

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DE CONFIABILIDADE DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL
DO TIPO PEM PRODUZIDAS NO IPEN - CNEN/SP**

Patrícia da Silva Pagetti de Oliveira

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais**

**Orientador:
Prof. Dr. Marcelo Linardi**

Versão corrigida
Versão original disponível no IPEN

SÃO PAULO
2014

*Dedico este trabalho às minhas filhas, Isabella e Luísa,
por darem sentido à minha caminhada.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Dr. Marcelo Linardi, meu orientador e grande entusiasta da ciência e tecnologia no Brasil, pelo convite para realizar este trabalho, pelos ensinamentos passados e pela confiança neste projeto.

Agradeço ao Dr. Wagner de Souza Borges pela minha formação na área de Teoria da Confiabilidade, pelo início da minha carreira no IPEN e pela pronta disposição para me orientar em meus projetos profissionais.

Estou muito agradecida pelas contribuições que recebi do Dr. Gerhard Ett, do Dr. Delvonei Alves de Andrade e da Dra. Elisabete Inácio Santiago para o aprimoramento deste trabalho.

Agradeço à gerência do Centro de Engenharia Nuclear (CEN) do IPEN, representada pelo Dr. Ulysses d'Utra Bitelli, na gestão atual, e pelo Dr. Antonio Teixeira e Silva, na gestão anterior, pelo suporte recebido e por apoiarem a minha colaboração em projetos de pesquisa do Centro de Células a Combustível e Hidrogênio (CCCH).

Meus agradecimentos sinceros aos colegas do CCCH, pelo treinamento e ajuda nos experimentos com células a combustível, em especial ao Dr. Dionísio Furtunato da Silva, Dr. Rafael Nogueira Bonifácio e Dra. Martha Mora Bejarano.

Devo grande parte do resultado do meu trabalho ao Vinicius Andrea, bolsista de doutorado na pós-graduação do IPEN, pela colaboração imprescindível na execução dos experimentos e por me acompanhar na área de análise de confiabilidade, sempre com muita disposição em aprender.

Gostaria de fazer um agradecimento muito especial aos colegas do CEN, Antonio Souza Vieira Neto, Maria Eugênia Lago Jacques Sauer e Jean-Claude Bozzolan (*in memoriam*), pela amizade, companheirismo e por toda experiência que ganhamos trabalhando na mesma equipe.

Agradeço, também, ao incentivo que recebi de muitos colegas da gerência de operação do reator de pesquisa IEA-R1.

Por fim, agradeço o carinho e apoio recebidos de muitos familiares e amigos, e, em especial, agradeço a dedicação de meus pais, Dino e Emília, e o amor de meu esposo Ruy.

*“Na verdade só sabemos quão pouco sabemos –
com o saber cresce a dúvida.”*

Goethe

ESTUDO DE CONFIABILIDADE DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM PRODUZIDAS NO IPEN - CNEN/SP

Patricia da Silva Pagetti de Oliveira

RESUMO

O desenvolvimento de sistemas de conversão de energia baseados na tecnologia de células a combustível tem demandado estudos de confiabilidade, uma vez que requisitos de durabilidade e custo passaram a ser fundamentais para a inserção desta tecnologia no mercado de energia. Neste trabalho foi proposta uma metodologia de análise de confiabilidade de células a combustível de membrana polimérica condutora de prótons (células a combustível do tipo PEM), tendo em vista a qualificação destes itens como protótipos de unidades comerciais. A metodologia proposta incluiu uma avaliação inicial qualitativa das possíveis falhas em células a combustível do tipo PEM, realizada pela aplicação de uma Análise de Modos de Falha e Efeitos, técnica conhecida pela sigla *FMEA*. Além disso, foi elaborado um plano de testes de vida para as unidades produzidas no IPEN – CNEN/SP e foi efetuada a análise dos resultados usando-se métodos estatísticos para dados de confiabilidade. Assim, a parte experimental consistiu em produzir as células a combustível no laboratório e submetê-las aos testes de vida, nos quais foram simuladas condições reais de operação. Os dados amostrais foram analisados estatisticamente, gerando resultados importantes em relação às medidas de desempenho e durabilidade dos dispositivos em estudo. Por meio de uma análise não paramétrica, foi gerada uma estimativa da função de confiabilidade das células a combustível usando-se o estimador de Kaplan-Meier. Pela modelagem paramétrica, foi possível ajustar uma distribuição exponencial para o tempo de vida destes dispositivos, gerando uma estimativa de vida média de 1.094,58 horas, com intervalo de 95% de confiança de [533,03 horas; 2.836,13 horas]. Com relação ao desempenho, foi aplicada uma regressão linear simples aos dados de potencial elétrico ao longo do tempo, gerando um valor aproximado para a taxa de queda do potencial elétrico de $80 \mu\text{V h}^{-1}$. Cabe ressaltar que, a metodologia proposta neste estudo deverá ser integrada ao processo de desenvolvimento das células a combustível, para permitir o acompanhamento da melhoria de sua confiabilidade.

RELIABILITY STUDY OF THE PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELLS PRODUCED AT IPEN – CNEN/SP

Patricia da Silva Pagetti de Oliveira

ABSTRACT

The development of power conversion systems based on fuel cells has been demanding reliability studies since the requirements associated to cost and durability of these products have become fundamental to their acceptance in the energy market. The reliability analysis proposed in this work aimed to qualify the proton exchange membrane (PEM) fuel cells produced at IPEN – CNEN/SP as prototypes of commercial units. The methodology included an initial assessment of failures of the PEM fuel cells, which was carried out by the application of a Failure Mode and Effect Analysis (FMEA). Furthermore, the methodology involved the planning of life tests and the quantitative assessment based on statistical methods for reliability data. Thus, the experimental part of this work consisted of producing the fuel cells in the laboratory, and testing them under stable and dynamic operating conditions. The main results of the quantitative analysis were the estimates of the reliability function and mean time to failure of the PEM fuel cells. These estimates were obtained by means of two different approaches, a non parametric and a parametric one. In the non parametric analysis, the Kaplan-Meier estimator was used for the reliability function. Based on the parametric analysis, an exponential distribution was fit to data and the mean time to failure of the PEM fuel cells was estimated in 1.094,58 hours, with a 95% confidence interval of [533,03 hours; 2.836,13 hours]. Concerning the PEM fuel cells performance, a linear regression analysis of the observed data (voltage vs. time) was carried out and an approximate estimate for the voltage decay rate was calculated in $80 \mu\text{V h}^{-1}$. Finally, the methodology proposed in this work may be integrated into the development project of the PEM fuel cells so as to allow researchers to carry out a reliability growth analysis and monitor the improvements in these products.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	20
1.1 Breve histórico do desenvolvimento da tecnologia de células a combustível	20
1.2 Programas de pesquisa e desenvolvimento da tecnologia de células a combustível no Brasil	21
1.3 Fundamentos teóricos e descrição das células a combustível avaliadas neste estudo	23
1.4 Conceitos introdutórios sobre confiabilidade de células a combustível	31
1.5 Justificativa da escolha do tema do doutorado	32
2 OBJETIVOS	34
2.1 Aspectos de originalidade do trabalho	34
3 REVISÃO DA LITERATURA	35
4 METODOLOGIA DE ANÁLISE	49
4.1 Análise qualitativa de falhas das células a combustível	49
4.2 Análise quantitativa dos dados de desempenho e durabilidade das células a combustível	51
4.2.1 Análise dos dados de desempenho elétrico das células a combustível	53
4.2.2 Análise dos dados de durabilidade das células a combustível	58
5 PARTE EXPERIMENTAL	82
5.1 Produção dos conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo (MEAs) e montagem das células a combustível do tipo PEM unitárias	82
5.2 Delineamento e realização dos testes de vida das células a combustível do tipo PEM unitárias	90
5.2.1 Descrição das estações de teste de células a combustível do tipo PEM instaladas no laboratório do IPEN	90

5.2.2	Suprimentos de hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, água deionizada / água ultrapura e energia elétrica	93
5.2.3	Definição das condições operacionais do sistema durante os testes das células a combustível do tipo PEM unitárias	94
5.2.4	Definição dos protocolos de teste de células a combustível do tipo PEM unitárias	95
6	RESULTADOS	101
6.1	Resultados da análise de modos de falha e efeitos (FMEA) das células a combustível do tipo PEM unitárias	101
6.2	Resultados obtidos nos testes de vida das células a combustível do tipo PEM	123
6.2.1	Resultados dos testes de vida em estado estacionário	125
6.2.2	Resultados dos testes de vida acelerados	154
7	ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	163
7.1	Análise e discussão dos resultados obtidos nos testes de vida em estado estacionário	163
7.1.1	Análise dos resultados referentes ao desempenho elétrico das células a combustível durante os testes em estado estacionário	163
7.1.2	Análise dos resultados referentes à durabilidade das células a combustível durante os testes em estado estacionário	177
7.2	Análise e discussão dos resultados obtidos nos testes de vida acelerados	185
8	CONCLUSÕES	187
9	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	191
	<i>APÊNDICE A – Características dos conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo (MEAs) produzidos no IPEN para o estudo de confiabilidade</i>	192
	<i>APÊNDICE B – Condições operacionais do sistema nos testes de vida das células a combustível do tipo PEM unitárias</i>	193
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	197

LISTA DE TABELAS

		Página
TABELA 3-1	Resultados de testes de durabilidade de longa duração realizados em condições laboratoriais com células a combustível do tipo PEM em estado estacionário	42-43
TABELA 3-2	Resultados de testes de vida de células a combustível do tipo PEM em estado estacionário	44
TABELA 3-3	Resultados de testes de vida acelerados de células a combustível do tipo PEM	45
TABELA 4.2.1.1-1	Tabela ANOVA para modelo de regressão	57
TABELA 5.1-1	Principais características das células a combustível do tipo PEM unitárias produzidas para este estudo	89
TABELA 5.2.3-1	Condições operacionais estabelecidas para o sistema composto por célula a combustível do tipo PEM unitária durante os testes de vida	95
TABELA 6.1-1	Análise de modos de falha e efeitos da célula a combustível do tipo PEM unitária	104-122
TABELA 6.2.1-1	Relatório de ocorrências do teste com a unidade Cel 1 MEA 3	127
TABELA 6.2.1-2	Relatório de ocorrências do teste com a unidade Cel 1 MEA 5	129
TABELA 6.2.1-3	Relatório de ocorrências do teste com a unidade Cel 1 MEA 10	131-132
TABELA 6.2.1-4	Relatório de ocorrências do teste com a unidade Cel 1 MEA 11	134
TABELA 6.2.1-5	Relatório de ocorrências do teste com a unidade Cel 1 MEA 12	136
TABELA 6.2.1-6	Relatório de ocorrências do teste com a unidade Cel 2 MEA 1	138
TABELA 6.2.1-7	Relatório de ocorrências do teste com a unidade Cel 4 MEA 2	140
TABELA 6.2.1-8	Relatório de ocorrências do teste com a unidade Cel 4 MEA 3	142

TABELA 6.2.1-9	Relatório de ocorrências do teste com a unidade Cel 5 MEA 3	144
TABELA 6.2.1-10	Relatório de ocorrências do teste com a unidade Cel 5 MEA 4	146
TABELA 6.2.1-11	Relatório de ocorrências do teste com a unidade Cel 5 MEA 5	148
TABELA 6.2.1-12	Relatório de ocorrências do teste com a unidade Cel 5 MEA 6	150
TABELA 6.2.1-13	Relatório de ocorrências do teste com a unidade Cel 5 MEA 7	152
TABELA 6.2.2-1	Relatório de ocorrências do teste com a unidade Cel 1 MEA 9	156
TABELA 6.2.2-2	Relatório de ocorrências do teste com a unidade Cel 1 MEA 13	158
TABELA 6.2.2-3	Relatório de ocorrências do teste com a unidade Cel 3 MEA 1	159-160
TABELA 6.2.2-4	Relatório de ocorrências do teste com a unidade Cel 5 MEA 8	162
TABELA 7.1.1-1	Principais resultados dos testes de vida em estado estacionário das células a combustível do tipo PEM produzidas para este estudo	165-167
TABELA 7.1.1-2	Tabela ANOVA para modelo de regressão da Cel 1 MEA 11	171
TABELA 7.1.1-3	Tabela ANOVA para modelo de regressão da Cel 2 MEA 1	172
TABELA 7.1.1-4	Tabela ANOVA para modelo de regressão da Cel 5 MEA 3	173
TABELA 7.1.1-5	Tabela ANOVA para modelo de regressão da Cel 5 MEA 4	174
TABELA 7.1.1-6	Tabela ANOVA para modelo de regressão da Cel 5 MEA 5	175
TABELA 7.1.1-7	Tabela ANOVA para modelo de regressão da Cel 5 MEA 6	176

TABELA 7.1.1-8	Resumo dos resultados da análise de regressão dos dados de desempenho das células a combustível do tipo PEM testadas em estado estacionário	176
TABELA 7.1.2-1	Tempos de vida (falha / censura) das células a combustível do tipo PEM unitárias testadas em estado estacionário	178
TABELA 7.1.2-2	Estimativa de Kaplan-Meier para a função de confiabilidade do tempo de vida das células a combustível do tipo PEM avaliadas neste estudo	179
TABELA 7.2-1	Principais resultados dos testes de vida acelerados por ciclos <i>on/off</i> de carga das células a combustível do tipo PEM unitárias	186
TABELA A-1	Carga de eletrocatalisador depositada nos eletrodos das células a combustível do tipo PEM produzidas para este estudo	192
TABELA B-1	Parâmetros de operação das células a combustível do tipo PEM unitárias durante os testes de vida	193-196

LISTA DE FIGURAS

		Página
FIGURA 1.3-1	Componentes de uma célula a combustível do tipo PEM unitária	25
FIGURA 1.3-2	Esquema simplificado do funcionamento de uma célula a combustível do tipo PEM. Adaptado de Linardi (2010)	28
FIGURA 1.3-3	Gráfico típico da curva de polarização de uma célula a combustível do tipo PEM: (a) região com predomínio da polarização por ativação; (b) região com predomínio da polarização por queda ôhmica; e (c) região com predomínio da polarização por difusão. Adaptado de Andrea (2013)	30
FIGURA 4.2.2.1-1	Gráficos típicos de funções taxa de falha para itens/produtos industriais. Adaptado de Borges et al. (1996)	63
FIGURA 4.2.2.2-1	Formas gráficas das funções de confiabilidade $R(t)$, taxa de falha $r(t)$ e densidade de probabilidade $f(t)$ do modelo exponencial, variando-se o valor do parâmetro λ	66
FIGURA 4.2.2.2-2	Formas gráficas das funções de confiabilidade $R(t)$, taxa de falha $r(t)$ e densidade de probabilidade $f(t)$ do modelo de Weibull, variando-se os valores dos parâmetros η e β	68
FIGURA 4.2.2.2-3	Formas gráficas das funções de confiabilidade $R(t)$, taxa de falha $r(t)$ e densidade de probabilidade $f(t)$ do modelo Normal, variando-se os valores dos parâmetros μ e σ	70
FIGURA 4.2.2.2-4	Formas gráficas das funções de confiabilidade $R(t)$, taxa de falha $r(t)$ e densidade de probabilidade $f(t)$ do modelo Lognormal, variando-se os valores dos parâmetros μ e σ	72
FIGURA 4.2.2.2-5	Formas gráficas das funções de confiabilidade $R(t)$, taxa de falha $r(t)$ e densidade de probabilidade $f(t)$ do modelo Gama generalizado, variando-se os valores dos parâmetros θ , β e κ	74
FIGURA 5.1-1	Processo básico de impressão à tela usado para aplicação da camada catalisadora em células a combustível. Adaptado de Bonifácio (2010)	85

FIGURA 5.1-2	Máquina EKRA modelo E-1 para impressão à tela da camada catalisadora em células a combustível. Adaptado de Andrea (2013)	86
FIGURA 5.1-3	Fotos de um MEA para montagem na célula a combustível do tipo PEM, antes (esquerda) e após a prensagem com os espaçadores (direita)	87
FIGURA 5.1-4	Ilustração do alinhamento dos componentes para montagem da célula a combustível do tipo PEM unitária	88
FIGURA 5.1-5	Fotografia de uma célula a combustível do tipo PEM unitária produzida no IPEN	89
FIGURA 5.2.1-1	Estações de teste modelo Evaluator C10-LT, fabricadas pela empresa alemã FuelCon, instaladas no laboratório do IPEN	92
FIGURA 5.2.1-2	Célula a combustível do tipo PEM colocada na estação Evaluator C10-LT para teste no laboratório do IPEN	92
FIGURA 5.2.1-3	Tela principal do programa computacional FuelWork usado no controle das estações de teste Evaluator C10-LT	93
FIGURA 5.2.4-1	Fluxograma ilustrativo do protocolo aplicado nos testes de vida de células a combustível do tipo PEM unitárias nas estações de teste Evaluator C10-LT. Adaptado de Andrea (2013)	100
FIGURA 6.2.1-1	Curvas de polarização obtidas no início dos testes de vida em estado estacionário das células a combustível do tipo PEM	125
FIGURA 6.2.1-2	Gráfico do desempenho da Cel 1 MEA 3 em relação ao tempo de operação	128
FIGURA 6.2.1-3	Gráfico do desempenho da Cel 1 MEA 3 em relação à densidade de corrente	128
FIGURA 6.2.1-4	Gráfico do desempenho da Cel 1 MEA 5 em relação ao tempo de operação	130
FIGURA 6.2.1-5	Gráfico do desempenho da Cel 1 MEA 5 em relação à densidade de corrente	130
FIGURA 6.2.1-6	Gráfico do desempenho da Cel 1 MEA 10 em relação ao tempo de operação	133
FIGURA 6.2.1-7	Gráfico do desempenho da Cel 1 MEA 10 em relação à densidade de corrente	133

FIGURA 6.2.1-8	Gráfico do desempenho da Cel 1 MEA 11 em relação ao tempo de operação	135
FIGURA 6.2.1-9	Gráfico do desempenho da Cel 1 MEA 11 em relação à densidade de corrente	135
FIGURA 6.2.1-10	Gráfico do desempenho da Cel 1 MEA 12 em relação ao tempo de operação	137
FIGURA 6.2.1-11	Gráfico do desempenho da Cel 1 MEA 12 em relação à densidade de corrente	137
FIGURA 6.2.1-12	Gráfico do desempenho da Cel 2 MEA 1 em relação ao tempo de operação	139
FIGURA 6.2.1-13	Gráfico do desempenho da Cel 2 MEA 1 em relação à densidade de corrente	139
FIGURA 6.2.1-14	Gráfico do desempenho da Cel 4 MEA 2 em relação ao tempo de operação	141
FIGURA 6.2.1-15	Gráfico do desempenho da Cel 4 MEA 2 em relação à densidade de corrente	141
FIGURA 6.2.1-16	Gráfico do desempenho da Cel 4 MEA 3 em relação ao tempo de operação	143
FIGURA 6.2.1-17	Gráfico do desempenho da Cel 5 MEA 3 em relação ao tempo de operação	145
FIGURA 6.2.1-18	Gráfico do desempenho da Cel 5 MEA 3 em relação à densidade de corrente	145
FIGURA 6.2.1-19	Gráfico do desempenho da Cel 5 MEA 4 em relação ao tempo de operação	147
FIGURA 6.2.1-20	Gráfico do desempenho da Cel 5 MEA 4 em relação à densidade de corrente	147
FIGURA 6.2.1-21	Gráfico do desempenho da Cel 5 MEA 5 em relação ao tempo de operação	149
FIGURA 6.2.1-22	Gráfico do desempenho da Cel 5 MEA 5 em relação à densidade de corrente	149
FIGURA 6.2.1-23	Gráfico do desempenho da Cel 5 MEA 6 em relação ao tempo de operação	151
FIGURA 6.2.1-24	Gráfico do desempenho da Cel 5 MEA 6 em relação à densidade de corrente	151
FIGURA 6.2.1-25	Gráfico do desempenho da Cel 5 MEA 7 em relação ao tempo de operação	153

FIGURA 6.2.1-26	Gráfico do desempenho da Cel 5 MEA 7 em relação à densidade de corrente	153
FIGURA 6.2.2-1	Curvas de polarização obtidas no início dos testes de vida acelerados das células a combustível do tipo PEM	155
FIGURA 6.2.2-2	Gráfico do desempenho da Cel 1 MEA 9 em relação ao tempo de operação	157
FIGURA 6.2.2-3	Gráfico do desempenho da Cel 1 MEA 9 em relação à densidade de corrente	157
FIGURA 6.2.2-4	Gráfico do desempenho da Cel 3 MEA 1 em relação ao tempo de operação	161
FIGURA 6.2.2-5	Gráfico do desempenho da Cel 3 MEA 1 em relação à densidade de corrente	161
FIGURA 7.1.1-1	Modelo linear ajustado aos dados obtidos no teste de vida em estado estacionário da Cel 1 MEA 11	170
FIGURA 7.1.1-2	Modelo linear ajustado aos dados obtidos no teste de vida em estado estacionário da Cel 2 MEA 1	171
FIGURA 7.1.1-3	Modelo linear ajustado aos dados obtidos no teste de vida em estado estacionário da Cel 5 MEA 3	172
FIGURA 7.1.1-4	Modelo linear ajustado aos dados obtidos no teste de vida em estado estacionário da Cel 5 MEA 4	173
FIGURA 7.1.1-5	Modelo linear ajustado aos dados obtidos no teste de vida em estado estacionário da Cel 5 MEA 5	174
FIGURA 7.1.1-6	Modelo linear ajustado aos dados obtidos no teste de vida em estado estacionário da Cel 5 MEA 6	175
FIGURA 7.1.2-1	Tempos de vida (falha / censura) das células a combustível do tipo PEM unitárias testadas em estado estacionário	178
FIGURA 7.1.2-2	Gráfico da estimativa de Kaplan-Meier para a função de confiabilidade das células a combustível do tipo PEM	179
FIGURA 7.1.2-3	Gráfico comparativo das estimativas da função de confiabilidade das células a combustível do tipo PEM: estimador de Kaplan-Meier (não paramétrico) vs. modelos paramétricos	180
FIGURA 7.1.2-4	Gráfico comparativo das estimativas da função de confiabilidade das células a combustível do tipo PEM: estimador de Kaplan-Meier (não paramétrico) vs. modelo exponencial (paramétrico)	181

FIGURA 7.1.2-5	Gráfico de probabilidade exponencial ajustado aos dados das células a combustível do tipo PEM	182
FIGURA 7.1.2-6	Gráfico da função de confiabilidade do modelo exponencial ajustado aos dados de durabilidade das células a combustível do tipo PEM	183

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AFC – *Alkaline Fuel Cell* (Célula a Combustível Alcalina)

ANOVA – *Analysis Of Variance* (Análise de Variância)

CNEN – Comissão Nacional de Energia Nuclear

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

EDG – Eletrodo de Difusão Gasosa

ENH - Eletrodo Normal de Hidrogênio

FMEA – *Failure Mode and Effect Analysis* (Análise de Modos de Falha e Efeitos)

IEC – *International Electrotechnical Commission* (Comissão Eletrotécnica Internacional)

IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

ISO – *International Organization for Standardization* (Organização Internacional para Padronização)

JRC-IE – *Joint Research Centre – Institute for Energy* (Centro de Pesquisa Conjunta – Instituto para Energia)

MCTI – Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação

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

MTBF – *Mean Time Between Failures* (Tempo médio entre falhas)

MTTF – *Mean Time To Failure* (Tempo médio até a falha)

MTTR – *Mean Time To Repair* (Tempo médio de reparo)

OCV – *Open Circuit Voltage* (Potencial de Circuito Aberto)

PEM – *Proton Exchange Membrane* (Membrana Trocadora/Condutora de Protons)

PEMFC / PEFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell / Proton Exchange Fuel Cell*
(Célula a Combustível de Membrana Trocadora/Condutora de Prótons)

PFSA – *Perfluorsulfonic Acid* (ácido perfluorsulfônico) - conhecido mundialmente pelo nome comercial **Nafion**, marca registrada de propriedade da empresa DuPont

PROH2 - Programa de Ciência, Tecnologia e Inovação para a Economia do Hidrogênio

PTFE – *Polytetrafluoroethylene* (politetrafluoretileno) - conhecido mundialmente pelo nome comercial **Teflon**, marca registrada de propriedade da empresa DuPont

ROH – Reação de Oxidação do Hidrogênio

RRO – Reação de Redução do Oxigênio

SOFC – *Solid Oxid Fuel Cell* (Célula a Combustível de Óxido Sólido)

TPCC – Tinta Precursora da Camada Catalisadora

U.S. DOE - *United States Department of Energy* (Departamento de Energia dos Estados Unidos)

USFCC – *United States Fuel Cell Council* (Conselho de Células a Combustível dos Estados Unidos)

1 INTRODUÇÃO

A preocupação crescente da população mundial com o meio ambiente e com mudanças climáticas tem motivado a comunidade técnico-científica e empresas da área de energia a buscarem fontes de energia com baixo impacto ambiental, geração de energia com alta eficiência e veículos automotivos pouco poluidores. Este cenário tem favorecido, então, o amadurecimento da chamada “economia do hidrogênio”, na qual se insere o conceito do sistema de conversão de energia conhecido por “célula a combustível”. Células a combustível são, em princípio, baterias, ou seja, conversores diretos de energia química em energias elétrica e térmica, produzindo corrente contínua pela combustão eletroquímica de um combustível, que geralmente é o hidrogênio (Linardi, 2010). As células a combustível diferem das baterias por possuírem alimentação contínua externa de um combustível.

1.1 Breve histórico do desenvolvimento da tecnologia de células a combustível

Conforme descrito em Serra et al. (2005), os estudos sobre a geração de energia elétrica com base em reações eletroquímicas remontam a 1839, quando William Grove investigou a energia produzida por reações químicas simples em uma pilha galvânica composta por eletrodos em contato com oxigênio e hidrogênio. Em 1889, o termo “*fuel cell*” (célula a combustível) foi criado por Ludwig Mond e Charles Langer, que também passaram a utilizar platina metálica como catalisador para aumentar a velocidade das reações envolvidas. A primeira célula a combustível funcional foi construída somente na década de 30 do século passado, por Francis T. Bacon. Operava a 200 °C, sob pressão, utilizando eletrólito alcalino e catalisadores menos onerosos do que os empregados por Ludwig Mond e Charles Langer. Na década de 50, na Universidade de Amsterdam, Holanda, Broers e Ketelaar realizaram experimentos com células com eletrólitos constituídos por carbonatos fundidos. Nas duas décadas seguintes, verificou-se, inicialmente, o engajamento de diversas empresas nos

Estados Unidos da América (EUA), França e Holanda, e em seguida um arrefecimento do interesse nestes países, em contraposição a uma atividade intensa de pesquisa no Japão. No final da década de 80 e início dos anos 90, verificou-se a retomada dos projetos de desenvolvimento nos EUA e na Europa e, ao longo da última década do século XX, houve um crescimento exponencial do interesse pela tecnologia, sobretudo devido aos estudos intensos na área de materiais e nanotecnologia.

Atualmente, EUA, Canadá, Japão e alguns países da União Europeia possuem programas importantes nesta área, os quais estabelecem metas bem definidas do uso do hidrogênio e da tecnologia de células a combustível para aplicação em eletrotração (veículos automotivos leves, ônibus de passageiros, veículos espaciais, trens, empilhadeiras, etc.), unidades estacionárias de potências moderadas (centenas de kW) e baixas (alguns kW) e dispositivos portáteis (computadores, telefones celulares, etc.).

As principais vantagens das células a combustível, que são a baixa emissão de poluentes e a alta eficiência em relação ao combustível, podem levar esta tecnologia a ter um lugar de destaque no planejamento econômico da matriz energética brasileira. Além disso, a busca por soluções técnicas e econômicas para produção, armazenagem e utilização do hidrogênio, que é o principal combustível das células, agrega outras áreas do conhecimento. A obtenção do gás hidrogênio, por exemplo, é bastante flexível e pode ser feita via eletrólise da água, o que requer uma fonte externa de energia elétrica (hidroelétrica, geotérmica, eólica, nuclear, etc.), ou a partir de reforma catalítica/gaseificação, seguida de purificação, de um combustível fóssil ou de biomassa. Neste último caso, inclui-se a reforma catalítica do etanol, o qual pode ser considerado uma fonte renovável de hidrogênio estratégica para o Brasil (Wendt et al., 2002; Linardi, 2010).

1.2 Programas de pesquisa e desenvolvimento da tecnologia de células a combustível no Brasil

Em 2002, o Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI) lançou a proposta do “Programa Brasileiro de Células a Combustível”, com o intuito de organizar os esforços de pesquisa e desenvolvimento (P&D) que vinham sendo realizados nesta área. Este programa teve como premissas:

a estruturação da comunidade científica envolvida com este tema em redes cooperativas de pesquisa; a participação de empresas; o incentivo à propriedade intelectual; e a priorização de fontes renováveis de energia, em especial o etanol¹. As ações do programa tiveram início em 2004, com a aprovação de recursos no CT-Energ (fundo destinado a financiar programas e projetos na área de energia) para capacitação laboratorial, formação de recursos humanos, reuniões, seminários e visitas técnicas. Em 2005, após passar por uma reformulação, o programa recebeu o nome de “Programa de Ciência, Tecnologia e Inovação para a Economia do Hidrogênio (PROH2)”. Por meio do PROH2 ocorreu a consolidação das redes de pesquisa, com o envolvimento de quarenta laboratórios distribuídos em vinte universidades e centros de pesquisas do Brasil. Os projetos estruturantes das redes de pesquisa abrangeram desenvolvimento de componentes, partes e *stacks* (empilhamentos) de células a combustível, projetos de engenharia e fabricação de protótipos de células a combustível de membrana polimérica condutora de prótons (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC*) e células a combustível de óxido sólido (*Solid Oxid Fuel Cell, SOFC*), além de pesquisas e projetos de engenharia para produção e purificação de hidrogênio com base em gás natural e fontes renováveis. Com base nos dados divulgados pelo MCTI¹, o PROH2 contou com um aporte inicial de R\$ 29 milhões dos Fundos Setoriais para suas ações, com desembolso previsto entre 2007 e 2009, e ações complementares no valor de R\$ 5 milhões para formação de recursos humanos e apoio à infra-estrutura de laboratórios em 2008 e 2009.

Inserido neste contexto, o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), órgão situado em São Paulo – SP e vinculado à Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), que, por sua vez, é uma autarquia do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI), desenvolve, desde o ano 2000, uma linha de pesquisa na área de fontes energéticas com alta eficiência e baixo impacto ambiental, incluindo um projeto de desenvolvimento de sistemas associados à tecnologia de células a combustível. A partir de julho de 2003, o IPEN criou um programa interno, cujas metas foram norteadas pelo programa PROH2 do MCTI, abrangendo as células a combustível de membrana polimérica condutora de prótons (*PEMFC*), células a combustível de óxido sólido (*SOFC*), sistemas de células a combustível e produção de hidrogênio.

¹<http://mcti.gov.br>

O foco do programa do IPEN é a geração distribuída de energia elétrica por meio de unidades estacionárias, que tem por base o conceito de geração de energia em pequena escala localizada próxima aos clientes. No período de 2007 a 2014, o IPEN coordenou três redes do PROH2, com execução financeira de projetos, incluindo convênios com a Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) – Inovação e Pesquisa, empresa pública vinculada ao MCTI.

É importante citar que, atualmente, o IPEN possui capacitação para produção, com qualidade e padrão internacionais, dos conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo (tradução do termo em inglês *Membrane Electrode Assembly*, conhecido pelas iniciais *MEA*) que compõem as células a combustível de membrana polimérica condutora de prótons. Além disso, o IPEN possui dois *stacks* (empilhamentos) de células a combustível deste tipo, de 1 e 5 kW de potência, de demonstração, produzidos com tecnologia totalmente nacional (Cunha, 2009; Linardi, 2010).

1.3 Fundamentos teóricos e descrição das células a combustível avaliadas neste estudo

Células a combustível são dispositivos eletroquímicos pertencentes ao grupo de células galvânicas, nas quais a corrente elétrica é produzida como resultado de reações espontâneas de oxirredução.

Existem vários tipos de células a combustível, classificadas segundo o tipo de eletrólito utilizado e, conseqüentemente, pela temperatura de operação. As células a combustível avaliadas neste estudo usam uma membrana polimérica condutora de prótons como eletrólito (membrana DuPont™ Nafion® ou um condutor iônico similar) e são conhecidas por células a combustível do tipo PEM (iniciais do termo em inglês *Proton Exchange Membrane*) ou, simplesmente, pelas iniciais *PEMFC* (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). Estas células pertencem à classe de células de baixa temperatura de operação (60 °C a 90 °C, aproximadamente) e foram desenvolvidas nos anos 1960 e 1970, em especial pelas empresas GE e Siemens (Linardi, 2010).

A célula a combustível do tipo PEM unitária é um dispositivo para teste em laboratório e não é comercializada para geração de energia. Estruturalmente, a célula a combustível do tipo PEM unitária é composta por um conjunto eletrodo-membrana-eletrodo (MEA) colocado entre placas com canais de fluxo de gás

(placas de grafite ou de compósitos à base de carbono), máscaras de vedação (ou espaçadores) e placas coletoras de corrente (placas metálicas condutoras de elétrons) (Andrea, 2013). O MEA, por sua vez, é composto por dois eletrodos de difusão gasosa (EDG), um para o ânodo e outro para o cátodo, separados pelo eletrólito polimérico (membrana DuPont™ Nafion® ou um condutor iônico similar). O EDG é uma estrutura porosa, coerente e condutora de elétrons do sistema eletrodo/catalisador. Cada EDG é composto de duas camadas: a camada catalisadora, na qual está disperso o catalisador, e a camada difusora de gases. A construção da camada catalisadora tem como função maximizar a interface trifásica gás-líquido-sólido, aumentando consideravelmente a velocidade dos processos nos eletrodos. No atual estado da arte, a platina (Pt) é o principal metal nobre utilizado como catalisador para a reação com hidrogênio. No entanto, devido ao alto valor e à escassez deste metal, a Pt é aplicada na forma de nanopartículas ancoradas em um substrato de carbono (material suporte condutor eletrônico), para maximizar a relação massa/superfície ativa do catalisador. A camada difusora de gases tem como funções permitir a permeação dos gases através de sua estrutura, distribuindo-os de modo uniforme sobre a camada catalisadora, e coletar a corrente elétrica. Na produção do MEA, os eletrodos são prensados a quente, um de cada lado do eletrólito.

A seguir, são dadas as definições dos componentes principais de uma célula a combustível do tipo PEM, que se encontram representados na FIG. 1.3-1:

- Conjunto eletrodo-membrana-eletrodo (MEA) – o MEA é composto pelos eletrodos de difusão gasosa (EDG), nos quais se encontra o catalisador, e pelo eletrólito (membrana). O MEA é montado com dois EDGs, um para o lado do ânodo e outro para o lado do cátodo, os quais são prensados a quente em cada lado do eletrólito (membrana).
 - * EDG do ânodo – eletrodo do combustível; onde ocorre a reação de oxidação do combustível; faz a interface entre o combustível e o eletrólito; catalisa a reação de oxidação do combustível; e conduz os elétrons para o circuito externo.
 - * EDG do cátodo – eletrodo do oxidante; onde ocorre a reação de redução do oxidante; faz a interface entre o oxigênio e o eletrólito; catalisa a reação de redução do oxigênio; e conduz o elétron do circuito externo até o sítio reativo (interface eletrodo/eletrólito).

- * Eletrólito – faz o transporte, de um eletrodo a outro, de espécies iônicas envolvidas nas reações catódicas (próton, H^+ , com uma molécula de água, H_2O); não pode conduzir elétrons, para evitar um curto-circuito no dispositivo eletroquímico; e tem a função de separar os gases reagentes nos eletrodos, mesmo a pressões elevadas.

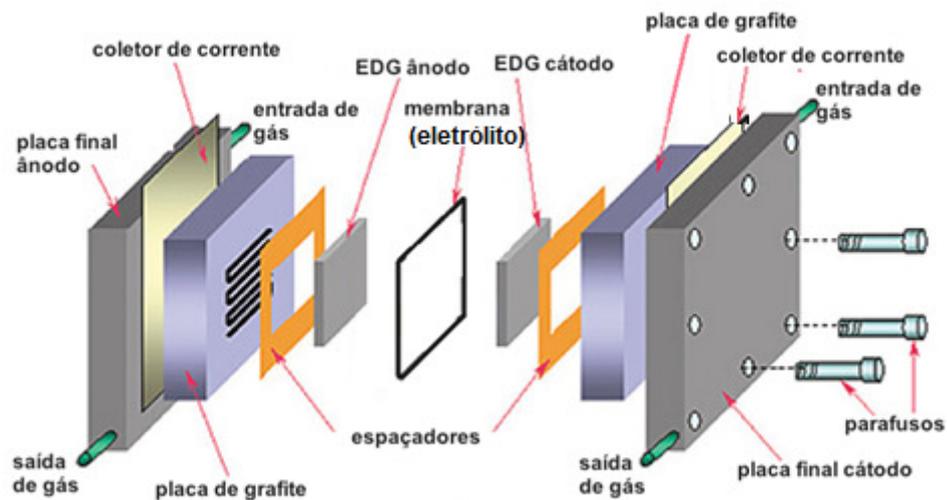


FIGURA 1.3-1 - Componentes de uma célula a combustível do tipo PEM unitária

Cada EDG, por sua vez, é composto de duas camadas: a camada difusora de gases e a camada catalisadora.

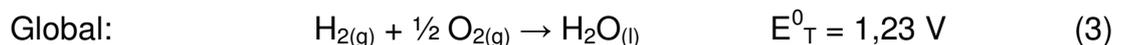
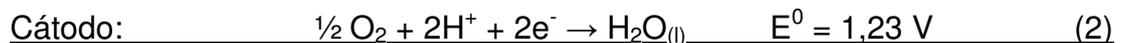
- * Camada difusora de gases - é uma camada de material poroso (por exemplo, tecido de carbono com 15% - 35% de Teflon®), próxima a cada eletrodo da célula a combustível, que faz a difusão efetiva do gás reagente para a camada catalisadora do respectivo eletrodo; deve ser capaz de conduzir os elétrons que saem do ânodo e entram no cátodo; tem a função de maximizar a corrente elétrica que pode ser obtida de um MEA;
- * Camada catalisadora – camada em que ocorre a reação eletroquímica, pois contem o catalisador (Pt ou liga de Pt) nanodisperso em suporte de carbono (substrato de negro de fumo ou outro).

- Outros Componentes –

- * Placas monopolares - placas de grafite, ou de compósitos à base de carbono, contendo canais para direcionar o fluxo dos gases reagentes (combustível e oxidante) aos sítios reacionais dos eletrodos. Além disso, têm a função de fazer o contato elétrico da célula a combustível. Na célula a combustível unitária, coloca-se uma placa de cada lado do MEA.
- * Placas bipolares - são usadas no caso de *stack* (empilhamento de várias células a combustível unitárias); são placas únicas que separam cada célula unitária da próxima e que levam o combustível de um lado e o oxidante do outro lado; é importante que as placas bipolares sejam feitas de material impermeável aos gases, senão os dois gases podem se misturar e levar a uma oxidação direta do combustível; devem ser densas para separar o meio oxidante do meio redutor; devem ser resistentes às duas atmosferas (reduzora e oxidante); devem ser boas condutoras eletrônicas, pois os elétrons produzidos no ânodo de um lado da placa bipolar são conduzidos através da placa, onde entram no cátodo do outro lado desta placa; e devem ter estrutura delgada.
- * Máscaras de vedação ou espaçadores - máscaras de fibra de vidro com Teflon® colocadas entre o MEA e as placas monopolares. A função é fazer o preenchimento do espaço entre o MEA e as placas monopolares para impedir o vazamento dos gases reagentes para fora da célula a combustível.
- * Placas condutoras de elétrons ou placas coletoras de corrente elétrica - placas feitas de metais comuns com baixa resistência elétrica (ex. placas de cobre banhadas a ouro), fixadas de cada lado da célula a combustível, compondo um “sanduíche”: placa condutora (ânodo)/ placa monopolar (ânodo)/ máscara de vedação (ânodo)/ MEA/ máscara de vedação (cátodo)/ placa monopolar (cátodo)/ placa condutora (cátodo). A função é permitir o fluxo de elétrons pelo circuito externo da célula a combustível.
- * Fixações - parafusos metálicos e buchas isolantes em Teflon® para fixação dos itens que compõem a célula a combustível e para seu fechamento.

Na prática, o preparo dos MEAs e a montagem das células a combustível do tipo PEM podem ser feitos por meio de diversas técnicas e usando-se vários tipos de materiais em seus componentes. No IPEN, um processo para produção dos MEAs das células a combustível do tipo PEM foi otimizado e implementado (Andrade, 2008; Andrade et al., 2009). Outros trabalhos acadêmicos elaborados por pesquisadores deste instituto que tratam deste processo podem ser encontrados em Bonifácio (2010), Bonifácio et al. (2011) e Andrea (2013). Uma descrição resumida deste processo é apresentada na seção 5.1 do capítulo 5 (Parte Experimental).

Funcionalmente, uma célula a combustível do tipo PEM depende da alimentação externa de um gás combustível (H_2) e de um gás oxidante (O_2 / ar) (Fernandes et al., 2012). No ânodo, ocorre a reação de oxidação do hidrogênio (ROH) a prótons e elétrons. Os elétrons são transportados por um circuito externo até o cátodo e os prótons são transportados até o cátodo através do eletrólito. No cátodo, ocorre a reação de redução do oxigênio (RRO), com o envolvimento dos prótons e elétrons provenientes do ânodo, gerando moléculas de água, calor e fechando o circuito elétrico. Ambas as reações, oxidação do hidrogênio e redução do oxigênio, ocorrem na interface eletrodo/eletrólito e a reação eletroquímica global de formação de água apresenta um potencial elétrico reversível de 1,23 V vs. ENH (eletrodo normal de hidrogênio), a 25 °C. As reações parciais e a reação global para hidrogênio e oxigênio são indicadas nas Equações (1), (2) e (3) a seguir:



Na FIG. 1.3-2 é ilustrado o processo eletroquímico associado ao funcionamento da célula a combustível do tipo PEM.

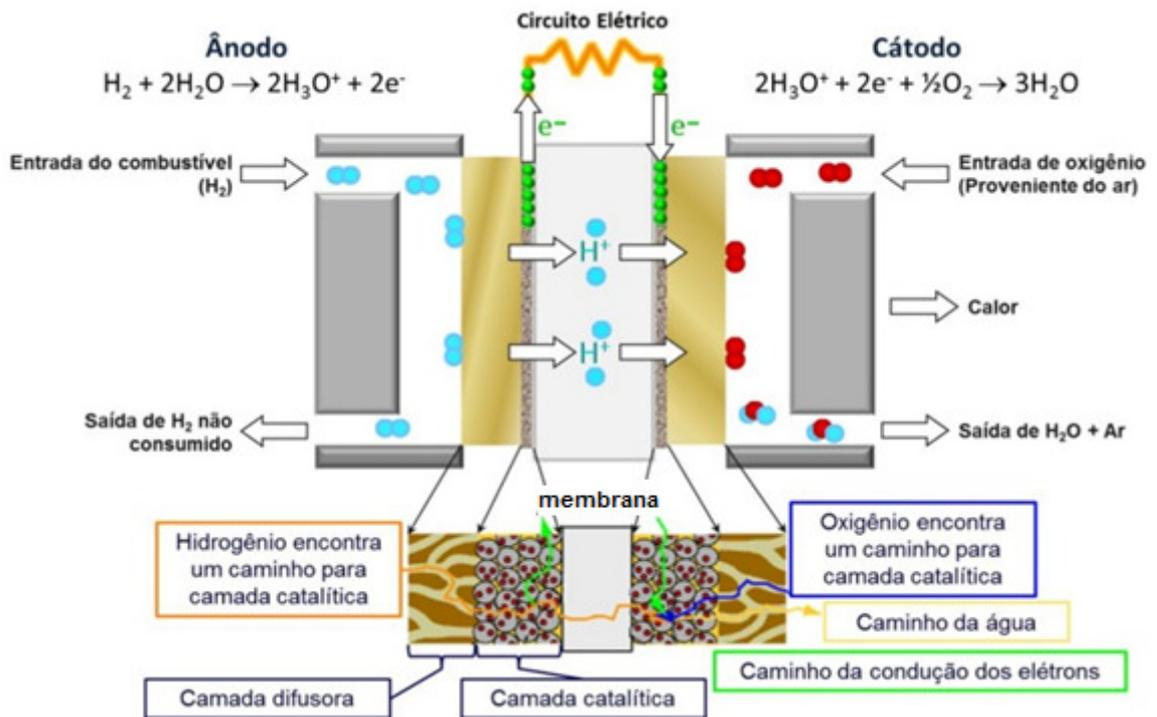


FIGURA 1.3-2 – Esquema simplificado do funcionamento de uma célula a combustível do tipo PEM. Adaptado de Linardi (2010)

Conforme descrito anteriormente, a injeção contínua dos gases reagentes na célula a combustível do tipo PEM cria uma diferença de potencial entre os dois eletrodos e, conseqüentemente, uma força eletromotriz capaz de gerar correntes elétricas. No entanto, com o escoamento das cargas elétricas surgem, também, perdas de potencial elétrico da célula a combustível, em decorrência de barreiras energéticas a serem rompidas para que as reações eletroquímicas ocorram. Se, por algum processo, o potencial elétrico do eletrodo da célula a combustível se afastar do potencial de equilíbrio, diz-se que o eletrodo sofreu polarização. A medida de polarização é chamada de sobrepotencial. Em cinética eletroquímica, é fundamental determinar como a densidade de corrente varia com o sobrepotencial (ou sobretensão) da célula.

