e água é fortemente dependente da concentração de NaOH e KOH , e também da temperatura. Apesar de se obterem rendimentos semelhantes para ambos os álcalis, verifica-se que a velocidade da reação possui a tendência de ser maior na presença de soluções de NaOH .

- Em todos os experimentos realizados, verifica-se que a ordem aparente da reação em relação à concentração do álcali é próxima da unidade.
- O tempo inicialmente decorrido entre o início e a taxa máxima de reação é onde o processo global é controlado pela cinética química; contudo, à medida que o tempo avança, a etapa controladora passa a ser relativa à cinética da transferência de massa próxima à superfície do metal.
- A velocidade da reação é proporcional à área exposta do alumínio, neste estudo baseado em geometria retangular. Isto é confirmado pelo fato de que, para uma mesma massa de alumínio, as amostras de folhas e placas com espessuras diferentes (e, portanto, superfícies específicas diferentes) apresentam taxas reacionais distintas. A corrosão do metal parece ocorrer com descolamento de camada após camada no sentido da dimensão mais espessa.
- Quanto maior é a concentração da solução alcalina de catalisador, menor é o intervalo de tempo necessário para que a corrosão do alumínio se inicie; ou seja, mais rápida é a remoção da camada de passivação de Al_2O_3 e o início da reação do alumínio com a água.

5.4 Avaliação do funcionamento dinâmico da célula de combustível

As Figuras 5.21 a 5.26 apresentam os resultados relativos aos experimentos descritos na Tabela 4.3, representada novamente neste item na Tabela 5.10 Estes resultados incluem medidas de: diferença de potencial elétrico, densidade de corrente e temperatura do cátodo.

Tabela 5.10 – Intervalos entre experimentos na concentração de $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ – Utilização de MEA 1

NaOH $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$		KOH $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	
Experimento I 1º dia 14:00 h	Umidade Relativa (%): 47 Temperatura ambiente: 298 K massa de alumínio: 6,7575g	Experimento I 2º dia 09:00 h	Umidade Relativa(%): 60 Temperatura ambiente: 297 K massa de alumínio: 6,6405g
Experimento II 1º dia 16:00 h	Umidade Relativa (%): 44 Temperatura ambiente: 298 K massa de alumínio: 6,6769g	Experimento II 2º dia 14:00 h	Umidade Relativa (%): 47 Temperatura ambiente: 298 K massa de alumínio: 6,6379g
Experimento III 2º dia 09:00 h	Umidade Relativa (%): 60 Temperatura ambiente: 298 K massa de alumínio: 6,6053g	Experimento III 3º dia 09:00 h	Umidade Relativa(%): 69 Temperatura ambiente: 297 K massa de alumínio: 6,6026g

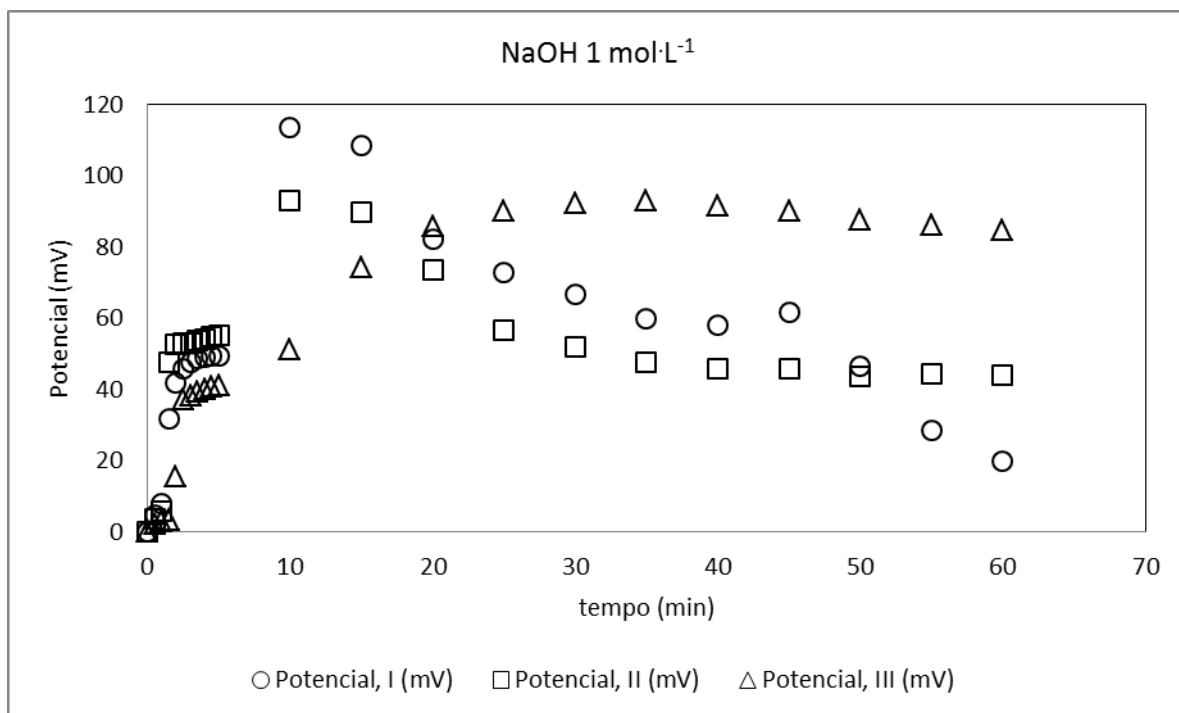


Figura 5.21 – Resultados de potencial elétrico da operação da célula de combustível em função do tempo. Formação de hidrogênio a partir da reação entre alumínio e água em solução de NaOH 1 mol·L⁻¹

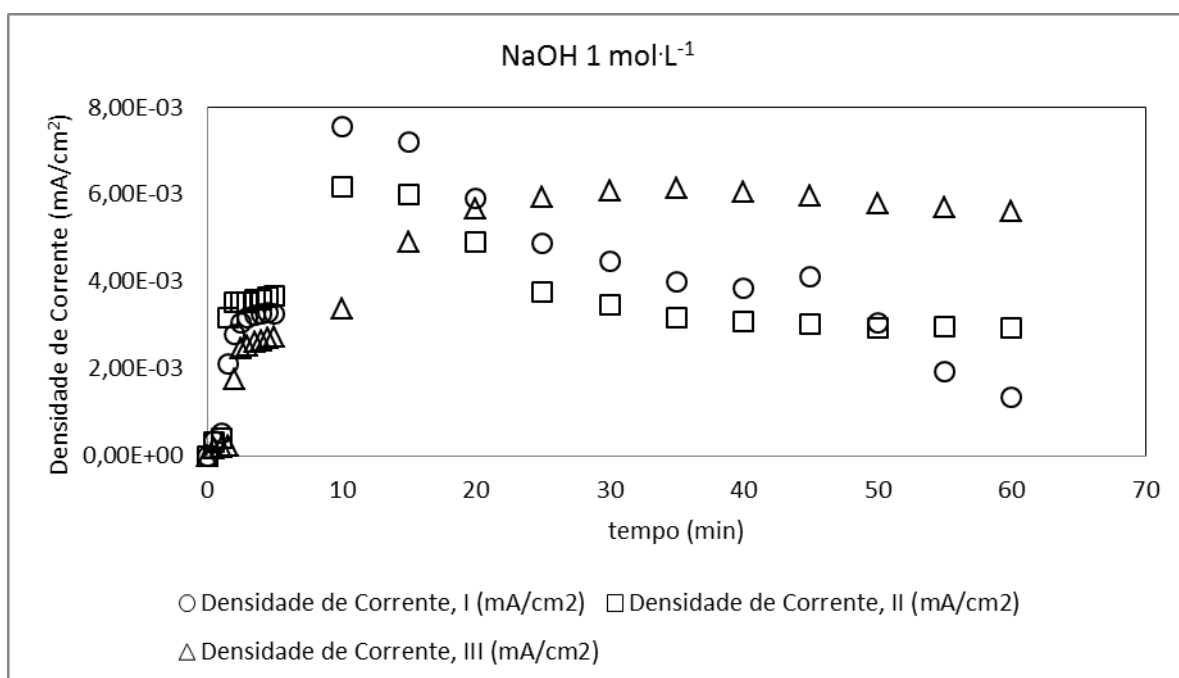


Figura 5.22 – Resultados de densidade de corrente da operação da célula de combustível em função do tempo. Formação de hidrogênio a partir da reação entre alumínio e água em solução de NaOH 1 mol·L⁻¹

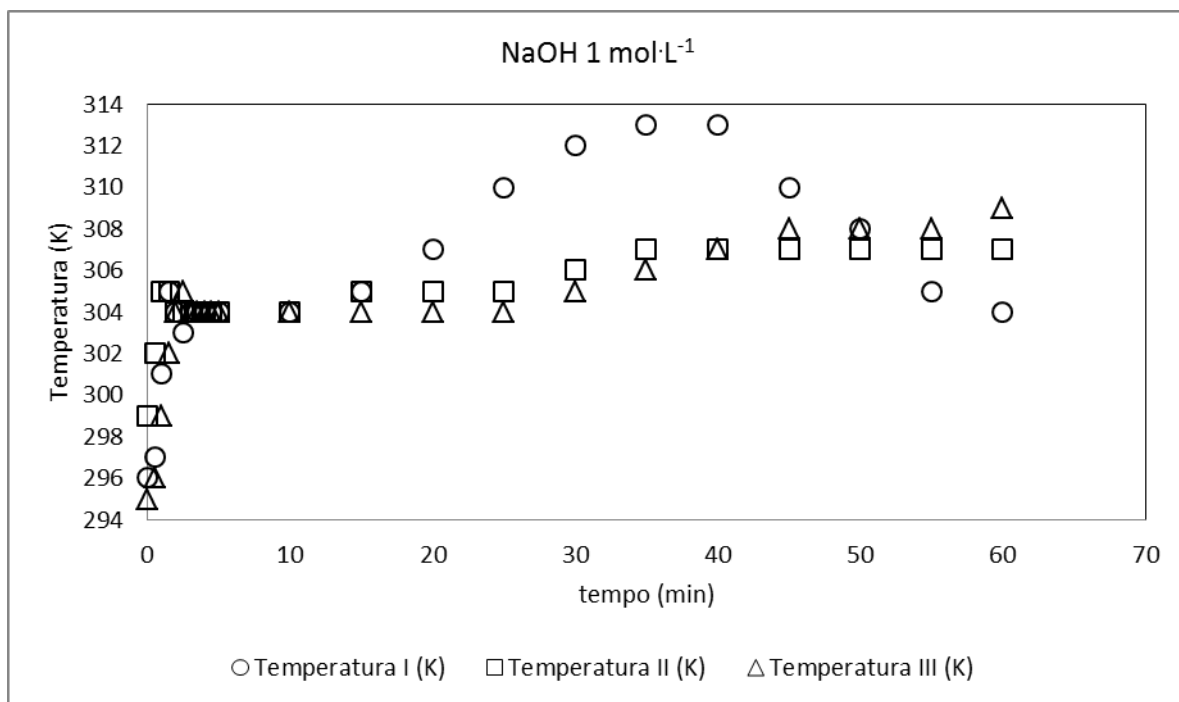


Figura 5.23 – Resultados de temperatura do cátodo da operação da célula de combustível em função do tempo. Formação de hidrogênio a partir da reação entre alumínio e água em solução de NaOH 1 mol·L⁻¹

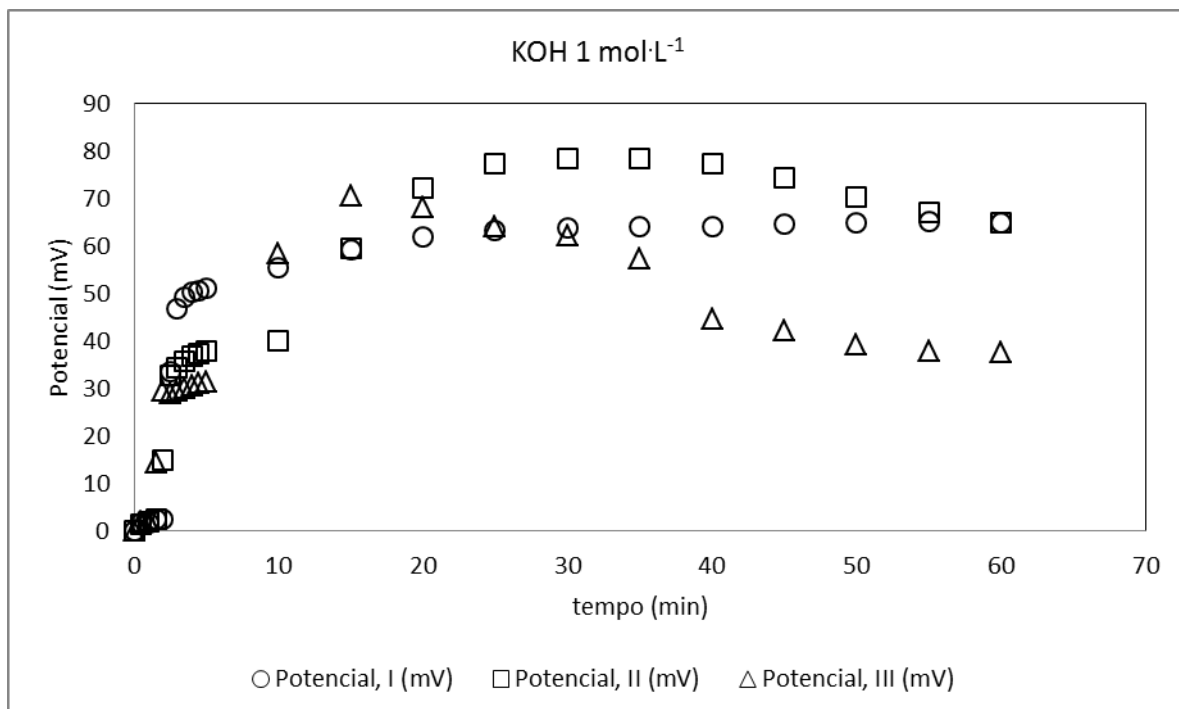


Figura 5.24 – Resultados de potencial elétrico da operação da célula de combustível em função do tempo. Formação de hidrogênio a partir da reação entre alumínio e água em solução de KOH 1 mol·L⁻¹

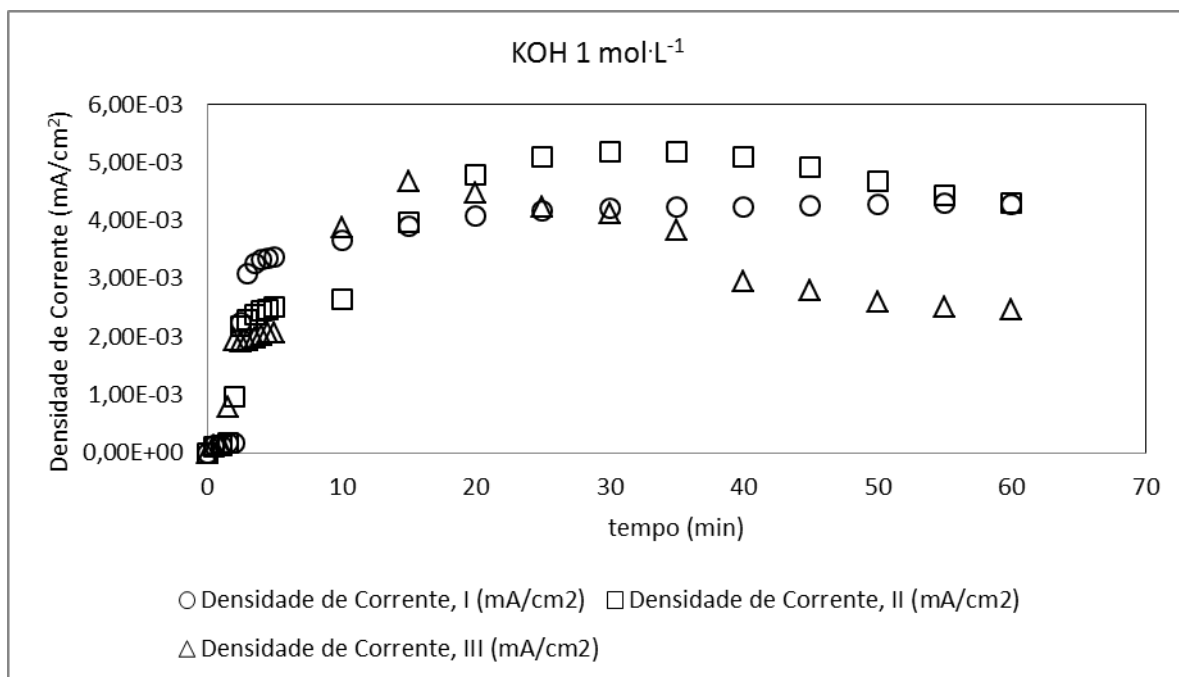


Figura 5.25 – Resultados de densidade de corrente da operação da célula de combustível em função do tempo. Formação de hidrogênio a partir da reação entre alumínio e água em solução de KOH 1 mol·L⁻¹

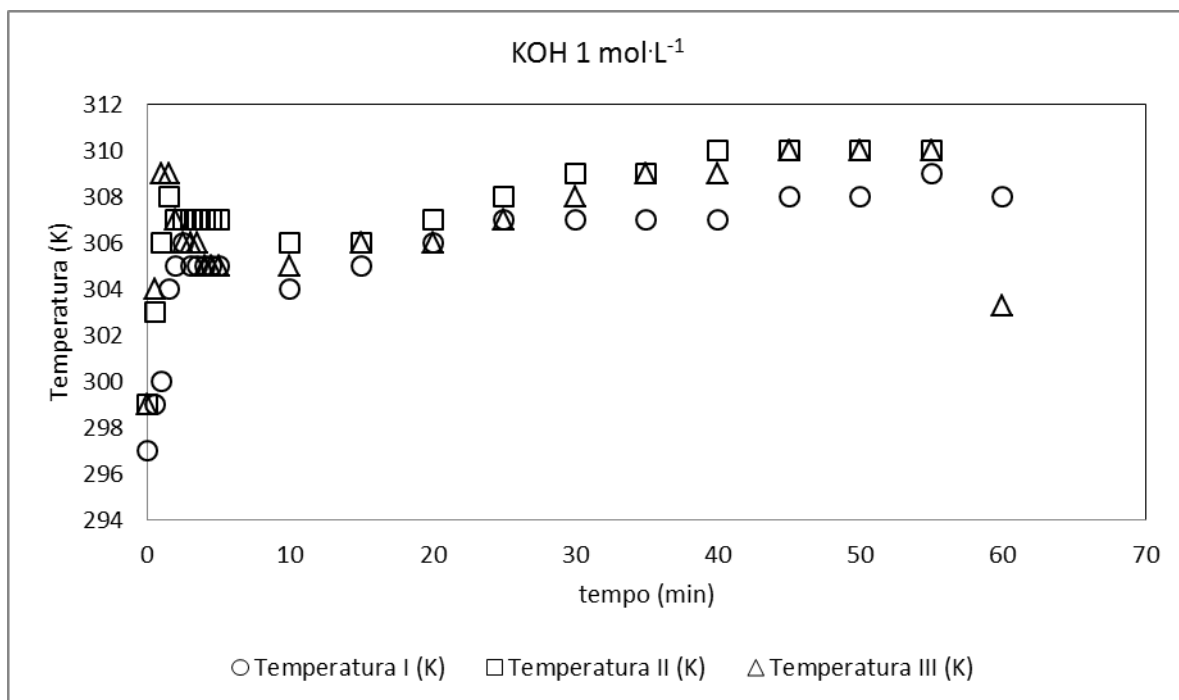


Figura 5.26 – Resultados de temperatura do cátodo da operação da célula de combustível em função do tempo. Formação de hidrogênio a partir da reação entre alumínio e água em solução de KOH 1 mol·L⁻¹

Analisando-se as Figuras 5.21 a 5.23, verifica-se que, quando da operação com a membrana nova e seca no Experimento I, obteve-se o maior valor de potencial e corrente no menor tempo possível, quando comparados com os dois experimentos seguintes, onde a membrana já está úmida devido à formação de água da combinação entre hidrogênio e oxigênio bem como do próprio vapor que vem pelo ânodo e atravessa o papel filtro. Sabe-se que a membrana de Nafion® deve possuir um teor adequado de umidade para que a célula de combustível possa operar. Conforme LARMINIE e DICKS (2003), se uma célula de combustível de hidrogênio opera acima de 333 K é necessário um sistema extra de umidificação. Houve uma rápida queda no potencial e na corrente após um tempo aproximado de 30 minutos. Comparando-se os experimentos I e II na Figura 5.24 houve pouca perda de desempenho; todavia, ao comparar-se com o Experimento III (realizado no dia seguinte ao Experimento II e com a membrana já quase seca), o desempenho da célula foi diferente: o período transiente para alcançar potenciais próximos a 80 mV aumentou consideravelmente, o que é ruim, mas ela permaneceu praticamente estável durante todo o experimento. Esta estabilidade pode dever-se ao fato da membrana já estar umedecida o suficiente, sendo assim capaz de realizar o transporte de H⁺; porém, a um período transiente inicial mais lento. A temperatura máxima registrada foi igual a 313 K no Experimento I (Figura 5.23).

Comparando-se os resultados das Figuras 5.21 a 5.23 com aqueles das Figuras 5.24 a 5.26, a geração de hidrogênio na presença de KOH utilizando-se o mesmo MEA apresentou pior desempenho, atingindo um valor máximo de potencial da ordem de 80 mV (associado a uma densidade de corrente aproximada de $5 \cdot 10^{-3} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) e temperatura máxima de 310 K. Todavia, a célula não apresentou decréscimos bruscos, com exceção do Experimento III. Uma das causas possíveis para a lenta ascensão dos valores de potencial e corrente é devido ao fato de que a cinética de corrosão do alumínio na presença de KOH é mais lenta quando comparada com NaOH conforme já mencionado anteriormente; assim, a velocidade de liberação de hidrogênio é menor.

Os resultados com soluções de $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, relativos aos experimentos da Tabela 4.4 (reapresentados na Tabela 5.11), estão ilustrados nas Figuras 5.27 a 5.32.

