



**José Luiz Brandão de Albuquerque Maranhão**

**Análise exergoeconômica de uma célula a combustível de membrana de  
troca de prótons (PEM)**

***Exergoeconomic Analysis of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell  
(PEM)***

**Dissertação de Bacharel**

Dissertação apresentada ao Programa de Graduação em Engenharia  
Mecânica, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em  
Engenharia Mecânica

Orientador: Florian Alain Yannick Pradelle

Coorientador: José Eduardo Sanson de Portella Carvalho

Rio de Janeiro

Junho de 2022

## **Agradecimentos**

Aos meus pais, irmão, avós, e outros familiares, por sempre estarem presentes nesta longa caminhada, sempre me apoiando incondicionalmente. Ao meu orientador Florian Pradelle, e coorientador José Eduardo Carvalho, por toda paciência e suporte ao longo deste trabalho. Aos meus colegas de curso, pelo companheirismo nesta jornada. A PUC-Rio, pelos ensinamentos, acadêmicos ou não, que levarei comigo sempre.

## Resumo

Maranhão, José Luiz Brandão de Albuquerque; Pradelle Florian Alain Yannick; Carvalho, José Eduardo Sanson de Portella. Análise exergética de uma célula a combustível de membrana de troca de prótons (PEM). Rio de Janeiro, 2022. 53p. Projeto de graduação – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A crescente demanda por energia, associada à natureza finita e poluente de parte majoritária da matriz energética atual, motivam a busca por novos meios mais eficientes, renováveis, e de menor impacto ambiental. Neste contexto, o grande potencial apresentado pelas células a combustível como parte deste esforço é evidente. Este projeto tem como objetivo o desenvolvimento de um simulador, programado no *software* MATLAB, que permita a realização da análise de indicadores exergoeconômicos relacionados à operação de uma célula a combustível baseada de membrana de troca de prótons (PEMFC) abastecidas com hidrogênio puro. A validação da modelagem implementada foi feita através da análise comparativa entre os resultados gerados pela simulação e os resultados teóricos e experimentais levantados por meio de uma revisão bibliográfica. Os efeitos das variações de temperatura e pressão associados a variações na densidade de corrente foram analisados. Foi possível concluir que temperatura e pressões mais elevadas possuem impactos positivos nas eficiências exergéticas e energéticas, na potência gerada, e no custo exergético da potência. Também foi observado que para um intervalo específico de densidade de corrente, entre 0 e cerca de  $1,2 \text{ A/cm}^2$ , maiores densidades se traduzem em maiores potências produzidas. No entanto, maiores densidades de correntes sempre estão associadas a menores eficiências e custos exergéticos mais elevados. Por meio da realização de uma análise de sensibilidade, os efeitos da temperatura, pressão, densidade de corrente, estequiometrias, custo do hidrogênio, taxa de juros anual, e custo de aquisição da célula foram investigados. Pode-se observar o efeito positivo da redução da estequiometria do hidrogênio no custo exergético da potência e na eficiência energética, uma melhora até 20% e 25% quando se reduz a estequiometria em 20%, respectivamente. Ainda relacionado ao hidrogênio, a diminuição de seu custo exergético causa uma expressiva diminuição no custo exergético da potência gerada, e seu aumento também provoca o aumento no custo da potência, em ambos os casos em até 20%, para o intervalo analisado. Por fim, a análise de sensibilidade demonstrou que o apesar de serem parâmetros levados em consideração no cálculo do custo exergético da potência produzida pela célula, a taxa anual de juros e o custo de aquisição da célula possuem uma influência marginal neste resultado.

**Palavras-chave:** Células a combustível, CaC, Hidrogênio, PEMFC, Análise exergoeconômica, Custo exergético

## Abstract

Maranhão, José Luiz Brandão de Albuquerque; Pradelle Florian Alain Yannick; Carvalho, José Eduardo Sanson de Portella. Exergoeconomic Analysis of a Proton Exchange Membrane (PEM). Rio de Janeiro, 2022. 53p. Projeto de graduação – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Inspired The growing demand for energy, associated with the finite and polluting nature of most current energy sources, motivate the search for new, more efficient, renewable means, that also pose less environmental impacts. In this context, the great potential presented by fuel cells as part of this effort is evident. This project aims to develop a simulator, programmed in MATLAB, which allows the analysis of exergoeconomic indicators related to the operation of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC), fueled with pure hydrogen. The validation of the implemented model was done through the comparative analysis between the results generated by the simulation and the theoretical and experimental results obtained through a bibliographic review. The effects of temperature and pressure variations associated with current density variations were analyzed. It was possible to conclude that higher temperature and pressure have positive impacts on exergetic and energy efficiencies, on the power output, and on the exergetic cost of the power output. It was also observed that for a specific range of current density, between 0 and about  $1.2 \text{ A/cm}^2$ , higher densities translate into higher power output. However, higher current densities are always associated with lower efficiencies and higher exergetic costs. By performing a sensitivity analysis, the effects of temperature, pressure, current density, stoichiometries, hydrogen cost, annual interest rate, and cell acquisition cost were investigated. The positive effect of reducing the stoichiometry of hydrogen on the exergetic cost of power and energy efficiency can be observed, an improvement of up to 20% and 25% when reducing the stoichiometry by 20%, respectively. Still related to hydrogen, the decrease in its exergetic cost causes a significant decrease in the exergetic cost of the generated power, and its increase also causes an increase in the power cost, in both cases by up to 20%, for the analyzed interval. Finally, the sensitivity analysis showed that despite being parameters considered in the calculation of the exergetic cost of the cell power output, the annual interest rate and the cell acquisition cost have a marginal influence on this result.

**Keywords:** Fuel Cells, FCs, Hydrogen, PEMFC, Exergoeconomic Analysis, Exergetic Cost

## Lista de Símbolos

$ACC$  – Custo anual do Capital [USD/ano]

$A_{cell}$  – Área ativa [cm<sup>2</sup>]

$C$  – Custo exergético, Custo por unidade de exergia [USD/GJ]

$CF$  – Fator de disponibilidade [-]

$C_{FC}$  – Custo de Aquisição da célula [USD/kW]

$CRF$  – Fator de recuperação do capital [-]

$E$  – Exergia [kJ]

$F$  – Constante de Faraday [C]

$h$  – Entalpia [J/mol]

$i$  – Densidade de corrente [A/cm<sup>2</sup>]

$i_r$  – Taxa de juros [% a.a.]

$j$  – Corrente [A]

$l$  – Espessura da membrana [cm]

$\lambda$  – Quantidade de água na membrana [-]

$LHV$  – Poder calorífico inferior [MJ/kg]

$\dot{m}$  – Vazão mássica [kg/s]

$M$  – Massa molar [g/mol]

$\eta$  – Eficiência [-]

$n_y$  – Vida útil da célula [anos]

$N_{cell}$  – Número de células a combustível [-]

$P$  – Pressão [atm]

$\rho$  – Pressão parcial [atm]

$R$  – Constante dos gases ideais, Resistência [J/mol.K]

$S$  – Estequiometria, Entropia [-], [J/K]

$T$  – Temperatura [K]

$U$  – Tensão, Energia [V], [J]

$V$  – Volume [m<sup>3</sup>]

$x$  – Fração molar [-]

$\dot{W}$  – Potência [W]

$Z$  – Custo do capital investido [USD/s]

## **Lista de Abreviaturas**

AFC – Célula a combustível alcalina (*Alkaline Fuel Cell*)

BRL – Real brasileiro

CAC – Células a combustível

CAPEX – Investimento em bens de capital (*Capital Expenditure*)

CHP – Cogeração (*Combined Heat and Power*)

CL – Camada catalizadora (*Catalyst Layer*)

DC – Corrente contínua

DOE – Departamento de energia dos Estados Unidos (*U.S. Department of Energy*)

EIA – Administração de informações de energia dos Estados Unidos (*U.S. Energy Information Administration*)

GDL – Camada difusora de gás (*Gas Diffusion Layer*)

MEA – Montagem da membrana de eletrodo (*Membrane Electrode Assembly*)

MCFC – Célula a combustível de carbonato fundido (*Molten Carbonate Fuel Cell*)

PEM – Membrana de Troca de Prótons (*Proton Exchange Membrane*)

PEMFC – Célula a combustível de Membrana de troca de prótons (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*)

SOFC – Célula a combustível de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell*)

USD – Dólar americano

## Lista de Figuras

Figura 1 – Diagrama de funcionamento de uma PEMFC (R. Dervisoglu) .....	13
Figura 2 – Estimativa do custo de fabricação de PEMFCs por potência gerada (DOE Hydrogen Program Record, 2021) .....	15
Figura 3 – Diagrama de uma PEM unitária (Bruno G. Pollet) .....	16
Figura 4 – Diagrama esquemático de uma SOFC .....	18
Figura 5 – Curvas de eficiências para diferentes temperaturas de operação (Mert, 2007) .....	21
Figura 6 – Curvas do custo exergético da potência para diferentes temperaturas de operação (Mert, 2007) .....	22
Figura 7 – Curvas do custo exergético da potência para diferentes pressões de operação (Mert, 2007) .....	23
Figura 8 – Curvas de eficiências para diferentes estequiometrias do anodo (Mert, 2007) .....	24
Figura 9 – Comparativo das curvas de polarização utilizadas na validação .....	34
Figura 10 – Comparativo entre as curvas do custo exergético da potência gerada, para diferentes temperaturas, obtidas e as apresentadas por (Mert, 2007) .....	35
Figura 11 – Comparativo entre as curvas do custo exergético da potência gerada, para diferentes temperaturas, obtidas e as apresentadas por (Mert, 2007) .....	36
Figura 12 – Comparativo entre o custo exergético da potência produzida entre esse estudo e (Chitsaz, 2019) .....	37
Figura 13 – Comparativo entre a Curva de polarização com as perdas, para as condições de operação descritas na Tabela 3, à esquerda, e curva de polarização com as perdas, obtidas por (Chitsaz, 2019), à direita .....	38
Figura 14 – Superfícies com os efeitos das variações de temperatura e densidade de corrente, baseados nos dados da Tabela 3 .....	39
Figura 15 – Superfícies com os efeitos das variações de pressão e densidade de corrente, baseados nos dados da Tabela 3 .....	40
Figura 16 – Diagrama <i>spider</i> da análise de sensibilidade da eficiência exergética.....	43
Figura 17 – Diagrama <i>spider</i> da análise de sensibilidade da eficiência energética.....	44
Figura 18 – diagrama <i>spider</i> da análise de sensibilidade do custo exergético da potência.....	45

## Lista de Tabelas

Tabela 1 – Tabela comparativa de tipos de célula a combustível (The United States Department of Energy) .....	14
Tabela 2 – Parâmetros utilizados para a validação da curva de polarização (Prater, 1990) .....	29
Tabela 3 – Parâmetros utilizados na análise comparativa com (Mert, 2007) .....	30
Tabela 4 – Parâmetros utilizados na análise comparativa com (Chitsaz, 2019).....	30
Tabela 5 – Parâmetros variados na análise de sensibilidade.....	39
Tabela 6 – Valores obtidos por meio das variações de + 20% e – 20% no valor dos parâmetros apresentados na tabela 2 .....	40

.



## Sumário

<b>1. Introdução</b>	10
1.1 Contextualização	10
1.2 Objetivo	11
<b>2. Revisão da literatura</b>	12
2.1 Hidrogênio	12
2.2 Células a combustível	13
2.2.1 PEMFC	15
2.2.2 SOFC	17
2.3 Exergia	19
2.3.1 Definições	19
2.4 Análise exergética e exergoeconômica	20
2.4.1 Efeito da Temperatura de operação	21
2.4.2 Efeito da pressão de operação	22
2.4.3 Efeito da estequiometria	23
2.4.4 Levantamento da Literatura	24
<b>3. Modelagem Matemática</b>	25
3.1 PEM	25
3.2 Análise exergoeconômica	29
<b>4. Metodologia</b>	31
<b>5. Resultados e Discussão</b>	34
5.1 Validação do modelo eletroquímico	34
5.2 Validação do modelo exergoeconômico	34
5.3 Efeitos da variação de temperatura e pressão para diferentes densidades de corrente	38
5.4 Análise de sensibilidade	41
<b>6. Conclusão</b>	46
<b>7. Referências Bibliográficas</b>	48

# 1. Introdução

## 1.1 Contextualização

Projeções da administração de Informações de energia dos Estados Unidos, U.S. EIA, preveem um aumento no entorno dos 50% na demanda por energia entre 2020 e 2050, esta expansão é justificada principalmente pelo crescimento populacional esperado nesse período, e consequentemente o alargamento da produção industrial e alimentícia que o acompanham.

A matriz energética global é majoritariamente baseada em combustíveis fósseis, caracterizados por sua finitude e alto potencial poluidor. Diante desta escassez e do agravamento da situação climática atual, aliadas à previsão de um aumento considerável no consumo energético, fica evidente a necessidade pela busca por meios de produção de energia mais eficientes, de menor impacto ambiental, e principalmente baseados em fontes renováveis.

Dentre as alternativas apresentadas para a substituição da atual matriz energética atual, as células a combustível (CaCs) se apresentam como fortes candidatas para fazer parte deste esforço. A geração de energia em uma CaC se dá sem que ocorra combustão, diminuindo as emissões de poluentes de maneira significativa, e nos casos em que o combustível da célula for o hidrogênio puro, a única substância produzida em quantidade significativa é a água, e quantidades usualmente indetectáveis de óxidos de nitrogênio, isto é, a célula opera sem praticamente produzir nenhum poluente (Dincer, 2013).

Uma célula a combustível é um equipamento que produz energia elétrica através de uma reação eletroquímica. Estes dispositivos se destacam por apresentarem eficiência e densidade energética elevadas, contando com um alto grau de disponibilidade operacional e modularidade. Usualmente, utiliza-se hidrogênio puro como combustível, entretanto, dependendo do tipo de célula, gás de reforma, amônia, e gás de síntese, podem ser utilizados. As aplicações de uma CaC vão desde situações cotidianas, como transporte, geração secundária de energia e CHP, até soluções de nicho, como exploração espacial, indústria militar e geração de energia portátil (Barbir, 2016).

A escolha deste tipo de equipamento pela NASA como principal meio de produção de energia elétrica em diferentes missões de exploração espacial desde o início dos anos 60, incluindo as que levaram o homem para a lua, comprovam sua viabilidade técnica. Entretanto, estudos para avaliar sua viabilidade econômica e aspectos de uma operação em larga escala ainda se fazem necessários.

## 1.2 Objetivo

Motivado pelo crescente movimento pela descarbonização da matriz energética global, e o grande potencial apresentado pelas células a combustível como parte deste esforço, este projeto tem como objetivo o desenvolvimento de um simulador, programado no *software* MATLAB, que permita a realização da análise de indicadores exergoeconômicos relacionados à operação de células a combustível abastecidas com hidrogênio puro.

Dentre os diversos tipos de células a combustíveis existentes, células a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC), do inglês *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*, foi o modelo escolhido para ser objeto desta análise, tendo em vista sua alta versatilidade de aplicações e amplo material bibliográfico disponível.

Com o intuito de expandir o entendimento do impacto que os parâmetros de operação possuem na exergoeconomia da célula, será realizada a análise de sensibilidade das eficiências e custo exergético, baseada no comparativo dos resultados obtidos pela simulação e do que é apresentado pela literatura levantada neste estudo, à variação destes parâmetros.

## 2. Revisão da literatura

### 2.1 Hidrogênio

O Hidrogênio é o combustível principal da maioria das CaCs, se destacando por conta do seu alto poder calorífico inferior (em torno de 120 MJ/kg) e a ausência de carbono em suas emissões. Segundo a IRENA (Gielen, 2019), a progressiva diminuição dos custos de produção através de fontes de energia renovável e a crescente urgência em mitigar as emissões dos gases do efeito estufa colocaram o hidrogênio em uma posição política e econômica sem precedentes.

Pode-se observar o aumento de projetos e políticas públicas relacionados ao H<sub>2</sub> nos últimos anos, Estudos realizados pelo departamento de energia dos Estados Unidos, DOE, indicam que a produção de hidrogênio por eletrólise usando energia elétrica renovável já é tecnicamente viável, e irá crescer rapidamente nos próximos anos (Gielen, 2019). Ainda segundo esse estudo, a expectativa é que o custo de um eletrolisador caia pela metade entre 2040 e 2050, dos 840 USD/kW atuais, e que a diminuição dos custos de energia renovável se mantenha, permitindo atingir a competitividade econômica.

