



Departamento de Engenharia Elétrica
Rua Daniel Danelli s/nº Jardim Morumbi
Taubaté-SP 12060-440
Tel.: (12) 3625-4190
e-mail: eng.eletrica@unitau.br

MODELAGEM ANALÍTICA DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL E APLICAÇÕES

Taubaté
2018



Departamento de Engenharia Elétrica
Rua Daniel Danelli s/nº Jardim Morumbi
Taubaté-SP 12060-440
Tel.: (12) 3625-4190
e-mail: eng.eletrica@unitau.br

HÉLCIO DO CARMO RIBEIRO
YVES LUIZ FERREIRA DOS SANTOS

MODELAGEM ANALÍTICA DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL E APLICAÇÕES

Taubaté - SP
2018



Universidade de Taubaté
Autarquia Municipal de Regime Especial
pelo Dec. Fed. nº 78 924/76
Recredenciada Reconhecida pelo CEE/SP
CNPJ 45.176.153/0001-22

Departamento de Engenharia Elétrica
Rua Daniel Danelli s/nº Jardim Morumbi
Taubaté-Sp 12060-440
Tel.: (12) 3625-4190
e-mail: eng_eletrica@unitau.br

MODELAGEM ANALÍTICA DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL E APLICAÇÕES

HÉLCIO DO CARMO RIBEIRO
YVES LUIZ FERREIRA DOS SANTOS

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE “GRADUADO EM ENGENHARIA ELÉTRICA”

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. LUIZ OCTÁVIO MATTOS DOS REIS
Orientador/UNITAU-DEE

Prof. Me. SEIDE DA CUNHA FILHO
UNITAU-DEE

Eng. JOÃO ROBERTO DE MORAES
UNITAU-DEE

dezembro de 2018



Departamento de Engenharia Elétrica
Rua Daniel Danelli s/nº Jardim Morumbi
Taubaté-SP 12060-440
Tel.: (12) 3625-4190
e-mail: eng.eletrica@unitau.br

HÉLCIO DO CARMO RIBEIRO
YVES LUIZ FERREIRA DOS SANTOS

MODELAGEM ANALÍTICA DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL E APLICAÇÕES

Trabalho de Graduação apresentado ao Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade de Taubaté, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Elétrica e Eletrônica.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Octávio Mattos dos Reis

Taubaté
2018

DEDICATÓRIA

às nossas famílias, que no decorrer do curso nos apoiaram de maneira a impedirem que desistíssemos, de modo especial às nossas companheiras *Clicia* e *Marcella* que são as maiores incentivadoras de nossas jornadas.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradecemos a Deus, pois sem a presença Dele em nosso espírito nada seria possível tornar-se realidade, não haveria conhecimento e nem foco no trabalho.

Em seguida agradecemos nossos pais *Maria do Carmo, Laércio Ribeiro, Claudete Aparecida e Luiz Ferreira*, que nos deram todas condições possíveis de estar onde estamos hoje com todo recurso que precisamos.

Totalmente envolvidas também conosco as nossas companheiras *Clicia Ribeiro e Marcella Rocha*, que tanto nos apoiaram, nos dando forças com palavras motivacionais, nos apoiando em momentos delicados, tais como período de provas, apresentações de trabalhos na faculdade e também em períodos difíceis em nossos postos de trabalho, sem elas com toda certeza não teríamos toda essa paciência que adquirimos com essa experiência.

Ao nosso orientador *Luiz Octavio* juntamente com seu auxiliar e nosso coorientador *João*, que sempre nos apoiou desde o terceiro ano de curso, pois já nos depositava uma certa confiança de que seríamos capazes de abordar este tema apresentado.

Por último, não menos importante, mas com muito orgulho e gratidão, agradecemos nossos colegas de estudos *Leonardo Galvão, Ana Carolina, Lucas Ferreira, Caio Chicarino, Paulo Cesar, Adilson Leite e Ritchie Paraguai* e todos os outros por estarem sempre presentes em todas as etapas deste trabalho, direta e indiretamente, em toda a trajetória desse curso.

EPÍGRAFE

“E conhecereis a verdade, e a verdade vos libertará.”
João 8, 32.

RIBEIRO, H. C, DOS SANTOS, Y. L. F. **Modelagem analítica de células de combustível e aplicações.** 2018. 59 f. Trabalho de Graduação em Engenharia Elétrica – Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade de Taubaté, Taubaté, 2018.

RESUMO

Diversos questionamentos são realizados a respeito de fontes de energia do futuro. Grande parte da matriz energética internacional é liderada por combustíveis fósseis, e assim a cada dia se torna mais preocupante a emissão de gases e resíduos que agridem o meio ambiente, sem contar a provável escassez desses, no futuro. Estudos atuais são desenvolvidos em busca de fontes de energia alternativas e entre elas as promissoras células de combustível vêm apresentando resultados muitos satisfatórios, apesar do fator financeiro que ainda é um obstáculo técnico a ser vencido. O hidrogênio tem sido alvo de estudos porque a produção de energia que o utiliza como base tem como característica um impacto ambiental mínimo comparando com outras formas de produção de energia. O funcionamento de uma célula de combustível ocorre pela oxidação eletroquímica de um combustível, e será objeto de estudo, análise, equacionamento e aplicações neste trabalho.

PALAVRAS-CHAVE: Células de combustível, hidrogênio, energia sustentável, impacto ambiental.

RIBEIRO, H. C, DOS SANTOS, Y. L. F. **Analytical modeling of fuel cells and applications.** 2018. 59 f. Graduate Work in Electrical Engineering – Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade de Taubaté, Taubaté, 2018.

ABSTRACT

Several questions are made about renewable future sources. Many part of the international energy matrix is leadered by fossil fuel and so every days it becomes worrisome the emission of gases and wastes that attack the environment, apart from the probable shortage of these, in the future. Current studies are developed in search of future alternative energy sources and among the promising fuel cells that have presented very satisfactory results, despite of financial fator that is still a technical obstruction to be overcome. Hydrogen has been the subject of studies because the production of energy that uses it as a base has as environmental impact comparated to other forms of energy production. Operation of a fuel cell occurs per electrochemical oxidation of a fuel, and will be study, analyze, equation and application object in this work.

KEYWORDS: Fuel cells, hydrogen, sustainable energy, environmental impact.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Principais fontes de energia na produção mundial de hidrogênio.....	20
Figura 2 – Principais meios de produção de gás hidrogênio	21
Figura 3 – Esquema de construção	27
Figura 4 – Esquema de célula de combustível	30
Figura 5 – Formas de transformação de energia química em elétrica	31
Figura 6 – Reações eletroquímicas das células de combustível	32
Figura 7 – Ilustração do funcionamento de uma célula de combustível	33
Figura 8 – Esquema de célula de combustível AFC.....	35
Figura 9 – Esquema de célula de combustível PEMFC	36
Figura 10 – Esquema de célula de combustível MCFC	38
Figura 11 – Esquema de célula de combustível SOFC	39
Figura 12 – Esquema de célula de combustível DMFC	40
Figura 13 – Esquema de uma célula de combustível, com sua respectiva tensão gerada ...	42
Figura 14 – Esquema de associações de células de combustível	45
Figura 15 – PEMFC instalada em Berlim	49
Figura 16 – PC25 instalada em Anchorage – Alaska	50
Figura 17 – Fábrica de PC25 e sua composição	50
Figura 18 – Células de combustível portáteis.....	52
Figura 19 – Bicicleta com células de combustível.	52
Figura 20 – S-10 com reformador a gasolinas.....	53
Figura 21 – Células de combustível da GM	54
Figura 22 – Carro HydroGen1, da GM.....	54
Figura 23 – Ônibus Marcopolo Viale BRS	55
Figura 24 – Toyota FINE-S.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Diferenças entre PEMFC e HT PEMFC	37
Tabela 2: Relação entre a energia livre de Gibbs, mudança de entalpia e mudança de entropia no anodo e catodo.	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PEM	Proton Exchange membrane
GN	Gás Natural
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
U.S.	United State
AFC	Alkaline Fuel Cell
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
DMFC	Direct Methano Fuel Cell
HT PEMFC	High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell.
GM	General Motors

LISTA DE SÍMBOLOS

A	área de contato do dissipador / área da seção do condutor
A	coeficiente de perda
A_i	área de fluxo lateral
B	coeficiente de perda
C	calor específico
CH_4	metano
C_xH_y	hidrocarboneto qualquer
C_2H_5OH	bioetanol
CO	monóxido de carbono
D	diâmetro das tubulações
E	tesão real desenvolvida pela célula de combustível
E_{at}	tensão de ativação
E_{con}	tensão de concentração
E_{dif}	tensão de polarização por difusão ou concentração
E_{ohm}	tensão ôhmica
E^0	tensão em circuito aberto
e^-	elétron
F	Constante de Faraday
h	coeficiente de transferência de calor
H_a	calor absorvido pelo sistema de arrefecimento ou dissipador
H_g	calor gerado pela célula
H_n	calor líquido
H_2	gás hidrogênio
H_2O	água
H^+	cátion, íon positivo de hidrogênio
I	corrente
I_L	corrente limitante
I_x	corrente interna
I_0	troca de corrente
k	valor entre 0 e 1 que corresponde a porcentagem de H_2 não perdida na reação
kJ/mol	kilojoule(s) por mol
Km/h	quilômetro(s) por hora
kW	quilowatt(s)
KOH	hidróxido de potássio
L	comprimento do condutor
MFH_2	massa de hidrogênio
m_H	massa atômica do hidrogênio
MFO_2	massa de oxigênio
m_o	massa atômica do oxigênio
MW	megawatt(s)
N	número de células
O_2	gás oxigênio
$P_{produto}$	pressão parcial do produto
$P_{reagentes}$	produto da pressão parcial dos reagentes
P1	pressão parcial do hidrogênio
P2	pressão parcial do hidrogênio
R	resistência / constante universal dos gases

r	resistividade específica relativa a área da membrana
R_{anodo}	resistência do anodo
R_{catodo}	resistência do catodo
R_{ele}	resistência do eletrólito
R_{int}	resistência de interconexão
R_{ohm}	resistência ôhmica equivalente
R_i	resistência total
T	temperatura
V	tensão de operação
V_c	velocidade de circulação do fluido de arrefecimento
V_{cel}	tensão da célula
V_{Nernst}	potencial de Nernst
W	watt(s)
W_{el}	trabalho elétrico
x	fator de utilização de hidrogênio
y	fator de utilização de oxigênio
z	número de mols que circulam na reação química
α	coeficiente de transferência de carga
ΔG	variação da energia livre de Gibbs
ΔH	variação da entalpia na reação
ΔS	variação da entropia na reação
ΔE	tesão na célula
$^{\circ}\text{C}$	grau(s) Celsius(s)
ρ	resistividade específica do condutor
ρ_i	resistividade específica
δ_i	largura do eletrodo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	MOTIVAÇÕES E OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVOS GERAIS	17
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	HIDROGÊNIO	19
3.2	PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO	19
3.2.1	Eletrólise	20
3.2.2	Gás natural e outros hidrocarbonetos	21
3.2.3	Oxidação parcial de hidrocarbonetos pesados	21
3.2.4	Reforma Auto-Térmica	22
3.2.5	Produção Fotobiológica	22
3.2.6	Pirólise rápida da biomassa	22
3.2.7	Produção a partir da gaseificação da biomassa	23
3.2.8	Produção a partir da reforma do bioetanol	23
3.3	ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO	23
3.4	OXIGÊNIO	24
3.5	ÁGUA	24
3.6	ENTALPIA	25
3.7	ENTROPIA	25
3.8	NÚMERO DE MOLS	25
3.9	CORROSÃO	26
3.10	RESISTÊNCIA E RESISTIVIDADE ESPECÍFICA	26
3.11	ENERGIA LIVRE DE GIBBS	26
3.12	CONSTANTE DE FARADAY	26
3.13	EQUAÇÃO DE NERNST	27
3.14	COMPOSIÇÃO DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL	27
3.15	MODELAGEM MATEMÁTICA	28
4	CONCEITUANDO A CÉLULA DE COMBUSTÍVEL	29
4.1	HISTÓRICO	29

4.2	FUNCIONAMENTO	29
5	TIPOS DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL	34
5.1	AFC	34
5.2	PEMFC	35
5.3	PAFC	37
5.4	MCFC	38
5.5	SOFC	38
5.6	DMFC	40
6	ANÁLISE E MODELAGEM MATEMÁTICA.....	41
6.1	CORRENTE	41
6.2	TENSÃO	42
6.2.1	Tensão de circuito aberto.....	42
6.2.2	Tensão real desenvolvida	43
6.2.2.1	Tensão de ativação (E_{at})	44
6.2.2.2	Tensão Ôhmica (E_{ohm}).....	44
6.2.2.3	Tensão de concentração (E_{con}).....	44
6.2.3	Equacionamento das perdas	44
6.2.4	Tensão equivalente	45
6.2.5	Associação de células de combustível.....	45
6.2.6	Trabalho elétrico	46
6.3	EFICIÊNCIA	46
6.4	RESISTÊNCIA ÔHMICA INTERNA E UMIDADE.....	46
6.5	MODELO ELETROQUÍMICO	48
7	UTILIZAÇÃO DAS CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL.....	49
7.1	GERAÇÃO ESTACIONÁRIA	49
7.2	APLICAÇÕES PORTÁTEIS	51
7.3	APLICAÇÕES AUTOMOTIVAS	53
8	CONCLUSÃO	56
8.1	TRABALHOS FUTUROS	56
	REFERÊNCIAS	57

1 INTRODUÇÃO

O hidrogênio é um elemento químico encontrado em grande quantidade no planeta Terra, porém não encontrado na sua pura forma gasosa H_2 , e sim em formas de hidrocarbonetos que compõem combustíveis e em simples substâncias como a água (H_2O). O H_2 utilizado na produção de energia é encontrado em muitas espécies químicas que o tem em predominância. Porém, para que se utilize somente o hidrogênio, há processos de separação que devem ser aplicados (PEDROLO, 2014).