Tabela 5.11 – Intervalos entre experimentos na concentração de $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ – Utilização de MEA 2

NaOH $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$		KOH $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	
Experimento I 1º dia 09:30 h	Umidade Relativa (%): 71 Temperatura ambiente: 298 K massa de alumínio: 6,5837g	Experimento I 2º dia 10:30 h	Umidade Relativa (%): 74 Temperatura ambiente: 299 K massa de alumínio: 6,6746g
Experimento II 1º dia 14:30 h	Umidade Relativa (%): 71 Temperatura ambiente: 299 K massa de alumínio: 6,6395g	Experimento II 2º dia 15:00 h	Umidade Relativa (%): 74 Temperatura ambiente: 300 K massa de alumínio: 6,64396g
Experimento III 1º dia 18:00 h	Umidade Relativa (%): 74 Temperatura ambiente: 299 K massa de alumínio: 6,6570g	Experimento III 2º dia 18:30 h	Umidade Relativa (%): 71 Temperatura ambiente: 300 K massa de alumínio: 6,4620g

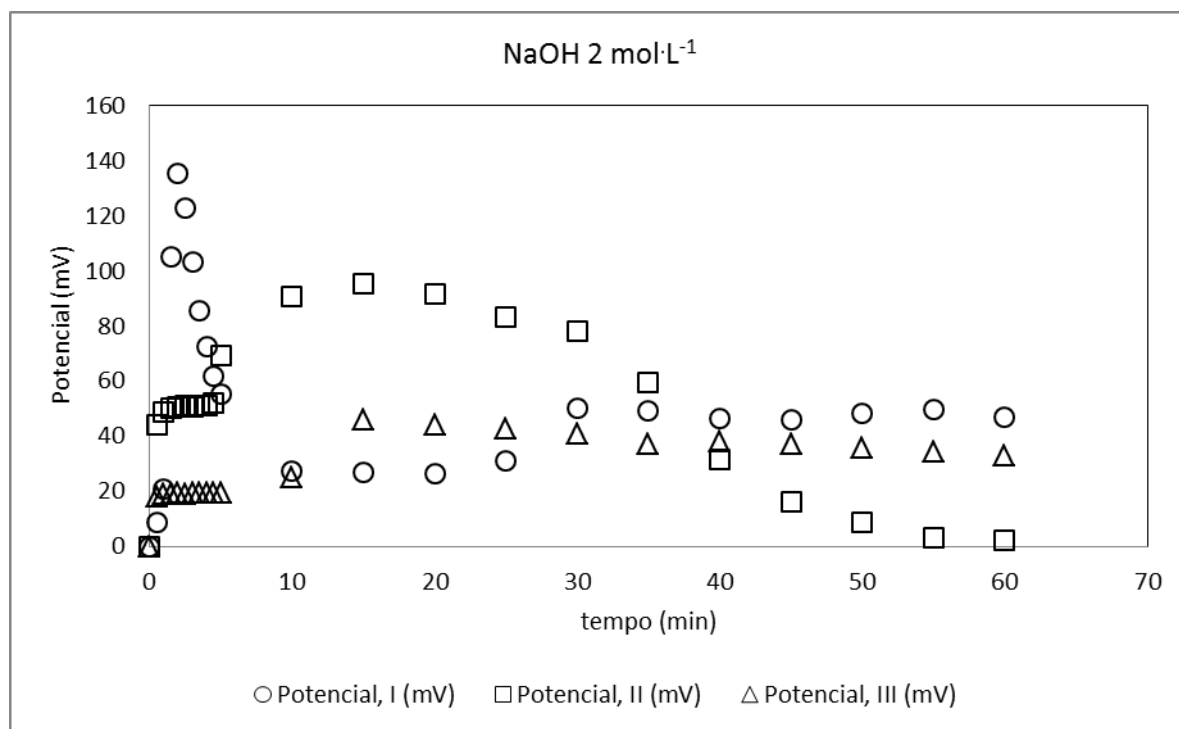


Figura 5.27 – Resultados de potencial elétrico da operação da célula de combustível em função do tempo. Formação de hidrogênio a partir da reação entre alumínio e água em solução de NaOH $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

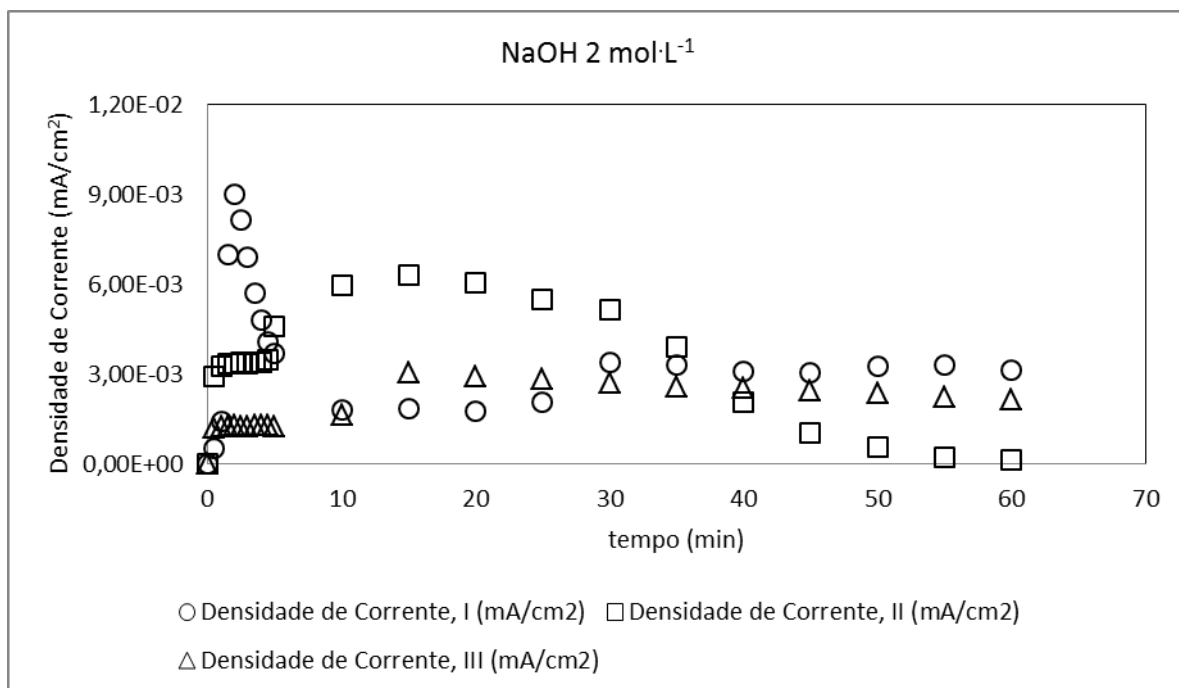


Figura 5.28 – Resultados de densidade de corrente da operação da célula de combustível em função do tempo. Formação de hidrogênio a partir da reação entre alumínio e água em solução de NaOH 2 mol·L⁻¹

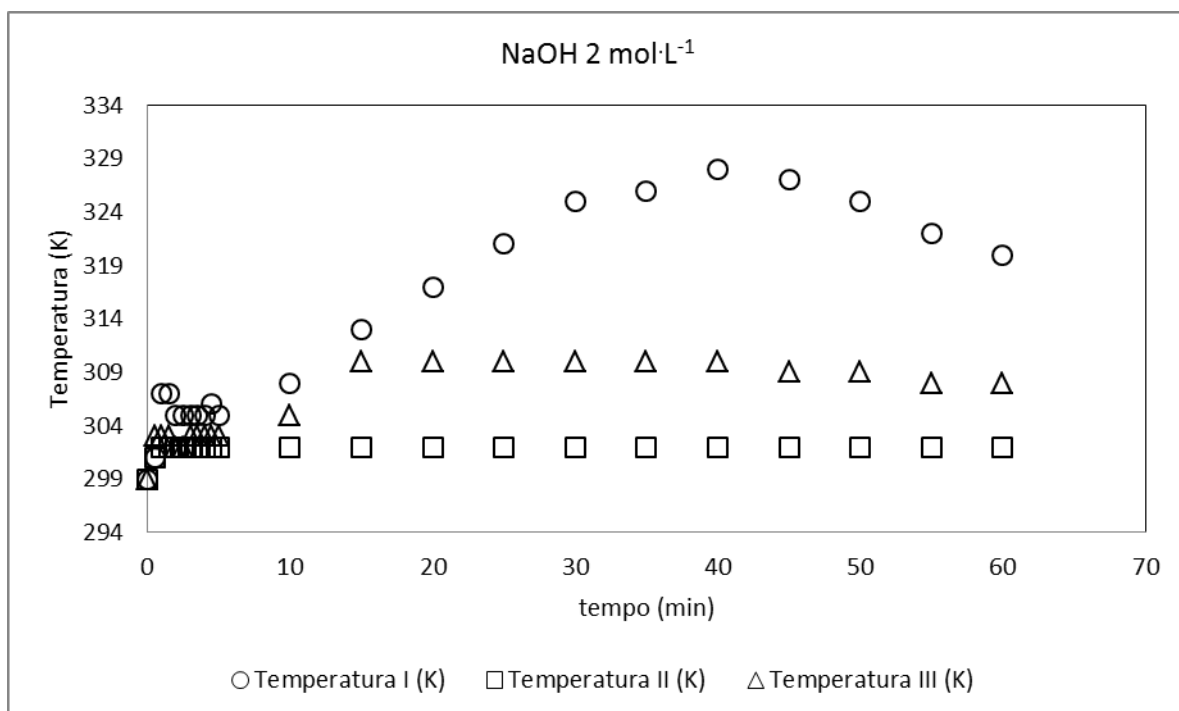


Figura 5.29 – Resultados de temperatura do cátodo da operação da célula de combustível em função do tempo. Formação de hidrogênio a partir da reação entre alumínio e água em solução de NaOH 2 mol·L⁻¹

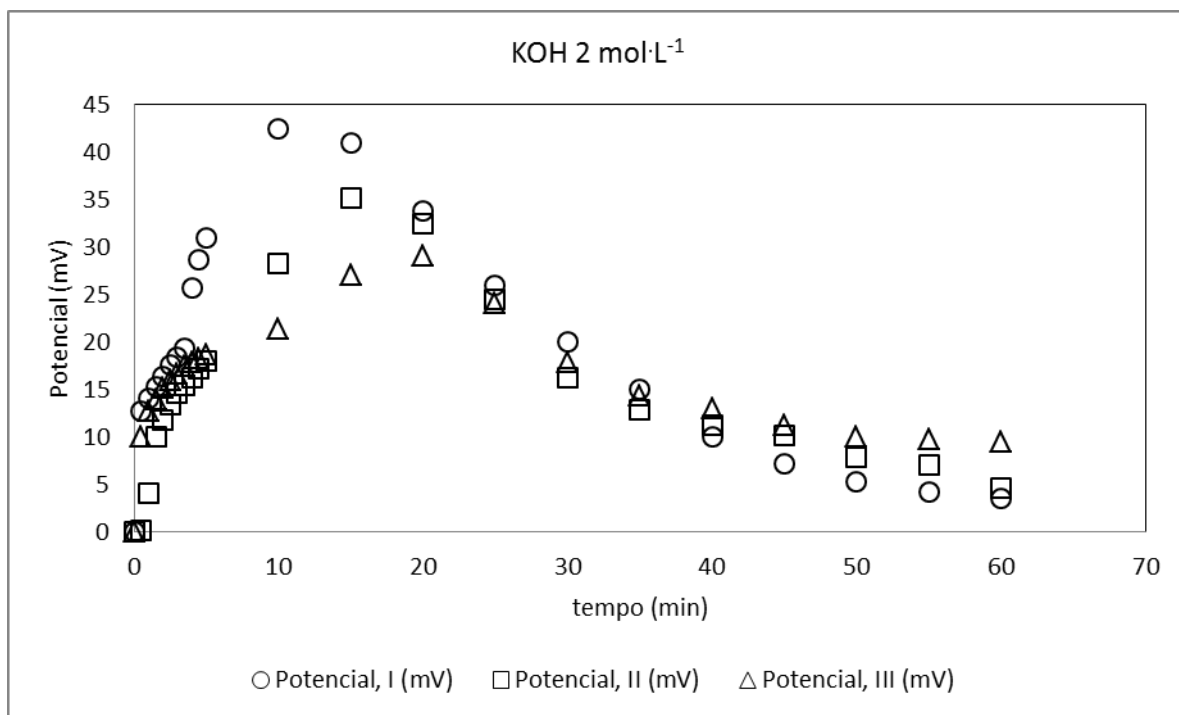


Figura 5.30 – Resultados de potencial elétrico da operação da célula de combustível em função do tempo. Formação de hidrogênio a partir da reação entre alumínio e água em solução de KOH 2 mol·L⁻¹

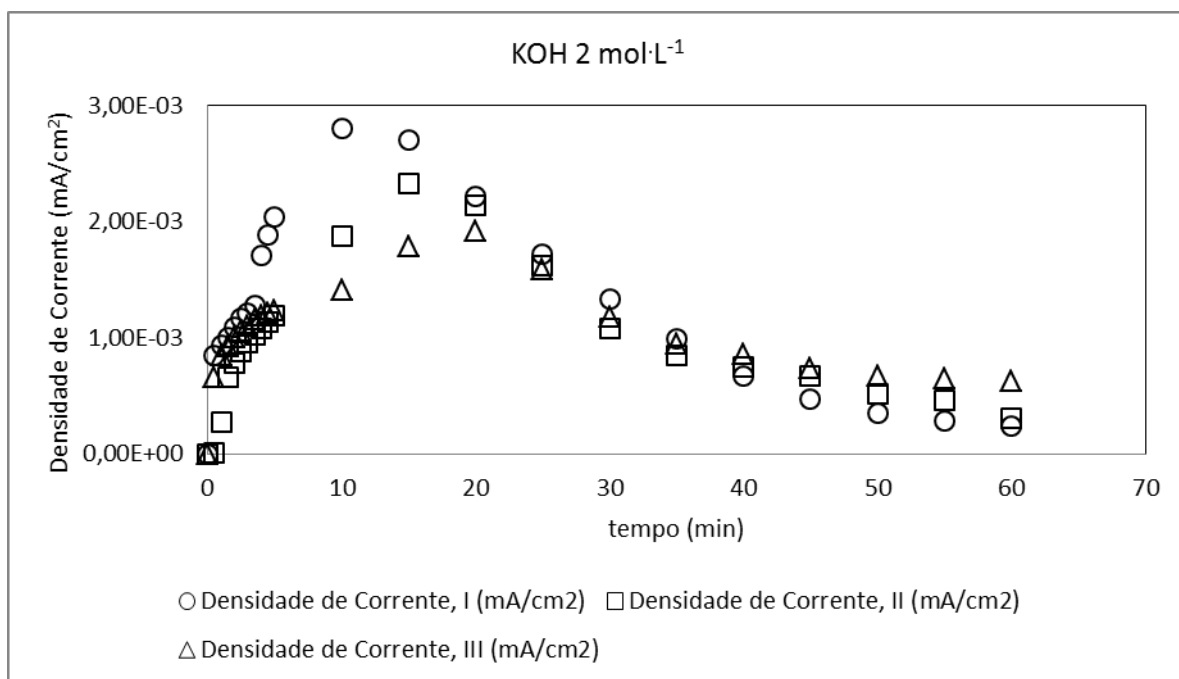


Figura 5.31 – Resultados de densidade de corrente da operação da célula de combustível em função do tempo. Formação de hidrogênio a partir da reação entre alumínio e água em solução de KOH 2 mol·L⁻¹

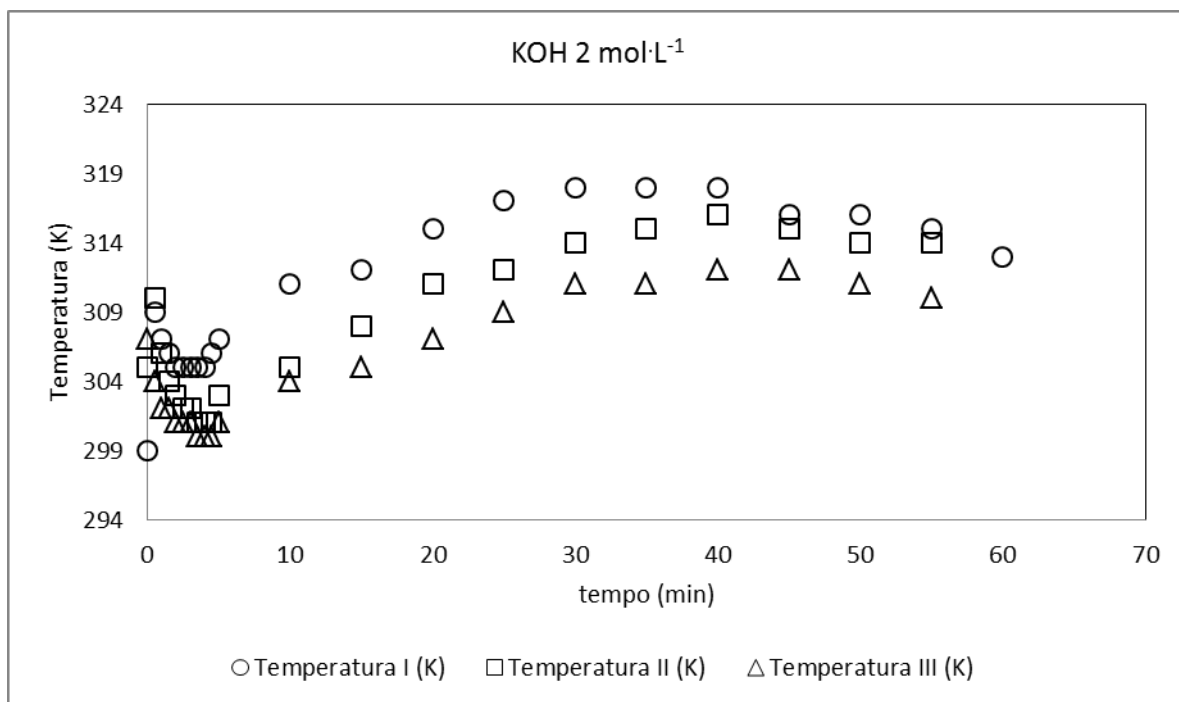


Figura 5.32 – Resultados de temperatura do cátodo da operação da célula de combustível em função do tempo. Formação de hidrogênio a partir da reação entre alumínio e água em solução de KOH 2 mol·L⁻¹

Os resultados expressos nas Figuras 5.27 a 5.32 demonstram que ocorre uma rápida ascensão no potencial e na corrente, seguidos por um rápido decréscimo. No Experimento I da Figura 5.27, já se utilizando um novo MEA seco, este comportamento ocorre entre os tempos de 0 e 5 minutos, aproximadamente. Porém, nos experimentos seguintes, o acréscimo de potencial e corrente foi mais lento, bem como seu decréscimo, ficando a célula praticamente estável, muito provavelmente devido à membrana já pré-umidificada com o Experimento I. Os resultados apresentados nas Figuras 5.30 e 5.31 mostram que foram obtidos máximos valores de potencial e corrente menores do que 50% daqueles observados nas Figuras 5.27 e 5.28. Desta vez, entretanto, ocorreu um forte decréscimo nos três experimentos realizados na concentração de KOH 2 mol·L⁻¹, diferente do observado na concentração anterior, Figuras 5.24 e 5.25. As temperaturas máximas atingidas foram iguais aos valores de 328 K (com NaOH 2 mol·L⁻¹) e 318 K (com KOH 2 mol·L⁻¹). É possível verificar que, com exceção do conjunto de experimentos com KOH 1 mol·L⁻¹ (Figuras 5.24 a 5.26), sempre o Experimento I foi acompanhado de um decréscimo mais rápido da dinâmica da célula de combustível, o que se pode concluir daí que isto se deve ao primeiro uso da membrana, a qual está seca. Ainda neste caso das Figuras 5.24 a 5.26 em particular, a queda no desempenho da célula ocorreu no Experimento III após três dias de experimentos e algumas repetições que ocorreram em virtude de problemas que tiveram que ser resolvidos, relativos a vazamentos de gás e/ou de

solução devido à pressão interna. Isto pode ter prejudicado um pouco mais a membrana do conjunto MEA 1. Além disso, sabe-se que a Nafion®, uma vez desenrolada e umedecida, possui alteradas suas propriedades físico-químicas conforme informações do fabricante (alterações das dimensões do polímero de acordo com a umidade local, descrito por DuPont™ Nafion®, devido ao inchamento) sendo muito difícil obter a mesma reprodutibilidade entre experimentos.

Verifica-se que a densidade de potência entregue pela célula é extremamente pequena quando calcula-se o produto da diferença de potencial pela densidade de corrente utilizando os dados apresentados nas Figuras 5.21 e 5.22; 5.24 e 5.25; 5.27 e 5.28; 5.30 e 5.31. Estes valores encontram-se estando aquém da operação de uma célula de combustível de hidrogênio normal. Como exemplo, HOOGERS, *et al.*, (2003) comparam uma célula de hidrogênio na presença de ar e oxigênio puro obtendo, respectivamente, o valor de potencial igual a 0,4 V para uma densidade de corrente igual a $1000 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $1600 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. A área da célula testada foi igual a 10 cm^2 e a razão entre a pressão do hidrogênio puro alimentado e pressão do cátodo foi igual a 3 bar. Os valores máximos de densidade de potência obtidos foram os seguintes: $8,6\cdot 10^{-7} \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Experimento I, NaOH $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), $4,06\cdot 10^{-7} \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Experimento II, KOH $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), $9,9\cdot 10^{-7} \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Experimento I, NaOH $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) e $1,19\cdot 10^{-7} \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Experimento I, KOH $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Dois grandes explicações podem justificar a rápida queda no desempenho da célula de combustível. A principal diz respeito ao hidrogênio *crossover*. Resultados de medições do fluxo de hidrogênio não reagido realizados por INABA *et al.* (2006) demonstraram que o fenômeno de *crossover* é maior quanto maiores são a pressão do ânodo, temperatura e umidade da célula de combustível. Como exemplo, ao observar-se os resultados da Figura 5.29, verifica-se que no Experimento III (realizado logo em seguida ao Experimento II estando assim a membrana ainda completamente úmida) a temperatura manteve-se em um patamar aproximadamente constante (309 – 310 K) ao passo que a diferença de potencial e a densidade de corrente (Figuras 5.27 e 5.28) já apresentaram uma tendência de queda até o final do experimento e, como consequência, a densidade de potência. Outro exemplo pode ser visualizado nas Figuras 5.21 e 5.22 e Figuras 5.27 e 5.28, no Experimento I (membrana nova e seca). Nestes casos, a súbita queda no desempenho da célula deve-se ao aumento da temperatura e concomitante formação de água na membrana. Este comportamento pode ser justificado de acordo com os resultados obtidos por INABA *et al.* (2006), onde as medições

de hidrogênio *crossover* são menores quanto menor é a temperatura de operação e o teor de água da célula. A diminuição do potencial de circuito aberto também foi observada. As mesmas conclusões foram obtidas por BAIK *et al.* (2013), em medições locais da vazão de hidrogênio *crossover* em uma célula de combustível de mesma área (igual a 25 cm²) da utilizada no trabalho de INABA *et al.* (2006). Estes autores ainda postulam a formação de peróxidos intermediários na reação catódica bem como a combustão catalítica de hidrogênio pelo lado anódico como fatores que também podem contribuir para a redução do desempenho da célula de combustível, a qual é consequência da degradação da membrana (perda de íons fluoreto do polímero) e a diminuição do potencial de circuito aberto com o passar do tempo.

Os resultados obtidos ainda podem ser discutidos analisando-se o efeito da degradabilidade da membrana e *crossover*, e das medições de permeação de hidrogênio em Nafion® realizadas por KOCHA *et al.* (2006), onde o efeito de oxigênio *crossover* também foi estudado. Este fluxo de oxigênio seria responsável pela formação de radicais peróxidos e hidroperóxidos (da mesma forma que discutido por INABA *et al.*, 2006) os quais acabam reagindo com o polímero e reduzindo sua vida útil. Estes fenômenos descritos também explicam o porquê da não reprodutibilidade entre cada experimento, o que é devido a alterações físico-químicas na estrutura da membrana, bem como a outros problemas operacionais. Quanto a estes outros problemas, destaca-se a ausência de regiões de contato do sistema ânodo-membrana-cátodo que perfaz o MEA, e que muito provavelmente tenha sido um dos principais responsáveis pela permeação de hidrogênio *crossover*.

HIMANEN *et al.* (2007) estudaram uma célula de combustível de 6 cm² também do tipo *free-breathing* ou respiro livre e com alimentação *dead-end* ou perpendicular utilizando hidrogênio pressurizado (0,1 e 0,25 barg), seco e umidificado. O limite de pressão igual a 0,25 barg foi utilizado devido a problemas de vazamento de gás em pressões maiores, da mesma forma que verificado em alguns experimentos realizados nesta tese. Em um intervalo de tempo aproximado de 8 horas, a queda no potencial da célula foi de 0,71 - 0,725 V até a faixa de 0,695 – 0,715 V, aproximadamente, com alimentação estequiométrica de hidrogênio na pressão de 0,25 barg e em diferentes condições de umidade. A queda no potencial é mais significativa na pressão de 0,1 barg e sob condições úmidas com a célula fechada, onde a variação ocorre de 0,705 a 0,665 V, aproximadamente. Comparando-se os resultados de HIMANEN *et al.* (2007) com aqueles apresentados nas Figuras 5.21 a 5.32, verifica-se que a umidade é um fator mais crítico na operação de uma célula de combustível onde o cátodo

alimenta-se do oxigênio do ar e a alimentação de hidrogênio é em modo *dead-end*, do que em uma célula de combustível comum cujas alimentações são ambas forçadas no modo *crossflow* (tangencial). A presença de uma válvula de purga no ânodo, permanentemente fechada, fazia decrescer o desempenho da célula de combustível, ao invés do uso de uma válvula de purga periodicamente aberta, justamente devido ao acúmulo de água dentro do compartimento, causando *flooding* (inundação). No sistema fechado ilustrado na Figura 4.3 este efeito é o que causa a rápida queda no desempenho da célula de combustível, juntamente com o *crossover*, conforme já mencionado anteriormente.

MATSUURA *et al.* (2011) afirmam que a degradação da membrana é maior na alimentação *dead-end* do que na alimentação *crossflow*, apesar da simplicidade de construção da primeira. A desigualdade na elevação do potencial na interface da membrana (o que facilita a formação de gás carbônico a partir da oxidação do carbono do polímero) é muito maior na alimentação *dead-end* do que na *crossflow*. MATSUURA *et al.* (2011) também realizaram um estudo da degradação da célula de combustível com alimentação *dead-end* no ânodo. Na presença de um sistema de purga dos gases de *crossover* e do excesso de água líquida, foi possível recuperar o potencial da célula após determinado intervalo de tempo, por meio de ciclos de purga definidos. Como exemplo, nos primeiros 10 minutos de operação a tensão caiu de 0,7 para 0,6 V e, após a purga, retornou aos 0,7 V, operando assim sucessivamente até o tempo de uma hora. Quanto à degradabilidade da membrana, os referidos autores verificaram que a espessura do cátodo diminuiu em média de 30%, devido ao maior consumo de oxigênio e consequente corrosão da camada catódica. Não ocorreram alterações significativas nas dimensões do ânodo, o que comprova o fato de que a corrosão anódica é menor devido ao menor potencial de interface entre a fase representada pela membrana e aquela representada pelo catalisador (platina suportada sobre carbono). De um modo geral, a perda de espessura na membrana de Nafion® retrata a perda de desempenho da célula estudada quando em operação no modo de circuito aberto, justificando também a não reprodutibilidade dos dados experimentais observada nas Figuras 5.21 a 5.32.