Dependendo do processo de obtenção, o hidrogênio pode ser classificado em diferentes categorias. A primeira categoria é o chamado hidrogênio cinza, produzido por meio de gaseificação ou reforma de combustíveis fósseis. Se há em sua produção a captura, armazenamento e uso do carbono produzido no processo, ele é denominado hidrogênio azul. Quando o hidrogênio é produzido através da pirólise do metano, ocorrendo precipitação de carbono em forma elementar, ele é denominado hidrogênio turquesa. Se for utilizada eletrólise com eletricidade proveniente de energia nuclear, ele é classificado como hidrogênio rosa. O hidrogênio produzido por meio de fontes renováveis é categorizado como hidrogênio verde. Esta categoria é predominantemente produzida através do processo de eletrólise da água, um processo de decomposição da água em gás hidrogênio e gás oxigênio através de uma corrente elétrica (IRENA,2019).

O hidrogênio verde tem se tornado cada vez mais viável, tanto do ponto de vista técnico, quanto do econômico. Isto se deve principalmente ao fato de que está ocorrendo um declínio gradual no custo de energia verde e no preço dos equipamentos para a produção do hidrogênio. Mas ainda assim, sua produção custa entre 1,5 e 5 vezes mais do que a de gás natural (IRENA,2019).

## 2.2 Células a combustível

Células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química em eletricidade. Isto se dá através de reações de oxirredução entre o combustível e o gás oxigênio. Diferente dos meios tradicionais de geração de eletricidade, as CaCs não possuem partes móveis, convertendo a energia potencial diretamente em energia elétrica, isto se traduz em um equipamento mais simples e eficiente, que se traduz em um alto grau de disponibilidade.

A maioria das células a combustível, com exceção das SOFCs, células a combustível de óxido sólido, do inglês *Solid Oxide Fuel Cells*, operam com base no princípio ilustrado na Figura 1., e podem ser divididas em três elementos principais: dois eletrodos chamados anodo (positivo) e catodo (negativo), e o eletrólito. O combustível entra na célula pelo anodo e oxida quando entra em contato com o catalizador, liberando íons, com carga positiva, e elétrons. Os íons se movem para o catodo por meio do eletrólito, não podendo ser atravessado por elétrons, que por sua vez se deslocam para o catodo por meio de um fio, gerando corrente contínua (DC), que vem a ser a eletricidade gerada pela célula. No catodo, um catalizador faz com que o oxigênio reaja com os íons e os elétrons provenientes do anodo num processo de redução, liberando água e calor, que em algumas situações pode ser reaproveitado. Se um outro combustível que não seja hidrogênio for utilizado, haverá ainda a produção de outras substâncias, como o dióxido de carbono e diferentes óxidos de nitrogênio (Dincer, 2013).

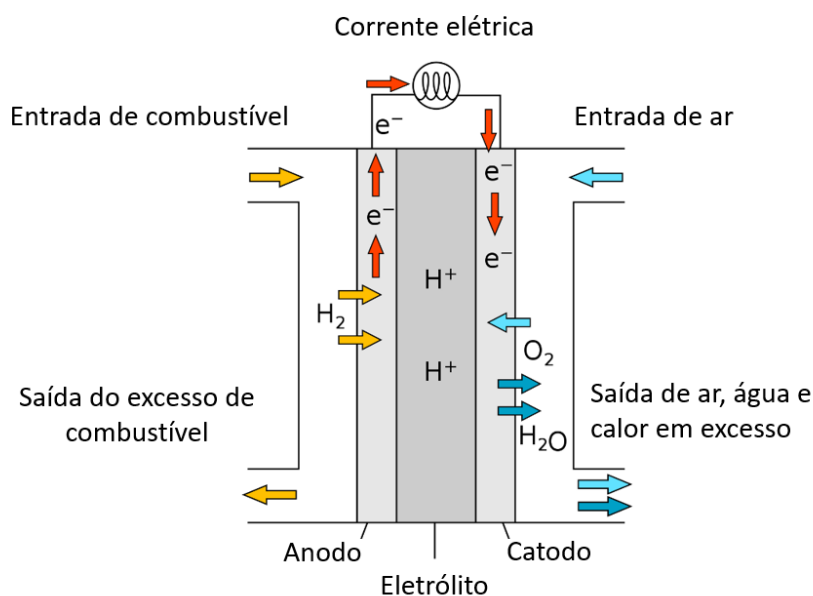


Figura 1 – Diagrama de funcionamento de uma PEMFC (R. Dervisoglu)

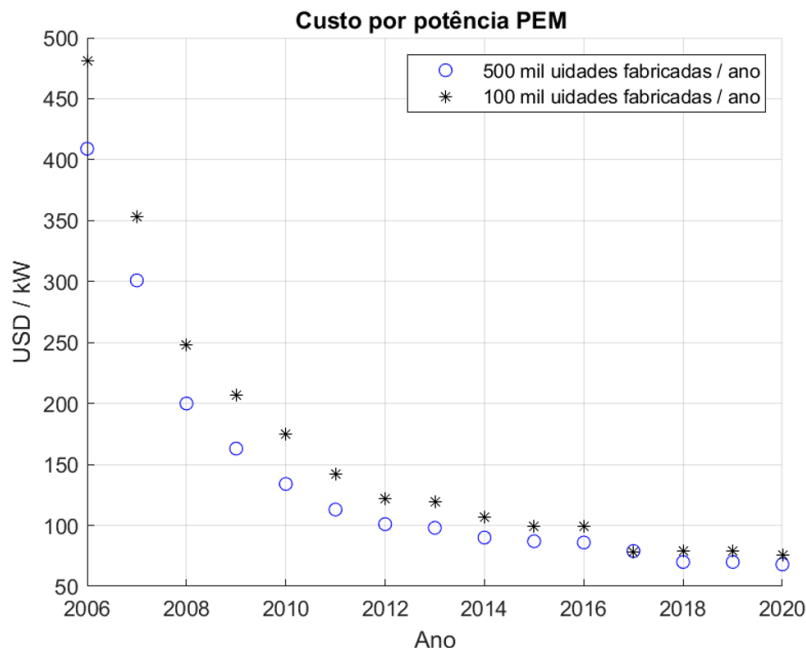
Por conta de características como elevada eficiência, alta densidade energética, modularidade, e baixo nível de vibração e ruído, as CaCs possuem uma vasta gama de aplicações.

Tipo de célula	Temperatura de operação	Potência típica da pilha	Eficiência elétrica	Aplicações	Vantagens	Desvantagens
PEM	< 120 °C	< 1 kW - 100 kW	60% (H <sub>2</sub> puro) 40% (Reforma)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Geração reserva</li> <li>• Geração portátil</li> <li>• Geração distribuída</li> <li>• Transportes</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Resistente à corrosão</li> <li>• Baixas temperaturas</li> <li>• Inicialização rápida</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Catalisadores dispendiosos</li> <li>• Alta vulnerabilidade à contaminantes</li> </ul>
SOFC	500 - 1000 °C	1 kW - 2 MW	60%	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Geração comercial</li> <li>• Geração auxiliar</li> <li>• Geração distribuída</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alta eficiência</li> <li>• Flexibilidade de combustível</li> <li>• Adequada para cogeração</li> <li>• Eletrólito sólido</li> <li>• Ciclo híbrido turbinas a gás</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Suscetível à corrosão e degradação</li> <li>• Inicialização lenta</li> <li>• Número limitado de desligamentos</li> </ul>
Alcalina	< 100 °C	1 - 100 kW	60%	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Setor militar</li> <li>• Exploração espacial</li> <li>• Geração reserva</li> <li>• Transportes</li> <li>• Geração Distribuída</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ampla variedade de materiais</li> <li>• Baixas temperaturas</li> <li>• Inicialização rápida</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sensível ao CO<sub>2</sub> no combustível e ar</li> <li>• Eletrólito aquoso</li> </ul>
Ácido fosfórico	150 - 200 °C	5 - 400 kW	40%	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Geração Distribuída</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Adequada para cogeração</li> <li>• Tolerância a contaminantes</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Catalisadores dispendiosos</li> <li>• Inicialização lenta</li> <li>• Sensível ao enxofre</li> </ul>
Carbonato fundido	600 - 700 °C	300 kW - 3MW	50%	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Geração comercial</li> <li>• Geração distribuída</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alta eficiência</li> <li>• Flexibilidade de combustível</li> <li>• Adequada para cogeração</li> <li>• Ciclo híbrido turbinas a gás</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Suscetível à corrosão e degradação</li> <li>• Inicialização lenta</li> <li>• Baixa densidade energética</li> </ul>

**Tabela 1 – Tabela comparativa de tipos de célula a combustível (The United States Department of Energy)**

A Tabela 1 acima, demonstra a diversidade de possíveis aplicações, proveniente da larga amplitude de potências de operação oferecidas, relacionada ao caráter modular apresentado pelas células, indo de valores inferiores a 1 kW, que podem ser utilizados em aplicações de geração portátil, a até 3 MW, apropriados para a produção de energia em escala comercial. Outro ponto de relevância são as faixas de temperatura de operação apresentadas, podendo ir de temperaturas inferiores aos 100 °C, adequadas para aplicações em ambientes confinados, com opções de resfriamento limitadas, aos 1.000 °C, propícios para a utilização em soluções de cogeração. Também é possível observar o elevado grau de eficiência apresentado por estes equipamentos, entre os 40 e 60%, superiores aos 35% apresentados por motores à combustão interna que utilizam gasolina (Baglione, 2007), podendo ultrapassar os 50% de eficiência apresentados por termelétricas (IEA, 2005).

Embora as células a combustível apresentem um potencial inegável, ainda há uma série de desafios a serem superados antes que se tornem totalmente viáveis. Atualmente, um dos principais fatores limitantes é o alto custo associado. As CaCs possuem componentes fabricados em materiais onerosos, como por exemplo platina e rutênio, metais tipicamente empregados nos catalisadores, custando em torno de 35.500 e 19.600 USD por quilograma, respectivamente (Bloomberg Precious and Industrial Metals, 17/11/2021). Além da matéria prima, outro fator que possui grande impacto no preço das células é a escala de produção, hoje ainda considerada pequena. A figura 2 expõe as estimativas do custo de produção de uma PEMFC por kW produzido. Para 2020, uma PEM produzida em um volume de 100.000 unidades por ano é de 76 USD/kW, entretanto, se forem produzidas a um ritmo de 500.000 unidades por ano, projeta-se que o custo caia para 68 USD/kW (DOE Hydrogen Program Record, 2021).

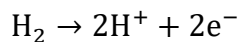


**Figura 2 – Estimativa do custo de fabricação de PEMFCs por potência gerada (DOE Hydrogen Program Record, 2021)**

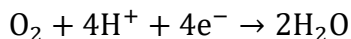
Apesar das CaCs produzirem quantidades diminutas de poluentes, quando se trata do processo de fabricação de seus combustíveis isto não é necessariamente verdadeiro. O hidrogênio, comumente utilizado para alimentar as células, normalmente é produzido por meio da eletrólise da água. Este processo utiliza uma quantidade considerável de energia, cerca de 50 kWh por quilograma de hidrogênio à uma eficiência energética de até 81% (Grigoriev, 2020). Se a eletricidade utilizada nesse processo for produzida por meio da queima de carvão e gás natural, por exemplo, os benefícios ecológicos de se utilizar uma célula movida a um gás proveniente dessa origem será consideravelmente menor.

### 2.2.1. PEMFC

As células a combustível do tipo PEM, baseiam seu funcionamento em uma membrana de troca de prótons. O combustível utilizado nesse tipo de célula é o hidrogênio, oxidado no anodo liberando elétrons e prótons, expressa pela reação 2a, que são conduzidos através da membrana para o catodo, onde o oxigênio é reduzido combinando-se com os prótons e elétrons do hidrogênio produzindo calor e água, descrita na reação 2b. Uma vez que a membrana não é condutora elétrica, os elétrons são conduzidos por placas condutoras até o catodo, gerando uma corrente elétrica.



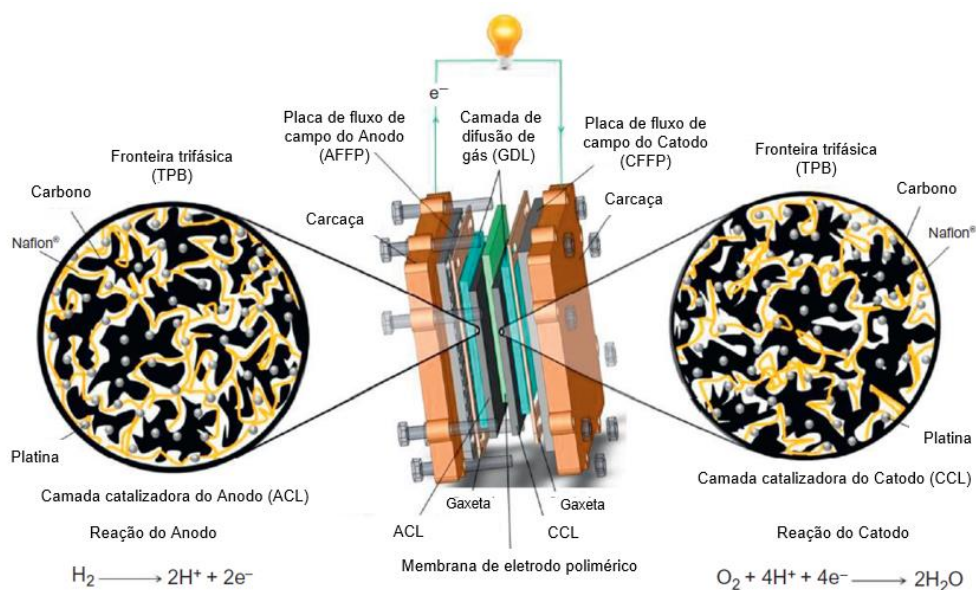
(2a)



(2b)

Este tipo de célula opera em temperaturas relativamente baixas, em torno dos 90°C, possuem alta densidade energética, e conseguem variar rapidamente a potência produzida, tornando-as adequadas para aplicações com grandes oscilações na demanda de potência, como em veículos. (Dincer, 2013).

As reações eletroquímicas ocorrem no componente denominado montagem da membrana eletrolítica (MEA), sigla em inglês para *Membrane Assembly Electrode*, esquematizado pela figura 3, consistindo em um sistema formado por três componentes prensados juntos por meio do emprego de altas temperaturas e pressões. Eles são: a membrana de troca de prótons, as camadas catalisadoras (CLs) e as camadas de difusão de gás (GDLs). (Compendium of Hydrogen Energy, 2016).



**Figura 3 – Diagrama de uma PEM unitária (Bruno G. Pollet)**

As camadas catalisadoras fazem parte dos eletrodos, e são onde as reações ocorrem. Uma CL deve ser projetada com o objetivo de maximizar o número de reações empregando a menor quantidade de catalisador possível, por meio de uma geometria que otimize a superfície de contato do catalisador.

As camadas de difusão de gás garantem a difusão adequada dos gases para as camadas catalisadoras, além de serem os condutores por onde os



elétrons se deslocam, e moderarem o fluxo de água no sistema. São fabricadas em material poroso, como papel carbono e malha de carbono, com uma espessura entre os 100 e os 300  $\mu\text{m}$ . (Compendium of Hydrogen Energy, 2016)

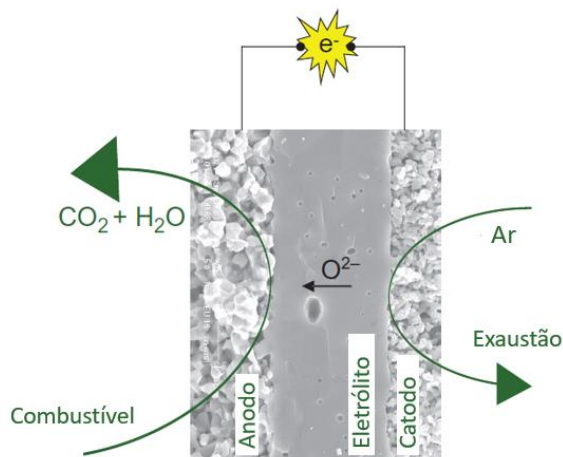
A função primária de uma membrana de troca de prótons é transportar os prótons de hidrogênio do anodo para o catodo. Além de manter o combustível e o oxidante separados. Essas membranas poliméricas contêm grupos sulfônicos, que facilitam o transporte de prótons (Compendium of Hydrogen Energy, 2016). Segundo (Zhang, 2008), o polímero ideal para esta membrana deve possuir uma excelente condutividade de prótons, estabilidade química e térmica, boa tenacidade e flexibilidade, uma baixa permeabilidade gasosa, baixo coeficiente de atrito com a água, baixo custo e ser amplamente disponível, o Nafion, um fluoropolímero-copolímero baseado em tetrafluoroetileno sulfonado produzido pela química Dupont, é o material que mais se adequa à essas exigências (Compendium of Hydrogen Energy, 2016).

Entre as principais vantagens de uma PEMFC, pode-se citar baixas temperaturas de operação, tempo de ativação curto, boa responsividade a mudanças de demanda de potência, e boa resistência a corrosão. O elevado custo dos catalizadores empregados e a alta sensibilidade a impurezas no combustível são pontos negativos desse tipo de célula.