As células de combustível são utilizadas há mais de 60 anos pelos astronautas em missões espaciais e sua grande maioria utiliza o hidrogênio, pois dentre as vantagens do hidrogênio estão o alto poder calorífico, a não toxidez e alta reatividade. Para a obtenção é necessário uma fonte primária de energia como: água, hidrocarbonetos e biomassa. O processo que se utiliza água pode ser considerado o mais atraente, pois nesse processo não há carbono e com isso não gera gases poluentes, somente oxigênio (O_2) e hidrogênio (H_2), e ainda possui a maior taxa de aproveitamento na geração de energia (NASA, HOOGERS, 2003).

A geração de hidrogênio através da água pode se dar pela eletrólise, onde uma corrente elétrica é conduzida através do fluido e produz reações químicas separando o hidrogênio do oxigênio. Com esse processo se obtém vapor de água que pode ser condensado e reutilizado como célula regenerativa para gerar mais energia (KNOB, 2013).

2 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

A engenharia atualmente tem um papel fundamental em incentivar novas formas de geração e cogeração de energia e novas fontes alternativas de energia, de modo que se possa depender cada vez menos de energias consideradas “sujas”. Futuramente será possível utilizar essa fonte de energia em meios de transporte, computadores e celulares (COSTA et al, 2014).

Apesar de todos os fatores positivos, a utilização de hidrogênio como fonte de energia ainda é polêmica, pois ele não constitui uma forma primária de energia. Alguns cientistas afirmam que a obtenção do hidrogênio pode torná-lo caro, fazendo com que seu uso também se torne inviável. Felizmente pesquisas tem demonstrado que realmente essa substância tem grandes chances de substituir outras fontes de energia no futuro (GONZÁLEZ, 2007).

O objetivo deste trabalho é descrever o funcionamento de uma célula de combustível, descrever e diferenciar os principais tipos existentes, bem como demonstrar modelagem analítica da célula tipo PEM e citar algumas utilizações das mesmas.

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Desenvolver uma pesquisa sobre a teoria de células de combustíveis efetuando um estudo analítico das equações que definem o funcionamento desses dispositivos, visando obter-se um modelo matemático dos mesmos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar os modelos de produção do hidrogênio, levando em conta suas condições operacionais e modelos produtivos;
- Estudar os tipos de células a combustíveis disponíveis comercialmente, consideração de aspectos de rendimento e condições operacionais;
- Apresentar a utilização de células de combustíveis aplicadas em automóveis;

- Apresentar alguns dos projetos já implementados e em funcionamento em alguns países do mundo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 HIDROGÊNIO

Conforme Pedrolo (2014), o hidrogênio é um elemento químico em maior abundância na crosta terrestre, sendo aproximadamente 75% da massa do planeta. Ele é essencial na constituição do Sol, e juntamente com o oxigênio compõe a molécula essencial para a vida: a água (H₂O).

Não pertence a nenhum grupo da tabela periódica, possuindo número atômico e massa iguais a 1 e tornando-o um elemento extremamente pequeno. Uma molécula de hidrogênio é composta por dois átomos do mesmo (H₂).

O nome “Hidrogênio” foi dado por Antoine Lavoisier em torno de 1500, que em grego significa “que gera água”. Entretanto não era considerado elemento químico até 1766 (apud GONZÁLEZ, 2007).

Suas principais características: incolor, inodoro, insolúvel em água e inflamável.

3.2 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

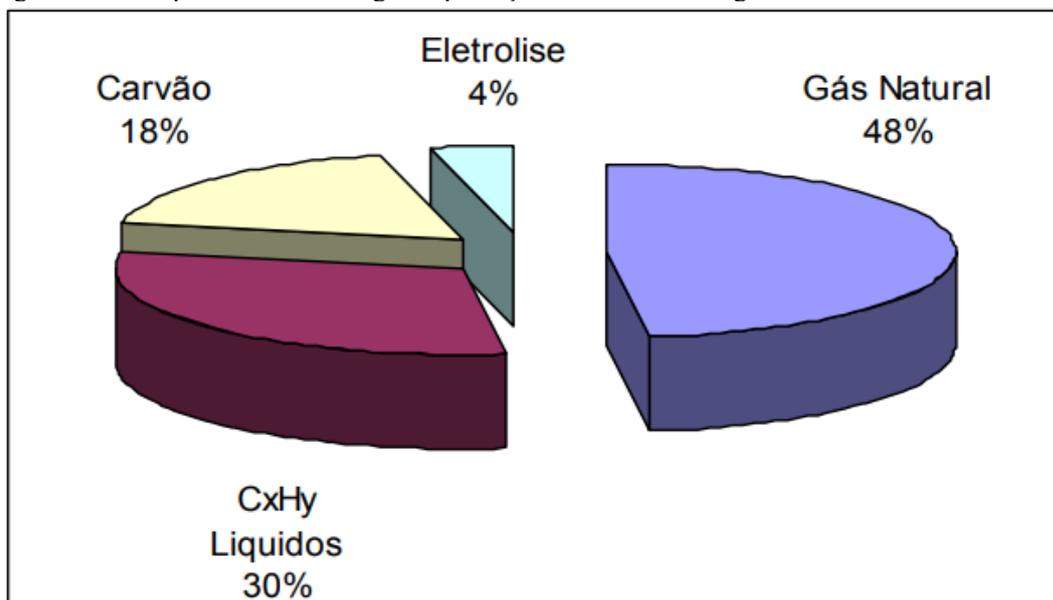
Conforme González (2007), o hidrogênio pode ser produzido de inúmeras formas, entre elas destaca-se a corrosão eletroquímica de metais, reforma a vapor do metanol, biomassa e eletrólise da água.

A água é composta de hidrogênio e oxigênio (H₂O) e a sua eletrólise produz gás oxigênio (O₂) e gás hidrogênio (H₂).

O hidrogênio gasoso é formado pela ação de ácidos, como o clorídrico ou o ácido sulfúrico, em contato com metais como zinco e o ferro, conforme mostrado por *Henry Cavendish* antes até de *Lavoisier*.

Atualmente 96% da produção mundial de hidrogênio é oriunda dos combustíveis fósseis (GONZÁLEZ, 2007), sendo o gás natural o mais empregado, tal como mostra na Figura 1.

Figura 1 – Principais fontes de energia na produção mundial de hidrogênio



Fonte: (GONZÁLEZ, 2007).

A escolha assim, da melhor maneira de produção do gás hidrogênio depende da quantidade de que se deseja produzir e da sua pureza. Os principais métodos de produção do hidrogênio necessitam de uma fonte de energia primária fóssil ou renovável, de modo que depois da combinação de diversos processos de transformação química, eletroquímica ou biológica, obtenha-se os combustíveis secundários, que são submetidos a processos de transformação direcionadas basicamente à produção do gás hidrogênio. Os principais meios de produção de gás hidrogênio podem ser observados na Figura 2 (GONZÁLEZ, 2007).

3.2.1 Eletrólise

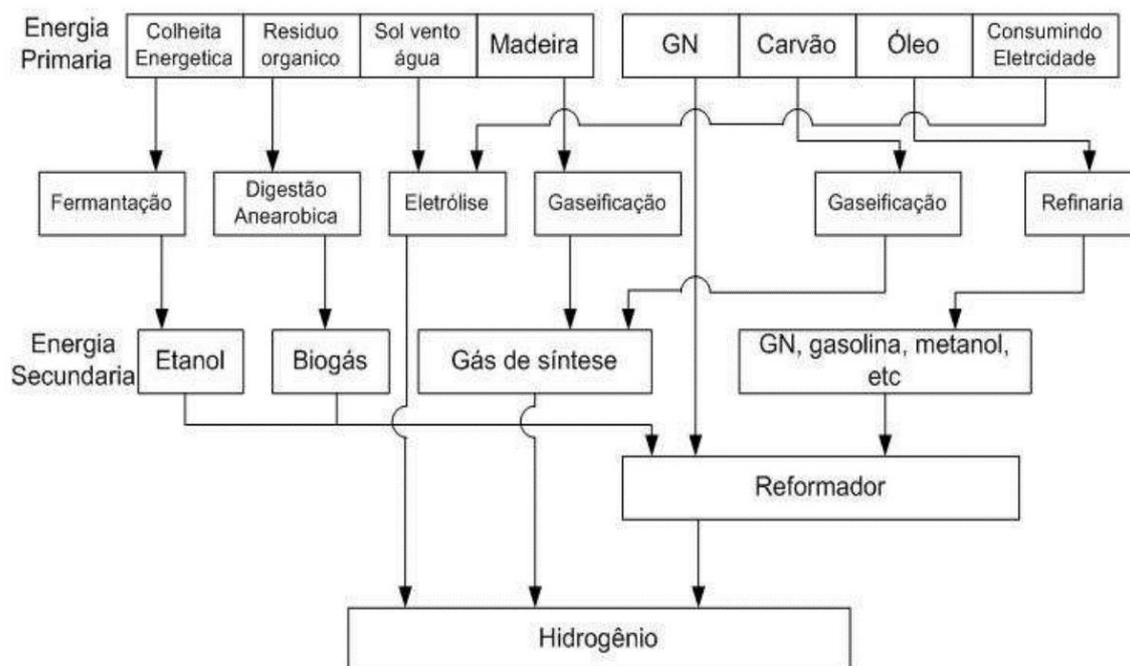
Com um rendimento de aproximadamente 95%, esse método de produção de hidrogênio consiste em separar os átomos da molécula de água (H_2O) obtendo gás hidrogênio (H_2) e gás oxigênio (O_2), com a utilização de energia elétrica (GONZÁLEZ, 2007). Esse processo ocorre conforme a Equação 1.



(1)

Usando um eletrolisador em conjunto com uma célula de combustível é possível obter-se energia limpa, pois a energia da eletrólise poderá vir de energia solar, por exemplo. Esse método de obtenção de hidrogênio tem a vantagem de ser perfeitamente limpo e a desvantagem de se consumir grandes quantidades de energia, que na maioria das vezes é energia não renovável. A Figura 2 ilustra um diagrama de blocos do processo de produção de hidrogênio.

Figura 2 – Principais meios de produção de gás hidrogênio



Fonte: (GONZÁLEZ, 2007).

3.2.2 Gás natural e outros hidrocarbonetos

Conforme González (2007), expondo o gás natural ou outros hidrocarbonetos, como o metano (CH_4), por exemplo, ao vapor de água a altas temperaturas produz-se hidrogênio e monóxido de carbono (CO). A Equação 2 mostra essa reação,



3.2.3 Oxidação parcial de hidrocarbonetos pesados

A oxidação de hidrocarbonetos pesados ocorre ao expor o gás natural ou outros hidrocarbonetos, como o metano por exemplo (CH_4), ao vapor de água.

A oxidação parcial é usada para hidrocarbonetos pesados (HOOGERS, 2003) ou quando existe a disponibilidade de certos reagentes como o gás oxigênio puro. Neste caso pode ser utilizado oxigênio ou ar. É uma reação que normalmente acontece entre 1000 e 1200°C (GONZÁLEZ, 2007). Para o caso de hidrocarbonetos pesados, como o butano, a reação de oxidação parcial se mostra na Equação (3).



3.2.4 Reforma Auto-Térmica

Consiste na combinação de dois processos já citados, o de oxidação e exposição ao vapor, obtendo algumas vantagens. De uma maneira generalizada, metanol e etanol podem ser reformados em baixas temperaturas e metano e GLP necessitam de altas temperaturas.