O sobrepotencial total de uma célula a combustível pode ser compreendido como um somatório das contribuições individuais de diversos sobrepotenciais, cada qual relacionado a um fenômeno físico-químico que ocorre quando há passagem de corrente elétrica na interface eletrodo/eletrólito, conforme a equação (4):

$$\eta_{total} = \eta_A + \eta_C + \eta_R \quad (4)$$

onde:

- η_A = polarização por ativação, que representa a barreira energética criada para a transferência de elétrons na interface do eletrodo/solução. A etapa de transferência de elétrons pode ser a etapa determinante da reação. As perdas por ativação no ânodo podem ser consideradas desprezíveis para alimentação com hidrogênio puro, pois a Reação de Oxidação do Hidrogênio (ROH) no ânodo é muito mais rápida que a Reação de Redução do Oxigênio (RRO) que ocorre no cátodo;
- η_C = polarização por difusão (ou por transferência de massa), caracterizada pela resistência à difusão das espécies envolvidas na reação até a interface do eletrodo. Neste caso, o processo eletroquímico, ou seja, a velocidade da reação é determinada pela chegada da espécie reagente à superfície ativa do eletrodo; e
- η_R = polarização por queda ôhmica, relacionada à resistência ôhmica dos componentes da célula a combustível, em especial, à resistência ao transporte dos íons de hidrogênio (H^+) pela membrana e ao transporte de elétrons pelas placas condutoras e pelo circuito externo. Este tipo de polarização ocorre quando a condutividade do eletrólito for baixa ou a concentração dos reagentes for pequena ou para correntes intermediárias.

Experimentalmente, o desempenho de uma célula galvânica, e conseqüentemente, de uma célula a combustível, é dado por sua curva de polarização característica. Esta curva representa a queda do potencial elétrico da célula, a partir do potencial de circuito aberto, em razão do aumento de solicitação de carga elétrica da mesma, ou seja, é um gráfico do potencial elétrico em função da densidade de corrente. Para baixas densidades de corrente, tem-se que as polarizações por difusão e por queda ôhmica são desprezíveis e, portanto, o comportamento do sistema passa a ser governado, em particular, pela polarização por ativação, ou seja, o principal sobrepotencial provém da resistência à transferência de cargas na superfície do eletrodo. Neste domínio, o sistema é governado pela equação de Butler-Volmer (Linardi, 2010, p. 38) e a queda do potencial elétrico em função da densidade de corrente é caracterizada por uma curva exponencial. Para densidades de corrente intermediárias, a resistividade do eletrólito passa a ser predominante e o sistema se comporta como uma resistência ôhmica (Linardi, 2010, p. 47). Neste caso, o potencial elétrico diminui

de modo linear com o aumento da densidade de corrente, pois este efeito é governado pelas Leis de Ohm. Para altas densidades de corrente, a chegada da espécie eletroativa à superfície do eletrodo passa a ser o fenômeno determinante e o sistema começa a ser controlado por difusão (Linardi, 2010, p. 42-44). Na FIG. 1.3-3 tem-se uma curva de polarização característica de uma célula a combustível.

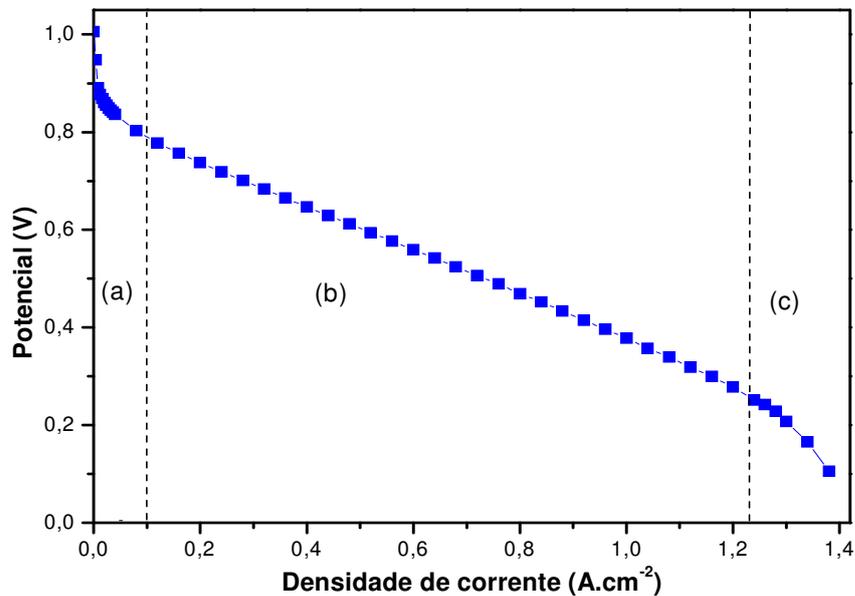


FIGURA 1.3-3 – Gráfico típico da curva de polarização de uma célula a combustível do tipo PEM: (a) região com predomínio da polarização por ativação; (b) região com predomínio da polarização por queda ôhmica; e (c) região com predomínio da polarização por difusão. Adaptado de Andrea (2013)

Cabe ressaltar que uma célula a combustível unitária pode fornecer, em operação, de 0,6 a 0,7 V, para densidades de corrente de 0,15 a 1,0 A cm⁻², que variam segundo o tipo de célula a combustível (Linardi, 2010). Em termos práticos, pode-se considerar que a faixa de potencial elétrico usada na avaliação do desempenho de uma célula a combustível está entre 1,0 e 0,3 V. A densidade de potência de uma célula a combustível do tipo PEM, calculada pelo produto da densidade de corrente e do potencial elétrico, é da ordem de 0,5 W cm⁻² ou mais, dependendo de vários fatores, incluindo a carga de catalisador.

Além disso, ao contrário dos motores a combustão, que têm sua eficiência teórica máxima limitada pelo ciclo de Carnot, a eficiência teórica ($\eta_{\text{eletroquímica}}$) das células a combustível é dada pelo quociente entre a energia livre de reação ΔG_r e a entalpia da reação ΔH_r (Serra et al., 2005), segundo a equação (5):

$$\eta_{\text{eletroquímica}} = \frac{\Delta G_r}{\Delta H_r}. \quad (5)$$

Pode-se citar, também, que células a combustível do tipo PEM apresentam eficiências elétricas de sistema da ordem de 50% (Linardi, 2010).

Finalmente, as vantagens das células a combustível do tipo PEM são (Linardi, 2010): maiores densidades de potência do que outros tipos de células a combustível; menor relação massa/volume; eletrólito sólido hidratado (pseudo-sólido); fácil liga/desliga; e robustez. As principais desvantagens são: custo elevado, sensibilidade a monóxido de carbono (CO) e necessidade de gerenciamento da água da membrana. Nos casos em que o gás hidrogênio puro é usado como combustível, os problemas causados pela contaminação por CO podem ser considerados desprezíveis.

1.4 Conceitos introdutórios sobre confiabilidade de células a combustível

Na área industrial, o conceito de confiabilidade costuma estar associado aos requisitos de qualidade dos produtos e, de modo intrínseco, aos aspectos de durabilidade, manutenibilidade e segurança. No caso das células a combustível, uma ênfase especial pode ser dada ao aspecto de durabilidade, que representa a capacidade deste dispositivo em resistir contra uma degradação permanente em seu desempenho, podendo ser interpretada como uma medida de sua vida útil.

Tecnicamente, a confiabilidade é uma medida do desempenho de um item e pode ser calculada pela probabilidade deste item executar adequadamente a função para a qual foi projetado, em condições operacionais específicas e por um período de tempo determinado. Na área de engenharia, um item pode se referir a um sistema, equipamento, dispositivo, componente, parte, etc. Neste trabalho, o termo “dispositivo” foi usado para designar uma célula a combustível.

Os elementos mais importantes nesta definição de confiabilidade são (Borges et al., 1996; Freitas e Colosimo, 1997):

- a necessidade de definir a função para a qual o item foi projetado;
- a necessidade de definir o que se entende por um desempenho aceitável do item;
- a necessidade de definir as condições nominais (temperatura, pressão, umidade, perfil de carga, etc.) nas quais o item deve funcionar; e
- a necessidade de definir o período de tempo (número de horas, ciclos, etc.) durante o qual o item deve funcionar de modo adequado. Este período é comumente chamado de tempo de missão.

Existem várias técnicas que podem ser aplicadas no desenvolvimento de um estudo de confiabilidade de um item, que vão desde uma análise qualitativa para identificação das falhas que podem levar a uma perda inaceitável de desempenho deste item até uma modelagem estatística mais sofisticada, envolvendo dados quantitativos e cálculo de estimativas para as principais medidas associadas ao seu desempenho (Borges et al., 1996; Freitas e Colosimo, 1997). Além disso, os dados necessários para uma avaliação quantitativa da confiabilidade de um item podem ser provenientes tanto de informações de campo quanto de testes de vida.

1.5 Justificativa da escolha do tema do doutorado

Com a evolução dos projetos de células a combustível, especialmente no que se refere aos requisitos de eficiência, diversidade de combustível, tamanho e flexibilidade no intervalo operacional, os requisitos de custo e durabilidade passaram a ser fundamentais para a inserção desta tecnologia no mercado de energia. Neste sentido, alguns desafios indicados pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos (U.S. DOE) têm servido de base para muitos estudos desenvolvidos nestes últimos anos². Segundo esta organização, apenas quando o custo de um sistema de células a combustível automotivo estiver abaixo de \$ 30 kW⁻¹ é que esta tecnologia poderá competir com os sistemas convencionais. Além disso, para que as células a combustível do tipo PEM possam ser aplicadas em veículos automotivos, elas precisam ser tão duráveis e confiáveis quanto os motores a combustão interna utilizados nos veículos atuais, o que corresponde a uma vida útil mínima de 5.000 horas de operação,

²http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/fc_challenges.html

considerando todas as condições de operação (40 °C a 80 °C). Para as aplicações estacionárias, o preço aceitável está na faixa de \$ 1.000 kW⁻¹ a \$ 1.700 kW⁻¹ e o tempo de vida das células a combustível do tipo PEM deve superar 40.000 horas para competir com os demais sistemas de geração de energia. Entretanto, os dados disponíveis na literatura indicam que os tempos de vida atuais das células a combustível do tipo PEM para aplicação veicular e estacionária estão em torno de 1.700 e 10.000 horas, respectivamente (Yuan et al., 2011). É importante observar que, mesmo para células a combustível de um mesmo tipo, as exigências de durabilidade podem variar, pois dependem do tipo de aplicação que será dada ao dispositivo, o que, por sua vez, tende a definir o perfil de operação que poderá ser exigido da célula. É neste contexto que o interesse pelo requisito de confiabilidade de células a combustível, no qual o aspecto de durabilidade está incluído, teve um aumento significativo na comunidade técnico-científica mundial.

No IPEN, os projetos de desenvolvimento de novos componentes (membranas, camadas difusora de gases, catalisadores, etc.) e de processos inovadores para produção de MEAs de células a combustível do tipo PEM têm sido conduzidos com enfoque maior na otimização de custos e na melhoria da eficiência destes dispositivos. Os MEAs produzidos para as células a combustível do tipo PEM avaliadas neste estudo têm apresentado ótima reprodutibilidade e desempenho muito bons, considerando os resultados referentes ao comportamento do potencial elétrico em razão da solicitação de carga elétrica da célula a combustível alimentada com os gases hidrogênio e oxigênio puros (Andrade, 2008; Bonifácio, 2010). Além disso, para estes MEAs produzidos por meio de processos já consolidados e que apresentam padrões elevados de eficiência, os estudos têm sido direcionados para o aumento da área geométrica dos eletrodos e da escala de produção. Portanto, é nesta fase de maturação tecnológica e econômica que se insere um plano de análise da confiabilidade das células a combustível, que possa estar integrado ao projeto de desenvolvimento destes dispositivos. Assim, o tema escolhido para este trabalho de doutorado foi o estudo de confiabilidade das células a combustível do tipo PEM que vêm sendo produzidas, em escala laboratorial, no IPEN, tendo em vista a futura comercialização destes produtos com esta tecnologia.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é desenvolver um estudo de confiabilidade de células a combustível do tipo PEM, cujos principais componentes vêm sendo produzidos no IPEN em escala laboratorial, com tecnologia nacional.

Tomando-se por base o desenvolvimento deste estudo, alguns objetivos específicos foram definidos:

- Definição da metodologia de análise.
- Definição dos protocolos de testes de vida para obter dados de desempenho e durabilidade.
- Realização dos testes e aplicação da metodologia de análise proposta para calcular a confiabilidade e a perda de desempenho ao longo do tempo (taxa de queda do potencial elétrico / taxa de queda da densidade de potência) das células a combustível do tipo PEM produzidas no IPEN.
- Comparação dos resultados obtidos com valores encontrados na literatura, ou com dados técnicos fornecidos por fabricantes que comercializam estes produtos no mercado.

2.1 Aspectos de originalidade do trabalho

As principais contribuições originais envolvidas neste trabalho foram: (1) definição da metodologia de análise de confiabilidade para células a combustível, inédita nesta área no Brasil; (2) definição de protocolos de testes de vida inéditos no Brasil, considerados imprescindíveis para o desenvolvimento de produtos novos, tendo em vista futura comercialização, sendo que a infraestrutura do IPEN para a realização dos testes propostos é a mais completa do país; e (3) aplicação de técnicas de análise e modelos probabilísticos para previsão do tempo de vida das células a combustível do tipo PEM, inéditos na área de células a combustível.

3 REVISÃO DA LITERATURA

O número de trabalhos que abordam o tema da confiabilidade de células a combustível teve um aumento significativo nestes últimos 10-15 anos. Este aumento coincide com a fase em que os projetos de células a combustível começaram a evoluir em relação às metas de eficiência, diversidade de combustível, tamanho (volumétrico e gravimétrico) e flexibilidade no perfil operacional. Para a maioria destes aspectos, a análise das células a combustível pode ser feita com base na informação de campo obtida no início de sua vida útil (*beginning-of-life*) ou, ainda, valendo-se de experimentos de curta duração. Por outro lado, a durabilidade das células a combustível, que é o principal aspecto associado ao conceito de confiabilidade, difere dos demais requisitos, pois requer uma quantidade significativa de tempo e de recursos para ser avaliada. No entanto, este requisito tornou-se fundamental para uma melhor aceitação desta tecnologia, tendo em vista a competitividade entre as empresas e os padrões elevados de consumo no mercado de energia.

Na maioria dos trabalhos publicados na literatura, o enfoque principal foi identificar e fazer uma análise qualitativa dos fatores que causam a degradação das células a combustível e os efeitos observados em seu desempenho. Uma compreensão melhor dos mecanismos de degradação, ou causas de falhas, destes dispositivos é fundamental para o desenvolvimento de novos componentes, escolha de materiais alternativos e aprimoramento dos processos de produção. Sendo assim, as publicações que abordam estes temas são, na sua grande maioria, no campo da eletroquímica, engenharia química e ciência dos materiais.

Fowler et al. (2002; 2005), em trabalhos acadêmicos realizados no Colégio Militar Real do Canadá, propuseram um modelo semi-empírico, baseado em um modelo eletroquímico generalizado de estado estacionário (*Generalised Steady State Electrochemical Model*), para explicar a queda do potencial elétrico da célula a combustível do tipo PEM em razão de seu envelhecimento. O modelo

resultante é complexo, com a maioria dos termos sendo derivados a partir da teoria ou com coeficientes que apresentam uma base teórica, mas incluindo, também, parâmetros empíricos para tratar das mudanças no desempenho da célula.

Wilkinson e St-Pierre (2003), representando a empresa Ballard Power Systems (Canadá), apresentaram, no Capítulo 47 (*Durability*) do *Handbook of Fuel Cells*, uma compilação de trabalhos sobre testes de durabilidade de células a combustível e destacaram os seguintes aspectos: métodos experimentais disponíveis para avaliação da degradação da célula a combustível, tipos de membranas usadas nos testes, tamanhos (ou área ativa) das células a combustível testadas, tipos de combustível e oxidante usados, duração dos testes, etc. Ressaltaram que, em geral, os estudos apresentaram muitas diferenças em relação às condições operacionais do sistema, aos projetos dos MEAs e aos itens de *hardware* usados nos testes, impedindo uma comparação direta de seus resultados. Além disso, verificaram que, em muitos casos, vários detalhes que podem ter impacto significativo na durabilidade das células a combustível foram omitidos nos textos publicados. Apresentaram, também, descrições detalhadas sobre os principais fatores que devem ser investigados, quando aplicáveis, para se avaliar a degradação de células a combustível do tipo PEM, que são:

- gerenciamento da água (efeitos produzidos pelo excesso de água ou pela desidratação da membrana condutora iônica);
- presença de impurezas (efeitos produzidos por contaminantes iônicos);
- uso de reagentes de reforma (efeito da redução dos sítios de eletro-oxidação do hidrogênio pela adsorção do monóxido de carbono);
- uso de materiais alternativos (efeitos produzidos pelo uso de materiais de custo mais baixo e/ou cargas menores de catalisador);
- controle da operação do sistema (efeitos produzidos por condições operacionais dinâmicas, normalmente exigidas nas aplicações em transporte, ou por variações nas condições de temperatura, pressão, estequiometria dos gases reagentes, tipo de oxidante e de combustível, umidade, etc.);
- uniformidade da célula (efeito da falta de condições uniformes na área ativa da célula).

Fowler et al. (2003), no Capítulo 50 (*Reliability issues and voltage degradation*) do *Handbook of Fuel Cells*, comentaram que estudos de confiabilidade de sistemas compostos por células a combustível são difíceis de se conduzir, sobretudo quando se espera atingir o final da vida útil do sistema (*end-of-life*) para fazer esta avaliação. Isto se deve ao fato de que os projetos evoluem rapidamente e uma análise efetuada nas fases iniciais de desenvolvimento de um protótipo torna-se mais eficiente para a aplicação de ações corretivas. Os autores citaram alguns atributos considerados necessários para que uma unidade estacionária de geração de energia com tecnologia de células a combustível atinja credibilidade comercial. São estes: tempo de vida mínimo de 40.000 horas; tempo de operação ininterrupta de 8.000 horas, para uma potência superior a 80% do valor nominal; vida útil de 25 anos para os demais equipamentos da planta (*balance-of-plant*); e disponibilidade maior do que 90%, sendo preferível um valor superior a 95%.

Kundu et al. (2006), num trabalho conjunto entre a Universidade de Waterloo (Canadá) e a empresa Ion Power (EUA), apresentaram um esquema para classificação de causas, modos e efeitos relacionados às falhas de células a combustível do tipo PEM, com o intuito de fazer uma avaliação qualitativa de cada componente. Os autores sugeriram que este esquema fosse considerado no desenvolvimento de uma Análise de Modos de Falha e Efeitos, conhecida por *FMEA* (iniciais do termo em inglês *Failure Mode and Effect Analysis*), dos componentes da célula. As causas das falhas foram classificadas em (i) aspectos de qualidade na produção da célula (propriedades dos materiais, anomalias morfológicas e montagem da célula); (ii) condições operacionais do sistema; e (iii) ações de manutenção. Os modos de falha foram classificados em: (i) mecânicos; (ii) químicos / eletroquímicos; e (iii) térmicos. Os efeitos das falhas foram classificados tendo em vista o impacto no desempenho da célula, que são: (i) perda de estabilidade; (ii) perda de potencial elétrico; e (iii) diminuição do tempo de vida da célula a combustível.

Bruijn et al. (2008), da Universidade de Tecnologia de Eindhoven (Países Baixos), publicaram um trabalho de revisão sobre questões envolvendo durabilidade e degradação de componentes de células a combustível do tipo PEM. Neste estudo, os autores usaram fluxogramas para representar as relações entre os processos que têm influência na ocorrência das falhas (fabricação e

condições operacionais), os mecanismos de degradação e os efeitos observados durante a operação das células. Estes fluxogramas foram elaborados para membranas poliméricas, eletrodos, placas bipolares e selos de *stacks* (empilhamentos) de células a combustível do tipo PEM. No levantamento efetuado pelos autores, as células a combustível, em condições normais ou quase ideais de operação (carga constante, umidade relativa próxima de 100% e temperatura máxima de operação de 75 °C), apresentaram taxas de queda de potencial elétrico de 1 a 2 $\mu\text{V h}^{-1}$. Nestas condições, o mecanismo de degradação dominante foi a redução na capacidade de transporte de água em estado líquido pela camada difusora de gases e, na sequência, apareceram degradação química da membrana PFSA (*perfluorsulfonic acid*), aumento do tamanho das partículas de platina (Pt) do catalisador, deterioração dos selos, etc. Observaram, também, que a taxa de queda de potencial elétrico pode aumentar em várias ordens de grandeza quando as condições operacionais incluem ciclos de carga, ciclos liga/desliga, ciclos de umidificação, níveis baixos de umidificação, temperaturas elevadas e falta de combustível para a célula a combustível. Além disso, a corrosão do carbono, que normalmente não ocorre em condições operacionais mais estáveis, foi indicada como mecanismo de degradação dominante durante ciclos liga/desliga e em testes que simulavam o esgotamento do combustível para a célula a combustível.

Muitas publicações trataram de estudos específicos para os componentes da célula a combustível (membrana, catalisador, suporte de carbono, camada difusora de gases, etc.) e reforçaram conhecimentos já adquiridos sobre alguns mecanismos de degradação. No entanto, a informação disponível na literatura ainda é insuficiente para se avaliar quantitativamente as contribuições dos diferentes mecanismos sobre a taxa global de degradação da célula a combustível, ficando difícil elencá-los numa ordem de criticidade.

No que diz respeito ao aspecto quantitativo, vários tipos de testes têm sido usados para se avaliar os requisitos de durabilidade das células a combustível. Os protocolos de testes variam conforme a aplicação que será dada aos dispositivos, que pode ser: transporte (veículos automotivos leves, ônibus de passageiros, veículos espaciais, trens, empilhadeiras, etc.); equipamentos portáteis (computadores, telefones celulares, etc.); e unidades estacionárias de geração de energia (geração de energia de emergência - *backup power*, geração

de energia auxiliar - *auxiliary power units* e geração distribuída de energia – *distributed power generation*). Esta última aplicação abrange, também, centrais de co-geração, ou seja, ciclos combinados de eletricidade e calor para residências e instalações comerciais.

St-Pierre e Jia (2002), pesquisadores da Ballard Power Systems (Canadá), realizaram um teste de vida de longa duração (11.000 horas) com um *stack* (empilhamento) de oito células a combustível do tipo PEM para aplicação na indústria aeroespacial, alimentadas com hidrogênio e oxigênio, e obtiveram uma taxa de queda de potencial elétrico bem baixa ($< 2 \mu\text{V h}^{-1}$). Não observaram a ocorrência de vazamentos externos ou vazamentos entre os compartimentos do cátodo e do ânodo das células. Os mecanismos de degradação identificados incluíram perdas de potencial relacionadas ao transporte massa devido a mudanças na propriedade hidrofílica do substrato do catalisador e oxidação dos selos. Na época, os resultados obtidos atendiam ao requisito de tempo de vida mínimo de 10.000 horas para aplicação em ônibus espacial, estabelecido pela NASA (*National Aeronautics and Space Administration*), e representaram um passo importante para a redução de custos em relação ao sistema de voo composto por células a combustível alcalinas (*AFC*).

Knights et al. (2004), também da Ballard Power Systems (Canadá), realizaram vários testes com células unitárias e pequenos *stacks* (empilhamentos) de células a combustível dos tipos PEM e de metanol direto (*DMFC*), simulando condições operacionais fora das especificações normais para estes tipos de células, observando os efeitos produzidos e discutindo estratégias para mitigação destes efeitos, quer seja por meio de dispositivos de controle do sistema ou por melhorias nos projetos das células. As condições operacionais adversas simuladas foram: fluxo baixo de reagentes, nível alto/baixo de umidificação da célula e temperatura alta/baixa de operação da célula. Cada teste abordou um tipo de célula a combustível ou *stack* (empilhamento) de células, assim como uma condição adversa diferente. Algumas células testadas já estavam com seus projetos otimizados. Assim, as células a combustível apresentaram tempos de vida que variaram de 1.000 a 13.000 horas, incluindo ocorrências de falhas severas para algumas condições. Além dos resultados numéricos, as descrições sobre mecanismos de degradação, causas de falha e efeitos observados, considerando a simulação dos desvios nas variáveis do sistema, foram

detalhadas. Estas descrições seriam úteis para a elaboração de um estudo de perigos e operabilidade, conhecido por *HazOp* (*Hazard and Operability Study*), para células a combustível do tipo PEM.

Cleghorn et al. (2006), da empresa norte-americana W.L. Gore Associates, relataram os resultados de um teste de vida de 26.300 horas (≈ 3 anos) com célula a combustível do tipo PEM unitária contendo um MEA comercial, em condições de operação que simulavam as aplicações estacionárias deste dispositivo. Neste experimento, o final da vida do MEA foi marcado pela falha da membrana (*crossover* de hidrogênio muito elevado, excedendo o valor pré-determinado como critério de falha). Além disso, a taxa de queda do potencial elétrico da célula foi calculada entre 4 e 6 $\mu\text{V h}^{-1}$, operando numa densidade de corrente constante de 800 mA cm^{-2} .

Liu e Case (2006), na Universidade Estadual e Instituto Politécnico da Virginia (EUA), testaram duas células a combustível do tipo PEM idênticas, em condições operacionais distintas, com o objetivo de comparar os resultados obtidos. Um dos MEAs foi testado no modo de corrente constante, para servir como controle, e o outro MEA foi submetido a ciclos de corrente. Os pesquisadores demonstraram que a taxa de *crossover* de hidrogênio aumentou significativamente após 500 horas de ciclagem de corrente, devido à formação de furos / orifícios (*pinhole*) na membrana, considerada uma das causas dominantes de degradação. Neste teste, a célula a combustível atingiu o final de sua vida útil após 1.000 horas de operação. Por outro lado, a taxa de *crossover* de hidrogênio permaneceu aproximadamente constante para o MEA testado em estado estacionário. O MEA usado para controle sofreu limitações de transporte de massa (polarização por difusão) e este fenômeno foi considerado a principal fonte de perda de desempenho da célula. Neste trabalho, foi determinado um modelo matemático semi-empírico, descrito com mais detalhes em Liu (2006), para fazer previsão da durabilidade das células a combustível do tipo PEM em pontos específicos do tempo. Os resultados previstos pelo modelo mostraram forte aderência aos resultados experimentais. No entanto, os autores concluíram que o poder de previsão do modelo poderia ser melhorado e sugeriram a inclusão de outras variáveis dependentes do tempo, relacionadas aos componentes da célula a combustível.

Schmittinger e Vahidi (2008), na Universidade de Clemson (EUA), compilaram vários trabalhos sobre testes de durabilidade de células a combustível do tipo PEM e reportaram os valores observados das taxas de queda de potencial elétrico. O objetivo principal da publicação, todavia, foi apresentar uma discussão sobre mecanismos de degradação/ causas de falha, assim como sobre efeitos no desempenho das células a combustível. Esta pesquisa mostrou que as principais causas de perda de desempenho e diminuição da vida útil de células a combustível do tipo PEM estão associadas ao gerenciamento inadequado da água para umidificação da membrana, falha no controle do fluxo de reagentes (falta de combustível/oxidante), corrosão e reações químicas em componentes da célula. Uma tabela com vários resultados de testes de longa duração de células a combustível do tipo PEM foi apresentada e se encontra reproduzida na TAB. 3-1. Nesta tabela, pode-se verificar que as taxas de queda do potencial elétrico variam no intervalo de 0,5 a 120 $\mu\text{V h}^{-1}$, sendo que a maior parte está no intervalo de 2 a 6 $\mu\text{V h}^{-1}$.

Wu et al. (2008a), numa parceria entre o Instituto para Inovação de Células a Combustível, ligado ao Centro Nacional de Pesquisa do Canadá, e a Universidade de British Columbia, elaboraram um trabalho de revisão, no qual destacaram, numa análise sistemática, os mecanismos de degradação aos quais estão sujeitos os principais componentes de uma célula a combustível do tipo PEM (membrana, catalisador e camada catalisadora, camada difusora de gases, placa de difusão de gás e máscara de vedação). O estudo teve por objetivo, também, indicar estratégias de mitigação para reduzir a degradação de cada componente analisado. Além disso, fizeram um trabalho de levantamento bem abrangente, compilado em tabelas, com os resultados obtidos em testes de vida de longa duração e testes de vida acelerados, publicados no período de 1998 a 2008. Estas tabelas estão reproduzidas nas TAB. 3-2 e 3-3. Na TAB. 3-2, referente aos resultados de testes de vida em estado estacionário, as taxas variam no intervalo de 1 a 4.000 $\mu\text{V h}^{-1}$, com a maior parte das observações no intervalo de 2 a 6 $\mu\text{V h}^{-1}$. Na TAB. 3-3, referente aos testes de vida acelerados, os valores observados estão no intervalo de 0,5 a 22.500 $\mu\text{V h}^{-1}$, com metade dos valores acima de 50 $\mu\text{V h}^{-1}$.

TABELA 3-1 – Resultados de testes de durabilidade de longa duração realizados em condições laboratoriais com células a combustível do tipo PEM em estado estacionário (folha 1 de 2)

Característica do item / teste	Referência	Tempo de teste (horas)	Taxa de queda de potencial elétrico ($\mu\text{V h}^{-1}$)
Operação com gás de reforma, 4 ciclos térmicos com duração > 1.200 horas	C. Sishla, G. Koncar, R. Platon, S. Gamburgzev, Journal of Power Sources 71 (1998) 249.	5100	6
Stack de células a combustível da Ballard (Mk5R)	K. Washington, Proceedings Fuel Cell Seminar 2000, Portland, U.S.A., 2000, p.468.	4700	6
Stack de células a combustível da Ballard (Mk6000)	K. Washington, Proceedings Fuel Cell Seminar 2000, Portland, U.S.A., 2000, p.468.	8000	2,2
-	U. Pasaogullari, C.Y. Wang, J. Electrochem. Soc. 152 (2) (2005) A380-A390.	4000	4,3
Operação com gás de reforma	H. Maeda, A. Yoshimura, H. Fukumoto, Proceedings Fuel Cell Seminar 2000, Portland, U.S.A., 2000, p.379.	5000	6
Operação não contínua, ciclos liga-desliga, tempo de estocagem longo, desidratação, encharcamento	M. Fowler, J.C. Amphlett, R.F. Mann, B.A. Peppley, P.R. Roberge, J. New Mat. Electrochem. Syst. 5 (2002) 255.	600	120
-	E. Endoh, S. Terazono, H. Widjaja, Abstract 89, Electrochem. Soc. Meeting Abstracts, Salt Lake City, U.S.A., 2002.	4000	2
Stack pequeno de células a combustível operando com metano de reforma, densidade de corrente $0,5 \text{ A cm}^{-2}$	S.D. Knights, K.M. Colbow, J. St-Pierre, D.P. Wilkinson, J. Power Sources 127 (2004) 127-134.	13000	0,5
Camada difusora Toray TGP 120, densidade de corrente 600 mA cm^{-2} , temperatura do stack 65-70 °C, H_2 / O_2 umidificados	Scholta, N. Berg, P. Wilde, L. Jorissen, J. Garche, J. Power Sources 127 (2004) 206-212.	2500	20

Fonte – Schmittinger e Vahidi (2008)

TABELA 3-1 – Resultados de testes de durabilidade de longa duração realizados em condições laboratoriais com células a combustível do tipo PEM em estado estacionário (folha 2 de 2)

Característica do item / teste	Referência	Tempo de teste (horas)	Taxa de queda de potencial elétrico ($\mu\text{V h}^{-1}$)
Camada difusora SIGRACET® SGL-10BB, densidade de corrente 300 mA cm^{-2} , temperatura do <i>stack</i> $55 \text{ }^\circ\text{C}$, H_2 1,3 bar - seco / O_2 pressão ambiente - seco	J. Scholta, N. Berg, P. Wilde, L. Jorissen, J. Garche, J. Power Sources 127 (2004) 206-212.	2500	60
Densidade de corrente 400 mA cm^{-2} , temperatura da célula $60 \text{ }^\circ\text{C}$, H_2 / O_2 umidade relativa 100%, pressão ambiente	X. Cheng, L. Chen, C. Peng, Z. Chen, Y. Zhang, Q. Fan, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A48-A52.	4000	3,1
Densidade de corrente $1,0 \text{ A cm}^{-2}$, potencial 0,64 V	X. Wang, D. Myers, R. Kumar, Proceedings of the Fuel Cells Durability, 1st ed., Washington, DC, 2006, pp. 151-162.	1000	54
1000 horas em estado estacionário com taxa de queda de potencial de $2 \mu\text{V h}^{-1}$; em seguida, teste cíclico acelerado	V. Lightner, DOE Hydrogen Program, Record 5036, 2006.	4000	20
estado estacionário, densidade de corrente $1,5 \text{ A cm}^{-2}$, temperatura da célula $80 \text{ }^\circ\text{C}$, H_2/O_2 umidade relativa 75% , pressão dos gases 15 psig, taxa de fluxo H_2/O_2 1,2/2,0	R. Borup, D. Wood, J. Davey, P. Welch, F. Garzon, DOE Hydrogen Review, Presentation, 2006 R. Borup, D. Wood, J. Davey, P. Welch, F. Garzon, DOE Hydrogen Review, FY 2006 Annual Progress Report.	1000	12
célula unitária, densidade de corrente 800 mA cm^{-2} , temperatura da célula $70 \text{ }^\circ\text{C}$, H_2/O_2 umidade relativa 100%	S.J.C. Cleghorn, D.K. Mayfield, D.A. Moore, J.C. Moore, G. Rusch, T.W. Sherman, N.T. Sisofo, U. Beuscher, J. Power Sources 158 (2006) 446-454.	26300	4 - 6

Fonte – Schmittinger e Vahidi (2008)

TABELA 3-2 – Resultados de testes de vida de células a combustível do tipo PEM em estado estacionário

Referência	Tempo de teste	Taxa de queda de potencial elétrico
	(horas)	($\mu\text{V h}^{-1}$)
<i>T. Ralph, Platinum Met. Rev. 41 (1997) 102–113</i>	5000	4
<i>J. St-Pierre, D.P. Wilkinson, S. Knights, M. Bos, J. New Mater. Electrochem. Syst. 3 (2000) 99–106</i>	5000	1
<i>K. Washington, Proceedings of Fuel Cell Seminar 2000, Portland, USA, November, 2000, pp. 468–472</i>	4700	6
-	8000	2,2
<i>E. Endoh, S. Terazono, H. Widjaja, The Electrochem. Soc. 202nd Meeting Abstracts, Salt Lake City, USA, 2002 (abstract 89)</i>	4000	2
<i>O. Yamazaki, M. Echigo, T. Tabata, Proceedings of Fuel Cell Seminar 2002, Palm Springs, USA, November, 2002, pp. 105–108</i>	8000	2 - 3
<i>J. St-Pierre, N. Jia, J. New Mater. Electrochem. Syst. 5 (2002) 263–271</i>	11000	2
<i>M.W. Fowler, R.F. Mann, J.C. Amphlett, B.A. Peppley, P.R. Roberge, J. Power Sources 106 (2002) 274–283</i>	1350	11
<i>S.Y. Ahn, S.J. Shih, H.Y. Ha, S.A. Hong, Y.C. Lee, T.W. Lim, I.H. Oh, J. Power Sources 106 (2002) 295–303</i>	1800	> 4000
<i>X. Cheng, L. Chen, C. Peng, Z. Chen, Y. Zhang, Q. Fan, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A48–A52</i>	4000	3,1
<i>J. Scholta, N. Berg, P. Wilde, L. Jorissen, J. Garche, J. Power Sources 127 (2004) 206–212</i>	2500	20
<i>S.J.C. Cleghorn, D.K. Mayfield, D.A. Moore, J.C. Moore, G. Rusch, T.W. Sherman, N.T. Sisofo, U. Beuscher, J. Power Sources 158 (2006) 446–454</i>	26300	4 - 6

Fonte – WU et al. (2008a)

Marrony et al. (2008) estudaram propriedades mecânicas e eletroquímicas de membranas poliméricas, tomando por base o Nafion®. Realizaram testes de longa duração em condições severas de temperatura para a célula a combustível e procuraram estabelecer uma correlação entre o número de ciclos do teste de envelhecimento e o tempo de vida observado durante o teste de longa duração.

Zhang et al. (2009), no Canadá, desenvolveram um trabalho de revisão na área de testes de vida acelerados para estudo de durabilidade de células a combustível do tipo PEM, com enfoque nos componentes do MEA. Apresentaram um resumo completo referente a fatores de estresse aplicados, mecanismos de degradação observados, variáveis do sistema que podem dar indicação da degradação e efeitos no desempenho da célula a combustível.

TABELA 3-3 – Exemplos de resultados de testes de vida acelerados de células a combustível do tipo PEM

Referência	Fator de aceleração do teste	Tempo de teste	Taxa de queda do potencial elétrico
		(horas)	($\mu\text{V h}^{-1}$)
<i>C. Sishla, G. Koncar, R. Platon, S. Gamburzev, J. Power Sources 71 (1998) 249–255</i>	Combustível de reforma	5100	6
<i>T. Nakayama, Proceedings of Fuel Cell Seminar 2000, Portland, USA, 2000, pp. 391–394</i>	Combustível de reforma	4000	4,3
<i>T. Isono, S. Suzuki, M. Kaneko, Y. Akiyama, Y. Miyake, I. Yonezu, J. Power Sources 86 (2000) 269–273</i>	Combustível de reforma	2000	10
<i>H. Meada, A. Yoshimura, H. Fukumoto, Proceedings of Fuel Cell Seminar 2000, Portland, USA, 2000, pp. 379–400</i>	Combustível de reforma	5000	6
<i>S. Sakamoto, A. Fujii, K. Shindo, S. Yoshida, S. Yoshida, K. Nakato, N. Nishizawa, Proceedings of Fuel Cell Seminar 2000, Portland, USA, 2000, pp. 85–94</i>	Ciclos liga/desliga		50 - 90
<i>M. Fowler, J.C. Amphlett, R.F. Mann, B.A. Peppley, P.R. Roberge, J. New Mater. Electrochem. Syst. 5 (2002) 255–262</i>	Ciclos de umidade	600	120
<i>E.A. Cho, J.J. Ko, H.Y. Ha, S.A. Hong, K.Y. Lee, T.W. Lim, I.H. Oh, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A661–A665</i>	Ciclos térmicos		4200
<i>S.D. Knights, K.M. Colbow, J. St-Pierre, D.P. Wilkinson, J. Power Sources 127 (2004) 127–134</i>	Combustível de reforma de metano/ baixa umidade	13000	0,5
<i>M. Oszczypok, D. Riemann, U. Kronenwett, M. Kreideweis, M. Zedda, J. Power Sources 145 (2005) 407–415</i>	Partida a frio		22500
<i>J. Xie, D.L. Wood III, D.M. Wayne, T.A. Zawodzinski, P. Atanassov, R.L. Borup, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A104–A113</i>	Umidade sobre-saturada	1916	60
-	-	1000	54
<i>J. Yu, T. Matsuura, Y. Yoshikawa, M.N. Islam, M. Hori, Electrochem. Solid-State Lett. 8 (2005) A156–A158</i>	Baixa umidade	2700	21
<i>E. Endoh, H. Kawazoe, S. S. Honmura, Proceedings of Fuel Cell Seminar 2006, Honolulu, Hawaii, USA, November, 2006, pp. 284–287.</i>	Alta temperatura/ baixa umidade	3500	3
<i>B. Du, R. Pollard, J. Elter, Proceedings of Fuel Cell Seminar 2006, Honolulu, Hawaii, USA, November, 2006, pp. 61–64</i>	Partida a frio/ desligamento a quente	1900	70 - 800
<i>H. Xu, M. Wu, Y. Liu, V. Mittal, R. Vieth, H.R. Kunz, L.J. Bonville, J.M. Fenton, ECS Trans. 3 (2006) 561–568</i>	Alta temperatura/ baixa umidade	1000	< 10
<i>J.E. Owejan, P.T. Yu, R. Makharia, ECS Trans. 11 (2007) 1049–1057</i>	Ciclos liga/ desliga		212

Fonte – WU et al. (2008a)

Pesquisadores do Laboratório Nacional de Los Alamos (EUA) publicaram vários trabalhos sobre transporte de água para umidificação da membrana e testes de durabilidade de células a combustível do tipo PEM (Borup et al., 2004; 2005; 2006a; 2006b; Mukundan et al., 2010; Rockward et al., 2010). Um grupo de pesquisa sobre membranas, da 3M Company, usou a modelagem estatística para prever o tempo de vida do MEA em condições normais de operação, valendo-se de dados obtidos em testes de vida acelerados pelo fator de estresse de temperatura (Hicks et al., 2005; 2006). Entretanto, poucos trabalhos apresentam modelos de previsão do tempo de vida de células a combustível com base em resultados de testes de vida acelerados.

Há uma tendência mundial em se adotar como referência as metas de durabilidade estabelecidas pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos (U.S. DOE). O U.S. DOE é a agência governamental que financia o maior número de pesquisas básicas e aplicadas nos EUA. Naquele país, este departamento supervisiona os vários laboratórios nacionais, assim como coordena, no nível nacional, muitos programas de tecnologias específicas envolvendo indústrias, universidades, outras agências governamentais e demais parceiros. Em virtude desta atribuição importante, o U.S. DOE exerce muita influência nas tecnologias que são desenvolvidas e lançadas no mercado dos EUA.

O U.S. DOE, no seu escritório de “Eficiência Energética e Energia Renovável” (“DOE’s Office of Energy Efficiency and Renewable Energy – EERE”), tem um programa amplo na área de células a combustível e produção de hidrogênio, no qual são delineadas as principais atividades a serem desenvolvidas pelos laboratórios, universidades e empresas dos EUA. Estas atividades são apresentadas num plano plurianual, no qual são estabelecidos, também, os objetivos técnicos propostos para o período. Na página institucional do U.S. DOE na internet, a publicação mais recente deste plano plurianual apresenta as atividades para o período 2011–2020 e destaca as seguintes metas (United States Department of Energy, 2013a):

“Até 2020, desenvolver sistemas de células a combustível para geração distribuída e micro-centrais de co-geração (5 kW), operando com gás natural ou gás liquefeito de petróleo, que atinjam uma eficiência elétrica de 45% e durabilidade de 60.000 horas a um custo de \$ 1.500 kW⁻¹.”

Com base nesta publicação, pode-se verificar, também, que a eficiência elétrica destes sistemas, no estágio atual de desenvolvimento, está na ordem de 34-40%, o tempo de vida operacional está em torno de 12.000 horas e o custo na faixa de \$ 2.300 kW⁻¹ a \$ 4.000 kW⁻¹.

Além disso, anualmente o U.S. DOE lança um relatório de progresso, no qual as instituições contratadas descrevem os seus trabalhos, avanços obtidos e atividades futuras. Dentre as várias instituições participantes do programa norte-americano, são citadas, a seguir, as que realizam estudos de durabilidade de células a combustível do tipo PEM: *Argonne National Laboratory (ANL); Los Alamos National Laboratory (LANL); Oak Ridge National Laboratory (ORNL); National Renewable Energy Laboratory (NREL); University of Connecticut;*

Clemson University; 3M Company; Dupont Fuel Cells; Nuvera Fuel Cells; UTC Power, e outras.

No período de 2003 a 2012, o U.S. DOE gastou US\$ 2,5 bilhões em pesquisa, desenvolvimento e demonstração na área de células a combustível e hidrogênio, o que representou menos de 1% do orçamento total deste departamento. Além disso, este montante representa menos do que 2% do investimento global na indústria de biomassa, eólica e solar em um ano apenas. Estes recursos resultaram na redução, em mais de 80%, desde 2002, do custo das células a combustível, 363 patentes e 35 tecnologias comerciais lançadas no mercado (United States Department of Energy, 2013b).

Para que resultados quantitativos de testes de vida de células a combustível sejam comparados entre si ou usados como referência neste trabalho de doutorado e em outros, é importante conhecer as características dos dispositivos testados, os protocolos de teste adotados e as condições operacionais do sistema durante os testes, além de outros fatores que podem exercer influência no desempenho das células. Estas informações costumam estar incompletas nos trabalhos publicados na literatura. Assim, muitos autores citam a necessidade de se dispor de protocolos de teste padronizados para toda a área de pesquisa com células a combustível, de modo a permitir que os resultados obtidos nas várias empresas e instituições de pesquisa possam ser comparados entre si (Yuan et al., 2011).

Neste ponto, podem ser destacados os procedimentos de teste padronizados pelo *Joint Research Centre – Institute for Energy* (JRC-IE), financiado pela Comissão Européia, que foram desenvolvidos no âmbito de um projeto intitulado “*Fuel Cell Systems Testing, Safety & Quality Assurance - FCTES^{QA}*” (Malkow et al., 2010a, 2010b, 2010c, 2011). Estes protocolos visaram formar uma base pré-normativa e pré-regulamentar a ser estabelecida na União Européia, com o suporte da “Parceria Internacional para a Economia do Hidrogênio (*International Partnership for the Hydrogen Economy - IPHE*)”, e foram recomendados por profissional do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO), representante do Brasil nesta parceria.

Yuan et. al. (2011) fizeram uma revisão dos protocolos de teste elaborados pelo U.S. DOE (United States Department of Energy, 2007) e pelo *U.S. Fuel Cell Council* (United States Fuel Cell Council, 2009), que, em particular,

estabelecem planos para testes de vida acelerados para cada um dos principais componentes das células a combustível do tipo PEM.

Outro órgão normativo importante que promove grupos de trabalho para padronização de métodos de teste para células a combustível é a *International Electrotechnical Commission* (IEC), que possui estreita colaboração com a *International Organization for Standardization* (ISO). As especificações técnicas em elaboração na IEC (International Electrotechnical Commission, 2009) também estão baseadas nos protocolos publicados pelo USFCC (EUA) e JRC-IE (Comissão Européia).

4 METODOLOGIA DE ANÁLISE

A metodologia de análise proposta para este estudo incluiu uma técnica qualitativa de investigação de falhas das células a combustível do tipo PEM e a análise estatística de dados de desempenho e durabilidade destes dispositivos.

4.1 Análise qualitativa de falhas das células a combustível

A etapa inicial do estudo de confiabilidade das células a combustível do tipo PEM produzidas no IPEN consistiu em identificar e fazer uma avaliação qualitativa das possíveis falhas associadas ao funcionamento destes dispositivos, servindo como etapa preliminar para a realização dos testes de vida e para a análise estatística dos dados de confiabilidade.