### 2.2.2 SOFC

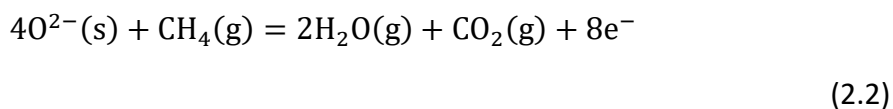
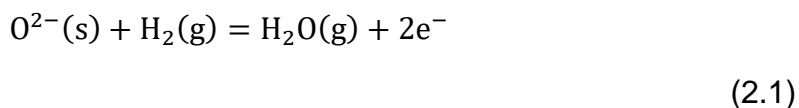
SOFCs são células a combustível que utilizam um óxido sólido, segundo (Dincer, 2013), usualmente Zircônia dopada, que se torna suficientemente condutiva quando entre os 800 e 1000  $^{\circ}\text{C}$ . A princípio, este tipo de célula alcança níveis de eficiência de geração de energia superiores aos de outras células, em torno de 60% (Ormerod, 2003), contra uma eficiência em torno dos 40% das PEMFC (Chitsaz, 2019).

Estas células são compostas por três elementos intercalados, vistos na Figura 4: Um eletrólito denso entre dois eletrodos porosos, o anodo e o catodo. O combustível entra na célula pelo anodo, sofre oxidação e libera elétrons para o circuito externo. O oxigênio do ar reage no catodo, recebendo os elétrons do circuito, causando uma reação de redução. O fluxo de elétrons do anodo para o catodo é espontâneo e produz eletricidade. A carga transportada no circuito externo é balanceada pela migração, por meio do eletrólito, de íons de oxigênio na direção oposta. Este processo tem como produtos água e dióxido de carbono. (Compendium of Hydrogen Energy, 2016)

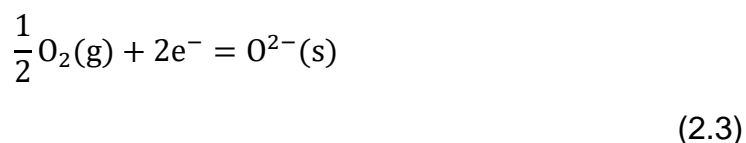


**Figura 4 – Diagrama esquemático de uma SOFC**

No anodo, o combustível fornecido deve possuir um alto potencial redutor. Por isso, ele deve ser estável no ambiente de redução e possuir atividade catalítica para a oxidação do hidrogênio e outros combustíveis. Além disso, precisa ser suficientemente poroso para realizar o transporte do combustível e dos produtos da oxidação, e ainda ter uma alta condutividade iônica e de elétrons. (Compendium of Hydrogen Energy, 2016). As equações de oxidação do combustível no anodo expressas abaixo se aplicam quando  $H_2$  e  $CH_4$  são utilizados, respectivamente.



O oxigênio do ambiente é reduzido no catodo, onde a reação ocorre em temperaturas entre os 600 e 1000 °C (Compendium of Hydrogen Energy, 2016) dada pela seguinte expressão:



Os íons de oxigênio formados pela redução são incorporados pelo eletrólito, migrando para anodo. Para possuírem um funcionamento adequado, os materiais do catodo devem ser cataliticamente ativos na redução do hidrogênio, e o material deve possuir características semelhantes ao do anodo. (Compendium of Hydrogen Energy, 2016)

A principal função do eletrólito é a condução de íons entre os dois eletrodos. O material deve ser um condutor de íons e ao mesmo tempo não permitir a passagem de elétrons. Deve ser livre de porosidades, para que os gases não permeiem de um eletrodo para o outro, e ser o mais fino e uniforme o possível, para minimizar perdas ôhmicas (Compendium of Hydrogen Energy, 2016).

Entre as vantagens e desvantagens das SOFCs, a temperatura possui posição central: por um lado, as altas temperaturas de operação características deste tipo de CaC, entre 500 e 850 °C (Dincer, 2013), facilitam as reações de reforma do gás natural e outros hidrocarbonetos dentro da célula, proporcionando um maior rendimento. Além disso, possibilitam o emprego de sistemas de cogeração e CHP (Barelli, 2011). Por outro lado, é necessário aquecer as células até o ponto em que os eletrodos atuem como catalisadores, demandando tempo e calor vindo de uma fonte externa. O resfriamento causado por um desligamento da célula enfraquece seus componentes, limitando o número de desligamentos possíveis sem danos a CAC.

Diferente dos outros tipos de células, as SOFCs utilizam combustíveis que vão além do hidrogênio puro, viabilizando a aplicação de hidrocarbonetos tradicionais e biocombustíveis, além disso, apresentam alto grau de tolerância a contaminantes (Dincer, 2013). Essas características contribuem para o aumento da versatilidade apresentada por este modelo de CaC.

## **2.3 Exergia**

### **2.3.1. Definições**

Segundo (Dincer, 2013), a quantidade de exergia de um sistema é o máximo de trabalho de eixo que pode ser realizado pelo conjunto composto pelo sistema e um ambiente de referência especificado. Assume-se que o ambiente de referência é infinito, está em equilíbrio e engloba o sistema. Normalmente, o ambiente é descrito por meio de sua temperatura, pressão e composição química. Exergia não é simplesmente uma propriedade termodinâmica, ela é uma propriedade do conjunto formado pelo sistema e o ambiente de referência. Só ocorre conservação de exergia quando todos os processos do sistema e do ambiente são reversíveis, de maneira que se ocorrer um processo irreversível no sistema, haverá destruição de exergia. De tal maneira, um sistema que está em equilíbrio em relação ao seu ambiente não possui exergia.

A exergia em um sistema é descrita por (Dincer, 2013) como:

$$Ex_{Sistema} = Ex_{ph} + Ex_{ch} + Ex_{kin} + Ex_{pot} \quad (2.4)$$

No qual os termos do lado direito da equação representam a exergia física, química, cinética e potencial do sistema, respectivamente. E são dadas pelas seguintes expressões:

$$Ex_{ph} = (U - U_0) + P_0(V - V_0) - T_0(S - S_0) \quad (2.5)$$

$$Ex_{ch} = \sum_i (\mu_{i0} - \mu_{i00}) N_i \quad (2.6)$$

$$Ex_{kin} = KE \quad (2.7)$$

$$Ex_{pot} = KE \quad (2.8)$$

Onde  $T$  é a temperatura,  $P$  a pressão,  $\mu_i$  o potencial químico para  $i$  espécies,  $S$  entropia,  $E$  energia,  $V$  o volume, e  $N_i$  o número de mols para  $i$  espécies. O sistema está contido dentro de um ambiente conceitual, em um estado de equilíbrio com as propriedades  $T_0$ ,  $P_0$ , e  $\mu_{i00}$ .

(Dincer, 2013) descreve o balanço exergético por meio da combinação da lei de conservação da energia e da lei de não conservação da entropia, através da seguinte expressão:

$$Exergia_{acumulada} = Exergia_{entrada} - Exergia_{saída} - Exergia_{consumida} \quad (2.9)$$

## 2.4. Análise exergética e exergoeconômica

Análise exergética é um método que combina os princípios de conservação de massa e energia com a Segunda Lei da Termodinâmica, para auxiliar o estudo e desenvolvimento de sistemas mais eficientes. Ela possibilita identificar, localizar e mensurar perdas de um sistema, bem como determinar sua real eficiência (Dincer, 2013). Antes de se realizar uma análise exergética é necessário definir o estado do ambiente de referência, tendo em vista que o valor da exergia depende não só do estado do sistema a ser analisado, mas também

do ambiente. Normalmente, as condições de contorno do ambiente de referencial são definidas como as do ambiente de operação real do sistema analisado. A possibilidade de usar o ambiente de operação efetivo como o ambiente de referência normalmente é vantajosa (Dincer, 2013).

A análise exergoeconômica é uma ferramenta que permite a otimização e exame conjunto da viabilidade técnica e econômica de um sistema. Ela combina análise termodinâmica aos princípios econômicos de avaliação de investimentos, com o intuito de investigar o efeito de parâmetros de entrada como temperatura, pressão, estequiometria e custo do combustível e ar, vazão nos diferentes processos, taxa de juros e CAPEX, em fatores como eficiências, custo exergético e fator de recuperação de capital.

#### 2.4.1 Efeito da temperatura de operação

(Kazim, 2005) concluiu que o aumento da temperatura de operação provoca uma diminuição no custo exergético da potência produzida, entretanto, o autor considera este efeito como desprezível, observando uma diminuição de apenas 0,10% no custo exergético, quando a temperatura é variada de 298K para 373K.

(Mert, 2007) realizou a análise exergoeconômica de uma PEM veicular e de sistemas acoplados como compressor, humidificador, regulador de pressão e sistema de resfriamento. Neste caso, foi observado que o aumento da temperatura causa o aumento da tensão de operação da célula, já que a tensão reversível possui uma grande relação direta com a temperatura, e por outro lado, os potenciais de perda não possuem tanta dependência. Além disso, foi constatado o aumento das eficiências quando se eleva a temperatura, como pode ser visto na Figura 5.

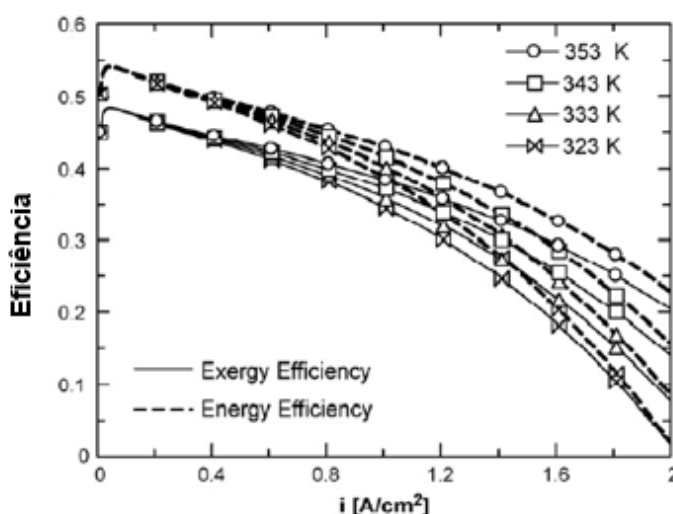


Figura 5 – Curvas de eficiências para diferentes temperaturas de operação (Mert, 2007)

(Mert, 2007) Também observou que, inicialmente, baixas temperaturas se traduzem um custo exergético menor. Entretanto, quando a densidade de corrente ultrapassa os  $0,8 \text{ A cm}^{-2}$  ocorre uma inversão desta situação, o custo exergético cresce exponencialmente, e as baixas temperaturas de operação passam a ser mais dispendiosas do que as temperaturas elevadas, ilustrado pela Figura 6 abaixo. Segundo o autor, isso se deve ao fato de que para baixas temperaturas de operação em altas densidades de corrente a potência produzida é menor, logo, isso é traduzido em um aumento do custo.

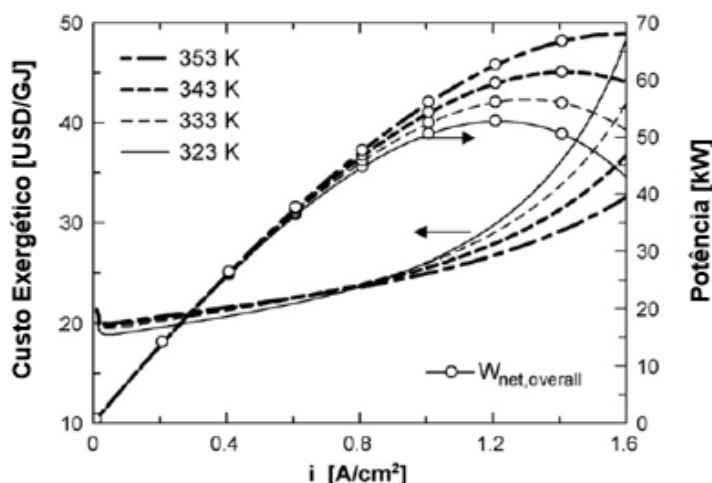


Figura 6 – Curvas do custo exergético da potência para diferentes temperaturas de operação (Mert, 2007)

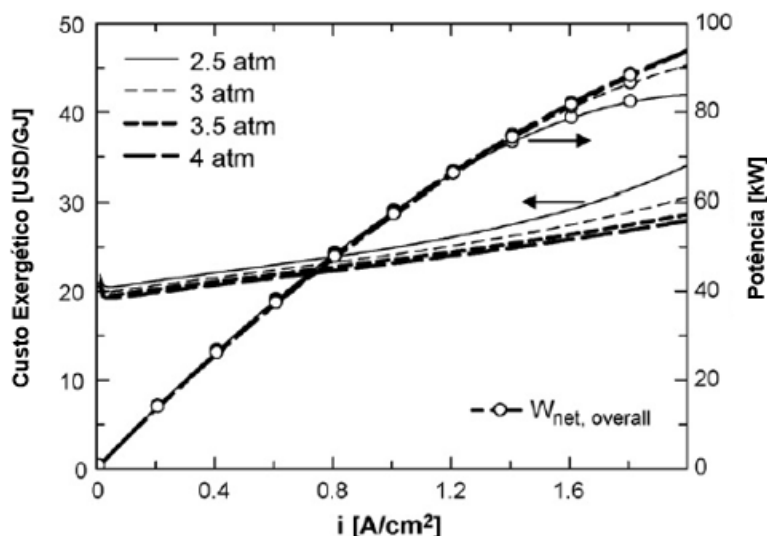
(Baniyadi, 2017) observou que o aumento da temperatura de operação causa um aumento na potência produzida pela célula, e por consequência, uma maior eficiência exergética. O autor atribui esse efeito à diminuição das irreversibilidades da célula quando ela é operada em temperaturas mais elevadas.

#### 2.4.2 Efeito da pressão de operação

(Kazim, 2005) observou uma diminuição de 2,8% no custo exergético quando a razão de pressão foi elevada de 1 para 3. O autor atribuiu este efeito a menores custos exergéticos do hidrogênio em maiores pressões de operação, enquanto para os outros componentes da reação eletroquímica eles se mantêm praticamente inalterados. O autor ressalta que é sempre recomendável operar a célula com uma pressão de entrada de hidrogênio no anodo menor do que a pressão de entrada no ar no catodo, já que nessas condições o atrito

eletrosmótico que ocorre entre os polos será amplificado, aumentando o desempenho da CAC (Bernardi, 1992).

(Mert, 2007) concluiu que o aumento da pressão de operação reduz as tensões das perdas ôhmicas e de concentração. Foi observado que apesar do aumento de pressão provocar um aumento do consumo do compressor, este é menor do que a melhora nas tensões de perda, o que traduz em melhores eficiências e na redução do custo da potência gerada, evidenciado na Figura 7.



**Figura 7 – Curvas do custo exergético da potência para diferentes pressões de operação (Mert, 2007)**

(Baniasadi, 2017) constatou que maiores pressões de operação aumentam a concentração dos reagentes, provocando uma diminuição nos potenciais de perda no anodo e no catodo, e por consequência, um ganho na potência produzida e na eficiência exergética.

#### 2.4.3 Efeito da estequiometria

(Kazim, 2005) observou que é possível melhorar a eficiência e o custo exergéticos ao se adotar uma maior razão estequiométrica de ar. Entretanto, recomenda bastante cautela ao se escolher uma razão estequiométrica de ar maior do que dentro do intervalo recomentado, entre 2 e 4. O aviso se deve ao fato de que uma maior razão estequiométrica de ar, aliada as altas temperaturas de operação da célula, podem causar uma diminuição na umidade relativa dos

gases de saída, elevando o risco das células “secarem”, o que leva a uma diminuição acentuada na eficiência da CAC (Larminie, 2001; Büchi, 1997).

A análise feita por (Mert, 2007) concluiu que a estequiometria do hidrogênio possui grande efeito nos valores das eficiências da célula, como pode ser notado na Figura 8. A variação positiva da estequiometria no anodo é responsável por uma diminuição de até 35% nas eficiências. Este efeito é esperado, já que o hidrogênio é o combustível da célula. O aumento estequiometria do oxigênio também possui efeito negativo na eficiência da célula, entretanto, estes são muito mais discretos se comparados ao do hidrogênio, causando uma diminuição de até 1% na eficiência energética.