A exposição ao vapor caracteriza-se por obter-se uma maior concentração de H_2 . Enquanto a oxidação apresenta baixas concentrações de H_2 (GONZÁLEZ, 2007).

3.2.5 Produção Fotobiológica

Algumas espécies de alga verde, como a *Chlamydomonas reinhardtii* podem produzir H_2 em sua fotossíntese, usando a energia solar, conforme mostra a reação global expressa pela Equação 4.



É possível obter-se um rendimento de 24% se for utilizado algas geneticamente modificadas, mas tem a vantagem de ser um método limpo e barato (GONZÁLEZ, 2007).

3.2.6 Pirólise rápida da biomassa

Pirólise é um processo onde a matéria orgânica é decomposta após ser submetida a condições de altas temperaturas (em torno de 700°C) em ambientes desprovidos de oxigênio. A pirólise rápida é um processo onde a biomassa é transformada em produtos na forma líquida, sólida e gasosa por aquecimento a alta temperatura e em presença de uma atmosfera inerte.

O objetivo desse processo é de favorecer a formação de produtos líquidos juntamente com gases contendo baixo teor de hidrogênio. A combinação de dois processos, pirólise e de reforma com vapor dos produtos líquidos da pirólise, leva a obtenção de gases com alta concentração de hidrogênio (GONZÁLEZ, 2007).

3.2.7 Produção a partir da gaseificação da biomassa

Consiste em expor parcialmente a biomassa a altas temperaturas a fim de transformá-la em substâncias gasosas, dentre elas o hidrogênio, a após uma reforma com vapor de água é possível obter-se um gás com maiores concentrações de H₂ (GONZÁLEZ, 2007).

3.2.8 Produção a partir da reforma de bioetanol

Os processos de reforma descritos anteriormente são em sua maioria processos com alto índice de poluição, apesar de serem os mais usados e mais economicamente viáveis atualmente. Nos últimos anos despertou-se o interesse de se obter um hidrogênio “limpo”, sustentável e seguro.

O bioetanol (C₂H₅OH) possui uma molécula com alta quantidade de hidrogênio, tem alta disponibilidade, não é tóxico e pode ser armazenado facilmente e com segurança. A Equação 5 mostra a reação química de produção a partir da reforma de bioetanol (GONZÁLEZ, 2007).



3.3 ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO

O hidrogênio utilizado pelo mundo, em sua grande maioria, é produzido no mesmo local. Isso acontece porque ele possui densidade menor quando gasoso e o segundo menor ponto de ebulição entre todas as substâncias conhecidas. Necessita de dispositivos de armazenamento com grande volume e resistência a pressão, quando gasoso, ou com temperaturas por volta de 250°C negativos, quando líquido. Aplicações que exigem armazenamento também são necessárias no caso de uso em veículos, usos portáteis e espaciais.

Como todos os combustíveis, o hidrogênio é inflamável, mas seguro se manuseado de maneira correta. Em ambiente confinado é explosivo devido à alta velocidade de queima de sua chama, mas ao ar livre raramente explode, pois possui alto coeficiente de difusão, dispersando-se rapidamente. (BRAGA, 2010).

O hidrogênio não é corrosivo e nem tóxico, por isso seu vazamento ao ar livre não causa catástrofe ambiental, como no caso dos combustíveis fósseis. (apud BRAGA, 2010).

3.4 OXIGÊNIO

O oxigênio (do grego "*oxis*", ácido e "*genes*", produtor) é um gás naturalmente sem cor, cheiro ou gosto. É um elemento pouco solúvel em água, e em temperatura ambiente sua molécula é inerte, mas na presença de substâncias catalisadoras ou ao receber calor, reage com grande parte dos elementos químicos originando diversos compostos.

Por apresentar densidade superior à do ar, é encontrado em abundância em baixas altitudes da atmosfera em sua forma diatômica representado pela fórmula O_2 (SANTIAGO, 2018).

3.5 ÁGUA

Conforme Dos Santos (2018), a água é uma substância que apresenta em sua molécula um átomo de oxigênio e dois de hidrogênio, compondo de 71% do planeta. Sua fórmula química é H_2O . Os seus átomos formam a molécula através de uma ligação covalente, onde há o compartilhamento de elétrons. O ângulo formado pelos átomos em sua molécula a torna uma substância polar, garantindo seu ponto de fusão, ebulição e capacidade de dissolver outras substâncias.

3.6 ENTALPIA

A entalpia pertence a termoquímica, parte de estudos sobre trocas de calor durante uma reação química entre o sistema e o meio externo. Ela mede a máxima energia em um sistema termodinâmico em forma de calor.

Em sua grande maioria, as reações químicas liberam ou absorvem calor. As reações que absorvem calor são chamadas endotérmicas, e as que o liberam são chamadas exotérmicas (QUEVEDO, 2016).

3.7 ENTROPIA

Definida em 1865 por *Rudolf Julius Emmanuel*, em Zurique, a entropia é a medida do grau de desorganização de um sistema. Pode ser considerada também como a quantidade de energia térmica que não pode realizar trabalho em uma determinada temperatura (apud GOUVEIA, 2018).

3.8 NÚMERO DE MOLS

Termo muito utilizado para determinar-se quantidades de partículas, átomos, moléculas, íons, entre outras, o mol é derivado de *moles*, que em latim significa “um amontoado” ou “uma pilha”. É um termo bastante utilizado porque nas indústrias não é possível trabalhar contabilizando as moléculas de substâncias.

Um mol é equivalente a $6,02 \times 10^{23}$ moléculas ou partículas, que é a Constante de Avogadro (“massas iguais de dois gases diferentes possuem o mesmo número de mols”).

Para saber a massa molar contida em um mol de uma substância soma-se a sua massa molecular (massa atômica de todos os átomos que compõem a sua molécula) e o valor obtido corresponde o número de gramas contidos em um mol dessa substância.

A Equação 6 mostra um exemplo de cálculo de massa molar para a água. Somando-se a massa atômica do oxigênio m_O (16) com duas vezes a massa atômica do hidrogênio m_H (2) obtém-se a massa molar da água (SOQ, 2018).

$$\text{massa molar} = m_O + 2 \cdot m_H = 16 + 2 \cdot 2 = 18 \text{ gramas} \quad (6)$$

3.9 CORROSÃO

Conforme descrito por Cardoso (2018), corrosão é a deterioração de um metal devido um processo eletroquímico, causado por reação de oxirredução. Sendo oxidação a perda de elétrons e a redução o ganho de elétrons, a reação de oxirredução é a que ocorre devido a transferência de elétrons entre os átomos envolvidos.

3.10 RESISTÊNCIA E RESISTIVIDADE ESPECÍFICA

Conforme Villate (2015), as colisões entre as cargas que estão sendo conduzidas e os átomos do condutor causam resistência ôhmica, que faz as cargas se deslocarem em uma velocidade média constante. Por esse motivo a resistividade é determinada por fatores como a natureza do material condutor, extensão e seção do condutor e temperatura em que se encontra.

Sendo L o comprimento do condutor, A a área da seção do condutor e ρ a resistividade específica do mesmo, pode-se afirmar que a resistência R é proporcional à resistividade específica, proporcional ao comprimento do condutor e inversamente proporcional à área da seção, conforme Equação 7

$$R = \rho \cdot \frac{L}{A} \quad (7)$$

Essa equação (7) é válida apenas para temperatura de 20°C.

3.11 ENERGIA LIVRE DE GIBBS

A energia livre de Gibbs é o trabalho extra ou máximo, diferente do trabalho de expansão, em um processo com temperatura constante (DALMOLIN, 2017).

3.12 CONSTANTE DE FARADAY

A Constante de Faraday é representada pela letra **F** e recebeu este nome em homenagem ao físico e químico inglês *Michael Faraday* (apud TODAMATÉRIA, 2018). O valor da Constante de Faraday é 96485,33289 Coulombs por mol.

3.13 EQUAÇÃO DE NERNST

A ocorrência de uma reação química não depende apenas dos reagentes em si, mas depende das concentrações destes. Pode-se dizer que o potencial da célula é a medida da tendência de se ocorrer uma reação química de oxirredução. Essa relação entre potencial e concentração foi descrita pelo alemão *Walther Nernst*, recebendo o seu nome (apud OLIVEIRA et al, 2009).

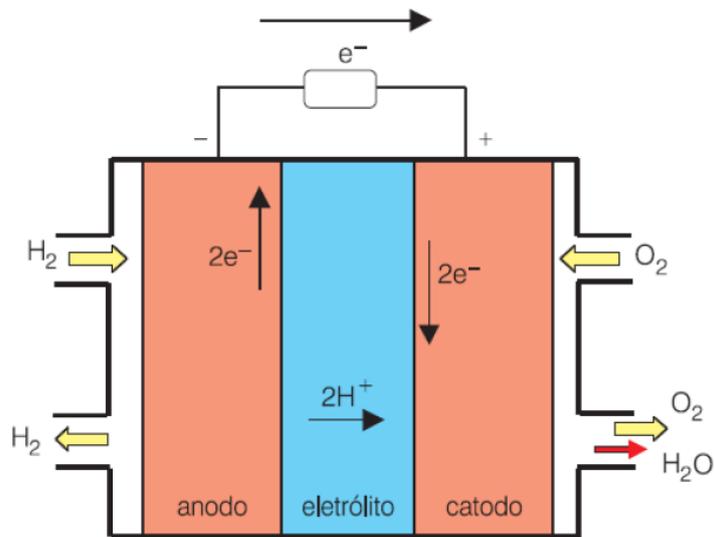
3.14 COMPOSIÇÃO DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL

Células de combustível são transdutores eletroquímicos que convertem energia química em elétrica, rearranjando um átomo de oxigênio com dois de hidrogênio, tendo como produtos finais água, corrente elétrica e calor. Elas são compostas por um eletro-catalisador, um catodo, um anodo e uma membrana polimérica entre os eletrodos.

A membrana polimérica permite a passagem de íons positivos e restringe a passagem da corrente elétrica para que os elétrons não migrem de um lado para outro através dela (COSTA et al, 2014).

A Figura 3 ilustra a construção de uma célula de combustível.

Figura 3 – Esquema de construção



Fonte: (COSTA et al, 2014).

3.15 MODELAGEM MATEMÁTICA

Modelagem Matemática é acima de tudo uma perspectiva, algo a ser explorado, o imaginável e o inimaginável. A modelagem matemática é livre e espontânea, ela surge da necessidade do homem em compreender os fenômenos que o cercam para interferir ou não em seu processo de construção. É o processo que se utiliza para obtenção de um modelo que tenta descrever matematicamente um fenômeno real para tentar compreendê-lo e estudá-lo, criando hipóteses e reflexões sobre tais fenômenos (SILVEIRA, 2018).

4 CONCEITUANDO A CÉLULA DE COMBUSTÍVEL

4.1 HISTÓRICO

Willian Grove, em 1839, ao realizar um processo de eletrólise percebeu que também era possível realizar o procedimento inverso consumindo os gases resultados dessa eletrólise, mas esse processo não foi usado logo depois devido à ausência de tecnologia na época que compensasse a corrosão dos eletrodos e a instabilidade dos matérias (apud BRAGA, 2010).

O britânico *Francis Thomas Bacon*, formado em engenharia elétrica, em 1959 construiu a primeira célula de combustível do tipo alcalina, com eletrólito de hidróxido de potássio – KOH, com características parecidas com as células atuais e capacidade de 5kW (apud WILLIANS, 1994).

Nos anos 60 as células tiveram grande importância nas aplicações aeroespaciais, utilizadas pela NASA - U.S. *National Aeronautic and Space Administration* (NASA, 2003) para obtenção de eletricidade e água. Na década de 70, com a crise do petróleo, foram utilizadas aplicações terrestres, mas que deixaram de ser o foco quando houve o barateamento do petróleo nos anos 80. Apesar disso, muitos avanços foram alcançados no patamar tecnológico e econômico.

Apenas nos anos 90, com o advento das preocupações ambientais, tomaram grandes proporções, principalmente nos Estados Unidos.