A técnica aplicada nesta etapa foi a Análise de Modos de Falha e Efeitos, mais conhecida por FMEA, que são as iniciais do termo em inglês *Failure Mode and Effect Analysis* (Borges et al., 1996; Freitas e Colosimo, 1997; McDermott et al., 2000). A FMEA é uma técnica de análise indutiva, sistemática e detalhada, cujos objetivos são identificar todas as possíveis falhas de um produto ou processo, investigar as causas, avaliar os efeitos, verificar os recursos existentes para detecção e controle das falhas e definir ações preventivas ou corretivas necessárias para eliminar as causas ou atenuar os efeitos indesejáveis das falhas. É muito recomendada para a fase de desenvolvimento tecnológico de um produto ou processo, quando é importante identificar e hierarquizar as falhas críticas de cada componente do produto ou de cada etapa do processo, suas causas e consequências no desempenho do produto ou do processo como um todo. A FMEA é uma técnica de análise de confiabilidade citada textualmente na norma ISO 9004, a qual tem equivalência com a norma NB-9004 da ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas (Freitas e Colosimo, 1997).

A FMEA elaborada para as células a combustível do tipo PEM unitárias produzidas no IPEN foi uma FMEA de produto e, portanto, teve como enfoque principal investigar os modos de falha que podem afetar o funcionamento destes

dispositivos. Uma FMEA de processo poderia ser aplicada, por exemplo, ao processo de produção do MEA, tendo em vista sua melhoria ou otimização. Este tipo de aplicação, no entanto, estava fora do escopo deste trabalho. Na FMEA de produto efetuada neste estudo, foram tomados por base vários trabalhos citados no capítulo 3 de Revisão da Literatura e, particularmente, o artigo elaborado por Borup et al. (2007), no qual foram analisados os mecanismos de degradação e modos de falha dos principais componentes deste tipo de célula. Além disso, o conhecimento de especialistas do IPEN nas áreas de química, eletroquímica, eletrocatalise e das características específicas das células a combustível produzidas neste instituto foram fundamentais para o cumprimento desta etapa do estudo.

É importante ressaltar que inúmeros fatores podem afetar o desempenho e a durabilidade das células a combustível, tais como: condições ambientais, condições operacionais, modos de operação do sistema, configuração da célula a combustível, componentes e materiais usados, processo de fabricação, processo de montagem, presença de impurezas ou contaminantes no processo, fatores humanos, etc. Todos estes fatores foram considerados no desenvolvimento da FMEA e suas contribuições avaliadas.

O resultado da FMEA foi documentado em tabelas, que é o formato padrão para este tipo de análise, e é apresentado na seção 6.1 do capítulo 6 (Resultados). As descrições dos campos incluídos na tabela da FMEA são dadas a seguir:

- *Item*: É um termo genérico usado para representar, indistintamente, qualquer estrutura, sistema, equipamento, dispositivo, componente, parte, etc., que possa ser considerado individualmente para análise. Neste trabalho, o termo “dispositivo” foi usado para designar uma célula a combustível unitária e o termo “componente” para designar os itens que a compõem.
- *Descrição / Função*: Descrição concisa e exata das características do item e das tarefas que o item deve desempenhar.
- *Modo de falha*: É a maneira pela qual o item pode parar de realizar a função designada. Em outras palavras, é a descrição da falha em termos físicos/químicos, identificando-se os requisitos funcionais que não estão sendo cumpridos pelo item.

- *Efeito da falha*: Caracteriza a consequência e a importância da ocorrência do modo de falha do item. O efeito pode ser local (não afeta outros itens) ou global (pode afetar outras funções ou itens). Um modo de falha pode produzir mais de um efeito no funcionamento do item.
- *Possíveis causas da falha*: Evento ou sequência de eventos que impedem que o item realize a função designada. São as circunstâncias durante o projeto, fabricação, montagem ou funcionamento do item que induzem a um mecanismo de falha e podem dar origem ao modo de falha.
- *Recursos para detecção ou controle da falha*: Meio ou procedimento usado para reconhecer que o item apresenta uma falha ou medidas de controle existentes que podem evitar a ocorrência da falha.
- *Ações recomendadas*: ações preventivas ou corretivas que podem ser implantadas no sistema para evitar a ocorrência futura da falha ou mitigar seus efeitos.

4.2 Análise quantitativa dos dados de desempenho e durabilidade das células a combustível

Para a etapa de análise quantitativa de confiabilidade das células a combustível do tipo PEM, foram propostas duas abordagens principais: (i) análise dos dados de desempenho das células a combustível, considerando os registros das medidas de potencial elétrico e densidade de potência obtidos ao longo do tempo; e (ii) análise dos tempos de falha (ou tempos de vida), cobrindo o aspecto referente à durabilidade das células a combustível (Nelson, 1982; Borges et al., 1996; Freitas e Colosimo, 1997; Meeker e Escobar, 1998).

Os dados amostrais necessários para estas análises costumam ser obtidos de duas fontes principais: (i) informações de campo, ou seja, dados provenientes dos registros de operação e manutenção de dispositivos comerciais que se encontram em funcionamento, similares ao que estão em estudo; e (ii) dados de testes realizados em protótipos dos itens em estudo. Considerando que não havia dados de campo disponíveis sobre as células a combustível do tipo PEM em estudo, por serem dispositivos em fase de desenvolvimento, e por tratar-se, muitas vezes, de dados proprietários das empresas de tecnologia, foi necessário obter estes dados por meio de testes de vida, denominados, também, de testes de confiabilidade ou testes de durabilidade. Assim, os dados de

desempenho e durabilidade foram obtidos por meio de testes, nos quais foram simuladas condições reais de operação, tanto estáveis quanto dinâmicas, das células a combustível do tipo PEM. Na seção 5.2 do capítulo 5, referente à parte experimental deste trabalho, encontra-se a descrição completa dos testes de vida realizados, incluindo a definição dos tipos de teste e os protocolos aplicados, a descrição das estações de teste instaladas no laboratório do IPEN e as condições operacionais do sistema durante os testes.

Para efeito deste estudo, considerou-se que um desempenho muito aquém do esperado da célula a combustível durante um teste de vida, decorrente de perdas irreversíveis (degradação mecânica severa da membrana, trinca na superfície da camada catalisadora do EDG, corrosão do suporte de carbono, etc.) caracterizou uma falha deste dispositivo. Assim, foi adotado o critério de que quando o potencial elétrico da célula a combustível caísse abaixo de 0,3 V, o tempo decorrido até este instante seria registrado como tempo de falha deste dispositivo e o teste deveria ser encerrado. Este critério foi baseado, principalmente, nas consequências eletroquímicas catastróficas que este evento poderia gerar num sistema composto por célula a combustível. Deste modo, esta consideração supriu a necessidade de definir o que se entende por um desempenho aceitável deste dispositivo, requerida para o cálculo de sua confiabilidade.

Vários testes de vida foram realizados no IPEN, no âmbito deste projeto, para gerar os dados amostrais necessários e, por questões práticas, alguns testes de vida foram interrompidos antes que as células a combustível apresentassem uma falha ou um desempenho inaceitável. Além disso, alguns testes foram encerrados devido a uma falha da célula a combustível, porém, por razões diferentes das que estavam sendo estudadas. Deste modo, algumas observações a respeito da durabilidade destes dispositivos foram consideradas incompletas ou parciais, uma vez que os dados seriam completos se os tempos de falha exatos de todas as unidades amostrais tivessem sido determinados nos testes. No entanto, estas observações, ditas “censuradas”, fornecem informações sobre o tempo de vida das células a combustível que não devem ser desprezadas do cálculo das estimativas de sua confiabilidade. Sabe-se que, a omissão das “censuras” em um conjunto de dados de durabilidade poderia distorcer as estimativas dos parâmetros de interesse. Por exemplo, no cálculo da estimativa

da vida média das células a combustível, certamente seria obtido um valor errôneo se somente as observações não censuradas fossem consideradas. Para os dados considerados neste trabalho, duas formas de censura foram observadas: “censura por tempo”, quando o teste foi encerrado após um período pré-estabelecido de tempo; e “censura do tipo aleatório”, quando uma falha secundária (erro humano no gerenciamento do teste, falha na estação de teste, falha no suprimento dos gases reagentes, etc.) induziu uma falha da célula a combustível e o teste precisou ser interrompido. Ambos os mecanismos de censura geraram um conjunto de “dados censurados à direita” (o tempo de falha exato de um determinado item não foi determinado, mas sabe-se que é maior que o tempo de censura, ou seja, fica à direita do tempo de censura).

4.2.1 Análise dos dados de desempenho elétrico das células a combustível

A primeira parte da análise estatística dos dados amostrais obtidos nos testes consistiu em fazer uma avaliação quantitativa do desempenho de cada célula a combustível, considerando um determinado período de operação deste dispositivo. Para tanto, foi elaborado um gráfico de dispersão dos pontos observados (potencial elétrico vs. tempo) para que fosse avaliada a variação do potencial elétrico da célula a combustível no intervalo de tempo estabelecido. Foram calculadas, também, medidas que pudessem ser usadas para descrever o desempenho da célula a combustível neste período, tais como a média do potencial elétrico, a média da densidade de potência e o desvio padrão associado a cada uma destas médias. Além disso, foram calculadas medidas associadas à perda de desempenho da célula, que são: a perda percentual do potencial elétrico medido ao final do período de tempo estabelecido, a taxa de queda do potencial elétrico neste período, e medidas análogas associadas à densidade de potência da célula. Cabe lembrar que, a densidade de potência de uma célula a combustível é calculada pelo produto do potencial elétrico e da densidade de corrente elétrica.

As seguintes expressões foram adotadas para o cálculo aproximado das medidas de perda de desempenho da célula a combustível, considerando um determinado período de observação:

$$\text{Perda de potencial elétrico (\%)} = \frac{U_{inicial} - U_{final}}{U_{inicial}} \times 100\% \quad (6)$$

$$\text{Taxa de queda do potencial elétrico (V h}^{-1}\text{)} = \frac{U_{inicial} - U_{final}}{T_{\text{período de observação}}} \quad (7)$$

$$\text{Perda de densidade de potência (\%)} = \frac{p_{inicial} - p_{final}}{p_{inicial}} \times 100\% \quad (8)$$

$$\text{Taxa de queda de densidade de potência (W cm}^{-2}\text{ h}^{-1}\text{)} = \frac{p_{inicial} - p_{final}}{T_{\text{período de observação}}} \quad (9)$$

onde,

- U = potencial elétrico da célula a combustível (V)
- i = densidade de corrente da célula a combustível (A cm^{-2})
- p = densidade de potência da célula a combustível (W cm^{-2})
- $p = U \times i$
- $U_{inicial} / p_{inicial}$ é o potencial elétrico/ densidade de potência da célula a combustível medido(a) no instante inicial do período de observação;
- U_{final} / p_{final} é o potencial elétrico / densidade de potência da célula a combustível medido(a) no instante final do período de observação; e
- $T_{\text{período de observação}}$ é o tempo total do intervalo no qual o potencial elétrico / densidade de potência da célula a combustível foi medido(a), considerando determinadas condições operacionais.

As expressões (6), (7), (8) e (9) foram extraídas dos protocolos de teste propostos por um centro de pesquisa financiado pela Comissão Europeia, que atua na área de células a combustível (Malkow et al., 2010a, 2010b, 2010c), e fazem parte das informações que devem constar de relatórios de teste após processamento dos dados.

4.2.1.1 Análise de regressão dos dados de desempenho elétrico das células a combustível em relação ao tempo

Para complementar a análise dos dados de desempenho de cada célula a combustível, foi feita uma avaliação visual da curva do potencial elétrico ao longo do tempo, obtida no gráfico de dispersão citado na subseção 4.2.1, e verificada a possibilidade de ajuste de algum modelo matemático conhecido (linear, exponencial, polinomial, etc.). Conforme citado no capítulo 3 (Revisão da

Literatura), um exemplo de ajuste deste tipo foi apresentado em Fowler et al. (2005; 2002), que propuseram um modelo semi-empírico, baseado em um modelo eletroquímico generalizado de estado estacionário, para explicar a queda do potencial elétrico de uma célula a combustível do tipo PEM em razão de seu envelhecimento. Porém, o modelo proposto por estes autores é muito complexo, com a maioria dos termos sendo derivados a partir da teoria ou com coeficientes que apresentam uma base teórica, mas incluindo, também, parâmetros empíricos para representar as mudanças no desempenho de uma célula a combustível com características específicas.

Para as células a combustível do tipo PEM estudadas neste trabalho, não foi possível determinar um modelo matemático único que pudesse ser generalizado para explicar o desempenho ao longo do tempo dos dispositivos testados. Por outro lado, para alguns casos observados, considerou-se razoável propor um modelo linear para explicar a variação do potencial elétrico em relação ao tempo, considerando a operação da célula a combustível em estado estacionário. Portanto, admitindo-se, de modo simplificado, que o potencial elétrico é uma função linear relacionada ao tempo de operação da célula a combustível, pode-se estabelecer uma regressão linear simples, cujo modelo estatístico é dado por:

$$U_i = \alpha + \beta t_i + e_i \quad (10)$$

onde U_i é o potencial elétrico da célula a combustível no instante t_i , e_i é o erro associado à medida de U_i , e α e β são os parâmetros do modelo (Bussab e Morettin, 2010; Hoffmann e Vieira, 1977).

Em geral, o termo "linear" refere-se ao modo como os parâmetros entram no modelo, isto é, de forma linear. Sabe-se que α , o intercepto, representa o ponto em que a reta corta o eixo das ordenadas, ou seja, representa o potencial elétrico da célula a combustível no instante $t = 0$ (início do período em estado estacionário). O parâmetro β , coeficiente angular da reta, representa a variação da média do potencial elétrico para cada aumento de uma unidade de tempo de operação.

É importante citar que, no ajuste linear, parte-se da suposição que o erro e_i , associado à medida de U_i , é uma variável aleatória que segue uma distribuição normal com média 0 e variância σ^2 . Esta suposição, representada por

$e_i \sim N(0, \sigma^2)$, é necessária para demonstrar que as estimativas dos parâmetros obtidas pelo método dos mínimos quadrados são não tendenciosas. Assim, os estimadores de mínimos quadrados para os parâmetros do modelo linear podem ser calculados pelo seguinte sistema de equações:

$$\hat{\alpha} = \bar{u} - \hat{\beta} \bar{t} \quad (11)$$

$$\hat{\beta} = \frac{\sum_{i=1}^n t_i u_i - n \bar{t} \bar{u}}{\sum_{i=1}^n t_i^2 - n \bar{t}^2} \quad (12)$$

onde \bar{u} e \bar{t} são as médias do potencial elétrico e do tempo no período de observação. Tem-se, ainda, que:

$$\hat{u}_i = \hat{\alpha} + \hat{\beta} t_i \quad (13)$$

onde \hat{u}_i é o valor ajustado do potencial elétrico da célula a combustível no instante t_i . Assim, a discrepância entre cada valor ajustado e valor observado do potencial elétrico é dada pelo resíduo:

$$\hat{e}_i = u_i - \hat{u}_i. \quad (14)$$

A avaliação da qualidade do ajuste de um modelo linear aos dados observados pode ser feita de várias formas e as mais usadas são: (i) análise de variância (ANOVA) para o modelo de regressão; (ii) cálculo do coeficiente de determinação R^2 , o qual indica a proporção de variação de U que é explicada pela regressão. Sabe-se que R^2 varia entre 0 e 1 e a regressão será tanto mais adequada quanto mais próximo de 1 estiver o valor de R^2 ; e (iii) análise gráfica dos resíduos, que consiste em verificar, por meio de um gráfico, as discrepâncias entre os valores observados e os valores ajustados pelo modelo de regressão (Bussab e Morettin, 2010).

A Análise de Variância (ANOVA) da regressão consiste, basicamente, em avaliar as somas dos quadrados dos erros envolvidos no ajuste do modelo linear. As informações necessárias para a aplicação de uma ANOVA são resumidas em uma tabela, conforme apresentado na TAB. 4.2.1.1-1 a seguir (Bussab e Morettin, 2010; Hoffmann e Vieira, 1977):

TABELA 4.2.1.1-1 - Tabela ANOVA para modelo de regressão

Fonte de variação	Graus de liberdade (g.l.)	Soma de Quadrados (SQ)	Quadrado Médio (QM)	Estatística F	P ($F_{obs} > F_c$)
Regressão	1	SQReg	SQReg = QMReg	QMReg / S_e^2	p
Resíduo	n-2	SQRes	SQRes/(n-2) = S_e^2		
Total	n-1	SQTot	SQTot/(n-1) = S^2		

onde:

$$SQReg = \hat{\beta}^2 \sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2 \quad (15)$$

$$SQRes = \sum_{i=1}^n (u_i - \hat{u}_i)^2 \quad (16)$$

$$SQTot = SQReg + SQRes \quad (17)$$

e n é o número de pontos observados.

A aplicação da ANOVA está baseada no conceito de um teste de hipótese, no qual a hipótese básica é a de que o modelo de ajuste dos dados pela média amostral (reta com coeficiente angular nulo) é mais adequado do que o modelo de regressão linear (reta com coeficiente angular diferente de zero). Este teste tem a seguinte formulação:

$$H_0: \beta = 0 \text{ contra } H_1: \beta \neq 0, \quad (18)$$

onde β é o coeficiente angular da reta. Rejeitar a hipótese $H_0: \beta = 0$ equivale a aceitar que o modelo de regressão linear pode ser ajustado aos dados observados. A análise de variância é efetuada para se calcular a razão F (F ratio), que é a estatística do teste. Se o valor observado F_{obs} da estatística F for maior ou igual ao valor crítico F_c , obtido a partir da distribuição F de *Snedecor*, com 1 e $(n-2)$ graus de liberdade e um determinado nível de significância, então a hipótese de que o coeficiente angular da reta é nulo pode ser rejeitada. Na prática, se o nível de significância adotado para o teste for de 0,05%, por exemplo, e $P(F_{obs} > F_c) \ll 0,0005$, então a hipótese H_0 pode ser rejeitada e o modelo linear considerado adequado para ajuste (Bussab e Morettin, 2010; Hoffmann e Vieira, 1977).

Outra medida de interesse na análise de regressão é o coeficiente de determinação, denotado por R^2 e calculado por meio da seguinte expressão:

$$R^2 = \frac{SQReg}{SQTot}, \quad (19)$$

que indica a proporção da variação de U que pode ser explicada pelo modelo de regressão. R^2 pode ser considerado uma medida descritiva da qualidade do ajuste obtido. Pode-se usar, também, no lugar de R^2 , um coeficiente de determinação corrigido para graus de liberdade, o qual é definido por:

$$\bar{R}^2 = R^2 - \frac{1}{n-2}(1-R^2). \quad (20)$$

Para completar o ajuste do modelo linear, devem ser calculados os intervalos de confiança para os estimadores dos parâmetros α e β . Estes intervalos, considerando um nível de confiança de $100(1-\gamma)\%$, são dados por meio das seguintes expressões (Bussab e Morettin, 2010; Hoffmann e Vieira, 1977):

$$IC(\alpha/\gamma) = \hat{\alpha} \pm t_{\gamma;(n-2)} S_e \sqrt{\frac{\sum t_i^2}{n \sum (t_i - \bar{t})^2}} \quad (21)$$

$$IC(\beta/\gamma) = \hat{\beta} \pm t_{\gamma;(n-2)} S_e \sqrt{\frac{1}{\sum (t_i - \bar{t})^2}}, \quad (22)$$

onde $t_{\gamma;(n-2)}$ é o valor obtido da tabela da distribuição *t de Student*, para um coeficiente de confiança γ e $(n-2)$ graus de liberdade.

O programa computacional OriginPro versão 8 (OriginLab Corporation, 1991-2009) foi usado na análise de regressão dos dados de desempenho das células a combustível. Este programa possui uma ferramenta de análise denominada *Fit Linear*, que faz o processamento dos dados e o ajuste pelo modelo linear.

4.2.2 Análise dos dados de durabilidade das células a combustível

A segunda parte da análise dos dados amostrais obtidos nos testes de vida consistiu em aplicar um conjunto de técnicas estatísticas aos dados de tempo de falha ou “censura” das células a combustível e, assim, responder às questões de interesse sobre a confiabilidade destes dispositivos. Esta análise pode ser denominada, de modo equivalente, de Análise do Tempo de Falha ou Análise do Tempo de Vida (Nelson, 1982; Borges et al., 1996; Freitas e Colosimo, 1997;

Meeker e Escobar, 1998). A Análise do Tempo de Falha pode ser efetuada por meio de técnicas paramétricas e não paramétricas.

Na análise paramétrica, procurou-se ajustar um modelo probabilístico conhecido e que seja adequado aos dados de durabilidade das células a combustível. Os modelos probabilísticos mais usados em análise de confiabilidade são o exponencial, Weibull, gama e lognormal. Em algumas aplicações, a distribuição normal também pode ser usada como modelo para o tempo de falha de itens/produtos. Após o ajuste do modelo mais adequado, seus parâmetros e algumas funções importantes destes parâmetros foram estimados, permitindo o cálculo de medidas de interesse tais como: tempo médio de vida (ou vida média), taxa de falha e confiabilidade para um determinado tempo de missão.

Paralelamente a esta análise paramétrica, foi desenvolvida uma análise não paramétrica dos dados, que consistiu em aplicar técnicas analíticas e gráficas que não exigem suposições relacionadas a um modelo paramétrico, mas que também podem gerar estimativas da função de confiabilidade e intervalos de confiança associados a estas estimativas.

Na prática, é importante conduzir ambas as análises, paramétrica e a não paramétrica, para um mesmo conjunto de dados, e, então, usar os resultados de modo complementar.

Na análise dos tempos de falha ou “censura” das células a combustível, o programa computacional Weibull++ versão 6 (ReliaSoft Corporation, 1992-2000) foi usado como ferramenta de cálculo.

4.2.2.1 Conceitos básicos da teoria da confiabilidade

Para uma melhor compreensão da análise estatística dos dados de durabilidade efetuada nesta parte do estudo, são apresentadas, a seguir, as definições dos conceitos mais importantes da teoria da confiabilidade.

Tempo de falha (ou tempo de vida) de um item e função de confiabilidade

Fixadas as condições de uso e para um determinado modo de falha, define-se o tempo de falha (ou tempo de vida) de um item como seu tempo total em operação, isto é, o tempo decorrido desde o instante em que é posto em

funcionamento até o instante em que, pela primeira vez, uma falha ou qualquer outro evento afete drasticamente seu desempenho ou interrompa sua operação.

O tempo de falha (ou tempo de vida) é representado por uma variável aleatória T , usualmente especificada por sua função de confiabilidade $R(t)$. A função de confiabilidade $R(t)$ é uma das principais funções usadas para descrever a durabilidade de um item e é definida pela probabilidade do item funcionar de modo adequado, em condições operacionais específicas, sem a ocorrência de falhas, até um determinado instante t . Em termos probabilísticos, isto é descrito como:

$$R(t) = P(T > t) = 1 - P(T \leq t) = 1 - F(t) \quad , t \geq 0 \quad (23)$$

onde a função de distribuição acumulada F é o modelo matemático escolhido para representar o comportamento deste item. A função R , definida em (23), é denominada função de confiabilidade ou função de sobrevivência do item. Do mesmo modo, a função $F = 1 - R$ pode ser denominada função de não confiabilidade do item. A equação (23) também pode ser escrita como:

$$R(t) = P(T > t) = \int_t^{\infty} f(x) dx \quad , t \geq 0 \quad (24)$$

onde f é a função densidade de probabilidade da variável T . Tem-se, portanto, que:

$$f(t) = - \frac{dR(t)}{dt} \quad (25)$$

Vida média (ou tempo médio de vida ou vida esperada) de um item

A vida média (ou tempo médio de vida ou vida esperada), durante a qual o item desempenha satisfatoriamente sua função, é definida por:

$$E(T) = \int_0^{\infty} t f(t) dt, \quad (26)$$

que pode ser expressa de uma forma mais conveniente como:

$$E(T) = \int_0^{\infty} R(t) dt, \quad (27)$$

se $E(T)$ for finito. O tempo médio de vida também é conhecido por **MTTF**, que são as iniciais do termo em inglês *Mean Time To Failure*.

Quando a falha for monitorada e o item puder passar por reparo, considerando que este reparo o traz de volta a uma condição idêntica à de um item novo, deve-se considerar o tempo médio entre falhas, denotado por **MTBF** (*Mean Time Between Failures*) e representado por:

$$MTBF = MTTF + MTTR, \quad (28)$$

onde **MTTR** é o Tempo Médio de Reparo (*Mean Time to Repair*) do item.

Variância da distribuição do tempo de falha (ou tempo de vida) de um item

A variância de T , denotada por **Var (T)**, é uma medida da dispersão da distribuição do tempo de falha em relação à média, ou seja, é o desvio quadrático médio de T a partir de $E(T)$. Assim,

$$Var(T) = \int_0^{\infty} [x - E(T)]^2 f(x) dx. \quad (29)$$

Mediana da distribuição do tempo de falha (ou tempo de vida) de um item

A mediana \hat{T} , também denotada por $t_{0,50}$ (percentil 50%), é o valor da variável T que divide a curva da função densidade de probabilidade $f(t)$ pela metade, deixando tanto para o lado esquerdo quanto para o direito, metade da área. A mediana é obtida de:

$$\int_{-\infty}^{\hat{T}} f(t) dt = 0,50. \quad (30)$$

A vida média coincide com a mediana (ou percentil 50%) no caso de distribuições de probabilidade simétricas. Para distribuições assimétricas, a média pode variar, podendo ser maior ou menor que a mediana.

Função taxa de falha ou função de risco

A função taxa de falha $r(t)$ representa o número de falhas do item por unidade de tempo. Para entender melhor este conceito, considere o seguinte raciocínio: a probabilidade de falha de um item no intervalo de tempo $[t_1, t_2]$ pode ser expressa em termos da função de confiabilidade como:

$$\int_{t_1}^{t_2} f(t) dt = \int_{t_1}^{\infty} f(t) dt - \int_{t_2}^{\infty} f(t) dt = R(t_1) - R(t_2). \quad (31)$$

A taxa com que as falhas ocorrem no intervalo $[t_1, t_2]$ é definida como a probabilidade de que uma falha, por unidade de tempo, ocorra neste intervalo, dado que não ocorreu nenhuma falha antes de t_1 . Assim, a taxa de falha é dada por:

$$\frac{R(t_1) - R(t_2)}{(t_2 - t_1) R(t_1)}. \quad (32)$$

Redefinindo o intervalo $[t_1, t_2]$ como $[t, t+\Delta t]$, a expressão (32) passa a ser:

$$\frac{R(t) - R(t + \Delta t)}{\Delta t R(t)}. \quad (33)$$

A taxa de falha instantânea, ou função de risco, é definida pelo limite da taxa de falha quando o intervalo Δt tende a zero, isto é,

$$r(t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{R(t) - R(t + \Delta t)}{\Delta t R(t)} = \frac{1}{R(t)} \left(- \frac{dR(t)}{dt} \right) = \frac{f(t)}{R(t)}. \quad (34)$$

Assim, para Δt suficientemente pequeno, $r(t)\Delta t$ é aproximadamente igual à probabilidade de que um item com idade t não sobreviva mais do que Δt unidades de tempo. Portanto, conclui-se que f , a função densidade de probabilidade de T , determina univocamente a taxa de falha r , e que a recíproca também é verdadeira.

Três classes importantes de distribuições de vida de itens possuem as características de envelhecimento representadas na FIG. 4.2.2.1-1.

Na FIG. 4.2.2.1-1, a curva constante representa o comportamento de itens que são insensíveis ao uso, ou seja, itens cuja distribuição de probabilidade de T tem taxa de falha constante. Estes itens não se distinguem quanto à idade, pois a confiabilidade de uma unidade usada é a mesma de uma unidade nova, para qualquer tarefa com tempo de duração fixado. A curva decrescente exhibe o comportamento de resistibilidade, isto é, à medida que o item envelhece, se torna mais confiável. O comportamento representado pela curva crescente traduz a situação em que há deterioração do item com a idade, isto é, a confiabilidade de um item, para uma tarefa de duração x , decresce com a idade t .

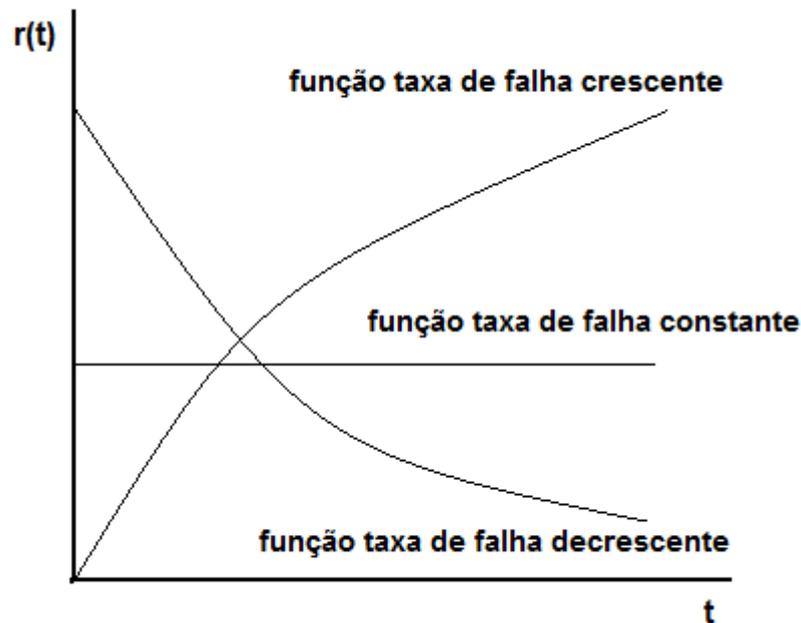


FIGURA 4.2.2.1-1 – Gráficos típicos de funções taxa de falha para itens/produtos industriais. Adaptado de Borges et al. (1996)

4.2.2.2 Principais modelos probabilísticos para processos contínuos de tempo de falha de um item

Na teoria da confiabilidade, várias famílias de distribuições de probabilidade podem ser propostas para representar o tempo de falha (ou tempo de vida) de itens, baseadas geralmente em estudos empíricos, conveniência matemática ou em modelos teóricos para fenômenos de falha. No entanto, as distribuições exponencial, Weibull e lognormal ocupam posições de destaque por terem sua adequação comprovada em várias situações práticas. Recentemente, a distribuição Gama também foi incluída neste grupo, por ser bastante flexível e adequada para alguns casos. Poucas aplicações fazem uso da distribuição normal como modelo para o tempo de falha de itens. De qualquer forma, as características destas distribuições devem ser bem conhecidas, pois irão gerar os estimadores para as principais medidas de interesse dos itens em estudo.

As distribuições de probabilidade paramétricas são, normalmente, descritas por meio de sua função densidade de probabilidade $f(t; \theta)$ ou função de distribuição acumulada $F(t; \theta)$, onde θ é um vetor de parâmetros. Estes parâmetros, em geral, definem a forma, a escala e a posição de uma distribuição dentro de uma família. As demais funções utilizadas em análise de confiabilidade (função de confiabilidade, função taxa de falha, etc.) podem ser determinadas

diretamente a partir das definições de $f(t; \theta)$ ou $F(t; \theta)$. As distribuições de probabilidade paramétricas mais usadas possuem de um a quatro parâmetros.

Distribuição Exponencial

A distribuição exponencial é caracterizada por possuir uma função taxa de falha constante, sendo a única distribuição com esta propriedade. É considerada uma das mais simples do ponto de vista matemático e tem sido usada extensivamente como modelo para o tempo de falha (ou tempo de vida) de certos itens/produtos.

A função densidade de probabilidade da distribuição exponencial é definida por:

$$f(t) = \lambda \exp[-\lambda t], \quad t \geq 0 \text{ e } \lambda > 0. \quad (35)$$

A função de distribuição acumulada F , associada a esta classe de modelos, é da forma:

$$F(t) = 1 - \exp[-\lambda t], \quad t \geq 0, \quad (36)$$

para algum $\lambda > 0$ fixado, e a função de confiabilidade $R(t)$, que representa a probabilidade do item continuar funcionando além do tempo t , é dada por:

$$R(t) = \exp[-\lambda t], \quad t \geq 0. \quad (37)$$

Conforme citado, a distribuição exponencial tem função taxa de falha $r(t)$ definida e constante para todo $t \geq 0$, dada por:

$$r(t) = \frac{f(t)}{R(t)} = \lambda. \quad (38)$$

Isto significa que, tanto uma unidade velha quanto uma nova, considerando que ambas ainda não falharam, têm a mesma probabilidade de falhar em um intervalo futuro. A média da distribuição é dada por:

$$E(T) = \frac{1}{\lambda} = \text{MTTF}. \quad (39)$$

O parâmetro $\frac{1}{\lambda}$ é um parâmetro de escala representado na mesma unidade do tempo de vida T , ou seja, se T é medido em horas, λ será medido em horas^{-1} e o MTTF em horas.

A variância da distribuição é dada por:

$$\text{Var}(T) = \frac{1}{\lambda^2} \quad (40)$$

Quando λt é muito pequeno, a função de confiabilidade do modelo exponencial pode ser aproximada por:

$$R(t) = \exp[-\lambda t] \cong 1 - \lambda t. \quad (41)$$

Pode-se dizer que, para valores de $\lambda t < 0,1$, esta aproximação linear para a função de confiabilidade exponencial é razoável.

Outra medida que pode ser de interesse no estudo de confiabilidade de itens é o **percentil 100p%** da distribuição do tempo de falha (ou tempo de vida), isto é, o valor correspondente ao tempo em que **100p%** dos itens falharam. Para o modelo exponencial este percentil t_p é dado por:

$$t_p = -\frac{1}{\lambda} \ln(1 - p). \quad (42)$$

Pode-se verificar que, no caso da distribuição exponencial, $t_{0,63} = \text{MTTF}$.

Existem casos em que é possível considerar um segundo parâmetro para a distribuição exponencial, incluindo-se um parâmetro de posição para deslocar a curva no eixo das abscissas. Neste caso, a função densidade de probabilidade do modelo exponencial com dois parâmetros é dada por:

$$f(t) = \lambda \exp[-\lambda(t - \gamma)], \quad \lambda > 0 \text{ e } t \geq 0 \text{ ou } \gamma, \quad (43)$$

onde γ é o parâmetro de posição. Se γ for positivo, o início da distribuição fica deslocado, por uma distância γ , para a direita em relação à origem, significando que as falhas não devem ocorrer antes de γ unidades de tempo de operação do item. A forma gráfica da distribuição com dois parâmetros é a mesma da exponencial com um parâmetro, pois o modelo exponencial apresenta uma única forma e sua função densidade de probabilidade é sempre convexa.

A função de confiabilidade é dada por:

$$R(t) = \exp[-\lambda(t - \gamma)]. \quad (44)$$

A média da distribuição passa a ser:

$$E(T) = \frac{1}{\lambda} + \gamma, \quad (45)$$

e o percentil 100p% pode ser calculado por:

$$t_p = \gamma - \frac{\ln(1-p)}{\lambda}. \quad (46)$$

Na FIG. 4.2.2.2-1 são exemplificadas as formas gráficas das funções de confiabilidade $R(t)$, taxa de falha $r(t)$ e densidade de probabilidade $f(t)$ de um modelo exponencial, variando-se o valor do parâmetro λ .

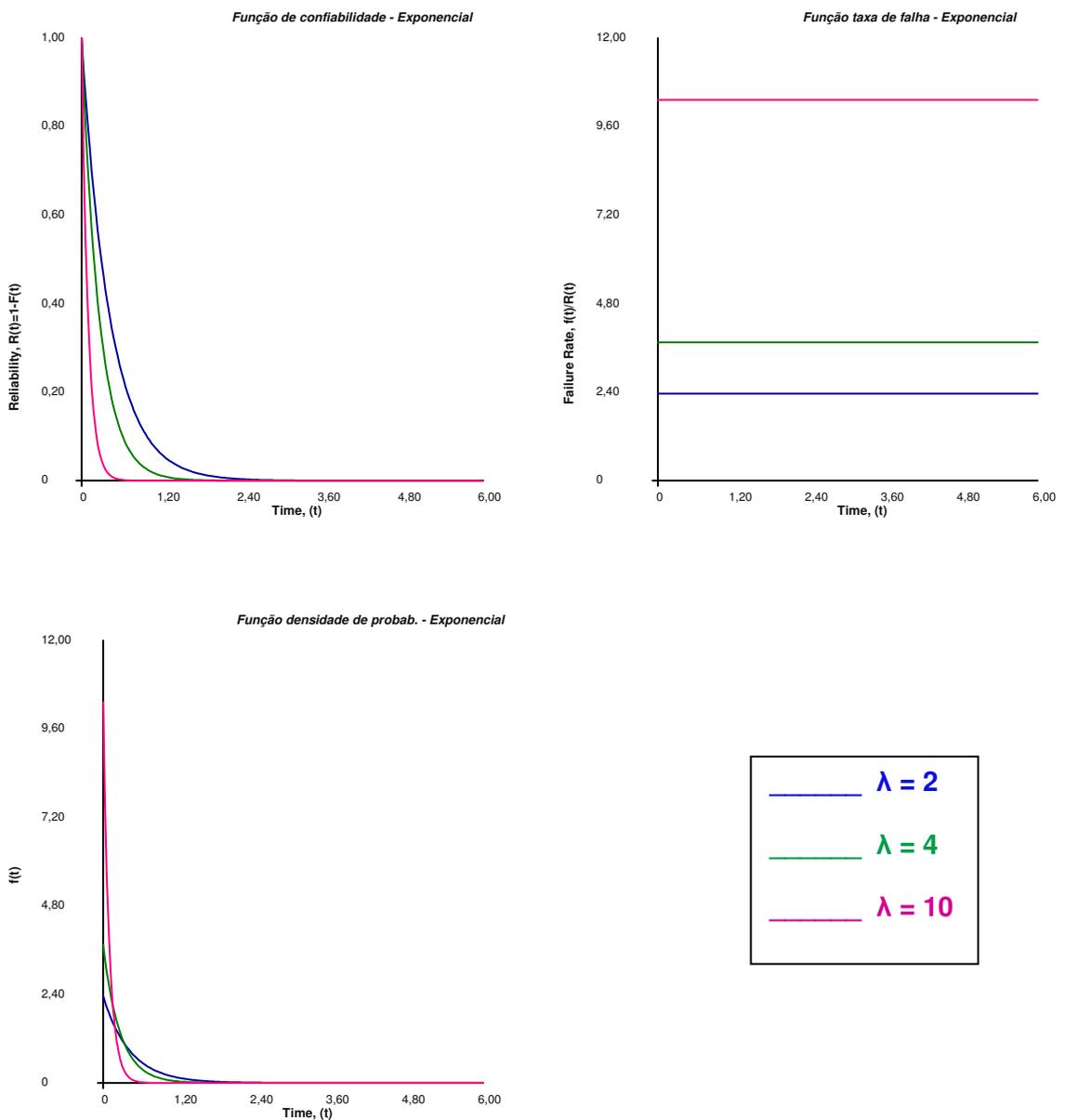


FIGURA 4.2.2.2-1 - Formas gráficas das funções de confiabilidade $R(t)$, taxa de falha $r(t)$ e densidade de probabilidade $f(t)$ do modelo exponencial, variando-se o valor do parâmetro λ

Distribuição de Weibull

A distribuição de Weibull é, talvez, uma das mais usadas em aplicações práticas. Pode apresentar uma grande variedade de formas e todas possuem a propriedade de função taxa de falha monótona, isto é, crescente ou decrescente ou constante.

Uma distribuição de probabilidade pertencente a esta classe de modelos é da forma:

$$F(t) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\eta}\right)^\beta\right], \quad t \geq 0 \quad (47)$$

e a função de confiabilidade $R(t)$ é dada por:

$$R(t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\eta}\right)^\beta\right], \quad t \geq 0 \quad (48)$$

para $\eta > 0$ e $\beta > 0$.

O parâmetro de escala η tem a mesma unidade de T e o parâmetro de forma β não tem unidade. No caso especial em que $\beta = 1$, tem-se uma distribuição exponencial com parâmetro $1/\eta$.

A função densidade de probabilidade é dada por:

$$f(t) = \frac{\beta}{\eta} \left(\frac{t}{\eta}\right)^{\beta-1} \exp\left[-\left(\frac{t}{\eta}\right)^\beta\right], \quad t \geq 0. \quad (49)$$

A função taxa de falha é dada por:

$$r(t) = \frac{\beta}{\eta} \left(\frac{t}{\eta}\right)^{\beta-1}, \quad t \geq 0. \quad (50)$$

A média da distribuição é:

$$E(T) = \eta \Gamma\left(1 + \frac{1}{\beta}\right), \quad (51)$$

onde $\Gamma\left(1 + \frac{1}{\beta}\right)$ é a função gama calculada em $\left(1 + \frac{1}{\beta}\right)$ e $\Gamma(x) = (x-1)!$ para x inteiro.

A variância da distribuição é:

$$\text{Var}(T) = \eta^2 \left[\Gamma\left(\frac{2}{\beta} + 1\right) + \Gamma\left(\frac{1}{\beta} + 1\right)^2 \right]. \quad (52)$$

Os percentis são dados por:

$$t_p = \eta [-\ln(1-p)]^{1/\beta} \quad (53)$$

e $t_{0,63} = \eta$.

Na FIG. 4.2.2.2-2 são exemplificadas as formas gráficas das funções de confiabilidade $R(t)$, taxa de falha $r(t)$ e densidade de probabilidade $f(t)$ do modelo de Weibull, mantendo-se fixo o valor do parâmetro η e variando-se o valor do parâmetro β .

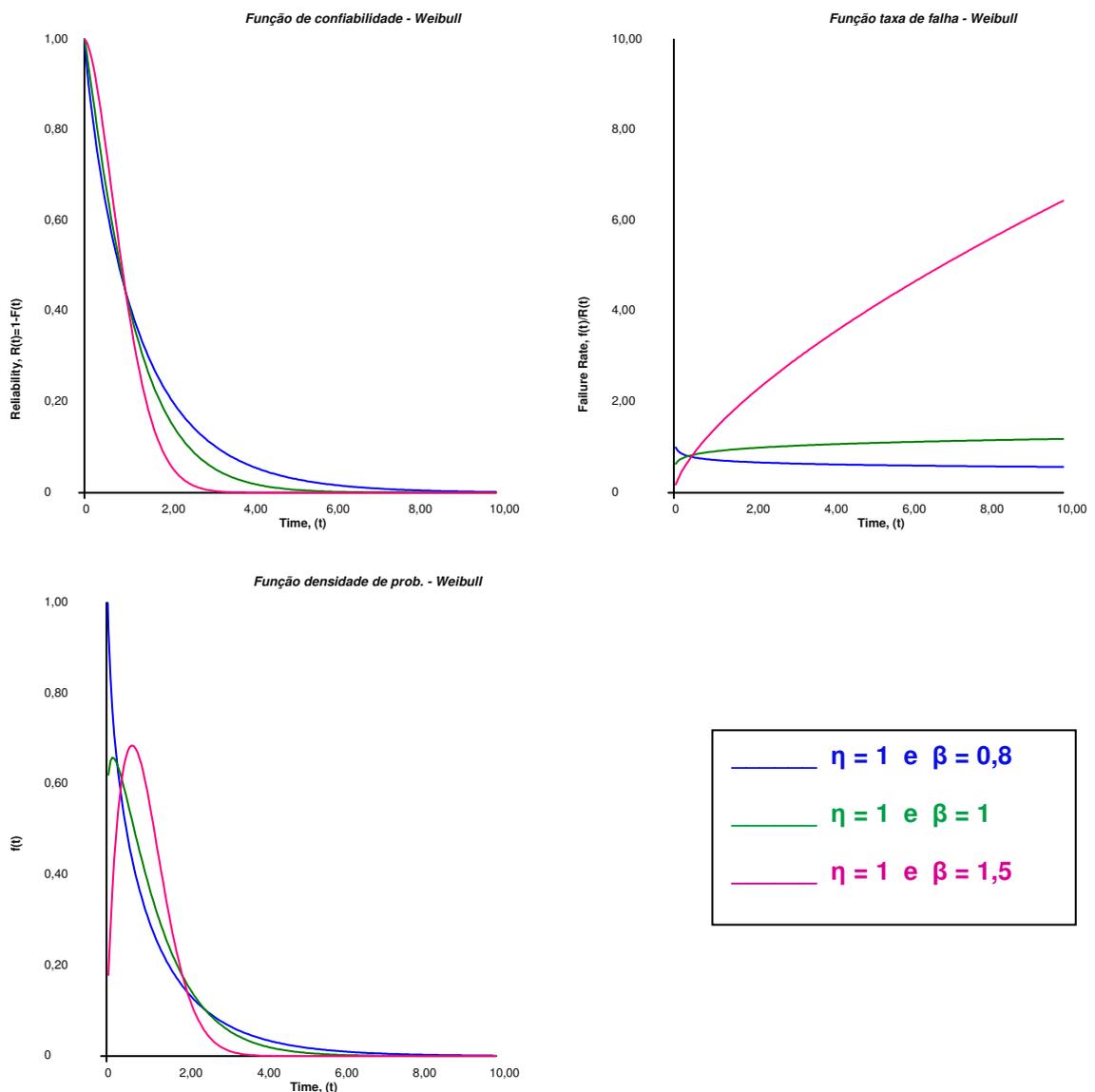


FIGURA 4.2.2.2-2 - Formas gráficas das funções de confiabilidade $R(t)$, taxa de falha $r(t)$ e densidade de probabilidade $f(t)$ do modelo de Weibull, mantendo-se fixo o valor do parâmetro η e variando-se o valor do parâmetro β

Distribuição Normal

Existem alguns tipos de itens cujo comportamento pode ser representado pela distribuição Normal. Se T , o tempo de falha (ou tempo de vida) do item se comportar segundo uma distribuição Normal, então sua função densidade de probabilidade será dada por:

$$f(t) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{1}{2\sigma^2}(t-\mu)^2\right\}, \quad t \geq 0 \quad (54)$$

onde μ é o parâmetro de posição e σ é o parâmetro de escala da distribuição.

Pode-se mostrar que a média da distribuição Normal é $E(T) = \mu$ e a variância $Var(T) = \sigma^2$.