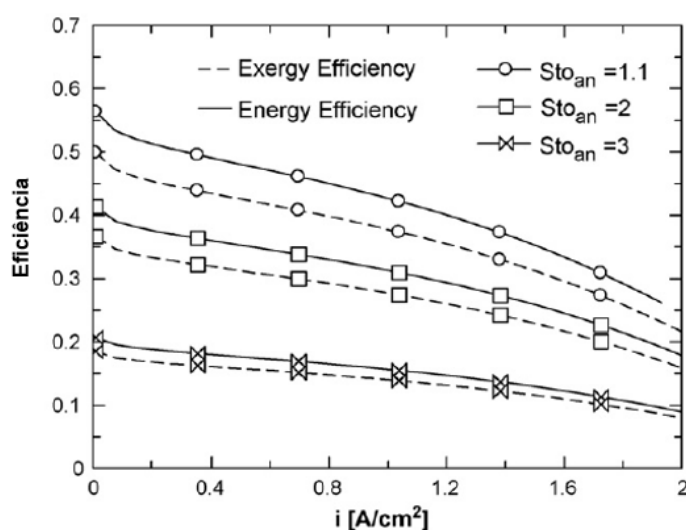


Figura 8 – Curvas de eficiências para diferentes estequiometrias do anodo (Mert, 2007)

#### 2.4.4 Levantamento da Literatura

Os parâmetros geométricos, termodinâmicos, e exergoeconômicos referente às PEMs e SOFCs da literatura levantada foram compilados na tabela exposta no Apêndice A.

Por meio da análise desta tabela é possível constatar o amplo número de situações em que é possível empregar a análise exérgica e exergoeconômica, que vão desde estudos em relação a aplicações veiculares, passando por sistemas de CHP e geração residencial, a até aplicações mais específicas, como estudo de emissões e análise de sistemas que combinam células e energia geotermal.

A grande variedade observada nos parâmetros das células é reflexo das diferentes aplicações estudadas nos artigos levantados. Esta amplitude é evidente no intervalo das potências observadas: indo de CaCs com apenas 3 kW



de potência, para aplicações domésticas, até equipamentos capazes de gerar 7300 kW, para aplicações de sistemas híbridos de geração. É possível notar também grandes variações no custo exergético da potência gerada, que vai desde os 0,55 USD/s a até 28,3 USD/s, dependendo do sistema e do ano de publicação do artigo, visto que avanços tecnológicos tanto na área dos materiais, quanto nos meios de produção de combustíveis, contribuem com a redução desse custo (IRENA, 2019).

### 3 Modelagem Matemática

#### 3.1 PEM

O modelo matemático utilizado para simular numericamente a operação da célula a combustível analisada neste estudo é o desenvolvido por (Souza, 2021), consistindo na combinação de equacionamentos desenvolvidos por diferentes autores da literatura, discutidos a seguir.

O primeiro passo da modelagem é a determinação da tensão de operação da célula,  $U_{cac}$ . Dada pela subtração das tensões de perda do valor da tensão reversível da célula, descrita pela equação 3.1 (Barbir, 2013):

$$U_{cac} = U_{rev} - U_{atv} - U_{ohm} - U_{con} \quad (3.1)$$

Onde  $U_{cell}$  é a tensão reversível da célula,  $U_{atv}$  é a tensão das perdas de ativação,  $U_{ohm}$  é a tensão das perdas ôhmicas, e  $U_{con}$  é a tensão das perdas de concentração.

A tensão reversível da CaC,  $U_{rev}$ , considerada ideal, representa a maior tensão produzida pela célula quando se despreza perdas e irreversibilidades, e é dada pela seguinte variação da equação de Nernst (Souza, 2021):

$$U_{rev} = 1,229 - 8,5 \times 10^{-5} (T_{cac} - 298,15) + 4,3085 \times 10^{-5} T_{cac} [\log(\rho H_2) + 0,5 \log(\rho O_2)] \quad (3.2)$$

Onde  $\rho H_2$  e  $\rho O_2$  são as pressões parciais de hidrogênio e oxigênio, respectivamente, calculadas por meio das seguintes expressões (Rowe, 2001):

$$\rho H_2 = \frac{1 - \frac{P_{H_2O}^{sat}}{P_{an}}}{1 + \left(\frac{x_a}{2}\right) \left(1 + \frac{S_{H_2}}{S_{H_2} - 1}\right)} P_{an} \quad (3.3)$$

$$\rho O_2 = \frac{1 - \frac{P_{H_2O}^{sat}}{P_{cat}}}{1 + \left(\frac{x_c}{2}\right) \left(1 + \frac{S_{O_2}}{S_{O_2} - 1}\right)} P_{cat} \quad (3.4)$$

$S_{H_2}$  e  $S_{O_2}$  são as estequiometrias do hidrogênio, no anodo, e oxigênio, no catodo, respectivamente.  $P_{H_2O}^{sat}$  é a pressão de saturação da água.  $x_a$  e  $x_c$  são as frações molares de gás seco no anodo e no catodo, respectivamente, expressos pelas seguintes expressões (Souza, 2021):

$$x_a = \frac{x_{N_2} + x_{CO_2} + x_{CH_4} + x_{CO}}{x_{H_2} + x_{CO} + 4x_{CH_4}} \quad (3.5)$$

$$x_c = 3,762 \quad (3.6)$$

A tensão das perdas de ativação,  $U_{atv}$ , é dada pelo seguinte modelo empírico (Mann, 2000):

$$U_{atv} = -0,948 + 0.00354T_{cac} + 7,6 \times 10^5 T_{cac} [\log C_{O_2}] - 1,93 \times 10^{-4} T_{cac} [\log(i)] \quad (3.7)$$

Onde  $C_{O_2}$  é a concentração de  $O_2$  em  $mol/cm^3$ , expressa pela seguinte expressão (Chen, 2010):

$$C_{O_2} = \frac{\rho H_2}{5,08 \times 10^{-6} \exp(77/T_{cac})} \quad (3.8)$$

A tensão das perdas ôhmicas,  $U_{ohm}$ , resulta da resistência à troca de prótons, e é descrita pela seguinte expressão (Correa, 2004):

$$U_{ohm} = i (R_m + R_c)$$

(3.9)

Onde  $R_c$  é um parâmetro específico de cada célula a combustível, que apresenta grandes dificuldades em ser medido, por esta razão usualmente adota-se um valor constante. Nesta análise foi adotado  $R_c = 0.0003 \Omega$ . (Souza, 2021), e  $R_m$  é a resistência equivalente da membrana de troca de prótons dada por:

$$R_m = \frac{r_m l}{A_{cac}} \quad (3.10)$$

$l$  e  $A_{cac}$  são a espessura da membrana e área ativa da célula, respectivamente.  $r_m$  é a resistividade específica da membrana, expressa por:

$$r_m = \frac{181,6 \left[ 1 + 0,03j + 0,062 \left( \frac{T}{303} \right)^2 j^{2,5} \right]}{[\lambda - 0,634 - 3j] \exp \left[ 4,18 \left( \frac{T - 303}{T} \right) \right]} \quad (3.11)$$

$\lambda$  é a quantidade de água na membrana da célula. Para efeitos de simplificação foi adotado  $\lambda = 23$  (Souza, 2021).

A tensão das perdas de concentração,  $U_{con}$ , são atribuídas as mudanças na concentração de hidrogênio e oxigênio resultantes do transporte de massa dentro da célula, provocando a diminuição nas pressões parciais dos reagentes. Esta pode ser descrita pela seguinte equação:

$$U_{con} = j \left( \beta_1 \frac{j}{j_{max}} \right)^{\beta_2} \quad (3.12)$$

Onde  $\beta_1$  e  $\beta_2$  são constantes que dependem da temperatura de operação e concentração dos reagentes (Mert, 2007).

Nesta análise adotou-se  $\beta_2 = 2$  (Mert, 2007).

$\beta_1$  é obtido através da seguinte expressão empírica (Pukrushpan, 2002):

$$\beta_1 = (7,16 \times 10^{-4} T_{cac} - 0,622) \left( \frac{\rho_{O_2}}{0,1173} + P_{H_2O}^{sat} \right) - 1,45 \times 10^{-3} T_{cac} + 1,68$$

Para  $\frac{\rho_{O_2}}{0,1173} + P_{H_2O}^{sat} < 2$

$$(3.13)$$

$$\beta_1 = (8,66 \times 10^{-5} T_{cac} - 0,068) \left( \frac{\rho_{O_2}}{0,1173} + P_{H_2O}^{sat} \right) - 1,60 \times 10^{-4} T_{cac} + 0,5$$

Para  $\frac{\rho_{O_2}}{0,1173} + P_{H_2O}^{sat} \geq 2$

$$(3.14)$$

A potência gerada pela CaC é dada por:

$$\dot{W}_{cac} = U_{cac} i n_{cac}$$

$$(3.15)$$

Onde  $n_{cac}$  é o número de células unitárias contidas na pilha.

As vazões mássicas referentes aos fluxos no anodo e catodo, em  $kg/s$  são dadas pelas seguintes expressões (Spiegel, 2011):

$$\dot{m}_{ar,entra} = \frac{S_{O_2}}{4F r_{O_2}} M_{ar} i n_{cac}$$

$$(3.16)$$

$$\dot{m}_{H_2,entra} = \frac{S_{H_2}}{2F} M_{H_2} i n_{cac}$$

$$(3.17)$$

$$\dot{m}_{H_2O,sai} = \frac{1}{2F} M_{H_2O} i n_{cac}$$

$$(3.18)$$

$$\dot{m}_{H_2,sai} = \frac{1}{2F} (S_{H_2} - 1) M_{H_2O} i n_{cac}$$

$$(3.19)$$

$$\dot{m}_{ar,sai} = \left[ (S_{O_2} - 1) M_{O_2} + S_{O_2} \frac{1 - r_{O_2}}{r_{O_2}} M_{N_2} \right] \frac{i n_{cac}}{4F}$$

$$(3.20)$$

Onde  $F$  é a constante de Faraday, e  $r_{O_2}$  é a fração molar de oxigênio no ar.

A eficiência energética da célula é dada pela seguinte expressão:

$$\eta_{energética} = \frac{\dot{W}_{cac}}{\dot{m}_{H_2} LHV_{H_2}} \quad (3.21)$$

Onde  $LHV_{H_2}$  é o poder calorífico inferior do  $H_2$ .

### 3.2 Modelagem exergoeconômica

O custo exergético da potência desenvolvida por uma PEM, dado em USD/GJ, é expresso por (Kazim, 2005) da seguinte maneira:

$$C_{\dot{W}} = \frac{C_{ar,entra} \dot{E}_{ar,entra} + C_{H_2,entra} \dot{E}_{H_2O,entra} - C_{H_2O,sai} \dot{E}_{H_2O,sai} - C_{ar,sai} \dot{E}_{ar,sai} + Z_{FC}}{\dot{W}_{cac}} \quad (3.22)$$

Onde  $C$  é o custo exergético, em USD/GJ, e  $\dot{E}$  o fluxo exergético, dado em kW, das respectivas espécies.

O fluxo exergético de determinada espécie,  $k$ , pode ser expresso através da seguinte equação (Benjan, 1996):

$$\dot{E}_k = \dot{m}_k (e_{CH} + e_{PH})_k \quad (3.23)$$

Onde  $e_{CH}$  e  $e_{PH}$  são a exergia química e física, em kJ/kg, da espécie, respectivamente.

$Z_{FC}$  é o custo total de investimento, em USD/s, dado pela seguinte expressão (Benjan, 1996):

$$Z_{FC} = Z_{CI} + Z_{O\&M} \quad (3.24)$$

$Z_{CI}$  é o custo do capital investido, em USD/s, expressado por:

$$Z_{CI} = \frac{ACC \dot{W}_{cac}}{CF (8760)(3600)}$$

$$(3.25)$$

Onde CF é o fator de capacidade operacional da célula, estimado em 90% (Kazim, 2005). ACC é o custo anual do capital dado por:

$$ACC = C_{FC} CRF \quad (3.26)$$

$C_{FC}$  é o custo de aquisição da célula em USD/kW. CRF é o fator de recuperação de capital, dado pela seguinte expressão:

$$CRF = \frac{i_r(1 + i_r)^{n_y}}{(1 + i_r)^{n_y} - 1} \quad (3.27)$$

Onde  $i_r$  é a taxa anual de juros e  $n_y$  a vida útil da célula, em anos.

$Z_{O\&M}$  custo de operação e manutenção da célula, em USD/s, dado por:

$$Z_{O\&M} = \frac{C_{O\&M} \dot{W}_{cac}}{(8760)(3600)} \quad (3.28)$$

Onde  $C_{O\&M}$  é o custo anual de operação e manutenção da célula, dado em USD/kW ano.

A eficiência exergética da célula pode ser obtida por meio da seguinte expressão (Mert, 2007):

$$\eta_{exergética} = \frac{\dot{W}_{cac}}{\dot{E}_{entra} - \dot{E}_{sai}} \quad (3.29)$$

#### 4. Metodologia

Com a finalidade de fortalecer a compreensão do funcionamento das células a combustível foi realizado um levantamento da literatura compilando os equacionamentos termodinâmicos, eletroquímicos e exergoeconômicos, parâmetros geométricos e operacionais das CaCs. A partir deste levantamento foi criada uma planilha para auxiliar na escolha e verificação da coerência dos parâmetros utilizados nas simulações feitas no decorrer deste estudo.

Após a conclusão da fase de levantamento de dados, foi dado início à modelagem matemática da simulação da operação de uma PEMFC. Para tal finalidade, a simulação, desenvolvida no *software* MATLAB por (Souza, 2021) baseada no equacionamento discutido no capítulo 3.1, foi expendida com a adição do equacionamento exergoeconômico exposto no capítulo 3.2.

Finalizada a implementação do modelo de simulação, foi necessário realizar as validações das equações utilizadas. A validação da modelagem termodinâmica e eletroquímica foi feita através da comparação das curvas de polarização geradas pelo modelo implementado, com a curva de polarização produzida por (Souza, 2021) e pontos experimentais obtidos por (Prater, 1990). Para a obtenção das curvas e pontos da literatura, foi utilizado o *software* Pega Ponto, possibilitando a extração destes das figuras apresentadas. Nos três casos os parâmetros geométricos e de operação da célula são os mesmos, e estão dispostos na tabela 2 abaixo.

**Tabela 2 – Parâmetros utilizados para a validação da curva de polarização (Prater, 1990)**

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidade</b>
Constante universal dos gases	8,314	J/mol.K
Constante de Faraday	96485	C/mol
Temperatura de operação	353	K
Área ativa	46,5	cm <sup>2</sup>
Espessura da membrana	0,016	cm
Pressão de operação	3,4	atm
Densidade de corrente limite	2,0	A/cm <sup>2</sup>
Umidade do anodo	0,9	-
Umidade do catodo	0,9	-
Estequiometria de hidrogênio	1,15	-
Estequiometria de oxigênio	2,0	-

Com a validação inicial realizada, prosseguiu-se para a validação do equacionamento exergoeconômico. Este processo foi feito por meio da comparação das curvas do custo exergético da potência gerada por esta análise com as apresentadas nos estudos de (Mert, 2007) e (Chitsaz, 2019), cada

comparação foi realizada utilizando os respectivos parâmetros geométricos e de operação de cada caso, listados nas tabelas 3 e 4, respectivamente.

**Tabela 3 – Parâmetros utilizados na análise comparativa com (Mert, 2007)**

Parâmetro	Valor	Unidade	Referência
Área ativa	46,5	cm <sup>2</sup>	Prater, 1990
Espessura da membrana	0,0016	cm	Prater, 1990
Pressão de operação	3	atm	Mert, 2007
Densidade de corrente limite	2,0	A/cm <sup>2</sup>	Prater, 1990
Umidade do anodo	0,9	-	Mert, 2007
Umidade do catodo	0,9	-	Mert, 2007
Estequiometria de hidrogênio	1,1	-	Mert, 2007
Estequiometria de oxigênio	1,5	-	Mert, 2007
Custo exergético do hidrogênio de entrada	10	USD/GJ	Mert, 2007
Custo exergético do ar de entrada	2,809	USD/GJ	Chitsaz, 2019
Custo exergético do ar de saída	2,295	USD/GJ	Chitsaz, 2019
Custo exergético da água de saída	2,295	USD/GJ	Chitsaz, 2019
Custo de aquisição da célula	4500	USD/kW	Chitsaz, 2019
Custo de operação e manutenção da célula	450	USD/kW	Este artigo
Fator de capacidade	0,9	-	Chitsaz, 2019
Taxa de juros	10	% a.a.	Chitsaz, 2019
Vida útil da célula	20	anos	Chitsaz, 2019
Temperatura de referência para a exergia	298	K	Chitsaz, 2019
Pressão de referência para a exergia	1	atm	Chitsaz, 2019

**Tabela 4 – Parâmetros utilizados na análise comparativa com (Chitsaz, 2019)**

Parâmetro	Valor	Unidade	Referência
Área ativa	46,5	cm <sup>2</sup>	Prater, 1990
Espessura da membrana	0,0016	cm	Prater, 1990
Temperatura de operação	353	K	Prater, 1990
Pressão de operação	3.4	atm	Prater, 1990



Densidade de corrente limite	2,0	A/cm <sup>2</sup>	Prater, 1990
Umidade do anodo	0,9	-	Mert, 2007
Umidade do catodo	0,9	-	Mert, 2007
Estequiometria de hidrogênio	1,1	-	Mert, 2007
Estequiometria de oxigênio	1,5	-	Mert, 2007
Custo exergético do hidrogênio de entrada	46, 06	USD/GJ	Chitsaz, 2019
Custo exergético do ar de entrada	2,809	USD/GJ	Chitsaz, 2019
Custo exergético do ar de saída	2,295	USD/GJ	Chitsaz, 2019
Custo exergético da água de saída	2,295	USD/GJ	Chitsaz, 2019
Custo de aquisição da célula	4500	USD/kW	Chitsaz, 2019
Custo de operação e manutenção da célula	450	USD/kW	Este artigo
Fator de capacidade	0,9	-	Chitsaz, 2019
Taxa de juros	10	% a.a.	Chitsaz, 2019
Vida útil da célula	20	anos	Chitsaz, 2019
Temperatura de referência para a exergia	298	K	Chitsaz, 2019
Pressão de referência para a exergia	1	atm	Chitsaz, 2019

Adicionalmente os efeitos da temperatura, pressão e densidade de corrente nos valores do custo exergético da potência gerada, eficiências da célula, e potência gerada também foram comparados. Essas análises foram feitas em duas simulações distintas, a primeira, com a temperatura parametrizada e pressão constante para um intervalo de densidade de corrente, e a segunda, com a pressão parametrizada, e temperatura constante para o mesmo intervalo de densidade de corrente.