4.2 FUNCIONAMENTO

Para produzir energia através do hidrogênio utilizam-se células de combustível que combinam hidrogênio com oxigênio em duas reações eletroquímicas (PORCIÚNCULA, 2013) separadas por um eletrólito, no qual uma delas produz os íons e elétrons e a outra os consome, gerando energia elétrica e energia térmica (KULIKOVSKY, 2010). Ao contrário de um motor a combustão, que explode o combustível pulverizado e comprimido para converter essa energia em energia mecânica, normalmente rotativa, as células de combustível não apresentam partes móveis, pois seu princípio de funcionamento é baseado na conversão direta de energia química em eletricidade, como uma bateria. A principal diferença é que a célula de combustível não

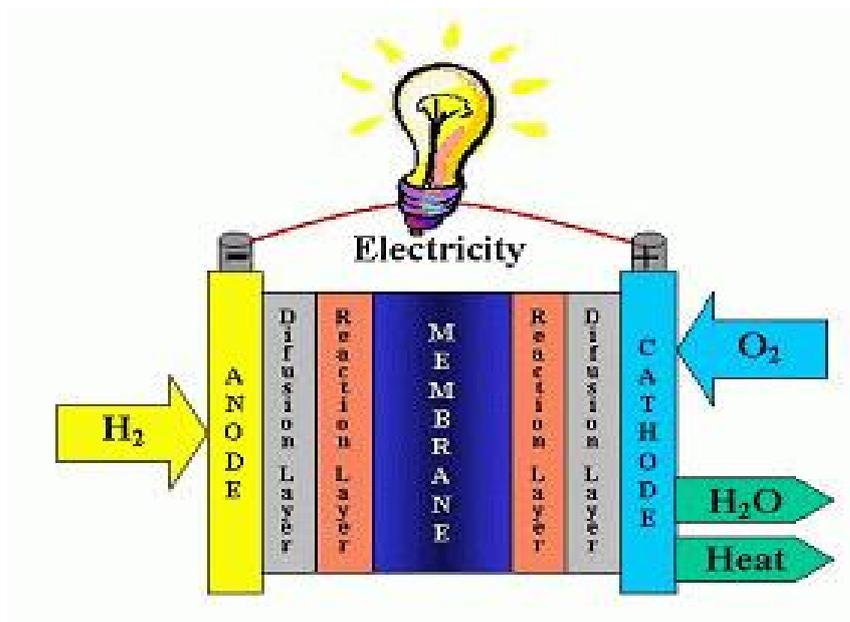
perde carga com o tempo, mas continua convertendo energia química em elétrica enquanto o combustível (hidrogênio) for fornecido (PORCIÚNCULA, 2013).

Diferentes tecnologias de células têm essencialmente o mesmo princípio e é composta basicamente de placas condutoras de eletricidade e de difusão de gases, eletrodos, catalisadores, membrana ou eletrólito, sensores de controle e monitoramento e, algumas vezes, um reformador para extrair o hidrogênio de um combustível

Estas células precisam de alimentação de hidrogênio pelo anodo e de oxigênio pelo catodo, ambos em fluxo contínuo, conforme Figura 4. A partir dessa reação entre hidrogênio e oxigênio, é obtida a energia elétrica, e também calor e água como “restos da reação”. Assim a obtenção de energia através desse processo é limpa, ou seja, não fornece substâncias nocivas a natureza. Por isso a obtenção de energia através do hidrogênio tem a característica de mínimo impacto ambiental (BETAEQ, 2015).

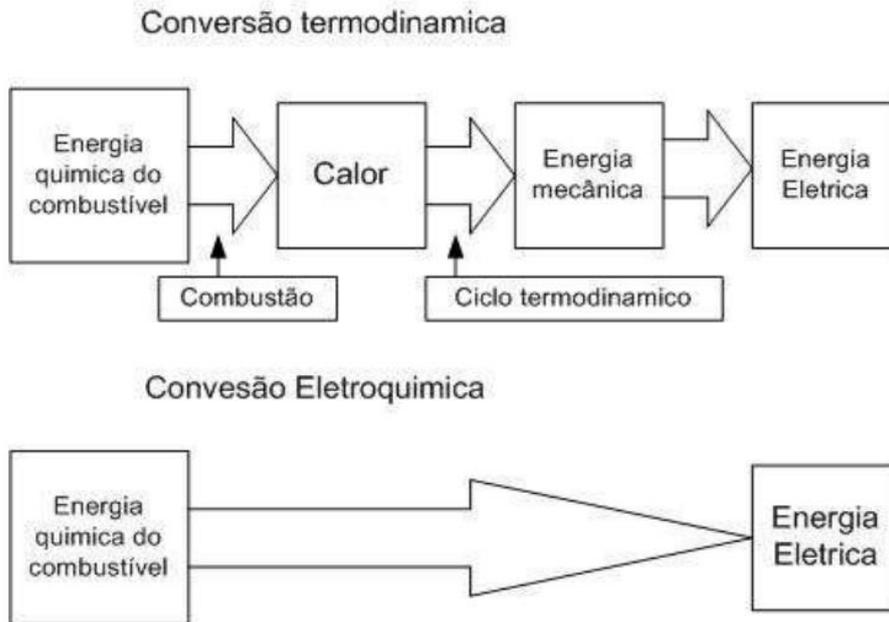
A grande vantagem em sua utilização é a conversão direta de energia química em elétrica, enquanto outras formas de energia necessitam de várias conversões antes de se obter eletricidade. Como energia calorífica convertida em energia mecânica e posteriormente em elétrica, nas termelétricas, ou energia potencial, convertida em energia mecânica e depois em energia elétrica, nas hidrelétricas. A Figura 5 ilustra as etapas de obtenção de eletricidade em termelétricas e em um processo de célula de combustível (BRAGA, 2010).

Figura 4 – Esquema de célula de combustível



Fonte: (BETAEQ, 2015).

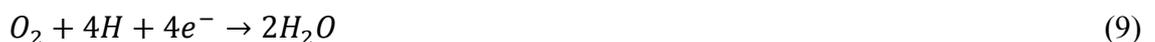
Figura 5 – Formas de transformação de energia química em elétrica



Fonte: (GONZÁLEZ, 2007).

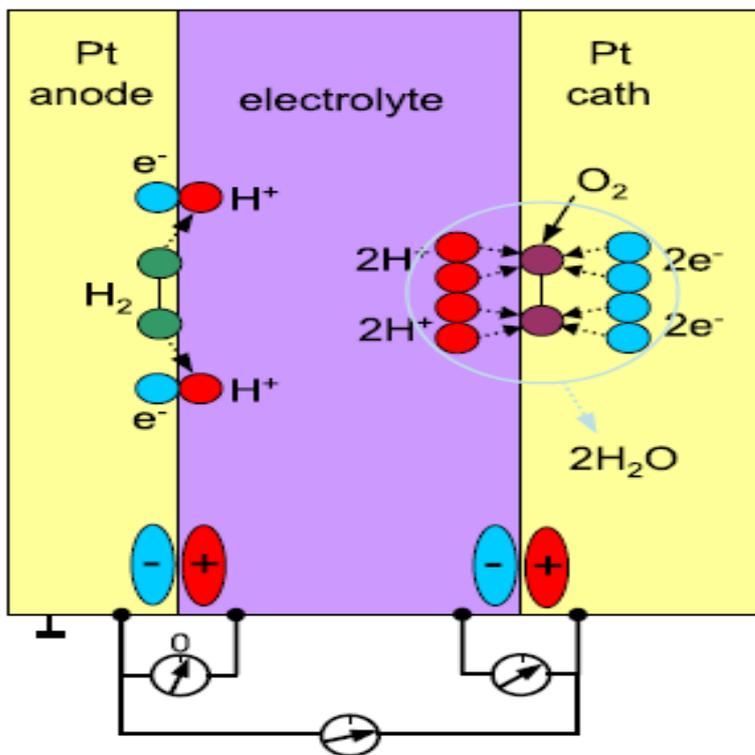
De maneira geral, as células de combustíveis são transdutores eletroquímicos cuja finalidade é converter energia química em energia elétrica. As moléculas devem ser uniformemente distribuídas na superfície da célula para que a reação química não apresente perdas significantes. Para isso elas precisam ter seu formato otimizado para melhorar as condições de operação. Para aumentar a eficiência de potência elas são confeccionadas em pilhas, onde aumenta dificuldade de arrefecimento e remoção de subprodutos da reação, e também a distribuição uniforme do fluxo de moléculas (KULIKOVSKY, 2010).

Para o seu funcionamento é necessário que se alimente com combustível a entrada da célula pelo lado do anodo, para que logo em seguida a molécula de hidrogênio separe em dois íons positivos e dois elétrons numa reação exotérmica. Devido à resistência do eletrólito ao fluxo dos elétrons e sua permeabilidade a íons, os mesmos seguem para o catodo, onde há o fornecimento de oxigênio da atmosfera (BRAGA, 2010). A molécula de oxigênio se desassocia em dois íons negativos, onde interagem com dois íons de hidrogênio e mais dois elétrons, formando uma molécula de água (H_2O). As reações que ocorre no anodo e catodo são mostradas nas Equações 8 e 9.



A Figura 6 ilustra as reações descritas acima, onde ao ser injetado hidrogênio do lado esquerdo e oxigênio do lado direito, há uma reação entre eles conforme a Equação 8, na qual quatro prótons oriundos dos íons do oxigênio se deslocam absorvidos pelo eletrólito em estado de plasma, e quatro elétrons do oxigênio permanecem na placa anódica, gerando um efeito similar ao de um capacitor. Na placa catódica, os dois átomos de hidrogênio absorvem os quatro prótons oriundos do eletrólito e juntamente com os quatro elétrons, que se originaram da placa catódica pelo circuito externo segundo a reação mostrada pela Equação 9

Figura 6 – Reações eletroquímicas das células de combustível



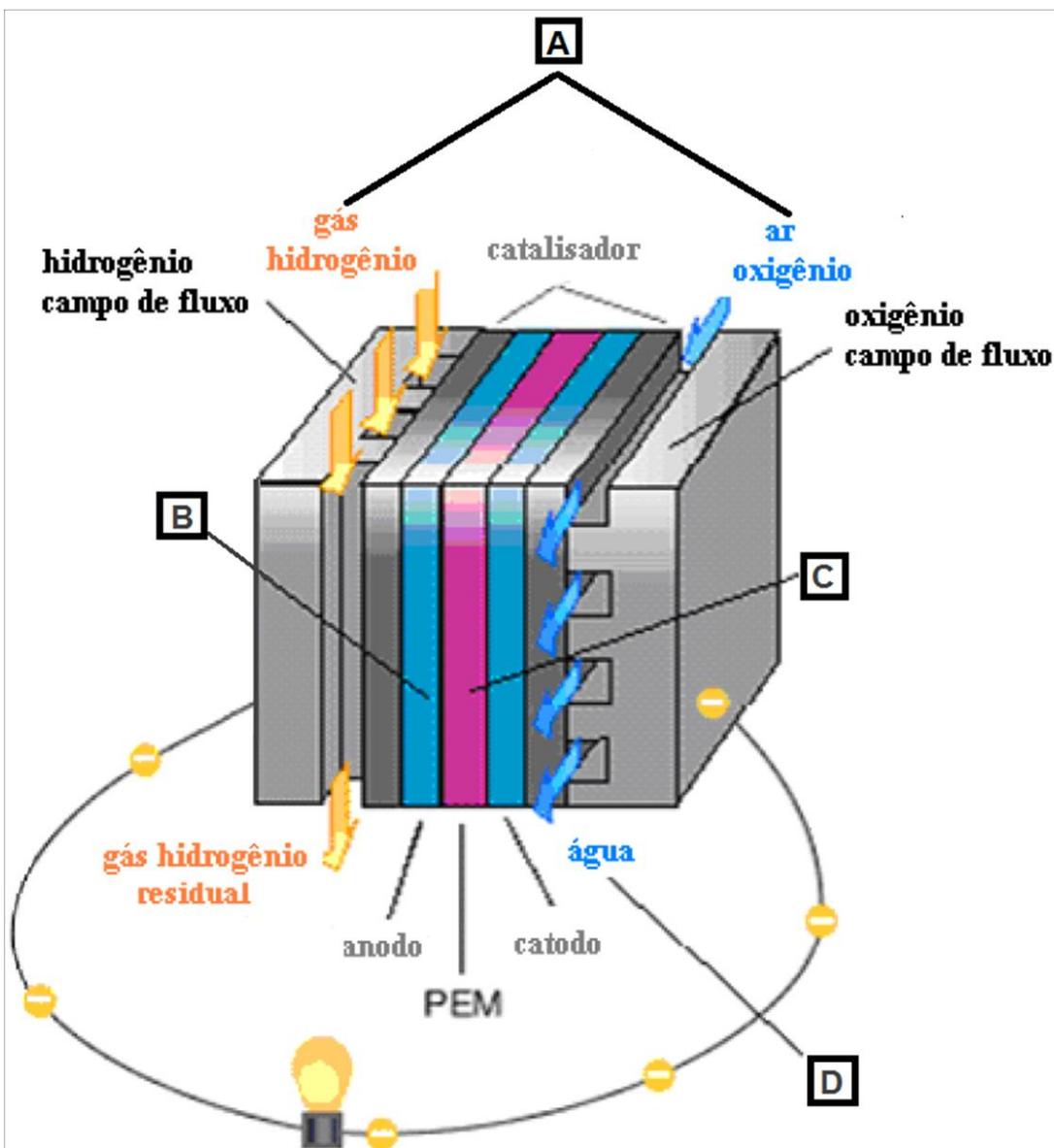
Fonte: (KULIKOVSKY, 2010).