A função de confiabilidade da lei de falhas normal pode ser expressa por meio da função de distribuição acumulada Φ da Normal Padrão $Z \sim N(0,1)$, que é tabulada, por meio da seguinte expressão:

$$R(t) = 1 - \Phi\left(\frac{t-\mu}{\sigma}\right), \quad t \geq 0. \quad (55)$$

Os percentis da distribuição Normal podem ser obtidos a partir da tabela da distribuição Normal Padrão, usando-se a seguinte expressão:

$$t_p = \mu + z_p \sigma, \quad (56)$$

onde $z_p = \Phi^{-1}(p)$, ou seja, é o percentil **100p%** da Normal Padrão.

Na FIG. 4.2.2.2-3 são exemplificadas as formas gráficas das funções de confiabilidade $R(t)$, taxa de falha $r(t)$ e densidade de probabilidade $f(t)$ do modelo Normal, mantendo-se fixo o valor do parâmetro μ e variando-se o valor do parâmetro σ .

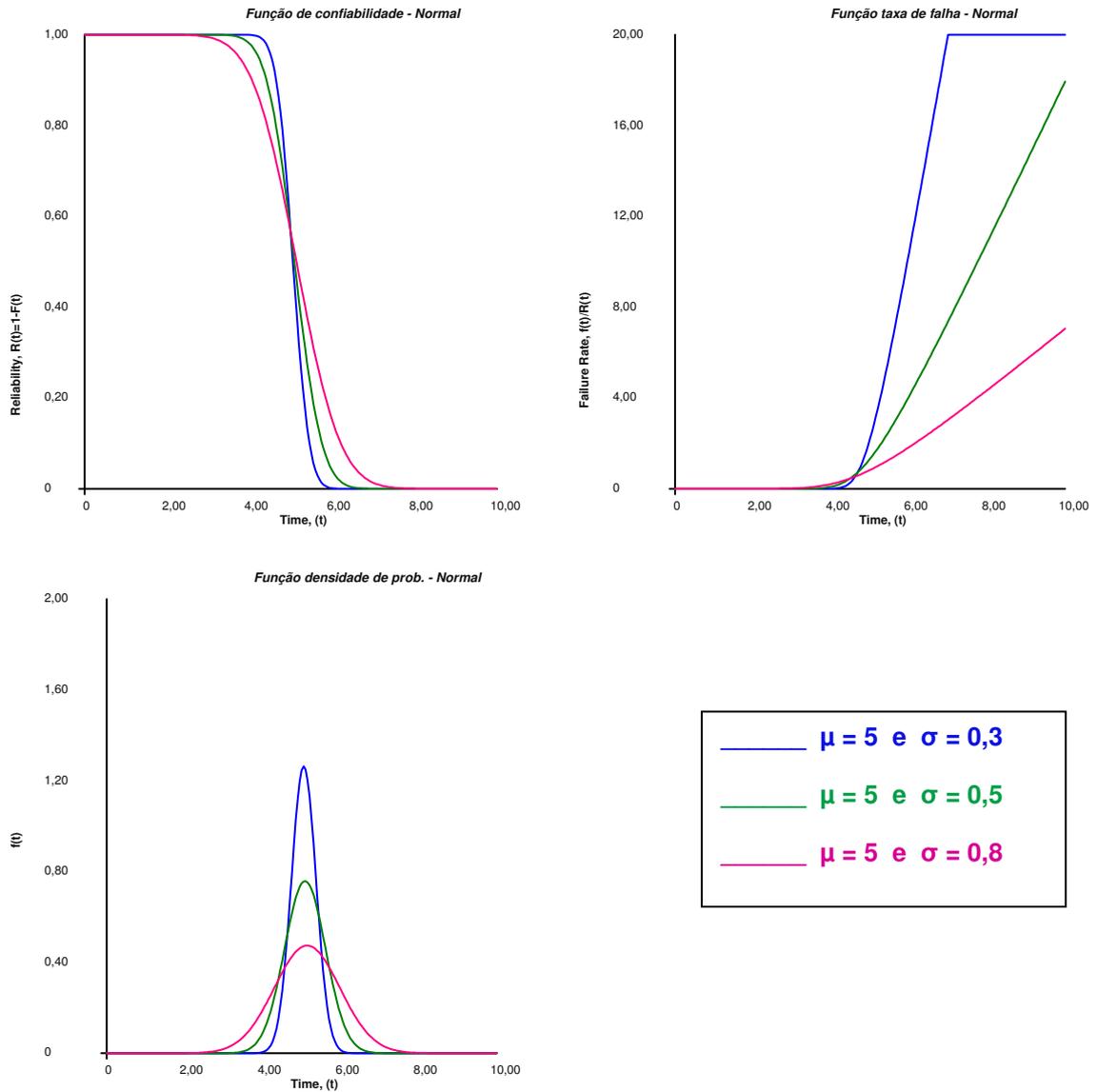


FIGURA 4.2.2.2-3 - Formas gráficas das funções de confiabilidade $R(t)$, taxa de falha $r(t)$ e densidade de probabilidade $f(t)$ do modelo Normal, mantendo-se fixo o valor do parâmetro μ e variando-se o valor do parâmetro σ

Distribuição Lognormal

O modelo lognormal é usado, em geral, quando os dados variam em algumas potências de 10. A distribuição lognormal se ajusta empiricamente a muitos tipos de dados, pois pode apresentar uma grande variedade de formas.

A função densidade de probabilidade da lognormal é:

$$f(t) = \frac{1}{t\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{[\ln(t) - \mu]^2}{2\sigma^2}\right\}, \quad t \geq 0 \quad (57)$$

onde μ é um parâmetro de escala ($-\infty < \mu < \infty$), $\exp(\mu)$ é a mediana e $\sigma > 0$ é um parâmetro de forma da distribuição.

A média da lognormal é dada por:

$$E(T) = \exp\left\{\mu + \frac{\sigma^2}{2}\right\}. \quad (58)$$

A variância é dada por:

$$Var(T) = [\exp(\sigma^2) - 1] \exp[2\mu + \sigma^2] \quad (59)$$

A função de confiabilidade é:

$$R(t) = 1 - \Phi\left(\frac{\ln t - \mu}{\sigma}\right), \quad (60)$$

onde $\Phi(\cdot)$ é a função de distribuição acumulada da Normal Padrão.

Os percentis da distribuição lognormal podem ser obtidos a partir da tabela da distribuição Normal Padrão, usando-se a seguinte expressão:

$$t_p = \exp(\mu + z_p\sigma), \quad (61)$$

onde z_p é o percentil **100p%** da Normal Padrão.

A relação entre as distribuições normal e lognormal é a seguinte: o logaritmo de uma variável com distribuição lognormal com parâmetros μ e σ tem uma distribuição normal com média μ e desvio padrão σ . Esta relação significa que dados provenientes de uma distribuição lognormal podem ser analisados conforme uma distribuição normal, considerando o logaritmo dos dados em vez de considerar os valores originais. Assim, pode-se dizer que, se uma variável aleatória X é definida por $X = \ln T$, então X tem distribuição normal com parâmetros μ e σ .

Na FIG. 4.2.2.2-4 são exemplificadas as formas gráficas das funções de confiabilidade $R(t)$, taxa de falha $r(t)$ e densidade de probabilidade $f(t)$ do modelo lognormal, mantendo-se fixo o valor do parâmetro μ e variando-se o valor do parâmetro σ .

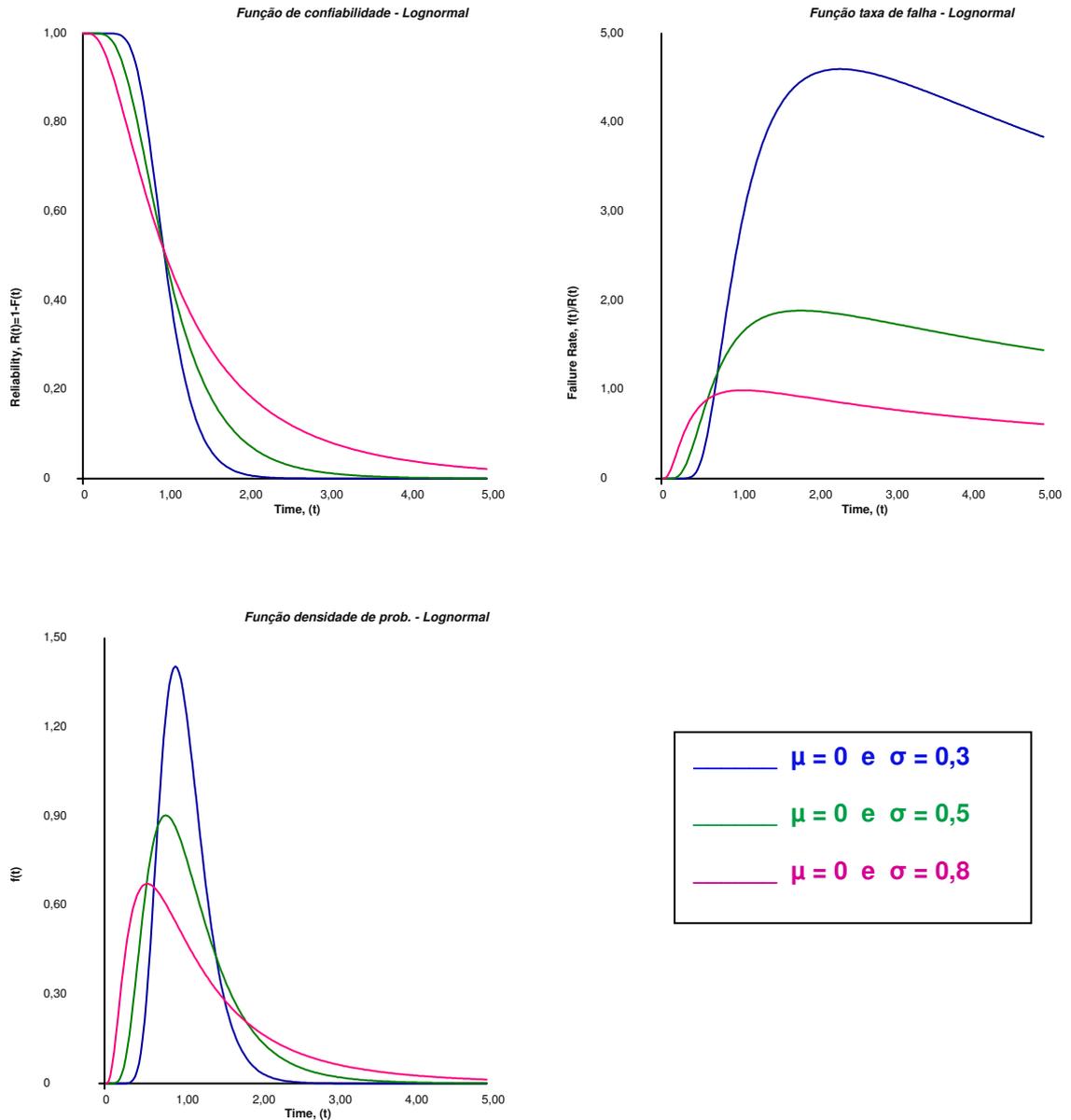


FIGURA 4.2.2.2-4 - Formas gráficas das funções de confiabilidade $R(t)$, taxa de falha $r(t)$ e densidade de probabilidade $f(t)$ do modelo lognormal, mantendo-se fixo o valor do parâmetro μ e variando-se o valor do parâmetro σ

Distribuição Gama Generalizada

A distribuição gama generalizada contém as distribuições lognormal, Weibull e exponencial como casos especiais e, portanto, é muito útil em aplicações práticas. A função densidade de probabilidade da distribuição gama generalizada é dada por:

$$f(t) = \frac{\beta}{\Gamma(\kappa)\theta} \left(\frac{t}{\theta}\right)^{\kappa\beta-1} \exp\left[-\left(\frac{t}{\theta}\right)^\beta\right], \quad t > 0, \quad (62)$$

onde $\theta > 0$ é um parâmetro de escala, $\beta > 0$ e $\kappa > 0$ são parâmetros de forma.

A função de distribuição acumulada é:

$$F(t) = \Gamma_I \left[\left(\frac{t}{\theta}\right)^\beta; \kappa \right], \quad (63)$$

onde Γ_I é a função gama incompleta definida por:

$$\Gamma_I(v; \kappa) = \frac{\int_0^v x^{\kappa-1} \exp(-x) dx}{\Gamma(\kappa)}, \quad v > 0. \quad (64)$$

A média e a variância da distribuição gama generalizada são:

$$E(T) = \frac{\theta \Gamma\left(\frac{1}{\beta} + \kappa\right)}{\Gamma(\kappa)} \quad e \quad (65)$$

$$Var(T) = \theta^2 \left[\frac{\Gamma\left(\frac{2}{\beta} + \kappa\right)}{\Gamma(\kappa)} - \frac{\Gamma^2\left(\frac{1}{\beta} + \kappa\right)}{\Gamma^2(\kappa)} \right]. \quad (66)$$

Os percentis da distribuição gama generalizada podem ser obtidos a partir da expressão:

$$t_p = \theta [\Gamma_I^{-1}(p; \kappa)]^{1/\beta}. \quad (67)$$

Os casos especiais da distribuição gama generalizada são:

- Quando $\kappa = 1$, a variável aleatória T tem uma distribuição de Weibull com parâmetros $\log(\theta)$ e $1/\beta$;
- Quando $(\beta, \kappa) = (1, 1)$, T tem distribuição exponencial com parâmetro $1/\theta$;
- À medida que $\kappa \rightarrow \infty$, T se aproxima de uma distribuição lognormal com parâmetros $\left[\log(\theta) + \left(\frac{\log(\kappa)}{\beta}\right) \right]$ e $1/(\beta\sqrt{\kappa})$;

- Quando $\beta=1$, T tem distribuição gama, cuja função densidade de probabilidade é dada por:

$$f(t) = \frac{1}{\Gamma(\kappa)\theta} \left(\frac{t}{\theta}\right)^{\kappa-1} \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right), \quad t > 0, \quad (68)$$

onde $\theta > 0$ é um parâmetro de escala e $\kappa > 0$ é parâmetro de forma.

Na FIG. 4.2.2.2-5 são exemplificadas as formas gráficas das funções de confiabilidade $R(t)$, taxa de falha $r(t)$ e densidade de probabilidade $f(t)$ do modelo Gama generalizado, mantendo-se fixos os valores dos parâmetros θ e β e variando-se o valor do parâmetro κ .

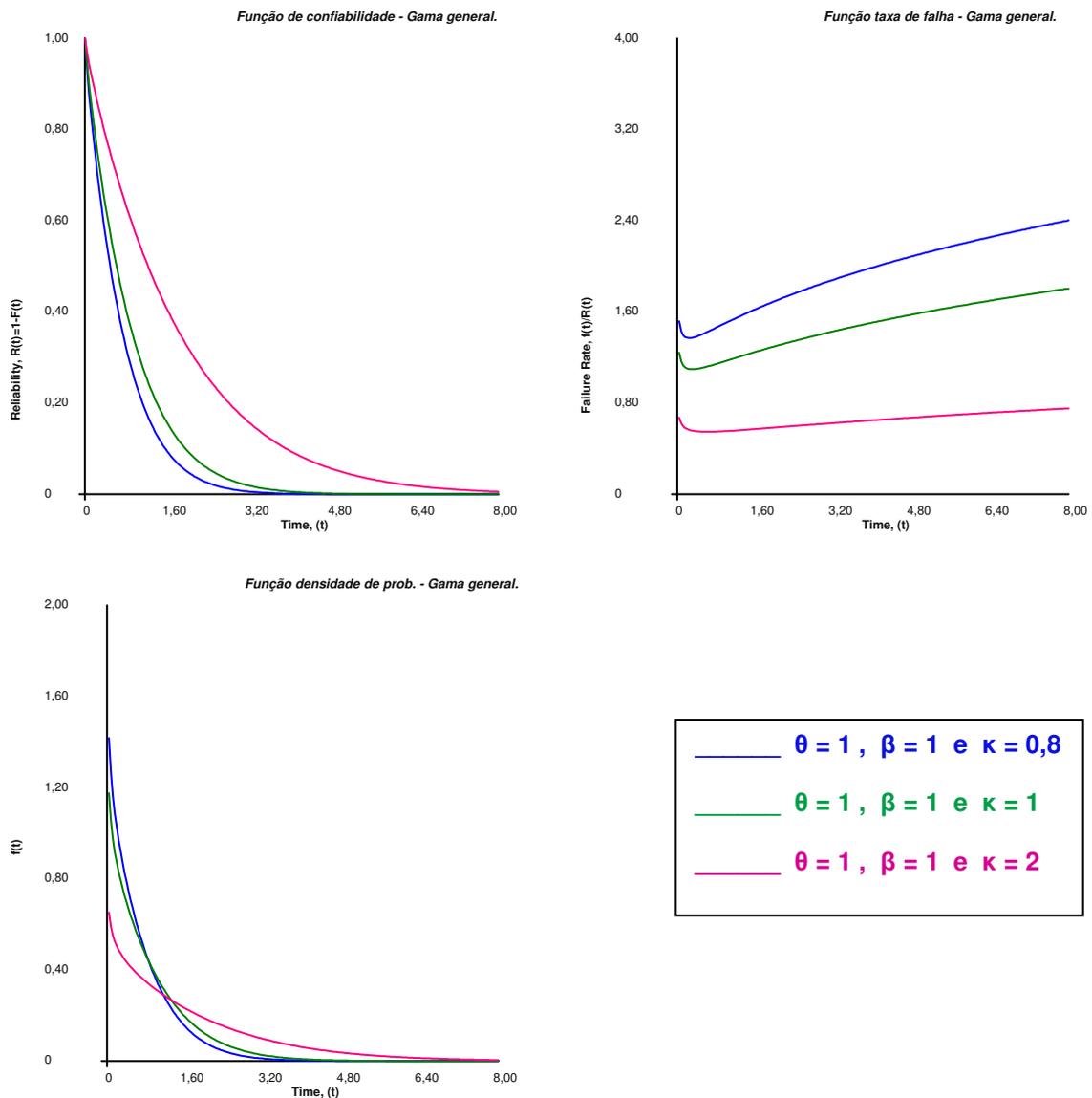


FIGURA 4.2.2.2-5 - Formas gráficas das funções de confiabilidade $R(t)$, taxa de falha $r(t)$ e densidade de probabilidade $f(t)$ do modelo Gama generalizado, mantendo-se fixos os valores dos parâmetros θ e β e variando-se o valor do parâmetro κ

4.2.2.3 Técnicas estatísticas paramétricas para estimação da confiabilidade de um item

Após escolhida a distribuição de probabilidade que melhor descreve o comportamento do tempo de falha (ou tempo de vida) do item em estudo, os parâmetros da distribuição podem ser estimados e, em função destes, as medidas de desempenho de interesse podem ser calculadas.

A escolha de um modelo probabilístico para descrever o tempo de falha (ou tempo de vida) do item é um tópico extremamente importante na análise paramétrica de dados de confiabilidade. A aplicação do método de estimação dos parâmetros da distribuição (método da máxima verossimilhança, método dos mínimos quadrados, ou outro) pode ser realizada somente após ter sido definido um modelo probabilístico bem ajustado aos dados. Por exemplo, uma vez estabelecido que o modelo lognormal se ajusta bem a um conjunto de dados, pode-se aplicar o método de máxima verossimilhança para estimar os parâmetros μ e σ do modelo. Entretanto, se o modelo lognormal for usado de modo inadequado, toda a análise estatística fica comprometida e, conseqüentemente, seus resultados distorcidos. Em algumas situações, evidências de testes realizados no passado podem facilitar a escolha do modelo que se ajusta a um conjunto específico de dados. No entanto, na maioria das vezes, este tipo de informação não está disponível. A solução para estas situações é bastante empírica e consiste em ajustar os principais modelos para processos contínuos de tempo de falha (exponencial, Weibull, lognormal, gama e normal) e, com base na comparação entre valores estimados e observados, decidir qual deles melhor explica os dados amostrais. Existem técnicas gráficas especiais que facilitam esta escolha. Uma destas técnicas consiste em linearizar a função de confiabilidade do item, isto é, fazer gráficos que devem ser aproximadamente lineares, caso o modelo proposto seja adequado. Neste caso, a comparação da curva obtida em relação à reta ajustada deve ser feita visualmente.

Como exemplo, pode-se apresentar a linearização do modelo de Weibull, que deve ser efetuada da seguinte forma:

$$\ln \{ -\ln [R(t)] \} = \beta \ln(t) - \beta \ln(\eta), \quad (69)$$

e pode ser reescrita como:

$$y = \beta x - \beta \ln(\eta), \quad (70)$$

onde $x = \ln(t)$. Isto significa que o gráfico de $\ln\{-\ln[R(t)]\}$ vs. $\ln(t)$ deve ser aproximadamente linear, se o modelo de Weibull for apropriado. Além disso, se o gráfico passar pela origem e tiver inclinação igual a 1, são evidências a favor do modelo exponencial.

Similarmente, a função de confiabilidade para o modelo lognormal pode ser linearizada, apresentando a seguinte forma:

$$\Phi^{-1}(R(t)) = -\left(\frac{1}{\sigma}\right)[\ln(t) - \mu], \quad (71)$$

onde $\Phi^{-1}(\cdot)$ são os percentis da Normal Padrão. Isto significa que o gráfico de $\Phi^{-1}(R(t))$ vs. $\ln(t)$ deve ser aproximadamente linear, se o modelo lognormal for apropriado.

Uma descrição mais detalhada destas técnicas gráficas, com exemplos de plotagem manual de conjuntos de dados em um papel de gráfico especial denominado “papel de probabilidade”, é apresentada em Nelson (1982), Freitas e Colosimo (1997) e Meeker e Escobar (1998). Alguns papéis de probabilidade específicos para as distribuições mais comuns foram construídos. Existem programas computacionais comerciais que possuem recursos para ajuste de modelos probabilísticos e estimação dos parâmetros associados a estes modelos usando-se estas técnicas gráficas. Conforme citado na subseção 4.2.2, neste trabalho foi usado o programa computacional Weibull++ versão 6 (ReliaSoft Corporation, 1992-2000).

Estimação dos parâmetros do modelo

Quando a variável aleatória T (tempo de falha ou tempo de vida) começa a ser analisada para uma determinada população de itens, sua distribuição de probabilidade e os parâmetros que a definem são, em geral, desconhecidos. Os modelos normal e lognormal, por exemplo, são caracterizados por dois parâmetros, o exponencial por um ou dois, a distribuição gama generalizada e o modelo de Weibull podem ser caracterizados por até três parâmetros. Portanto, na maioria dos estudos de confiabilidade, os parâmetros devem ser estimados a partir das observações amostrais para que o modelo probabilístico seja determinado, permitindo, assim, o cálculo das demais medidas de interesse (função de confiabilidade, vida média, função taxa de falha, etc.). Os

métodos de estimação mais conhecidos na estatística são o método dos mínimos quadrados e o método da máxima verossimilhança.

O método dos mínimos quadrados é usado para se estimar os parâmetros do modelo por meio de uma análise de regressão. No entanto, este método pode ser inadequado para estudos de durabilidade, sobretudo por não ser capaz de incorporar dados censurados no processo de estimação.

O método da máxima verossimilhança surge como uma opção adequada a este tipo de dados, pois incorpora as censuras, é relativamente simples e possui propriedades ótimas para grandes amostras. O conceito envolvido no método da máxima verossimilhança é o seguinte: com base nos resultados obtidos, qual é a distribuição, entre todas aquelas definidas pelos possíveis valores de seus parâmetros, com maior possibilidade de ter gerado tal amostra? Por exemplo, se a distribuição do tempo de vida pertence à família de modelos de Weibull, para cada combinação diferente dos parâmetros η e β , obtêm-se diferentes distribuições de Weibull. O estimador de máxima verossimilhança escolhe o par de parâmetros (η, β) que melhor explica a amostra observada. A função de verossimilhança para um vetor de parâmetros θ genérico é dada por:

$$L(\theta) = \prod_{i=1}^n f(t_i; \theta). \quad (72)$$

Com base na expressão da função de verossimilhança $L(\theta)$, verifica-se que a contribuição de cada observação exata de tempo de falha (observação não censurada) está associada à função densidade de probabilidade $f(t)$. Por outro lado, a contribuição de cada observação censurada, no caso de dados censurados à direita, está associada à função de confiabilidade $R(t)$, pois estas observações indicam que o tempo de falha é maior que o tempo de censura observado. Deste modo, as observações podem ser divididas em dois conjuntos, as r primeiras são as não censuradas $(1, 2, 3, \dots, r)$, e as $(n-r)$ seguintes são as censuradas $(r+1, r+2, \dots, n)$. A função de verossimilhança passa a ser representada da seguinte forma:

$$L(\theta) = \prod_{i=1}^r f(t_i; \theta) \prod_{i=r+1}^n R(t_i; \theta). \quad (73)$$

Os estimadores de máxima verossimilhança são os valores de θ que maximizam $L(\theta)$ ou, de modo equivalente, $\ln L(\theta)$. Assim, o seguinte sistema de equações deve ser resolvido:

$$U(\theta) = \frac{\partial \ln L(\theta)}{\partial \theta} = 0. \quad (74)$$

Em geral, os cálculos a serem realizados para se obter os estimadores dos parâmetros das distribuições de probabilidade não são triviais (Nelson, 1982; Borges et al., 1996; Freitas e Colosimo, 1997; Meeker e Escobar, 1998). Um dos únicos resultados mais simples de se deduzir é o caso da distribuição exponencial. O estimador para o parâmetro λ , obtido pelo método da máxima verossimilhança é dado por:

$$\hat{\lambda} = \frac{r}{\sum_{i=1}^n t_i} \quad (75)$$

onde n é o tamanho da amostra de itens sob observação, $r \leq n$ é o número de itens que falharam primeiro, e as demais $(n-r)$ são observações censuradas. O termo $\sum_{i=1}^n t_i$ é denominado “tempo total de observação”.

Para o caso em que todas as observações são não censuradas (tempos de falha exatos), tem-se que:

$$\hat{\lambda} = \frac{1}{\bar{t}} \quad (76)$$

onde \bar{t} é a média amostral dos tempos de falha observados.

Intervalos de confiança (ou limites de confiança) para os parâmetros estimados

O principal objetivo da análise estatística dos dados de durabilidade de um item é estimar os parâmetros de sua distribuição de vida com base na amostra extraída da população de itens à qual pertence. Do ponto de vista prático, no entanto, é importante quantificar a incerteza das estimativas destes parâmetros, considerando o fato de que as inferências são baseadas em um número finito de observações da população de itens em estudo. Assim, é

importante calcular os limites de um intervalo que inclua o verdadeiro valor (desconhecido) do parâmetro, com um nível de confiança estabelecido previamente. Estes intervalos são chamados, em estatística, de “intervalos de confiança”. O nível de confiança $100(1-\alpha)\%$, $0 < \alpha < 1$, como o nome já diz, serve para expressar a confiança, e não a probabilidade, de que o intervalo contenha o verdadeiro valor do parâmetro. Existem alguns métodos propostos para se construir intervalos de confiança, os quais dependem, em especial, do método utilizado na estimação do parâmetro. Deste modo, os intervalos de confiança podem ser:

- Bilaterais: $(1-\alpha)\%$ representa a confiança de que o verdadeiro valor do parâmetro está entre os limites $[x, y]$;
- Unilaterais: $(1-\alpha)\%$ representa a confiança de que o verdadeiro valor do parâmetro está acima (intervalo unilateral inferior ou à direita) ou abaixo (intervalo unilateral superior ou à esquerda) do limite x .

Na construção de intervalos de confiança, é necessário ter uma estimativa da precisão (ou erro padrão) do estimador. Se o parâmetro θ é um escalar e $\hat{\theta}$ é o estimador de máxima verossimilhança, a aproximação normal para um intervalo bilateral de $100(1-\alpha)\%$ de confiança para θ é calculado por:

$$\hat{\theta} \pm z_{(1-\alpha/2)} \sqrt{\text{Var}(\hat{\theta})}, \quad (77)$$

onde z_p é o percentil $100p\%$ da distribuição Normal Padrão.

Por exemplo, se $\alpha = 0,05$, um intervalo de 95% de confiança para o parâmetro λ do modelo exponencial é calculado pela expressão:

$$\frac{1}{\hat{\lambda}} \pm 1,96 \sqrt{\frac{\left(\frac{1}{\hat{\lambda}}\right)^2}{r}}. \quad (78)$$

Para um intervalo unilateral, deve-se substituir $z_{(1-\alpha/2)}$ por $z_{(1-\alpha)}$ na equação (77) e usar o valor final adequado do intervalo bilateral resultante.

É importante destacar que, intervalos de confiança não servem para quantificar possíveis erros e vieses decorrentes do uso inadequado de um modelo probabilístico ou de suposições inválidas para este modelo.

4.2.2.4 Técnicas estatísticas não paramétricas para estimação da confiabilidade de um item

Os estimadores não paramétricos são indicados para uma análise inicial dos tempos de falha (ou tempos de vida) de um item, quando ainda não se dispõe de informação suficiente para atribuir um modelo probabilístico conhecido a estes dados. Além disso, existem técnicas estatísticas não paramétricas que são adequadas para a análise de dados censurados e, neste caso, o estimador mais usado para a função de confiabilidade $R(t)$ é o estimador de Kaplan-Meier (Borges et al., 1996; Freitas e Colosimo, 1997).

O estimador de Kaplan-Meier, na sua construção, considera tantos intervalos de tempo quantos forem o número de falhas distintas observadas. Os limites dos intervalos de tempo são os tempos de falha exatos observados na amostra. Assim, o estimador de Kaplan-Meier é definido da seguinte forma: suponha que existem n itens sob teste e $k \leq n$ falhas distintas nos tempos $t_1 < t_2 < \dots < t_k$. Ocasionalmente, pode ocorrer mais de uma falha no mesmo instante, o que é chamado de empate. Desta forma, pode-se usar a seguinte notação:

d_i : número de falhas no instante t_i ;

n_i : número de itens sob risco (não falharam e não foram censurados) em t_i (exclusive).

Podem ocorrer censuras e falhas empatadas, ou seja, censuras e falhas ocorrendo simultaneamente. Nesta situação, adota-se a convenção de que os tempos de censura ocorreram imediatamente após os tempos de falha.

Deste modo, o estimador de Kaplan-Meier de $R(t)$ é definido por:

$$\hat{R}(t) = \left(\frac{n_1 - d_1}{n_1} \right) \left(\frac{n_2 - d_2}{n_2} \right) \dots \left(\frac{n_{t_0} - d_{t_0}}{n_{t_0}} \right), \quad (79)$$

onde t_0 é o maior tempo de falha menor que t .

Pode-se provar que o estimador de Kaplan-Meier é o estimador de máxima verossimilhança para a função de confiabilidade $R(t)$ (Meeker e Escobar, 1998). No cálculo do intervalo de confiança para $R(t)$, pode-se considerar a estimativa da variância do estimador de Kaplan-Meier, que é dada por:

$$\text{Vâr}(\hat{R}(t)) = (\hat{R}(t))^2 \{ [d_1 / n_1(n_1 - d_1)] + [d_2 / n_2(n_2 - d_2)] + \dots + [d_{t_0} / n_{t_0}(n_{t_0} - d_{t_0})] \} \quad (80)$$

onde, novamente, t_0 é o maior tempo de falha menor que t . A partir desta expressão, a aproximação normal para um intervalo de 95% de confiança para $R(t)$ em um certo tempo fixo t é calculado por:

$$[\hat{R}(t) - 1,96\sqrt{\hat{V}ar(\hat{R}(t))}; \hat{R}(t) + 1,96\sqrt{\hat{V}ar(\hat{R}(t))}]. \quad (81)$$

Conforme citado anteriormente, a vida média do item é uma das medidas que costuma ser de interesse em um estudo de confiabilidade. Entretanto, esta medida nem sempre é bem estimada por estimadores não paramétricos, sobretudo quando os dados de falha envolvem censuras. Pode-se deduzir, por argumentos probabilísticos, que a vida média (ou tempo médio de vida) é a área (integral) sob a função de confiabilidade. Assim, pode-se obter uma estimativa da vida média do item calculando-se a área sob a curva da estimativa de Kaplan-Meier. Como esta curva é uma função escada, esta área é calculada pela soma das áreas de retângulos. No entanto, quando o maior tempo observado na amostra corresponde a uma observação censurada, a função de confiabilidade não atinge o valor zero e o valor obtido para a vida média fica subestimado. Nestes casos, tal estimativa deve ser interpretada com bastante cautela ou desconsiderada. Para substituir a estimativa da vida média, pode-se calcular a mediana da distribuição estimada, que também é um parâmetro de tendência central e pode ser extraída facilmente da função de confiabilidade. A mediana só não é estimada se o número de censuras for maior que o de falhas.

5 PARTE EXPERIMENTAL

A parte experimental deste trabalho pode ser subdividida em duas atividades principais:

- Produção dos conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo (MEAs) e montagem das células a combustível do tipo PEM unitárias para teste. Esta atividade está descrita de forma resumida neste trabalho, pois os métodos usados foram desenvolvidos por outros pesquisadores do IPEN (Andrade, 2008; Andrade et al., 2009; Bonifácio, 2010; Bonifácio et al., 2011) e reproduzidos com algumas modificações (Andrea, 2013) para a produção das células que seriam testadas neste estudo; e
- Delineamento e realização dos testes de vida das células a combustível unitárias. Esta etapa consistiu em definir tipos de teste e protocolos adequados, programar rotinas computacionais para que os protocolos fossem executados nas estações de teste, preparar o sistema com a célula a combustível na estação de teste e estabelecer as condições operacionais do sistema adequadas para cada tipo de teste.

5.1 Produção dos conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo (MEAs) e montagem das células a combustível do tipo PEM unitárias

As células a combustível do tipo PEM analisadas neste estudo de confiabilidade são células a combustível unitárias de 5 cm x 5 cm (ou 25 cm²) de área geométrica de eletrodo. Na produção dos conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo (MEAs) para montagem destas células a combustível, foi adotado um processo desenvolvido no IPEN, o qual está documentado em alguns trabalhos acadêmicos elaborados por pesquisadores deste instituto (Andrade, 2008; Andrade et al., 2009; Bonifácio, 2010; Bonifácio et al., 2011). Resumidamente, as principais etapas envolvidas neste processo de produção foram (Andrea, 2013):

1. Tratamento químico da membrana polimérica condutora de prótons

Na produção dos MEAs das células a combustível foram usadas membranas DuPont™ Nafion®. As membranas DuPont™ Nafion® são filmes não

reforçados feitos a partir de PFSA (sigla de *perfluorsulfonic acid*, ácido perfluorsulfônico) quimicamente estabilizado / copolímero PTFE (sigla de *polytetrafluorethylene*, politetrafluoretileno) na forma ácida (H^+). No laboratório do IPEN, a membrana DuPont™ Nafion® mais usada na produção dos MEAs é a N115, a qual possui 127 μm de espessura e 250 $g m^{-2}$ de gramatura.

É necessário efetuar um tratamento químico nas membranas poliméricas para que estas funcionem como condutora de prótons (H^+). Assim, os procedimentos adotados no tratamento químico das membranas foram (Dresch et al., 2013):

- Corte das membranas, ainda secas, nas dimensões desejadas. Para os MEAs produzidos para este trabalho, cuja área do eletrodo mede 5 cm x 5 cm, as membranas foram cortadas nas medidas 10 cm x 10 cm;
- Imersão das membranas em banho de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) diluído em água ultrapura (3% em volume) a 80 °C, durante 1 hora, para remoção de impurezas orgânicas;
- Lavagem das membranas, em três etapas, em água ultrapura a 80 °C, para remoção de resíduos orgânicos;
- Imersão das membranas em uma solução de 0,5 mol L^{-1} de ácido sulfúrico (H_2SO_4) diluído em água ultrapura, a 80 °C, para acidificar as membranas;
- Lavagem das membranas, em três etapas, em água ultrapura a 80 °C, para remoção do ácido.

Após este tratamento, as membranas poliméricas foram guardadas imersas em água ultrapura, em frasco de vidro com tampa adequadamente limpo.

2. Preparo da tinta precursora da camada catalisadora

A tinta precursora da camada catalisadora (TPCC) é composta por massa sólida (mistura de catalisador e dispersão de polímero DuPont™ Nafion®) e solventes. Quando a TPCC é aplicada no eletrodo, os solventes evaporam e, no final do processo, resta somente a mistura de catalisador e Nafion®. Assim, com base na formulação proposta em Bonifácio (2010), a TPCC foi preparada a partir da mistura de suspensão aquosa de catalisador de platina suportado em carbono (Pt/C da BASF, contendo 20% em massa de Pt), dispersão D520 de DuPont™ Nafion® (solução 5% em massa) e solventes orgânicos (Etilenoglicol e 1-Heptanol). Para a massa sólida, a proporção entre catalisador Pt/C e Nafion® seco foi estabelecida em 65:35 em massa. Para os

solventes, a proporção adotada foi de 97:3 em massa de Etilenoglicol e 1-Heptanol. Além disso, a relação entre a massa seca (catalisador Pt/C e Nafion® seco) e a massa de solventes foi controlada para que ficasse em torno de 0,3, ou seja, 30% da massa total deveria corresponder à massa de sólidos.

No preparo da TPCC, os solventes, a dispersão de Nafion® e a água ultrapura foram misturados em um dispersor de alta rotação (12.000 a 15.000 rpm), para que a adição do catalisador pudesse ser feita sem risco de combustão. Este procedimento faz com que o catalisador não entre em contato com os solventes da solução e seja submerso rapidamente na mistura, pela ação do turbilhão formado no centro do béquer. Após a adição e mistura de todos os componentes da TPCC, o processo de agitação seguiu por, aproximadamente, quinze minutos, em seguida houve uma pausa de alguns minutos para ambientação e, após o resfriamento, a mistura foi novamente submetida à agitação por mais quinze minutos. Em seguida, a TPCC foi colocada em um béquer sobre um agitador magnético, o qual manteve uma agitação mínima na mistura (40 a 60 rpm), enquanto era realizado o aquecimento para remoção dos solventes e concentração da massa sólida. Durante a remoção dos solventes, a temperatura foi mantida entre 80 °C e 100 °C. Ao final do processo, alíquotas da mistura foram retiradas para controle do teor de sólidos e o aquecimento foi suspenso logo após o teor desejado de sólidos ter sido obtido.

3. Preparo dos eletrodos de difusão gasosa (EDGs): aplicação da tinta precursora da camada catalisadora no substrato por meio da técnica de impressão à tela

A técnica de impressão à tela, cujo termo em inglês é "*sieve printing*", possui algumas vantagens sobre técnicas convencionais (*spray* a seco, espalhamento de pasta por meio de cilindros rotatórios, pintura com pincel, etc.), em especial no que diz respeito ao tempo para sua execução e à reprodutibilidade da morfologia do eletrodo e, por consequência, do MEA.

A aplicação da TPCC por impressão à tela foi realizada numa máquina EKRA modelo E-1, instalada no laboratório do IPEN. Em linhas gerais, esta técnica consiste em pressionar a TPCC (pasta) através de uma tela/malha para uma superfície abaixo. Assim, esta tinta atravessa uma determinada área da tela

(por meio de um rodo que é deslizado fazendo pressão sobre a tela) e se fixa no substrato, que pode ser a membrana polimérica ou a camada difusora de gases do eletrodo. O substrato usado neste trabalho para aplicação da TPCC foi o tecido de carbono tratado com Teflon®, denominado EC-CC1-060T, fabricado pela empresa Electrochem Inc. A malha da tela é colocada em contato com o substrato pelo rodo, o qual é movido ao longo da tela. A TPCC é empurrada na área aberta que forma a matriz e o excesso é afastado pela extremidade do rodo. Em seguida, a tela pode ser erguida sem risco de danificar a impressão.

Um esquema simplificado do princípio de funcionamento da técnica de impressão à tela é apresentado na FIG. 5.1-1 e uma fotografia da máquina EKRA modelo E-1 instalada no laboratório do IPEN é mostrada na FIG. 5.1-2.

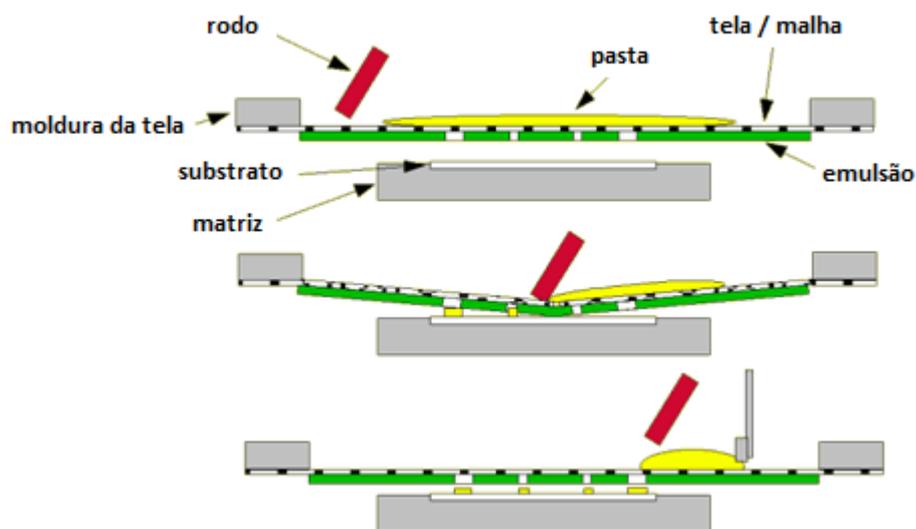


FIGURA 5.1-1 - Processo básico de impressão à tela usado para aplicação da camada catalisadora em células a combustível. Adaptado de Bonifácio (2010)

Na máquina EKRA modelo E-1, a pressão e a velocidade de impressão podem ser ajustadas, além de contar com um sistema de vácuo, capaz de fazer uma boa fixação do substrato, e um sistema de vídeo, capaz de fazer o controle da sobreposição das camadas de impressão por meio de imagens. Os parâmetros adotados no ajuste do funcionamento da máquina EKRA modelo E-1 foram baseados num trabalho desenvolvido no IPEN (Bonifácio, 2010), o qual apresenta valores já otimizados.



FIGURA 5.1-2 - Máquina EKRA modelo E-1 para impressão à tela da camada catalisadora em células a combustível. Adaptado de Andrea (2013)

4. Prensagem dos MEAs

A prensagem é a última etapa de preparação do MEA, antes da montagem da célula a combustível propriamente dita. Nesta etapa, os componentes do MEA (eletrodos de difusão gasosa e membrana polimérica) e dois espaçadores são unidos por meio da aplicação de pressão e calor, por um determinado período de tempo. Na FIG. 5.1-3 é apresentado um MEA antes e após a prensagem (com os espaçadores). Os parâmetros do processo de prensagem (temperatura e pressão) variam conforme as dimensões do MEA. Os parâmetros adotados na prensagem dos MEAs produzidos para este estudo foram extraídos de um trabalho prévio (Bonifácio, 2010), no qual são indicados os valores mais adequados para o caso de MEAs com 25 cm² de área de eletrodo. Assim, os procedimentos realizados nesta etapa foram:

- União de todos os componentes do MEA: EDG do ânodo, membrana polimérica, EDG do cátodo e dois espaçadores são colocados entre duas placas de aço, formando uma espécie de “sanduíche”. Os espaçadores usados nestes MEAs foram cortes de tecido de fibra de vidro com Teflon®, os quais funcionam como compensadores da espessura dos EDGs na região da membrana polimérica que fica fora do “sanduíche”, entre ânodo e cátodo;
- Colocação destas camadas sobrepostas na prancha de prensagem, previamente aquecida a 105 °C;

- Ajuste do *set-point* da prensa em 125 °C. Quando a prancha estiver nesta temperatura, a pressão da prensa é ajustada em 395 kgf cm⁻², devendo permanecer neste valor por dez minutos. Após este intervalo de tempo, a pressão é liberada, o MEA é retirado da prensa e colocado em uma bancada para resfriamento, ou seja, até que sua temperatura se iguale à temperatura ambiente.

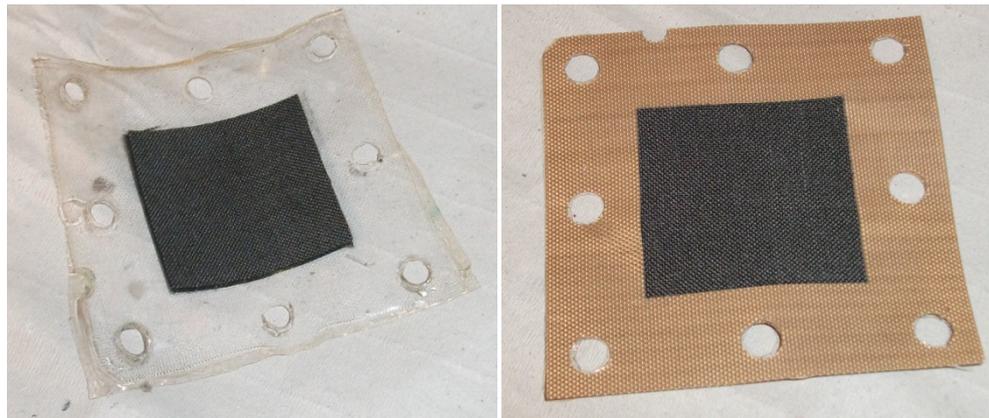


FIGURA 5.1-3 - Fotos de um MEA para montagem na célula a combustível do tipo PEM, antes (esquerda) e após a prensagem com os espaçadores (direita)

5. Montagem dos MEAs nas células a combustível do tipo PEM.

Nesta etapa, os MEAs preparados no laboratório do IPEN foram montados junto com os demais componentes (placas monopolares, placas coletoras de corrente, parafusos, etc.) para compor a célula a combustível do tipo PEM unitária. Na montagem, o torque de aperto nos parafusos das células a combustível foi de 3 N m, pois é um parâmetro otimizado e adotado como padrão no laboratório do IPEN (Bonifácio, 2010; Andrea, 2013).