Conclusões parciais - Funcionamento da célula de combustível

A partir dos resultados de operação do novo modelo de célula de combustível proposta, foram obtidas as seguintes conclusões parciais:

- a partida da célula de combustível proposta é relativamente rápida quando o Conjunto Membrana Eletrodo é novo e encontra-se seco; todavia, os valores de potencial elétrico atingem um limite que se encontra pelo menos em metade do valor convencional para células hidrogênio-ar;
- quanto à densidade de corrente, os valores encontram-se ainda menores do que àqueles esperados pela teoria, o que resultou em medidas muito pequenas de potência entregue pela célula;
- os experimentos não foram reproduzíveis em termos de valores numéricos; contudo, a dinâmica do sistema apresentou características semelhantes para todos os experimentos: aumento do potencial elétrico e da corrente até um ponto de máximo ou platô que se manteve por determinado tempo seguido de quedas bruscas ou mais suaves; de acordo com a concentração de álcali utilizada e o teor de umidade da membrana;
- as variações na temperatura foram semelhantes para os experimentos; porém um estudo mais aprofundado com medições na temperatura tanto da solução alcalina quanto de outros pontos da célula de combustível se faz necessário;
- aumento da compressão do sistema ânodo-membrana-cátodo (MEA) de forma a minimizar o fenômeno de *crossover* e evitar acúmulo excessivo de água líquida;
- melhorias nas vedações do dispositivo são necessárias de forma a minimizar os efeitos de vazamento de gás e de solução alcalina, quando a pressão do gás dentro da célula aumentar além do esperado. Sugere-se mudar a alimentação interna de perpendicular para tangencial, adicionando-se um separador bipolar ou similar apenas pelo lado do ânodo e o menos espesso possível, de forma a minimizar o peso do dispositivo.

5.5 Simulação numérica da célula de combustível

Os resultados de consumo de oxigênio mostram que ocorre apenas um decréscimo de 0,12 % na fração mássica de oxigênio no cátodo entre o tempo inicial e o tempo final. Este consumo tão pequeno é justificado pela ordem de grandeza nos valores de densidade de corrente, que podem ser verificados nos resultados apresentados nas Figuras 5.21 a 5.32. Ao se realizar a simulação até um tempo aproximado de 2,7 horas, o comportamento da densidade de corrente líquida pode ser visualizado conforme Figura 5.33.

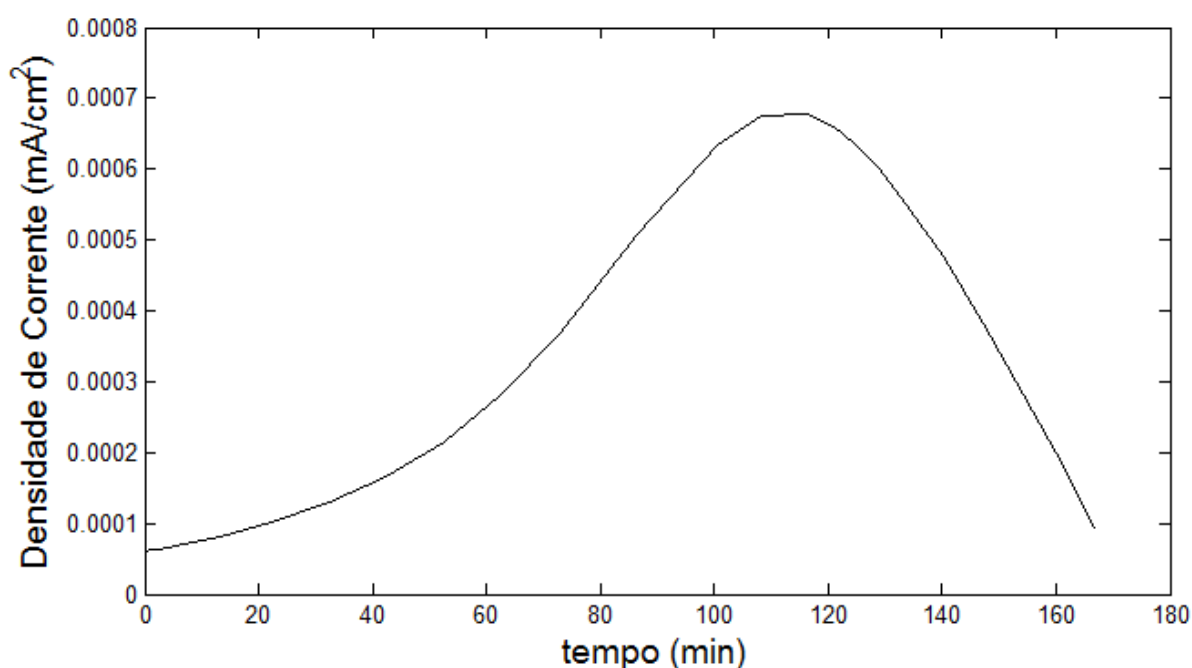


Figura 5.33 – Simulação dinâmica da densidade de corrente líquida para um tempo de 2,7 horas (10^4 s), para o sistema ilustrado na Figura 3.1, representativo da célula de combustível ilustrada na Figura 4.3.

A curva apresentada na Figura 5.33 apresenta um platô de corrente ao final do tempo total de simulação. Este platô é semelhante ao encontrado nas Figuras 5.22 (Experimento III), Figura 5.25 (Experimentos I e II) e Figura 5.31 (Experimentos I, II e III), sendo que, nesta última, os platôs de corrente são atingidos em um tempo bem menor do que àqueles da simulação e há um rápido decréscimo até o final do experimento. Todavia, é muito importante ressaltar que a modelagem matemática utilizada para avaliar o comportamento da célula de combustível da Figura 4.3 não ainda não é capaz de fazer previsões confiáveis da parte experimental, visto que tal modelo ainda não foi validado de forma adequada e ainda encontra-se incompleto.

Nas Figuras 5.22 (Experimentos I e II) e Figura 5.25 (Experimento III) esta diminuição na densidade de corrente é observada; contudo, tal diminuição ocorre com valores em uma ordem de grandeza maiores do que os valores simulados. No caso da curva apresentada na Figura 5.28, somente para o Experimento II pode se considerar que ocorre um platô de corrente seguido de um rápido decréscimo conforme previsto na curva apresentada na Figura 5.33 (ainda que em intervalos de tempo menores). Quanto à diferença de potencial da célula com o tempo, o comportamento está ilustrado na Figura 5.34:

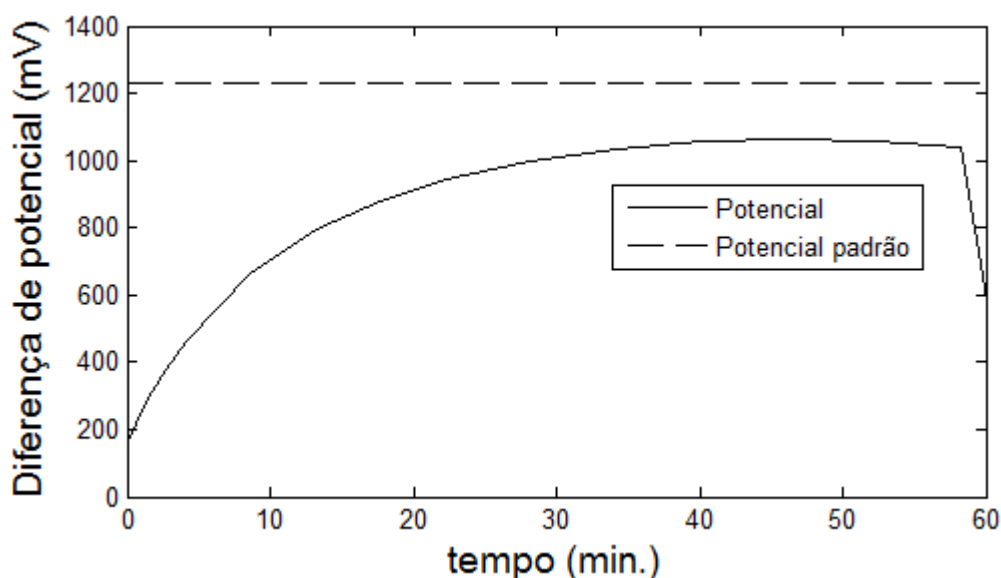


Figura 5.34 – Simulação dinâmica da diferença de potencial para um tempo de 1 hora, para o sistema ilustrado na Figura 3.1, representativo da célula de combustível ilustrada na Figura 4.3.

Comparando-se o resultado da simulação ilustrado na Figura 5.34 com os dados experimentais obtidos, verifica-se que estes se encontram pelo menos em uma ordem de grandeza abaixo dos valores numéricos. O maior valor de potencial obtido foi em torno de 135 mV no Experimento I, ilustrado na Figura 5.27, obtido em um tempo aproximadamente igual a 2 min. Todavia, nos testes preliminares com alumínio de mais alta pureza na forma de placas, obtiveram-se valores máximos pouco maiores que 350 mV e em um tempo de até 5 min. Isto sugere que mesmo utilizando o alumínio do corte de fundo das latas de refrigerante, o arraste de impurezas é um sério obstáculo à operação deste tipo de célula de combustível, de forma que o sistema de filtração de gases deve ser melhorado. Quanto ao comportamento qualitativo e dinâmico da curva de potencial *versus* tempo, verifica-se que ela se encontra de acordo com o observado experimentalmente, cujos resultados estão apresentados nas Figuras 5.24 (Experimento III), Figura 5.27 (Experimento II) e Figura 5.30 (Experimentos I, II e III). Na Figura 5.27 observa-se um pico mais acentuado seguido de uma queda brusca de potencial no Experimento I, não sendo reproduzível pela simulação. Já a lenta

dinâmica de crescimento de potencial evidenciado pela curva na Figura 5.34 é devido ao aumento da umidificação do MEA, cujo modelo é representado pela relação entre os graus de saturação no cátodo e no ânodo, conforme Equações (3.76) e (3.80). Se a razão entre o teor de água líquida no cátodo e no ânodo é maior que 1, o termo $f(s)$ aumenta e ocorre uma diminuição na resistência ôhmica. Inversamente, se há mais água no ânodo do que no cátodo, então $f(s)$ torna-se menor do que 1, e a resistência do sistema aumenta. Verifica-se também que a curva não atinge o potencial de circuito aberto ou potencial padrão (cujo valor é igual a 1229 mV) representado na linha tracejada da Figura 5.34. Em células de combustível típicas, os valores obtidos para a diferença de potencial (em estado estacionário) para uma única célula variam de 700 até aproximadamente 1100 mV, dependendo de fatores como: pureza e pressão do hidrogênio alimentado no ânodo, concentração de oxigênio no cátodo, temperatura de operação, condutividade elétrica dos materiais internos (especialmente os pratos bipolares), dentre outros.

Na Figura 5.35 está apresentado o histórico de temperatura e mais dois parâmetros importantes: condutividade elétrica e teor de água na membrana.

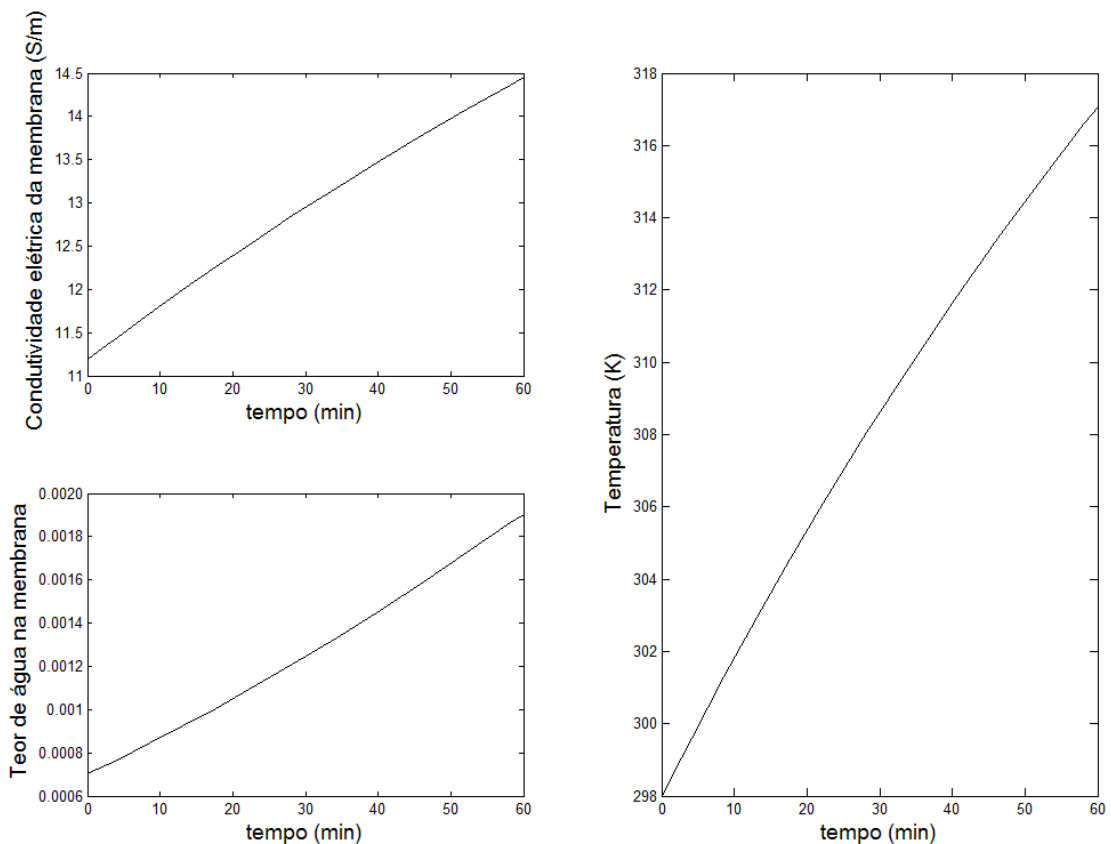


Figura 5.35 – Simulação dinâmica da temperatura do cátodo, condutividade elétrica e teor de água na membrana para um tempo de 1 hora, para o sistema ilustrado na Figura 3.1, representativo da célula de combustível ilustrada na Figura 4.3.

A previsão na elevação da temperatura é verificada pela simulação. De acordo com os dados experimentais a temperatura máxima, dependendo do experimento, varia de 302 K (Experimento II, presença de NaOH $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, conforme Figura 5.29) até 328 K (Experimento I, presença de NaOH $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, Figura 5.29). Todavia, ao contrário dos experimentos, a curva de simulação da temperatura apresentada na Figura 5.35 se mostra sempre ascendente. Isto provavelmente deve-se ao fato de que, como na simulação admitiu-se uma vazão de alimentação de hidrogênio e temperatura de alimentação deste gás como sendo constantes, a carga térmica do gás proveniente do reator logo abaixo mantém-se a mesma. No experimento real, sabe-se que a velocidade de formação de hidrogênio atinge um pico e depois começa a decair, devido à predominância da etapa da reação química controlada pela transferência de massa, como já discutido anteriormente. Além disso, devido ao consumo do alumínio, o qual é o reagente limitante, a própria reação torna-se mais lenta, liberando assim menor vazão de gás para alimentação na célula de combustível.

Verifica-se também por meio da Figura 5.35 que a condutividade elétrica da membrana aumenta com o tempo, bem como o teor de água líquida, ambos calculados pelas Equações (3.77), (3.78) e (3.79), respectivamente, o que evidencia o aumento da umidificação na membrana. Esta afirmação confirma-se nos resultados de simulação expressos nas Figuras 5.36 e 5.37, onde se visualiza os graus de saturação de água líquida no ânodo e no cátodo, respectivamente.

Conforme já mencionado para a curva expressa na Figura 5.33, como não foi realizada uma validação consistente do modelo, a predição no comportamento da diferença de potencial e da temperatura em função do tempo deve ser interpretada com cautela, considerando-se apenas o comportamento puramente qualitativo de tais curvas obtidas frente às curvas experimentais.

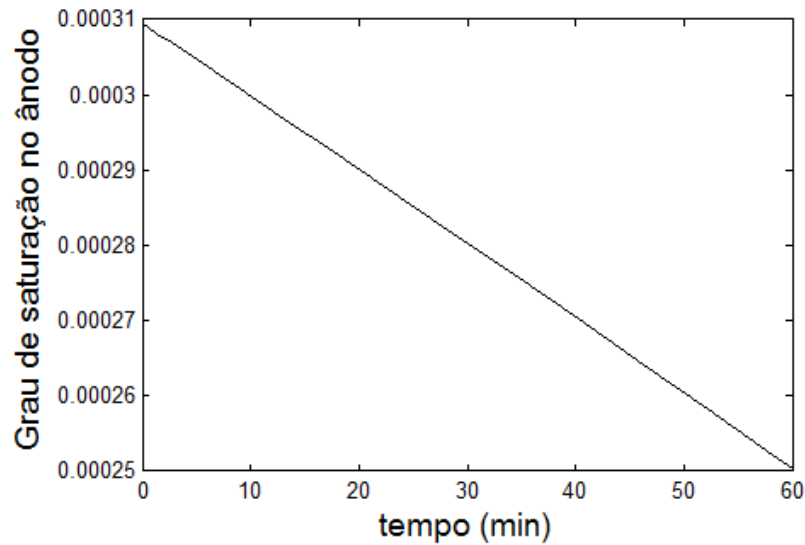


Figura 5.36 – Grau de saturação de água no ânodo em função do tempo, para o sistema ilustrado na Figura 3.1, representativo da célula de combustível ilustrada na Figura 4.3.

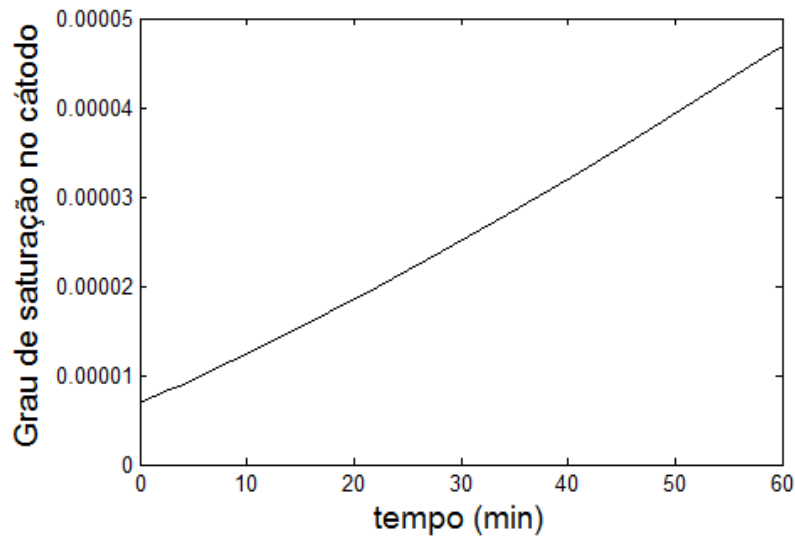


Figura 5.37 – Grau de saturação de água no cátodo em função do tempo, para o sistema ilustrado na Figura 3.1, representativo da célula de combustível ilustrada na Figura 4.3.

Por meio das Figuras 5.36 e 5.37, observa-se que as dinâmicas de comportamento da fração de água líquida são diferentes nas regiões anódica (decrecente) e catódica (crescente). O aumento de água líquida no cátodo é mais facilmente compreensível, pois é a região onde ocorre a formação da água, sendo que parte dela se condensa, de acordo com a pressão de saturação local. No caso do ânodo, apesar de receber uma vazão de umidade constante de acordo com a Equação (3.36), esta umidade não se condensa de forma rápida o suficiente, de forma que a maior parte da água migra na direção do cátodo passando pela membrana. Assim, a fração de água líquida, apesar de ser pequena de acordo com os resultados numéricos, é crescente no cátodo. A ordem de grandeza obtida deveria ser maior, o que melhor justificaria

os valores de densidades de corrente tão pequenos (e não devido à pequena ordem de magnitude na densidade de corrente de troca, j_0), pois a contribuição do termo $(1-s)$ seria maior nas Equações (3.65) e (3.66). Após os experimentos verificou-se que cada MEA encontrava-se bem umedecido, o que sugere que os valores de fração de água líquida são bem maiores do que àqueles previstos na simulação (sendo provavelmente próximos à unidade, o que estaria causando a inundação do cátodo - *flooding* e por isso decaindo rapidamente o desempenho da célula de combustível).

As curvas apresentadas na Figura 5.38 melhor exemplificam o fato de porque o desempenho da célula de combustível encontra-se muito aquém do esperado. Ela apresenta a relação molar entre o hidrogênio alimentado e aquele que é efetivamente oxidado no ânodo, dando uma ideia do grau do *crossover* envolvido, bem como da relação entre as vazões molares de oxigênio alimentado (via difusão, conforme Equação 3.37) e hidrogênio proveniente da reação entre alumínio e água (onde, conforme já mencionado, supôs-se constante, conforme Equação 3.35).

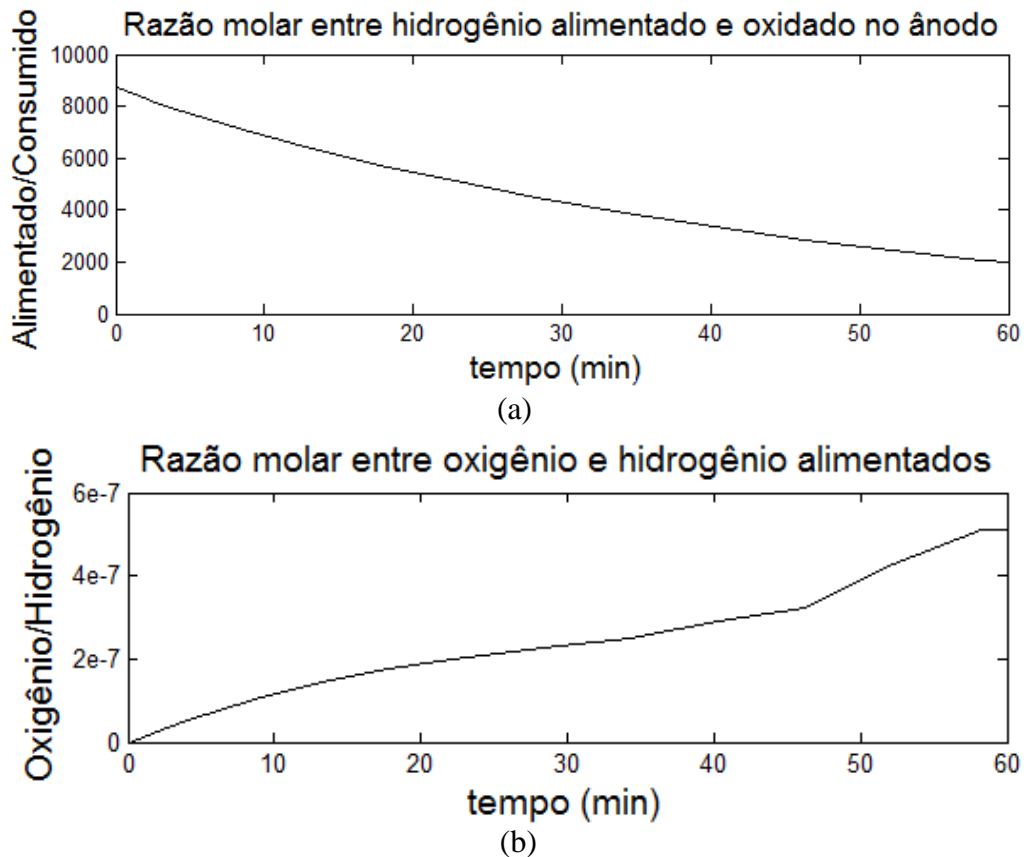


Figura 5.38 – Simulação das razões molares entre: (a) hidrogênio alimentado/consumido no ânodo e (b) oxigênio/hidrogênio alimentados, para o sistema ilustrado na Figura 3.1, representativo da célula de combustível ilustrada na Figura 4.3.

Analisando-se a Figura 5.38(a), verifica-se que a relação entre hidrogênio alimentado e o que é efetivamente consumido na reação anódica é muito elevada; ou seja, o teor de hidrogênio *crossover* é muito grande, apesar de este decrescer com o passar do tempo. Neste modelo não se considera que o hidrogênio *crossover* reage com o oxigênio do cátodo; todavia, este é um fenômeno que pode ocorrer e contribuir ainda mais para a diminuição do desempenho de qualquer célula de combustível.