De acordo com Braga (2010), a Figura 7 ilustra e explica melhor o funcionamento de uma célula de combustível. Em (A) o gás hidrogênio (H_2) pressurizado é bombeado para o terminal negativo (ânodo) e o oxigênio (O_2), retirado do ar entra na célula pelo terminal positivo (cátodo). Em (B) o hidrogênio em contato com o catalisador, se separa em dois íons de hidrogênio (H^+) e dois elétrons e o catalisador separa a molécula de oxigênio em dois átomos de oxigênio. Em (C) cada átomo de oxigênio atrai dois íons H^+ combinando-se com o átomo de oxigênio e dois elétrons provenientes do circuito externo, para formar a molécula de água (H_2O) e uma certa quantidade de calor é liberada. Em (D) os elétrons são conduzidos através

do anodo, contornando o eletrólito até atingirem o circuito externo, onde acendem uma lâmpada, ou motor, ou juntamente com a associação de várias células, alimentam um circuito maior, retornando para o terminal positivo (catodo).

Pode-se dizer que apenas os prótons atravessam o eletrólito porque as placas metálicas atraem os elétrons, que nelas permanecem. Durante o processo de separação da molécula em prótons e elétrons, a célula se assemelha a dois capacitores carregados ligados em série (KULIKOVSKY, 2010).

Figura 7 – Ilustração do funcionamento de uma célula de combustível



Fonte: (BRAGA, 2010).

5 TIPOS DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL

Atualmente existem alguns tipos de células de combustíveis que tem suas características específicas, bem como uso, faixa de temperatura de operação, vantagens e desvantagens (LINARDI, 2000).

São alguns tipos de células de combustível, de acordo com FuelCellToday (2018):

- AFC - *Alkaline fuel cell* (Célula de combustível alcalina);
- PEMFC - *Proton exchange membrane fuel cell* (Célula de combustível com membrana trocadora de prótons);
- PAFC - *Phosphoric acid fuel cell* (Célula de combustível a ácido fosfórico);
- MCFC - *Molten carbonate fuel cell* (Célula de combustível de carbono fundido);
- SOFC - *Solid oxide fuel cell* (Célula de combustível de cerâmica);
- DMFC - *Direct methanol fuel cell* (Célula de combustível por oxidação direta do metanol),

5.1 AFC

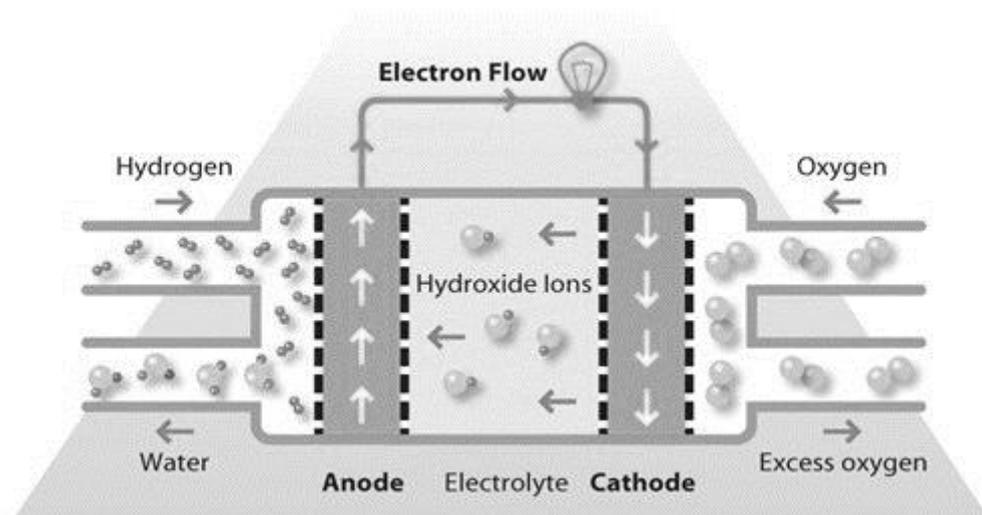
De acordo com FuelCellToday (2018), a AFC é uma das primeiras tecnologias de células a serem desenvolvidas e usadas primeiramente pela NASA no programa espacial para produção e energia e água para a tripulação de espaçonaves. Elas continuam sendo usadas para esse propósito e também para diversos outros usos comerciais.

Essas células utilizam eletrólito alcalino como hidróxido de potássio dissolvido em água e geralmente são abastecidas com hidrogênio com pureza elevada. Inicialmente operavam com temperatura entre 100°C e 250°C, mas hoje operam com média de 70°C. Por operarem em baixa temperatura, não necessitam de catalisador de platina como outros tipos, podendo ser utilizado outros metais não preciosos para fabricação do catalisador para acelerar as reações químicas no anodo e catodo. Níquel é o metal mais comumente usado.

Apresentam eficiência alta, como 60% em algumas aplicações, pois a taxa que as reações químicas ocorrem nessa célula permitem uma alta conversão de combustível em eletricidade.

A Figura 8 ilustra simplificada as reações de conversão de combustível e oxigênio em eletricidade. O hidrogênio e oxigênio são fornecidos e o eletrólito permite a passagem de íons.

Figura 8 – Esquema de célula de combustível AFC



Fonte: (FUELCELLTODAY, 2018).

5.2 PEMFC

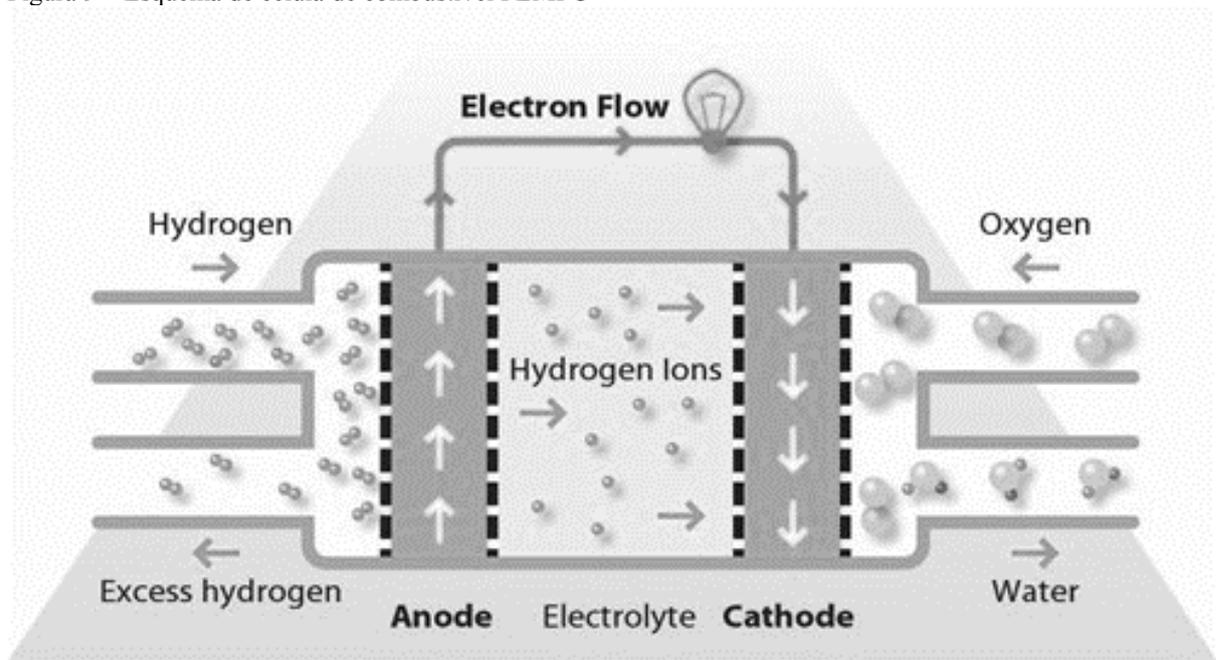
A PEMFC usa uma membrana polimérica ácida a base de água como eletrólito e eletrodos a base de platina e opera com temperaturas menores que 100°C. Necessita de alimentação com hidrogênio puro.

A tecnologia utilizada nessa célula permite que ela seja usada em veículos leves e, em alguns casos, em aplicações estacionárias.

Conforme Figura 9, no anodo os elétrons são separados dos prótons na superfície do catalisador a base de platina. Os prótons passam através da membrana para o lado do catodo da célula enquanto os elétrons são conduzidos em um circuito externo, gerando a saída elétrica da célula. No lado do catodo outro eletrodo de platina faz com que os prótons recebam os elétrons e, juntamente com o oxigênio, compõem as moléculas de água, que é expelida como o único produto residual. O oxigênio é fornecido puro ou pode-se também injetar ar ambiente.

Se o eletrólito a base de água for alterado para eletrólito a base de ácido mineral, a célula poderá operar a temperaturas de até 200°C. Isso pode gerar uma limitação de corrente, mas permite que o hidrogênio fornecido contenha pequenas quantidades de gás carbônico. Essa célula é conhecida como HT PEMFC (Célula de combustível com membrana trocadora de prótons de alta temperatura).

Figura 9 – Esquema de célula de combustível PEMFC



Fonte: (FUELCELLTODAY, 2018).

Ambas as células, PEMFC e HT PEMFC possuem utilizações específicas. A Tabela 1 apresenta as principais diferenças existentes (FUELCELLTODAY, 2018).

Tabela 1 – Diferenças entre PEMFC e HT PEMFC

	PEMFC	HT PEMFC
Temperatura de operação	80°C a 100°C	Maior que 200°C
Eletrólito	A base de água	A base de ácido mineral
Tolerância a CO ₂	Menor que 50 partes por milhão	Entre 1% e 5% do volume
Tolerância a outras impurezas	Baixa	Alta
Densidade de potência	Alta	Baixa
Iniciação fria	Sim	Não
Gerenciamento de água	Complexo	Não possui

Fonte: (FUELCELLTODAY, 2018).

5.3 PAFC

De acordo com FuelCellToday (2018), a PAFC possui anodo e catodo de platina extremamente fino em meio a uma estrutura de carboneto de silício, onde contém o eletrólito de ácido fosfórico. É extremamente resistente a contaminação por monóxido de carbono, apesar de ter um rendimento baixo comparado com outras células. Operam a temperaturas moderadamente altas (aproximadamente 180°C). Seu rendimento pode chegar a 80% se o calor gerado for reaproveitado para cogeração.

Esse tipo de célula é usado em geração estacionária com saída entre 100kW a 400kW, abastecendo instalações comerciais pelo mundo e grandes ônibus. A maioria das células vendidas antes de 2001 eram do tipo PAFC.

5.4 MCFC

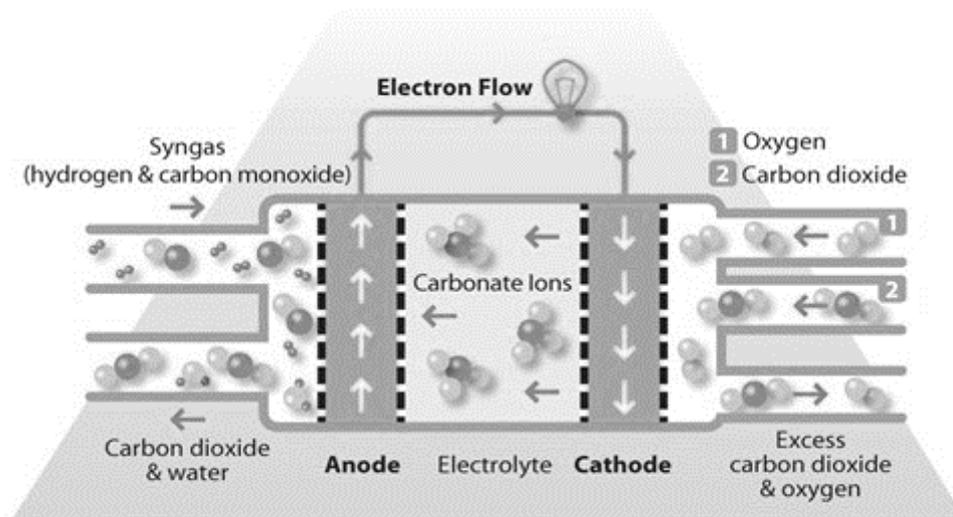
As MCFC usam carbonato fundido suspenso em cerâmica porosa como eletrólito. Pode-se utilizar carbonato de lítio, carbonato de potássio ou carbonato de sódio.