Neste caso, o fornecedor dos componentes usados na montagem das células a combustível foi a Electrocell, empresa brasileira especializada nesta área. Para este estudo, foram adquiridas, da Electrocell, cinco conjuntos de componentes (também denominados “*hardware*”) de células a combustível unitárias, cada qual contendo os seguintes itens: duas placas de grafite nas dimensões de 9,5 cm x 9,5 cm x 1,2 cm, com os canais de fluxo configurados no tipo serpentina e penetrações para termo resistores / termopares e resistências tubulares; um aquecedor elétrico de 60 W (resistência tubular de 5 mm de diâmetro); duas flanges de fechamento (placas coletoras de corrente)

com tratamento de superfície à base de cobre e acabamento com douração. Estes conjuntos de componentes da Electrocell receberam, neste estudo, as identificações *Cel 1*, *Cel 2*, *Cel 3*, *Cel 4* e *Cel 5*. Cada conjunto (ou *hardware*) foi usado mais de uma vez na montagem dos MEAs produzidos em laboratório, conforme será verificado nos testes descritos na seção 5.2.

Na FIG. 5.1-4 é mostrado o alinhamento típico dos componentes para montagem de uma célula a combustível do tipo PEM unitária.

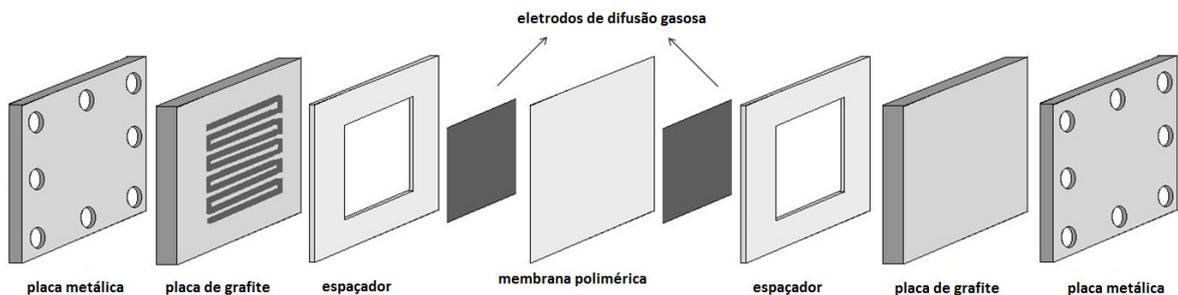


FIGURA 5.1-4 - Ilustração do alinhamento dos componentes para montagem da célula a combustível do tipo PEM unitária

Após a montagem, cada célula a combustível unitária produzida recebeu uma identificação do tipo ***Cel x MEA y***, na qual ***Cel x*** correspondeu à identificação do *hardware* fornecido pela Electrocell e ***MEA y*** indicou o número do conjunto eletrodo-membrana-eletrodo preparado no laboratório do IPEN para este estudo. Por exemplo, o primeiro MEA montado no *hardware* da Electrocell identificado por *Cel 1* recebeu a identificação *Cel 1 MEA 1*; após o teste desta unidade, o *hardware Cel 1* foi desmontado e um segundo MEA pode ser montado neste mesmo *hardware*, compondo uma nova unidade de teste identificada por *Cel 1 MEA 2*.

Na FIG. 5.1-5 encontra-se a foto de uma célula a combustível do tipo PEM após montagem. Um resumo das principais características destas células é apresentado na TAB. 5.1-1.



FIGURA 5.1-5 - Fotografia de uma célula a combustível do tipo PEM unitária produzida no IPEN

TABELA 5.1-1 - Principais características das células a combustível do tipo PEM unitárias produzidas para este estudo

Característica	Descrição
Área ativa da célula	25 cm ²
Tipo de membrana polimérica condutora de prótons	DuPont TM Nafion® N115
Espessura da membrana	127 µm
Camada difusora de gases	EC-CC1-060T - Tecido de carbono tratado com Teflon® (0,11 mm de espessura), fornecido por ElectroChem Inc.
Eletrocatalisador	Pt/C (20 wt% Pt) - BASF
Método de deposição da camada catalisadora	Impressão à tela (<i>Sieve Printing</i>) - máquina EKRA modelo E-1 – deposição da camada catalisadora sobre a camada difusora do eletrodo
Tipo de placa monopolar	Grafite (com penetrações para termo resistores PT100 de 3 mm de diâmetro e resistências tubulares de 5 mm de diâmetro)
Configuração dos canais de fluxo	Tipo serpentina
Dimensões da placa	9,5 cm x 9,5 cm x 1,2 cm
Tipo de placa coletora de corrente	Flanges de fechamento com tratamento de superfície à base de cobre e acabamento com douração
Tipo de material usado para vedação da célula (espaçadores)	Tecido de fibra de vidro com Teflon®
Aquecedor da célula	Resistência tubular de 5 mm de diâmetro (60 W)
Fabricante	IPEN – CNEN/SP e Electrocell

Ao todo, dezessete MEAs produzidos no laboratório do IPEN foram usados para os testes realizados neste estudo, conforme apresentado na seção 6.2 do capítulo 6 (Resultados). Estes MEAs foram produzidos de acordo com os métodos descritos nesta seção, procurando-se garantir a reprodutibilidade destes conjuntos. As cargas de Pt aplicadas nas camadas catalisadoras dos MEAs apresentaram uma variação de 0,40 a 0,56 mgPt cm⁻² para os ânodos e de 0,60 a 0,85 mgPt cm⁻² para os cátodos. As cargas específicas de cada MEA estão mostradas nos relatórios dos testes (TAB. 6.2.1-1 a 6.2.1-13 e TAB. 6.2.2-1 a 6.2.2-4 do capítulo 6) e na TAB. A-1 do APÊNDICE A.

5.2 Delineamento e realização dos testes de vida das células a combustível do tipo PEM unitárias

Esta etapa consistiu em realizar testes em laboratório, com o objetivo de gerar os dados amostrais necessários para a análise do desempenho e durabilidade das células a combustível do tipo PEM unitárias produzidas no IPEN.

5.2.1 Descrição das estações de teste de células a combustível do tipo PEM instaladas no laboratório do IPEN

Todos os experimentos deste estudo foram realizados em estações de teste automatizadas, fabricadas pela empresa alemã FuelCon, cujo modelo é denominado Evaluator C10-LT. Duas estações de teste deste modelo, identificadas pelos números de série 70415 e 70416, encontram-se instaladas em um dos laboratórios do IPEN. As estações de teste Evaluator C10-LT contêm todos os itens de *hardware* e *software* necessários para controle (automático e manual) e monitoração (remota e local) da operação de células a combustível do tipo PEM unitárias de até 50 W de potência, o que inclui, tipicamente, as células de 25 a 50 cm² de área de eletrodo. A estação 70415 possui um item adicional em relação à de número serial 70416, pois contém um analisador de impedância eletroquímica já acoplado, capaz de fazer medidas para espectros no intervalo de 200 µHz a 100 kHz. Além disso, o programa computacional de gerenciamento das estações da FuelCon (programa *FuelWork*) permite que sejam criadas rotinas em linguagem de programação (*scripts*) para implementação de protocolos de teste de células a combustível, incluindo a aquisição de dados para análise e

elaboração de gráficos. Os protocolos de teste seguidos neste estudo estão descritos com detalhes na subseção 5.2.4.

Assim, as seguintes características das estações de teste da FuelCon podem ser destacadas:

- controle (automático e manual) dos parâmetros do sistema, tais como pressão, temperaturas e fluxos dos gases reagentes, posição de válvulas (aberta/fechada) e estado (ligado/desligado) de dispositivos para aquecimento (resistências elétricas) e resfriamento (ventilador) da célula a combustível em operação. O sistema possui um controlador lógico programável (*PLC*) integrado;
- monitoração (remota e local) e atuação (remota e local) da estação de teste;
- sistema para umidificar os gases reagentes na entrada da célula a combustível, com controle automático do volume de água nos umidificadores, e linha de *by-pass* para o caso em que se deseja usar os gases secos;
- drenos de exaustão, na saída do ânodo e do cátodo da célula a combustível;
- carga eletrônica multifaixa, com controle de potencial elétrico (U), corrente elétrica (I), potência elétrica (P) e resistência (R) da célula a combustível;
- sistema de proteção para operação não assistida em ambiente com hidrogênio, incluindo dispositivos de atuação e alarmes sonoros e visuais (três níveis de alarme), com desligamento seguro da estação de teste em caso de emergência;
- programa computacional *FuelWork*, capaz de fazer o gerenciamento de testes de células a combustível em várias condições operacionais. O sistema de aquisição, armazenagem e manipulação de dados segue o padrão da base de dados *SQL* da Microsoft, que permite a apresentação de dados em tempo real (incluindo curvas de polarização, voltamogramas e curvas de impedância) e a recuperação do histórico de dados de testes anteriores. Este programa suporta operações em telas múltiplas e tem interface homem-máquina amigável para operação e controle, local e remotos, da estação de teste. Além disso, o programa *FuelWork* possui uma ferramenta de programação de rotinas, denominada *TestWorkScript*, que é uma extensão da linguagem *Microsoft Visual Basic Script* (VBScript), baseada na linguagem *Visual Basic for Application* (VBA).

Nas FIG. 5.2.1-1, 5.2.1-2 e 5.2.1-3 são mostradas, respectivamente, as estações de teste Evaluator C10-LT, a colocação da célula a combustível do tipo PEM na estação para teste e a tela principal do programa computacional *FuelWork*.

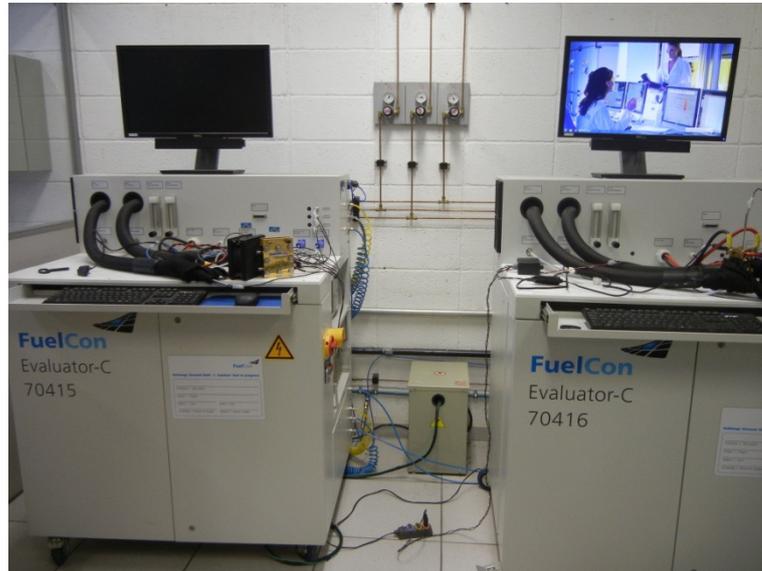


FIGURA 5.2.1-1 - Estações de teste modelo Evaluator C10-LT, fabricadas pela empresa alemã FuelCon, instaladas no laboratório do IPEN

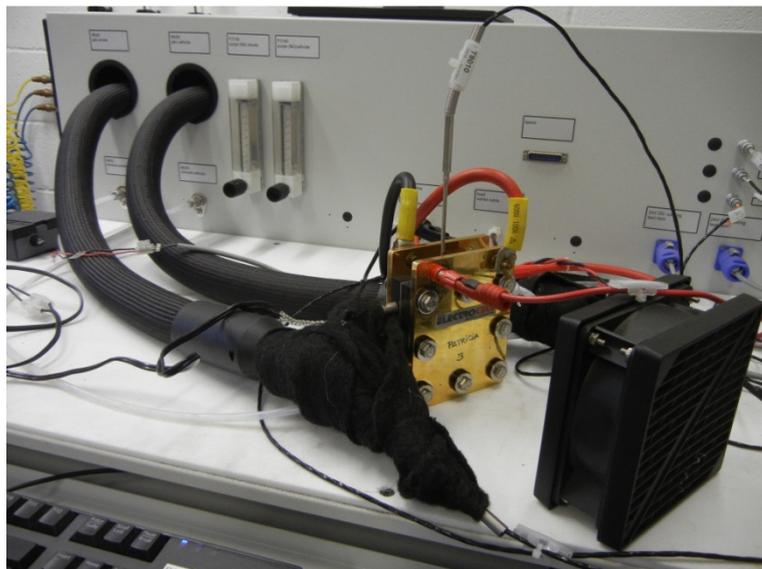


FIGURA 5.2.1-2 – Célula a combustível do tipo PEM colocada na estação Evaluator C10-LT para teste no laboratório do IPEN

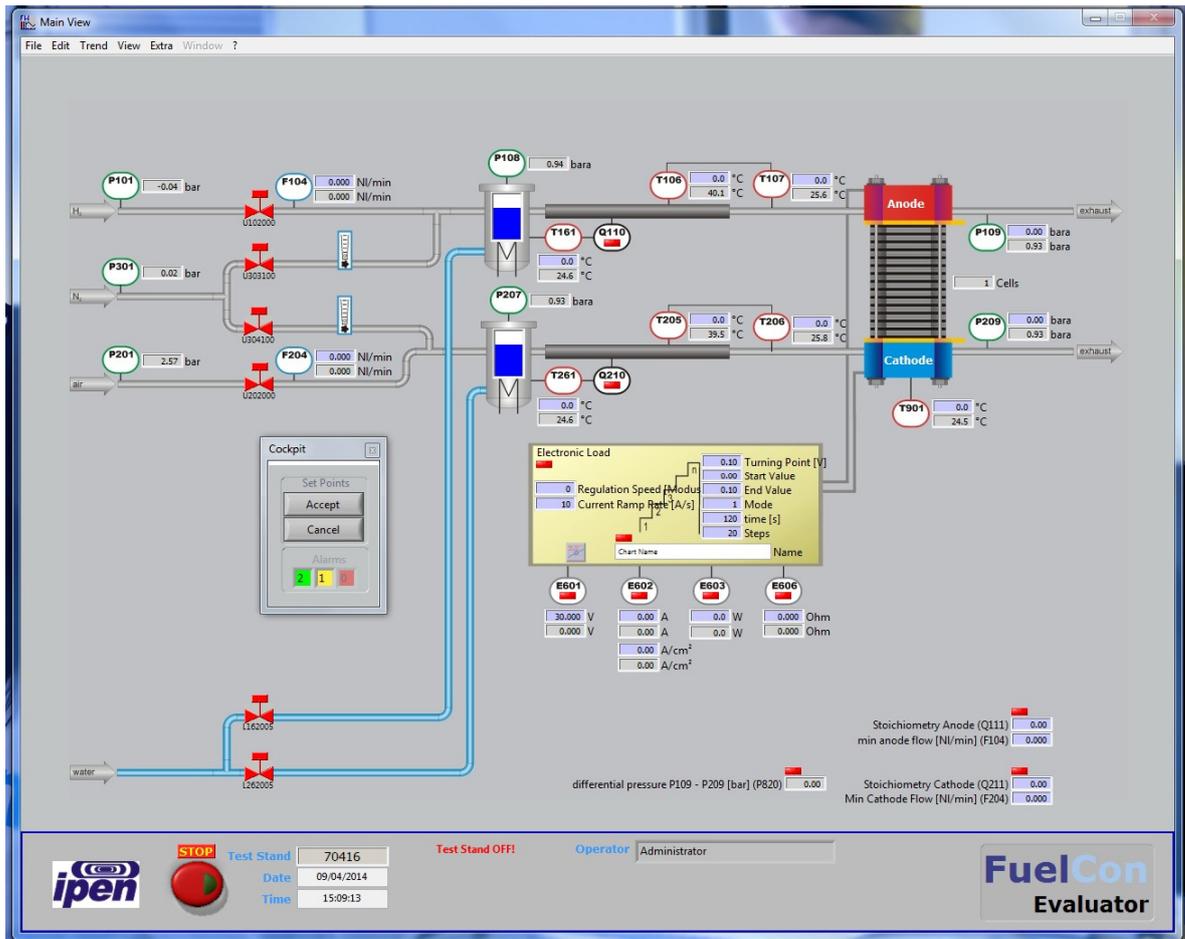


FIGURA 5.2.1-3 – Tela principal do programa computacional FuelWork usado no controle das estações de teste Evaluator C10-LT.

5.2.2 Suprimentos de hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, água deionizada / água ultrapura e energia elétrica

O gás oxidante (O_2), usado na alimentação do cátodo da célula a combustível, e o gás inerte (N_2), usado no procedimento de purga do sistema, foram provenientes de cilindros instalados na área externa do laboratório do IPEN. O gás combustível (H_2), usado na alimentação do ânodo da célula a combustível, foi proveniente de cilindro (área externa) e, em alguns testes, foi produzido em um dos dois eletrolisadores instalados dentro do laboratório do IPEN.

A água deionizada / água ultrapura usada para umidificar a membrana da célula a combustível do tipo PEM foi produzida em um deionizador instalado no laboratório do IPEN. No laboratório, encontra-se, também, um sistema de

bombeamento da água produzida no deionizador para os umidificadores das estações de teste da FuelCon.

O suprimento de energia elétrica para o funcionamento das estações de teste provém de rede elétrica externa, da mesma subestação que faz o fornecimento para o IPEN, e, até a conclusão deste trabalho de doutorado, não haviam sido instalados geradores no-break no laboratório, para manter as estações de teste funcionando em caso de perda da energia elétrica externa.

5.2.3 Definição das condições operacionais do sistema durante os testes das células a combustível do tipo PEM unitárias

Os parâmetros do sistema para operação da célula a combustível unitária, tais como fluxos e temperaturas dos gases reagentes, temperaturas dos umidificadores, temperatura da célula a combustível e pressão do sistema, foram ajustados no decorrer do desenvolvimento da parte experimental do estudo. Este processo de ajuste foi necessário para se estabelecer as condições ideais de funcionamento das células a combustível do tipo PEM unitárias, de 25 cm² de área, por longos períodos de tempo.

Sabe-se que o gerenciamento da água na célula a combustível do tipo PEM é um dos pontos críticos no controle dos parâmetros operacionais do sistema, pois tem efeito direto no nível de hidratação do eletrólito e, conseqüentemente, no desempenho do sistema como um todo. A condutividade iônica deste tipo de membrana aumenta com o nível de hidratação. Por outro lado, o excesso de água na célula a combustível pode inundar os poros das camadas catalítica e difusora de gases dos eletrodos, além de causar a obstrução dos canais de fluxo das placas de grafite, impedindo a distribuição homogênea dos gases reagentes pela área da célula.

O processo de ajuste dos parâmetros operacionais do sistema foi abordado com mais detalhes em um trabalho anterior desenvolvido no IPEN (Andrea, 2013). Com base neste trabalho, as condições operacionais do sistema para operação das células a combustível do tipo PEM unitárias de 25 cm² de área de eletrodo foram estabelecidas nos valores indicados na TAB. 5.2.3-1. As variáveis de entrada indicadas na TAB. 5.2.3-1 permaneciam fixas durante um determinado teste de célula a combustível unitária. No entanto, de um teste para outro ocorreram algumas variações, as quais podem ser verificadas nos relatórios

específicos de cada teste (TAB. 6.2.1-1 a 6.2.1-13 e TAB. 6.2.2-1 a 6.2.2-4 do capítulo 6) e na TAB. B-1 do APÊNDICE B.

TABELA 5.2.3-1 - Condições operacionais estabelecidas para o sistema composto por célula a combustível do tipo PEM unitária durante os testes de vida

Variável de entrada do sistema	Valor especificado para o teste	Varição possível
Composição do combustível	Hidrogênio 99,9992 %(V)	-
Composição do oxidante	Oxigênio 99,995 %(V)	-
Temperatura da célula a combustível	75 °C	± 5 °C
Temperatura do gás combustível	85 °C	± 10 °C
Temperatura do gás oxidante	80 °C	± 5 °C
Pressão na linha de gás combustível	1 atm	-
Pressão na linha de gás oxidante	1 atm	-
Fluxo de gás combustível	300 mL min ⁻¹	± 100 mL min ⁻¹
Fluxo de gás oxidante	200 mL min ⁻¹	± 15 mL min ⁻¹
Umidade relativa do gás combustível	100%	-
Umidade relativa do gás oxidante	100%	-

5.2.4 Definição dos protocolos de teste de células a combustível do tipo PEM unitárias

Os testes de vida das células a combustível do tipo PEM produzidas no IPEN foram divididos em dois grupos principais: (1) testes de desempenho em que o perfil de operação da célula a combustível permanecia estável, denominados testes de vida em estado estacionário; e (2) testes de desempenho em que o perfil de operação da célula a combustível passava por condições mais dinâmicas, denominados testes de vida acelerados. Nestes últimos, as células a combustível do tipo PEM foram submetidas a ciclos de carga (ciclos de variação da corrente elétrica) que excediam as condições normais de uso, representando um fator de estresse para este tipo de dispositivo, sem, no entanto, comprometer sua integridade. De fato, testes de vida acelerados são ensaios nos quais o nível de solicitação aplicado ao item em estudo excede as condições nominais, de

modo a encurtar o tempo necessário para observação da resposta do item àquela solicitação, ou de modo a ampliar esta resposta num certo tempo.

Em ambos os casos citados, ou seja, nos testes de vida em estado estacionário e nos testes de vida acelerados, foram elaborados protocolos com base em métodos recomendados por órgãos normativos, combinados a técnicas normalmente praticadas nos experimentos com células a combustível realizados no laboratório do IPEN (Andrea, 2013). Neste ponto, podem ser destacados os módulos de teste padronizados pelo *Joint Research Centre – Institute for Energy* (Malkow et al., 2010a, 2010b, 2010c, 2011), vinculado à Comissão Européia, que serviram de base para os protocolos aplicados no IPEN, que foram:

- **Test Module PEFC SC 5-6** - *Testing the voltage and the power as a function of time at a fixed current density - Long term durability steady test for a single PEFC* (Malkow et al., 2010c), para testes em estado estacionário;
- **Test Module PEFC SC 5-4** - *Testing the voltage-power as function of current density following a on/off profile versus time – Accelerated ageing on/off cycling test for a PEFC single cell* (Malkow et al., 2010b), para testes em condições dinâmicas; e
- **Test Module PEFC SC 5-2** - *Testing the voltage and power as function of current density – Polarisation curve for a PEFC single cell* (Malkow et al., 2010a), para construção das curvas de polarização.

Conforme descrito na seção 1.3 do capítulo 1 (Introdução), a curva de polarização é um gráfico típico, que representa a variação do potencial elétrico (medido em V) da célula a combustível em razão da variação da densidade de corrente (medida em $A\ cm^{-2}$). A curva de polarização pode ser construída durante a operação da célula a combustível, ajustando-se o sistema para determinadas condições. A polarização numa célula a combustível é uma medida direta de sua perda de desempenho elétrico, pois consiste no desvio do potencial elétrico em relação ao valor teórico (1,23 V vs. ENH, para uma célula alimentada com hidrogênio e oxigênio puros, em condições padronizadas), desvio este denominado de sobrepotencial, resultante de fenômenos físico-químicos que ocorrem nos componentes da célula a combustível. Este desvio aumenta em função da corrente faradaica que passa através da célula a combustível, resultante das reações de oxirredução.

Em linhas gerais, os protocolos de teste adotados neste estudo seguiram os seguintes passos:

1. Partida e aquecimento do sistema e da célula a combustível – Neste passo, a estação de teste era ligada, a válvula da linha de nitrogênio (N_2) para purga do sistema aberta por um minuto e, após seu fechamento, eram abertas as válvulas das linhas de alimentação de hidrogênio (H_2) e oxigênio (O_2). As temperaturas em vários pontos do sistema e os fluxos dos gases reagentes eram ajustados, conforme os valores indicados na TAB. 5.2.3-1.
2. Ciclagem rápida do potencial elétrico da célula a combustível – Aplicação de quinze ciclos de dois minutos cada, variando-se, na carga dinâmica, o potencial elétrico da célula a combustível em uma faixa de [0,9 V; 0,4 V]. Este procedimento costuma ser adotado nos experimentos com células a combustível do tipo PEM realizados no IPEN, para ativação dos sítios eletroquímicos destes dispositivos.
3. Condicionamento da célula a combustível por um período de 24 horas – Este passo consistiu em um processo de condicionamento da célula a combustível, no qual as condições operacionais do sistema eram mantidas estáveis, ao mesmo tempo em que a célula a combustível atingia um valor estável de potencial elétrico, em torno de 0,6 V. Por meio deste processo, era esperado que o eletrólito do MEA atingisse um estado ótimo de umidificação. Além disso, durante este condicionamento era feito o registro do valor de corrente elétrica ideal para o teste de vida a ser executado no Passo 6.
4. Elaboração da curva de polarização inicial - Esta curva de polarização inicial, mostrando a queda do potencial elétrico em função do aumento da solicitação de carga (variação da densidade de corrente) da célula a combustível, no início de sua vida útil, era construída para ser comparada com a curva de polarização elaborada ao final do teste, para auxiliar no diagnóstico de uma possível perda de desempenho da célula a combustível no final da vida útil.
5. Estabilização, durante 1 hora, das condições operacionais do sistema antes do início do teste principal. Neste passo, repetia-se o procedimento executado no Passo 3 (potencial elétrico ajustado em 0,6 V e demais variáveis do sistema mantidas fixas), porém para um período mais curto.
6. Teste de vida: teste de vida em estado estacionário ou teste de vida acelerado. A corrente elétrica fornecida pela célula a combustível no Passo 3,

fase de condicionamento, passava a ser o valor considerado ideal para esta fase do teste. No teste em estado estacionário, a corrente elétrica permanecia fixa neste valor ideal. No teste acelerado, este valor ideal era usado na fase de carga (“on”) de cada ciclo “on/off” de corrente elétrica. Assim, os testes executados no Passo 6 foram:

- *Testes de Vida em Estado Estacionário*: experimentos realizados nas condições operacionais normais da célula a combustível do tipo PEM, mantendo-a funcionando em estado estacionário por um longo período de tempo. Dois critérios distintos para encerramento do teste foram adotados: (i) encerramento do teste após 500 horas de operação da célula em estado estacionário; e (ii) teste por tempo indeterminado, encerrando no instante em que potencial elétrico da célula a combustível caísse abaixo de 0,3 V.

- *Testes de Vida Acelerados*: nestes testes, as células a combustível do tipo PEM foram submetidas a ciclos de carga, caracterizados por fases “on” (corrente elétrica definida no Passo 3) e “off” (corrente elétrica nula) alternadas, com quinze minutos em cada fase. Dois critérios distintos de encerramento do teste foram adotados: (i) encerramento do teste após aplicação de 500 ciclos “on/off” de carga; e (ii) teste com número indeterminado de ciclos “on/off” de carga, encerrando no instante em que o potencial elétrico da célula a combustível caísse abaixo de 0,3 V.

7. Elaboração da curva de polarização final – A curva de polarização final era construída seguindo o mesmo procedimento usado no Passo 4, para que pudesse ser comparada com a curva de polarização inicial, constituindo um método de avaliação de uma possível perda de desempenho da célula a combustível após o teste.
8. Resfriamento e desligamento da célula a combustível e do sistema – Em geral, após o resfriamento da célula a combustível e desligamento da estação de teste, era efetuada a purga das linhas do sistema com nitrogênio (N₂).

Durante cada teste, as seguintes variáveis foram medidas e seus valores armazenados em arquivos eletrônicos no formato *.csv* (*comma separated values*):

- Potencial elétrico
- Corrente elétrica

- Densidade de corrente elétrica
- Potência elétrica
- Densidade de potência elétrica
- Fluxo de hidrogênio
- Fluxo de oxigênio
- Umidade do ânodo
- Umidade do cátodo
- Temperatura no aquecedor da mangueira – ânodo
- Temperatura no ânodo (entrada da célula)
- Temperatura da água do umidificador do gás combustível (ânodo)
- Temperatura no aquecedor da mangueira – cátodo
- Temperatura no cátodo (entrada da célula)
- Temperatura da água do umidificador do gás oxidante (cátodo)
- Temperatura do item (*Cel x MEA y*) em teste
- Estequiometria do gás combustível (ânodo)
- Estequiometria do gás oxidante (cátodo).

Os intervalos de amostragem para registro dos valores destas variáveis durante um teste foi: **1 min**, nos Passos 1, 2, 3, 5 e 8 do protocolo; **6 min**, no Passo 6 de um teste em estado estacionário; **15 min** no Passo 6 de um teste acelerado; e **1 s**, nos Passos 4 e 7 do protocolo (construção das curvas de polarização inicial e final). Todos os gráficos de dispersão e curvas de polarização incluídos neste trabalho de doutorado foram construídos a partir dos registros durante os testes e elaborados por meio do programa computacional OriginPro versão 8 (OriginLab Corporation, 1991-2009).

Na FIG. 5.2.4-1 está representado o fluxograma com os passos executados durante um teste de vida de célula a combustível do tipo PEM unitária na estação de teste Evaluator C10-LT. As rotinas computacionais (*scripts*) programadas para a execução dos protocolos de teste nas estações Evaluator C10-LT foram apresentadas em Andrea (2013).

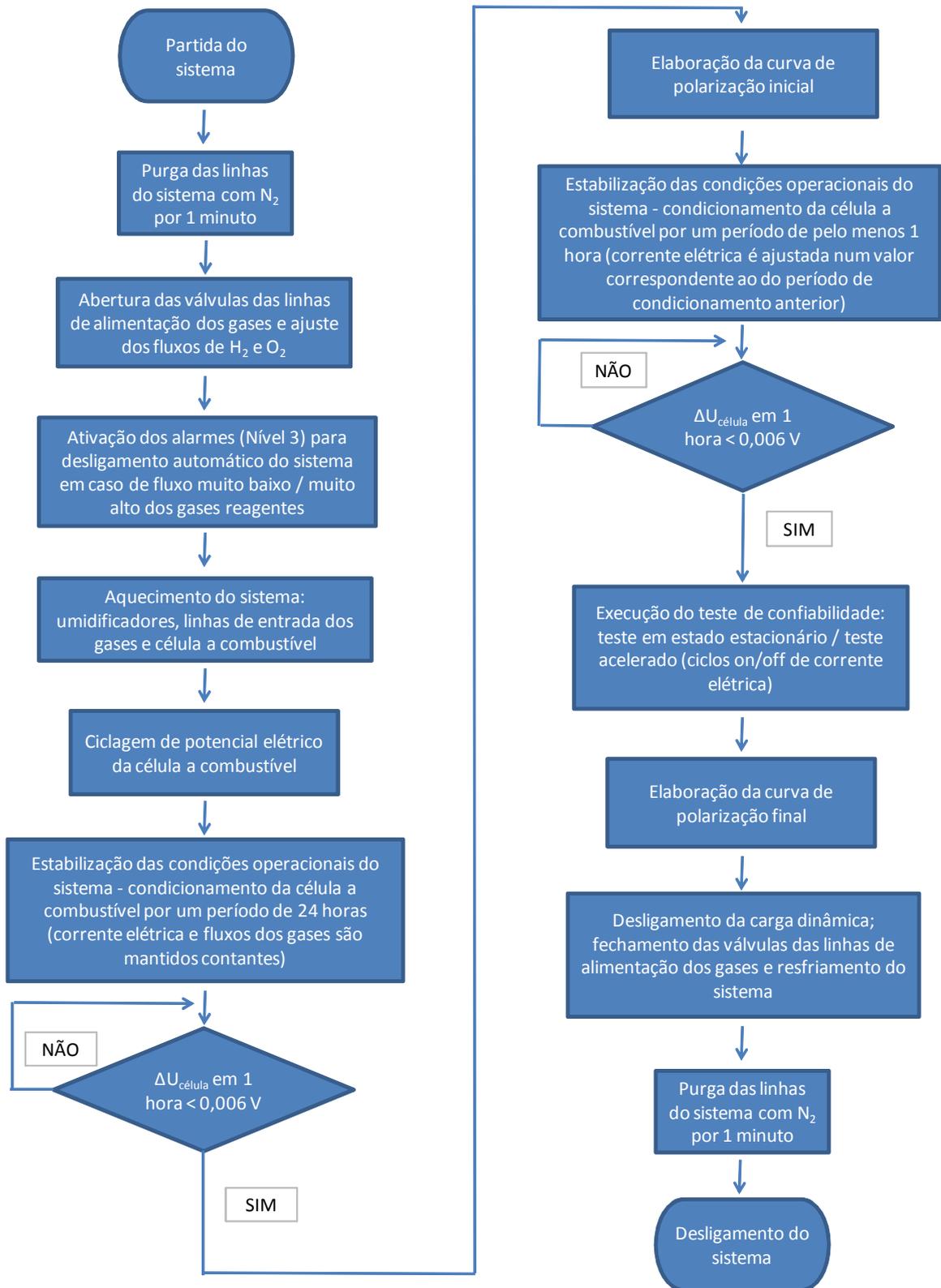


FIGURA 5.2.4-1 – Fluxograma ilustrativo do protocolo aplicado nos testes de vida de células a combustível do tipo PEM unitárias nas estações de teste Evaluator C10-LT. Adaptado de Andrea (2013)

6 RESULTADOS

6.1 Resultados da análise de modos de falha e efeitos (FMEA) das células a combustível do tipo PEM unitárias

Uma Análise de Modos de Falha e Efeitos (FMEA) foi desenvolvida para a célula a combustível do tipo PEM unitária, considerando seu funcionamento em uma estação de teste que tenha os mesmos recursos de monitoração e controle que os da Evaluator C10-LT instalada no laboratório do IPEN. Esta análise foi documentada na forma tabular (TAB. 6.1-1), conforme padrão estabelecido por vários órgãos normativos mundiais e seguido pela ABNT, no Brasil.

Os principais resultados desta etapa estão resumidos a seguir:

- Foram identificados os principais modos de falhas de células a combustível do tipo PEM unitárias, sendo-lhes atribuídas as possíveis causas e analisados os efeitos no funcionamento da célula. Esta etapa foi desenvolvida com informações obtidas junto aos especialistas do IPEN e tomando-se por base alguns trabalhos publicados na literatura, citados no capítulo 3 (Revisão da Literatura), e, em especial o artigo de revisão elaborado por Borup et al. (2007).
- Por meio da FMEA foi possível indicar os principais mecanismos de degradação dos componentes da célula a combustível do tipo PEM:
 - A degradação química da membrana pode levar a uma perda de sua resistência mecânica e condutividade iônica, aumentando sua resistência ôhmica e diminuindo o desempenho da célula. No entanto, as membranas de PFSA (*perfluorsulfonic acid*) possuem estruturas fluoradas perfeitas e, portanto, são estáveis contra ataque químico de radicais. Por outro lado, nos casos em que o catalisador é composto por outros metais diferentes da Pt (platina), a membrana pode sofrer ataque químico de radicais $\bullet\text{OH}$ (hidroxila) e $\bullet\text{OOH}$ (hidroperóxido), formados a partir da reação do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com impurezas metálicas menores (tais como íons metálicos de Fe^{2+} e Cu^{2+}) que podem estar presentes nos eletrodos. O peróxido de hidrogênio, por

sua vez, é formado por um mecanismo no qual as moléculas de oxigênio permeiam-se através da membrana a partir do lado do cátodo e são reduzidas no catalisador do lado do ânodo. Mesmo assim, as membranas de PFSA, em geral, são estáveis contra 30% de H₂O₂, a 80 °C, na ausência de impurezas de íons metálicos. A degradação térmica ocorre, em geral, quando a membrana sofre mudanças morfológicas em temperaturas muito acima daquela em que ocorre a transição vítrea do polímero de PFSA (*perfluorsulfonic acid*), ou seja, temperaturas acima de 100 °C, por exemplo, o que pode causar rupturas nas cadeias poliméricas e uma conseqüente diminuição na condução protônica. A degradação mecânica inclui deformação do polímero, causada pelo tempo de uso e pela força compressiva imposta pelas placas mono/bipolares, tornando a membrana mais fina e, eventualmente, levando ao surgimento de rasgos e pequenos furos. Além disso, a degradação física da membrana também pode ser causada pela presença de fragmentos estranhos ou fibras no processo de fabricação do MEA, erros na prensagem, etc. Sabe-se, também, que a heterogeneidade na umidificação da célula a combustível e má distribuição térmica durante a operação são fatores que intensificam a degradação mecânica da membrana, uma vez que esta experimenta, nestas condições, tensões não uniformes em sua estrutura planar.

- A degradação da camada catalítica está diretamente relacionada com a estrutura e os materiais que a compõem. A migração, aglomeração e o crescimento das partículas de platina (Pt), bem como a corrosão do carbono suporte, a lixiviação e o envenenamento do catalisador são os principais fenômenos relacionados à degradação deste componente.

- O carbono da superfície das placas de grafite (ou de compósitos à base de carbono) pode sofrer corrosão, caso ocorra, por exemplo, inversão do potencial da célula devido à falta de algum dos gases reagentes.

- Em geral, as falhas em componentes da célula a combustível unitária não podem ser detectadas imediatamente (*on-line*) e diagnosticadas *in situ*, ou seja, na própria estação de teste do laboratório do IPEN. Sabe-se que, as falhas mais críticas levam a uma perda inaceitável do desempenho da célula, exigindo o desligamento do sistema. Em alguns casos, é possível aplicar técnicas de diagnóstico *in situ* (Exemplo: levantamento da curva de polarização), sem que o sistema seja desmontado. Em outros casos, é

necessário desmontar o sistema e aplicar uma técnica *ex situ* (Exemplo: microscopia eletrônica de transmissão). A maioria das falhas só podem ser investigadas por meio de uma análise *post-mortem*, implicando na destruição do item testado (Mérida et al., 2006; Wu et al., 2008b, 2008c).

TABELA 6.1-1 - Análise de modos de falha e efeitos da célula a combustível do tipo PEM unitária (Folha 1 de 19)

Item	Descrição / Função	Modo de Falha	Efeito da Falha	Possíveis Causas da Falha	Recursos para Detecção/ Controle da Falha	Ações Recomendadas
eletrólito - membrana polimérica condutora de prótons	camada / filme de material condutor iônico que separa os eletrodos - ânodo e cátodo - da célula a combustível; polímero orgânico sólido: ácido perfluorsulfônico (PFSA) – Dupont™ Nafion®. <u>Função:</u> transportar as espécies iônicas produzidas nas reações eletroquímicas de um eletrodo para outro da célula (propriedade: condutividade); separar os gases reagentes da célula (propriedade: permeabilidade aos gases); impedir a passagem de elétrons através da célula (propriedade: isolamento elétrico).	degradação mecânica da membrana polimérica; deformação (<i>creep</i>), rasgo ou furo (<i>crack or pinhole</i>).	ocorre mistura de H ₂ e O ₂ no cátodo da célula; curto-circuito na célula (transporte elétrico pela água na membrana); se o sistema estiver pressurizado, deve ocorrer queda de pressão no sistema; queda brusca do potencial elétrico e perda acentuada de desempenho da célula.	defeitos originados no processo de produção do MEA (ex. falha na prensagem, presença de fragmentos estranhos ao processo, etc.); fadiga mecânica do material; erros na operação da célula: falha no controle dos parâmetros de operação da célula (ex. pressurização abrupta do ânodo e/ou cátodo, flutuações inadequadas de umidade / temperatura, fluxo muito alto de H ₂ e/ou O ₂ , etc.); erro na purga do sistema com N ₂ - fluxo muito alto.	sensor de H ₂ no ambiente c/ alarme p/ nível alto; estalo devido à combustão do H ₂ ; ruído de vazamento; monitoração contínua da corrente elétrica e do potencial elétrico da célula; detecção de corrente de fuga; monitoração contínua e controle automático da temperatura da célula c/ alarme p/ nível muito alto; monitoração contínua dos fluxos dos gases reagentes c/ alarme p/ nível muito baixo; interrompendo-se o fluxo de oxidante, pode ocorrer borbulhamento de água na saída do cátodo; desmontagem da célula p/ inspeção visual.	controle rigoroso de qualidade no processo de produção do MEA (principalmente no tratamento térmico da membrana e na prensagem do MEA); treinamento efetivo do pessoal responsável pela operação da célula a combustível.

TABELA 6.1-1 - Análise de modos de falha e efeitos da célula a combustível do tipo PEM unitária (Folha 2 de 19)

Item	Descrição / Função	Modo de Falha	Efeito da Falha	Possíveis Causas da Falha	Recursos para Detecção/ Controle da Falha	Ações Recomendadas
eletrólito (continuação)		degradação química da membrana polimérica.	perda gradual de resistência mecânica e condutividade iônica da membrana; aumento da resistência ôhmica, queda gradual do potencial elétrico e perda de desempenho da célula.	ataque químico dos radicais de peróxido de hidrogênio (intermediário da reação de redução do oxigênio): reação do •OH com o ionômero; Obs.: este ataque químico dificilmente ocorre quando o catalisador usado na produção do MEA for à base de Pt.	monitoração contínua da corrente elétrica e do potencial elétrico da célula; monitoração contínua e controle automático da temperatura da célula c/ alarme p/ nível muito alto; análise química da água produzida pela célula (ex. medição do pH); desmontagem da célula e análise <i>post-mortem</i> da membrana por meio de técnicas de diagnóstico adequadas.	controle rigoroso de qualidade no processo de produção do MEA (principalmente no tratamento térmico da membrana e na prensagem do MEA).
		degradação térmica da membrana polimérica.	ressecamento e enfraquecimento da membrana; perda gradual da condutividade iônica; queda gradual do potencial elétrico e perda de desempenho da célula.	falha no controle dos parâmetros de temperatura do sistema: sobreaquecimento (ex. temperaturas acima de 100 °C) da célula durante um período longo de operação.	monitoração contínua e controle automático das temperaturas do sistema com alarmes p/ níveis altos; monitoração contínua da corrente elétrica e do potencial elétrico da célula; desmontagem da célula p/ inspeção visual (a membrana passa a apresentar uma coloração marrom).	treinamento efetivo do pessoal responsável pela operação da célula a combustível.

TABELA 6.1-1 - Análise de modos de falha e efeitos da célula a combustível do tipo PEM unitária (Folha 3 de 19)

Item	Descrição / Função	Modo de Falha	Efeito da Falha	Possíveis Causas da Falha	Recursos para Detecção/ Controle da Falha	Ações Recomendadas
eletrodo de difusão gasosa (EDG) - ânodo	<p>eletrodo do combustível (onde ocorre a reação de oxidação do combustível). O EDG é composto por duas camadas porosas: camada difusora e camada catalisadora. A camada difusora é composta por papel / tecido de carbono tratado com Teflon® e fica em contato com o gás combustível e com a camada catalisadora do ânodo. A camada catalisadora é composta por partículas de Pt ou de ligas de Pt (catalisador) nanodispersas em suporte de carbono e fica em contato com a camada difusora do ânodo e com o eletrólito.</p> <p><u>Função:</u> fazer a interface entre o combustível e o eletrólito; catalisar a reação de oxidação do combustível e conduzir os elétrons para o circuito externo.</p>	descolamento (o EDG descola da membrana polimérica ou a camada catalisadora descola do tecido de carbono).	redução da área de contato do gás combustível; aumento da resistência na interface camada difusora/ camada catalisadora; queda do potencial elétrico e perda de desempenho da célula.	defeitos originados no processo de fabricação do MEA (ex. falha na prensagem, etc.); armazenagem inadequada do MEA após a prensagem.	monitoração contínua da corrente elétrica e do potencial elétrico da célula; desmontagem da célula p/ inspeção visual.	controle rigoroso de qualidade no processo de fabricação do MEA (principalmente no procedimento de prensagem do MEA); revisão periódica do equipamento de prensagem; melhorias nas condições de armazenagem do MEA; o MEA pode ser prensado novamente e recolocado na célula p/ operação.

TABELA 6.1-1 - Análise de modos de falha e efeitos da célula a combustível do tipo PEM unitária (Folha 4 de 19)

Item	Descrição / Função	Modo de Falha	Efeito da Falha	Possíveis Causas da Falha	Recursos para Detecção/ Controle da Falha	Ações Recomendadas
EDG – ânodo (continuação)		bloqueio dos caminhos de difusão do gás combustível no EDG.	o gás combustível fica impedido de chegar aos sítios reativos; redução brusca das taxas das reações eletroquímicas da célula; queda brusca do potencial elétrico e perda acentuada de desempenho da célula.	problemas no gerenciamento de água na célula - excesso de água no ânodo; ou outras causas.	monitoração contínua da corrente elétrica e do potencial elétrico da célula: em alta corrente, esta falha deve levar a uma oscilação excessiva do potencial elétrico; monitoração contínua e controle automático da temperatura da célula; monitoração contínua e controle automático das temperaturas dos umidificadores e dos gases reagentes; monitoração contínua dos fluxos dos gases reagentes com alarmes p/ níveis muito baixos; aplicação de técnicas de análise <i>in situ</i> : espectroscopia de impedância eletroquímica.	otimização do fluxo e umidificação dos gases reagentes; otimização da pressão no sistema; treinamento efetivo do pessoal responsável pela operação da célula a combustível.

TABELA 6.1-1 - Análise de modos de falha e efeitos da célula a combustível do tipo PEM unitária (Folha 5 de 19)

Item	Descrição / Função	Modo de Falha	Efeito da Falha	Possíveis Causas da Falha	Recursos para Detecção/ Controle da Falha	Ações Recomendadas
EDG – ânodo (continuação)		ressecamento do EDG, no ânodo.	perda da área ativa na região trifásica do EDG; redução das taxas das reações eletroquímicas da célula; queda do potencial elétrico e perda de desempenho da célula.	problemas no gerenciamento de água na célula a combustível - falha na umidificação do gás combustível ou evaporação excessiva de água da célula; ou falha na regulagem da pressão do gás combustível.	monitoração contínua e controle automático das temperaturas do sistema com alarmes p/ níveis altos; monitoração contínua da corrente elétrica e do potencial elétrico da célula; monitoração contínua dos fluxos dos gases reagentes com alarmes p/ níveis muito baixos; monitoração contínua da pressão no sistema; aplicação de técnicas de análise <i>in situ</i> : espectroscopia de impedância eletroquímica / análise de frequência.	treinamento efetivo do pessoal responsável pela operação da célula a combustível.