Quanto à curva apresentada na Figura 5.38(b), pode-se considerar que esta curva é aquela que exemplifica o grande problema encontrado na operação da célula de combustível ilustrada na Figura 4.3: a relação sub-estequiométrica entre oxigênio e hidrogênio. Para que a reação de formação da água ocorra, são necessárias proporções estequiométricas (relação igual a $\frac{1}{2}$ para a reação hidrogênio-oxigênio) ou então oxigênio em excesso fornecido, de forma a minimizar as perdas devido ao transporte de massa do reagente limitante, o qual neste caso é o oxigênio. O oxigênio alimentado por difusão a partir do ar circundante do cátodo (o que caracteriza uma *breathing cell*) não apresenta vazão suficiente para oxidar o hidrogênio fornecido na velocidade de formação a partir da corrosão alcalina do alumínio de forma a gerar valores de diferença de potencial, corrente e potência adequadas para esta configuração de célula de combustível proposta. Verifica-se que a simulação prevê um aumento desta relação estequiométrica, o que é uma vantagem. Entretanto, este aumento não ocorre em um tempo suficientemente rápido de forma a recuperar o desempenho da célula, mantendo-se sempre muito abaixo da relação estequiométrica mínima adequada. Da mesma forma, o decréscimo apresentado na curva da Figura 5.38(a) não é suficiente para minimizar a quantidade de hidrogênio não reagido, pois em um tempo de uma hora, verifica-se que a relação entre o hidrogênio que é alimentado e o que é consumido é da ordem de $2 \cdot 10^3$, apesar de representar uma diminuição aproximada de 78% de hidrogênio *crossover* em relação ao tempo inicial. Apesar destes problemas, verifica-se que a relação entre as densidades de corrente de troca anódica e catódica previstas é elevada, conforme ilustrado na Figura 5.39.

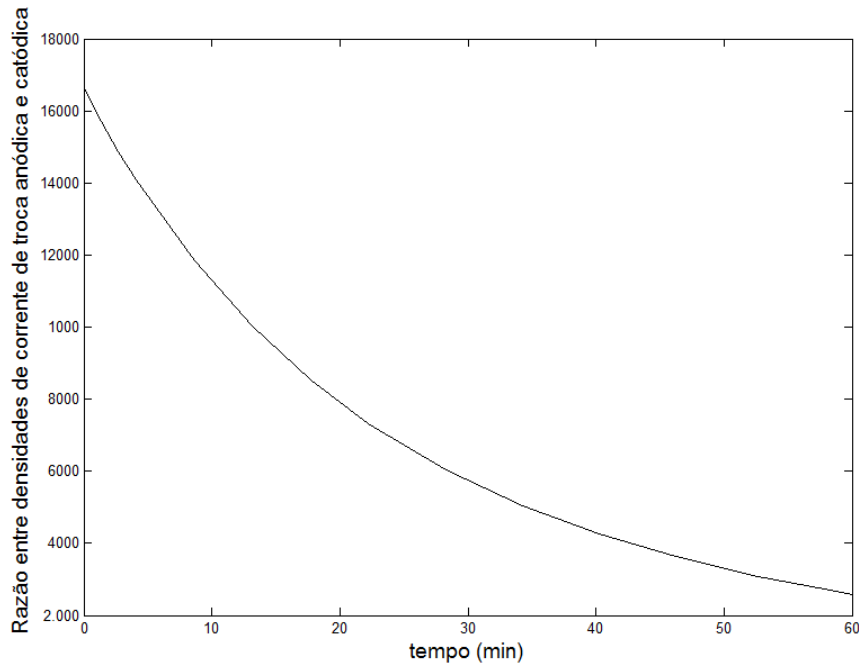


Figura 5.39 – Razão entre densidades de corrente de troca em função do tempo, para o sistema ilustrado na Figura 3.1, representativo da célula de combustível ilustrada na Figura 4.3.

A curva apresentada na Figura 5.39 consiste na razão entre $j_{0,a} = 0,02 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ e a Equação (3.68), onde $j_{0,c}$ é uma função da temperatura e, por conseguinte, do tempo. Com o aumento da temperatura, a densidade de corrente de troca catódica cresce, de forma que a velocidade da reação catódica também. Na Figura 5.39, a relação entre as densidades de corrente de troca é relativamente elevada, o que é um pré-requisito para um funcionamento adequado da célula de combustível. Apesar disto, o valor de $j_{0,a}$ deve ser maior para que a oxidação do hidrogênio no ânodo também o seja, minimizando o efeito de *crossover* ilustrado na Figura 5.38(a). Além disto, a compactação do MEA deve ser maior, pois se verificou que uma simples compressão manual aumentava o potencial, decrescendo a resistência elétrica, quando medido fora de operação. É possível que os gases da alimentação e mesmo o oxigênio não reagido estejam se difundido nos interstícios do conjunto ânodo-membrana-cátodo, o que estaria prejudicando os mecanismos de transporte de íons H^+ e de água líquida.

Conclusões parciais - Simulação numérica da célula de combustível

Com base nos resultados de simulação obtidos, podem-se obter as seguintes conclusões parciais:

- as curvas de diferença de potencial e densidade de corrente do modelo numérico são similares ao comportamento verificado experimentalmente; porém nas simulações a célula de combustível leva um tempo bem maior até atingir os valores máximos ou platôs destas variáveis;
- os valores da diferença de potencial prevista são maiores do que os verificados experimentalmente (porém, mais adequados ao que se espera de uma célula de combustível real). Já a densidade de corrente encontra-se, de forma geral, uma ordem de grandeza abaixo dos dados experimentais, e é consequência do pequeno valor da densidade de corrente de troca anódica admitido devido às limitações de convergência já mencionadas. Todavia, medições da densidade de corrente de troca devem ser realizadas de forma a confirmar se ela realmente cai a valores da ordem de $0,02 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, apesar da relação numérica prevista entre as densidades de corrente de troca anódica e catódica ser elevada;
- o teor de água na membrana e, de forma geral, no MEA, aumenta com o tempo, o que ratifica a observação experimental, assim como o aumento da temperatura. Todavia, a simulação não reproduziu a estabilização da temperatura, provavelmente por considerar-se que a vazão de hidrogênio alimentada é constante, e não decrescente a partir de certo tempo. O acoplamento deste modelo com as equações diferenciais de reator batelada (balanços molar e de energia) é necessário para confirmar esta consideração;
- o principal fator limitante no desempenho da célula de combustível foi a relação extremamente abaixo da estequiométrica entre oxigênio e hidrogênio, demonstrada na Figura 5.31(b). O fluxo difusivo do oxigênio do ar em direção ao cátodo onde é consumido não é suficiente para que o desempenho da célula de combustível apresente um funcionamento mais condizente com o esperado.
- Como não foi realizada validação do modelo, possíveis previsões para tempos muito longos e sob outras condições experimentais não podem ser tomadas como conclusivas, apesar da semelhança qualitativa da evolução de algumas curvas de corrente e potencial com resultados da simulação. Para tanto, são necessárias melhorias no modelo e nas condições operacionais da célula de combustível.

6. Conclusões finais e sugestões para trabalhos futuros

Com base nos resultados obtidos neste trabalho de pesquisa, utilizando-se alumínio metálico em diferentes configurações (folhas de alumínio com 0,02 mm de espessura, e lâminas com 0,5 e 1 mm de espessura) para a obtenção de hidrogênio através da corrosão alcalina para uma célula de combustível acoplada, pode-se concluir que:

- é possível obter-se um sistema acoplado para geração de energia usando-se alumínio, especialmente de fontes recicláveis, sendo para isto necessário melhorias na engenharia do dispositivo proposto, bem como uma completa avaliação econômica.
- a velocidade da reação de corrosão alcalina do alumínio é dependente da temperatura, concentração e tipo de catalisador utilizado; ou seja, quanto maior a temperatura e a concentração da solução alcalina, mais rápido é o consumo de alumínio. Verificou-se também que a velocidade da reação é maior na presença de soluções de NaOH em relação às de KOH. De acordo com a literatura isto ocorre porque o KOH é mais facilmente atacado pelo CO_2 presente no ar em comparação com o NaOH, diminuindo assim a ação catalítica do KOH;
- a reação de corrosão alcalina do alumínio possui duas etapas controladoras, ou seja uma devido à reação química (cuja ordem é unitária) e outra devido a complexos processos de transferência de massa que ocorrem pela precipitação de hidróxido de alumínio sobre a superfície do metal, que atua como uma barreira à formação e liberação de gás hidrogênio, tornando assim a reação mais lenta;
- a célula de combustível acoplada diretamente a um reator alumínio-água apresenta rápida partida quando a membrana está seca; contudo, o desempenho (expresso em termos de valores de diferença de potencial elétrico e corrente elétrica em função do tempo) encontra-se abaixo dos valores encontrados na literatura. Além disso, o rápido período transiente inicial é

em algumas vezes seguido por uma estabilização ou platô e por um período transiente final onde o dispositivo apresenta valores de corrente e potencial próximos de zero;

- o comportamento qualitativo da célula proposta foi avaliado em termos de um modelo numérico, o qual confirmou que o fluxo difusivo de oxigênio do ar para o cátodo não é suficiente para suprir o hidrogênio fornecido na vazão testada numericamente, o que resultou em hidrogênio *crossover* na membrana, provavelmente devido à existência de vazamentos de gás ou solução;
- mesmo com a presença de um elemento filtrante (papel filtro), não se descarta a hipótese de que o arraste de vapor de solução alcalina tenha contribuído para o baixo desempenho da célula, obstruindo os poros das camadas de difusão e da membrana, ainda que visivelmente não tenham sido encontradas alterações na cor dos mesmos;
- o modelo numérico proposto reproduziu, de forma simplificada e satisfatória, alguns comportamentos verificados nos dados experimentais, mas ainda sem uma capacidade acurada de predição. Todavia, é necessário confirmar se os pequenos valores de densidade de corrente obtidos (tanto na parte experimental quanto na parte numérica) devem-se a pequenos valores de densidade de corrente de troca anódica e catódica (cuja medição deve ser realizada por extrapolação das curvas de Tafel) ou a uma contribuição mais significativa do excesso de água líquida formada e/ou condensada na membrana, e cujos mecanismos de transporte não foram considerados no modelo numérico;

Em face aos resultados obtidos propõem-se algumas sugestões para serem desenvolvidas em trabalhos futuros:

- realização de experimentos com alumínio na forma de esferas ou em pó de forma a comparar os parâmetros cinéticos com àqueles obtidos neste trabalho bem como com os dados da literatura;
- modificação do regime de alimentação de hidrogênio de fluxo cruzado para tangencial por meio da inserção de um separador ou prato bipolar entre a parte superior do reator e a parte inferior do conjunto membrana eletrodo (MEA);
- melhorias na compactação do MEA de forma a evitar ou minimizar o fenômeno de *crossover*;
- melhorias do sistema de filtração do vapor de álcali;

- aproveitamento do calor gerado na reação de consumo do alumínio como fonte de energia extra para auxiliar na alimentação de oxigênio;
- ampliação do modelo numérico com inserção do transporte de água líquida através da membrana (modelos de capilaridade, arraste eletro-osmótico, Lei de Darcy para escoamento em meios porosos, etc.), bem como validação numérica deste modelo ampliado;
- realização de simulações na âmbito da dinâmica de fluidos computacional com o objetivo de melhor compreender os problemas encontrados na célula de combustível proposta;
- levantamento de curvas galvanostáticas e/ou potenciostáticas em potenciostato/galvanostato apropriado após as modificações anteriormente sugeridas, de forma a melhor avaliar o desempenho deste novo tipo de célula de combustível em termos de curvas de diferença de potencial *versus* densidade de corrente.
- ligação em série de vários MEA's para que se obtenha uma potência elétrica maior.
- utilização de outros tipos de membranas (membranas não-fluoradas) as quais também podem ser usadas em células de combustível alternativas.

Bibliografia

ABAL – Associação Brasileira do Alumínio: <http://www.abal.org.br/reciclagem/latas.asp>
http://www.abal.org.br/industria/estatisticas_recicla_latas.asp?canal=8

ABRALATAS - Associação Brasileira dos Fabricantes de Latas de Alta Reciclabilidade:
<http://www.abralatas.org.br/common/html/mitos.php#aluminio>

ADHIKARI, S.; FERNANDO, S.; GWALTNEY, S.R.; TO, S.D.F.; BRICKA, R.M.; STEELE, P.H.; HARYANTO, A. A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol. **International Journal of Hydrogen Economy**, v.32, p.2875-2880, 2007.

ALEKSANDROV, Y.A.; TSYGANOVA, E.I.; PISAREV, A.L. Reaction of aluminum with dilute aqueous NaOH solutions. **Russian Journal of General Chemistry**, v.73, n°5, p.689-694, 2003.

AMPHLETT, J.C.; BAUMERT, R.M.; MANN, R.F.; PEPPLEY, B.A.; ROBERGE, P.R.; RODRIGUES, A. Parametric modeling of the performance of a 5-kW proton-exchange membrane fuel cell stack. **Journal of Power Sources**, v.49, p.349-356, 1994.

AMPHLETT, J.C.; MANN, R.F.; PEPPLEY, B.A.; ROBERGE, P.R.; RODRIGUES, A. A model predicting transient responses of proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.61, p.183-188, 1996.

ANTOLINI, E. Recent developments in polymer electrolyte fuel cell electrodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.34, p.563-576, 2004.

ANTOLINI, E.; GIORGI, L.; POZIO, A.; PASSALACQUA, E. Influence of Nafion loading in the catalyst layer of gas-diffusion electrodes for PEFC. **Journal of Power Sources**, v.77, p.136-142, 1999.

ANTOLINI, E.; PASSOS, R.R.; TICIANELLI, E.A. Effects of the cathode gas diffusion layer characteristics on the performance of polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.32, p.383-388, 2002.

ANTOLINI, E.; POZIO, A.; GIORGI, L. Morphological characteristics of carbon/polytetrafluoroethylene films deposited on porous carbon suport. **Journal of Materials Science**, v.33, p.1837-1843, 1998.

BAIK, K.D.; KONG, I.M.; HONG, B.K.; KIM, S.H.; KIM, M.S. Local measurements of hydrogen crossover rate in polymer electrolyte membrane fuel cells. **Applied Energy**, v.101, p.560-566, 2013.

BANSAL, R. *Fundamentals of Engineering Electromagnetics*, Taylor & Francis Group, p.12-16, 2006.

BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. *Electrochemical Methods*. John Wiley & Sons, 2nd Ed., p. 87-100, 2001.

BELGIORNO, V.; FEO, G.; ROCCA, C.; NAPOLI, R.M.A. Energy from gasification of solid wastes. **Waste Management**, v.23, p.1-15, 2003.

BERNARDI, D.M.; VERBRUGGE, M.W. A Mathematical Model of the Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell. **Journal of the Electrochemical Society**, v.139, p.2477-2491, 1992.

BESER, J.; PADILLA B. *A New Mexico Hydrogen Cluster Opportunity Assesment – Hydrogen Technology Partnership*, Los Alamos National Laboratory, p.55, 2003.

BESSETTE, R.R.; CICHON, J.M.; DISCHERT, D.W.; DOW, E.G. A study of cathode catalysis for the aluminum/hydrogen peroxide semi-fuel cell. **Journal of Power Sources**, v.80, p.248-253, 1999.

BICÁKOVÁ, O.; STRAKA, P. Production of hydrogen from renewable sources and its effectiveness. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.378, 2012, p.11563-11578.

BOZBIYIK, B.; DANILOV, V.A.; DENAYER, J. An improved tank in series model for PEMFC. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.36, p.14552-14561, 2011.

BRETT, C.M.; BRETT, A.M.O. *Electrochemistry - Principles, Methods and Applications*. Departamento de Química, Universidade de Coimbra, Portugal. Oxford University Press, p.70 - 81, 1993.

BRODRECHT, D.J.; RUSEK, J.J. Aluminum-hydrogen peroxide fuel cell studies. **Applied Energy**, v.74, p.113-124, 2003.

BUNKER, B.C.; NELSON, G.C.; ZAVADIL, K.R.; BARBOUR, J.C.; WALL, F.D.; SULLIVAN, J.P.; WINDISCH, C.F.; ENGELHARDT, M.H.; BAER, D.R. Hydration of passive oxide films on aluminum. **Journal of Physical Chemistry B**, v.106, p.4705-4713, 2002.

CARRIER, X.; MARCEAU E.; LAMBERT, J.F.; CHE, M. Transformations of γ -alumina in aqueous suspensions 1. Alumina chemical weathering studied as a function of pH. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.308, p.429-437, 2007.

CHENG, C.H.; FEI, K.; HONG, C.W. Computer Simulation of hydrogen proton exchange membrane and direct methanol fuel cells. **Computers & Chemical Engineering**, v.31, p.247-257, 2007.

CHOU, T.; TANIOKA, A. A vapor pressure model for aqueous and non-aqueous solutions of single and mixed electrolyte systems. **Fluid Phase Equilibria**, v.137, p. 17-32, 1997.

CHU, H.; YEH, C.; CHEN, F. Effects of porosity change of gas diffuser on performance of proton exchange membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, v.123, p.1-9, 2003.

COOPER, J.S. Design analysis of PEMFC bipolar plates considering stack manufacturing and environment impact. **Journal of power Sources**, v.129, p.152-169, 2004.

COSTAMAGNA, P.; SRINIVASAN, S. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000 - Part I - Fundamental scientific aspects. **Journal of Power Sources**, v.102, p.242-252, 2001.

COX, D.R.; REID, N. *The Theory of the Design of Experiments*, Ed. Chapman & Hall/CRC, p. 232-245, 2000.

DALASM, N.K.H.; FUSHINOBU, K.; OKAZAKI, K. Phase change in the cathode size of a proton exchange membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, v.195, p.7003-7010, 2010.

DALASM, N.K.H.; KERMANI, M.J.; MOGHADDAM, D.G.; STOCKIE, J.M. A parametric study of cathode catalyst layer structural parameters on the performance of a PEM fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.35, p.2417-2427, 2010.

DAVDA, R.R.; SHABAKER, J.W.; HUBER, G.W.; CORTRIGHT, R.D.; DUMESIC, J.A. Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on silica-supported metal catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.43, p.13-26, 2003.

DEMICHELES, R.; CIVALLERI, B.; NOEL, Y.; MEYER, A.; DOVESI, R. **Chemical Physics Letters**, v.465, p.220-225, 2008.

DENG, Z.; LIU, Y.; TANAKA, Y.; YE, J; SAKKA, Y. Modification of aluminum particle surfaces by γ -Al₂O₃ and its effect on the corrosion behavior of Al. **Journal of American Ceramic Society**, v.88, p.977-979, 2005.

DENG, Z.; FERREIRA, J.M.F.; TANAKA, Y.; YE, J. Physicochemical mechanism for the continuous reaction of γ -Al₂O₃-modified aluminum powder with water. **Journal of American Ceramic Society**, v.90, p.1521-1526, 2007.

DHATHATHREYAN, K.S.; RAJALAKSHMI, N. in: BASU, S. *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*, Anamaya Publishers, New Delhi, India, p. 40-103, 2007.

DOCHE, M.L.; RAMEAU, J.J.; DURAND, R.; CATTIN, F.N. Electrochemical behaviour of aluminium in concentrated NaOH solutions. **Corrosion Science**, v.41, p. 805-826, 1999.

DOW, E.G.; BESSETTE, R.R.; SEEBACK, G.L.; ORNDORFF, C.M.; MEUNIER, H.; VANZEE, J.; MEDEIROS, M.G. Enhanced electrochemical performance in the development of the aluminum/hydrogen peroxide semi-fuel cell. **Journal of Power Sources**, v.65, p.207-212, 1997.

DUFAUD, O.; TRAORÉ, M.; PERRIN, L.; CHAZELET, S.; THOMAS, D. Experimental investigation and modelling of aluminum dusts explosions in the 20 L sphere. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 23, p.226-236, 2010.

DuPont™ Nafion® : http://www2.dupont.com/FuelCells/en_US/assets/downloads/dfc201.pdf

Electrocell®: <http://www.electrocell.com.br>

EMREGÜL, K.C.; AKSÜT, A.A. The behavior of aluminum in alkaline media. **Corrosion Science**, v. 42, p.2051-2067, 2000.

GERSON, A.R.; RALSTON J.; SMART, R. S. An investigation of the mechanism of gibbsite nucleation using molecular modeling. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.110, p.105-117, 1996.

GIORGI, L.; ANTOLINI, E., POZIO, A.; PASSALACQUA, E. Influence of the PTFE content in the diffusion layer of low-Pt loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells. **Electrochimica Acta**, v.43, n°24, p.3675-3680, 1998.

GROSJEAN, M.H.; ZIDOUNE, M.; HUOT, J.; ROUÉ, L. Hydrogen generation via alcoholysis reaction using ball-milled Mg-based materials. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.31, p.1159-1163, 2006.

GRÖTSCH, M.; MANGOLD, M. A two-phase PEMFC model for process control purposes. **Chemical Engineering Science**, v.63, p.434-447, 2008.

GUVELIOGLU, G.H.; STENGER, H.G. Computational fluid dynamics simulation of polymer electrolyte membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.147, p.95-106, 2005.

HAM, D.J.; KIM, Y. K.; HAN, S.H.; LEE, J.S. Pt/WC as an anode catalyst for PEMFC: Activity and CO tolerance. **Catalysis Today**, v.132, p.117-122, 2008.

HASHEMI, F.; ROWSHANZAMIR, S.; REZAKAZEMI, M. CFD simulation of PEM fuel cell performance: Effect of straight and serpentine flow fields. **Mathematical and Computer Modelling**, v.55, p.1540-1557, 2012.

HASVOLD, Ø.; JOHANSEN, K.H.; MOLLESTAD, O.; FORSETH, S. STØRKERSEN, N. The alkaline aluminum/hydrogen peroxide power source in the Hugin II unmanned underwater vehicle. **Journal of Power Sources**, v.80, p.254-260, 1999.

HASVOLD, Ø.; LIAN, T.; HAAKAAS, E.; STØRKERSEN, N.; PERELMAN, O.; CORDIER, S. CLIPPER: a long-range, autonomous underwater vehicle using magnesium fuel and oxygen from the sea, **Journal of Power Sources**, v.136, p.232-239, 2004.

HE, W.; YI, J.S.; NGUYEN, T.V. Two-Phase Flow Model of the Cathode of PEM fuel Cells Using interdigitated Flow Fields. **AIChE Journal**, v.46, p.2053-2064, 2000.

HIMANEN, O.; HOTTINEN, T.; TUURALA, S. Operation of a planar free-breathing PEMFC in dead-end mode. **Electrochemistry Communications**, v.9, p.891-894, 2007.

HIRAKI, T.; AKIYAMA, T. Exergetic life cycle assessment of new waste aluminum treatment system with co-production of pressurized hydrogen and aluminum hydroxide. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.34, p.153-161, 2008.

HIRAKI, T.; YAMAUCHI, S.; IIDA, M.; UESUGI, H.; AKIYAMA, T. Process for recycling waste aluminum with generation of high-pressure hydrogen. **Environmental Science and Technology**, v.41, p.4454-4457, 2007.

HIRAKI, T.; TAKEUCHI, M.; HISA, M.; AKIYAMA, T. Hydrogen production from waste aluminum at different temperatures, with LCA. **Materials Transactions**, v.46, p.1052-1057, 2005.

HOLLADAY, J.D.; HU, J.; KING, D.L.; WANG, Y. An overview of hydrogen production technologies. **Catalysis Today**, v.139, p.244-260, 2009.

HOOGERS, G.; BAUEN, A.; CHEN, E.; HART, D.; HINSBERGER, M.; HOGARTH, M.; STONE R.; THOMPSETT, D. *Fuel Cell Technology Handbook*, CRC Press, 2003.

HU H.; QIAO, M.; PEI, Y.; FAN, K.; LI, H.; ZONG, B.; ZHANG, X. Kinetics of hydrogen evolution in alkali leaching of rapidly quenching Ni-Al alloy, **Applied Catalysis A: General**, v.252, p.173-183, 2003.

INABA, M.; KINUMOTO, T.; KIRIAKE, M.; UMEBAYASHI, R.; TASAKA, A.; OGUMI, Z. Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells. **Electrochimica Acta**, v.51, p.5746-5753, 2006.

ISHIDA, M.; WEN, C.Y. Comparison of zone-reaction model and unreacted-core shrinking model in solid-gas reactions - I - Isothermal analysis. **Chemical Engineering Science**, v.26, p.1031-1041, 1971.

ISHIDA, M.; WEN, C.Y.; SHIRAI, T. Comparison of zone-reaction model and unreacted-core shrinking model in solid-gas reactions - II - Non-isothermal analysis. **Chemical Engineering Science**, v.26, p.1043-1048, 1971.

ISMAIL, M.S.; HUGHES, K.J.; INGHAM, D.B.; MA, L.; POURKASHANIAN, M. Effects of anisotropic permeability and electrical conductivity of gas diffusion layers on the performance of proton exchange membrane fuel cells. **Applied Energy**, v.95, p.50-63, 2012.

IZHAR, S.; NAGAI, M. Cobalt molybdenum carbides as anode electrocatalyst for proton exchange membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, v.182, p.52-60, 2008.

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

JUNG, C.R.; KUNDU, A.; KU, B.; GIL, J.H.; LEE, H.R.; JANG, J.H. **Hydrogen from aluminum in a flow reactor for fuel cell applications**, v.175, p.490-494, 2008.