Apresentam várias vantagens em decorrência da operação em altas temperaturas (em torno de 650°C), como o aumento do poder de reação, tornando desnecessário o uso de metais como a platina. Essa alta temperatura diminui as chances de contaminação por monóxido de carbono. Podem operar com diferentes tipos de combustível, como derivados de carvão, metano ou gás natural, não sendo necessário a utilização de reformadores externos.

A utilização de um eletrólito líquido em vez de um sólido e a necessidade de injeção de gás carbônico, conforme ilustra a Figura 10, no catodo estão entre as maiores desvantagens. O gás carbônico é necessário, pois os íons de carbonato são consumidos nas reações do anodo.

Essas células são utilizadas em geração estacionária na faixa de MW e possuem eficiência máxima de 60% podendo chegar a 80% em cogeração (FUELCELLTODAY, 2018).

Figura 10 – Esquema de célula de combustível MCFC



Fonte: (FUELCELLTODAY, 2018).

5.5 SOFC

As SOFC trabalham em temperaturas extremamente altas, entre 800°C e 1000°C e possuem eficiência maior que 60% podendo chegar a 80% se o calor gerado for utilizado para

cogeração. Elas utilizam eletrólito de cerâmica, como óxido de zircônio e óxido de ítrio. Devido à alta temperatura, os combustíveis são reformados internamente, podendo-se utilizar diversos combustíveis a base de hidrocarbonetos. São também resistentes a substâncias como enxofre, podendo ser usadas com gás-carvão (FUELCELLTODAY, 2018).

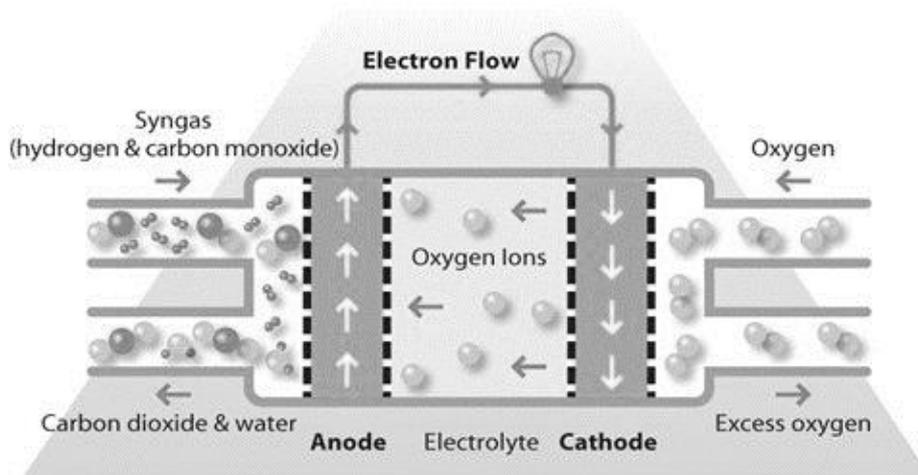
A alta temperatura acelera a reação, eliminando a necessidade de utilização de um catalisador metálico, mas aumenta também o tempo de iniciação, pois leva certo tempo para atingir a temperatura de operação. Devem ser construídas com matérias resistentes a altas temperaturas.

Podem ser montadas em formato de pilhas planas, onde o oxigênio e hidrogênio fluem através de canais no anodo e catodo, ou em formato tubular, onde o ar é fornecido no interior de um tubo e o combustível no exterior do mesmo.

São utilizadas em pequenas e grandes gerações estacionárias. As células montadas em formato de pilhas planas apresentam maior potência (FUELCELLTODAY, 2018).

A Figura 11 mostra um exemplo de construção e reação.

Figura 11 – Esquema de célula de combustível SOFC



Fonte: (FUELCELLTODAY, 2018).

5.6 DMFC

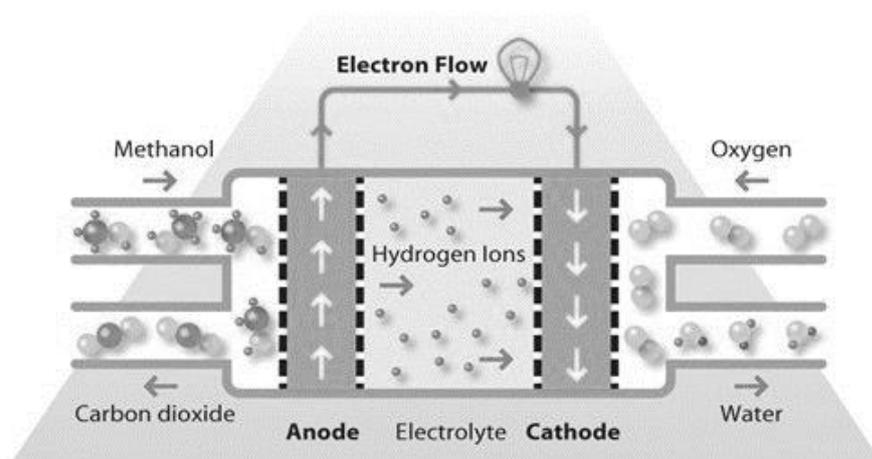
De acordo com FuelCellToday (2018) a célula do tipo DMFC apresenta tecnologia recente, desenvolvida em 1990 nos Estados Unidos por vários pesquisadores de diversas organizações. Utiliza uma membrana de polímero, assim como a PEMFC, mas seu catalisador é de platina e rutênio no anodo, sendo possível extrair o hidrogênio de metanol líquido. Isso torna desnecessária a utilização de um reformador.

O metanol é um combustível que oferece várias vantagens, como o baixo custo, alta densidade de energia e facilidade de transporte e armazenagem. Ele pode ser fornecido à unidade de célula de combustível em estado líquido, podendo utilizar-se cartuchos, trocados rapidamente quando esvaziarem-se.

As células DMFC operam em temperaturas de 60°C a 130°C e são usadas em dispositivos eletrônicos portáteis. Existem equipamentos, como empilhadeiras, que utilizam essas células no lugar das baterias convencionais, sendo possível abastecer caminhões com produtos por várias horas sem a necessidade de se parar constantemente para recarga de baterias. As células de combustível também eliminam a necessidade de um local com equipamento específico de carga de baterias, otimizando a utilização do espaço do depósito (FUELCELLTODAY, 2018).

A Figura 12 mostra a célula do tipo DMFC, alimentada diretamente com metanol.

Figura 12 – Esquema de célula de combustível DMFC



Fonte: (FUELCELLTODAY, 2018).

6 ANÁLISE E MODELAGEM MATEMÁTICA

6.1 CORRENTE

De acordo com Sudarshan et al (2017) a corrente I gerada em uma Célula do tipo PEM é proporcional ao número de mols de hidrogênio e oxigênio na reação química. Essa corrente pode ser dada pelo fluxo de massa de hidrogênio (H_2) MFH_2 e de oxigênio (O_2) MFO_2 que entram na célula, ambos em gramas por segundo, conforme Equações 10 e 11, onde N é o número de células de desses reagentes.

$$I = 95719,25 \cdot \frac{MFH_2}{N} \quad (10)$$

$$I = 12060,63 \cdot \frac{MFO_2}{N} \quad (11)$$

Sabendo que o suprimento de oxigênio (O_2) e hidrogênio (H_2) não é utilizado em sua totalidade, ou seja, parte dos reagentes não reage, a corrente passa a ser menor do que a obtida nas Equações 10 e 11.

Se for considerado x e y como fatores de utilização de hidrogênio (H_2) e oxigênio (O_2) respectivamente, as Equações 12 e 13 substituem as Equações 10 e 11.

$$I = 95719,25 x \cdot \frac{MFH_2}{N} \quad (12)$$

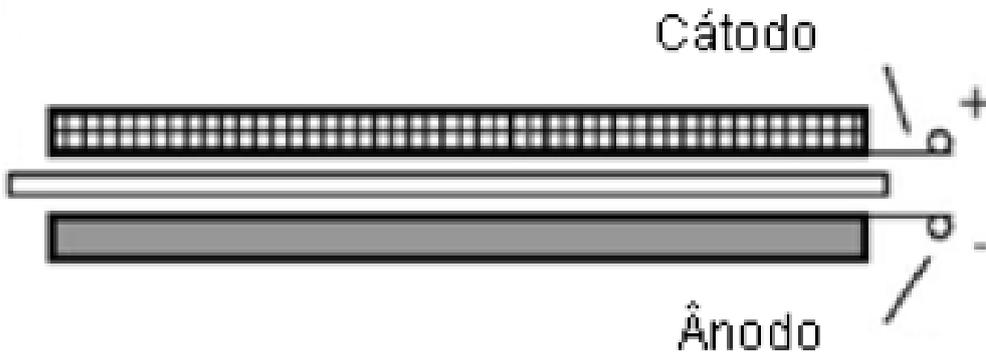
$$I = 12060,63 y \cdot \frac{MFO_2}{N} \quad (13)$$

Geralmente o suprimento de oxigênio (O_2) é constante, portanto o fluxo de hidrogênio é que determina a corrente, ou seja, para uma determinada vazão de hidrogênio, o fluxo de oxigênio deve ser tal que o número de elétrons fornecidos ao circuito externo reaja com o oxigênio (O_2) para formar a água (H_2O) (SUDARSHAN et al, 2017).

6.2 TENSÃO

Entre anodo e catodo da célula em funcionamento surge uma pequena tensão, conforme ilustrado na Figura 13, que pode ser utilizada em algum circuito externo às células (PORCIÚNCULA, 2013).

Figura 13 – Esquema de uma célula de combustível, com sua respectiva tensão gerada



Fonte: (PORCIÚNCULA, 2013).

6.2.1 Tensão de circuito aberto

A tensão em circuito aberto (E^0) depende de diversos fatores, dentre eles a variação da energia livre de Gibbs ΔG e a constante de Faraday F , conforme Equações 14 e 15, onde T é a temperatura, ΔH é a variação da entalpia na reação e ΔS a variação na entropia na reação (SUDARSHAN et al, 2017).

$$E^0 = \frac{\Delta G}{2F} \quad (14)$$

$$\Delta H = T \cdot \Delta S + \Delta G \quad (15)$$

Os valores de ΔH , ΔS e ΔG podem ser obtidos na Tabela 2.

Tabela 2: Relação entre a energia livre de Gibbs, mudança de entalpia e mudança de entropia no anodo e catodo.

T [°C]	ΔH [kJ/mol]	ΔS [kJ/mol]	ΔG [kJ/mol]
100	-242,6	-0,0466	-225,2
300	-244,5	-0,0507	-215,2
500	-246,2	-0,0533	-205,4
700	-247,6	-0,0549	-194,2
900	-248,8	-0,0561	-183,1

Fonte: (SUDARSHAN et al, 2007).

6.2.2 Tensão real desenvolvida

Na célula de combustível deve-se haver um fluxo constante de oxigênio e hidrogênio para que as duas reações ocorram continuamente, para essencialmente converter ΔH em energia elétrica.

Sendo E^0 a tensão em circuito aberto em temperatura padrão, R a constante universal dos gases, T a temperatura de operação, $P_{reagentes}$ o produto da pressão parcial dos reagentes e $P_{produto}$ a pressão parcial do produto, a Equação 16 representa a equação de Nernst e pode ser usada para encontrar a tensão real desenvolvida pela célula de combustível E em várias temperaturas e pressões dos reagentes. A grandeza física “constante universal dos gases” relaciona temperatura, pressão e quantidade do gás. (SUDARSHAN et al, 2017).

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{reagentes}}{P_{produto}} \right) \quad (16)$$

A tensão real E de uma célula de combustível é sempre menor que a tensão em circuito aberto E^0 devido a três fatores: Tensão de ativação, tensão ôhmica e tensão de concentração.

6.2.2.1 Tensão de ativação (E_{at})

Queda de tensão sofrida durante o início da operação devido à baixa velocidade dos reagentes nos eletrodos, ocorrendo quando a corrente gerada ainda é muito baixa (SUDARSHAN et al, 2017).

6.2.2.2 Tensão ôhmica (E_{ohm})

Tensão ôhmica é a queda de tensão devido à resistência interna da célula de combustível (SUDARSHAN et al, 2017).

6.2.2.3 Tensão de concentração (E_{con})

Queda de tensão na membrana eletrolítica, pois ainda que sua função seja conduzir apenas os prótons, sempre flui uma pequena corrente elétrica através dela, ocorrendo principalmente em correntes mais elevadas, porém também ocorre em circuito aberto (SUDARSHAN, 2017).