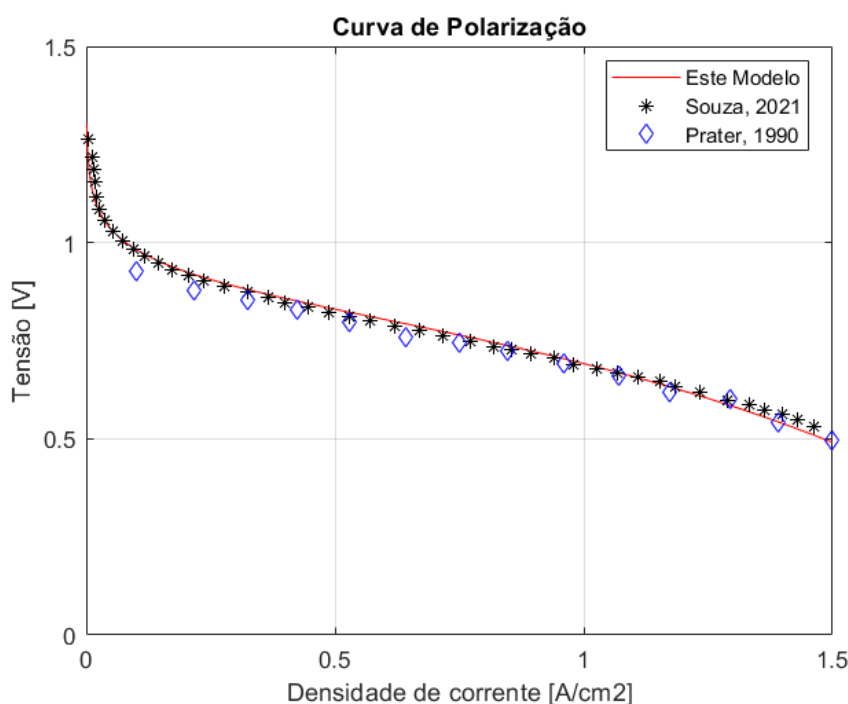
Por fim, após a confirmação das validações, foram realizadas análises de sensibilidade que o custo exergético da potência gerada e as eficiências energética e exergética apresentam quando se varia temperatura, pressão, densidade de corrente, estequiometria do hidrogênio e oxigênio, custo exergético do hidrogênio alimentado, taxa de juros anual e custo de aquisição da célula a combustível. Esta análise é o objetivo deste trabalho, e seus resultados serão discutidos no próximo capítulo.

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1 Validação do modelo eletroquímico

A validação do modelo eletroquímico foi feita através da comparação da curva de polarização obtida por meio da simulação realizada, com a curva apresentada por (Souza, 2021) e os pontos experimentais de (Prater, 1990). A tabela 2 apresentada anteriormente contém os parâmetros geométricos e operacionais, comuns entre as células dos três estudos, utilizados para a validação.

A figura 9 abaixo ilustra a comparação entre as curvas dos modelos e os pontos experimentais:



**Figura 9 – Comparativo das curvas de polarização utilizadas na validação**

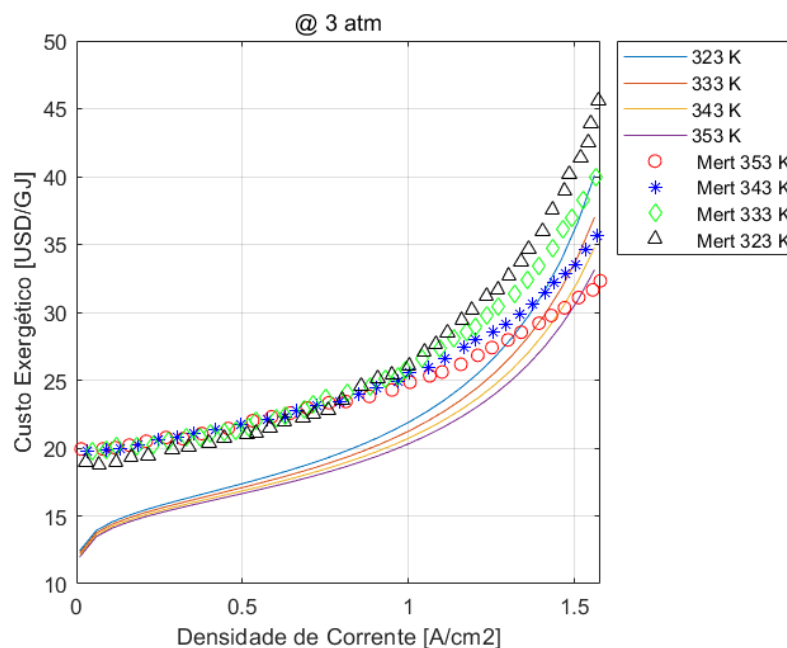
Pode-se observar que a curva gerada pelo modelo implementado apresenta grande similaridade quantitativa e comportamental tanto em relação aos pontos experimentais de (Prater, 1990) quanto a curva apresentada por (Souza, 2021), e por consequência, pode-se afirmar que o modelo eletroquímico implementado no estudo é válido.

### 5.2 Validação do modelo exergoeconômico

É importante ressaltar que as validações realizadas nesta seção possuem cunho meramente qualitativo, já que os parâmetros geométricos utilizados por

(Mert, 2007) e (Chitsaz, 2019) são diferentes dos adotados nesse estudo. Além disso, as modelagens das tensões de perda adotadas nos três estudos são distintas. Por estas razões, adotou-se apenas os parâmetros exergéticos apresentados nestes artigos.

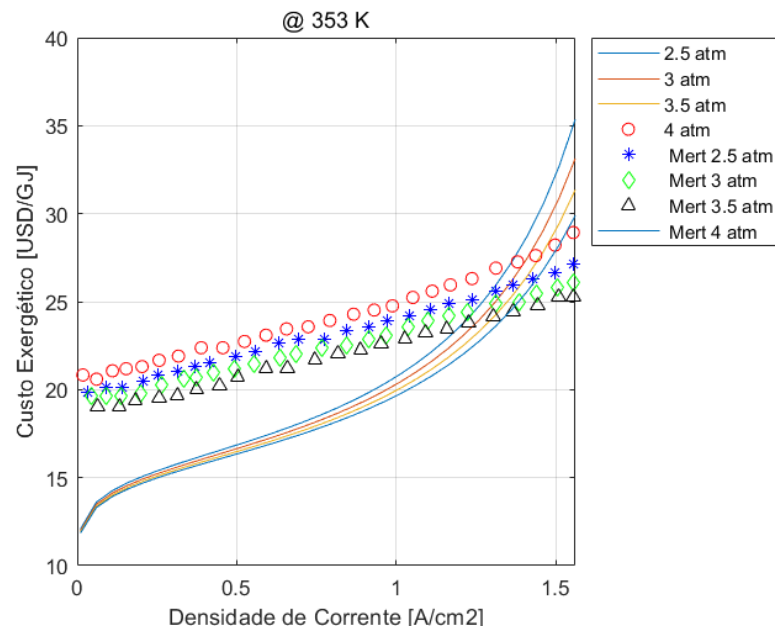
A validação do modelo exergoeconômico foi realizada em duas etapas: Inicialmente, foi realizada a comparação entre a curva do custo exergético da potência gerada pela célula em quatro temperaturas diferentes, obtida por meio do modelo implementado, e a apresentada no estudo de (Mert, 2007). Os parâmetros adotados estão dispostos na tabela 3.



**Figura 10 – Comparativo entre as curvas do custo exergético da potência gerada, para diferentes temperaturas, obtidas e as apresentadas por (Mert, 2007)**

Analisando a figura 10 acima, é possível observar que para as curvas obtidas neste estudo, temperaturas mais elevadas se traduzem em um menor custo exergético, isto pode ser atribuído à diminuição das irreversibilidades das células em temperaturas mais elevadas (Baniasadi, 2017). Já para (Mert, 2007), as curvas que possuem temperaturas mais elevadas apresentam custos exergéticos mais elevados para valores de densidade de corrente de até 0,8 A/cm<sup>2</sup>. Após esse valor o comportamento se inverte, e são as curvas de temperatura menos elevada passam a apresentar custos exergéticos mais altos, adotando o mesmo comportamento apresentado pelas curvas obtidas por meio do modelo implementado nesse estudo. (Mert, 2007) atribui a mudança de comportamento ao efeito negativo que a combinação de maiores temperaturas e baixas densidades de corrente possuem no custo exergético dos acessórios acoplados à célula, como trocadores de calor e compressores. E, portanto, a ausência dessa mudança de comportamento no custo exergético da célula modelada nesse estudo pode ser explicado pelo fato de que ela não possui nenhum acessório acoplado.

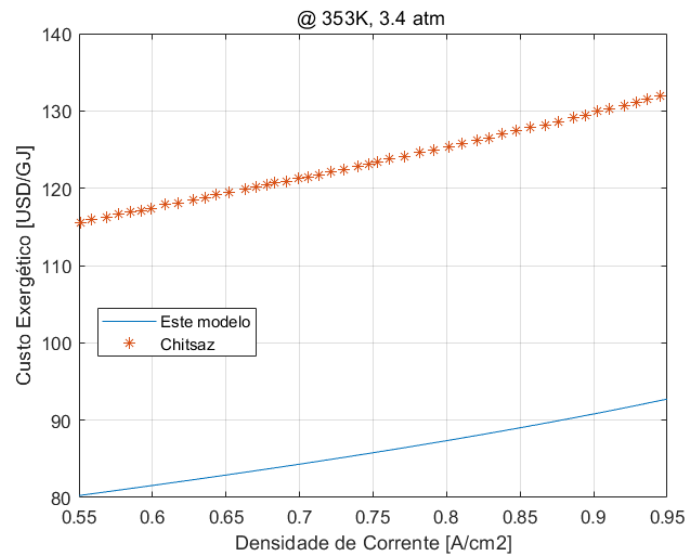
Também foi realizada a comparação dos custos exergéticos da potência para diferentes pressões entre este estudo e o realizado por (Mert, 2007). Ilustrado pela figura 11 abaixo:



**Figura 11 – Comparativo entre as curvas do custo exergético da potência gerada, para diferentes temperaturas, obtidas e as apresentadas por (Mert, 2007)**

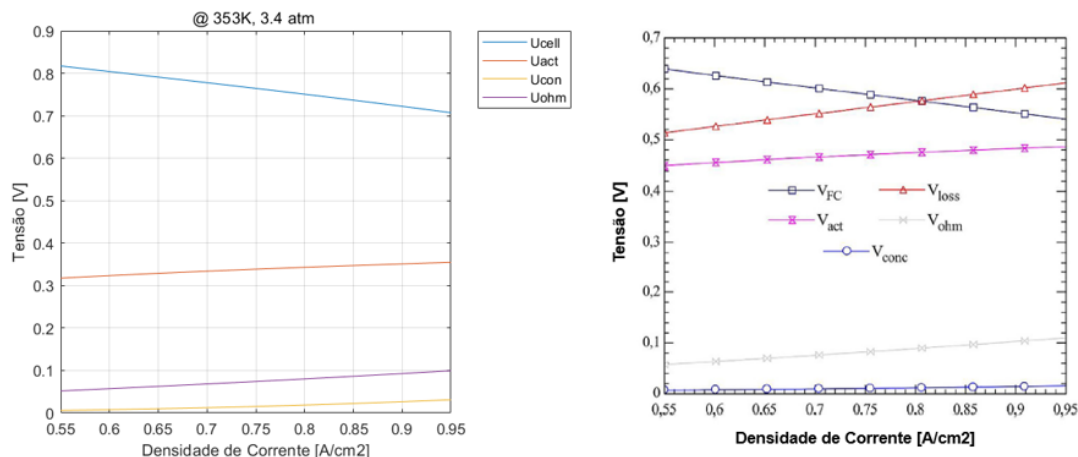
O efeito da pressão no custo exergético da potência é o mesmo tanto para as curvas deste estudo, quanto para as curvas apresentadas por (Mert, 2007). Pressões de operação mais altas são traduzidas em menores custos exergéticos. (Mert, 2007) justifica esse efeito pelo fato de que maiores pressões se traduzem em um aumento na potência produzida, reduzindo o custo exergético. Neste caso, a diferença entre o comportamento das curvas pode ser atribuída a algumas diferenças na modelagem das perdas: O modelo para as perdas de ativação de (Mert, 2007) é diferente do utilizado nesse estudo, e estas perdas são as que possuem maior valor e influência na tensão de operação da célula, como mostra a figura 9, esta voltagem por sua vez, possui grande impacto no desempenho da célula como um todo. Além disso, apesar dos modelos das perdas ôhmicas serem os mesmos, a utilizada por esse estudo adota um valor de  $\lambda$  constante, enquanto (Mert, 2007) adota um valor variável, já que  $\lambda$  depende do grau de atividade da água na membrana (Springer, 1991), que por sua vez depende da pressão, esta diferença faz com que as perdas ôhmicas desse estudo não sejam sensíveis às varrições de pressão, enquanto as do artigo utilizado no comparativo são.

A segunda etapa da validação do modelo exergoeconômico proposto nesse estudo foi realizada por meio da análise comparativa do mesmo, com o a análise desenvolvida por (Chitsaz, 2019), mais especificamente entre as curvas de custo exergético dos dois trabalhos. Os parâmetros geométricos e operacionais utilizados foram listados na Tabela 4.



**Figura 12 – Comparativo entre o custo exergético da potência produzida entre esse estudo e (Chitsaz, 2019)**

É possível observar através da figura 12 acima que o modelo simulado nesse estudo apresenta custos exergéticos inferiores aos obtidos na análise de (Chitsaz, 2019). Dito isto, o comportamento apresentado pelas duas curvas é semelhante. As discrepâncias quantitativas dos custos exergéticos podem ser explicadas pelas diferenças geométricas entre as células, o fato do sistema de (Chitsaz, 2019) possuir equipamentos acoplados, alguns deles consumindo parte da potência produzida pela célula, como é o caso do eletrolisador, de fato, (Chitsaz, 2019) concluiu que o eletrolisador empregado em sua análise não é capaz de fornecer a quantidade necessária de hidrogênio demandada pela célula de maneira viável, por de seu alto consumo de potência. E por último, as modelagens escolhidas para as perdas de ativação e concentração são distintas das usadas por (Chitsaz, 2019), e como consequência, as tensões de operação das células são diferentes, o que possui efeito direto no valor do custo exergético da potência.