KABBABI, A.; FAURE, R.; DURAND, R.; BEDEN, B.; HAHN, F.; LEGER, L.M.; LAMY, C. In situ of FTIR study of electrocatalytic oxidation of carbon monoxide and methanol at platinum-ruthenium bulk alloy electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.444, p.41-53, 1998.

KAMARAJUGADDA, S.; MAZUMDER, S. Numerical investigation of the effect of cathode catalyst layer structure and composition on polymer electrolyte membrane fuel cell performance. **Journal of Power Sources**, v.183, p.629-642, 2008.

KOCHA, S.S.; YANG, J.D.; YI, J.S. Characterization of Gas Crossover and its Implications in PEM Fuel Cells. **AIChE Journal**, v.52, p.1916-1925, 2006.

KRAVCHENKO, O.V.; SEMENENKO, K.N.; BULYCHEV, B.M.; KALMYKOV, K.B. **Journal of Alloys and Compounds**, v.397, p.58-62, 2005.

KULAKOV, E.; ROSS, A.F. Aluminum Energy for fuel cells. AFG, Altek Fuel Group, Inc, 2007. Disponível em: <http://www.altekfuel.com/technology/>

KRAVCHENKO, O.V.; SEMENENKO, K.N.; BULYCHEV, B.M.; KALMYKOV, K.B. Activation of aluminum metal and its reaction with water. **Jornal of Alloys and Compounds**, v.397, p.58-62, 2005.

LARMINIE, J.; DICKS, A., *Fuel Cells System Explained*, John Wiley and Sons Ltd, 2003.

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

LEVENSPIEL, O. *Engenharia das Reações Químicas*. Editora Edgard Blücher Ltda., Volume 2, p. 295-308, 1974.

LI, Q.; HE, R.; JENSEN, J.O.; BJERRUM, N.J. Approaches and recent development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells operating above 100°C. **Chemistry of Materials**, v.15, p.4896-4915, 2003.

LIGHT, T.S.; LICHT, S.; BEVILACQUA, A.C. The Fundamental Conductivity and Resistivity of Water. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v.8 (1), p.E16-E19, 2005.

LUO, N.; FU, X.; CAO, F.; XIAO, T.; EDWARDS, P.P. Glycerol aqueous phase reforming for hydrogen generation over Pt catalyst – Effect of catalyst composition and reaction conditions. **Fuel**, v.87, p.3483-3489, 2008.

MAHMOODI, K.; ALINEJAD, B. Enhancement of hydrogen generation rate in reaction of aluminum with water. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.35, p.5227-5232, 2010.

MANN, R.F.; AMPHLETT, J.C.; HOOPER, M.A.I.; JENSEN, H.M.; PEPPLEY, B.A.; ROBERGE, P.R. Development and application of a generalised steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell. **Journal of Power Sources**, v.86, p.173-180, 2000.

MCDUGALL, A., *Fuel Cells*, The Macmillan Press LTD, 1976.

MARTÍNEZ, S.S.; SÁNCHEZ, L.A.; GALLEGOS, A.A.A.; SEBASTIAN, P.J. Coupling a PEM fuel cell and the hydrogen generation from aluminum waste cans. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.32, p.3159-3162, 2007.

MARR, C.; LI, X. Composition and performance modelling of catalyst layer in a proton exchange membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, v.77, p.17-27, 1999.

MATSUURA, T.; SIEGEL, J.B.; CHEN, J.; STEFANOPOULOU, A.G. Multiple degradation phenomena in polymer electrolyte fuel cell operation with dead-ended anode. *Proceedings of the ASME 2011 9th Fuel Cell Science, Engineering and Technology Conference*, August 7-10, 2011, Washington, DC, USA, FuelCell2011-54344.

MEHTA, V.; COOPER, J.S. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. **Journal of Power Sources**, v.114, p.32-53, 2003.

MENG, H.; WANG, C. Large-scale simulation of polymer electrolyte fuel cells by parallel computing. **Chemical Engineering Science**, v.59, p.3331-3343, 2004.

MITCHELL, P.C.H.; WOLOHAN, P.; THOMPSETT, D.; COOPER, S.J. Experimental and theoretical studies of fuel cell catalysts: Density functional theory calculations of H₂ dissociation and CO chemisorption on fuel cell metal dimers. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.119, p.223-233, 1997.

MOREIRA, J.; OCAMPO, A.L.; SEBASTIAN, P.J.; SMIT, M.A.; SALAZAR, M.D.; ANGEL, P.; MONTOYA, J.A; PÉREZ, R.; MARTÍNEZ, L. Influence of the hydrofobic material content in the gas diffusion electrodes on the performance of a PEM fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.28, p.625-627, 2003.

MULDER, M. *Basic Principles of Membrane Technology*, Klever Academic Publishers, p. 22 a 61, 1996.

MUSIO, F.; TACCHI, F.; OMATI, L.; STAMPINO, P.G.; DOTELLI, G.; LIMONTA, S.; BRIVIO, D.; GRASSINI, P. PEMFC system simulation in MATLAB-Simulink[®] environment. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.36, p.8045-8052, 2011.

MUSTAIN, W.E.; PRAKASH, J. Kinetic and mechanism for the oxygen reduction reaction on polycrystalline cobalt-palladium electrocatalysts in acid media. **Journal of Power Sources**, v.170, p.28-37, 2007.

OBUT, S.; ALPER, E. Numerical assesment of dependence of polymer electrolyte membrane fuel cell performance on the cathode catalyst layer parameters. **Journal of Power Sources**, v.196, p.1920-1931, 2011.

OLSON, T.S.; CHAPMAN, K.; ATANASSOV, P. Non-platinum catalysts layer composition for single Membrane Electrode Assembly Proton Exchange Membrane Fuel Cell. **Journal of Power Sources**, v.183, p.557-563, 2008.

PARMUZINA, A.V.; KRAVCHENKO, O.V. Activation of aluminum metal to evolve hydrogen from water. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.33, p.3073-3076, 2008.

PARTHASARATHY, A.; SRINIVASAN, S.; APPLEBY, J. Temperature dependence of the electrode kinetics of oxygen reduction at the platinum/Nafion interface – a microelectrode investigation. **Journal of the Electrochemical Society**, v.139 (9), p.2530-2537, 1992.

PATHAPATI P.R.; XUE, X.; TANG, J. A new dynamic model for predicting transient phenomena in a PEM fuel cellsystem. **Renewable Energy**, v.30, p.1-22, 2005.

PATNAIK, P. *Handbook of Inorganic Chemicals*, McGraw-Hill, 2003.

PASSALACQUA, E.; LUFRANO, F.; SQUADRITO, G.; PATTI, A. *in Development of Low Pt Loading Electrodes*, External Report (CNR Messina, June 1996)

PERRY, R.H., GREEN D.H. *Chemical Engineers Handbook*, 8th Edition, McGraw-Hill, 2008.

PETROVIC, J.; THOMAS, G. Reaction of aluminum with water to produce hydrogen. – A study of issues related to the use of aluminum for on-board vehicular hydrogen storage. **U.S. Department of Energy**, 2008.

PONTE FILHO, F. *Gaseificadores de Leito Fixo - Análise e modelo para otimização de projetos e pesquisas*, Editora do Centro Gráfico do Senado Federal, 165 p., 1988.

POZIO, A.; GIORGI, L.; ANTOLINI, E.; PASSALACQUA, E. Electrooxidation of H₂ on Pt/C Pt-Ru/C and Pt-Mo/C anodes for polymer electrolyte fuel cell. **Electrochimica Acta**, v.46, p.555-561, 2000.

QIAN, W.; WILKINSON, D.P.; SHEN, J.; WANG, H.; ZHANG, J. Architecture for portable direct liquid cells. **Journal of Power Sources**, v.154, p.202-213, 2006.

RABENSTEIN, G.; HACKER, V. Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partial oxidation and combined auto-thermal reforming: A thermodynamic analysis. **Journal of Power Sources**, v.185, p.1293-1304, 2008.

RAM, S.; RANA, S. Synthesis of mesoporous clusters of $\text{AlO}(\text{OH}) \cdot \alpha \text{H}_2\text{O}$ by a surface hydrolysis reaction of pure Al-metal with nascent-surface in water. **Materials Letters**, v.42, p.52-60, 2000.

RAMOS, B.; GUERRERO, A.H.; ROBLES, D.J.; LI, P. Numerical investigation of the performance of symmetric flow distributors as flow channels for PEM fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.37, p.436-448, 2012.

ROSEN BAND, V.; GANY, A. Application of activated aluminum powder for generation of hydrogen from water. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.35, p.10898-10904, 2010.

ROSSI, C.C.R.S.; ALONSO, C.G.; ANTUNES, O.A.C.; GUIRARDELLO, R.; CARDOZO-FILHO, L. Thermodynamic analysis of steam reforming of ethanol and glycerine for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.34, p.323-332, 2009.

SCHWAB, F.C.C. Células Combustíveis a Alumínio: uma reavaliação oportuna para o planejamento energético brasileiro. Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia, Resende, RJ, 2008.

SEROV, A.; KWAK, C. Review of non-platinum anode catalysts for DMFC and PEMFC application. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.90, p.313-320, 2009.

SHAMPINE, L.F.; REICHEL, M.W. The Matlab ODE Suite. **SIAM Journal of Scientific Computing**, v.18, n^o1, p.1-22, 1997.

SHARIFI, S.M.; ROWSHANZAMIR, S.; EIKANI, M.H. Modelling and simulation of the steady-state and dynamic behaviour of a PEM fuel cell. **Energy**, v.35, p.1633-1646, 2010.

SHKOLNIKOV E.; VLASKIN, M.; ILJUKHIN, A.; ZHUK, A.; SHEINDLIN, A. 2W power source based on air-hydrogen polymer electrolyte membrane fuel cells and water-aluminum hydrogen micro-generator. **Journal of Power Sources**, v.185, p.967-972, 2008.

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

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

SIVERSTEN, B.R.; DJILALI, N. CFD-Based modelling of proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.141, p.65-78, 2005.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABOOTT, M.M. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. Mc-Graw-Hill, 6th Ed., 2001.

SOHLBERG, K.; PENNYCOOK, S.J.; PANTELIDES, S.T. Hydrogen and the structure of the transition aluminas. **Journal of the American Chemistry Society**, v.121, p.7493-7499, 1999.

SOLER, L.; CANDELA, A.M.; MACANÁS, J.; MUÑOZ, M.; CASADO, J. Hydrogen generation from water and aluminum promoted by sodium stannate. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35 p. 1038-1048, 2010.

SOLER, L.; CANDELA, A.M.; MACANÁS, J.; MUÑOZ, M.; CASADO, J. *In situ* generation of hydrogen from water by aluminum corrosion in solutions of sodium aluminate. **Journal of Power Sources**, v. 192 p. 21-26, 2009.

SOLER, L.; MACANÁS, J.; MUÑOZ, M.; CASADO, J. Aluminum and aluminum alloys as sources of hydrogen for fuel cell applications. **Journal of Power Sources**, v.169, p. 144-149, 2007.

SONG, D.; WANG, Q.; LIU, Z, HUANG, C. Transient analysis for the cathode gas diffusion layer of PEM fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.159, p.928-942, 2006.

SOUZY, R.; AMEDURI, B. Functional fluoropolymers for fuel cell membranes. **Progress in Polymer Science**, v.30, p.644-687, 2005.

SPIEGEL, C. *PEM Fuel Cell Modeling and Simulation Using MATLAB[®]*. Elsevier, 2008.

SPRINGER, T.E.; ZAWODZINSKI, T.A.; GOTTESFELD, S. Polymer electrolyte fuel cell model. **Journal of the Electrochemical Society**, v.138 (8), p.2334-2342, 1991.

STAMPS, A.T.; GAZTZKE, E.P. Dynamic modeling of a methanol reformer – PEMFC stack system for analysis and design. **Journal of Power Sources**, v.161, p.356-370, 2006.

SUNDMACHER, K.; SCHULTZ, T.; ZHOU, S.; SCOTT, K.; GINKEL, M.; GILLES, E.D. Dynamics of the direct methanol fuel cell (DMFC) : experiments and model-based-analysis. **Chemical Engineering Science**, v.56, p.333-341, 2001.

TAKEHITO, H.; SATORU, Y.; MASAYASU, I.; HIROSHI, U.; TOMOHIRO, A. Process for Recycling Waste Aluminum with Generation of High-Pressure Hydrogen. **Environmental Science & Technology**, v.41, p.4454-4457, 2007.

TOUSI, S.S.R; SZPUNAR, J.A. Effect of structural evolution of aluminum powder during ball milling on hydrogen generation in aluminum-water reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.38, p.795-806, 2013.

TZIMAS, E.; FILIOU, C.; PETEVES, S.D.; VEYRET, J.B. Hydrogen storage: state-of-the-art and future perspective. *European Commission – Joint Research Centre*, 2003.

UM, S.; WANG, C.Y.; CHEN, K.S. Computational Fluid Dynamics Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cells. **Journal of the Electrochemical Society**, v.147 (12), p.4485-4493, 2000.

VEDDER, W.; BERMILYEA, D.A.; *The Aluminum-Water Reaction*, General Electric Research and Development Center, Schenectady, New York, 1968.

VETTER, K.J. *Electrochemical Kinetics – Theoretical Aspects*. Academic Press, p. 1-12, 104-117, 1967.

VILEKAR, S.A.; DATTA, R. The effect of hydrogen crossover on open-circuit voltage in polymer electrolyte membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.195, p.2241-2247, 2010.

WALD, M.L. Hidrogênio em Jogo, **Scientific American Brasil**, ano 3, n° 25, p.72-79, 2004.

WANG Er-DONG.; SHI, P.; DU, C.; WANG, X. A mini-type hydrogen generator from aluminum for proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.181, p.144-148, 2008. (I)

WANG, H.Z.; LEUNG, D.Y.C.; LEUNG, M.K.H.; NI, M. A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v.13, p.845-853, 2009.

WANG Er-DONG.; SHI, P.; DU, C. A novel self-humidifying electrode assembly with water transfer region for proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.175, p.183-188, 2008.

WEN, C.Y. Noncatalytic heterogeneous solid fluid reaction models. **Industrial and Engineering Chemistry**, v.60, p.34-54, 1968.

WEN, G.; XU, Y.; MA, H.; XU, Z.; TIAN, Z. Production of hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.33, p.6657-6666, 2008.

WEN, C.Y.; WANG, S.C. Thermal and diffusion effects in noncatalytic solid gas reactions. **Industrial and Engineering Chemistry**, v.62, p.30-51, 1970.

WU, H.; LI, X.; BERG, P. On the modeling of water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells. **Electrochimica Acta**, v.54, p.6913-6927, 2009.

WU, J.; YUAN, X.; WANG, H.; BLANCO, M.; MARTIN, J.; ZHANG, J. Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I: Electrochemical techniques. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.33, p.1735-1746, 2008.

XU, C.; FOLLMANN, P.M.; BIEGLER, L.T.; JHON, M.S. Numerical simulation and optimization of a direct methanol fuel cell. **Computers & Chemical Engineering**, v.29, p.1849-1860, 2005.

YOO, S.; KWAK, D.; LEE, J.; KIM, J.; HWANG, U.; JANG H. Kinetics of aluminum can dissolution in sec-butyl alcohol for aluminum sec-butoxide. **Hydrometallurgy**, v.96, p.223-229, 2009.

ZAINAL, Z.A.; ALI, R.; LEAN, C.H.; SEETHARAMU, K.N. Prediction performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials. **Energy Conversion & Management**, v.42, p.1499-1515, 2001.

ZENG Y.; FUJIWARA, N., YAMAZAKI, S.; TANIMOTO, K.; WU, P. Modelling and analysis of a direct ascorbic acid fuel cell. **Journal of Power Sources**, v.185, p.95-103, 2008.

ZHAO, T.S.; XU, C.; CHEN, R.; YANG, W.W. Mass transport phenomena in direct methanol fuel cells. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.35, p.275-292, 2009.

ZHUK, A.Z.; SHEINDLIN, B.V.; KLEYMOV, V.; SHKOLNIKOV, E.I.; LOPATIN, M.Y. Use of low-cost aluminum in electric energy production. **Journal of power Sources**, v.157, p.921-926, 2006.

Apêndice A

Dedução das

Equações de Balanço

de Cargas

Será realizada a dedução das Equações (3.69) e (3.70) relativas ao sobrepotencial de ativação na célula de combustível. De acordo com BANSAL (2006), a partir da equação da conservação de cargas pode-se utilizar uma condição de contorno que relacione a distribuição de cargas entre dois meios distintos. Tal condição de contorno é expressa na Equação (A.1):

$$\mathbf{a}_n \cdot (\mathbf{J}_1 - \mathbf{J}_2) = -\nabla_S \cdot \mathbf{J}_S - \frac{\partial \rho_S}{\partial t} \quad (\text{A.1})$$

Na Equação (A.1), \mathbf{a}_n é o vetor normal unitário à superfície de contorno e dirigido para dentro do meio 1, \mathbf{J}_S é o vetor densidade linear de corrente sobre o contorno e expressa em $\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$; \mathbf{J}_1 e \mathbf{J}_2 são os vetores de densidade de corrente normais aos contornos 1 e 2, respectivamente, em $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$. A densidade superficial de cargas é expressa por ρ_S , em $\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$ e o tempo é expresso por t , em s. Conforme BOZBIYIK *et al.* (2011), o fluxo de cargas representado pela divergência das mesmas pode ser considerado nulo, não existindo variação de cargas livres ao longo da superfície. A interface entre os meios condutores iônico (eletrólito) e eletrônico (metal) apresenta comportamento capacitivo na região de transferência de cargas entre ambos. A taxa de carga e/ou descarga nesta interface pode ser expressa como:

$$\frac{\partial \rho_S}{\partial t} = \bar{C} \frac{\partial \eta}{\partial t} \quad (\text{A.2})$$

Na Equação (A.2), \bar{C} é a capacitância por unidade de área, em $\text{F}\cdot\text{m}^{-2}$ e η é o sobrepotencial, em V. Igualando as Equações (A.1) e (A.2) e expressando em termos de corrente por unidade de área, chega-se a:

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{A}{C} (j_1 - j_2) \quad (\text{A.3})$$

sendo $\bar{C} = C/A$. A densidade de corrente j_1 corresponde àquela em um meio condutor de elétrons ou à corrente externa, podendo ser nula em alguns casos, conforme VETTER (1967). Já j_2 corresponde à densidade de corrente em um meio condutor iônico, a qual por sua vez é dependente do sobrepotencial. PATHAPATI *et al.* (2005), STAMPS e GATZKE (2006) afirmam que a corrente iônica se relaciona com o sobrepotencial por meio de uma resistência de ativação, de acordo com a Equação (A.4):

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{A}{C} \left(j_1 - \frac{\eta}{R_{AT}} \right) \quad (\text{A.4})$$

sendo R_{AT} , expressa em $\Omega \cdot \text{m}^2$, a resistência de ativação da interface metal-eletrólito, a qual está ligada ao potencial de ativação no estado estacionário (Equação 3.71):

$$V_{AT} = -0,948 + 0,00312 \cdot T + (7,22 \cdot 10^{-5}) \cdot \ln(C_{O_2,c}) - (1,0615 \cdot 10^{-4}) \cdot T \cdot \ln(j_{célula} \cdot A) \quad (\text{A.5})$$

A razão entre V_{AT} e R_{AT} é a própria densidade de corrente j_1 , pois esta representa o transporte de elétrons no meio condutor em estado estacionário, sem a dependência do sobrepotencial η :

$$\frac{V_{AT}}{R_{AT}} = j_1 \quad (\text{A.6})$$

Substituindo-se a Equação (A.6) na Equação (A.4), chega-se a:

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{A \cdot j_1}{C} \left(1 - \frac{\eta}{V_{AT}} \right) \quad (\text{A.7})$$

sendo j_1 ou simplesmente j a densidade de corrente líquida, a qual pode apresentar um sinal negativo (Equação 3.70) dependendo da região controladora de transferência de cargas. Se houver fluxo de material *crossover*, então um decréscimo $V'_{crossover}$ na diferença de potencial líquida na Equação (A.3) deve ser contabilizado, proporcionalmente à vazão de componente que flui entre o ânodo e o cátodo. Para o hidrogênio, este decréscimo é dado por:

$$V'_{crossover} = \frac{\dot{m}_{H_2, crossover}}{C_c \cdot M_{H_2}} \cdot z \cdot F \quad (\text{A.8})$$

Finalmente, subtraindo-se a Equação (A.7) da Equação (A.8) tem-se:

$$\frac{d\eta}{dt} = \left(\frac{j_{célula} \cdot A}{C_c} \right) \cdot \left(1 - \frac{\eta_c}{V_{AT}} \right) - \left(\frac{\dot{m}_{H_2, crossover}}{C_c \cdot M_{H_2}} \cdot z \cdot F \right) \quad (\text{A.9})$$

sendo j_1 substituído por $j_{célula}$, a qual representa a densidade de corrente externa da célula e $j_{H_2, crossover}$ a densidade de corrente devido ao fluxo de hidrogênio crossover do ânodo para o cátodo, sendo $z = 2$ para o hidrogênio.

Apêndice B

Resultados

dos

Experimentos

Cinéticos

Tabela B.1 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando NaOH 1,0 M e folhas de alumínio

295 K			305 K			315 K			325 K		
t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)
1,52	3	0,18	1,25	3	0,10	0,74	3	0,04	0,67	2	0,06
2,84	6	0,28	1,87	6	0,11	1,22	6	0,03	1,22	5	0,03
3,58	9	0,56	2,41	9	0,11	1,58	9	0,05	1,58	8	0,04
4,28	12	0,71	2,96	12	0,12	1,87	12	0,04	1,84	11	0,03
5,08	15	0,86	3,47	15	0,17	2,13	15	0,05	2,07	14	0,03
5,93	18	0,94	3,95	18	0,19	2,37	18	0,05	2,28	17	0,04
6,68	21	1,06	4,42	21	0,23	2,58	21	0,06	2,44	20	0,06
7,39	24	1,13	4,87	24	0,28	2,77	24	0,07	2,63	23	0,05
8,11	27	1,21	5,33	27	0,28	2,95	27	0,07	2,78	26	0,05
8,86	30	1,23	5,70	30	0,35	3,12	30	0,08	2,91	29	0,06
9,64	33	1,20	6,09	33	0,40	3,27	33	0,09	3,04	32	0,04
10,57	36	1,21	6,47	36	0,41	3,41	36	0,09	3,19	35	0,05
11,72	39	1,23	6,82	39	0,46	3,54	39	0,11	3,31	38	0,05
13,81	42	1,81	7,19	42	0,51	3,71	42	0,12	3,43	41	0,06
19,67	45,7	1,57	7,69	45	0,69	3,90	45	0,14	3,54	44	0,06
			8,57	48	1,02	4,20	48	0,16	3,67	47	0,07
			9,98	49,67	1,17	4,58	50	0,22	3,86	50	0,13
									4,18	52,33	0,11

Tabela B.2 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando NaOH 1,5M e folhas de alumínio

295 K			305 K			315 K			325 K		
t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)
1,18	3	0,17	0,69	3	0,03	0,62	2,67	0,14	0,37	2,00	0,11
2,12	6	0,18	1,13	6	0,02	1,15	5,67	0,04	0,81	5,00	0,07
2,98	9	0,27	1,53	9	0,05	1,51	8,67	0,03	1,07	8,00	0,03
3,56	12	0,38	1,92	12	0,04	1,78	11,67	0,00	1,32	11,00	0,07
4,09	15	0,45	2,24	15	0,04	2,00	14,67	0,00	1,53	14,00	0,10
4,61	18	0,44	2,54	18	0,04	2,21	17,67	0,02	1,68	17,00	0,11
5,11	21	0,50	2,82	21	0,06	2,37	20,67	0,02	1,82	20,00	0,11
5,57	24	0,58	3,06	24	0,08	2,51	23,67	0,02	1,97	23,00	0,13
6,11	27	0,69	3,29	27	0,09	2,67	26,67	0,04	2,09	26,00	0,14
6,64	30	0,79	3,52	30	0,10	2,79	29,67	0,04	2,20	29,00	0,15
7,23	33	0,94	3,73	33	0,10	2,92	32,67	0,05	2,31	32,00	0,16
7,87	36	1,10	3,91	36	0,12	3,04	35,67	0,04	2,41	35,00	0,17
8,71	39	1,44	4,12	39	0,11	3,15	38,67	0,05	2,49	38,00	0,17
9,99	42	1,98	4,32	42	0,09	3,28	41,67	0,04	2,58	41,00	0,18
12,18	45	2,92	4,56	45	0,05	3,43	44,67	0,05	2,67	44,00	0,18
14,01	47	3,27	4,91	48	0,02	3,65	47,67	0,11	2,77	47,00	0,17
			5,17	49	0,04	4,29	50,67	0,56	3,22	50,33	0,18
			5,44	50	0,03	0,62	2,67	0,14			