6.2.3 Equacionamento das perdas

Considerando α o coeficiente de transferência de carga, I_x a corrente interna, I_L a corrente limitante, I a corrente da célula, I_0 a troca de corrente, r a resistividade específica relativa a área da membrana e R a constante universal dos gases, pode-se encontrar as quedas de tensão pelas Equações 17, 18 e 19 (SUDARSHAN et al, 2017).

$$E_{at} = A. \ln\left(\frac{I+I_x}{I_0}\right) \quad (17)$$

$$E_{ohm} = I. r \quad (18)$$

$$E_{con} = B. \ln\left(1 - \frac{I}{I_L}\right) \quad (19)$$

Os coeficientes A e B podem ser determinados pelas Equações 20, 21 para o hidrogênio e 22 para o oxigênio.

$$A = \left(\frac{RT}{2\alpha F} \right) \quad (20)$$

$$B = \left(\frac{RT}{2F} \right) \quad (21)$$

$$B = \left(\frac{RT}{4F} \right) \quad (22)$$

6.2.4 Tensão equivalente

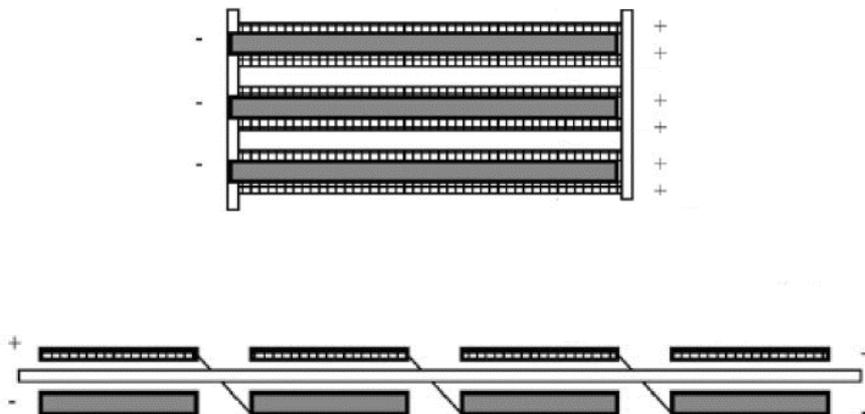
Considerando todos os fatores apresentados, a Equação 23 representa a tensão equivalente em uma célula de combustível tipo PEM, se a pressão parcial do hidrogênio mudar de P_2 para P_1 (SUDARSHAN et al, 2017).

$$V = E_0 + 6,46 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) + A \cdot \ln \left(\frac{I + I_x}{I_0} \right) + i \cdot r - B \cdot \ln \left(1 - \frac{I}{I_L} \right) \quad (23)$$

6.2.5 Associações de células de combustível

Uma célula de combustível gera uma pequena tensão elétrica. Portanto para utilização dessa tensão em um circuito externo é necessário fazer-se associações série e paralelo, para somarem-se as tensões e correntes, conforme Figura 14 (PORCIÚNCULA, 2013).

Figura 14 – Esquema de associações de células de combustível



Fonte: (PORCIÚNCULA, 2013).

6.2.6 Trabalho elétrico

Sendo “ W_{el} ” o trabalho elétrico de uma célula, “ z ” o número de mols que circulam na reação química, “ F ” a constante de Faraday ($96487 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$) e “ ΔE ” a tensão na célula, obtém-se a Equação 24 (PORCIÚNCULA, 2013)

$$\Delta E = \frac{W_{el}}{z \cdot F} \quad (24)$$

6.3 EFICIÊNCIA

A eficiência da célula pode ser representada pela Equação 25, onde V é a tensão de operação e k o valor entre 0 e 1 que corresponde a quantidade de hidrogênio que não foi perdido, mas realmente utilizado na reação (SUDARSHAN et al, 2017).

$$Eficiencia = k \cdot \frac{V}{1,48} \cdot 100 \quad (25)$$

6.4 RESISTÊNCIA ÔHMICA INTERNA E UMIDADE

A Equação 26 é utilizada para calcular as resistências internas e iônicas. É baseada na *Segunda Lei de Ohm*. Como se pode observar na equação a resistência total R_i é igual a resistividade específica ρ_i multiplicada pela largura do eletrodo δ_i e dividida pela área de fluxo lateral A_i (apud GONZÁLEZ, 2007).

$$R_i = \frac{\rho_i \cdot \delta_i}{A_i} \quad (26)$$

A Equação 27 determina que a resistência equivalente é função das resistências dos eletrodos (catodo e anodo), eletrólito e interconexão. Ela mostra que a resistência ôhmica equivalente R_{ohm} é composta pela soma das resistências de interconexão R_{int} , do eletrólito R_{ele} , do anodo R_{anodo} e do catodo R_{catodo} (GONZÁLEZ, 2007)..

$$R_{ohm} = R_{int} + R_{ele} + R_{anodo} + R_{catodo} \quad (27)$$

De acordo com Sudarshan et al (2017) a resistência interna da célula de combustível tipo PEM é a soma da resistência do eletrodo e da resistência oferecida pela membrana do eletrólito da célula ao fluxo de íons H^+ . Mas a primeira geralmente é relativamente pequena em comparação com a resistência da membrana, portanto a resistência interna da PEM é considerada igual a resistência da membrana, que é inversamente proporcional a umidade dos gases fornecidos a ela.

Portanto ao utilizar-se gases com umidade alta, diminui-se a resistência interna, diminuindo então a perda causada por ela.

O aquecimento da célula de combustível afeta alguns parâmetros de saída, mas essa temperatura pode ser controlada utilizando-se de dissipadores de calor com circulação de fluido de arrefecimento. Desprezando as perdas, o calor absorvido pelo dissipador H_a pode ser obtido multiplicando-se o coeficiente de transferência de calor h pela área de contato do dissipador A e pela variação de temperatura ΔT , conforme Equação 28.

$$H_a = h \cdot A \cdot \Delta T \quad (28)$$

O coeficiente de transferência de calor h depende da velocidade da circulação do fluido de arrefecimento V_c , diâmetro das tubulações D e tipo do sistema de dissipação. Simplificadamente pode ser expresso conforme a Equação 29 (SUDARSHAN et al, 2017).

$$h = (8,846 \cdot 10^{-2} + 3,81 \cdot 10^{-5} \cdot T) \cdot V_c \cdot D^{-0,2} \quad (29)$$

Pode-se chamar de calor líquido H_n a diferença do calor absorvido pelo sistema de arrefecimento H_a e calor gerado pela célula H_g , conforme Equação 30.

$$H_n = H_a - H_g \quad (30)$$

Assim pode-se achar a variação de temperatura ΔT dividindo-se o calor líquido H_n pela multiplicação do calor específico C pela massa m no dissipador de calor, conforme Equação 31.

$$\Delta T = \frac{H_n}{C \cdot m} \quad (31)$$

6.5 MODELO ELETROQUÍMICO

Modelo eletroquímico é a expressão global que apresenta a soma total de perdas de potencial na célula de combustível, baseado nas leis de Faraday e na equação de Nernst, e é representado pela Equação 32. Essa equação mostra que a tensão da célula V_{cel} é igual a soma das polarizações por resistência ôhmica E_{ohm} , por ativação E_{at} , por difusão E_{dif} e potencial de Nernst V_{Nernst} (PORCIÚNCULA, 2013).

$$V_{cel} = V_{Nernst} + E_{ohm} + E_{at} + E_{dif} \quad (32)$$

7 UTILIZAÇÃO DAS CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL

7.1 GERAÇÃO ESTACIONÁRIA

Como resultado do liberalismo comercial internacional, de acordo com Hoogers (2003), a geração de energia tornou-se altamente competitiva, bem como tem-se preocupado cada vez mais com o impacto da utilização de combustíveis fósseis. Sistemas de geração de energia de emergência tem sido desenvolvidos nos Estados Unidos e na Europa, competindo com geradores a diesel.

Empresas como Alstom, GPU International e Ebara Corporation tem desenvolvido sistemas estacionários de geração de energia com células de combustível. A Figura 15 mostra uma célula do tipo PEMFC instalada em Berlim no ano de 2000.

Figura 15 – PEMFC instalada em Berlim



Fonte: (HOOGERS, 2003).

No ano de 2001 foram instaladas células do tipo PAFC, modelo PC25, fabricadas pela Toshiba, na cidade de Nova Iorque em estações de tratamento de água, departamento de polícia, Central Park e hospital central. Em 2001 aconteceu a primeira instalação de células desse tipo na América do Sul, China, Reino Unido e Alaska. A Figura 16 mostra um conjunto de cinco

células PC25, instaladas em uma empresa de correio em Anchorage – Alaska, que operam desde 2000 (HOOGERS, 2003).

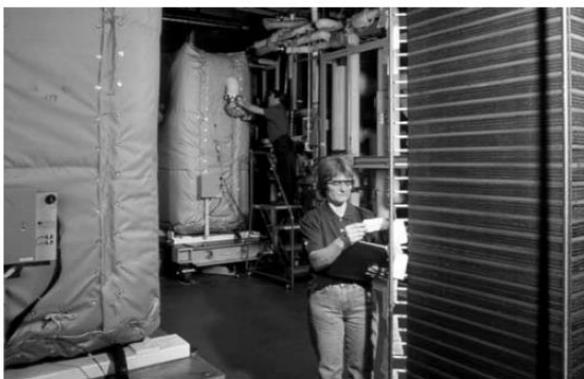
Figura 16 – PC25 instalada em Anchorage – Alaska



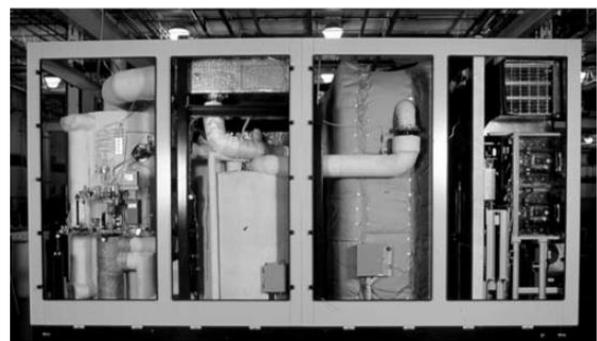
Fonte: (HOOGERS, 2003).

A Figura 17 mostra a fábrica de células PC25 em South Windsor - Connecticut (A), bem como os principais componentes (B). Processamento de combustível, pilha de células e condicionador de energia são vistos em (B) da esquerda para a direita.

Figura 17 – Fábrica de PC25 e sua composição



(A)



(B)

Fonte: (UTC apud HOOGERS, 2003).

Atualmente tem sido desenvolvidas células de combustível para utilização residencial e comercial entre 1 e 20kW, por empresas tradicionais e também *startups*, que algumas vezes iniciam em universidades, com o apoio de empresas estatais nos Estados Unidos. As células desenvolvidas para esse fim são do tipo PEMFC e SOFC (HOOGERS, 2003).

De acordo com o site G1 (2010), o hospital *Erasto Gaertner*, que é referência em tratamento de câncer no estado do Paraná, estava para ser fechado por denúncia de poluição ao meio ambiente pelas suas chaminés que expeliam gases da queima de óleo de xisto. A queima do xisto aquecia água para o hospital. Esse sistema foi substituído por uma célula de combustível, que é silenciosa e produz 15 mil litros de água por mês e gerou uma economia de R\$80 mil por ano.

7.2 APLICAÇÕES PORTÁTEIS

É considerado portátil um sistema pequeno, independente e de baixa potência. Os dispositivos portáteis movem o setor que mais cresce no âmbito de células de combustível. Células portáteis podem ser utilizadas em substituição as baterias se o preço for atraente, o custo for baixo em comparação com as baterias e o tamanho for pequeno o suficiente. Também é necessário que se tenha algum motivo para se substituir as baterias por células, como o aumento do tempo de utilização entre cargas e a facilidade e rapidez da sua substituição (HOOGERS, 2003).

Geradores de energia a gasolina ou diesel produzem ruídos e gases poluentes consideráveis, e com isso seria inviável utilizá-los em residências, por exemplo. Portanto pequenos geradores movidos a célula de combustível poderiam ser utilizados para esse fim. A utilização de células em brinquedos também é cogitada (HOOGERS, 2003).

O tamanho das células ainda está longe das baterias de lítio atuais, mas as baterias utilizadas em sistemas militares geralmente são grandes, de diversos modelos e tamanhos, dificultando o seu gerenciamento. Células portáteis para esse fim seria uma opção para o futuro.

Há projetos de dispositivos que possuem até 10 células de metanol por polegada, conforme Figura 18, que são usados como fonte de energia de veículos e dispositivos pessoais, como eletrônicos, ferramentas, bicicletas e aparadores de grama (HOOGERS, 2003).