**Figura 13 – Comparativo entre a Curva de polarização com as perdas, para as condições de operação descritas na Tabela 3, à esquerda, e curva de polarização com as perdas, obtidas por (Chitsaz, 2019), à direita.**

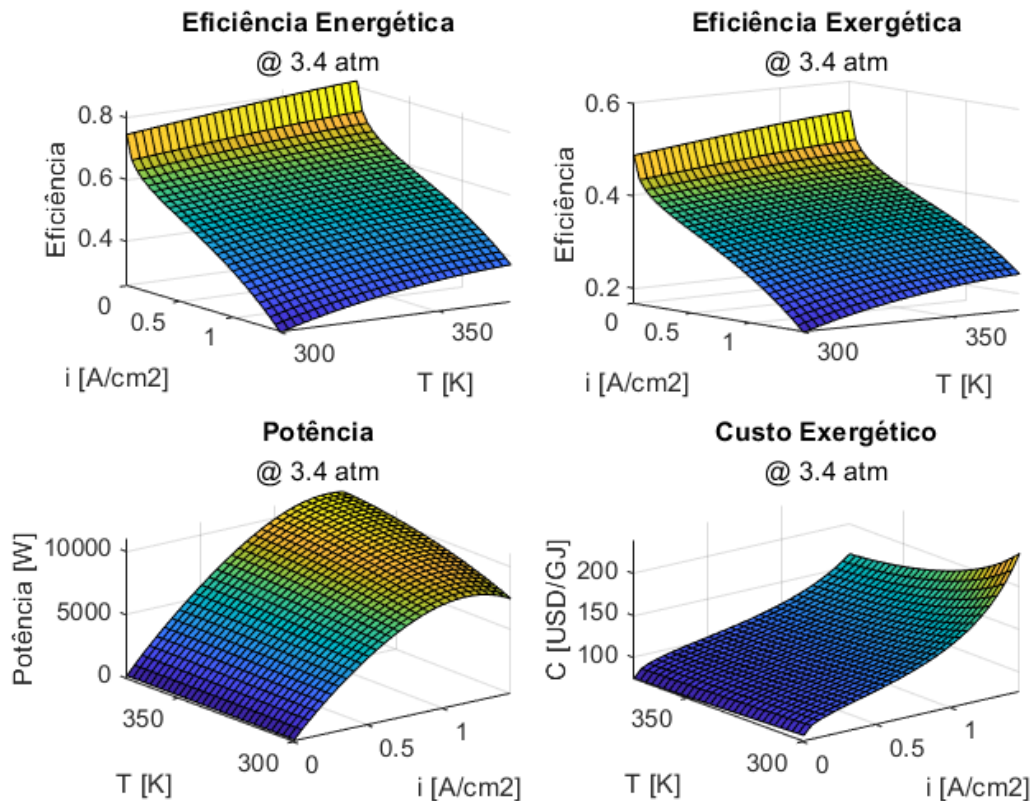
Analisando a figura 13 acima, é possível constatar que a tensão de operação da célula modelada nesse estudo é superior à que foi encontrada por (Chitsaz, 2019) no intervalo de densidade de corrente analisado. Este comportamento é condizente com os menores custos exergéticos observados no modelo desse estudo, já que maiores tensões se traduzem em mais potência, e por consequência num menor custo exergético.

Após as análises comparativas com os estudos de (Mert, 2007) e (Chitsaz, 2019) fica claro que do ponto de vista comportamental, a modelagem implementada se assemelha bastante aos artigos de referência, dito isto, do ponto de vista quantitativo, há diferenças perceptíveis, causadas pelas diferenças discutidas anteriormente.

### 5.3 Efeitos da variação de temperatura e pressão para diferentes densidades de corrente

A partir dos parâmetros descritos na Tabela 3, foram realizadas análises dos efeitos da temperatura e pressão, para diferentes valores de densidades de correntes, nas eficiências energética e exergética, potência desenvolvida, e custo exergético da célula.

As superfícies ilustradas na figura 14 abaixo demonstram os efeitos das variações de temperatura e densidade de corrente:



**Figura 14 – Superfícies com os efeitos das variações de temperatura e densidade de corrente, baseados nos dados da Tabela 3.**

A análise das superfícies das eficiências exergética e energética, mostra que as duas se comportam de maneira similar ao que foi descrito por (Mert, 2007) e (Chitsaz, 2019), sendo a energética maior do que a exergética, além disto, fica evidente que a densidade de corrente possui grande influência nas eficiências, no qual o aumento da primeira causa a diminuição da segunda, o que também foi observado pelos dois autores. Por fim, observa-se que o aumento da temperatura de operação acarreta uma melhora nas eficiências apresentadas, como visto por (Mert, 2007), entretanto, o efeito da temperatura é consideravelmente mais discreto do que o da densidade de corrente.

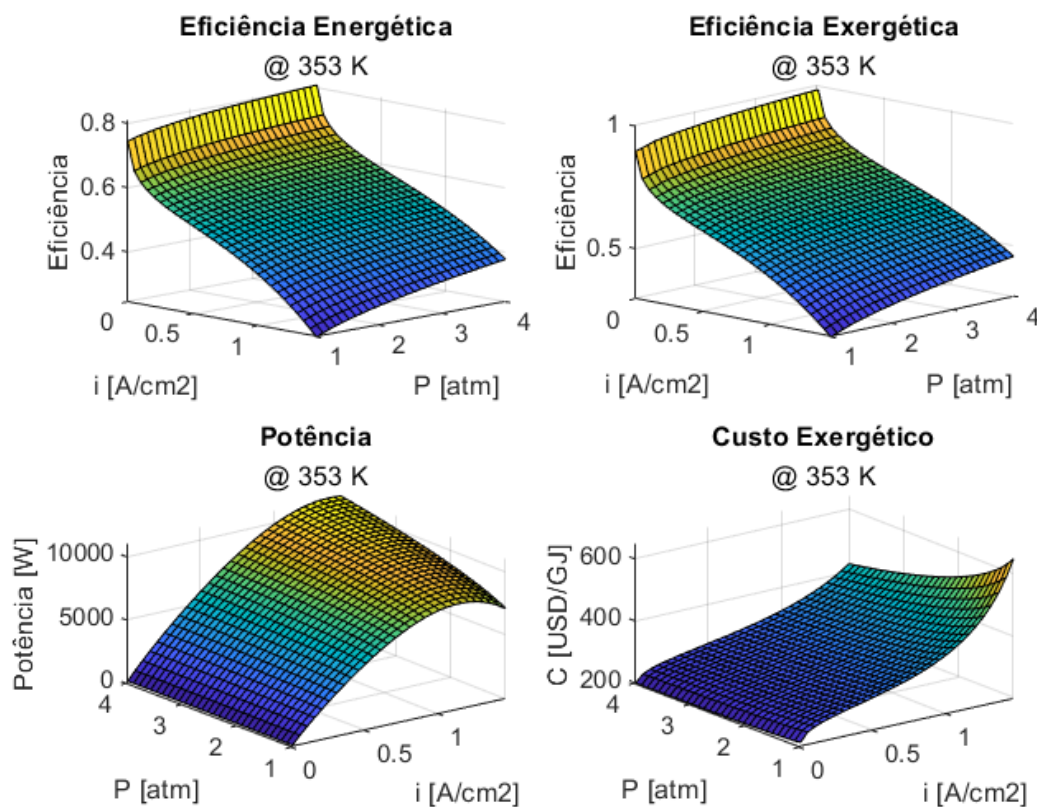
A superfície da potência explicita que maiores temperaturas de operação se traduzem em maiores potências produzidas. No caso da densidade de corrente, o incremento faz que a potência aumente, até que se atinja um valor de densidade de corrente por volta de 1,2 A/cm<sup>2</sup>, e a partir dele, a potência passa a diminuir, de acordo com o que foi observado por (Mert, 2007). Isso pode ser explicado pois a partir de determinado ponto, o efeito de aumento de potência causado por maiores densidades de corrente passa a ser menor do que o efeito de diminuição na potência causado pela diminuição da tensão de operação, essa queda na voltagem de operação se deve ao fato de que as tensões de perda crescem com o aumento das densidades de corrente. Esta diminuição na potência produzida é mais suave para maiores temperaturas de operação. Esta



relação de proporcionalidade inversa entre densidade de corrente e tensão de operação é evidenciada na equação 3.15

Observando a superfície do custo exergético da potência gerada, é possível concluir que temperaturas de operação mais elevadas minimizam o custo exergético, uma vez que a tensão reversível da célula é diretamente proporcional à temperatura, enquanto seus efeitos são menores nas tensões de perda (Mert, 2007). Já o aumento da densidade de corrente causa uma elevação no custo exergético da potência, este comportamento está associado ao aumento das tensões das perdas causados por uma maior densidade de corrente.

As superfícies ilustradas na figura 15 abaixo demonstram os efeitos das variações de pressão e densidade de corrente:



**Figura 15 – Superfícies com os efeitos das variações de pressão e densidade de corrente, baseados nos dados da Tabela 3.**

Assim como anteriormente observado na análise da temperatura, as superfícies das eficiências também se comportam de maneira similar. O incremento na pressão de operação melhora o valor das eficiências, já que como observado por (Mert, 2007), a pressão possui grande influência nas tensões de perda e na voltagem reversível da célula, que por sua vez possuem efeito direto na potência, e consequentemente nas eficiências. De maneira, inversa, o aumento da densidade de corrente provoca a diminuição das eficiências, condizendo com o que foi observado por (Mert, 2007). Novamente, a influência



da densidade de corrente é consideravelmente superior ao outro parâmetro variado.

Analisando a superfície de potência, pode-se observar que o aumento da pressão se traduz num aumento de potência, entretanto esse efeito é um pouco menos expressivo do que o efeito da temperatura observado na análise anterior. O aumento da densidade de corrente faz que a potência aumente, até que se atinja um valor de densidade de ótimo, e a partir dele, a potência passa a diminuir, de acordo com o que foi observado e explicado anteriormente.

Por fim, através da superfície de custo exergético é possível observar novamente que o aumento da densidade de corrente provoca o aumento do custo exergético da potência. Já pressões mais elevadas diminuem o custo, assim como concluído por (Mert, 2007).

Baseado no que foi observado nas duas análises acima, pode-se afirmar que temperaturas e pressões de operação mais elevadas são, de maneira geral, positivas para o desempenho da célula, como previsto na literatura citada. Entretanto, como ficou evidente nos dois casos, o parâmetro que apresenta maior influência é a densidade de corrente. Por um lado, até certo ponto, densidades maiores proporcionam maiores potências, mas por outro, causam custos maiores, e eficiências mais baixas.

#### 5.4 Análise de sensibilidade

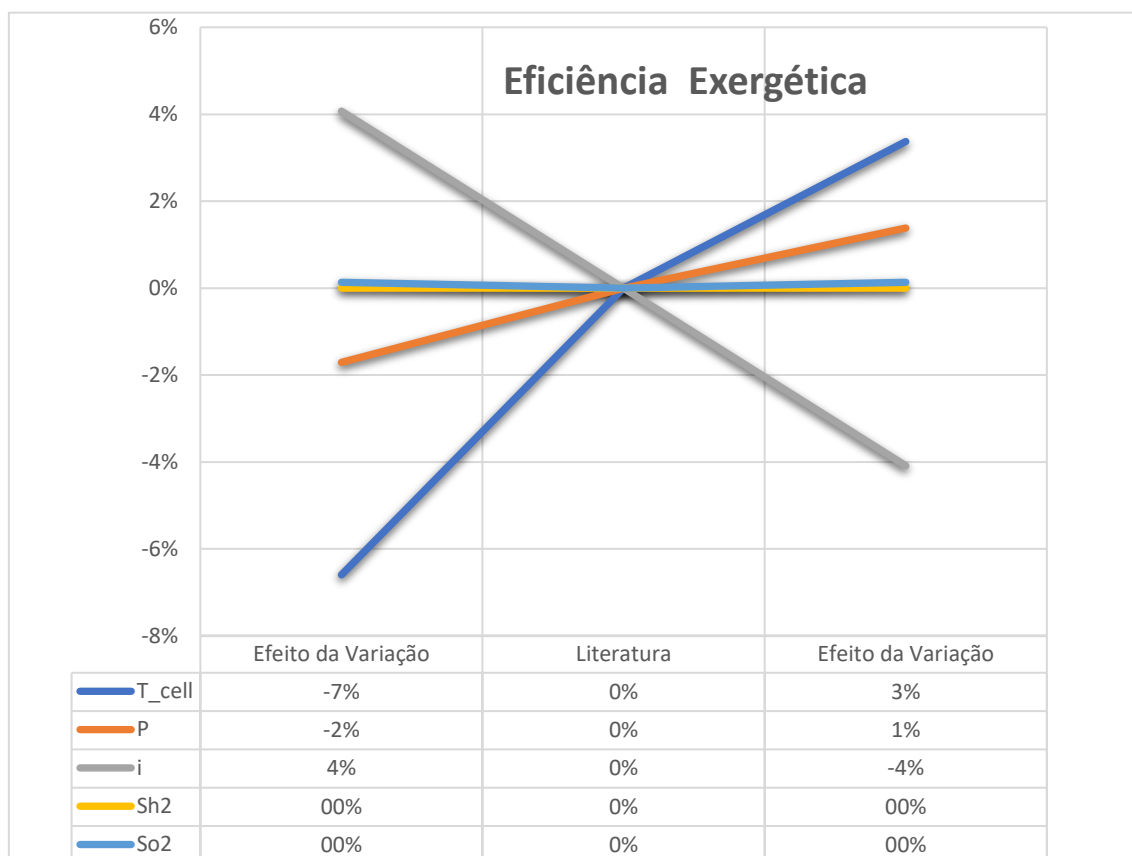
A sensibilidade das eficiências e custo exergético da potência foi investigada para a variação de  $\pm 20\%$  nos valores dos parâmetros (com exceção da temperatura, onde foi adotado 333, 343 e 353 K). Realizou-se a variação de um parâmetro por vez, mantendo os outros fixos. Os parâmetros variados estão descritos na Tabela 5 a seguir, e os demais parâmetros são os mesmos da Tabela 2. A tabela 6 apresenta os valores resultantes para as eficiências e custo exergético das variações individuais de mais e menos 20% no valor dos parâmetros apresentados na tabela 5.

**Tabela 5 – Parâmetros variados na análise de sensibilidade.**

Parâmetro	-20%	Padrão	20%	Referência
$T_{cell}$ [ K ]	333	343	353	MERT, 2007
$P$ [ atm ]	2,72	3,4	4,08	PRATER, 1990 (50 psi)
$i$ [ A/cm <sup>2</sup> ]	0,48	0,6	0,72	CHITSAZ, 2019
$S_{H_2}$	1,04	1,3	1,56	Adaptado de PRATER, 1990
$S_{O_2}$	1,6	2	2,4	PRATER, 1990
$C_{H_2, in}$ [ USD/GJ ]	36,83	46,04	55,25	CHITSAZ, 2019
$i_r$	0,08	0,1	0,12	CHITSAZ, 2019
$C_{FC}$ [ USD/kW ]	3600	4500	5400	CHITSAZ, 2019

**Tabela 6 – Valores obtidos por meio das variações de + 20% e – 20% no valor dos parâmetros apresentados na tabela 2**

Parâmetro	Efeito (-20%)	Referência	Efeito (+20%)
<b>Eficiência exergética</b>			
$T_{cell}$ [ K ]	0.6287	0.673	0.6958
$P$ [ atm ]	0.6615	0.673	0.6823
$i$ [ A/cm <sup>2</sup> ]	0.7004	0.673	0.6455
$S_{H_2}$	0.673	0.673	0.673
$S_{O_2}$	0.6739	0.673	0.6739
<b>Eficiência exergética</b>			
$T_{cell}$ [ K ]	0.4588	0.4912	0.5077
$P$ [ atm ]	0.4829	0.4912	0.4979
$i$ [ A/cm <sup>2</sup> ]	0.5111	0.4912	0.4711
$S_{H_2}$	0.6139	0.4912	0.4093
$S_{O_2}$	0.4912	0.4912	0.4912
<b>Custo exergético da potência [USD/GJ]</b>			
$T_{cell}$ [ K ]	100.02336	93.4308	90.3803
$P$ [ atm ]	94.85	93.4643	92.373
$i$ [ A/cm <sup>2</sup> ]	89.8098	93.4643	97.4354
$S_{H_2}$	74.7534	93.4643	112.1752
$S_{O_2}$	93.3243	93.3351	93.3457
$C_{H_2, in}$ [ USD/GJ ]	74.7534	93.4643	112.1752
$i_r$	93.4618	93.4643	93.4669
$C_{FC}$ [ USD/kW ]	93.4598	93.4643	93.74

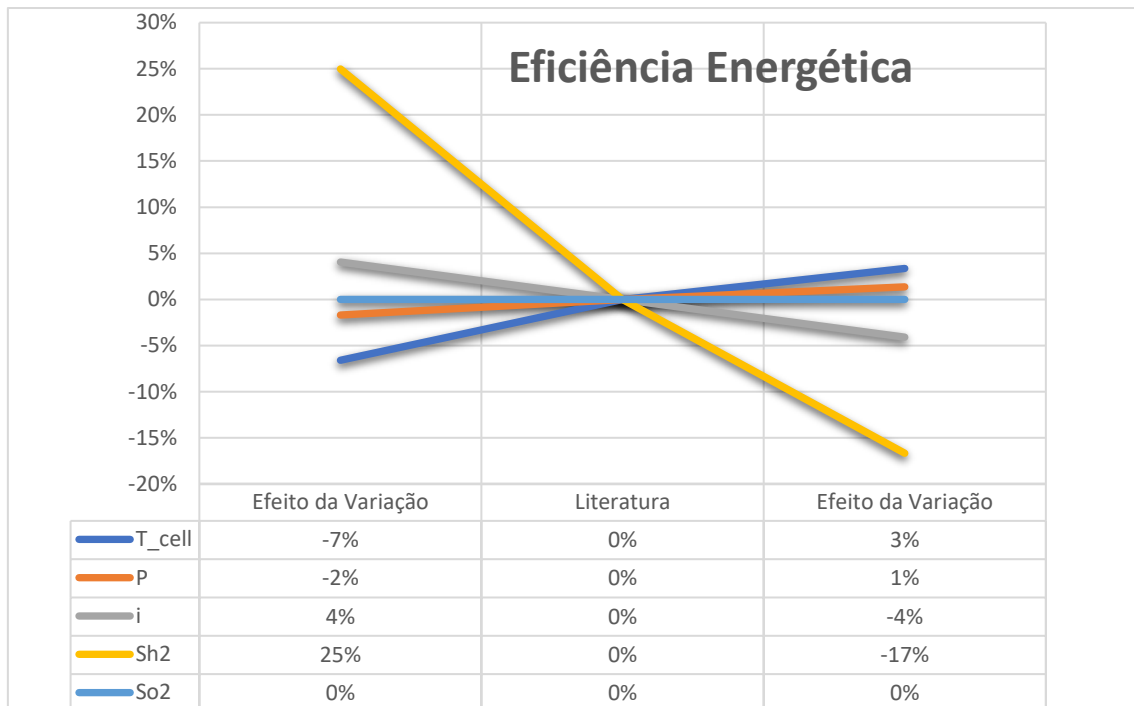


**Figura 16 – Diagrama *spider* da análise de sensibilidade da eficiência exergética.**

A primeira análise realizada é a da eficiência exergética. A variação de maior sensibilidade foi a do menor valor de temperatura, 333 K, causando uma diminuição de 7% da eficiência em relação ao valor de referência, já o valor máximo provocou uma melhora de 3% no valor da eficiência. A sensibilidade à pressão possui comportamento similar ao apresentado pela temperatura, entretanto, seu efeito é mais sutil, como comentando na seção 5.3.