Tabela B.3 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando NaOH 2,0M e folhas de alumínio

295 K			305 K			315 K			325 K		
t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (min)	σ (mL)
0,92	3	0,15	0,76	3	0,13	0,44	2	0,07	0,71	5	0,05
1,57	6	0,32	1,14	6	0,09	1,03	5	0,05	0,98	8	0,05
2,11	9	0,57	1,47	9	0,08	1,45	8	0,11	1,18	11	0,01
2,56	12	0,52	1,77	12	0,11	1,72	11	0,07	1,33	14	0,01
3,03	15	0,53	2,03	15	0,15	1,96	14	0,07	1,46	17	0,01
3,50	18	0,55	2,31	18	0,16	2,16	17	0,07	1,58	20	0,03
3,92	21	0,57	2,56	21	0,20	2,34	20	0,07	1,67	23	0,03
4,31	24	0,58	2,77	24	0,22	2,48	23	0,05	1,76	26	0,03
4,68	27	0,58	2,97	27	0,24	2,62	26	0,04	1,84	29	0,03
5,10	30	0,65	3,16	30	0,27	2,74	29	0,04	1,91	32	0,04
5,63	33	0,79	3,33	33	0,31	2,87	32	0,05	1,97	35	0,04
6,21	36	0,99	3,49	36	0,31	2,98	35	0,04	2,04	38	0,05
6,89	39,00	1,30	3,68	39	0,31	3,09	38	0,05	2,09	41	0,05
8,19	42,00	2,31	3,89	42	0,29	3,19	41	0,04	2,16	44	0,06
11,43	45,33	4,14	4,18	45	0,26	3,32	44	0,03	2,23	47	0,06
			4,79	47,33	0,47	3,46	47	0,05	2,33	50	0,07
						3,70	49	0,07	2,62	53,33	0,13
						4,12	50	0,28			

Tabela B.4 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando NaOH 2,5M e folhas de alumínio

295 K			305 K			315 K			325 K		
t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (min)	σ (min)
0,85	3	0,10	0,57	3	0,02	0,27	2	0,02	0,24	2	0,03
1,52	6	0,18	0,90	6	0,04	0,74	5	0,02	0,58	5	0,13
1,97	9	0,20	1,18	9	0,10	1,07	8	0,01	0,77	8	0,06
2,36	12	0,25	1,39	12	0,09	1,28	11	0,01	0,92	11	0,08
2,71	15	0,30	1,61	15	0,10	1,47	14	0,01	1,07	14	0,09
3,03	18	0,36	1,80	18	0,13	1,61	17	0,02	1,18	17	0,08
3,30	21	0,40	1,97	21	0,15	1,75	20	0,01	1,28	20	0,08
3,56	24	0,46	2,14	24	0,17	1,88	23	0,01	1,36	23	0,08
3,82	27	0,53	2,29	27	0,19	1,98	26	0,01	1,43	26	0,09
4,09	30	0,59	2,42	30	0,20	2,08	29	0,01	1,49	29	0,11
4,33	33	0,67	2,56	33	0,21	2,18	32	0,02	1,55	32	0,12
4,68	36	0,83	2,69	36	0,22	2,26	35	0,02	1,61	35	0,12
5,15	39	1,07	2,82	39	0,22	2,35	38	0,02	1,66	38	0,12
6,26	42,00	1,03	2,95	42	0,23	2,43	41	0,02	1,70	41	0,13
8,12	44,67	1,10	3,09	45	0,24	2,53	44	0,01	1,76	44	0,12
			3,37	48,33	0,29	2,66	47	0,03	1,81	47	0,14
						3,16	49	0,25	1,96	49	0,13
									2,10	50	0,21

Tabela B.5 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando NaOH 3,0M e folhas de alumínio

295 K			305 K			315 K			325 K		
t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)
0,55	3	0,11	0,47	3	0,05	0,18	2	0,03	0,21	2	0,04
0,99	6	0,13	0,86	6	0,10	0,61	5	0,06	0,54	5	0,07
1,30	9	0,17	1,14	9	0,12	0,90	8	0,01	0,74	8	0,08
1,58	12	0,22	1,38	12	0,15	1,11	11	0,02	0,88	11	0,10
1,79	15	0,24	1,58	15	0,16	1,29	14	0,02	1,01	14	0,11
2,00	18	0,25	1,74	18	0,18	1,44	17	0,01	1,12	17	0,10
2,18	21	0,27	1,89	21	0,19	1,57	20	0,02	1,19	20	0,12
2,33	24	0,28	2,01	24	0,20	1,69	23	0,02	1,27	23	0,13
2,47	27	0,31	2,11	27	0,22	1,79	26	0,03	1,34	26	0,14
2,59	30	0,34	2,22	30	0,23	1,89	29	0,03	1,39	29	0,16
2,73	33	0,36	2,36	33	0,28	1,96	32	0,02	1,45	32	0,16
2,90	36	0,40	2,47	36	0,31	2,03	35	0,03	1,49	35	0,17
3,13	39	0,44	2,59	39	0,33	2,11	38	0,03	1,54	38	0,17
3,50	42	0,48	2,74	42	0,36	2,19	41	0,04	1,59	41	0,17
4,69	44,33	1,07	2,98	45	0,42	2,27	44	0,04	1,64	44	0,17
			3,53	48,33	0,77	2,41	47	0,07	1,71	47	0,15
						2,76	49	0,02	2,02	52,33	0,14

Tabela B.6 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando NaOH 1,0M e lâminas de 0,5 mm

295 K			305 K			315 K			325 K		
t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)
9,36	3	1,08	5,69	3	0,45	4,21	3	0,33	2,45	3	0,37
21,08	6	3,00	9,65	6	1,62	7,28	6	0,48	4,21	6	0,56
30,62	9	4,61	14,72	9	1,77	9,78	9	0,53	5,71	9	0,78
40,37	12	6,07	20,37	12	2,10	12,73	12	0,79	6,98	12	0,93
49,25	15	7,73	25,23	15	2,39	15,23	15	0,75	8,43	15	1,06
59,31	18	8,99	30,04	18	2,87	18,21	18	1,25	9,80	18	1,44
69,84	21	9,61	35,27	21	3,51	21,33	21	1,47	11,20	21	1,67
79,46	24	10,73	40,76	24	4,09	24,06	24	1,91	12,59	24	1,98
90,33	27	11,25	46,31	27	4,27	27,31	27	2,23	14,26	27	2,36
101,30	30	12,64	52,09	30	5,04	31,43	30	3,81	15,92	30	2,55
113,78	33	12,64	58,64	33	5,68	33,91	33	3,07	17,72	33	2,86
127,23	36	19,58	64,93	36	7,19	37,43	36	3,57	19,62	36	3,25
146,16	39	34,00	73,01	39	7,00	40,49	39	4,05	21,78	39	3,59
179,71	42	50,62	82,56	42	7,35	44,75	42	3,82	23,55	41,33	3,11
251,73	44,33	56,37	92,68	45	7,25	47,30	45	2,95	25,52	43,67	2,75
			105,83	48,67	6,44	50,86	48	2,50	27,93	46	2,42
						57,32	50	3,81	32,13	48,00	2,45

Tabela B.7 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando NaOH 1,5M e lâminas de 0,5 mm

295 K			305 K			315 K			325 K		
t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)
20,08	3	1,89	6,09	3	1,12	6,11	3,00	0,74	4,21	3,00	0,04
39,71	6	4,50	12,72	6	2,19	11,47	6,00	0,39	6,94	6,00	0,40
58,77	9	5,70	21,12	9	2,24	15,82	9,00	0,45	9,26	9,00	0,49
77,19	12	7,64	28,72	12	2,37	20,71	12,00	0,55	11,74	12,00	0,59
95,28	15	8,07	34,87	15	3,21	25,06	15,00	1,04	14,08	15,00	0,68
111,12	18	9,25	41,24	18	3,33	29,81	18,00	0,90	16,52	18,00	0,70
132,28	21	10,98	48,24	21	4,02	34,61	21,00	1,01	19,01	21,00	0,74
155,93	24	25,32	54,90	24	4,37	39,43	24,00	1,17	21,60	24,00	0,61
199,19	27	41,11	62,77	27	4,42	44,62	27,00	1,59	24,31	27,00	0,77
264,27	30	55,52	70,63	30	4,80	49,78	30,00	1,52	26,88	30,00	0,84
345,87	33	71,30	77,93	33	6,19	55,14	33,00	1,41	29,74	33,00	1,44
411,17	36	36,28	86,84	36	6,63	61,65	36,00	1,71	32,92	36,00	1,40
497,23	39	8,86	96,82	39	6,29	68,05	39,00	1,46	35,61	39,00	1,86
535,52	42	17,26	108,86	42	6,78	74,84	42,00	1,28	39,04	42,00	1,61
596,27	45	23,74	119,65	45	5,79	82,06	45,00	1,03	42,41	45,00	2,16
678,93	48,00	25,44	128,41	48	10,60	91,32	48,00	1,30	44,97	48,00	1,73
			141,66	49	11,14	98,64	49,33	2,27	48,42	51,33	0,89
			157,74	50	14,01						

Tabela B.8 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando NaOH 2M e lâminas de 0,5 mm

295 K			305 K			315 K			325 K		
t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min.)	t (min)	V (mL)	σ (min)
15,07	3	0,97	7,72	3	0,48	4,92	3	0,31	3,24	3	0,28
32,62	6	2,60	14,81	6	0,78	8,83	6	0,76	5,52	6	0,32
47,26	9	2,78	21,06	9	0,92	12,27	9	1,27	7,35	9	0,25
62,83	12	3,35	27,75	12	1,34	15,51	12	1,86	9,11	12	0,36
77,87	15	4,28	33,93	15	1,14	18,98	15	2,13	10,96	15	0,30
93,48	18	5,15	40,83	18	1,25	22,48	18	2,70	12,88	18	0,39
107,08	21	4,22	47,65	21	1,62	26,29	21	3,44	14,75	21	0,30
115,83	24	0,90	54,01	24	2,04	30,34	24	3,95	16,73	24	0,43
134,21	27	8,01	60,56	27	1,81	34,32	27	4,57	19,11	27	0,60
167,63	30	15,79	67,56	30	1,65	38,64	30	5,39	21,29	30	0,74
215,21	33	21,43	74,78	33	2,82	43,60	33	6,73	23,69	33	0,88
284,58	36	28,60	83,15	36	2,43	48,82	36	7,46	26,49	36	1,42
373,67	39,00	35,76	91,52	39	2,42	53,28	38,67	7,38	28,98	38,67	1,61
448,85	42,00	42,16	100,02	42	2,04	58,09	41,00	6,63	31,02	41	1,49
468,66	44,67	39,97	110,04	45	1,98	62,37	43,33	4,64	32,91	42,67	0,85
			121,10	48,00	0,55	68,38	45,67	3,42	34,62	44,33	0,71
			129,96	50,00	4,01	72,89	47,67	1,88	36,42	46,00	0,67
						76,04	48,67	1,40	39,58	47,00	1,40

Tabela B.9 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando NaOH 2,5M e lâminas de 0,5 mm

295 K			305 K			315 K			325 K		
t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)
9,71	3	1,23	7,78	3	0,12	5,23	3	1,05	3,18	3	0,03
19,29	6	0,36	13,90	6	1,14	8,01	6	1,42	5,36	6	0,38
32,73	9	2,37	20,21	9	0,51	10,77	9	1,78	6,96	9	0,55
44,57	12	4,05	25,75	12	0,74	13,61	12	2,37	8,63	12	0,81
53,46	15	4,37	32,50	15	0,86	16,44	15	3,06	10,20	15	0,99
63,07	18	4,37	38,74	18	1,16	19,09	18	3,56	11,98	18	1,05
73,19	21	5,17	45,33	21	0,81	22,16	21	4,25	13,58	21	1,07
82,74	24	6,20	52,18	24	0,88	25,51	24	4,18	15,22	24	1,06
96,06	27	6,42	59,99	27	1,77	28,67	27	4,97	17,08	27	1,20
107,26	30	5,85	66,93	30	2,28	31,85	30	4,92	18,85	30	1,57
116,16	33	4,14	74,62	33	2,19	35,25	33	5,60	20,78	33	1,54
129,97	36	7,30	82,96	36	2,23	38,99	36	5,76	22,73	36	1,67
149,49	39	16,43	92,67	39	3,00	42,62	39	6,22	24,44	39	1,67
186,11	42,00	23,90	102,56	42	4,91	46,85	42	5,96	26,62	42	1,97
246,88	46,33	42,62	108,66	44,33	2,17	50,58	45	4,90	28,67	45	1,95
			119,54	47,33	1,73	55,83	48	4,46	30,79	48	1,93
						59,97	50,33	4,17	32,91	49,67	1,60
									35,70	51	35,70

Tabela B.10 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando NaOH 3,0M e lâminas de 0,5 mm

295 K			305 K			315 K			325 K		
t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)
9,36	3	1,08	5,69	3	0,45	4,21	3	0,33	2,45	3	0,37
21,08	6	3,00	9,65	6	1,62	7,28	6	0,48	4,21	6	0,56
30,62	9	4,61	14,72	9	1,77	9,78	9	0,53	5,71	9	0,78
40,37	12	6,07	20,37	12	2,10	12,73	12	0,79	6,98	12	0,93
49,25	15	7,73	25,23	15	2,39	15,23	15	0,75	8,43	15	1,06
59,31	18	8,99	30,04	18	2,87	18,21	18	1,25	9,80	18	1,44
69,84	21	9,61	35,27	21	3,51	21,33	21	1,47	11,20	21	1,67
79,46	24	10,73	40,76	24	4,09	24,06	24	1,91	12,59	24	1,98
90,33	27	11,25	46,31	27	4,27	27,31	27	2,23	14,26	27	2,36
101,30	30	12,64	52,09	30	5,04	31,43	30	3,81	15,92	30	2,55
113,78	33	12,64	58,64	33	5,68	33,91	33	3,07	17,72	33	2,86
127,23	36	19,58	64,93	36	7,19	37,43	36	3,57	19,62	36	3,25
146,16	39	34,00	73,01	39	7,00	40,49	39	4,05	21,78	39	3,59
179,71	42	50,62	82,56	42	7,35	44,75	42	3,82	23,55	41,33	3,11
251,73	44,33	56,37	92,68	45	7,25	47,30	45	2,95	25,52	43,67	2,75
			105,83	48,67	6,44	50,86	48	2,50	27,93	46	2,42
						57,32	50	3,81	32,13	48	2,45

Tabela B.11 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando NaOH 1,0M e lâminas de 1 mm

315 K			325 K			335 K			345 K		
t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)
10,97	3	1,38	4,36	3	0,51	4,76	3	0,61	3,04	3	0,32
20,40	6	0,93	7,84	6	1,48	6,03	6	0,41	5,48	6	1,04
29,84	9	1,64	11,37	9	2,06	9,53	9	0,98	7,73	9	1,00
40,97	12	1,52	15,23	12	2,69	11,82	12	1,71	9,87	12	1,26
51,91	15	3,60	19,29	15	3,17	15,65	15	2,35	12,37	15	1,58
63,41	18	3,62	23,18	18	3,90	18,71	18	2,78	15,18	18	2,07
76,22	21	4,56	27,45	21	4,43	23,45	21	4,18	17,26	21	1,88
89,81	24	3,90	32,25	24	4,61	26,44	24	4,04	20,28	24	2,58
103,57	27	4,74	37,42	27	5,06	30,75	27	4,35	22,81	27	3,15
116,12	30	4,14	42,92	30	5,73	36,34	30	5,42	27,04	30	4,22
130,64	33	8,97	48,93	33	6,11	42,37	33	6,19	31,66	33	4,32
171,42	36	19,42	56,46	36	6,11	48,10	36	6,20	37,19	36	4,48
244,39	39	35,46	63,16	39	6,66	54,42	39	7,39	44,58	39	4,23
319,56	41	26,22	73,51	42	7,17	62,07	42	6,49	59,50	41,67	11,52
			84,72	45	7,50	76,71	45	5,37	78,44	44	1,96
			102,81	48	10,52	86,20	47,33	8,72			
			125,82	50	0,74	103,19	49	8,73			

Tabela B.12 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando NaOH 1,5M e lâminas de 1 mm

315 K			325 K			335 K			345 K		
t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)
8,36	3	0,28	4,19	3	0,20	3,41	3,00	0,29	2,96	3,00	0,23
15,88	6	0,60	6,98	6	1,03	5,18	6,00	0,91	4,33	6,00	0,25
23,94	9	0,44	9,29	9	0,96	7,02	9,00	0,65	5,86	9,00	0,41
32,30	12	0,88	12,02	12	1,08	8,94	12,00	1,04	7,33	12,00	0,65
40,49	15	1,25	14,61	15	1,00	11,12	15,00	1,26	8,80	15,00	0,75
50,54	18	0,89	17,99	18	1,28	13,04	18,00	1,35	10,53	18,00	0,98
62,44	21	3,41	21,62	21	1,39	15,62	21,00	1,74	12,38	21,00	1,12
73,84	24	3,49	25,18	24	1,50	18,32	24,00	1,88	14,27	24,00	1,37
87,96	27	4,76	29,37	27	1,91	21,27	27,00	2,35	16,51	27,00	1,44
100,21	30	5,08	34,51	30	2,39	24,53	30,00	2,74	18,73	30,00	1,52
111,62	33	3,28	39,48	33	2,77	28,53	33,00	3,14	21,77	33,00	2,02
131,40	36	11,27	45,79	36	3,95	32,88	36,00	4,24	25,70	36,00	2,41
176,18	39	20,42	53,01	39	5,17	38,19	39,00	4,50	30,59	39,00	3,08
260,82	42	26,84	61,43	42	7,11	45,45	42,00	6,73	37,25	42,00	4,40
371,52	43,33	26,84	70,57	45	9,15	52,28	45,00	5,01	43,02	43,67	4,97
			83,49	48	8,27	81,52	47,33	2,97	53,87	45,33	8,44
			105,02	50,33	6,32						

Tabela B.13 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando NaOH 2,0M e lâminas de 1 mm

315 K			325 K			335 K			345 K		
t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)
7,20	3	0,75	5,30	3	0,12	5,77	3	0,35	4,48	3	0,29
12,72	6	1,25	6,92	6	0,43	7,59	6	0,32	5,68	6	0,54
19,19	9	1,99	9,23	9	0,54	9,12	9	0,32	6,69	9	0,68
26,35	12	2,98	11,52	12	0,89	10,67	12	0,49	7,59	12	0,90
33,20	15	4,12	13,95	15	1,16	12,35	15	0,67	8,53	15	1,09
41,46	18	5,07	16,56	18	1,30	14,04	18	0,95	9,52	18	1,36
51,08	21	7,31	19,79	21	1,66	16,12	21	0,96	10,59	21	1,67
61,88	24	9,83	23,14	24	1,85	18,23	24	1,26	11,74	24	1,93
71,91	27	11,74	26,80	27	2,56	20,52	27	1,14	13,06	27	2,27
84,28	30	13,43	31,06	30	2,86	23,36	30	1,35	14,47	30	2,60
99,26	33	17,27	35,60	33	3,41	26,37	33	1,44	16,04	33	2,94
110,53	36	14,27	40,86	36	4,14	30,49	36	1,20	18,05	36	3,48
123,42	38,33	11,95	47,51	39	5,31	35,42	38,67	1,07	20,34	39	3,75
147,69	40,33	14,66	57,22	41,67	7,12	42,35	41	2,52	23,70	42	4,35
181,33	42,50	21,91	87,83	44	8,51	54,93	43,33	5,18	27,38	45,00	4,50
						66,72	45,67	1,56	37,68	48,33	5,66

Tabela B.14 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando NaOH 2,5M e lâminas de 1 mm

315 K			325 K			335 K			345 K		
t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)
12,54	3	0,41	0,97	3	0,11	3,07	3	0,37	4,57	3	0,63
17,20	6	0,50	3,12	6	0,23	4,73	6	0,60	5,68	6	0,68
21,58	9	0,28	5,52	9	0,43	6,06	9	0,96	6,67	9	0,62
26,55	12	0,60	7,95	12	0,75	7,26	12	1,19	7,69	12	0,79
31,55	15	0,89	10,62	15	0,70	8,61	15	1,47	8,62	15	0,83
37,07	18	1,41	13,59	18	1,14	9,93	18	1,82	9,51	18	0,90
43,41	21	1,58	16,66	21	1,17	11,48	21	2,27	10,64	21	1,22
49,89	24	1,75	20,09	24	1,61	13,14	24	2,78	11,64	24	1,37
57,73	27	1,97	23,79	27	1,96	14,98	27	3,26	12,76	27	1,61
66,68	30	3,32	28,11	30	2,12	17,21	30	4,02	14,08	30	2,05
77,57	33	4,19	32,42	33	2,19	19,71	33	4,82	15,46	33	2,40
92,88	36	4,41	39,28	36	3,12	22,60	36	5,77	17,08	36	2,95
105,15	39	5,63	46,87	39	4,28	25,78	39	6,66	18,71	39	3,44
123,68	42,00	5,24	56,88	42	2,81	29,84	42	7,94	20,97	42	4,54
139,93	44,00	12,39	92,52	44,33	11,94	35,44	44,67	9,77	23,31	45	5,40
						48,59	46,33	0,09	28,97	48	8,55

Tabela B.15 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando NaOH 3,0M e lâminas de 1 mm

315 K			325 K			335 K			345 K		
t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)
7,67	3	0,70	4,87	3	0,56	2,02	3	0,23	0,26	3	0,05
11,99	6	1,88	6,90	6	0,45	3,60	6	0,43	1,22	6	0,51
15,99	9	2,36	8,99	9	0,57	4,82	9	0,45	2,23	9	0,74
20,55	12	2,82	10,85	12	0,74	6,00	12	0,58	3,13	12	0,92
25,08	15	3,78	12,82	15	1,04	7,18	15	0,79	4,06	15	1,18
29,80	18	4,68	14,79	18	1,18	8,42	18	0,92	4,98	18	1,30
35,93	21	6,03	17,34	21	1,77	9,79	21	1,05	5,88	21	1,49
41,86	24	6,91	19,77	24	1,99	11,42	24	1,34	6,82	24	1,64
48,03	27	8,81	22,71	27	2,63	13,03	27	1,57	7,98	27	1,81
55,49	30	10,23	25,99	30	2,93	14,81	30	1,86	9,16	30	2,01
64,03	33	12,64	29,78	33	3,61	16,94	33	2,10	10,49	33	2,25
74,96	36	15,81	34,07	36	4,61	19,22	36	2,42	12,21	36	2,85
87,36	38,33	19,31	39,32	39	5,69	21,98	39	2,69	14,12	39	3,39
105,11	40,67	23,88	46,14	42	8,13	25,71	42	3,52	16,41	41,33	3,93
128,22	42,33	23,06	57,01	45,33	10,24	30,86	45	4,34	19,29	43,67	4,96
						47,79	48	7,08	28,59	46	4,80

Tabela B.16 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando KOH 1,0M e folhas de alumínio

295 K			305 K			315 K			325 K		
t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)
1,52	3	0,16	1,38	3	0,29	0,95	3	0,06	0,65	3	0,07
2,54	6	0,16	2,23	6	0,26	1,59	6	0,10	1,06	6	0,03
3,38	9	0,22	2,86	9	0,32	2,04	9	0,13	1,38	9	0,05
4,15	12	0,23	3,40	12	0,48	2,47	12	0,13	1,72	12	0,04
4,89	15	0,27	3,96	15	0,47	2,82	15	0,13	2,02	15	0,01
5,64	18	0,30	4,54	18	0,45	3,15	18	0,17	2,27	18	0,01
6,33	21	0,33	5,11	21	0,44	3,46	21	0,17	2,54	21	0,01
6,98	24	0,31	5,63	24	0,46	3,74	24	0,18	2,78	24	0,03
7,62	27	0,30	6,13	27	0,46	4,01	27	0,20	3,01	27	0,04
8,28	30	0,29	6,63	30	0,44	4,25	30	0,22	3,21	30	0,05
8,94	33	0,25	7,10	33	0,46	4,49	33	0,23	3,40	33	0,07
9,59	36	0,23	7,57	36	0,46	4,72	36	0,25	3,59	36	0,08
10,23	39	0,21	8,02	39	0,48	4,94	39	0,29	3,76	39	0,08
10,88	42	0,23	8,46	42	0,47	5,14	42	0,29	3,92	42	0,10
11,58	45	0,36	8,92	45	0,47	5,34	45	0,30	4,08	45	0,13
12,77	48	0,62	10,14	48,33	1,39	5,59	48	0,31	4,30	48	0,18
			10,98	51	0,19	6,29	50,33	0,33	5,05	51,33	0,47

Tabela B.17 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando KOH 1,5M e folhas de alumínio