TABELA 6.1-1 - Análise de modos de falha e efeitos da célula a combustível do tipo PEM unitária (Folha 6 de 19)

Item	Descrição / Função	Modo de Falha	Efeito da Falha	Possíveis Causas da Falha	Recursos para Detecção/ Controle da Falha	Ações Recomendadas
EDG – ânodo (continuação)		sinterização / crescimento e aglomeração do catalisador ou outras alterações morfológicas no EDG.	redução da área da superfície ativa da célula; perda parcial da atividade do catalisador; redução gradual das taxas das reações eletroquímicas da célula; queda gradual do potencial elétrico e perda de desempenho da célula em função do tempo de polarização.	defeitos originados no procedimento de preparação da tinta catalisadora ou no procedimento de aplicação desta tinta na camada catalisadora; polarização (alteração gradual das características morfológicas das camadas difusora e catalisadora do EDG); ativação em altas densidades de corrente por períodos longos.	monitoração contínua da corrente elétrica e do potencial elétrico da célula; monitoração contínua e controle automático da temperatura da célula; aplicação de técnicas de análise <i>in situ</i> (sem a necessidade de desmontar a célula): voltametria, espectroscopia de impedância eletroquímica, etc.; análise <i>post-mortem</i> : aplicação de técnicas p/ medir área da superfície eletroquímica, distribuição das partículas de Pt, adsorção de CO e distribuição dos tamanhos das partículas de Pt (ex: microscopia eletrônica de transmissão ou outras técnicas).	controle rigoroso de qualidade no processo de fabricação do MEA (tratamento térmico da membrana, preparação da tinta catalisadora, aplicação da tinta na camada catalisadora e prensagem do MEA); treinamento efetivo do pessoal responsável pela operação da célula a combustível.

TABELA 6.1-1 - Análise de modos de falha e efeitos da célula a combustível do tipo PEM unitária (Folha 7 de 19)

Item	Descrição / Função	Modo de Falha	Efeito da Falha	Possíveis Causas da Falha	Recursos para Detecção/ Controle da Falha	Ações Recomendadas
EDG – ânodo (continuação)		trinca na superfície da camada catalisadora do EDG.	perda do contato elétrico do EDG (ânodo); queda da corrente elétrica e perda de desempenho da célula.	polarização; variações bruscas de pressão no sistema; desgaste dos materiais que compõem o EDG.	monitoração contínua da corrente elétrica e do potencial elétrico da célula; monitoração contínua e controle automático da temperatura da célula; monitoração contínua dos fluxos dos gases reagentes; monitoração contínua da pressão no sistema; aplicação de técnicas de análise <i>in situ</i> (sem a necessidade de desmontar a célula): voltametria, espectroscopia de impedância eletroquímica, etc.); desmontagem da célula p/ inspeção visual.	controle rigoroso de qualidade no processo de fabricação do MEA (tratamento térmico da membrana, preparação da tinta catalisadora, aplicação da tinta na camada catalisadora e prensagem do MEA); treinamento efetivo do pessoal responsável pela operação da célula a combustível.

TABELA 6.1-1 - Análise de modos de falha e efeitos da célula a combustível do tipo PEM unitária (Folha 8 de 19)

Item	Descrição / Função	Modo de Falha	Efeito da Falha	Possíveis Causas da Falha	Recursos para Detecção/ Controle da Falha	Ações Recomendadas
EDG – ânodo (continuação)		corrosão do suporte de carbono (degradação química do EDG).	perda do contato elétrico do EDG (ânodo); queda da corrente elétrica e perda de desempenho da célula.	polarização; sobreaquecimento da célula durante a operação; problemas no gerenciamento de água – excesso de água na célula; problemas na distribuição do combustível no ânodo – fica apenas parcialmente coberto pelo hidrogênio – o potencial elétrico do ânodo se torna negativo – induz à corrosão do carbono.	monitoração contínua da corrente elétrica e do potencial elétrico da célula; monitoração contínua e controle automático da temperatura da célula com alarme p/ nível muito alto; monitoração contínua e controle automático das temperaturas dos gases reagentes na entrada da célula; monitoração contínua dos fluxos dos gases reagentes com alarmes p/ níveis muito baixos; monitoração contínua da pressão no sistema; inspeção visual: aparecimento de coloração bastante escura na água que sai da célula; análise <i>post-mortem</i> usando técnicas adequadas.	treinamento efetivo do pessoal responsável pela operação da célula a combustível.

TABELA 6.1-1 - Análise de modos de falha e efeitos da célula a combustível do tipo PEM unitária (Folha 9 de 19)

Item	Descrição / Função	Modo de Falha	Efeito da Falha	Possíveis Causas da Falha	Recursos para Detecção/ Controle da Falha	Ações Recomendadas
eletrodo de difusão gasosa (EDG) – cátodo	<p>eletrodo do oxidante (onde ocorre a reação de redução do oxidante). O EDG é composto por duas camadas porosas: camada difusora e camada catalisadora. A camada difusora é composta por papel / tecido de carbono tratado com Teflon® e fica em contato com o gás oxidante e com a camada catalisadora do cátodo. A camada catalisadora é composta por partículas de Pt ou de ligas de Pt (catalisador) nanodispersas em suporte de carbono e fica em contato com a camada difusora do cátodo e com o eletrólito.</p> <p><u>Função:</u> fazer a interface entre o oxidante e o eletrólito; catalisar a reação de redução do oxidante e conduzir o elétron do circuito externo até o sítio reativo (interface eletrodo/eletrólito).</p>	descolamento (o EDG descola da membrana polimérica ou a camada catalisadora descola do tecido de carbono).	redução da área de contato do gás oxidante; aumento da resistência na interface camada difusora/ camada catalisadora; queda do potencial elétrico e perda de desempenho da célula.	defeitos originados no processo de fabricação do MEA (ex. falha na prensagem, etc.); armazenagem inadequada do MEA após a prensagem.	monitoração contínua da corrente elétrica e do potencial elétrico da célula; desmontagem da célula p/ inspeção visual.	controle rigoroso de qualidade no processo de fabricação do MEA (principalmente no procedimento de prensagem do MEA); revisão periódica do equipamento de prensagem; melhorias nas condições de armazenagem do MEA; o MEA pode ser prensado novamente e recolocado na célula p/ operação.

TABELA 6.1-1 - Análise de modos de falha e efeitos da célula a combustível do tipo PEM unitária (Folha 10 de 19)

Item	Descrição / Função	Modo de Falha	Efeito da Falha	Possíveis Causas da Falha	Recursos para Detecção/ Controle da Falha	Ações Recomendadas
EDG – cátodo (continuação)		bloqueio dos caminhos de difusão do gás oxidante.	o gás oxidante fica impedido de chegar aos sítios reativos; redução brusca das taxas das reações eletroquímicas da célula; queda brusca do potencial elétrico e perda acentuada de desempenho da célula.	problemas no gerenciamento da água na célula - fluxo excessivo de vapor d'água para umidificação da célula ou redução do volume de evaporação da água da célula; ou outras causas.	monitoração contínua da corrente elétrica e do potencial elétrico da célula: em alta corrente, esta falha deve levar a uma oscilação excessiva do potencial elétrico; monitoração contínua e controle automático da temperatura da célula; monitoração contínua e controle automático das temperaturas e fluxos dos gases reagentes na entrada da célula com alarmes p/ níveis muito baixos de fluxo; aplicação de técnicas de análise <i>in situ</i> : espectroscopia de impedância eletroquímica.	otimização do fluxo e umidificação dos gases reagentes; otimização da pressão no sistema; treinamento efetivo do pessoal responsável pela operação da célula a combustível.

TABELA 6.1-1 - Análise de modos de falha e efeitos da célula a combustível do tipo PEM unitária (Folha 11 de 19)

Item	Descrição / Função	Modo de Falha	Efeito da Falha	Possíveis Causas da Falha	Recursos para Detecção/ Controle da Falha	Ações Recomendadas
EDG – cátodo (continuação)		encharcamento do EDG – cátodo.	aumento da diluição do gás oxidante no EDG; redução / bloqueio da difusão do gás oxidante no EDG; queda do potencial elétrico e perda de desempenho da célula.	problemas no gerenciamento da água na célula - fluxo excessivo de vapor d'água para umidificação da célula ou redução do volume de evaporação da água da célula; ou outras causas.	monitoração contínua da corrente elétrica e do potencial elétrico da célula: em alta corrente, esta falha deve levar a uma oscilação excessiva do potencial elétrico; monitoração contínua e controle automático da temperatura da célula; monitoração contínua e controle automático das temperaturas e fluxos dos gases reagentes na entrada da célula; aplicação de técnicas de análise <i>in situ</i> : espectroscopia de impedância eletroquímica.	otimização do fluxo e da umidificação dos gases reagentes; otimização da pressão no sistema; treinamento efetivo do pessoal responsável pela operação da célula a combustível.

TABELA 6.1-1 - Análise de modos de falha e efeitos da célula a combustível do tipo PEM unitária (Folha 12 de 19)

Item	Descrição / Função	Modo de Falha	Efeito da Falha	Possíveis Causas da Falha	Recursos para Detecção/ Controle da Falha	Ações Recomendadas
EDG – cátodo (continuação)		sinterização / aglomeração do catalisador ou outras alterações morfológicas no EDG.	redução da área ativa da célula / perda parcial da atividade do catalisador; redução gradual das taxas das reações eletroquímicas da célula; queda gradual de potencial elétrico e perda de desempenho da célula em função do tempo de polarização.	defeitos originados no procedimento de preparação da tinta catalisadora ou no procedimento de aplicação da camada catalisadora; polarização (alteração gradual das características morfológicas das camadas difusora e catalisadora do EDG); ativação em altas densidades de corrente por períodos longos.	monitoração contínua da corrente elétrica e do potencial elétrico da célula; monitoração contínua e controle automático da temperatura da célula; aplicação de técnicas de análise <i>in situ</i> (sem a necessidade de desmontar a célula): voltametria, espectroscopia de impedância eletroquímica, etc.; análise <i>post-mortem</i> : aplicação de técnicas p/ medir área da superfície eletroquímica, distribuição das partículas de Pt, adsorção de CO e distribuição dos tamanhos das partículas de Pt (ex: microscopia eletrônica de transmissão ou outras técnicas).	controle rigoroso de qualidade no processo de produção do MEA (tratamento térmico da membrana, preparação da tinta catalisadora, aplicação da tinta na camada catalisadora e prensagem do MEA); treinamento efetivo do pessoal responsável pela operação da célula a combustível.

TABELA 6.1-1 - Análise de modos de falha e efeitos da célula a combustível do tipo PEM unitária (Folha 13 de 19)

Item	Descrição / Função	Modo de Falha	Efeito da Falha	Possíveis Causas da Falha	Recursos para Detecção/ Controle da Falha	Ações Recomendadas
EDG – cátodo (continuação)		degradação da interface EDG - cátodo / membrana.	redução da área ativa da célula / perda parcial da atividade do catalisador; redução gradual das taxas das reações eletroquímicas da célula; queda gradual do potencial elétrico e perda de desempenho da célula.	formação de peróxido – reação de redução do oxigênio pelo mecanismo indireto (este fator está associado ao tipo de catalisador usado na célula).	monitoração contínua da corrente elétrica e do potencial elétrico da célula; aplicação de técnicas de análise eletroquímica <i>in situ</i> (sem a necessidade de desmontar a célula): voltametria, espectroscopia de impedância eletroquímica, etc.; análise <i>post-mortem</i> usando técnicas adequadas.	-
		degradação química da camada catalisadora.	redução da área ativa da célula / perda parcial da atividade do catalisador; redução gradual das taxas das reações eletroquímicas da célula; queda gradual de potencial elétrico e de desempenho da célula.	oxidação do catalisador (formação de óxidos de Pt); tempo (excessivo) de polarização; intensidade (alta) de corrente aplicada ao sistema.	monitoração contínua da corrente elétrica e do potencial elétrico da célula; aplicação de técnicas de análise eletroquímica <i>in situ</i> (sem a necessidade de desmontar a célula): voltametria, espectroscopia de impedância eletroquímica, etc.; análise <i>post-mortem</i> usando técnicas adequadas.	treinamento efetivo do pessoal responsável pela operação da célula a combustível.

TABELA 6.1-1 - Análise de modos de falha e efeitos da célula a combustível do tipo PEM unitária (Folha 14 de 19)

Item	Descrição / Função	Modo de Falha	Efeito da Falha	Possíveis Causas da Falha	Recursos para Detecção/ Controle da Falha	Ações Recomendadas
EDG – cátodo (continuação)		trinca na superfície da camada catalítica.	perda do contato elétrico do EDG (cátodo); queda da corrente elétrica e perda de desempenho da célula.	polarização; variações bruscas de pressão na célula; desgaste do material que compõe o EDG.	monitoração contínua da corrente elétrica e do potencial elétrico da célula; monitoração contínua e controle automático da temperatura célula; monitoração contínua e controle automático dos fluxos dos gases reagentes; monitoração contínua e controle automático da pressão no sistema; aplicação de técnicas de análise <i>in situ</i> (sem a necessidade de desmontar a célula): voltametria, espectroscopia de impedância eletroquímica, etc.; desmontagem da célula p/ inspeção visual.	treinamento efetivo do pessoal responsável pela operação da célula a combustível.

TABELA 6.1-1 - Análise de modos de falha e efeitos da célula a combustível do tipo PEM unitária (Folha 15 de 19)

Item	Descrição / Função	Modo de Falha	Efeito da Falha	Possíveis Causas da Falha	Recursos para Detecção/ Controle da Falha	Ações Recomendadas
EDG – cátodo (continuação)		corrosão do suporte de carbono (degradação química).	perda do contato elétrico do EDG (cátodo); queda da corrente elétrica e perda de desempenho da célula.	excesso de oxigênio e água na célula.	monitoração contínua da corrente elétrica e do potencial elétrico da célula; monitoração contínua e controle automático da temperatura da célula; monitoração contínua e controle automático das temperaturas e dos fluxos dos gases reagentes na entrada da célula; monitoração contínua e controle automático da pressão no sistema; inspeção visual: aparecimento de coloração bastante escura na água que sai da célula; análise <i>post-mortem</i> usando técnicas adequadas.	treinamento efetivo do pessoal responsável pela operação da célula a combustível.

TABELA 6.1-1 - Análise de modos de falha e efeitos da célula a combustível do tipo PEM unitária (Folha 16 de 19)

Item	Descrição / Função	Modo de Falha	Efeito da Falha	Possíveis Causas da Falha	Recursos para Detecção/ Controle da Falha	Ações Recomendadas
máscaras de vedação (espaçadores)	cortes de tecido de fibra de vidro com Teflon® colocados entre o MEA e as placas monopolares. <u>Função:</u> fazer o preenchimento do espaço entre o MEA e a placa monopolar para impedir o vazamento dos gases reagentes para fora da célula. Funcionam como compensadores da espessura dos EDGs na região da membrana polimérica que fica fora do "sanduíche", entre ânodo e cátodo.	Vazamento.	redução / perda do fluxo dos gases reagentes; redução das taxas das reações eletroquímicas da célula; queda do potencial elétrico e perda de desempenho da célula.	erro na montagem da célula; degradação do material que compõe a máscara de vedação (ambiente ácido + gases reagentes).	monitoração contínua da corrente elétrica e do potencial elétrico da célula; monitoração contínua e controle automático da temperatura da célula; ruído de vazamento; observação visual de vapor condensado na superfície da placa de grafite; desmontagem da célula p/ inspeção visual.	controle rigoroso de qualidade no processo de montagem da célula (posicionamento da máscara de vedação); aplicação de um torque constante nos parafusos da célula (torque cruzado).

TABELA 6.1-1 - Análise de modos de falha e efeitos da célula a combustível do tipo PEM unitária (Folha 17 de 19)

Item	Descrição / Função	Modo de Falha	Efeito da Falha	Possíveis Causas da Falha	Recursos para Detecção/ Controle da Falha	Ações Recomendadas
<p>placas monopolares ("end plates")</p>	<p>placas de grafite ou de compósitos à base de carbono contendo canais para direcionar o fluxo dos gases reagentes; na célula a combustível unitária, coloca-se uma placa de cada lado do MEA. <u>Função:</u> conduzir os gases reagentes (combustível e oxidante) e distribuí-los homogeneamente nos sítios reativos dos eletrodos da célula; fazer o contato elétrico.</p>	<p>Trinca.</p>	<p>vazamento dos gases reagentes através da placa; aumento da resistência à condução eletrônica da célula a combustível; redução / perda de condutividade eletrônica e iônica da célula; queda do potencial elétrico e perda de desempenho da célula.</p>	<p>defeito de fabricação da placa; tipo de placa inadequado p/ a aplicação; erro na montagem da célula; torque muito alto no fechamento da célula; compressão mecânica; variações de temperatura e umidade.</p>	<p>alarme de presença de H₂ na estação de operação da célula a combustível (sensor de H₂); monitoração contínua da corrente elétrica e do potencial elétrico da célula; monitoração contínua e controle automático da temperatura da célula; ruído de vazamento; análise visual do fluxo dos gases na saída da célula; desmontagem da célula p/ inspeção visual.</p>	<p>controle rigoroso de qualidade no processo de fabricação da placa monopolar; controle rigoroso de qualidade no processo de montagem da célula.</p>

TABELA 6.1-1 - Análise de modos de falha e efeitos da célula a combustível do tipo PEM unitária (Folha 18 de 19)

Item	Descrição / Função	Modo de Falha	Efeito da Falha	Possíveis Causas da Falha	Recursos para Detecção/ Controle da Falha	Ações Recomendadas
placas monopolares (continuação)		porosidade excessiva – placa degradada.	aumento da resistência à condução eletrônica da célula; queda do potencial elétrico e perda de desempenho da célula.	degradação do impregnante (resina) da placa; corrosão do carbono (ex. causado pela inversão do potencial elétrico da célula por falta de algum gás reagente); ambiente ácido; placa com espessura inadequada.	monitoração contínua da corrente elétrica e do potencial elétrico da célula; monitoração contínua e controle automático da temperatura da célula; monitoração contínua e controle automático das temperaturas e dos fluxos dos gases reagente na entrada da célula; desmontagem da célula p/ avaliação do material impregnante da placa.	medição periódica da condutividade da placa; reavaliação da configuração dos canais de fluxo ou tipo de material usado na fabricação da placa ou substituição do tipo de placa.
		obstrução dos canais de fluxo.	acúmulo de água nos canais de fluxo dos gases; encharcamento dos eletrodos: aumento da diluição dos gases nos eletrodos; redução / bloqueio da difusão do gás reagente no eletrodo; queda do potencial elétrico e perda de desempenho da célula.	falha no controle dos parâmetros de operação da célula (ex. variações inadequadas de fluxo / umidade / temperatura, etc.); configuração inadequada de canais de fluxo da placa.	monitoração contínua da corrente elétrica e do potencial elétrico da célula; monitoração contínua e controle automático da temperatura da célula; monitoração contínua e controle automático das temperaturas e dos fluxos dos gases reagentes na entrada da célula; desmontagem da célula p/ inspeção visual da placa.	desmontagem da célula p/ limpeza e secagem dos canais de fluxo; reavaliação da configuração dos canais de fluxo ou do tipo de material usado na fabricação da placa ou substituição do tipo de placa; treinamento efetivo do pessoal responsável pela operação da célula a combustível.

TABELA 6.1-1 - Análise de modos de falha e efeitos da célula a combustível do tipo PEM unitária (Folha 19 de 19)

Item	Descrição / Função	Modo de Falha	Efeito da Falha	Possíveis Causas da Falha	Recursos para Detecção/ Controle da Falha	Ações Recomendadas
placas metálicas (placas coletoras de corrente elétrica)	placas de cobre banhadas a ouro, fixadas de cada lado da célula (compondo um sanduíche - placa de cobre / placa de grafite / vedação / MEA / vedação / placa de grafite / placa de cobre). <u>Função:</u> permitir o fluxo de elétrons pelo circuito externo da célula.	placa degradada.	diminuição ou perda gradual do fluxo de elétrons pelo circuito externo da célula; diminuição ou perda da condutividade da placa; aumento da resistência na interface placa coletora / placa monopolar; queda do potencial elétrico e perda de desempenho da célula.	oxidação (principalmente nos contatos).	monitoração contínua da corrente elétrica e do potencial elétrico da célula; monitoração contínua e controle automático da temperatura da célula; medida de condutividade das placas (medida do potencial elétrico entre as placas de grafite e metálica); inspeção visual da placa.	limpeza com solvente; aplicação de camada de ouro (deposição) na placa metálica.
flanges de contato com parafusos e buchas isolantes em Teflon®	parafusos metálicos e buchas isolantes em Teflon®. <u>Função:</u> fazer a fixação dos itens que compõem a célula, para fechamento e vedação.	Vazamento.	redução / perda do fluxo dos gases reagentes; redução das taxas das reações eletroquímicas da célula: queda do potencial elétrico e perda de desempenho da célula.	erro na montagem da célula; desgaste mecânico das vedações; ataque químico / corrosão do material que compõe a vedação.	monitoração contínua da corrente elétrica e do potencial elétrico da célula; monitoração contínua e controle automático da temperatura da célula; ruído de vazamento; inspeção visual: observação de vapor condensado na superfície da placa de grafite.	controle rigoroso de qualidade no processo de montagem da célula; inspeção periódica; aplicação de um torque constante nos parafusos da célula (torque cruzado).

6.2 Resultados obtidos nos testes de vida das células a combustível do tipo PEM

A seguir, são apresentados os resultados obtidos nos testes de vida das células a combustível produzidas no IPEN. Em todos os testes foram seguidos os procedimentos descritos na subseção 5.2.4 do capítulo 5 (Parte Experimental). A análise e discussão destes resultados são apresentadas no capítulo 7.

Dentre os vários testes realizados, dezessete foram considerados válidos e relevantes para este estudo. Treze testes de vida foram realizados com as células a combustível funcionando em condições operacionais estáveis (estado estacionário), dos quais dez seriam encerrados pelo critério de tempo de observação e três pelo critério de falha da unidade em teste. Com relação aos quatro testes de vida acelerados considerados válidos, um foi realizado com encerramento definido pelo número de ciclos (500 ciclos) e três testes foram executados com término definido pelo critério de falha da célula a combustível. Esta diferença no número de testes realizados em condições estáveis (treze) em relação ao número de testes em condições dinâmicas (quatro) foi causada por problemas práticos enfrentados durante a execução da parte experimental deste trabalho, que comprometeram a programação de alguns testes acelerados. Neste ponto, é importante citar que várias interrupções não previstas ocorreram durante os testes de vida das células a combustível, levando, muitas vezes, ao encerramento antecipado de um teste. Estas ocorrências não previstas, em geral, consistiram em falhas / mau funcionamento de itens de *hardware* ou *software* da estação de teste, as quais geraram transientes operacionais no sistema, comprometendo o controle adequado da operação da célula. Ocorreram, também, durante os testes de longa duração, vários eventos de perda de energia da rede elétrica externa (Eletropaulo) que faz o suprimento para o IPEN.

Para cada teste realizado, foi elaborado um relatório com os registros das principais ocorrências e foram construídos os gráficos dos pontos observados: (potencial elétrico vs. tempo de teste) e (potencial elétrico vs. densidade de corrente). O primeiro tipo de gráfico serviu para a avaliação do desempenho elétrico da célula em relação ao tempo de operação e o segundo tipo de gráfico foi construído para reproduzir as curvas de polarização extraídas no início e no final do teste de vida com a célula.

É importante citar que não foram incluídos nos gráficos de “potencial elétrico vs. tempo de teste” os períodos em que, por alguma ocorrência não prevista, um teste tenha sido interrompido. Nestes gráficos só foram registrados, de modo sequencial no eixo das abscissas, os períodos em que a célula a combustível estava funcionando em condições estáveis (Passo 6 do protocolo de teste em estado estacionário) ou em condições dinâmicas (Passo 6 do protocolo de teste de vida acelerado).

A verificação da homogeneidade da amostra de células a combustível considerada neste estudo foi feita comparando-se as curvas de polarização extraídas no início da vida de cada unidade colocada em teste. Esta comparação de curvas de polarização iniciais é apresentada na FIG. 6.2.1-1 (testes de vida em estado estacionário) e na FIG. 6.2.2-1 (testes de vida acelerados).

Dentre os vários fatores que podem contribuir para algumas diferenças observadas entre as curvas de polarização iniciais das células a combustível, dois podem ser destacados: as cargas de platina (Pt) depositadas nas camadas catalisadoras dos eletrodos da célula a combustível durante o processo de produção do MEA e as condições operacionais do sistema durante o teste da unidade (fluxos e temperaturas dos gases reagentes, temperaturas dos umidificadores, temperatura da célula a combustível e pressão do sistema). Conforme citado na seção 5.1 do capítulo 5 (Parte Experimental), o processo adotado na produção dos MEAs foi desenvolvido de modo a garantir a reprodutibilidade destes conjuntos, mas algumas variações nas cargas de catalisador ocorreram e podem ser verificadas na TAB. A-1 do APÊNDICE A. Com relação ao segundo fator, ou seja, as condições operacionais das células a combustível durante o teste, procurou-se evitar que os ajustes efetuados nos parâmetros do sistema no decorrer dos experimentos confundissem os resultados obtidos em relação ao desempenho destes dispositivos. Assim, as diferenças entre as condições operacionais do sistema no decorrer dos experimentos podem ser verificados nos relatórios específicos de cada teste (TAB. 6.2.1-1 a 6.2.1-13 e TAB. 6.2.2-1 a 6.2.2-4) e na TAB. B-1 do APÊNDICE B.

6.2.1 Resultados dos testes de vida em estado estacionário

Unidades testadas:

- Cel 1 MEA 3
- Cel 1 MEA 5
- Cel 1 MEA 10
- Cel 1 MEA 11
- Cel 1 MEA 12
- Cel 2 MEA 1
- Cel 4 MEA 2
- Cel 4 MEA 3
- Cel 5 MEA 3
- Cel 5 MEA 4
- Cel 5 MEA 5
- Cel 5 MEA 6
- Cel 5 MEA 7.

Na FIG. 6.2.1-1 foi reproduzido o gráfico com todas as curvas de polarização iniciais obtidas nos testes das células a combustível que operaram em estado estacionário.

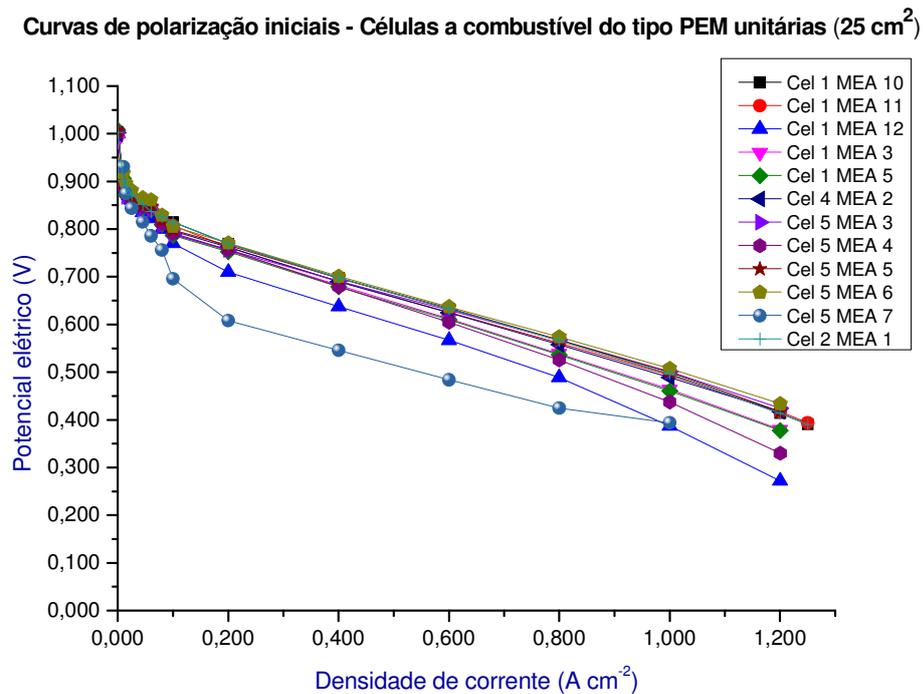


FIGURA 6.2.1-1 – Curvas de polarização obtidas no início dos testes de vida em estado estacionário das células a combustível do tipo PEM

Pode-se verificar que, com exceção das unidades de teste *Cel 1 MEA 12* e *Cel 5 MEA 7*, as demais células a combustível apresentaram um desempenho muito parecido antes do início do teste de vida, reforçando a suposição de homogeneidade da amostra de células a combustível considerada neste estudo.

A curva de polarização inicial da *Cel 4 MEA 3* não foi incluída neste gráfico, pois o teste foi interrompido antes de se atingir este passo, devido a problemas operacionais que causaram a falha do *MEA 3* e de alguns componentes da *Cel 4*, conforme descrito na TAB. 6.2.1-8.

As TAB. 6.2.1-1 a 6.2.1-13 e as FIG. 6.2.1-2 a 6.2.1-26 a seguir correspondem aos resultados individuais dos testes de vida em estado estacionário.

TABELA 6.2.1-1 - Relatório de ocorrências do teste com a unidade Cel 1 MEA 3

Unidade em teste	Cel 1 MEA 3
Carga de eletrocatalisador	0,40 mgPt cm ⁻² (ânodo) / 0,60 mgPt cm ⁻² (cátodo)
Estação de teste	Evaluator- C 70416
Protocolo de teste	Operação da célula a combustível durante 500 horas ininterruptas em estado estacionário
Período de execução do teste	15-jun.-2012 a 06-jul.-2012
Fluxo de H₂ / O₂	220 mL min ⁻¹ / 185 mL min ⁻¹
Principais ocorrências durante o teste	<ul style="list-style-type: none"> - problemas no programa computacional <i>FuelWork</i> - o número de pontos que podiam ser armazenados em um arquivo excedeu algum limite do programa; o intervalo de amostragem entre os pontos precisou ser alterado de 2 min para 6 min; - após, aproximadamente, 270,00 horas em estado estacionário, o desempenho da célula a combustível começou a diminuir de modo mais acentuado; - o teste foi encerrado pelo tempo de observação em estado estacionário, mas o potencial da célula a combustível já havia atingido um valor muito baixo (<< 0,3 V); - não foram observadas diferenças significativas entre as curvas de polarização inicial e final; - após desmontagem da célula a combustível, verificou-se que havia um acúmulo excessivo de água no eletrodo do lado do ânodo.
Tempo total em teste (horas)	493,62
Tempo total em estado estacionário (horas)	491,38
Resultado / diagnóstico final	Falha do MEA / baixo desempenho da célula a combustível.

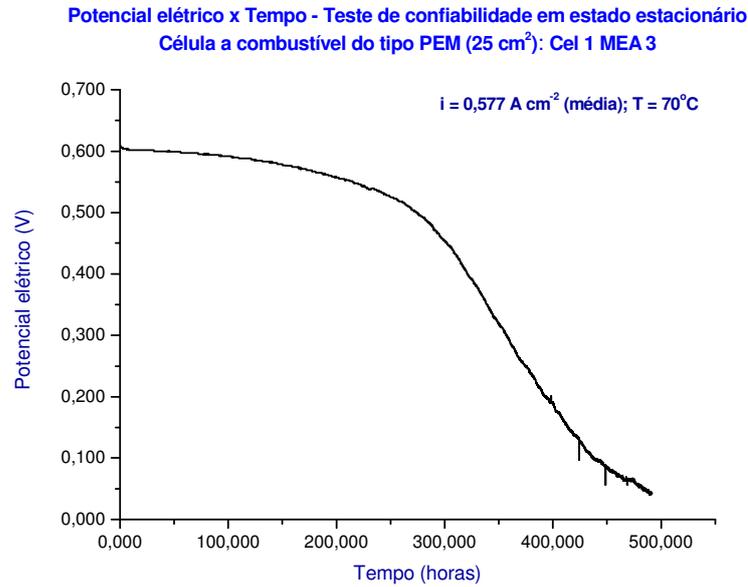


FIGURA 6.2.1-2 – Gráfico do desempenho da Cel 1 MEA 3 em relação ao tempo de operação

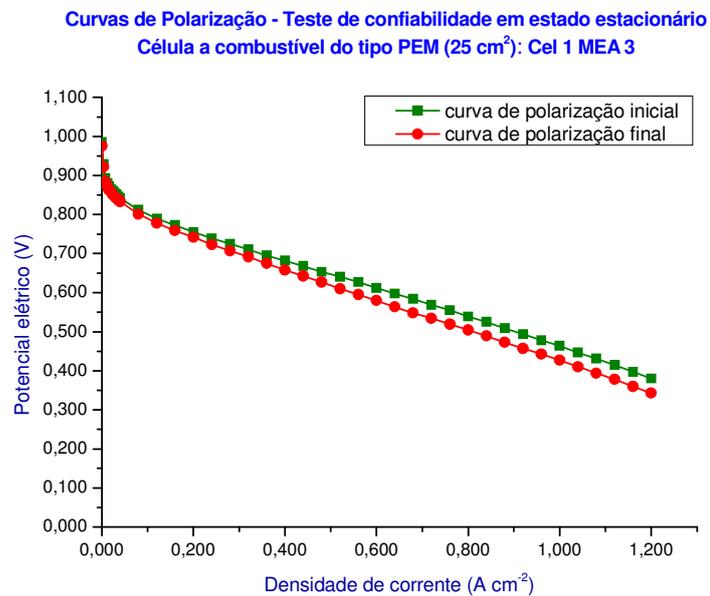


FIGURA 6.2.1-3 – Gráfico do desempenho da Cel 1 MEA 3 em relação à densidade de corrente

TABELA 6.2.1-2 - Relatório de ocorrências do teste com a unidade Cel 1 MEA 5

Unidade em teste	Cel 1 MEA 5
Carga de eletrocatalisador	0,42 mgPt cm ⁻² (ânodo) / 0,64 mgPt cm ⁻² (cátodo)
Estação de teste	Evaluator-C 70416
Protocolo de teste	Operação da célula a combustível durante 500 horas ininterruptas em estado estacionário
Período de execução do teste	12-jul.-2012 a 04-ago.-2012
Fluxo de H₂ / O₂	220 mL min ⁻¹ / 205 mL min ⁻¹
Principais ocorrências durante o teste	<ul style="list-style-type: none"> - após, aproximadamente, 300,00 horas em estado estacionário, o desempenho da célula a combustível começou a diminuir de modo mais acentuado; - no instante t = 399,00 horas, ocorreu perda de energia elétrica no laboratório e a estação de teste desligou; o teste foi reiniciado e a célula a combustível apresentou melhora no desempenho; - no instante t = 405,10 horas, outra ocorrência de perda de energia elétrica; - o teste foi encerrado pelo tempo de observação em estado estacionário; - não foram observadas diferenças significativas entre as curvas de polarização inicial e final.
Tempo total em teste (horas)	549,45
Tempo total em estado estacionário (horas)	505,10
Resultado / diagnóstico final	Desempenho da célula a combustível estava caindo acentuadamente, mas melhorou após reinício do teste (interrupção não programada).

Potencial elétrico x Tempo - Teste de confiabilidade em estado estacionário
Célula a combustível do tipo PEM (25 cm²): Cel 1 MEA 5

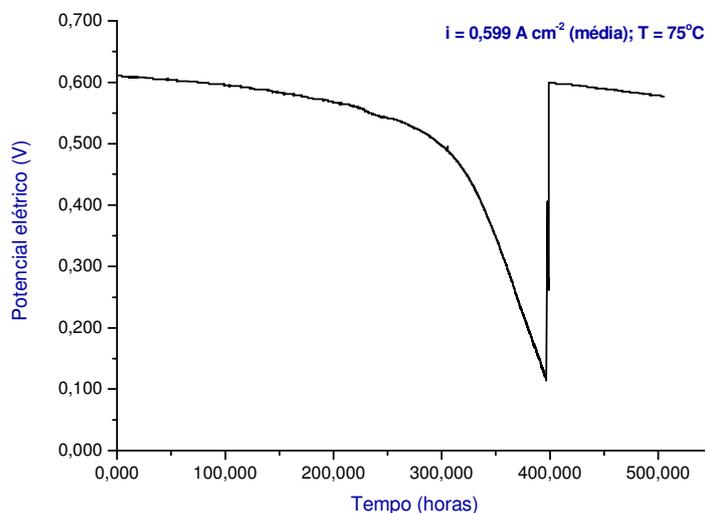


FIGURA 6.2.1-4 – Gráfico do desempenho da Cel 1 MEA 5 em relação ao tempo de operação

Curvas de Polarização - Teste de confiabilidade em estado estacionário
Célula a combustível do tipo PEM (25 cm²): Cel 1 MEA 5

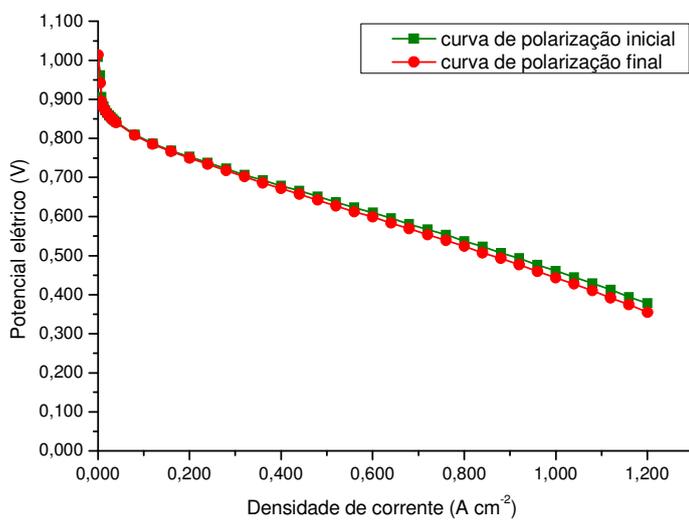


FIGURA 6.2.1-5 – Gráfico do desempenho da Cel 1 MEA 5 em relação à densidade de corrente

TABELA 6.2.1-3 - Relatório de ocorrências do teste com a unidade Cel 1 MEA 10
(folha 1 de 2)

Unidade em teste	Cel 1 MEA 10
Carga de eletrocatalisador	0,54 mgPt cm ⁻² (ânodo) / 0,86 mgPt cm ⁻² (cátodo)
Estação de teste	Evaluator-C 70416
Protocolo de teste	Operação da célula a combustível durante 500 horas ininterruptas em estado estacionário
Período de execução do teste	16-fev.-2013 a 12-abr.-2103
Fluxo de H₂ / O₂	400 mL min ⁻¹ / 208 mL min ⁻¹
Principais ocorrências durante o teste	<ul style="list-style-type: none"> - ocorrência 1 (antes do início efetivo do teste): perda de energia elétrica - tempestade; - ocorrência 2 (t = 7,50 horas): perda de energia elétrica - tempestade; - ocorrência 3 (t = 10,7 horas): falha da estação de teste - causa provável: mau contato em algum conector/ fio/ cabo elétrico; - ocorrência 4 : falha durante levantamento de curva de polarização (idem à ocorrência 3 - falha da estação de teste - causa provável: mau contato em algum conector/ fio/ cabo elétrico); - ocorrência 5 (t = 20,60 horas): desligamento inadvertido da estação de teste devido a um sinal de alarme nível 3 - "<i>collective alarm heater</i>" - o evento que deu origem a esta condição de alarme não foi identificado; - ocorrência 6 : falha antes de iniciar novo período em estado estacionário (idem à ocorrência 5 - alarme nível 3); - temperatura ambiente estava muito elevada devido a falha no ar condicionado do laboratório; - ocorrência 7 (t = 25,90 horas): perda de energia elétrica externa; - ocorrência 8 (t = 124,10 horas): idem às ocorrências 5 e 6 ("<i>collective alarm heater: alarm state 3</i>"); - ocorrência 9 (t = 137,80 horas): causa não identificada; - ocorrência 10 (t = 287,80 horas): causa não identificada; - ocorrência 11 (t = 293,40 horas): interrupção forçada do teste p/ corrigir erro na programação do <i>script</i>; - ocorrência 12 (t = 466,70 horas): interrupção do teste devido à falta de hidrogênio - não havia cilindro reserva disponível; - ocorrência 13 : falha antes de iniciar novo período em estado estacionário - desligamento inadvertido da estação de teste devido a um sinal de alarme - "<i>temperature water anode: exceeding lower limit value alarm 3</i>" - o evento que deu origem a esta condição de alarme não foi identificado;

TABELA 6.2.1-3 - Relatório de ocorrências do teste com a unidade Cel 1 MEA 10
(folha 2 de 2)

Unidade em teste	Cel 1 MEA 10
<p>Principais ocorrências durante o teste (continuação)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - ocorrência 14 (t = 531,00 horas): desligamento inadvertido da estação de teste devido a um sinal de alarme - "<i>temperature bubbler water anode lower than alarm 3 level</i>" - o evento que deu origem a esta condição de alarme não foi identificado; - ocorrência 15 : falha antes de iniciar novo período em estado estacionário - desligamento inadvertido da estação de teste devido a um sinal de alarme - "<i>temperature bubbler water anode exceeding upper limit value alarm 3</i>" - o evento que deu origem a este alarme foi identificado como mau contato no conector do sensor de temperatura T161; - ocorrência 16 (t = 621,70 horas): interrupção do teste devido ao fechamento indevido das válvulas dos cilindros dos gases reagentes; - ocorrência 17 (t = 641,70 horas): causa não identificada; - teste encerrado pelo tempo de observação e algumas horas após a ocorrência de fechamento inadvertido (erro humano) das válvulas nas linhas de suprimento dos gases reagentes; - não foram observadas diferenças significativas entre as curvas de polarização inicial e final.
<p>Tempo total em teste (horas)</p>	<p>1.313,40</p>
<p>Tempo total em estado estacionário (horas)</p>	<p>668,80</p>
<p>Resultado / diagnóstico final</p>	<p>Apesar da ocorrência de inúmeras interrupções não programadas durante o teste, a célula a combustível apresentou bom desempenho.</p>

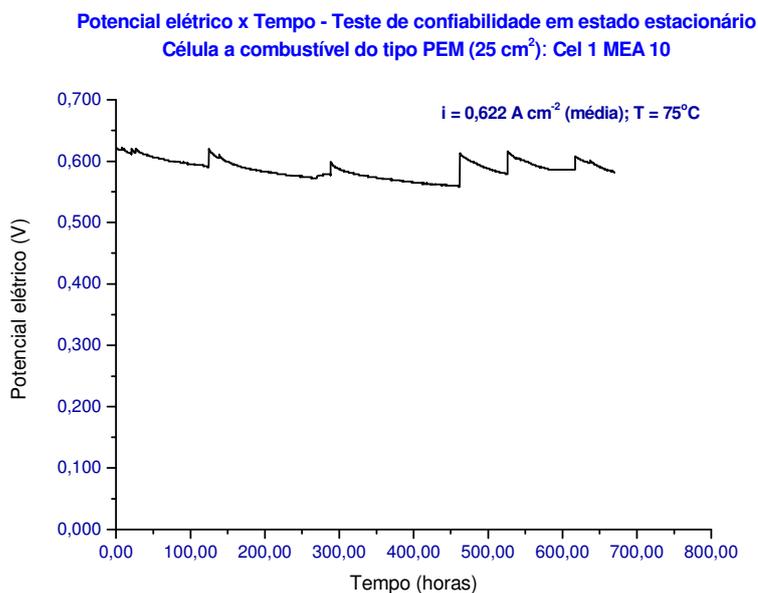


FIGURA 6.2.1-6 – Gráfico do desempenho da Cel 1 MEA 10 em relação ao tempo de operação

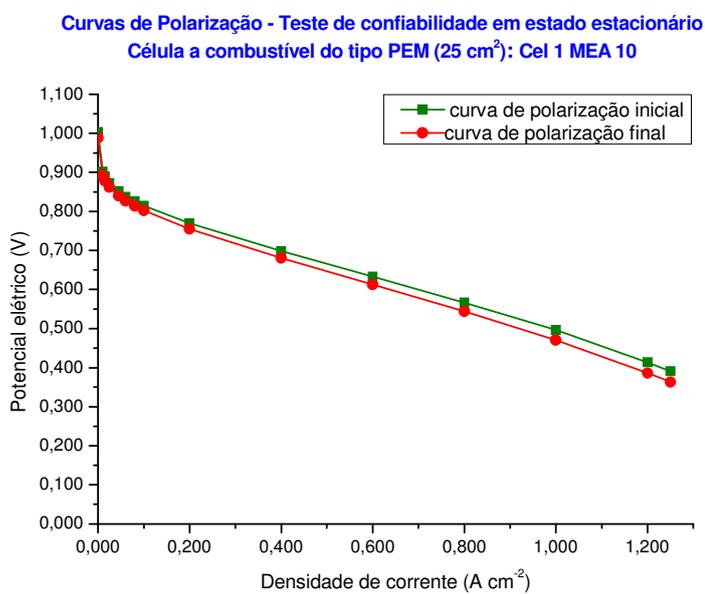


FIGURA 6.2.1-7 – Gráfico do desempenho da Cel 1 MEA 10 em relação à densidade de corrente

TABELA 6.2.1-4 - Relatório de ocorrências do teste com a unidade Cel 1 MEA 11

Unidade em teste	Cel 1 MEA 11
Carga de eletrocatalisador	0,54 mgPt cm ⁻² (ânodo) / 0,86 mgPt cm ⁻² (cátodo)
Estação de teste	Evaluator-C 70416
Protocolo de teste	Operação da célula a combustível durante 500 horas em estado estacionário; prevista a elaboração de uma curva de polarização intermediária (após 250 horas em estado estacionário)
Período de execução do teste	12-abr.-2103 a 08-maio-2013
Fluxo de H₂ / O₂	302 mL min ⁻¹ / 193 mL min ⁻¹
Principais ocorrências durante o teste	<ul style="list-style-type: none"> - ocorrência 1 (t = 317,20 horas): perda de energia elétrica externa; - elaboração de uma curva de polarização intermediária após 317,20 horas em estado estacionário; - ocorrência 2 (t = 507,20 horas): parada forçada do teste para corrigir uma falha no programa computacional <i>FuelWork</i> - falha na comunicação com a carga dinâmica / falha na aquisição de dados; durante o período em estado estacionário (120,00 horas < t < 317,20 horas), a medida de potencial elétrico ficou "travada" num determinado valor; o teste foi reiniciado em seguida; - teste encerrado pelo tempo de observação; - não foram observadas diferenças significativas entre as curvas de polarização inicial e final.
Tempo total em teste (horas)	623,87
Tempo total em estado estacionário (horas)	524,90
Resultado / diagnóstico final	A célula a combustível apresentou bom desempenho durante o teste.