Como discutido na seção anterior, a eficiência exergética apresentou sensibilidade significativa à variação de densidade de corrente. A variação negativa e a positiva causaram um aumento de e uma diminuição de 4% em relação ao valor de referência da eficiência, respectivamente. Uma eficiência energética mais elevada para menores densidades de corrente está de acordo com o que foi concluído por (Mert, 2007) e (Chitsaz, 2019).

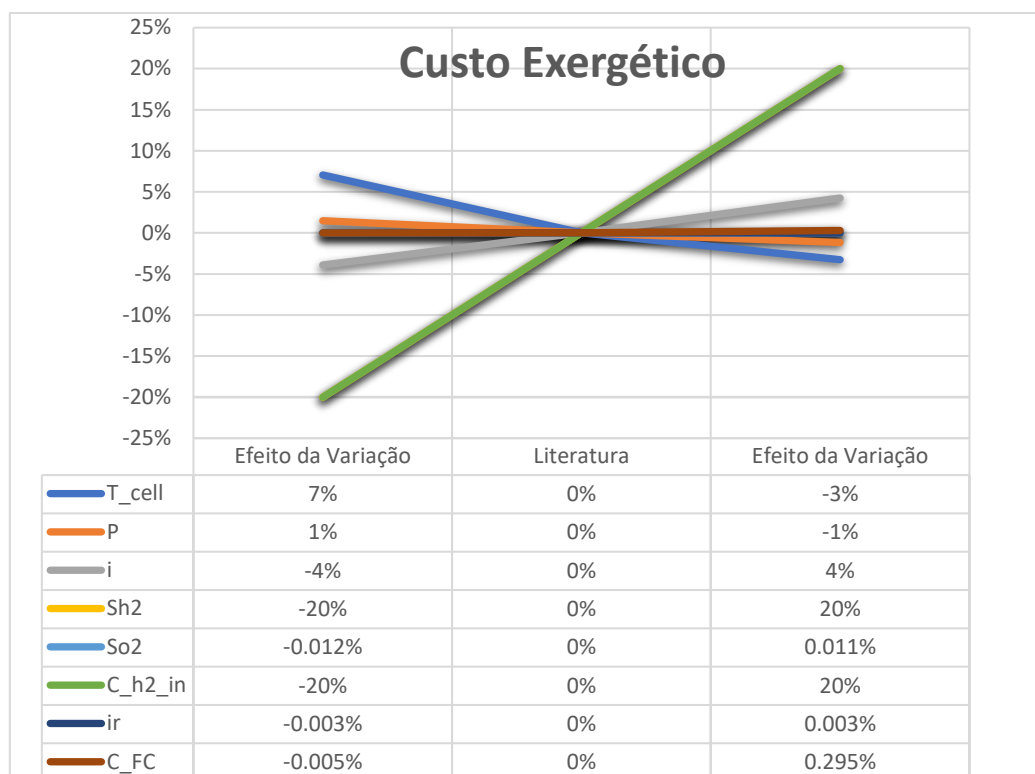
Apesar de fazerem parte do seu equacionamento, a eficiência demonstrou sensibilidades negligenciáveis à variação das estequiometrias. Isso pode ser explicado pelo fato de as estequiometrias serem apenas variáveis terciárias da tensão reversível, que por sua vez é uma variável secundária da eficiência exergética, e isto acaba por mitigar seus efeitos na eficiência.



**Figura 17 – Diagrama *spider* da análise de sensibilidade da eficiência energética.**

Em seguida, foi realizada a análise de sensibilidade da eficiência energética. Temperatura, pressão e densidade de corrente apresentaram o mesmo efeito observado na análise de sensibilidade da eficiência exergética. Este comportamento está de acordo com as conclusões estabelecidas baseadas nas superfícies apresentadas nas seções 5.3 e 5.4.

A eficiência exergética apresentou uma sensibilidade expressiva à estequiometria de hidrogênio, o combustível utilizado pela célula. Esta alta sensibilidade é oriunda da grande influência que esta estequiometria desempenha na vazão mássica de combustível, que é variável principal na eficiência energética, como é evidenciado pelas equações 3.17 e 3.21.



**Figura 18 – diagrama *spider* da análise de sensibilidade do custo exergético da potência.**

Por fim, analisou-se a sensibilidade do custo exergético da potência gerada pela célula. O aumento da temperatura e pressão causaram uma diminuição no custo exergético. De maneira contrária, a diminuição da densidade de corrente causou a diminuição do custo exergético. Estes três efeitos observados estão de acordo com o que foi concluído anteriormente nesse estudo e o que foi exposto por (Mert, 2007) e (Kazim, 2019).

Do ponto de vista das estequiometrias, o efeito do hidrogênio se mostrou bastante significativo, com a variação apresentando efeitos de 1:1 no valor da variação do custo. Isso se explica visto a grande influência exercida na vazão mássica de hidrogênio, que por sua vez tem impacto direto no fluxo exergético de entrada, e por consequência no custo exergético da potência.

O custo exergético também demonstrou grande sensibilidade ao custo exergético do hidrogênio, da mesma magnitude que da estequiometria do hidrogênio. Isto se deve ao papel principal deste custo exergético no custo exergético da potência gerada, com evidenciado pela equação 3.22.

A taxa de juros anual e o custo de aquisição da célula apresentam o efeito esperado, isto é, a diminuição desses acarreta um custo exergético menor, entretanto, a magnitude desses efeitos é mínima, visto que esses parâmetros são parte das equações auxiliares do custo do capital investido, que por sua vez é uma variável do custo exergético da potência, e isso acaba por diluir o efeito desses parâmetros.

## 6. Conclusão

Após as etapas de revisão de literatura, validações, análises comparativas e de sensibilidade, é possível concluir que:

A partir da análise comparativa da curva de polarização gerada pela modelagem implementada com os pontos experimentais de (Prater, 1990) e a curva obtida por (Souza, 2021) foi possível validar o modelo eletroquímico implementado, tanto do ponto de vista qualitativo, quanto quantitativo. Do ponto de vista da análise exergoeconômica, as curvas de custo exergético da potência obtidas apresentaram comportamento similar às apresentadas na literatura utilizada como referência (Mert, 2007), (Chitsaz, 2019). Já do ponto de vista quantitativo, foram observadas diferenças significativas nos valores deste custo exergético. Estas diferenças foram atribuídas às diferenças geométricas entre as células, aos modelos de tensões de perda discrepantes e a ausência de equipamentos auxiliares, e as perdas associadas aos mesmos, na célula simulada.

É possível afirmar, que de modo geral, temperaturas e pressões de operação mais elevadas possuem um efeito positivo nas eficiências exergéticas e energéticas, potência desenvolvida, e custo exergético da potência. Entretanto, é imprescindível levar em consideração o fato de que a modelagem implementada não leva em consideração os potenciais efeitos nos resultados obtidos que os equipamentos necessários para que se alcance estes parâmetros de operação mais elevados, como compressores e trocadores de calor, possam vir a apresentar. Foi observado que a densidade de corrente possui papel central no desempenho global da PEM. Dentro de um intervalo ideal, entre zero e  $1,2 \text{ A/cm}^2$  no caso desse estudo, maiores densidades de corrente se traduzem em maiores potências fornecidas pela célula. Entretanto, maiores densidades de corrente estão sempre associadas a custos exergéticos mais elevados e a eficiências mais baixas. Consta-se então, que a escolha de uma faixa adequada de densidade de corrente deve ser um fator primordial no dimensionamento de uma PEM.

Com base nas análises de sensibilidade realizadas, foi possível observar a grande influência da estequiometria do hidrogênio na eficiência energética e no custo exergético da potência. Uma PEM que opera com uma mistura mais pobre em hidrogênio apresenta maior eficiência energética e um menor custo exergético. Por outro lado, este parâmetro não apresentou influência significativa na eficiência exergética da CaC. Ainda baseado na análise de sensibilidade, é possível constatar o papel central que o custo exergético do hidrogênio desempenha no custo exergético da potência gerada, quanto menor o custo do hidrogênio, menor o custo da potência fornecida pela célula. Este efeito é evidente, já que este é o combustível utilizado pela PEM. E, portanto, pode-se afirmar que a diminuição do custo do hidrogênio é peça fundamental para a adoção deste tipo de célula em larga escala. A análise de sensibilidade do custo exergético deixa claro que, mesmo sendo variáveis utilizadas no equacionamento do custo exergético, a taxa de juros anual e o custo de

aquisição da PEM têm uma expressividade praticamente nula no custo exergético da potência, já que seus efeitos aparentam ser diluídos devido a grande quantidade de parâmetros envolvidos no cálculo do custo exergético.

Trabalhos futuros podem ser realizados com o objetivo de ampliar o escopo das análises realizadas por este. Devido ao alto grau de influência que o custo exergético do hidrogênio representa para esta análise, levantamentos de literatura complementares relacionados a ele seriam extremamente positivos para melhorar o aspecto quantitativo da análise do custo exergético da potência aqui realizado. Mapas e curvas de otimização do custo exergético, potência desenvolvida e eficiências, baseados em parâmetros de operação como temperatura, pressão, e densidade de corrente relacionados à célula podem ser desenvolvidos para auxiliar no dimensionamento de novas PEMs. O estudo dos efeitos no custo exergético da potência e eficiências energética e exergética causados por equipamentos auxiliares, como compressores e trocadores de calor, são claramente pertinentes já que estes são necessários para se operar em maiores temperaturas e pressões. Por fim, as análises de sensibilidade podem ser realizadas para investigar o efeito de outros parâmetros, como pressões de operação distintas para o anodo e catodo, por exemplo.

## 7.Referências Bibliográficas

1. SPIEGEL, C. Mathematical modeling of polymer exchange membrane fuel cells. Ph. D. thesis. Department of Electrical Engineering. College of Engineering. University of South Florida. 2008.
2. GIELEN, D.; TAIBI, E.; MIRANDA, R. Hydrogen: A Renewable Energy Perspective; International Renewable Energy Agency (IRENA): Abu Dhabi, UAE, 2019.
3. DINCER, I; ROSEN, M A. **Exergy: energy, environment, and sustainable development**. Elsevier. Newnes, 2012.
4. BARBIR, F; BASILE, A; VEZIROGLU, Compendium of Hydrogen Energy Volume 3: Hydrogen Energy Conversion. Edição de Frano Barbir, Angelo Basile, T. Nejat Veziroglu. Ch. 10. 2016.
5. CHITSAZ, A; HAGHGHI, M. A.; HOSSEINPOUR, J. Thermodynamic and exergoeconomic analyses of a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system and the feasibility evaluation of integrating with a proton exchange membrane electrolyzer (PEME). **Energy Conversion and Management**, v. 186, p. 487-499, 2019.
6. KAZIM, A. Exergoeconomic analysis of a PEM fuel cell at various operating conditions. **Energy Conversion and Management**, v. 46, n. 7-8, p. 1073-1081, 2005.
7. SAYADI, S; TSATSARONIS, G; DUELK, C. Exergoeconomic analysis of vehicular PEM (proton exchange membrane) fuel cell systems with and without expander. **Energy**, v. 77, p. 608-622, 2014.
8. ZHANG, JiuJun (Ed.). **PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications**. Springer Science & Business Media, 2008.
9. STANIFORTH, John; ORMEROD, R. Mark. Clean destruction of waste ammonia with consummate production of electrical power within a solid oxide fuel cell system. **Green Chemistry**, v. 5, n. 5, p. 606-609, 2003.
10. BARBIR, Frano. **PEM fuel cells: theory and practice**. Academic press, 2013.
11. BARELLI, L. et al. An energetic–exergetic analysis of a residential CHP system based on PEM fuel cell. **Applied Energy**, v. 88, n. 12, p. 4334-4342, 2011.



12. GRIGORIEV, S. A. et al. Current status, research trends, and challenges in water electrolysis science and technology. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 49, p. 26036-26058, 2020.
13. MERT, S. O.; DINCER, I.; OZCELIK, Z. Exergoeconomic analysis of a vehicular PEM fuel cell system. **Journal of power sources**, v. 165, n. 1, p. 244-252, 2007.
14. BERNARDI, Dawn M.; VERBRUGGE, Mark W. A mathematical model of the solid-polymer-electrolyte fuel cell. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 139, n. 9, p. 2477, 1992.
15. LARMINIE, J.; DICKS, A. Fuel Cell Systems Explained, firsted. 2001.
16. BÜCHI, Felix N.; SRINIVASAN, Supramaniam. Operating proton exchange membrane fuel cells without external humidification of the reactant gases: fundamental aspects. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, n. 8, p. 2767, 1997.
17. BEJAN, Adrian; TSATSARONIS, George; MORAN, Michael. Thermal Design and Optimization John Wiley and Sons. **Inc. New York**, 1996.
18. BANIASADI, Ehsan; TOGHYANI, Somayeh; AFSHARI, Ebrahim. Exergetic and exergoeconomic evaluation of a trigeneration system based on natural gas-PEM fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 8, p. 5327-5339, 2017.
19. ROWE, Andrew; LI, Xianguo. Mathematical modeling of proton exchange membrane fuel cells. **Journal of power sources**, v. 102, n. 1-2, p. 82-96, 2001.
20. MANN, Ronald F. et al. Development and application of a generalised steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell. **Journal of power sources**, v. 86, n. 1-2, p. 173-180, 2000.
21. CHEN, Hung-Cheng; TZENG, Sin-Yuan; CHEN, Po-Hung. Optimization design of PID controllers for PEMFC with reformer using genetic algorithm. In: **2010 International Conference on Machine Learning and Cybernetics**. IEEE, 2010. p. 2990-2995.
22. CORRÊA, Jeferson M. et al. An electrochemical-based fuel-cell model suitable for electrical engineering automation approach. **IEEE Transactions on industrial electronics**, v. 51, n. 5, p. 1103-1112, 2004.

23. PUKRUSHPAN, Jay T.; STEFANOPOULOU, Anna G.; PENG, Huei. Modeling and control for PEM fuel cell stack system. In: **Proceedings of the 2002 American Control Conference (IEEE Cat. No. CH37301)**. IEEE, 2002. p. 3117-3122.
24. SPIEGEL, Colleen. **PEM fuel cell modeling and simulation using MATLAB**. Elsevier, 2011.
25. PRATER, Keith. The renaissance of the solid polymer fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 29, n. 1, p. 239-250, 1990.
26. IEA, Reducing Greenhouse Gas Emissions, the Potential of Coal, **international Energy Agency**, 2005.
27. BAGLIONE, Melody L. **Development of System Analysis Methodologies and Tools for Modeling and Optimizing Vehicle System Efficiency**. 2007. Tese de Doutorado.
28. SPRINGER, Thomas E.; ZAWODZINSKI, T. A.; GOTTESFELD, Shimshon. Polymer electrolyte fuel cell model. **Journal of the electrochemical society**, v. 138, n. 8, p. 2334, 1991.