295 K			305 K			315 K			325 K		
t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)
1,21	3	0,16	0,88	3	0,05	0,82	3	0,12	0,58	3	0,02
2,27	6	0,14	1,60	6	0,04	1,43	6	0,15	0,89	6	0,02
3,15	9	0,22	2,22	9	0,08	1,87	9	0,13	1,16	9	0,04
4,04	12	0,21	2,69	12	0,06	2,26	12	0,14	1,42	12	0,04
4,76	15	0,21	3,14	15	0,05	2,61	15	0,12	1,64	15	0,05
5,48	18	0,20	3,54	18	0,06	2,92	18	0,10	1,84	18	0,05
6,17	21	0,23	3,93	21	0,08	3,22	21	0,08	2,04	21	0,06
6,82	24	0,25	4,29	24	0,10	3,49	24	0,08	2,20	24	0,06
7,43	27	0,25	4,64	27	0,12	3,76	27	0,08	2,37	27	0,06
8,04	30	0,26	4,98	30	0,13	4,00	30	0,08	2,51	30	0,07
8,69	33	0,26	5,29	33	0,16	4,22	33	0,10	2,63	33	0,08
9,23	36	0,25	5,59	36	0,17	4,44	36	0,12	2,74	36	0,08
9,79	39	0,31	5,88	39	0,20	4,65	39	0,15	2,86	39	0,08
10,35	42	0,32	6,16	42	0,22	4,85	42	0,17	2,96	42	0,08
10,94	45	0,33	6,43	45	0,21	5,04	45	0,19	3,06	45	0,09
11,78	47,67	0,30	6,74	48	0,23	5,27	48	0,20	3,16	48	0,09
			8,31	50,67	0,56	5,79	50,33	0,04	3,34	51	0,07
									3,82	53	0,13

Tabela B.18 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando KOH 2,0M e folhas de alumínio

295 K			305 K			315 K			325 K		
t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)
1,04	3	0,42	0,76	3	0,04	0,65	3	0,08	0,62	3	0,02
1,67	6	0,37	1,44	6	0,06	1,12	6	0,03	0,91	6	0,10
2,34	9	0,34	2,03	9	0,03	1,48	9	0,03	1,16	9	0,10
3,09	12	0,37	2,49	12	0,07	1,80	12	0,04	1,37	12	0,12
3,74	15	0,43	2,93	15	0,06	2,07	15	0,04	1,56	15	0,13
4,36	18	0,46	3,32	18	0,05	2,31	18	0,04	1,72	18	0,13
4,96	21	0,53	3,70	21	0,05	2,53	21	0,05	1,88	21	0,14
5,53	24	0,56	4,05	24	0,05	2,73	24	0,05	2,02	24	0,14
6,08	27	0,65	4,38	27	0,04	2,92	27	0,06	2,13	27	0,15
6,61	30	0,70	4,69	30	0,05	3,09	30	0,05	2,23	30	0,16
7,11	33	0,75	4,99	33	0,03	3,26	33	0,06	2,33	33	0,16
7,65	36	0,74	5,29	36	0,03	3,42	36	0,08	2,43	36	0,18
8,09	39	0,83	5,56	39	0,02	3,56	39	0,08	2,52	39	0,18
8,57	42	0,85	5,83	42	0,02	3,69	42	0,09	2,62	42	0,20
10,02	45	0,10	6,10	45	0,01	3,84	45	0,11	2,72	45	0,21
			6,41	48	0,06	4,04	48	0,09	2,86	48	0,23
			6,97	50	0,17	4,59	51,33	0,18	3,07	51	0,28
									3,38	52,67	0,28

Tabela B.19 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando KOH 2,5M e folhas de alumínio

295 K			305 K			315 K			325 K		
t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)
0,69	3	0,07	0,73	3	0,03	0,54	3	0,01	0,49	3	0,07
1,44	6	0,10	1,41	6	0,09	0,99	6	0,03	0,70	6	0,04
2,11	9	0,09	1,88	9	0,10	1,31	9	0,05	0,92	9	0,03
2,73	12	0,08	2,32	12	0,12	1,59	12	0,06	1,09	12	0,03
3,34	15	0,08	2,71	15	0,13	1,83	15	0,07	1,24	15	0,04
3,88	18	0,08	3,06	18	0,13	2,04	18	0,09	1,38	18	0,05
4,40	21	0,10	3,39	21	0,13	2,23	21	0,10	1,49	21	0,05
4,94	24	0,15	3,69	24	0,15	2,39	24	0,13	1,60	24	0,07
5,44	27	0,18	3,98	27	0,15	2,54	27	0,14	1,69	27	0,08
5,89	30	0,17	4,27	30	0,15	2,67	30	0,16	1,78	30	0,08
6,36	33	0,19	4,51	33	0,17	2,79	33	0,18	1,87	33	0,09
6,80	36	0,19	4,78	36	0,19	2,91	36	0,19	1,94	36	0,10
7,23	39	0,21	5,01	39	0,20	3,02	39	0,20	2,01	39	0,11
7,67	42	0,22	5,25	42	0,20	3,11	42	0,21	2,09	42	0,11
8,11	45	0,29	5,47	45	0,21	3,23	45	0,21	2,18	45	0,11
8,92	48	0,58	5,71	48	0,23	3,38	48	0,22	2,30	48	0,08
10,12	50	1,00	6,16	50	0,14	3,78	51	0,13	2,68	52	0,18

Tabela B.20 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando KOH 3,0M e folhas de alumínio

295 K			305 K			315 K			325 K		
t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)
0,73	3	0,02	0,71	3	0,04	0,43	3	0,07	0,41	3	0,04
1,37	6	0,08	1,33	6	0,07	0,84	6	0,03	0,70	6	0,04
1,89	9	0,10	1,78	9	0,07	1,13	9	0,04	0,88	9	0,11
2,41	12	0,05	2,19	12	0,07	1,38	12	0,03	1,03	12	0,12
2,87	15	0,03	2,56	15	0,08	1,62	15	0,04	1,18	15	0,11
3,31	18	0,03	2,88	18	0,06	1,82	18	0,05	1,30	18	0,12
3,74	21	0,02	3,19	21	0,07	2,00	21	0,05	1,42	21	0,12
4,12	24	0,03	3,47	24	0,07	2,15	24	0,07	1,52	24	0,13
4,49	27	0,03	3,73	27	0,07	2,28	27	0,10	1,61	27	0,13
4,84	30	0,03	3,99	30	0,07	2,42	30	0,10	1,69	30	0,15
5,18	33	0,02	4,21	33	0,07	2,53	33	0,12	1,76	33	0,15
5,50	36	0,03	4,44	36	0,08	2,64	36	0,13	1,83	36	0,17
5,79	39	0,05	4,64	39	0,09	2,73	39	0,14	1,89	39	0,17
6,09	42	0,05	4,85	42	0,10	2,82	42	0,15	1,95	42	0,18
6,43	45	0,07	5,04	45	0,10	2,93	45	0,15	2,02	45	0,20
6,91	48	0,12	5,26	48	0,12	3,07	48	0,16	2,10	48	0,21
7,63	50	0,18	5,74	50,33	0,19	3,42	50,67	0,29	2,33	51,33	0,23

Tabela B.21 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando KOH 1,0M e lâminas de 0,5 mm

295 K			305 K			315 K			325 K		
t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)
68,87	3	5,0	21,71	3	4,6	11,29	3	0,6	5,93	3	0,2
103,44	6	12,5	39,92	6	9,3	20,27	6	0,3	9,75	6	1,2
141,23	9	11,2	58,30	9	9,0	28,81	9	0,8	13,88	9	1,6
175,29	12	10,9	79,06	12	13,3	37,73	12	2,3	19,24	12	1,0
209,79	15	9,3	95,91	15	15,0	46,21	15	2,6	23,67	15	1,7
252,74	18	18,6	116,23	18	19,9	53,93	18	2,7	28,36	18	2,0
287,83	20,33	13,3	137,75	21	22,2	61,58	21	1,4	33,23	21	2,6
312,40	22	19,7	158,93	24	26,2	69,32	24	1,4	37,31	24	2,8
330,87	23,33	25,0	197,53	26,67	32,4	82,02	27	2,5	42,84	27	3,4
383,27	24,33	51,2	247,64	29	19,1	90,82	30	4,5	48,29	30	4,0
444,46	25,33	84,4	268,90	31,33	16,2	100,10	33	3,6	53,54	33	4,3
515,59	26,33	120,0	291,83	33,67	16,0	115,65	36	4,7	59,38	36	4,8
620,41	27,33	138,3	309,47	35,33	17,8	133,84	39	6,9	67,56	39	6,5
741,37	28,33	156,7	328,00	36,67	20,3	150,12	42	3,5	76,30	42	7,9
881,91	29,33	166,2	353,16	37,67	16,4	163,23	45	7,0	82,51	44,67	7,8
1043,93	30,33	169,5	371,30	38,67	19,0	176,01	47	7,8	89,63	47	5,2
			393,50	39	26,0	183,20	48,67	10,3	99,33	48,67	4,5

Tabela B.22 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando KOH 1,5M e lâminas de 0,5 mm

295 K			305 K			315 K			325 K		
t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)
32,66	3	2,04	18,57	3	1,69	10,26	3	1,19	4,44	3	0,96
55,57	6	1,67	32,19	6	4,16	17,71	6	0,71	8,22	6	1,31
77,89	9	3,68	46,57	9	4,52	24,62	9	1,07	11,62	9	1,68
109,46	12	9,53	63,56	12	7,06	32,76	12	0,95	14,87	12	2,55
128,12	15	7,10	77,83	15	9,19	40,24	15	1,57	18,34	15	2,71
158,36	18	14,19	93,80	18	10,04	47,75	18	1,25	21,77	18	3,08
209,03	21	22,50	105,09	21	5,61	54,97	21	1,95	25,27	21	3,14
287,57	24	31,75	122,06	24	8,01	62,98	24	1,81	29,10	24	3,38
389,53	27	38,32	146,71	27	23,84	71,46	27	1,39	33,78	27	3,57
506,29	28,33	43,65	189,94	30	40,67	78,91	30	1,43	38,04	30	4,30
569,69	29,33	5,03	251,80	33	59,45	88,87	33	0,72	43,51	33	5,54
598,49	30,33	9,50	336,93	36	73,74	98,63	36	1,84	48,43	35,67	6,16
636,33	31,33	14,16	438,80	39	80,84	109,52	39	1,81	52,66	38	6,10
683,23	32,33	18,52	549,63	41,67	83,30	120,36	42	3,12	56,81	40,33	5,27
738,98	33,33	24,20	566,20	43,67	86,58	131,29	45	4,37	61,51	42,67	3,97
808,24	34,33	24,28	585,21	45	89,74	148,80	47	4,73	66,63	45	2,80
			610,88	46	89,49	172,48	48,33	4,23	77,42	47,67	4,96

Tabela B.23 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando KOH 2,0M e lâminas de 0,5 mm

295 K			305 K			315 K			325 K		
t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)
24,57	3	4,35	14,17	3	2,25	7,71	3	0,37	3,17	3	2,07
51,39	6	6,50	27,06	6	2,28	14,58	6	1,21	6,99	6	2,09
74,27	9	7,00	41,11	9	3,61	20,35	9	0,29	10,09	9	2,35
98,92	12	8,39	56,11	12	5,72	26,79	12	0,49	13,41	12	2,65
118,85	15	6,53	68,46	15	6,79	32,46	15	0,74	16,53	15	2,74
144,63	18	20,78	82,61	18	8,16	38,63	18	1,38	19,82	18	3,07
197,92	21	37,10	98,71	21	10,90	45,63	21	1,80	23,02	21	2,78
267,71	23,33	47,30	109,28	24	10,47	51,71	24	1,73	27,46	24	3,05
356,77	25,67	52,04	127,38	27	17,17	56,87	27	0,83	32,00	27	3,79
428,34	27,67	61,89	153,69	30	35,44	63,21	30	0,74	36,55	30	2,74
475,81	29	106,23	196,37	33	60,65	70,96	33	0,51	40,48	33	2,42
498,23	30	100,48	259,19	36	86,26	79,78	36	0,12	44,85	36	2,64
530,32	31	97,83	335,98	39	106,68	89,07	39	0,33	48,34	39	2,37
573,04	32	95,24	434,13	42	115,33	99,63	42	0,94	52,32	42	1,95
626,36	33	92,12	510,49	45	77,02	109,24	45	3,04	55,91	45	2,12
			560,67	47,33	75,24	114,76	47,33	3,16	59,75	47,33	1,31
			612,77	48,33	95,94	121,87	49,00	2,12	66,71	50	1,06

Tabela B.24 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando KOH 2,5M e lâminas de 0,5 mm

295 K			305 K			315 K			325 K		
t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)
20,07	3	1,80	29,48	3	0,22	7,15	3	0,16	6,49	3	1,09
38,49	6	0,96	40,49	6	1,00	13,05	6	0,36	9,23	6	1,28
57,96	9	0,70	50,89	9	2,30	18,69	9	0,40	12,25	9	0,85
79,03	12	1,65	61,78	12	2,21	23,99	12	0,42	15,31	12	0,65
95,63	15	1,95	72,59	15	3,05	29,82	15	0,85	18,08	15	1,18
116,37	18	1,71	83,50	18	3,89	35,16	18	1,38	21,19	18	1,88
144,25	21	3,69	96,64	21	4,97	41,16	21	2,48	24,50	21	2,45
192,29	24	4,73	108,69	24	5,59	46,83	24	2,46	27,59	24	2,68
265,35	27	8,42	121,77	27	6,63	52,70	27	2,48	30,36	27	2,50
363,52	30	11,04	133,88	30	9,25	59,01	30	3,59	34,18	30	2,89
484,36	33	15,75	157,64	33	21,96	66,02	33	3,98	36,83	33	2,68
521,56	36	16,75	197,20	36	37,04	73,80	36	5,36	40,65	36	3,24
584,49	38,33	17,07	248,71	38,33	53,10	81,88	39	5,93	45,01	39	2,93
663,38	39,67	19,34	311,72	40,67	67,27	91,58	42	8,80	50,17	42	2,88
751,77	40,67	24,26	386,59	43	80,15	101,41	45	8,94	54,69	45	2,50
853,94	41,67	40,79	471,69	44,67	86,70	110,80	47,33	6,48	60,87	48	4,52
966,79	42,67	51,96	572,57	46	87,96	122,21	49,67	2,82	68,27	51,67	8,34

Tabela B.25 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando KOH 3M e lâminas de 0,5 mm

295 K			305 K			315 K			325 K		
t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)
20,12	3	1,74	10,91	3	0,49	5,84	3	0,30	3,90	3	0,30
38,36	6	2,70	23,84	6	1,42	11,56	6	0,51	8,08	6	1,86
57,51	9	2,44	34,19	9	2,57	16,36	9	0,62	10,24	9	1,87
79,31	12	3,55	44,79	12	4,03	20,78	12	0,84	12,46	12	1,78
95,96	15	3,24	55,74	15	6,57	25,91	15	0,91	14,72	15	1,92
116,37	18	4,77	65,34	18	7,68	30,61	18	2,37	17,18	18	2,19
128,99	21	8,67	78,01	21	11,28	35,66	21	3,01	19,74	21	2,23
159,61	24	13,70	89,66	24	12,71	41,35	24	4,08	22,06	24	2,24
216,42	27	21,92	101,01	27	13,01	47,22	27	4,60	24,58	27	2,53
284,57	30	30,91	112,01	30	15,37	53,49	30	5,48	26,53	30	2,41
371,84	33	40,44	131,18	33	24,25	60,40	33	6,43	29,13	33	2,48
392,38	36	41,89	154,93	36	41,96	67,37	36	7,63	31,31	36	2,24
434,19	39	65,72	187,37	38,67	64,35	76,13	39	9,44	34,13	39	2,07
497,14	41,67	78,89	231,14	41	81,90	86,33	41,67	10,15	38,68	42	3,19
576,01	44	78,60	290,19	43,33	90,25	92,17	43,33	8,84	42,02	45	2,52
661,83	45,33	76,77	359,42	45,67	98,07	99,63	45	8,69	47,08	48	2,84
762,04	46,33	79,88	440,06	47,33	107,25	121,54	46,67	1,22	55,29	52,67	1,74

Tabela B.26 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando KOH 1,0M e lâminas de 1 mm

315 K			325 K			335 K			345 K		
t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)
24,75	3	5,25	8,71	3	1,61	6,32	3	1,31	2,74	3	0,73
40,45	6	3,80	18,75	6	3,39	9,81	6	0,72	4,43	6	0,74
62,26	9	1,56	28,86	9	5,27	14,43	9	1,17	6,09	9	0,82
83,39	12	0,81	37,07	12	7,00	18,97	12	1,25	7,78	12	0,83
108,23	15	3,59	47,85	15	8,35	23,82	15	1,58	9,41	15	1,26
132,46	18	2,72	59,04	18	10,02	29,89	18	1,51	11,34	18	1,79
161,06	21	0,97	71,38	21	10,98	36,11	21	1,73	13,10	21	1,85
190,04	24	0,18	86,33	24	10,53	42,52	24	1,34	15,27	24	1,63
215,20	27	6,34	103,13	26,67	12,64	49,45	27	2,23	17,53	27	1,84
247,12	30	9,18	119,68	29	16,02	55,48	30	4,20	20,34	30	2,04
285,60	33	9,52	137,32	31,33	17,07	63,59	33	5,30	22,98	33	2,30
315,59	36	4,23	160,78	34,33	16,66	73,91	36	6,32	26,40	36	2,82
375,13	38,33	18,13	186,49	36,67	19,14	85,01	38,67	5,93	29,82	39	2,92
470,42	39,33	50,52	221,38	39,33	19,39	104,95	41	5,10	33,29	42	3,57
590,36	40,33	68,67	244,08	40,33	10,89	113,84	43	8,02	38,04	45	4,36
733,01	41,33	88,13	264,70	41,33	9,49	124,04	44	5,33	42,91	48	5,30
			283,83	42,5	2,92	135,96	45,00	12,50	51,36	49,67	2,55

Tabela B.27 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando KOH 1,5M e lâminas de 1 mm

315 K			325 K			335 K			345 K		
t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)
43,74	3	31,95	6,18	3	1,02	5,65	3	0,54	3,18	3	0,24
53,57	6	35,96	10,84	6	2,08	10,07	6	0,71	4,47	6	0,22
62,01	9	35,64	15,22	9	2,75	13,62	9	0,62	6,22	9	0,63
70,05	12	34,59	20,16	12	3,73	17,81	12	1,30	7,54	12	0,91
87,11	15	38,20	26,76	15	4,62	22,03	15	1,35	9,09	15	1,10
110,93	18	50,13	32,03	18	5,98	26,98	18	1,68	10,66	18	1,43
142,19	21	68,73	39,63	21	7,06	32,16	21	1,68	12,48	21	1,51
177,03	24	97,51	46,92	24	8,89	37,68	24	2,29	14,76	24	2,20
215,44	27	134,12	54,52	27	10,82	44,19	27	2,28	16,78	27	2,49
222,81	29,67	130,58	64,02	30	12,57	52,20	30	3,34	19,49	30	3,24
248,49	32	132,04	75,11	33	13,55	60,33	33	3,16	22,26	33	3,56
290,48	35	134,65	87,70	35,67	16,45	71,23	36	6,36	25,41	36	4,44
360,44	37,67	145,64	97,78	38	16,11	82,33	38,67	6,12	28,79	39	5,22
451,93	39,33	151,32	110,89	40,33	12,99	90,73	40,33	3,27	33,26	42	6,43
533,97	41,00	175,13	132,42	42,67	11,71	99,11	42	4,66	38,09	45	8,39
			163,64	44	29,73	106,35	44	0,96	44,73	48	11,10
			216,69	45,33	52,22	115,09	44,67	0,79	54,52	49,67	14,53

Tabela B.28 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando KOH 2,0M e lâminas de 1 mm

315 K			325 K			335 K			345 K		
t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)
8,96	3	2,42	5,44	3	0,80	4,38	3	0,14	1,03	3	0,18
15,22	6	1,09	9,46	6	1,02	6,41	6	0,36	4,22	6	0,65
22,23	9	2,72	14,08	9	1,57	8,37	9	0,92	6,50	9	1,41
32,94	12	1,91	18,39	12	1,68	10,69	12	1,40	7,88	12	1,35
45,53	15	1,28	23,27	15	2,22	13,02	15	1,80	8,93	15	1,76
58,92	18	5,42	28,43	18	3,48	15,57	18	2,27	10,04	18	2,05
71,19	21	3,68	34,72	21	3,67	18,51	21	2,50	11,33	21	2,59
86,01	23,33	7,87	40,62	24	4,32	22,19	24	3,22	12,41	24	3,04
106,21	25	18,22	47,33	27	5,69	25,55	27	3,86	14,04	27	3,70
129,72	26,67	26,37	55,48	30	6,18	30,43	30	3,54	15,43	30	4,03
177,80	28	63,84	63,78	33	7,23	33,98	33	5,40	16,65	33	4,10
246,31	29	93,64	75,49	36	7,73	39,63	36	6,54	18,34	36	4,66
334,96	30	122,98	87,41	39	7,45	46,97	39	8,79	20,58	39	5,81
404,05	31	88,57	105,93	42	8,56	54,32	41,67	8,80	23,01	42	7,40
469,69	32	65,19	116,82	43,33	12,95	60,09	43,33	11,03	24,79	45	7,70
			138,49	44,33	19,30	71,09	45	13,90	27,03	48	8,44
			166,21	45,33	33,26	87,21	46,00	8,61	32,73	49,33	11,38

Tabela B.29 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando KOH 2,5M e lâminas de 1 mm

315 K			325 K			335 K			345 K		
t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)
9,70	3	1,06	7,25	3	0,05	3,64	3	0,10	2,58	3	0,05
17,84	6	2,26	9,65	6	0,80	5,98	6	0,42	3,68	6	0,44
25,88	9	3,30	13,23	9	1,14	8,06	9	0,78	4,79	9	0,46
33,03	12	4,64	15,78	12	1,18	10,00	12	0,94	5,76	12	0,68
42,50	15	6,28	20,14	15	2,93	12,28	15	1,49	6,84	15	0,88
53,73	18	10,07	23,76	18	3,16	14,80	18	2,00	7,82	18	1,06
63,78	21	10,89	27,73	21	3,67	17,38	21	2,21	8,95	21	1,36
76,04	24	14,29	32,92	24	4,16	20,20	24	2,75	10,24	24	1,51
88,98	27	15,95	37,87	27	5,27	23,45	27	3,35	11,54	27	1,86
98,54	30	14,02	44,57	29,67	6,25	27,06	30	4,17	12,99	30	2,23
117,22	33	19,62	51,05	31,33	6,88	31,08	33	4,83	14,47	33	2,57
145,36	36	39,84	60,72	32,33	8,81	36,43	36	6,24	16,36	36	3,03
192,09	39,00	80,39	70,94	33,33	9,86	41,99	39	7,06	18,29	39	3,57
252,90	41,00	111,69	81,84	34,33	8,22	49,59	42	9,38	20,77	42	4,12
335,98	42,67	133,36	86,74	35,33	8,47	56,71	44	9,47	23,47	45	4,69
430,24	43,67	146,44	99,87	36,33	5,31	62,88	45	10,93	28,32	48	6,42
464,52	44,67	117,08	112,73	37,33	3,33	79,72	46	17,31	40,56	51	6,53

Tabela B.30 - Geração de hidrogênio em função do tempo usando KOH 3,0M e lâminas de 1 mm

315 K			325 K			335 K			345 K		
t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)	t (min)	V (mL)	σ (min)
9,93	3	1,45	10,20	3	0,08	4,06	3	0,22	2,64	3	1,53
15,82	6	0,58	11,39	6	0,34	5,08	6	0,33	3,36	6	1,63
22,21	9	1,95	12,88	9	1,29	6,58	9	0,43	4,43	9	1,82
28,65	12	3,53	13,82	12	1,34	8,17	12	0,70	5,44	12	1,92
36,21	15	5,39	15,39	15	1,78	10,16	15	0,88	6,86	15	1,58
42,75	18	5,76	16,95	18	2,31	11,87	18	1,05	8,77	18	1,69
52,44	21	6,44	18,30	21	2,67	13,93	21	1,39	10,41	21	1,67
61,38	24	7,50	19,91	24	3,00	16,32	24	1,64	11,75	24	1,23
71,04	27	8,47	21,90	27	3,10	18,83	27	1,85	12,53	27	1,14
83,37	30	9,38	23,04	30	2,80	21,56	30	2,35	13,69	30	1,40
95,81	33	10,43	24,17	33	2,85	24,81	33	2,58	15,08	33	1,95
108,32	36	7,26	27,48	36	3,50	28,72	36	2,79	16,84	36	2,05
122,91	38,67	6,80	37,21	38,33	7,74	33,11	39	3,35	18,26	39	2,59
153,71	40,67	9,74	49,10	40	6,89	38,72	41,33	3,85	20,22	42	2,14
198,78	42,33	10,55	65,17	41	8,32	45,49	42,33	4,34	22,14	45	2,56
251,44	43,67	17,37	82,53	42	4,70	54,72	43,33	4,47	23,69	48	2,43
319,86	44,67	19,20	105,08	43	4,82	65,23	44,33	4,66	26,42	49,33	2,37