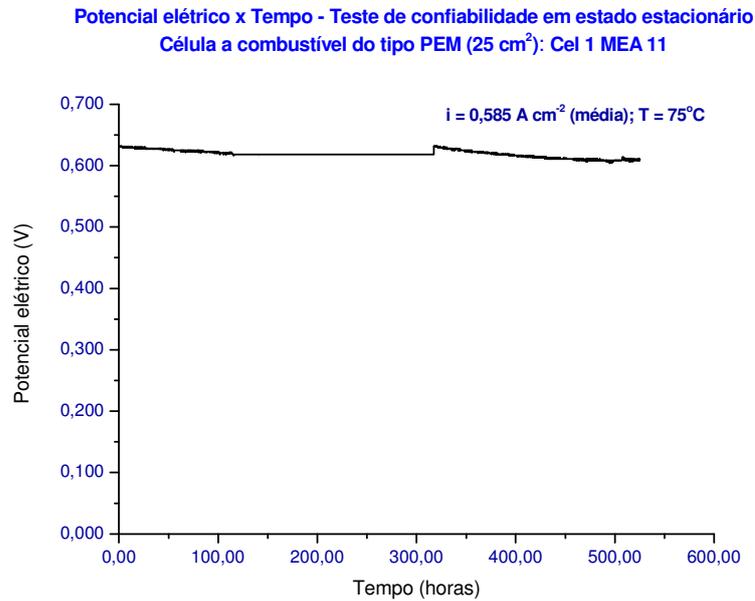


FIGURA 6.2.1-8 – Gráfico do desempenho da Cel 1 MEA 11 em relação ao tempo de operação

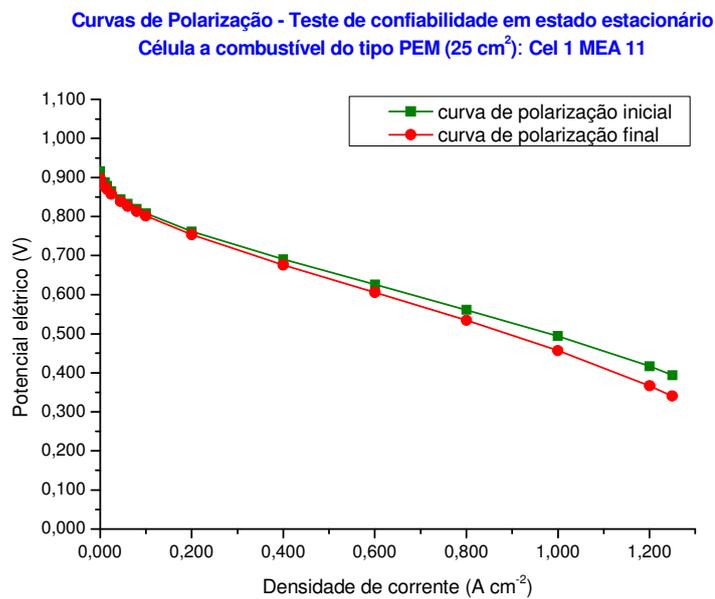


FIGURA 6.2.1-9 – Gráfico do desempenho da Cel 1 MEA 11 em relação à densidade de corrente

TABELA 6.2.1-5 - Relatório de ocorrências do teste com a unidade Cel 1 MEA 12

Unidade em teste	Cel 1 MEA 12
Carga de eletrocatalisador	0,56 mgPt cm ⁻² (ânodo) / 0,85 mgPt cm ⁻² (cátodo)
Estação de teste	Evaluator-C 70416
Protocolo de teste	Operação da célula a combustível em estado estacionário por tempo indeterminado; encerramento do teste quando o potencial elétrico da célula a combustível cair abaixo de 0,3 V
Período de execução do teste	30-ago.-2103 a 01-out.-2013
Fluxo de H₂ / O₂	302 mL min ⁻¹ / 194 mL min ⁻¹
Principais ocorrências durante o teste	<ul style="list-style-type: none"> - ocorrência 1 (antes do início efetivo do teste): teste interrompido p/ ajuste da temperatura do hidrogênio na entrada da célula a combustível (ânodo); - ocorrência 2 (t = 69,40 horas): desligamento inadvertido da estação devido a atuação de alarme nível 3 - durante o procedimento de troca do cilindro de hidrogênio foi gerado um sinal de fluxo de gás baixo, causado pela diferença de pressão na linha; nos testes seguintes, procurou-se fechar a válvula na linha de entrada do gás no laboratório durante a troca do cilindro a fim de evitar este tipo de ocorrência; - ocorrência 3 (t = 349,80 horas): desligamento inadvertido da carga dinâmica (a corrente elétrica foi para zero e a célula operou aproximada/te 16 horas em circuito aberto); - ocorrência 4 (t = 654,40 horas): perda de energia elétrica externa; - ocorrência 5 (t = 667,80 horas): desligamento inadvertido da estação devido a atuação de alarme nível 3 - durante o procedimento de troca do cilindro de oxigênio foi gerado um sinal de fluxo baixo de gás, causado pela diferença de pressão na linha (a válvula na linha de entrada do gás no laboratório foi fechada durante a troca de cilindro, mas não evitou a variação da pressão na linha); - teste encerrado devido ao baixo desempenho da célula a combustível; - na inspeção visual, não havia evidências de degradação do MEA e nem acúmulo excessivo de água nos eletrodos / canais difusores; - não foi possível completar a curva de polarização final deste teste.
Tempo total em teste (horas)	764,52
Tempo total em estado estacionário (horas)	668,20
Resultado / diagnóstico final	Baixo desempenho da célula a combustível.

Potencial elétrico x Tempo - Teste de confiabilidade em estado estacionário
Célula a combustível do tipo PEM (25 cm²): Cel 1 MEA 12

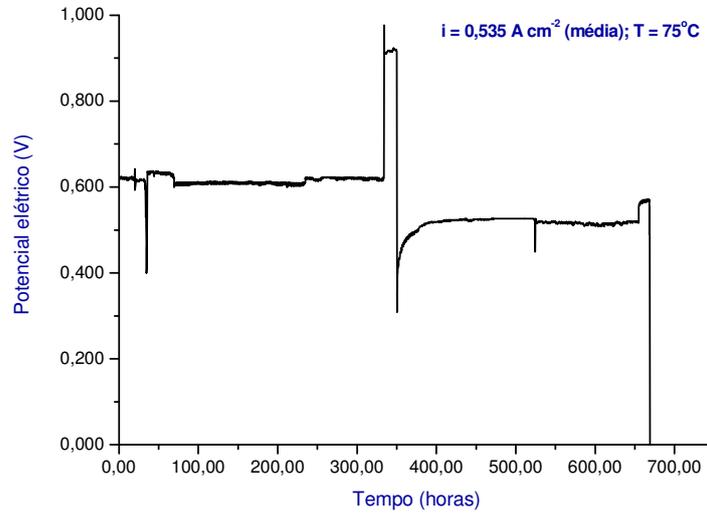


FIGURA 6.2.1-10 – Gráfico do desempenho da Cel 1 MEA 12 em relação ao tempo de operação

Curvas de Polarização - Teste de confiabilidade em estado estacionário
Célula a combustível do tipo PEM (25 cm²): Cel 1 MEA 12

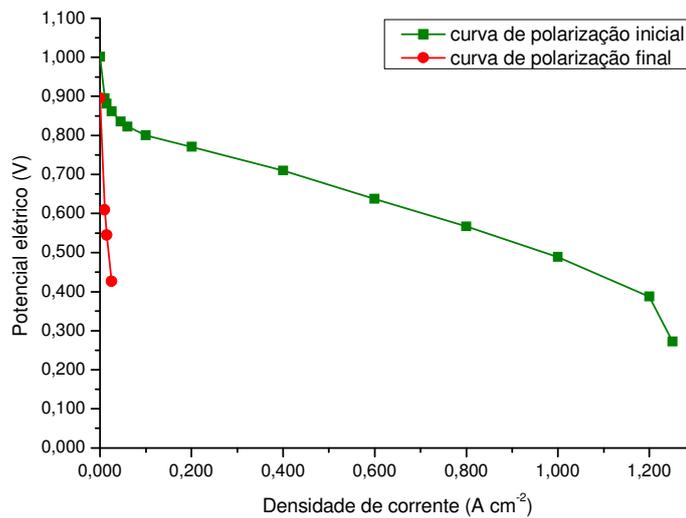


FIGURA 6.2.1-11 – Gráfico do desempenho da Cel 1 MEA 12 em relação à densidade de corrente

TABELA 6.2.1-6 - Relatório de ocorrências do teste com a unidade Cel 2 MEA 1

Unidade em teste	Cel 2 MEA 1
Carga de eletrocatal.	0,56 mgPt cm ⁻² (ânodo) / 0,85 mgPt cm ⁻² (cátodo)
Estação de teste	Evaluator-C 70416
Protocolo de teste	Operação da célula a combustível em estado estacionário por tempo indeterminado; encerramento do teste quando o potencial elétrico da célula a combustível cair abaixo de 0,3 V
Período de execução do teste	13-nov.-2012 a 12-dez.-2012
Fluxo de H ₂ / O ₂	303 mL min ⁻¹ / 195 mL min ⁻¹
Principais ocorrências durante o teste	<p>Ocorrências antes do início efetivo do teste:</p> <ul style="list-style-type: none"> - ocorrência 1 – 13/11/2013 às 12h20: dispositivo liga/desliga da resistência de aquecimento da célula parou de funcionar; efetuada manutenção na Electrocell (substituição de reles e fusível); - reinício do teste em 19/11/2013; - ocorrência 2 – 19/11/2013: vazamento excessivo de água na saída da célula, na conexão com a mangueira da linha de exaustão do H₂; teste interrompido p/ investigação do problema; - após inspeção no aparato experimental, foi detectada uma obstrução na linha comum que serve p/ exaustão do ânodo das duas estações de teste; havia evidências de acúmulo de sujeira na linha, no trecho que fica na área externa do laboratório; esta obstrução estava causando fluxo reverso na linha de H₂ da estação 70416 (a estação 70415 estava sendo usada para outro teste); efetuada manutenção na tubulação em cobre (limpeza com ar comprimido); <p>Início efetivo do teste em 21/11/2013 9h35:</p> <ul style="list-style-type: none"> - ocorrência 3 – 23/11/2013 14h26 – desligamento da estação de teste devido à perda de energia elétrica; - reinício do teste em 25/11/2013 14h50; - ocorrência 4 – 12/12/2013 16h15: interrupção do teste e desligamento do sistema devido ao recesso de final de ano; - a curva de polarização final deste teste não foi construída.
Tempo total em teste (horas)	510,55
Tempo total em estado estacionário (horas)	426,42
Resultado / diagnóstico final	Célula a combustível apresentou bom desempenho até a interrupção do teste (recesso de final do ano).

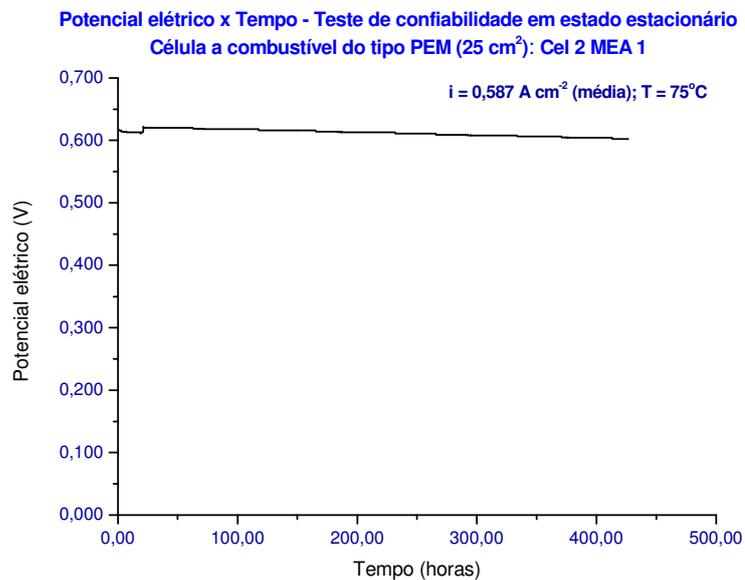


FIGURA 6.2.1-12 – Gráfico do desempenho da Cel 2 MEA 1 em relação ao tempo de operação

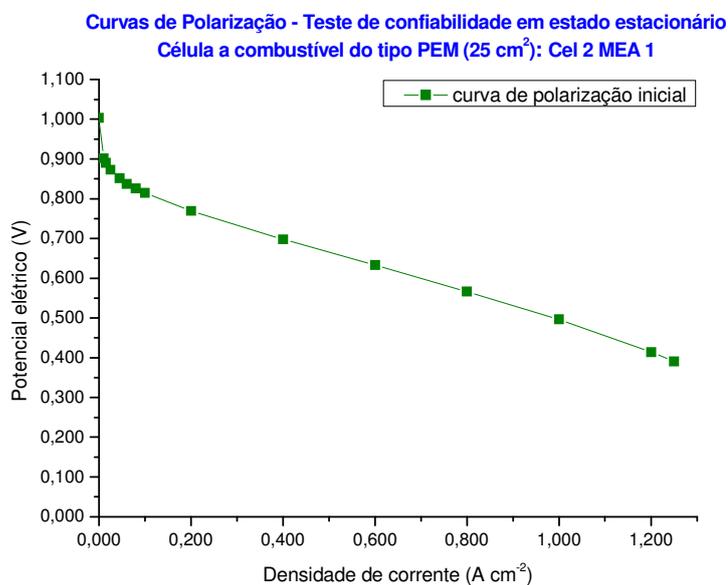


FIGURA 6.2.1-13 – Gráfico do desempenho da Cel 2 MEA 1 em relação à densidade de corrente

TABELA 6.2.1-7 - Relatório de ocorrências do teste com a unidade Cel 4 MEA 2

Unidade em teste	Cel 4 MEA 2
Carga de eletrocatalisador	0,42 mgPt cm ⁻² (ânodo) / 0,64 mgPt cm ⁻² (cátodo)
Estação de teste	Evaluator-C 70415
Protocolo de teste	Operação da célula a combustível durante 500 horas ininterruptas em estado estacionário
Período de execução do teste	28-jun.-2012 a 10-jul.-2012
Fluxo de H₂ / O₂	298 mL min ⁻¹ / 207 mL min ⁻¹
Principais ocorrências durante o teste	<ul style="list-style-type: none"> - problemas ocorridos antes do início efetivo do teste (antes da curva de polarização 1): parada 1 - falta de oxigênio e substituição do cilindro; parada 2 - falha da estação de teste devido a causa não identificada (<i>hardware / software</i>); - ocorrência 1 (t = 243,40 horas): falha no gerenciamento do teste - não havia cilindro reserva de hidrogênio e foi necessário usar o hidrogênio do eletrolisador; durante a madrugada, o hidrogênio armazenado no "vaso pulmão" do eletrolisador acabou, causando falha na alimentação deste gás p/ a célula a combustível; a célula a combustível operou, aproximada/te, 6 horas com um fluxo de hidrogênio muito baixo, até faltar completamente este gás; o final do período em estado estacionário foi delimitado pelo instante em que o fluxo de hidrogênio começou a diminuir (10/julho/2012 4:00h); - o MEA ficou danificado; - a placa de grafite da Cel 4 ficou muito danificada após este teste; - o teste foi encerrado, pois o potencial elétrico da célula já havia atingido um valor muito baixo; - não foi possível obter a curva de polarização final do teste.
Tempo total em teste (horas)	286,60
Tempo total em estado estacionário (horas)	249,40
Resultado / diagnóstico final	Falha / baixo desempenho da célula a combustível devido a problemas no gerenciamento do teste.

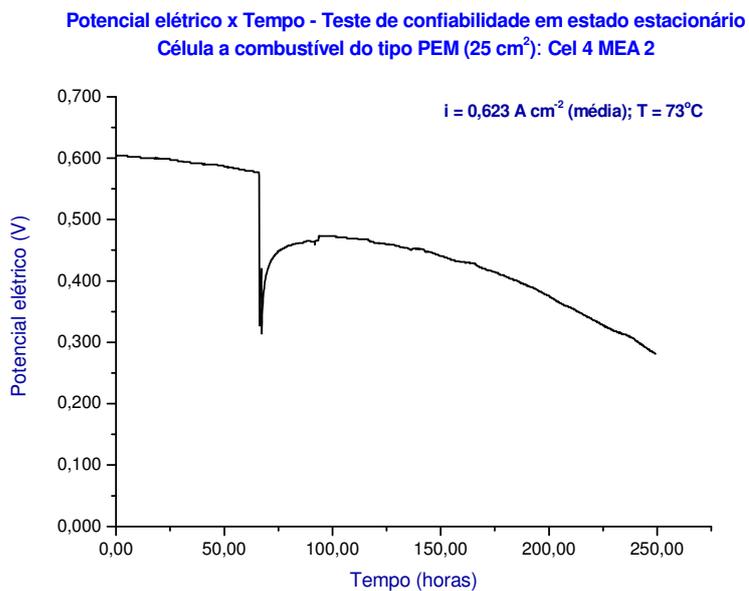


FIGURA 6.2.1-14 – Gráfico do desempenho da Cel 4 MEA 2 em relação ao tempo de operação

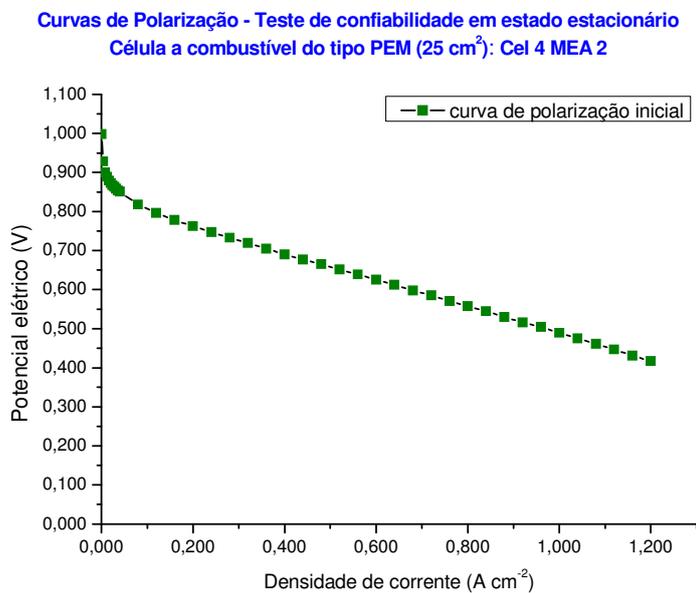


FIGURA 6.2.1-15 – Gráfico do desempenho da Cel 4 MEA 2 em relação à densidade de corrente

TABELA 6.2.1-8 - Relatório de ocorrências do teste com a unidade Cel 4 MEA 3

Unidade em teste	Cel 4 MEA 3
Carga de eletrocatalisador	0,56 mgPt cm ⁻² (ânodo) / 0,85 mgPt cm ⁻² (cátodo)
Estação de teste	Evaluator-C 70416
Protocolo de teste	Operação da célula a combustível em estado estacionário por tempo indeterminado; encerramento do teste quando o potencial elétrico da célula a combustível cair abaixo de 0,3 V
Período de execução do teste	21-out.-2013 a 22-out.-2013
Fluxo de H₂ / O₂	300 mL min ⁻¹ / 195 mL min ⁻¹
Principais ocorrências durante o teste	<ul style="list-style-type: none"> - ocorrência (t = 10,93 horas): na madrugada do dia 22/10/2013 (às 2h44), o potencial elétrico da célula a combustível caiu p/ zero, porém a causa desta ocorrência não foi identificada; a corrente elétrica foi mantida em 17,34 A; - o teste estava na fase de condicionamento da célula a combustível; - ocorreu um superaquecimento da célula a combustível, pois, nos registros, há indicações de que, às 2h51, a temperatura chegou a 221°C; - o sistema de desligamento de emergência foi acionado e a estação de teste desligou; - as resistências de aquecimento da célula a combustível ficaram muito danificadas; - as buchas isolantes de fixação derreteram e grudaram na placa de cobre; - as placas de grafite ficaram danificadas - trincas e canais de fluxo “craquelados”; - aparentemente, o MEA não estava furado, mas ficou queimado; - às 3h27, a temperatura da célula voltou aos 75°C; às 6h40, a temperatura de célula estava em 25,6°C; - após este teste, alguns valores limites (<i>setpoints</i>) de temperatura para desligamento de emergência da estação de teste foram reprogramados.
Tempo total em teste (horas)	10,97
Tempo total em estado estacionário (horas)	0 (zero)
Resultado / diagnóstico final	<p>Falha do MEA / “morte” da célula a combustível.</p> <p>Obs.: Este resultado não será considerado nos cálculos de vida média das células a combustível, pois as ocorrências durante este teste precisam ser melhor investigadas.</p>

Potencial elétrico x Tempo - Teste de confiabilidade em estado estacionário
Célula a combustível do tipo PEM (25 cm²): Cel 4 MEA 3

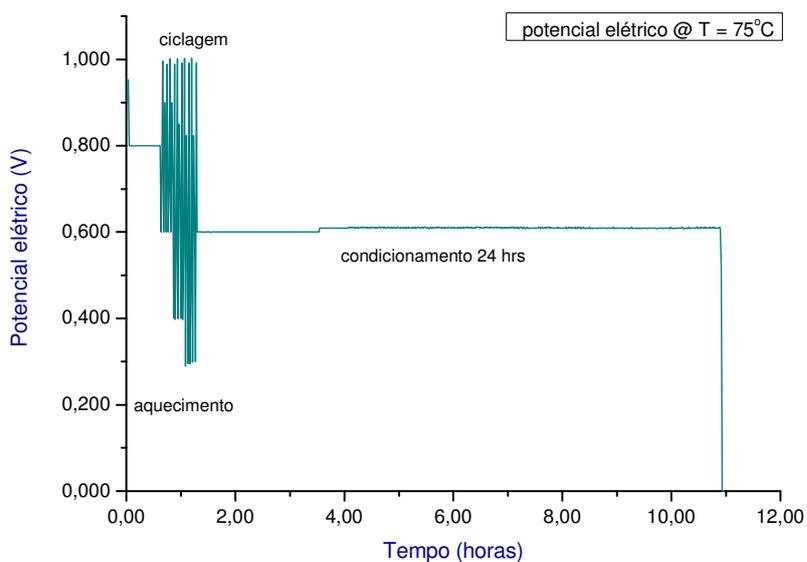


FIGURA 6.2.1-16 – Gráfico do desempenho da Cel 4 MEA 3 em relação ao tempo de operação

TABELA 6.2.1-9 - Relatório de ocorrências do teste com a unidade Cel 5 MEA 3

Unidade em teste	Cel 5 MEA 3
Carga de eletrocatalisador	0,42 mgPt cm ⁻² (ânodo) / 0,64 mgPt cm ⁻² (cátodo)
Estação de teste	Evaluator-C 70415
Protocolo de teste	Operação da célula a combustível durante 500 horas ininterruptas em estado estacionário
Período de execução do teste	12-jul.-2012 a 04-ago.-2012
Fluxo de H₂ / O₂	299 mL min ⁻¹ / 208 mL min ⁻¹
Principais ocorrências durante o teste	<ul style="list-style-type: none"> - ocorrência 1 (t = 398,5 horas): perda de energia elétrica externa; - ocorrência 2 (t = 404,5 horas): perda de energia elétrica externa; - após a ocorrência 2 e antes do reinício do teste, foi executado um procedimento de abertura e "secagem" da célula a combustível; - o teste foi encerrado pelo tempo de observação em estado estacionário; - não há diferenças significativas entre as curvas de polarização inicial e final.
Tempo total em teste (horas)	562,70
Tempo total em estado estacionário (horas)	504,50
Resultado / diagnóstico final	A célula a combustível apresentou bom desempenho durante o teste.

Potencial elétrico x Tempo - Teste de confiabilidade em estado estacionário
Célula a combustível do tipo PEM (25 cm²): Cel 5 MEA 3

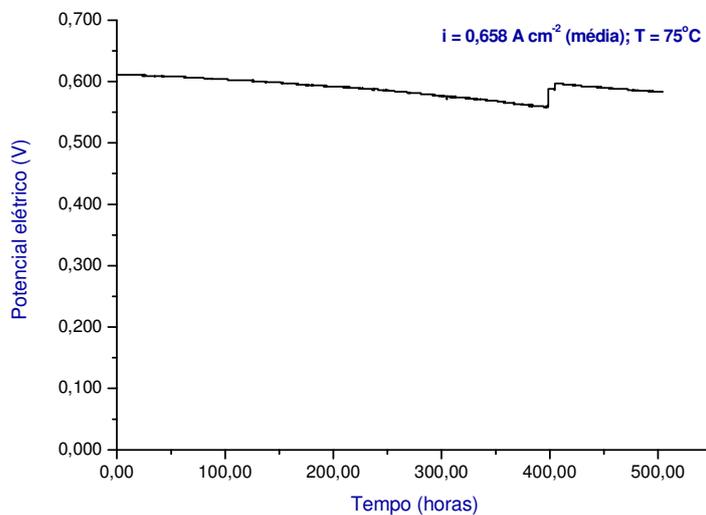


FIGURA 6.2.1-17 – Gráfico do desempenho da Cel 5 MEA 3 em relação ao tempo de operação

Curvas de Polarização - Teste de confiabilidade em estado estacionário
Célula a combustível do tipo PEM (25 cm²): Cel 5 MEA 3

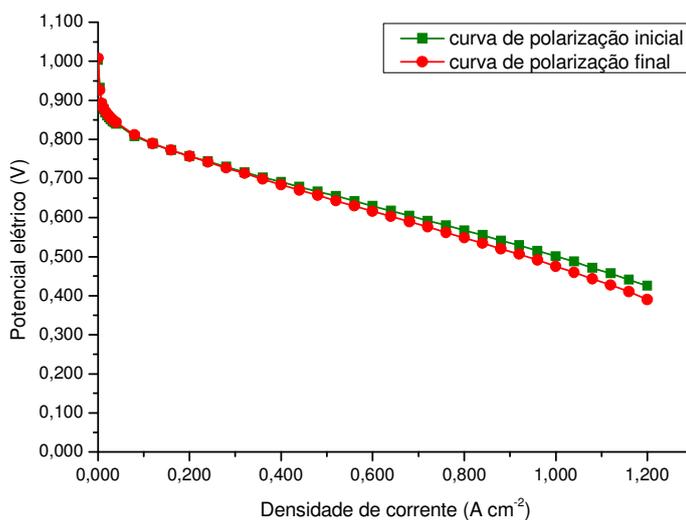


FIGURA 6.2.1-18 – Gráfico do desempenho da Cel 5 MEA 3 em relação à densidade de corrente

TABELA 6.2.1-10 - Relatório de ocorrências do teste com a unidade Cel 5 MEA 4

Unidade em teste	Cel 5 MEA 4
Carga de eletrocatalisador	0,47 mgPt cm ⁻² (ânodo) / 0,68 mgPt cm ⁻² (cátodo)
Estação de teste	Evaluator-C 70415
Protocolo de teste	Operação da célula a combustível durante 500 horas ininterruptas em estado estacionário
Período de execução do teste	08-ago.-2012 a 24-ago.-2012
Fluxo de H₂ / O₂	300 mL min ⁻¹ / 208 mL min ⁻¹
Principais ocorrências durante o teste	<p>- ocorrência 1 (t = 361,22 horas): falha no gerenciamento do teste - falha humana p/ realinhar a alimentação de hidrogênio (cilindro x eletrolisador): válvula esquecida fechada; a célula operou, aproximada/te, 1 h e 42 min com fluxo muito baixo ou quase nulo de hidrogênio; o final do período em estado estacionário foi delimitado pelo instante em que o potencial elétrico da célula caiu p/ zero;</p> <p>- após este teste, foi implementado um comando p/ atuação de um alarme nível 3 quando houver falta de alimentação de pelo menos um dos gases reagentes; a atuação deste alarme implica no desligamento automático da estação;</p> <p>- o MEA ficou danificado;</p> <p>- não foi possível obter a curva de polarização final deste teste.</p>
Tempo total em teste (horas)	387,42
Tempo total em estado estacionário (horas)	361,22
Resultado / diagnóstico final	Falha / baixo desempenho da célula a combustível devido a problemas no gerenciamento do teste.

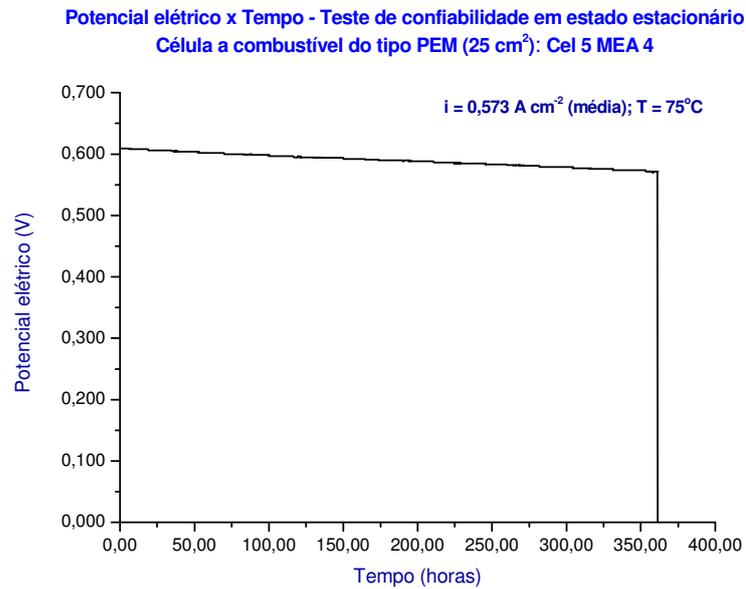


FIGURA 6.2.1-19 – Gráfico do desempenho da Cel 5 MEA 4 em relação ao tempo de operação

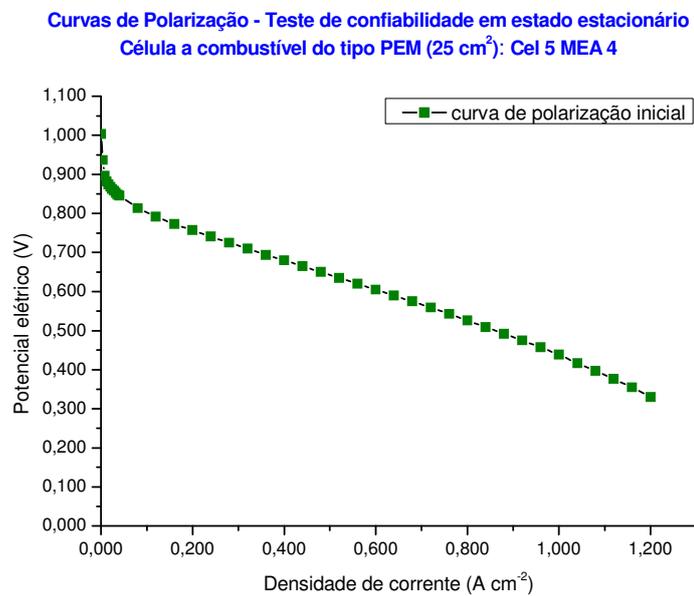


FIGURA 6.2.1-20 – Gráfico do desempenho da Cel 5 MEA 4 em relação à densidade de corrente

TABELA 6.2.1-11 - Relatório de ocorrências do teste com a unidade Cel 5 MEA 5

Unidade em teste	Cel 5 MEA 5
Carga de eletrocatalisador	0,47 mgPt cm ⁻² (ânodo) / 0,68 mgPt cm ⁻² (cátodo)
Estação de teste	Evaluator-C 70415
Protocolo de teste	Operação da célula a combustível durante 500 horas ininterruptas em estado estacionário
Período de execução do teste	30-ago.-2012 a 18-set.-2012
Fluxo de H₂ / O₂	299 mL min ⁻¹ / 208 mL min ⁻¹
Principais ocorrências durante o teste	<ul style="list-style-type: none"> - ocorrência 1 (t = 90,10 horas): causa não registrada; - ocorrência 2 (t = 396,62 horas): ocorreu uma falha no suprimento de hidrogênio; a célula a combustível operou aproximada/te 4 h e 42 min com falha no suprimento de hidrogênio; o final do período em estado estacionário foi delimitado pelo instante em que o potencial elétrico da célula caiu p/ zero; - o MEA ficou danificado; - não foi possível obter a curva de polarização final deste teste.
Tempo total em teste (horas)	454,90
Tempo total em estado estacionário (horas)	399,52
Resultado / diagnóstico final	Falha / baixo desempenho da célula a combustível devido a problemas no gerenciamento do teste.

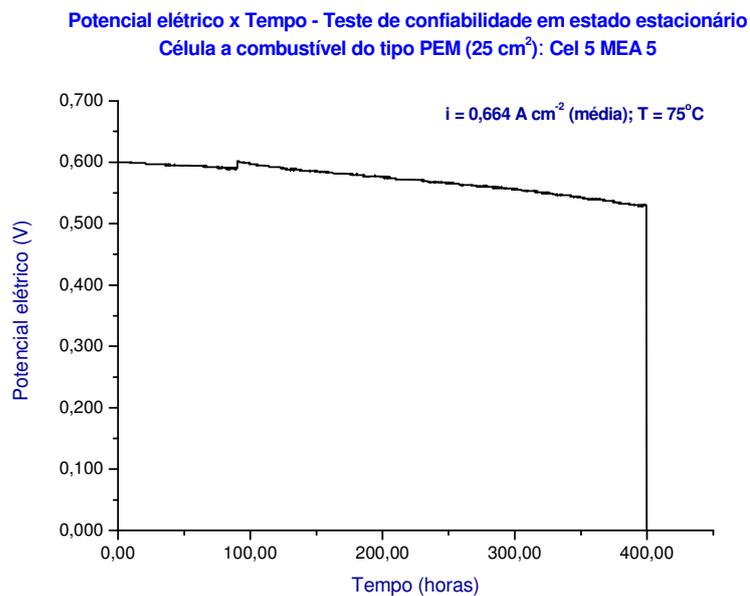


FIGURA 6.2.1-21 – Gráfico do desempenho da Cel 5 MEA 5 em relação ao tempo de operação

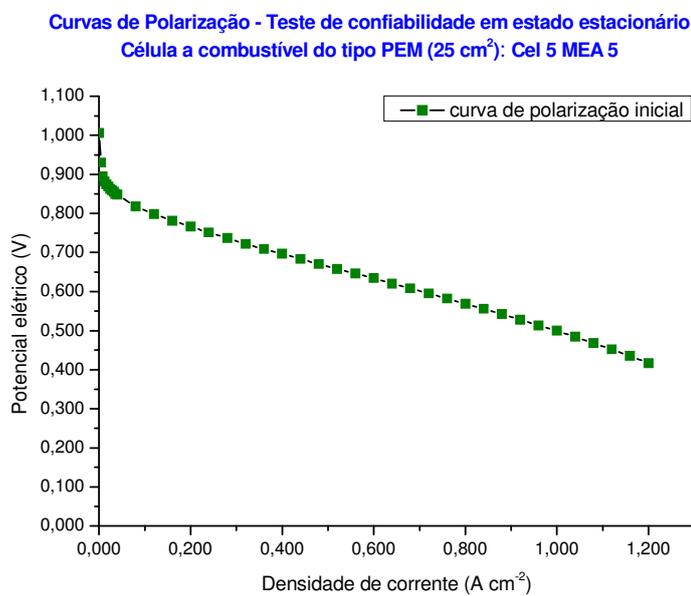


FIGURA 6.2.1-22 – Gráfico do desempenho da Cel 5 MEA 5 em relação à densidade de corrente

TABELA 6.2.1-12 - Relatório de ocorrências do teste com a unidade Cel 5 MEA 6

Unidade em teste	Cel 5 MEA 6
Carga de eletrocatalisador	0,47 mgPt cm ⁻² (ânodo) / 0,68 mgPt cm ⁻² (cátodo)
Estação de teste	Evaluator-C 70415
Protocolo de teste	Operação da célula a combustível durante 500 horas ininterruptas em estado estacionário
Período de execução do teste	20-set.-2012 a 21-out.-2012
Fluxo de H₂ / O₂	299 mL min ⁻¹ / 208 mL min ⁻¹
Principais ocorrências durante o teste	<ul style="list-style-type: none"> - ocorrência 1 (t = 31,90 horas): perda de energia elétrica externa; - ocorrência 2 (t = 435,72 horas) : parada para manutenção (abertura e secagem da célula) e reinício do teste; - ocorrência 3 (t = 510,72 horas): causa não registrada. - o teste foi encerrado pelo tempo de observação em estado estacionário; - não foram observadas diferenças significativas entre as curvas de polarização inicial e final.
Tempo total em teste (horas)	731,10
Tempo total em estado estacionário (horas)	610,72
Resultado / diagnóstico final	A célula a combustível apresentou bom desempenho durante o teste.

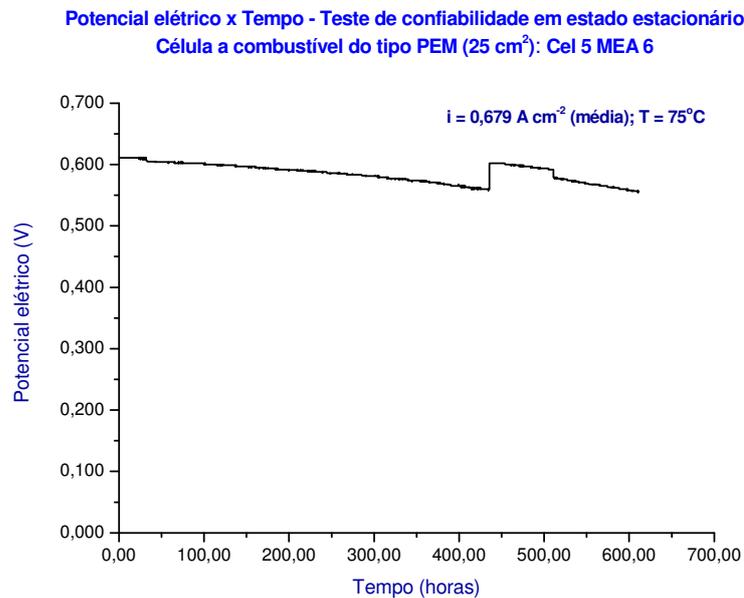


FIGURA 6.2.1-23 – Gráfico do desempenho da Cel 5 MEA 6 em relação ao tempo de operação

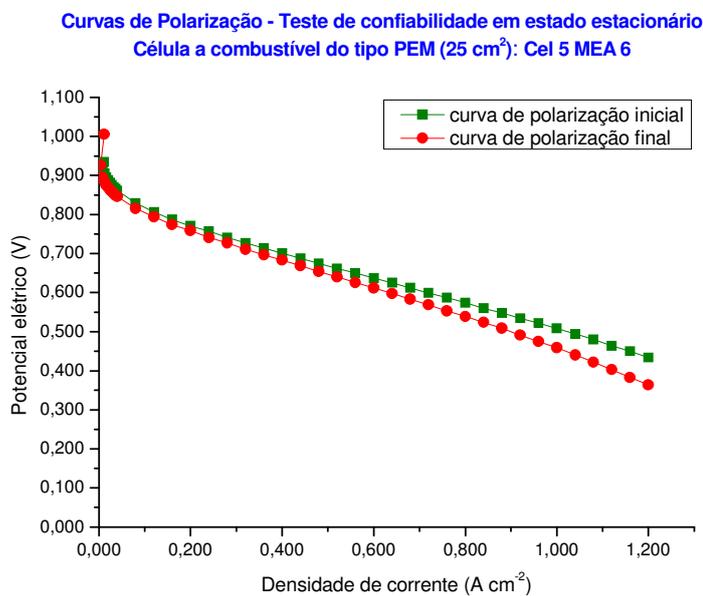


FIGURA 6.2.1-24 – Gráfico do desempenho da Cel 5 MEA 6 em relação à densidade de corrente

TABELA 6.2.1-13 - Relatório de ocorrências do teste com a unidade Cel 5 MEA 7

Unidade em teste	Cel 5 MEA 7
Carga de eletrocatalisador	0,47 mgPt cm ⁻² (ânodo) / 0,68 mgPt cm ⁻² (cátodo)
Estação de teste	Evaluator-C 70415
Protocolo de teste	Operação da célula a combustível durante 500 horas ininterruptas em estado estacionário
Período de execução do teste	24-out.-2012 a 07-nov.-2012
Fluxo de H₂ / O₂	299 mL min ⁻¹ / 209 mL min ⁻¹
Principais ocorrências durante o teste	<ul style="list-style-type: none"> - ocorrência 1 (t = 68,70 horas): perda de energia elétrica externa; - ocorrência 2 (t = 89,90 horas): perda de energia elétrica externa; - ocorrência 3 (t = 105,50 horas): perda de energia elétrica externa; - ocorrência 4 (t = 265,80 horas): desligamento inadvertido da estação de teste devido a sinal de fluxo baixo; este sinal deve ter sido gerado pela diferença de pressão na linha durante a troca do cilindro de oxigênio; - o teste foi encerrado logo após a ocorrência 4; - o MEA ficou danificado; - não foi possível obter a curva de polarização final deste teste.
Tempo total em teste (horas)	333,33
Tempo total em estado estacionário (horas)	265,80
Resultado / diagnóstico final	Falha do MEA / baixo desempenho da célula a combustível.

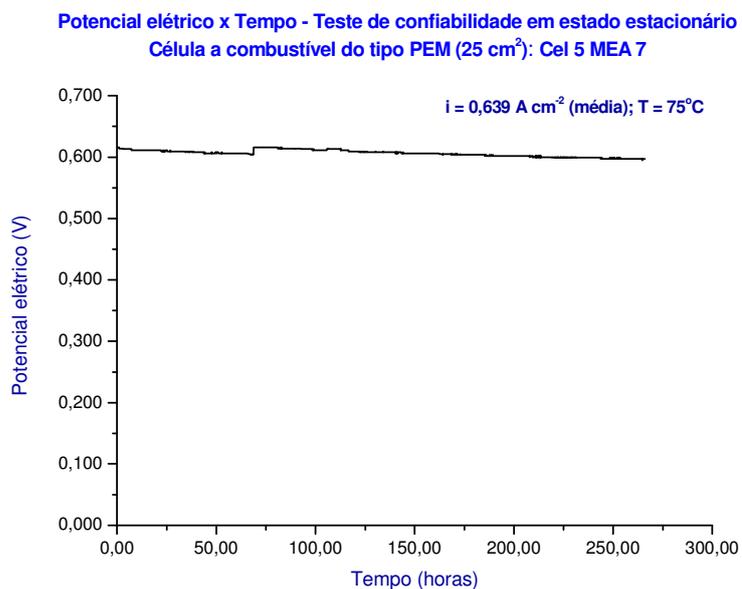


FIGURA 6.2.1-25 – Gráfico do desempenho da Cel 5 MEA 7 em relação ao tempo de operação

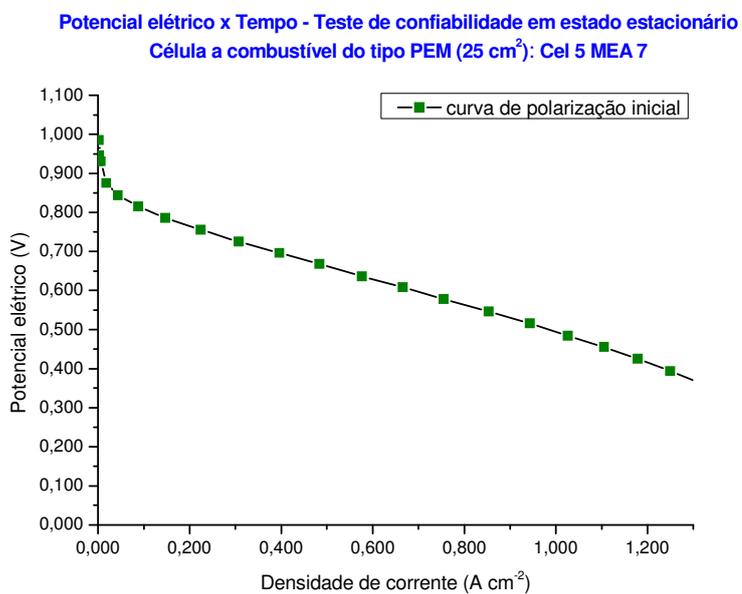


FIGURA 6.2.1-26 – Gráfico do desempenho da Cel 5 MEA 7 em relação à densidade de corrente

6.2.2 Resultados dos testes de vida acelerados

Unidades testadas:

- Cel 1 MEA 9
- Cel 1 MEA 13
- Cel 3 MEA 1
- Cel 5 MEA 8.

Conforme descrito na subseção 5.2.4 do capítulo 5 (Parte Experimental), as células a combustível do tipo PEM foram submetidas a testes de vida acelerados, seguindo o protocolo proposto por Malkow et al. (2010b), nos quais foram aplicados ciclos de carga caracterizados por fases “*on*” (carga sendo drenada da célula) e “*off*” (circuito aberto ou carga nula), alternadamente, com quinze minutos em cada fase.

A corrente elétrica ajustada nas fases “*on*” (carga) foi determinada no início do teste acelerado, na etapa de condicionamento da célula a combustível (Passo 3 do protocolo de teste descrito na subseção 5.2.4) e correspondeu à corrente elétrica drenada da célula enquanto o potencial elétrico permanecia estável, em torno de 0,6 V. A corrente elétrica definida nesta etapa foi denotada por I_c (corrente “ideal” para o ciclo de carga). Cada ciclo de carga aplicado à célula a combustível seguiu o seguinte perfil:

- Fase “*off*” (circuito aberto) - 15 min em $I = 0$ A
- 10 segundos em $I = I_c/4$
- 10 segundos em $I = I_c/2$
- 10 segundos em $I = (3 \times I_c)/4$
- Fase “*on*” (carga) = 15 min em $I = I_c$.