Figura 18 – Células de combustível portáteis



Fonte: (HOOGERS, 2003).

A Figura 19 apresenta uma fonte de alimentação de 600W que utiliza célula de combustível para alimentar uma bicicleta.

Figura 19 – Bicicleta com células de combustível



Fonte: (HOOGERS, 2003).

7.3 APLICAÇÕES AUTOMOTIVAS

Com o intuito de diminuir a emissão de poluentes, de acordo com Hoogers (2003), tem sido desenvolvidos motores elétricos alimentados pela energia gerada por células tipo PEMFC, em alternativa aos motores a combustão.

Com esse objetivo, a GM desenvolveu pesquisas a respeito de reformadores a gasolina completamente pura, que em 2001 foi instalado em um Chevrolet S-10, ilustrado na Figura 20, em conjunto com uma célula de combustível de 25kW.

Figura 20 – S-10 com reformador a gasolina.



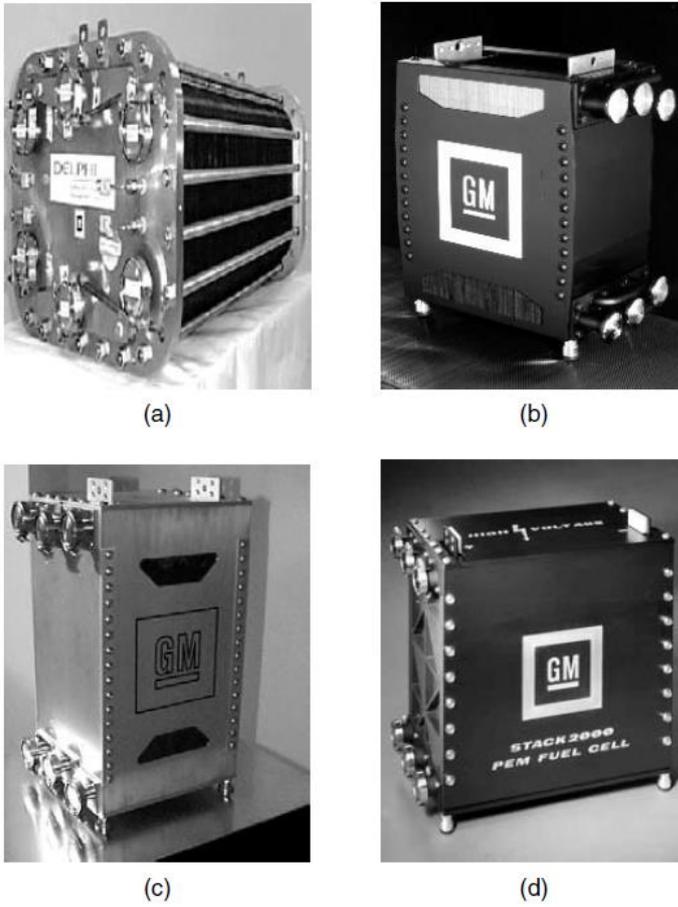
Fonte: (HOOGERS, 2003).

A Figura 21 mostra a evolução do programa de células de combustível da GM. Os detalhes de (a) a (d) mostram células desenvolvidas entre 1997 e 2000 (HOOGERS, 2003).

Demonstrado pela primeira vez em Bruxelas, o HydroGen1, ilustrado na Figura 22, é um carro de cinco lugares que funciona com hidrogênio líquido.

A tração do HydroGen1 vem de um motor elétrico síncrono trifásico de 55kW alimentado por uma célula de combustível de 75kW. As 200 células interligadas fornecem uma tensão entre 125 e 200V. Ele possui um tanque de 75 litros de hidrogênio puro e pode chegar a 140 km/h (HOOGERS, 2003).

Figura 21 – Células de combustível da GM



Fonte: (HOOGERS, 2003).

Figura 22 – Carro HydroGen1, da GM



Fonte: (HOOGERS, 2003).

De acordo com Marcopolo (2015), que lançou o Viale BRS, um projeto completamente nacional, um ônibus movido a células de combustível que alimentam um motor elétrico. O ônibus tem um sistema que recupera a energia do sistema de frenagem e a armazena em baterias para uso posterior. Três exemplares desse ônibus foram implementados no transporte público da cidade de São Paulo. A Figura 23 mostra o Viale BRS.

Figura 23 – Ônibus Marcopolo Viale BRS



Fonte: (MARCOPOLO, 2015).

A Figura 24 mostra um carro da Toyota: O Toyota FINE-S, um protótipo da Toyota que utiliza células de combustível (NASA, 2003).

Figura 24 – Toyota FINE-S.



Fonte: (NASA, 2003).

8 CONCLUSÃO

As células de combustível apresentam inúmeras vantagens de inovação energética, e, ao decorrer do tempo, novos estudos vêm progredindo mais e mais, pois se consegue além de gerar, armazenar o excedente de energia na forma química em baterias. Pode-se utilizar como célula regenerativa, condensando o vapor que sai na eletrólise, por exemplo.

Considerando a situação atual de pesquisa existe uma expectativa de que nos próximos anos ocorram avanços no sentido de tornar comerciais e disponíveis produtos das tecnologias das células a combustível. Existem empresas Brasileiras que são grandes incentivadoras de pesquisas de células de combustível, possuindo laboratórios experimentais com o intuito de se estudar.

Como citado anteriormente pode ser vinculada, as células de hidrogênio, a outras fontes alternativas, a fim de suprir os horários de pico. Com hidrogênio gerando energia através de célula de combustível, tem-se um grande incentivo em novos estudos, para cada vez mais aumentar-se as maneiras de suprir a demanda do país.

Sistemas de geração de energia com hidrogênio, em caso de falta da energia da concessionária, em vez de geradores a diesel e aplicações com cartuchos portáteis, por exemplo, têm grande potencial de estudos e futuras implantações em massa, de acordo com Hoogers (2003).

Os objetivos desse trabalho foram cumpridos, a pesquisa realizada relatou a teoria das células de combustível bem como a modelagem analítica e seu funcionamento foi detalhado. Foram estudados os diversos modos de produção de hidrogênio e os principais tipos de células disponíveis comercialmente. Foram relatadas algumas utilizações e projetos já implementados em alguns países pelo mundo, e também possíveis projetos a serem concretizados no futuro.

8.1 TRABALHOS FUTUROS

Futuros trabalhos poderão ser desenvolvidos no meio acadêmico, envolvendo as áreas de química, engenharia elétrica e até mesmo engenharia mecânica, com o intuito de realizar a modelagem de outros tipos de células além da PEMF, realizando simulações e confeccionando protótipos.

REFEÊNCIAS

BETAEQ. Produção de energia a partir do hidrogênio. Startup de Comunicação e ensino de Energia Química, 2015. Disponível em: <<http://betaeq.com.br/index.php/2015/10/01/producao-de-energia-a-partir-do-hidrogenio>>. Acesso em: 12 mar. 2017.

BRAGA, L. BOLLINI. Análise econômica do uso de célula a combustível para acionamento de ônibus urbano. Dissertação de mestrado, UNESP - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Guaratinguetá-SP, 2010.

CARDOSO, M. Corrosão. Infoescola. Disponível em: <<https://www.infoescola.com/quimica/corrosao>>. Acesso em 26 out. 2018.

COSTA, E. LIMA, NETO, G. J. NINOS, FILHO, J. R. B. RAMOS, CORRÊA, M. J. IMBIRIBA. Estudo sobre células a combustível de hidrogênio através da eletrólise da água: Um desafio a engenharia nacional. Universidade Federal do Oeste do Pará. Disponível em: <www.abenge.org.br/cobenge-2014/Artigos/128855.pdf>. Acesso em: 09 abr. 2017.

DALMOLIN, C. Critérios de Espontaneidade. Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, 2017. Disponível em: <http://www.joinville.udesc.br/portal/professores/carlad/materiais/6_Energia_de_Gibbs.pdf>. Acesso em 26 out. 2018.

DOS SANTOS, V. SARDINHA. Composição química da água. Disponível em: <<https://mundoeducacao.bol.uol.com.br/biologia/composicao-agua.htm>> Acesso em 23 out. 2018.

FUELCELLTODAY. The leading authority on fuel cells. Technologies. Hertfordshire, UK, 2018. Disponível em: <<http://www.fuelcelltoday.com/technologies/>>. Acesso em 31 out. 2018.

G1, GLOBO. Hospital do Paraná usa célula a combustível para gerar energia, 2010. Disponível em <<http://g1.globo.com/bom-dia-brasil/noticia/2010/08/hospital-do-parana-usa-celulacombustivel-para-gerar-energia.html>>. Acesso em 05 nov. 2018.

GONZÁLEZ, A. MARTÍNEZ. Desenvolvimento de um Modelo Matemático para uma Célula a Combustível de Óxido Sólido de Configuração Tubular. Dissertação de mestrado, UNIFEI, 2007.

GOUVEIA, ROSIMAR. Entropia. Disponível em: <<http://www.todamateria.com.br/entropia>> Acesso em 23 out. 2018.

HOOGERS, G. Fuel Cell Technology Handbook. CRC Press. Boca Raton London New York Washington, D.C. 2003.

KNOB, DANIEL. Geração de hidrogênio por eletrólise da água utilizando energia solar fotovoltaica. Instituto DE Pesquisas Energéticas E Nucleares. Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2013

KULIKOVSKY, ANDREI A. Analytical Modelling of Fuel Cells. Radarweg 29, PO Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP, UK. First edition 2010.

LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN/CNEN-SP - Cidade Universitária - São Paulo – SP, 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422000000400018> Acesso em 31 out. 2018.

MARCOPOLO. Viale BRS. Disponível em: <<https://www.marcopolo.com.br/marcopolo/viale-brs>>. Acesso em 28 nov. 2018.

NASA, SCIENCE. Cool Fuel Cells. Disponível em: < https://science.nasa.gov/science-news/science-at-nasa/2003/18mar_fuelcell> Acesso em 20 out. 2018.

OLIVEIRA, I. M. F, SILVA, M. J. S. F, TÓFANI, S. F. B. Equilíbrio de Oxirredução. Universidade Federal de Minas Gerais – ICEX - Departamento de Química, Fundamentos de Química Analítica, 2009. Disponível em <http://www.ufjf.br/quimicaead/files/2013/05/FQ_Analitica_Aula13.pdf>. Acesso em 27 out. 2018.

PEDROLO, CAROLINE. Hidrogênio. Centro Universitário Franciscano, UNIFRA, 2014. Disponível em: < <http://www.infoescola.com/elementos-quimicos/hidrogenio/>>. Acesso em 09 abr. 2017.

PORCIÚNCULA, C. BITTENCOURT. Simulação e operação de célula de combustível com geração *in situ* de hidrogênio através da corrosão alcalina do alumínio. In: POGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS, 2013.

QUEVEDO, R. TOMAZ. Entalpia. Graduação em química, 2016. Disponível em: <<http://www.infoescola/quimica/entalpia/amp>> Acesso em 23 out. 2018. SANTIAGO, EMERSON. Oxigênio. Disponível em: <<https://www.infoescola.com/elementos-quimicos/oxigenio/>> Acesso em 22 out. 2018.

SANTIAGO, EMERSON. Oxigênio. Disponível em: <<https://www.infoescola.com/elementos-quimicos/oxigenio/>> Acesso em 22 out.2018.

SILVEIRA, JEAN CARLOS, RIBAS, JOÃO LUIZ DOMINGUES. Discussões sobre Modelagem Matemática. Disponível em: <<https://www.somatematica.com.br/artigos/a8/index.php>> Acesso em 20 out. 2018.

SOQ. O que é mol? Portal de química. Virtuoso Tecnologia da Informação. 2018. Disponível em: <<https://www.soq.com.br/conteudos/em/estequiometria/p2.php>>. Acesso em 05 nov. 2018.

SUDARSHAN L. CHAVAN, DHANANJAY B. TALANGE. Modeling and performance evaluation of PEM fuel cell by controlling its input parameters. Department of Electrical Engineering, College of Engineering (COEP), Pune, India. Received 10 May 2017, Accepted 11 July 2017, Available online 12 July 2017.

TODAMATERIA. Constante de Faraday, 2018. Disponível em <<https://www.todamateria.com.br/constante-de-faraday>>. Acesso em 27 out. 2018.

VILLATE, J. E. Eletricidade, Magnetismo e Circuitos. Universidade do Porto, Portugal, 2015 Disponível em: <<https://def.fe.up.pt/eletricidade/index.html>>. Acesso em 26 out. 2018.

WILLIAMS, K. R. Biographical Memoirs of Fellows of The Royal Society. 1 February 1994. Disponível em: <<http://rsbm.royalsocietypublishing.org/content/roybiogmem/39/1>> Acesso em 21 out. 2018.