Apêndice C

Resultados

dos

Parâmetros

Cinéticos

Tabela C.1 - NaOH - Folhas de alumínio - Valores de k_{exp} (Equação 3.11)

Temperatura (K)	Concentração (mol·L ⁻¹)				
	1	1,5	2	2,5	3
295	0,0813	0,1169	0,1415	0,2052	0,3147
305	0,1370	0,2207	0,2624	0,3720	0,4403
315	0,2426	0,3627	0,4372	0,5541	0,6371
325	0,3265	0,4122	0,4801	0,6731	1,0162

Tabela C.2 - NaOH - Folhas de alumínio - Valores de R^2 para k_{exp}

Temperatura (K)	Concentração (mol·L ⁻¹)				
	1	1,5	2	2,5	3
295	0,9995	0,9904	0,9976	0,9897	0,9772
305	0,9949	0,9855	0,9879	0,9860	0,9708
315	0,9889	0,9682	0,9823	0,9829	0,9835
325	0,9888	0,9695	0,9548	0,9481	0,9830

Tabela C.3 - NaOH - Folhas de alumínio - Valores de k_m (Equação 3.26)

Temperatura (K)	Concentração (mol·L ⁻¹)				
	1	1,5	2	2,5	3
295	0,0794	0,1138	0,1191	0,1463	0,4152
305	0,1871	0,3784	0,4497	0,5688	0,5993
315	0,5574	0,6683	0,6223	0,9952	0,7076
325	0,7708	1,1869	1,5558	1,1652	0,9875

Tabela C.4 - NaOH - Folhas de alumínio - Valores de R^2 para k_m

Temperatura (K)	Concentração (mol·L ⁻¹)				
	1	1,5	2	2,5	3
295	0,9767	0,9591	0,9760	0,9420	0,9774
305	0,9726	0,9761	0,9959	0,9806	0,9852
315	0,9925	0,9905	0,9443	0,9974	0,8599
325	0,9937	0,9998	0,9927	0,8815	0,9409

Tabela C.5 - NaOH - Lâminas de alumínio 0,5 mm - Valores de k_{exp} (Equação 3.11)

Temperatura (K)	Concentração (mol·L ⁻¹)				
	1	1,5	2	2,5	3
295	0,0032	0,0036	0,0042	0,0050	0,0064
305	0,0067	0,0069	0,0099	0,0114	0,0120
315	0,0123	0,0138	0,0187	0,0223	0,0222
325	0,0268	0,0282	0,0342	0,0369	0,0460

Tabela C.6 - NaOH - Lâminas de alumínio 0,5 mm - Valores de R^2 para k_{exp}

Temperatura (K)	Concentração (mol·L ⁻¹)				
	1	1,5	2	2,5	3
295	0,9995	0,9989	0,9953	0,9961	0,9975
305	0,9987	0,9984	0,9995	0,9987	0,9991
315	0,9997	0,9994	0,9997	0,9992	0,9990
325	0,9872	0,9996	0,9999	0,9993	0,9975

Tabela C.7 - NaOH - Lâminas de alumínio 0,5 mm - Valores de k_m (Equação 3.26)

Temperatura (K)	Concentração (mol·L ⁻¹)				
	1	1,5	2	2,5	3
295	0,0037	0,0013	0,0015	0,0065	0,0062
305	0,0073	0,00104	0,0114	0,0123	0,0129
315	0,0145	0,0147	0,0165	0,0252	0,0307
325	0,0158	0,0297	0,0338	0,0501	0,0456

Tabela C.8 - NaOH - Lâminas de alumínio 0,5 mm - Valores de R^2 para k_{lm}

Temperatura (K)	Concentração (mol·L ⁻¹)				
	1	1,5	2	2,5	3
295	0,9881	0,9889	0,9792	0,9847	0,9874
305	0,9977	0,9809	0,9954	0,9986	0,9980
315	0,9974	0,9969	0,9970	0,9987	0,9918
325	0,9236	0,9956	0,9958	0,9977	0,9971

Tabela C.9 - NaOH - Lâminas de alumínio 1 mm - Valores de k_{exp} (Equação 3.11)

Temperatura (K)	Concentração (mol·L ⁻¹)				
	1	1,5	2	2,5	3
315	0,0039	0,0063	0,0101	0,0108	0,0146
325	0,0087	0,0184	0,0217	0,0249	0,0259
335	0,0177	0,0299	0,0378	0,0384	0,0509
345	0,0365	0,0496	0,0650	0,0720	0,0822

Tabela C.10 - NaOH - Lâminas de alumínio 1 mm - Valores de R^2 para k_{exp}

Temperatura (K)	Concentração (mol·L ⁻¹)				
	1	1,5	2	2,5	3
315	0,9969	0,9917	0,9837	0,9801	0,9871
325	0,9965	0,9912	0,9845	0,9957	0,9968
335	0,9952	0,9950	0,9955	0,9972	0,9968
345	0,9978	0,9970	0,9985	0,9993	0,9998

Tabela C.11 - NaOH - Lâminas de alumínio 1 mm - Valores de k_{lm} (Equação 3.26)

Temperatura (K)	Concentração (mol·L ⁻¹)				
	1	1,5	2	2,5	3
315	0,0023	0,0025	0,0057	0,0076	0,0080
325	0,0099	0,0121	0,0157	0,0172	0,0232
335	0,0117	0,0194	0,0169	0,0315	0,0348
345	0,0149	0,0241	0,0420	0,0571	0,0485

Tabela C.12 - NaOH - Lâminas de alumínio 1 mm - Valores de R^2 para k_{lm}

Temperatura (K)	Concentração (mol·L ⁻¹)				
	1	1,5	2	2,5	3
315	0,9342	0,9377	0,9394	0,9961	0,9808
325	0,9827	0,9933	0,9820	0,9891	0,9945
335	0,9813	0,9944	0,9272	0,9876	0,9851
345	0,9506	0,9751	0,9873	0,9975	0,9812

Tabela C.13 - KOH - Folhas de alumínio - Valores de k_{exp} (Equação 3.11)

Temperatura (K)	Concentração (mol·L ⁻¹)				
	1	1,5	2	2,5	3
295	0,0707	0,0952	0,1061	0,1298	0,1914
305	0,1196	0,1679	0,1779	0,2192	0,2508
315	0,2134	0,2269	0,2945	0,3556	0,4195
325	0,3071	0,4182	0,4252	0,5097	0,6777

Tabela C.14 - KOH - Folhas de alumínio - Valores de R^2 para k_{exp}

Temperatura (K)	Concentração (mol·L ⁻¹)				
	1	1,5	2	2,5	3
295	0,9958	0,9984	0,9958	0,9984	0,9985
305	0,9976	0,9891	0,9882	0,9933	0,9931
315	0,9855	0,9849	0,9789	0,9658	0,9792
325	0,9983	0,9817	0,9724	0,9743	0,9795

Tabela C.15 - KOH - Folhas de alumínio - Valores de k_m (Equação 3.26)

Temperatura (K)	Concentração (molL ⁻¹)				
	1	1,5	2	2,5	3
295	0,1131	0,1811	0,1034	0,1999	0,1647
305	0,1389	0,3945	0,2222	0,2804	0,2926
315	0,5233	0,2700	0,6554	0,8533	0,9970
325	0,6200	0,8524	0,8563	1,2051	1,5383

Tabela C.16 - KOH - Folhas de alumínio - Valores de R² para k_m

Temperatura (K)	Concentração (molL ⁻¹)				
	1	1,5	2	2,5	3
295	0,9760	0,9996	0,9996	0,9820	0,9547
305	0,9586	0,9999	0,9997	0,9290	0,9243
315	0,9985	0,9228	0,9960	0,9960	0,9963
325	0,9989	0,9776	0,9835	0,9973	0,9980

Tabela C.17 - KOH - Lâminas de alumínio 0,5 mm - Valores de k_{exp} (Equação 3.11)

Temperatura (K)	Concentração (molL ⁻¹)				
	1	1,5	2	2,5	3
295	0,0016	0,0021	0,0023	0,0028	0,0037
305	0,0034	0,0046	0,0050	0,0065	0,0084
315	0,0078	0,0085	0,0105	0,0114	0,0148
325	0,0173	0,0223	0,0237	0,0260	0,0333

Tabela C.18 - KOH - Lâminas de alumínio 0,5 mm - Valores de R² para k_{exp}

Temperatura (K)	Concentração (molL ⁻¹)				
	1	1,5	2	2,5	3
295	0,9970	0,9911	0,9983	0,9979	0,9955
305	0,9986	0,9976	0,9809	0,9982	0,9990
315	0,9990	0,9978	0,9993	0,9997	0,9995
325	0,9944	0,9964	0,9945	0,9995	0,9994

Tabela C.19 - KOH - Lâminas de alumínio 0,5 mm - Valores de k_m (Equação 3.26)

Temperatura (K)	Concentração (molL ⁻¹)				
	1	1,5	2	2,5	3
295	0,0003	0,0007	0,0008	0,0010	0,0016
305	0,0021	0,0015	0,0012	0,0013	0,0025
315	0,0072	0,0088	0,0113	0,0112	0,0129
325	0,0140	0,0178	0,0253	0,0214	0,0276

Tabela C.20 - KOH - Lâminas de alumínio 0,5 mm - Valores de R² para k_m

Temperatura (K)	Concentração (molL ⁻¹)				
	1	1,5	2	2,5	3
295	0,9520	0,9797	0,9922	0,9766	0,9811
305	0,9923	0,9805	0,9952	0,9198	0,9356
315	0,9975	0,9943	0,9972	0,9969	0,9980
325	0,9984	0,9986	0,9912	0,9991	0,9939

Tabela C.21 - KOH - Lâminas de alumínio 1 mm - Valores de k_{exp} (Equação 3.11)

Temperatura (K)	Concentração (molL ⁻¹)				
	1	1,5	2	2,5	3
315	0,0030	0,0044	0,0058	0,0071	0,0114
325	0,0062	0,0088	0,0131	0,0184	0,0320
335	0,0127	0,0208	0,0258	0,0290	0,0528
345	0,0292	0,0382	0,0508	0,0574	0,0795

Tabela C.22 - KOH - Lâminas de alumínio 1 mm - Valores de R^2 para k_{exp}

Temperatura (K)	Concentração (mol·L ⁻¹)				
	1	1,5	2	2,5	3
315	0,9963	0,9340	0,9876	0,9914	0,9930
325	0,9850	0,9919	0,9940	0,9918	0,8799
335	0,9935	0,9921	0,9890	0,9934	0,9926
345	0,9965	0,9932	0,9890	0,9973	0,9910

Tabela C.23 - KOH - Lâminas de alumínio 1 mm - Valores de k_m (Equação 3.26)

Temperatura (K)	Concentração (mol·L ⁻¹)				
	1	1,5	2	2,5	3
315	0,0015	0,0020	0,0006	0,0017	0,0019
325	0,0036	0,0061	0,0075	0,0046	0,0049
335	0,0085	0,0106	0,0182	0,0184	0,0186
345	0,0302	0,0301	0,0574	0,0479	0,0675

Tabela C.24 - KOH - Lâminas de alumínio 1 mm - Valores de R^2 para k_m

Temperatura (K)	Concentração (mol·L ⁻¹)				
	1	1,5	2	2,5	3
315	0,8218	0,9022	0,9364	0,8688	0,8980
325	0,9816	0,9439	0,9477	0,9845	0,9593
335	0,9796	0,9973	0,9669	0,9775	0,8903
345	0,9985	0,9923	0,9969	0,9816	0,9976

Tabela C.25 - NaOH - Folhas de alumínio - Valores de k_{r0} , E_r e R^2

$\ln(k_{r0}, \text{cm} \cdot \text{min}^{-1})$	Energia de ativação intrínseca (kJ mol ⁻¹)	R^2
19,18±0,61	37,51±1,56	0,9604

Tabela C.26 - NaOH - Lâminas de alumínio 0,5 mm - Valores de k_r , E_r e R^2

$\ln(k_{r0}, \text{cm} \cdot \text{min}^{-1})$	Energia de ativação intrínseca (kJ mol ⁻¹)	R^2
27,23±0,94	58,46±2,40	0,9920

Tabela C.27 - NaOH - Lâminas de alumínio 1 mm - Valores de k_r , E_r e R^2

$\ln(k_{r0}, \text{cm} \cdot \text{min}^{-1})$	Energia de ativação intrínseca (kJ mol ⁻¹)	R^2
30,25±0,99	66,67±2,73	0,9963

Tabela C.28 - KOH - Folhas de alumínio - Valores de k_r , E_r e R^2

$\ln(k_{r0}, \text{cm} \cdot \text{min}^{-1})$	Energia de ativação intrínseca (kJ mol ⁻¹)	R^2
20,17±0,65	40,73±1,67	0,9946

Tabela C.29 - KOH - Lâminas de alumínio 0,5 mm - Valores de k_r , E_r e R^2

$\ln(k_{r0}, \text{cm} \cdot \text{min}^{-1})$	Energia de ativação intrínseca (kJ mol ⁻¹)	R^2
29,32±1,04	65,00±2,67	0,9911

Tabela C.30 - KOH - Lâminas de alumínio 1 mm - Valores de k_r , E_r e R^2

$\ln(k_{r0}, \text{cm} \cdot \text{min}^{-1})$	Energia de ativação intrínseca (kJ mol ⁻¹)	R^2
30,28±0,99	67,07±2,74	0,9984

Apêndice D

Medições

Eletroquímicas

Tabela D.1 - NaOH 1M – MEA 1 – Experimento I

Concentração de NaOH: 1 mol·L ⁻¹	Massa de alumínio: 6,7575g	Umidade relativa: 47%	Temperatura ambiente: 298 K
tempo (min)	Potencial (mV)	Corrente (μA)	Temperatura (K)
0	0	0	296
0,5	4,8	10,0	297
1	8,0	15,5	301
1,5	31,9	63,9	305
2	41,8	84,3	304
2,5	45,8	92,2	303
3	47,6	95,7	304
3,5	48,7	98,0	304
4	49,0	98,5	304
4,5	49,5	99,7	304
5	49,5	98,9	304
10	113,6	228,9	304
15	108,4	217,5	305
20	82,2	178,3	307
25	73,0	147,1	310
30	66,7	134,7	312
35	59,7	120,6	313
40	57,9	116,7	313
45	61,5	124,0	310
50	46,5	92,6	308
55	28,7	58,2	305
60	20,0	40,5	304

Tabela D.2 - NaOH 1M – MEA 1 – Experimento II

Concentração de NaOH: 1 mol·L ⁻¹	Massa de alumínio: 6,6769g	Umidade relativa: 44%	Temperatura ambiente: 298 K
tempo (min)	Potencial (mV)	Corrente (μA)	Temperatura (K)
0	0	0	299
0,5	3,8	9,1	302
1	6	11,8	305
1,5	47,6	96	305
2	52,7	106,2	304
2,5	53	106,6	304
3	52,9	106,3	304
3,5	53,7	108,1	304
4	54,2	108,7	304
4,5	54,8	110	304
5	55,2	110,9	304
10	93	187	304
15	89,8	181	305
20	73,6	148,8	305
25	56,7	114	305
30	52	104,5	306
35	47,6	96	307
40	45,8	92,8	307
45	45,7	91,4	307
50	43,6	88,4	307
55	44,5	89,6	307
60	44,1	88,7	307

Tabela D.3 - NaOH 1M – MEA 1 – Experimento III

Concentração de NaOH: 1 mol·L ⁻¹	Massa de alumínio: 6,6053g	Umidade relativa: 60%	Temperatura ambiente: 298 K
tempo (min)	Potencial (mV)	Corrente (μA)	Temperatura (K)
0	0	0	295
0,5	2,4	4,7	296
1	3,1	6,2	299
1,5	3,3	6,6	302
2	15,7	53,2	304
2,5	37,1	74,1	305
3	38,1	76,1	304
3,5	39,4	78,6	304
4	40,1	80,1	304
4,5	40,8	81,6	304
5	41,3	82,5	304
10	51,2	102,3	304
15	74,4	148,7	304
20	85,7	171,3	304
25	90,0	179,8	304
30	92,1	183,9	305
35	93,0	185,4	306
40	91,6	183,1	307
45	90,2	180,3	308
50	87,7	175,1	308
55	86,2	172,0	308
60	84,8	169,8	309

Tabela D.4 - NaOH 2M – MEA 2 – Experimento I

Concentração de NaOH: 1 mol·L ⁻¹	Massa de alumínio: 6,5837g	Umidade relativa: 71%	Temperatura ambiente: 298 K
tempo (min)	Potencial (mV)	Corrente (μA)	Temperatura (K)
0	0	0	299
0,5	8,9	16,1	301
1	20,8	42,6	307
1,5	105,1	211,1	307
2	135,3	271,6	305
2,5	122,5	246,6	305
3	103,4	208,8	305
3,5	85,5	172,1	305
4	72,3	145,7	305
4,5	61,9	123	306
5	55,3	111,2	305
10	27,4	55,2	308
15	27,0	55,3	313
20	26,6	53,9	317
25	31,3	63,0	321
30	50,1	102,5	325
35	49,1	99,9	326
40	46,2	93,4	328
45	46,0	92,2	327
50	48,3	98,2	325
55	49,5	100	322
60	46,9	94,8	320

Tabela D.5 - NaOH 2M – MEA 2 – Experimento II

Concentração de NaOH: 1 molL ⁻¹	Massa de alumínio: 6,6395g	Umidade relativa: 71%	Temperatura ambiente: 299 K
tempo (min)	Potencial (mV)	Corrente (μA)	Temperatura (K)
0	0	0	299
0,5	44	88,4	301
1	48,9	98,1	302
1,5	50,2	100,6	302
2	50,5	101,2	302
2,5	51,0	102,2	302
3	50,7	101,6	302
3,5	51,2	102,6	302
4	51,1	102,4	302
4,5	52,2	104,5	302
5	69,2	138,6	302
10	90,4	180,5	302
15	95,4	190,1	302
20	91,7	182,3	302
25	83,0	165,5	302
30	77,9	155,3	302
35	59,5	117,5	302
40	31,5	62,6	302
45	16,0	31,9	302
50	8,6	17,2	302
55	3,1	6,1	302
60	2,3	4,5	302

Tabela D.6 - NaOH 2M – MEA 2 – Experimento III

Concentração de NaOH: 1 molL ⁻¹	Massa de alumínio: 6,6570g	Umidade relativa: 74%	Temperatura ambiente: 299 K
tempo (min)	Potencial (mV)	Corrente (μA)	Temperatura (K)
0	0	0	299
0,5	18,1	36,2	303
1	19,1	38,4	303
1,5	19,2	38,3	303
2	19,5	38,8	302
2,5	19,1	38,1	302
3	19,3	38,4	303
3,5	19,6	39,0	303
4	19,5	38,8	303
4,5	19,6	39,0	303
5	19,3	38,3	303
10	24,8	49,4	305
15	45,9	91,6	310
20	44,2	88,2	310
25	42,7	85,2	310
30	40,8	81,5	310
35	36,9	77,3	310
40	38,1	77,1	310
45	37,3	74,3	309
50	35,7	71,1	309
55	34,1	68,0	308
60	32,9	65,5	308

Tabela D.7 - KOH 1M – MEA 1 – Experimento I

Concentração de KOH: 1 mol L ⁻¹	Massa de alumínio: 6,6405g	Umidade relativa: 60%	Temperatura ambiente: 297 K
tempo (min)	Potencial (mV)	Corrente (μA)	Temperatura (K)
0	0	0	297
0,5	1,8	3,6	299
1	1,8	3,7	300
1,5	2,6	5,1	304
2	2,5	4,8	305
2,5	33,6	67,7	306
3	46,9	93,5	305
3,5	49,2	98,3	305
4	50,4	100,6	305
4,5	50,7	101,2	305
5	51,1	102,0	305
10	55,3	110,4	304
15	59,2	118,1	305
20	61,8	123,4	306
25	63,2	126,2	307
30	63,9	127,5	307
35	64,1	127,8	307
40	64,1	127,8	307
45	64,5	128,6	308
50	64,8	129,2	308
55	65,2	130,0	309
60	64,9	129,3	308

Tabela D.8 - KOH 1M – MEA 1 – Experimento II

Concentração de KOH: 1 mol L ⁻¹	Massa de alumínio: 6,6379g	Umidade relativa: 47%	Temperatura ambiente: 298 K
tempo (min)	Potencial (mV)	Corrente (μA)	Temperatura (K)
0	0	0	299
0,5	1,5	2,9	303
1	2,1	4	306
1,5	2,4	4,7	308
2	15,0	28,8	307
2,5	32,8	65,5	307
3	34,5	68,9	307
3,5	35,8	71,7	307
4	36,8	73,6	307
4,5	37,4	74,7	307
5	37,8	75,6	307
10	40,0	80,1	306
15	59,6	119,9	306
20	72,1	144,5	307
25	77,2	154,2	308
30	78,3	156,8	309
35	78,3	156,8	309
40	77,3	154,3	310
45	74,3	148,8	310
50	70,3	141,1	310
55	67,0	134,2	310
60	64,8	129,8	273

Tabela D.9 - KOH 1M – MEA 1 – Experimento III

Concentração de KOH: 1 mol·L ⁻¹	Massa de alumínio: 6,6026g	Umidade relativa: 69%	Temperatura ambiente: 24°C
tempo (min)	Potencial (mV)	Corrente (μA)	Temperatura (K)
0	0	0	299
0,5	2,0	4	304
1	2,2	4,4	309
1,5	14,5	23,4	309
2	29,4	58,5	307
2,5	29,1	58,1	306
3	29,4	58,7	306
3,5	30,1	60,1	306
4	30,6	61,2	305
4,5	31,1	62,3	305
5	31,5	62,8	305
10	58,5	117	305
15	70,6	141,3	306
20	68,0	135,2	306
25	64,1	128,2	307
30	62,3	124,4	308
35	57,3	116	309
40	44,7	88,9	309
45	42,1	84,4	310
50	39,2	78,2	310
55	38,0	75,7	310
60	37,5	74,8	303,25

Tabela D.10 -KOH 2M – MEA 2 – Experimento I

Concentração de KOH: 2 mol·L ⁻¹	Massa de alumínio: 6,6746g	Umidade relativa: 74%	Temperatura ambiente: 299 K
tempo (min)	Potencial (mV)	Corrente (μA)	Temperatura (K)
0	0	0	299
0,5	12,7	25,4	309
1	14,1	28,3	307
1,5	15,3	30,4	306
2	16,4	32,8	305
2,5	17,6	35,1	305
3	18,4	36,6	305
3,5	19,3	38,6	305
4	25,7	51,5	305
4,5	28,6	57,1	306
5	31,0	61,8	307
10	42,4	84,6	311
15	40,9	81,6	312
20	33,8	67,1	315
25	26,0	52	317
30	20,0	40,1	318
35	15,0	30	318
40	10,1	20,2	318
45	7,2	14,3	316
50	5,3	10,6	316
55	4,2	8,4	315
60	3,6	7,2	313

Tabela D.11 - KOH 2M – MEA 2 – Experimento II

Concentração de KOH: 2 mol·L ⁻¹	Massa de alumínio: 6,6396g	Umidade relativa: 74%	Temperatura ambiente: 300 K
tempo (min)	Potencial (mV)	Corrente (μA)	Temperatura (K)
0	0	0	305
0,5	0,2	0,3	310
1	4,1	8,2	306
1,5	10,0	19,9	304
2	11,8	23,6	303
2,5	13,4	26,6	302
3	14,6	29	302
3,5	15,4	30,8	301
4	16,3	32,5	301
4,5	17,2	34,3	301
5	18,0	35,9	303
10	28,3	56,5	305
15	35,2	70,3	308
20	32,4	64,5	311
25	24,5	48,8	312
30	16,3	32,5	314
35	12,9	25,6	315
40	11,3	22,6	316
45	10,2	20,3	315
50	7,9	15,6	314
55	7,0	13,9	314
60	4,7	9,3	273

Tabela D.12 - KOH 2M – MEA 2 – Experimento III

Concentração de KOH: 2 mol·L ⁻¹	Massa de alumínio: 6,4620g	Umidade relativa: 71%	Temperatura ambiente: 300 K
tempo (min)	Potencial (mV)	Corrente (μA)	Temperatura (K)
0	0	0	307
0,5	10	19,8	304
1	12,7	25,4	302
1,5	14,0	28	302
2	15,1	30,2	301
2,5	16,0	31,9	301
3	16,7	33,4	301
3,5	17,4	34,8	300
4	17,9	35,8	300
4,5	18,3	36,5	300
5	18,7	37,2	301
10	21,4	42,6	304
15	27,0	53,9	305
20	29,1	57,9	307
25	24,1	48,1	309
30	17,9	35,7	311
35	14,3	28,6	311
40	13,0	25,9	312
45	11,2	22,3	312
50	10,1	20,2	311
55	9,8	19,5	310
60	9,5	18,9	273