Apêndice A

Ano	Autor	Análise	CAC	Pot. (kW)	Combustível	T op (K)	T gás In (K)	P op.	Esteq. Combustível	Esteq. Ar	Dens. i	Área ativa	Q H2	Q O2	Ef. Energética	Ef. Exerg	Custo capital Z	Custo eng.	Resumo
2017	Baniasadi	exergoeco	PEM	10	H2	343-368	348-358	1-3 atm	1.15	2.5	0-1000 m³ cm-2	200 cm2	200 l/min	650 l/min	0.74-0.8	0.48	0.44 USD/h	1.51 USD/h	Trigeneration system
2011	Barrell	exergética	PEM	3	GN	353-393	-	1-2 atm	-	-	-	-	-	-	0.75-0.82	0.36-0.47	-	-	Comp. entre PEM e SOFC Micro CHP
		SOFC	3	GN	1273	-	-	3 atm	0.85	-	-	-	-	-	0.72-0.74	0.30-0.43	-	-	
2013	Hosseini	exergética	SOFC	8	GN	1273	198	Pressure Ratio	-	-	0.35 Acm-2	834 cm2	-	-	9-13 kg/s	0.59-0.64	0.46-0.52	-	Desalination Micro gas turbine
2007	Mert	exergoeco	PEM	68	H2	343-353	298	2.5-4 atm	1.5	1.5	0-2 Acm-2	900 cm2	-	-	0.55	0.48	-	-	PEM Veicular
2009	Motahar	exergética	SOFC	7300	GN	1285-1292	-	9.9 bar	0.85	-	300 mAcM-2	834	0.261 kg/s	-	0.59-0.66	0.58-0.65	-	-	hybrid power system
2011	Baniasadi	exergética	SOFC	47-75	NH3	900	-	4.5 bar	0.6-0.8	-	700-1500 Am-2	-	Ver ppt	-	0.41-0.48	0.3-0.9	-	-	SOFC veicular
2011	Barrell	exergética	PEM	3	H2	353-393	-	1-2 atm	-	-	-	-	-	-	0.34	0.49	-	-	CHP residencial
2019	Chitsaz	exergoeco	PEM	11.2-18.2	H2	343-353	-	1.013 bar	1	-	0.5-1.2 Acm-2	50.6 cm2	0.1-0.24 mol/s	-	0.31-0.37	0.45-0.54	2.07E-4 USD/s	3.02E-4 USD/s	PEM+PEME
2004	Kazim	exergoeco	PEM	10	H2	298-373	-	1-3 atm	-	2-4	-	-	-	-	-	-	Ver ppt	58,3-63.8 USD/GJ	PEM em várias condições
2018	Klarfard	exergoeco	PEM	-	H2	353	-	1 atm	-	-	1.5 x 10 <sup>5</sup> Am-2	-	15.9 kg/h	-	-	0.3	30.88 USD/h	26.51 USD/h	geothermal electrolyzer
2019	Asghad	exergética	Diversas	-	-	-	-	-	-	-	Olhar o artigo	-	-	-	-	-	-	-	Review
2018	Ozgur	exergética	PEM	1.1	H2	338	-	0.5-0.7 bar	-	3	ob5	-	-	-	0.4-0.6	0.35-0.5	-	-	Horizon H-1000 XP
2017	Multhar	exergoeco	PEM	5	H2	353	-	1.5 bar	-	-	-	0.25 m2	-	-	0.48-0.59	0.24-0.30	Ver ppt	-	-
2020	Mehrabadi	exergoeco	SOFC	212-215.3	syngas	1000	-	1 bar	-	-	3000 Am-2	0.01 m2	-	-	Olhar artigo, depende da feedstock do syngas	-	-	-	Estudo de emissões
2016	Khanl	exergoeco	SOFC	109-312	H2	1203	-	Pressure Ratio	-	-	1500-5500 Am-2	0.0834 m2	0.85	0.15	0.33-0.47	0.45-0.57	5.32 USD/h	7.224 USD/h	power/cooling cogen
2018	Lee	exergoeco	SOFC	92-96	H2	1113	-	1 atm	-	-	-	-	12.723 kg/h	-	0.62	0.94	10.63 USD/h	28.3 USD/h	hybrid power system
2022	Longquan	exergoeco	PEM	20-22.5	H2	338	298	1-4 atm	1.5	2	0.6-1.0 Acm-2	311.88 cm2	3.17x10 <sup>-4</sup> kg/s	0.0216 kg/s	0.44-0.50	0.38-0.43	0.47 USD/h	0.55 USD/h	PEM veicular recup. calor

## Apêndice B

```
% Current density
%j = 5200.3; % densidade de corrente(A/m²)

%i = j * 10^-4;%[A/cm²]
i=0:0.001:1.8;
%l=inspace(0.1,1.5,14);
imax = 2; %[A/cm²] FAZER O CHECK
j=i*10^4;

% Number of stack cells
num_cac = 1;

Nfc = 75; % number of unitary cells

R = 8.314e-3; %kJ/mol.K
F = 96485; %Constante de Faraday (C/mol)

% Geometric and operational parameters
T_cell = 353; %[K] OK!
Aa = 46.5;%232;%0.27 %[cm²] OK!
mem_thickness = 0.016;% 0.0178;%[cm] OK!
p_a = 3.4;%l[atm] OK!
p_c = 3.4;%l[atm] OK!
B = 0.016; %[V]
R_c = 0.0003; %[ohm]
rh_a = 0.9; % anode humidity OK!
rh_c = 0.9; %cathode humidity OK!
s_a = 0; % anode liquid volume fraction
s_c = 0; % cathode liquid volume fraction

Sh2 =1.15;%1.1;
So2= 2;%2.5;

Mair = 28.9647; %massa molar do ar(g/mol)
Mo2 = 32; %massa molar do oxigênio(g/mol)
Mn2 = 28; %massa molar do nitrogênio(g/mol)
Mh2 = 2; %massa molar do hidrogênio(g/mol)
Mh2O = 18; %massa molar da água(g/mol)
ex_ch_h2 = 236100; %exergia química molar do hidrogênio (J/mol)
ex_ch_o2 = 3970; %exergia química molar do oxigênio (J/mol)
ex_ch_n2 = 720; %exergia química molar do nitrogênio (J/mol)
ex_ch_h2O = 9500; %exergia química molar da água vaporizada (J/mol)
rO2 = 0.2095; %razão molar de oxigênio
T0 = 298; %temperatura de referência para a exergia (K)
P0 = 1; %pressão de referência para a exergia (atm)
T_inlet = T_cell; %temperatura de entrada do gás na célula(K)
P_inlet = p_a; %pressão de entrada do gás na célula(atm)
T_outlet = T_cell; %temperatura de saída do gás na célula(K)
P_outlet = p_c; %pressão de saída do gás na célula(atm)
Nfc = 75; % number of unitary cells

C = 46.04; % Cost per unit of exergy (USD/GJ)
CF = 0.9; % Capacity Factor
ir = 0.10; % annual interest rate
Ny = 20; % life time (years)
Com= 4500; % Cost of operation and manufacturing (USD/kW)

%yj_met2=[0.0209 0.0000 0.1387 0.5270 0.3134];
yj_met2=[0 0.0000 0 1 0]; %concentração do gás de síntese (entrada da célula)

% Current
I = i * Aa;

% Water content of membrane
lambda = water_content(rh_a,rh_c,s_a,s_c);

% Partial pressures of hydrogen and oxygen
%[p_h2,p_o2] = partial_pressures(rh_a,rh_c,p_a,p_c,T,i(k));
%[p_h2,p_o2,p_sat] = partial_pressures_zhang(p_a,p_c,stoich_a,stoich_c,T,x_ch4,x_co,x_co2,x_h2,x_n2);
[p_h2,p_o2,p_sat] = partial_pressures_zhang(p_a,p_c,Sh2,So2,T_cell,yj_met2(1),yj_met2(2),yj_met2(3),yj_met2(4),yj_met2(5));

% Open circuit voltage
U_oc = open_circuit(T_cell,p_h2,p_o2);

% Activation overpotential
U_a = activation (T_cell, p_h2, p_o2,I,Aa);

% Ohmic overpotential
U_ohm = ohmic (T_cell,I,Aa,mem_thickness,23,R_c);

% Concentration overpotential
%U_con(k) = concentration(B,i(k),imax,T);
U_con = concentration_zhang(T_cell,i,imax,p_o2,p_sat);

% Cell Voltage [V]
if ( ( U_oc - U_a - U_ohm - U_con ) < 0 )
    U_cell = 0;
else
    U_cell = U_oc - U_a - U_ohm - U_con;
end

% Total stack voltage
U_stack = U_cell * Nfc;

% if U_stack > 48
% U_stack = 48; %tensão máxima do barramento
% end

% Output power
P_cell = U_stack .* I;
```

```

Aa = Aa*10^-4; %[m^2]

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
mair_in = 60 * ((So2 * (Mair/1000) .* (j * Nfc * Aa) * num_cac)./(rO2 * 4 * F)); %vazão mássica de ar da corrente de entrada(kg/min);
mo2_in = mair_in*0.25; %vazão mássica de O2 na corrente de entrada(kg/min)
mn2_in = mair_in*0.75; %vazão mássica de O2 na corrente de entrada(kg/min)
mh2_in = 60*((Sh2*(Mh2/1000)).*(j * Nfc * Aa)*num_cac)./(2*F)); %vazão mássica de hidrogênio na corrente de entrada(kg/min)
no2_in = mo2_in./(Mo2/1000); %vazão molar de oxigênio na corrente de entrada (mol/min)
nn2_in = mn2_in./(Mn2/1000); %vazão molar de nitrogênio na corrente de entrada (mol/min)
ntot_in = no2_in+nn2_in; %vazão molar total da corrente de entrada (mol/min)
nh2 = mh2_in./(Mh2/1000); %vazão molar total de hidrogênio corrente de entrada (mol/min)
xh2_in = nh2./nh2; %fração molar do hidrogênio da corrente de entrada (%)
xo2_in = no2_in./ntot_in; %fração molar do oxigênio da corrente de entrada (%)
xn2_in = nn2_in./ntot_in; %fração molar do nitrogênio da corrente de entrada (%)
%xh2_in(i) = nh2(i)/nh2(i); %fração molar do hidrogênio da corrente de entrada (%)

%Molecular weight of inlet air
MW_a = xo2_in.*Mo2 + xn2_in.*Mn2; %g/mol

%Exergia química

% Ar
ex_ch_air_in = (1./(MW_a*10^-3)).*(xo2_in.*(ex_ch_o2./1000)+xn2_in.*(ex_ch_n2./1000)) + R*T0*(xo2_in.*log(xo2_in)+xn2_in.*log(xn2_in)); %kJ/kg

% Hidrogênio
ex_ch_h2_in = (1./(Mh2*10^-3)).*(xh2_in.*(ex_ch_h2./1000)) + R*T0*(xh2_in.*log(xh2_in)); %kJ/kg

% Fluxo de exergia química total (Ar + Hidrogênio)
ex_ch_in = mair_in.*ex_ch_air_in + mh2_in.*ex_ch_h2_in; %kJ/min

%Exergia física
ex_ph_o2_in = physical_exergy(T_inlet,P_inlet*xo2_in,T0,P0,'O2'); %kJ/mol;
ex_ph_n2_in = physical_exergy(T_inlet,P_inlet*xn2_in,T0,P0,'N2'); %kJ/mol;
ex_ph_h2_in = physical_exergy(T_inlet,P_inlet*xh2_in,T0,P0,'H2'); %kJ/mol;

% Ar
ex_ph_air_in = (1./(MW_a*10^-3)) .* (xo2_in.*ex_ph_o2_in + xn2_in .* ex_ph_n2_in); %kJ/kg

% Hidrogênio
ex_ph_h2_in = (1./(Mh2*10^-3)) .* (xh2_in.*ex_ph_h2_in); %kJ/kg

% Fluxo de exergia física total (Ar + Hidrogênio)
ex_ph_in = mair_in.*ex_ph_air_in + mh2_in.*ex_ph_h2_in; %Fluxo de exergia física na corrente de entrada(kJ/s or kW)

%Fluxo exergético total na entrada
ex_in = ex_ch_in + ex_ph_in; %fluxo exergético na corrente de entrada

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
mair_out = 60 * (((So2 - 1).*(Mo2./1000) + So2*((1-rO2)/rO2)).*(Mn2./1000)).*(((j * Nfc * Aa)*num_cac)./(4*F)); %vazão mássica de ar da corrente de saída(kg/min);
mh2_out = 60 * (((Mh20./1000) .* (j * Nfc * Aa) * num_cac)./(2*F)); %vazão mássica de água na corrente de saída(kg/min)
mo2_out = 60 * (((So2 - 1).*(Mo2./1000)).*(((j * Nfc * Aa)* num_cac)./(4*F))); %vazão mássica de O2 na corrente de saída(kg/min)
mn2_out = mair_out - mo2_out; %vazão mássica de N2 na corrente de saída(kg/min)
mh2_out = 60*(1/(2*F))*(Sh2 - 1).*(Mh2./1000).*(j * Nfc * Aa)*num_cac); %vazão mássica do hidrogênio não utilizado (kg/min)
nh20 = mh20./((Mh20./1000)); %vazão molar de água na corrente de saída(mol/min)
no2_out = mo2_out./(Mo2./1000); %vazão molar de oxigênio na corrente de saída (mol/min)
nn2_out = mn2_out./(Mn2./1000); %vazão molar de nitrogênio na corrente de saída (mol/min)
ntot_out = no2_out+nn2_out; %vazão molar do ar úmido na corrente de saída(mol/min)
nh2_out = mh2_out./(Mh2./1000); %vazão molar do hidrogênio na corrente de saída(mol/min)
xh20 = nh20./nh20; %fração molar do hidrogênio da corrente de saída (%)
xo2_out = no2_out./ntot_out; %fração molar do oxigênio da corrente de saída (%)
xn2_out = nn2_out./ntot_out; %fração molar do nitrogênio da corrente de saída (%)
xh2_out = nh2_out./nh2_out; %fração molar do hidrogênio da corrente de saída (%)

%Molecular weight of outlet air
MW_a = xo2_out.*Mo2 + xn2_out.*Mn2; %g/mol

%Exergia química

% Ar
ex_ch_air_out = (1./(MW_a*(10^-3))).*(xn2_out.*(ex_ch_n2./1000) + xo2_out.*(ex_ch_o2./1000)) + R*T0*(xn2_out.*log(xn2_out)+xo2_out.*log(xo2_out)); %kJ/kg

% Água
ex_ch_h20_out = (1./(Mh20*(10^-3))).*((xh20.*(ex_ch_h20./1000)) + R*T0*(xh20.*log(xh20))); %kJ/kg

% Hidrogênio
ex_ch_h2_out = (1./(Mh2*(10^-3))).*((xh2_out.*(ex_ch_h2./1000)) + R*T0*(xh2_out.*log(xh2_out))); %kJ/kg

% Fluxo de exergia química na saída
ex_ch_out = (mair_out).*ex_ch_air_out + mh20.*ex_ch_h20_out + mh2_out.*ex_ch_h2_out; %exergia química total na corrente de saída (kJ/min)

%Exergia física
ex_ph_o2_out = physical_exergy(T_outlet,P_outlet*xo2_out,T0,P0,'O2'); %Exergia física do ar na corrente de saída(kJ/mol)
ex_ph_n2_out = physical_exergy(T_outlet,P_outlet*xn2_out,T0,P0,'N2'); %Exergia física do ar na corrente de saída(kJ/mol)
ex_ph_h20_out = physical_exergy(T_outlet,P_outlet*xh20,T0,P0,'H2O'); %Exergia física da água na corrente de saída(kJ/mol)
ex_ph_h2_out = physical_exergy(T_outlet,P_outlet*xh2_out,T0,P0,'H2'); %Exergia física do hidrogênio na corrente de saída(kJ/mol);

% Ar
ex_ph_air_out = (1./(MW_a*10^-3)) .* (xo2_out.*ex_ph_o2_out + xn2_out .* ex_ph_n2_out); %kJ/kg

% Água
ex_ph_h20_out = ex_ph_h20_out./(Mh20*10^-3); %kJ/kg

% Hidrogênio
ex_ph_h2_out = ex_ph_h2_out./(Mh2*10^-3); %kJ/kg

% Fluxo de exergia física na saída (Ar + Hidrogênio + Água)
ex_ph_out = mair_out.*ex_ph_air_out + mh20.*ex_ph_h20_out + mh2_out.*ex_ph_h2_out; %Exergia física total na corrente de saída (kJ/kg)

% Fluxo exergético total na saída
ex_out = ex_ch_out + ex_ph_out; %fluxo exergético total na corrente de saída(kJ/min)

%Fórmula da eficiência exergética da PEMFC:
efi_ex_cac = ((num_cac*P_cell./1000)*60)./(ex_in - ex_out);
max(efi_ex_cac)
%disp(['Simulação da célula a combustível concluída.']);

```