O aumento gradual da corrente elétrica na passagem de cada fase “*off*” para a fase “*on*” também foi recomendado no protocolo usado para este teste (Malkow et al., 2010b). Na passagem da fase “*on*” para a fase “*off*”, um procedimento análogo de diminuição gradual da corrente elétrica foi adotado. A cada quinze minutos, o sistema de aquisição de dados fazia o registro do potencial elétrico da célula, da corrente elétrica e de outras variáveis de processo medidas durante o teste.

Dois critérios distintos de encerramento do teste foram adotados: (i) encerramento do teste após aplicação de 500 ciclos “on/off” de carga; ou (ii) teste com número indeterminado de ciclos “on/off” de carga, encerrando no instante em que o potencial elétrico da célula a combustível caísse abaixo de 0,3 V.

Na FIG. 6.2.2-1 encontra-se o gráfico com as curvas de polarização iniciais obtidas nos testes de vida acelerados das células a combustível.

Curvas de polarização iniciais - Células a combustível do tipo PEM unitárias (25 cm²)

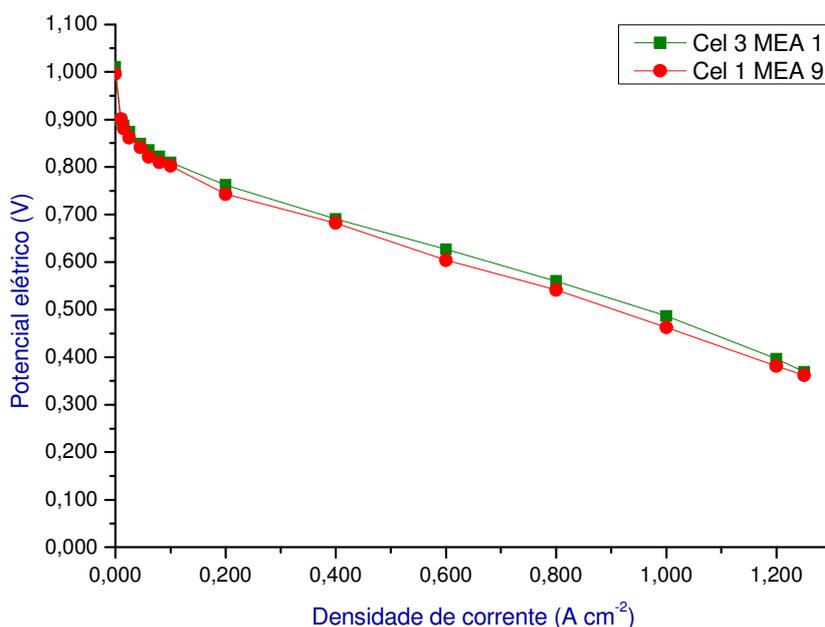


FIGURA 6.2.2-1 – Curvas de polarização obtidas no início dos testes de vida acelerados das células a combustível do tipo PEM

As curvas de polarização iniciais das unidades de teste *Cel 1 MEA 13* e *Cel 5 MEA 8* não puderam ser incluídas neste gráfico, pois os testes foram interrompidos logo após seu início, devido a problemas operacionais que levaram à falha destas células a combustível, conforme descrito na TAB. 6.2.2-2 (*Cel 1 MEA 13*) e TAB. 6.2.2-4 (*Cel 5 MEA 8*).

Pode-se verificar que, as unidades *Cel 1 MEA 9* e *Cel 3 MEA 1* apresentaram um desempenho muito parecido antes do início do teste de vida, reforçando a suposição de homogeneidade da amostra de células a combustível considerada neste estudo.

As TAB. 6.2.2-1 a 6.2.2-4 e as FIG. 6.2.2-2 a 6.2.2-5 a seguir correspondem aos resultados individuais dos testes de vida acelerados.

TABELA 6.2.2-1 - Relatório de ocorrências do teste com a unidade Cel 1 MEA 9

Unidade em teste	Cel 1 MEA 9
Carga de eletrocatalisador	0,47 mgPt cm ⁻² (ânodo) / 0,68 mgPt cm ⁻² (cátodo)
Estação de teste	Evaluator-C 70416
Protocolo de teste	Teste de vida acelerado por ciclos <i>on/off</i> de corrente elétrica – encerramento do teste pelo número de ciclos – 500 ciclos
Período de execução do teste	15-jan.-2013 a 01-fev.-2013
Fluxo de H₂ / O₂	220 mL min ⁻¹ / 185 mL min ⁻¹
Principais ocorrências durante o teste	<ul style="list-style-type: none"> - durante o teste, ocorreram seis interrupções não programadas causadas por perda de energia elétrica externa; - desligamento inadvertido da estação de teste devido a um alarme nível 3 que indicou “<i>exceeding temperature of collective alarm 3</i>”; - o teste foi encerrado após a ocorrência do alarme, pois o número de ciclos já estava próximo do valor programado (foram observados, aproximadamente, 494 ciclos completos); - com base nas curvas de polarização inicial e final, verificou-se que o desempenho da célula a combustível piorou após o teste.
Tempo total em teste (horas)	298,88
Tempo total no período de ciclos <i>on/off</i> de carga / número de ciclos completos	247,00 horas / 494 ciclos
Resultado / diagnóstico final	O desempenho da célula a combustível na fase de carga diminuiu 9,78% ao final do teste.

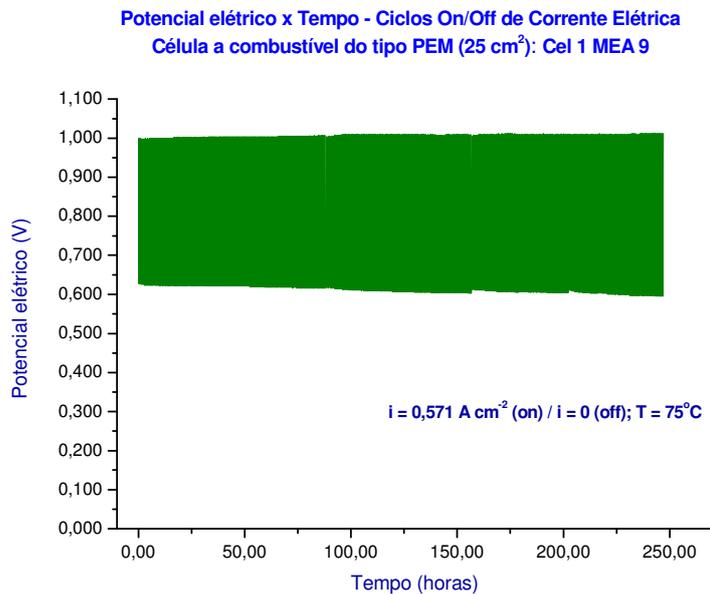


FIGURA 6.2.2-2 – Gráfico do desempenho da Cel 1 MEA 9 em relação ao tempo de operação

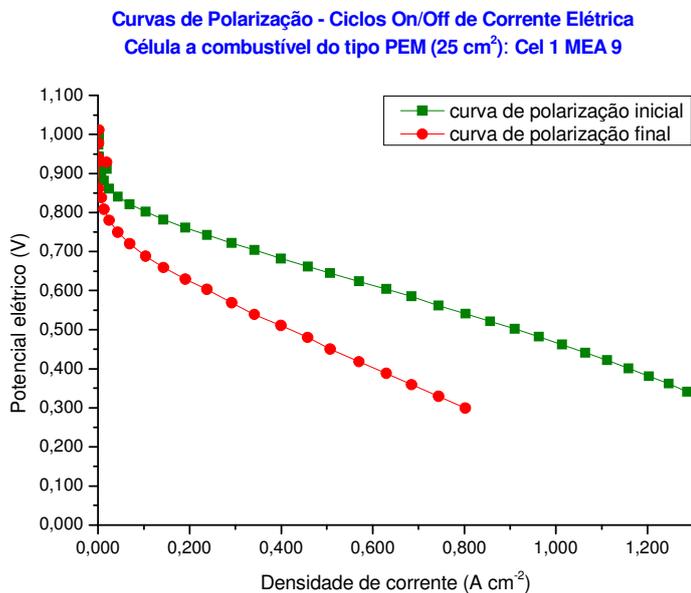


FIGURA 6.2.2-3 – Gráfico do desempenho da Cel 1 MEA 9 em relação à densidade de corrente

TABELA 6.2.2-2 - Relatório de ocorrências do teste com a unidade Cel 1 MEA 13

Unidade em teste	Cel 1 MEA 13
Carga de eletrocatalisador	0,56 mgPt cm ⁻² (ânodo) / 0,85 mgPt cm ⁻² (cátodo)
Estação de teste	Evaluator C10-LT 70416
Protocolo de teste	Teste de vida acelerado por ciclos <i>on/off</i> de corrente elétrica – encerramento do teste quando o potencial elétrico da célula < 0,3V
Período de execução do teste	04-out.-2013 a 11-out.-2013
Fluxo de H₂ / O₂	300 mL min ⁻¹ / 195 mL min ⁻¹
Principais ocorrências durante o teste	<ul style="list-style-type: none"> - ocorrência 1: no dia 05/10/2013 (sábado), ocorreu perda de energia elétrica externa; os dados registrados até esta ocorrência não foram salvos em arquivo eletrônico e o teste precisou ser reiniciado a partir do passo inicial do protocolo (“<i>script</i>” completo); - teste reiniciado dia 09/10/2013; - observou-se que a corrente elétrica determinada para a fase de condicionamento (24 horas) da célula a combustível ficou muito baixa (~ 0,32 A cm⁻²); - ocorrência 2: interrupção não programada do teste por desligamento inadvertido da estação; causa não identificada; neste mesmo instante, a outra estação de teste (70415) apresentou uma falha na comunicação com a carga dinâmica. É provável que tenha ocorrido uma oscilação de tensão indevida na rede elétrica, causando problemas nas duas estações de teste do laboratório; - a curva de polarização inicial não foi concluída, mas foram executados aproximadamente 11 ciclos <i>on/off</i>; - o teste precisou ser encerrado, pois o desempenho da célula a combustível estava muito baixo; - as ocorrências durante este teste foram muito semelhantes às do teste acelerado da Cel 5 MEA 8; - não foram construídos os gráficos deste teste.
Tempo total em teste (horas)	39,38
Tempo total no período de ciclos <i>on/off</i> de carga (horas)	5,5
Resultado / diagnóstico final	Falha do MEA / célula a combustível.

TABELA 6.2.2-3 - Relatório de ocorrências do teste com a unidade Cel 3 MEA 1
(folha 1 de 2)

Unidade em teste	Cel 3 MEA 1
Carga de eletrocatalisador	0,56 mgPt cm ⁻² (ânodo) / 0,85 mgPt cm ⁻² (cátodo)
Estação de teste	Evaluator C10-LT 70415
Protocolo de teste	Teste de vida acelerado por ciclos <i>on/off</i> de corrente elétrica – encerramento do teste quando o potencial elétrico da célula < 0,3V
Período de execução do teste	23-set.-2013 a 12-dez.-2013
Fluxo de H₂ / O₂	300 mL min ⁻¹ / 185 mL min ⁻¹
Principais ocorrências durante o teste	<ul style="list-style-type: none"> - ocorrência 1 (29/09/2013, domingo, às 3h49): perda de energia elétrica externa; - reinício do teste com “<i>script</i>” modificado (início no com aquecimento e condicionamento de 1 hora) - 30/09/2013, segunda-feira, às 17h23; - ocorrência 2 (01/10/2013, terça-feira, às 10h32): estação de teste desligou automaticamente devido a um alarme nível 3, por atingir o limite inferior do fluxo do oxigênio; este desligamento inadvertido ocorreu na troca do cilindro de O₂; - reinício do teste com “<i>script</i>” modificado - 01/10/2013, terça-feira, às 11h00; - ocorrência 3 (05/10/2013, sábado, às 4h37): perda de energia elétrica externa; - reinício do teste com “<i>script</i>” modificado - 09/10/2013, quarta-feira, às 15h18; - ocorrência 4 (11/10/2013, sexta-feira, às 7h46): corrente elétrica ficou “travada” em 0 A – circuito aberto - provável falha na comunicação do sistema com a carga dinâmica; a falha foi detectada dia 15/10/2013, às 9h40; a outra estação de teste desligou inadvertidamente neste mesmo horário; há uma hipótese de que tenha ocorrido oscilação na tensão da rede elétrica externa, causando atuação de algum dispositivo de proteção da estação; carga dinâmica religada dia 15/10/2013, terça-feira, às 9h48; este período no qual a célula a combustível ficou operando em circuito aberto está incluído no gráfico; - ocorrência 5 (17/10/2013, quinta-feira, às 22h40): perda de energia elétrica externa; - reinício do teste com “<i>script</i>” modificado - 21/10/2013, segunda-feira, às 15h41;

TABELA 6.2.2-3 - Relatório de ocorrências do teste com a unidade Cel 3 MEA 1
(folha 2 de 2)

Unidade em teste	Cel 3 MEA 1
<p>Principais ocorrências durante o teste (continuação)</p>	<p>- ocorrência 6 (04/11/2013, segunda-feira, às 16h37): perda de energia elétrica externa;</p> <p>- reinício do teste com “<i>script</i>” modificado - 04/11/2013, segunda-feira, às 17h00;</p> <p>- ocorrência 7 (10/11/2013, domingo, às 15h10): perda de energia elétrica externa;</p> <p>- reinício do teste com “<i>script</i>” modificado - 11/11/2013, segunda-feira, às 16h08;</p> <p>- ocorrência 8 (23/11/2013, sábado, às 14h26): perda de energia elétrica externa;</p> <p>- reinício do teste com “<i>script</i>” modificado - 25/11/2013, segunda-feira, às 8h40;</p> <p>- encerramento forçado do teste - 12/12/2013, quinta-feira, às 16h15; falta de cilindro de hidrogênio p/ substituir o que estava quase vazio (erro humano no gerenciamento do teste); um valor mais elevado de corrente elétrica foi ajustado para que o teste fosse encerrado por perda de desempenho da célula ($U < 0,3 \text{ V}$);</p> <p>- a curva de polarização final não pode ser concluída para densidades de corrente acima de $0,8 \text{ A cm}^{-2}$.</p> <p>Observação importante: a cada reinício do teste, foi seguido um procedimento de aquecimento e condicionamento rápido da célula a combustível e a corrente elétrica foi ajustada no mesmo valor determinado no primeiro período de ciclos <i>on/off</i> (realizado de 23/09 a 29/09/2013).</p>
<p>Tempo total em teste (horas)</p>	<p>1.711,93</p>
<p>Tempo total no período de ciclos <i>on/off</i> de carga / número de ciclos completos</p>	<p>1.547,25 horas / 6.190 ciclos</p>
<p>Resultado / diagnóstico final</p>	<p>Célula a combustível apresentou bom desempenho por 1.400 horas; queda acentuada do potencial elétrico (falha) nas 150 horas finais do teste; após desmontagem da célula, verificou-se que havia um “rasgo” na membrana, em uma das bordas do tecido de carbono.</p>

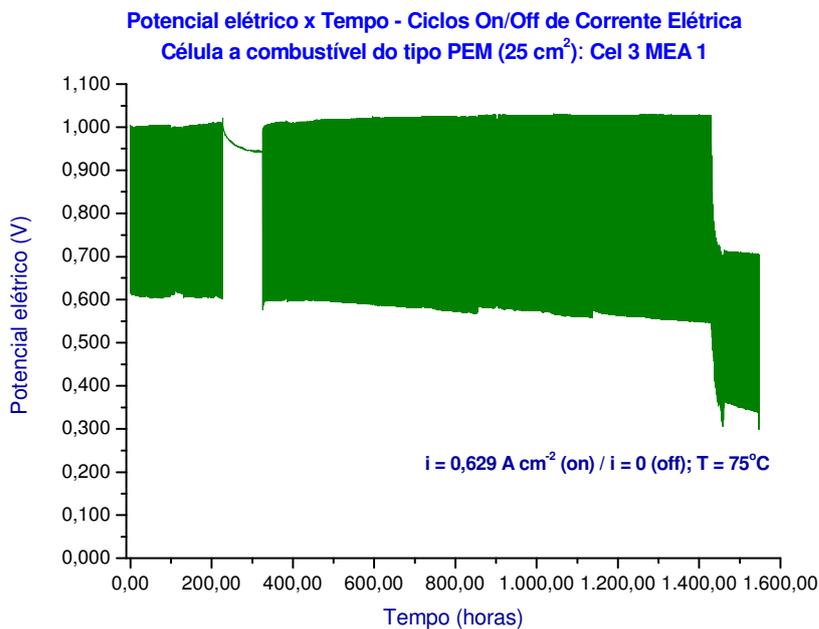


FIGURA 6.2.2-4 – Gráfico do desempenho da Cel 3 MEA 1 em relação ao tempo de operação

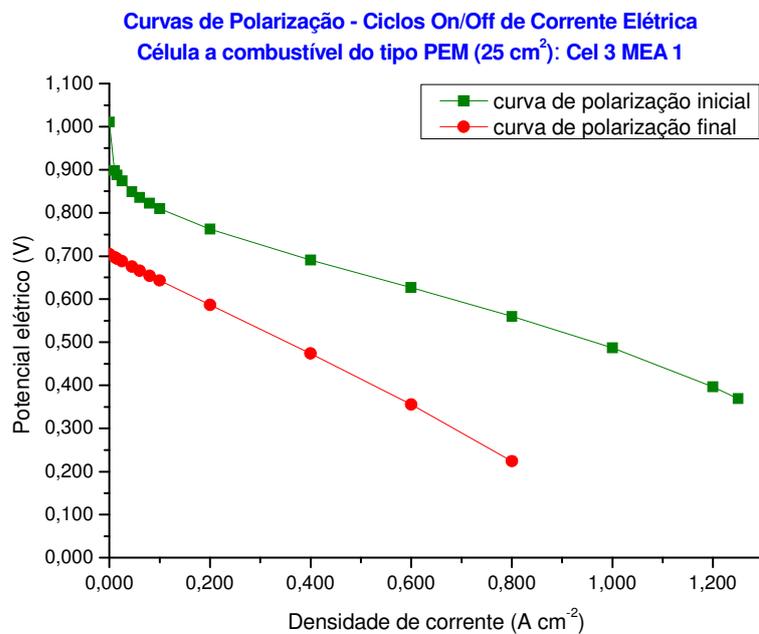


FIGURA 6.2.2-5 – Gráfico do desempenho da Cel 3 MEA 1 em relação à densidade de corrente

TABELA 6.2.2-4 - Relatório de ocorrências do teste com a unidade Cel 5 MEA 8

Unidade em teste	Cel 5 MEA 8
Carga de eletrocatalisador	0,56 mgPt cm ⁻² (ânodo) / 0,85 mgPt cm ⁻² (cátodo)
Estação de teste	Evaluator C10-LT 70416
Protocolo de teste	Teste de vida acelerado por ciclos <i>on/off</i> de corrente elétrica – encerramento do teste quando o potencial elétrico da célula < 0,3V
Período de execução do teste	30-ago.-2013 a 04-set.-2013
Fluxo de H₂ / O₂	300 mL min ⁻¹ / 185 mL min ⁻¹
Principais ocorrências durante o teste	<ul style="list-style-type: none"> - ocorrência 1: teste interrompido pelo desligamento automático da estação de teste, com indicação de fluxo baixo de hidrogênio; esta ocorrência foi gerada por falha humana no controle dos parâmetros de operação da célula a combustível; - foram detectados alguns erros na programação da rotina computacional (“<i>script</i>”) e o teste precisou ser interrompido para que estes erros pudessem ser corrigidos; - ocorrência 2: falha da célula a combustível; não houve geração de corrente e, em 4 min, o potencial da célula a combustível caiu para zero; esta falha ocorreu durante a fase de condicionamento da célula (aproximadamente, após 7 horas do início desta fase); - a curva de polarização inicial não foi concluída, mas foram executados aproximada/te 5 ciclos <i>on/off</i>; - o teste precisou ser encerrado, pois o desempenho da célula a combustível estava muito baixo; - não foram construídos os gráficos deste teste; - uma das placas de grafite da Cel 5 ficou danificada após este teste.
Tempo total em teste (horas)	26,7
Tempo total no período de ciclos <i>on/off</i> de carga (horas)	2,35
Resultado / diagnóstico final	Falha do MEA / célula a combustível.

7 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

7.1 Análise e discussão dos resultados obtidos nos testes de vida em estado estacionário

Tomando-se por base a metodologia proposta na seção 4.2 do capítulo 4 (Metodologia de Análise), a análise dos dados obtidos nos testes das células a combustível do tipo PEM foi subdividida em duas partes principais:

1. análise dos dados de desempenho das células a combustível, considerando as medidas de potencial elétrico e corrente elétrica registradas ao longo do tempo; e
2. análise dos tempos de falha (ou tempos de vida), cobrindo o aspecto referente à durabilidade das células a combustível.

7.1.1 Análise dos resultados referentes ao desempenho elétrico das células a combustível durante os testes em estado estacionário

Os resultados dos cálculos efetuados com os dados de potencial elétrico e corrente elétrica, medidos ao longo do tempo, para as células a combustível submetidas a teste em estado estacionário foram resumidos na TAB. 7.1.1-1.

As medidas de interesse mais relevantes para este estudo dizem respeito à perda de desempenho dos dispositivos ao final do teste e foram representadas por taxas de queda do potencial elétrico e da densidade de potência e por percentuais de perda de potencial elétrico e de densidade de potência ao final do teste. Nos cálculos destas medidas foram usadas as expressões aproximadas indicadas na subseção 4.2.1 do capítulo 4 (Metodologia de Análise) e reproduzidas a seguir:

$$\text{perda de potencial elétrico ao final do teste} = \frac{U_{inicial} - U_{final}}{U_{inicial}} \times 100\% \quad (\text{eq. 6, p. 54})$$

$$\text{taxa de queda do potencial elétrico} = \frac{U_{inicial} - U_{final}}{T_{estado\ estacionar\ io}} \quad (\text{eq. 7, p. 54})$$

$$\text{perda de dens. de potência ao final do teste} = \frac{P_{inicial} - P_{final}}{P_{inicial}} \times 100\% \quad (\text{eq. 8, p. 54})$$

$$\text{taxa de queda de densidade de potência} = \frac{P_{inicial} - P_{final}}{T_{\text{estado estacionário}}} \quad (\text{eq. 9, p. 54})$$

Considerando os resultados apresentados na TAB. 7.1.1-1, verificou-se que os percentuais de perda de potencial elétrico das células a combustível ao final do teste variaram num intervalo de 2,59% a 93,12%, e a maioria dos valores concentrou-se em torno de 3% a 8%. O valor da mediana destas perdas foi calculado em 6,33%.

As taxas de queda do potencial elétrico das células a combustível variaram num intervalo de 0,04 a 1,30 mV h⁻¹, ou seja, de 40 a 1300 μV h⁻¹. A maioria dos valores (67%) ficou abaixo de 0,10 mV h⁻¹ (100 μV h⁻¹) e a mediana destas taxas foi calculada em 0,08 mV h⁻¹ (80 μV h⁻¹).

Os percentuais de perda de densidade de potência das células a combustível ao final do teste variaram num intervalo de 0,42% a 88,33%, sendo que a maioria dos valores ficou abaixo de 6,54%. A mediana das perdas percentuais de densidade de potência foi calculada em 4,84%.

As taxas de queda de densidade de potência das células a combustível variaram num intervalo de 0,004 a 0,79 mW cm⁻² h⁻¹ (ou 4 a 790 μW cm⁻² h⁻¹). A maioria dos valores (67%) ficou abaixo de 60 μW cm⁻² h⁻¹ e a mediana foi calculada em 0,05 mW cm⁻² h⁻¹ (50 μW cm⁻² h⁻¹).

Na TAB. 7.1.1-1 foi apresentada, também, a classificação final dos resultados dos testes das células a combustível. Esta classificação final foi feita valendo-se da avaliação das ocorrências observadas em cada teste, reportadas nas TAB. 6.2.1-1 a 6.2.1-13 (relatórios de ocorrências dos testes). Esta avaliação consistiu em atribuir um conceito, "C" (censura) ou "F" (falha), para indicar a condição final da célula a combustível ao término do teste.

TABELA 7.1.1-1 – Principais resultados dos testes de vida em estado estacionário das células a combustível do tipo PEM (folha 1 de 3)

Parâmetro	Unidade de medida	Cel 1 MEA 3	Cel 1 MEA 5	Cel 1 MEA 10	Cel 1 MEA 11	Cel 1 MEA 12
Características do protocolo de teste aplicado	-	500 horas ininterruptas em estado estacionário	500 horas ininterruptas em estado estacionário	500 horas ininterruptas em estado estacionário	500 horas em estado estac. + 1 curva de polariz. interm.	estado estac. por tempo indeterminado ($U \leq 0,3V$)
Tempo total em estado estacionário	horas	491,38	505,10	668,80	524,90	668,20
Média da densidade de corrente	mA cm ⁻²	577,88	599,60	622,77	585,67	535,17
Média do potencial elétrico	mV	428,49	568,01	591,24	615,72	582,90
Desvio padrão do potencial elétrico	mV	0,191	0,040	0,040	0,003	0,011
Perda de potencial elétrico ao final do teste (eq. 6, p. 54)	%	93,12	5,56	6,59	3,64	17,11
Taxa de queda do potencial elétrico (eq. 7, p. 54)	mV h ⁻¹	1,16	0,06	0,06	0,04	0,16
Média da densidade de potência	mW cm ⁻²	255,75	338,52	373,72	356,66	303,22
Desvio padrão da densidade de potência	mW cm ⁻²	0,111	0,023	0,035	~0	0,007
Perda de densidade de potência ao final do teste (eq. 8, p. 54)	%	88,33	1,38	3,39	2,92	16,58
Taxa de queda de densidade de potência (eq. 9, p. 54)	mW cm ⁻² h ⁻¹	0,64	0,01	0,02	0,02	0,08
Resultado do teste	-	falha / baixo desempenho da célula a combustível (F)	desemp. da célula melhor após parada não program. do teste (C)	bom desempenho da célula a combust. (C)	bom desempenho da célula a combust. (C)	falha / baixo desempenho da célula a combustível (F)

C = censura; F = falha

TABELA 7.1.1-1 – Principais resultados dos testes de vida em estado estacionário das células a combustível do tipo PEM (folha 2 de 3)

Parâmetro	Unidade de medida	Cel 2 MEA 1	Cel 4 MEA 2	Cel 4 MEA 3
Características do protocolo de teste aplicado	-	estado estac. por tempo indeterminado (U ≤ 0,3V)	500 horas ininterruptas em estado estacionário	estado estac. por tempo indeterminado (U ≤ 0,3V)
Tempo total em estado estacionário	horas	426,42	249,40	-
Média da densidade de corrente	mA cm ⁻²	587,55	623,08	-
Média do potencial elétrico	mV	612,76	458,46	-
Desvio padrão do potencial elétrico	mV	0,003	0,09	-
Perda de potencial elétrico ao final do teste (eq. 6, p. 54)	%	2,59	53,55	-
Taxa de queda do potencial elétrico (eq. 7, p. 54)	mV h ⁻¹	0,037	1,30	-
Média da densidade de potência	mW cm ⁻²	364,69	291,19	-
Desvio padrão da densidade de potência	mW cm ⁻²	0,001	0,06	-
Perda de densidade de potência ao final do teste (eq. 8, p. 54)	%	0,42	51,43	-
Taxa de queda de densidade de potência (eq. 9, p. 54)	mW cm ⁻² h ⁻¹	0,0036	0,79	-
Principais ocorrências durante o teste	-	bom desempenho da célula a combust. (C)	falha do MEA / célula a combust. - problemas no gerenciamento do teste (C)	Desliga/to de emergência da estação – MEA e célula danificados*

C = censura; F = falha

(*) resultado não considerado nos cálculos de vida média das células a combustível (vide TAB. 6.2.1-8)

TABELA 7.1.1-1 – Principais resultados dos testes de vida em estado estacionário das células a combustível do tipo PEM (folha 3 de 3)

Parâmetro	Unidade de medida	Cel 5 MEA 3	Cel 5 MEA 4	Cel 5 MEA 5	Cel 5 MEA 6	Cel 5 MEA 7
Características do protocolo de teste aplicado	-	500 horas ininterruptas em estado estacionário	500 horas ininterruptas em estado estacionário	500 horas ininterruptas em estado estacionário	500 horas em estado estac. + 1 parada p/ manutenção	500 horas ininterruptas em estado estacionário
Tempo total em estado estacionário	horas	504,50	361,22	399,52	610,72	265,80
Média da densidade de corrente	mA cm ⁻²	658,25	573,48	663,96	679,51	638,71
Média do potencial elétrico	mV	589,04	590,16	580,42	590,52	609,89
Desvio padrão do potencial elétrico	mV	0,005	0,010	0,010	0,004	0,001
Perda de potencial elétrico ao final do teste (eq. 6, p. 54)	%	4,58	6,07	34,33	8,84	3,08
Taxa de queda do potencial elétrico (eq. 7, p. 54)	mV h ⁻¹	0,06	0,10	0,52	0,09	0,07
Média da densidade de potência	mW cm ⁻²	392,68	340,34	392,90	404,56	392,94
Desvio padrão da densidade de potência	mW cm ⁻²	0,004	0,010	0,008	0,003	0,001
Perda de densidade de potência ao final do teste (eq. 8, p. 54)	%	2,58	5,83	36,66	6,54	3,86
Taxa de queda de densidade de potência (eq. 9, p. 54)	mW cm ⁻² h ⁻¹	0,02	0,06	0,38	0,04	0,06
Principais ocorrências durante o teste	-	bom desempenho da célula a combust. (C)	falha do MEA / célula a combust. - problemas no gerenciamento do teste (C)	falha do MEA / célula a combust. - problemas no gerenciamento do teste (C)	bom desempenho da célula a combust. (C)	falha / baixo desempenho da célula a combustível (F)

C = censura; F = falha

Assim, devido a perdas acentuadas de desempenho observadas durante o teste, as unidades denominadas **Cel 1 MEA 3**, **Cel 1 MEA 12** e **Cel 5 MEA 7** receberam o conceito “F” (falha). Nos testes destas unidades, as condições operacionais do sistema estavam controladas, mas as células a combustível apresentaram, de fato, desempenho inaceitável. Após o teste da **Cel 1 MEA 3**, a célula a combustível foi desmontada e foi observado um acúmulo excessivo de água no eletrodo do lado do ânodo. Nos casos das **Cel 1 MEA 12** e **Cel 5 MEA 7**, as células apresentaram desempenho muito baixo, porém não havia evidências de degradação do MEA ou acúmulo excessivo de água nos eletrodos ou nos canais de fluxo.

Nos casos em que a perda de desempenho da célula a combustível durante o teste não foi acentuada ou foi causada por problemas de ajuste dos parâmetros de processo da estação de teste ou por erros humanos em procedimentos, classificou-se o resultado do teste como “C” (censura). Deste modo, o conceito “C” foi usado tanto para indicar que um teste havia sido encerrado pelo tempo de observação e a célula a combustível ainda apresentava bom desempenho, quanto para indicar que a falha da célula a combustível havia sido induzida por falhas secundárias ou por um gerenciamento errôneo das condições operacionais do sistema. Cabe citar que o resultado do teste da unidade **Cel 4 MEA 3** foi desprezado da amostra, pois a detecção de uma obstrução na tubulação da estação de teste, correspondente à linha de exaustão do ânodo, criou evidências de que a falha catastrófica da célula a combustível possa ter sido induzida por este problema.

Os resultados mostrados na TAB. 7.1.1-1 podem ser complementados com uma avaliação dos gráficos nos quais as curvas de polarização inicial e final, para cada teste, são comparadas. Estas curvas foram apresentadas nas FIG. 6.2.1-3, 6.2.1-5, 6.2.1-7, 6.2.1-9, 6.2.1-11, 6.2.1-13, 6.2.1-15, 6.2.1-18, 6.2.1-20, 6.2.1-22, 6.2.1-24 e 6.2.1-26. Deste modo, é possível verificar que, em 50% dos casos, a curva de polarização final indica que houve um aumento significativo do sobrepotencial elétrico após um longo período de operação da célula a combustível em estado estacionário. As perdas de desempenho identificadas corresponderam, em geral, a um aumento da polarização por ativação e por queda ôhmica.

O sobrepotencial por ativação, que provém da resistência à transferência de elétrons na interface do eletrodo, é o fenômeno que governa o sistema quando a célula a combustível está operando a baixas densidades de corrente. No caso em que a célula a combustível é alimentada com hidrogênio puro, a reação determinante nesta faixa de operação é a reação de redução do oxigênio (RRO) que ocorre no cátodo, pois é bem mais lenta que a reação de oxidação do hidrogênio (ROH), que ocorre no ânodo. Além disso, alguns problemas operacionais, como por exemplo, o acúmulo excessivo de água na camada difusora de gases de um EDG (eletrodo de difusão gasosa) do MEA ou nos canais de fluxo das placas de grafite (placas monopolares) podem influenciar as taxas das reações eletroquímicas e, principalmente, a RRO. Este problema, em especial, pode ter como causas principais a falha no gerenciamento de água da célula a combustível durante a operação ou a inadequação da configuração dos canais de fluxo das placas de grafite. Estas causas foram consideradas na avaliação de modos de falha atribuídos aos EDGs e às placas monopolares, conforme descritos nas folhas 4, 8, 10, 11 e 15 da TAB. 6.1-1 (FMEA).

O aumento da polarização por queda ôhmica pode estar relacionado com a degradação da membrana polimérica (eletrólito da célula a combustível do tipo PEM), cujos principais modos de falha foram avaliados nas folhas 1 e 2 da TAB. 6.1-1 (FMEA).

Ainda com relação aos dados de desempenho das células a combustível durante os testes em estado estacionário, foram selecionados alguns casos para testar a hipótese de que a variação, ao longo do tempo, do potencial elétrico das células a combustível pudesse ser representada por uma função linear. Deste modo, conforme citado no item 4.2.1.1 do capítulo 4 (Metodologia de Análise), o modelo estatístico proposto em uma regressão linear simples é dado por:

$$U_i = \alpha + \beta t_i + e_i, \quad (\text{eq. 10, p. 55})$$

onde U_i é o potencial elétrico da célula a combustível (em V) no instante t_i (em horas), e_i é o erro associado à medida de U_i e os parâmetros do modelo são α (parâmetro de escala, em V) e β (coeficiente angular da reta, em $V h^{-1}$). Os parâmetros do modelo linear foram estimados pelo método de mínimos quadrados, considerando válida a suposição de que o erro e_i associado à

medida de U_i é uma variável aleatória que segue uma distribuição Normal com média θ e variância σ^2 . O parâmetro β representa a taxa de variação do potencial elétrico em função do tempo.

Seis casos foram selecionados para se verificar a adequação do ajuste de um modelo linear aos dados de desempenho elétrico da célula a combustível durante o período em estado estacionário, são estes: *Cel 1 MEA 11*; *Cel 2 MEA 1*; *Cel 5 MEA 3*; *Cel 5 MEA 4*; *Cel 5 MEA 5*; e *Cel 5 MEA 6*.

1º. Caso: Modelo de regressão linear para os dados de desempenho da Cel 1 MEA 11

Nos resultados do teste da ***Cel 1 MEA 11***, o ajuste linear foi considerado adequado ($R^2 = 0,52$) e os parâmetros da reta foram estimados em $\alpha = 0,626 \text{ V}$ (desvio padrão $111,6 \mu\text{V}$) e $\beta = 27,673 \mu\text{V h}^{-1}$ (desvio padrão $0,368 \mu\text{V h}^{-1}$).

Assim, a equação resultante do ajuste do modelo linear para a unidade denominada ***Cel 1 MEA 11*** é:

$$U = 0,626 - 27,673 \times 10^{-6} t, \quad t \geq 0. \quad (82)$$

Na FIG. 7.1.1-1 é apresentado o modelo linear ajustado aos dados obtidos no teste da ***Cel 1 MEA 11***.

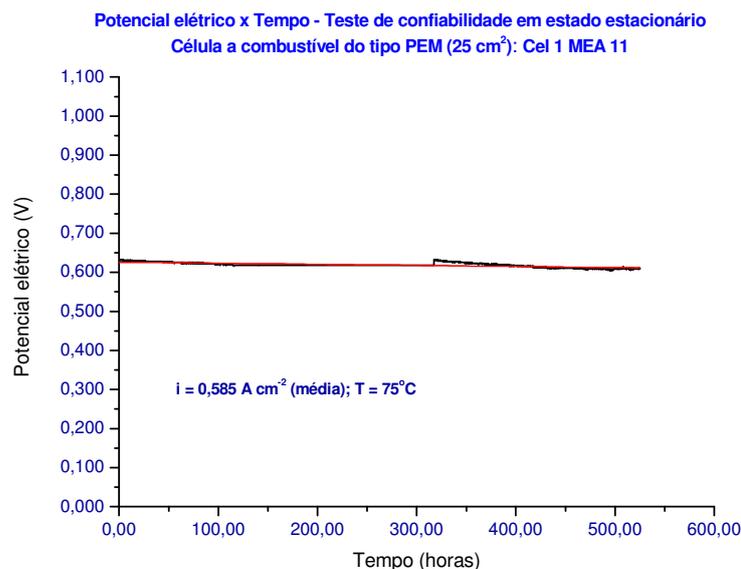


FIGURA 7.1.1-1 – Modelo linear ajustado aos dados obtidos no teste de vida em estado estacionário da *Cel 1 MEA 11*

A tabela da ANOVA para este modelo de regressão é apresentada na TAB. 7.1.1-2.

TABELA 7.1.1-2 - Tabela ANOVA para modelo de regressão da Cel 1 MEA 11

Fonte de variação	Graus de liberdade (g.l.)	Soma de Quadrados (SQ)	Quadrado Médio (QM)	Estatística F	P ($F_{obs} > F_c$)
Regressão	1	0,0925	0,0925	5652,9489	0
Resíduo	5251	0,0859	$1,64 \times 10^{-5}$		
Total	5252	0,1784			

2º Caso: Modelo de regressão linear para os dados de desempenho da Cel 2 MEA 1

Nos resultados do teste da **Cel 2 MEA 1**, o ajuste linear foi considerado adequado ($R^2 = 0,89$) e os parâmetros da reta foram estimados em $\alpha = 0,620 \text{ V}$ (desvio padrão = $76,172 \mu\text{V}$) e $\beta = 40,561 \mu\text{V h}^{-1}$ (desvio padrão = $0,309 \mu\text{V h}^{-1}$).

Assim, a equação resultante do ajuste do modelo linear para a unidade denominada **Cel 2 MEA 1** é:

$$U = 0,620 - 40,561 \times 10^{-6} t, \quad t \geq 0. \quad (83)$$

Na FIG. 7.1.1-2 é mostrado o resultado do ajuste linear feito aos dados do teste da **Cel 2 MEA 1**.

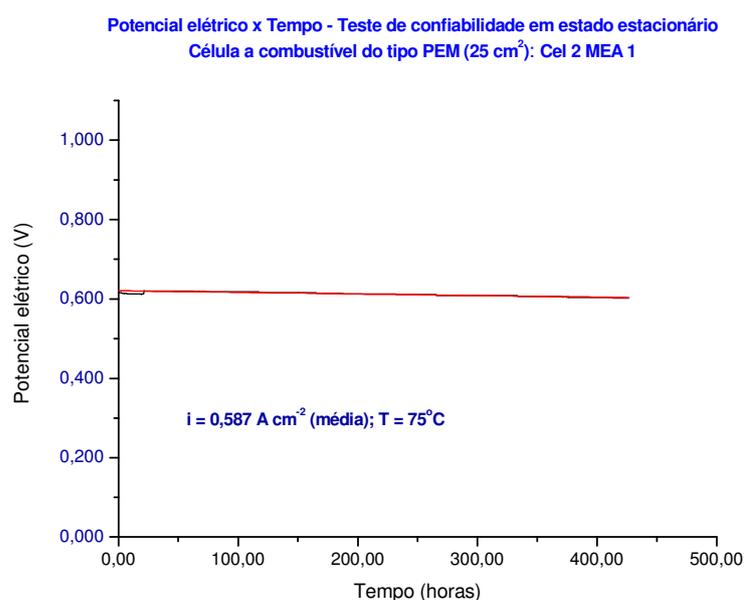


FIGURA 7.1.1-2 – Modelo linear ajustado aos dados obtidos no teste de vida em estado estacionário da Cel 2 MEA 1

A tabela da ANOVA para este modelo de regressão é apresentada na TAB. 7.1.1-3.

TABELA 7.1.1-3 - Tabela ANOVA para modelo de regressão da Cel 2 MEA 1

Fonte de variação	Graus de liberdade (g.l.)	Soma de Quadrados (SQ)	Quadrado Médio (QM)	Estatística F	P ($F_{obs} > F_c$)
Regressão	1	0,05329	0,05329	17204,5606	0
Resíduo	2132	0,0066	$3,10 \times 10^{-6}$		
Total	2133	0,0599			

3º Caso: Modelo de regressão linear para os dados de desempenho da Cel 5 MEA 3

No teste da **Cel 5 MEA 3**, o ajuste linear não se mostrou tão adequado quanto nos demais casos apresentados nesta parte da discussão ($R^2 = 0,49$), mas o método foi considerado válido. Os parâmetros da reta foram estimados em $\alpha = 0,606 \text{ V}$ (desvio padrão = $95,641 \mu\text{V}$) e $\beta = 67,412 \mu\text{V h}^{-1}$ (desvio padrão $0,956 \mu\text{V h}^{-1}$). Assim, a equação resultante do ajuste do modelo linear para a unidade denominada **Cel 5 MEA 3** é:

$$U = 0,606 - 67,412 \times 10^{-6} t, \quad t \geq 0. \quad (84)$$

Na FIG. 7.1.1-3 é mostrado o resultado do ajuste linear feito aos dados do teste da **Cel 5 MEA 3**.

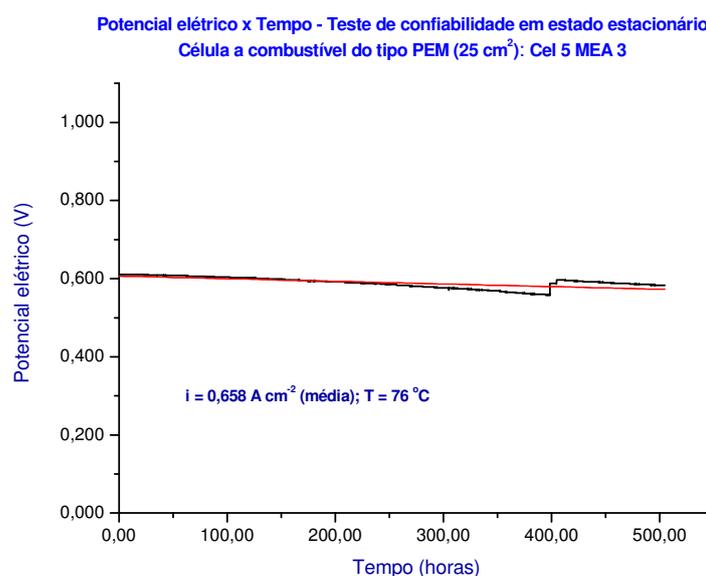


FIGURA 7.1.1-3 – Modelo linear ajustado aos dados obtidos no teste de vida em estado estacionário da Cel 5 MEA 3

A tabela da ANOVA para este modelo de regressão é apresentada na TAB. 7.1.1-4.

TABELA 7.1.1-4 - Tabela ANOVA para modelo de regressão da Cel 5 MEA 3

Fonte de variação	Graus de liberdade (g.l.)	Soma de Quadrados (SQ)	Quadrado Médio (QM)	Estatística F	P ($F_{obs} > F_c$)
Regressão	1	0,48685	0,48685	4968,06652	0
Resíduo	5045	0,49439	9,80E-05		
Total	5046	0,98124			

4º Caso: Modelo de regressão linear para os dados de desempenho da Cel 5 MEA 4

Nos resultados do teste da **Cel 5 MEA 4**, o ajuste linear mostrou-se adequado ($R^2 = 0,99$) e os parâmetros da reta foram estimados em $\alpha = 0,608 \text{ V}$ (desvio padrão = $20,891 \mu\text{V}$) e $\beta = 100,659 \mu\text{V h}^{-1}$ (desvio padrão = $0,100 \mu\text{V h}^{-1}$).

Assim, a equação resultante do ajuste do modelo linear para a unidade denominada **Cel 5 MEA 4** é:

$$U = 0,608 - 100,659 \times 10^{-6} t, \quad t \geq 0. \quad (85)$$

Na FIG. 7.1.1-4 é mostrado o resultado do ajuste linear feito aos dados do teste da **Cel 5 MEA 4**.

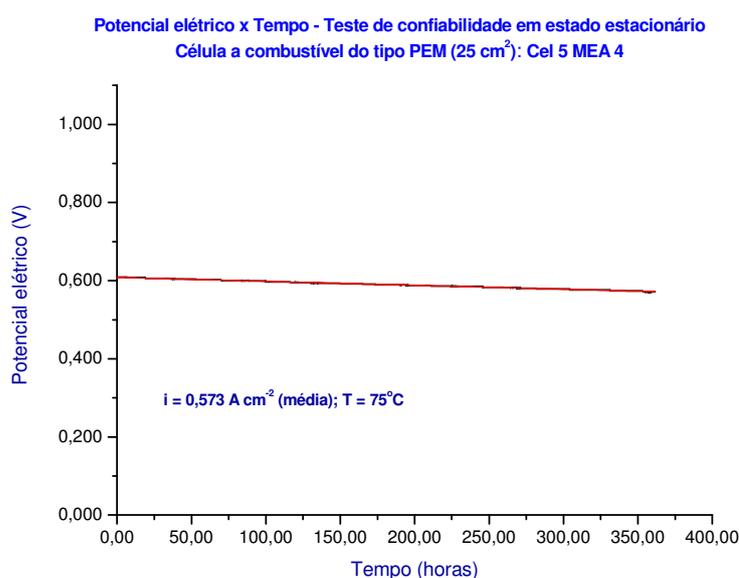


FIGURA 7.1.1-4 – Modelo linear ajustado aos dados obtidos no teste de vida em estado estacionário da Cel 5 MEA 4

A tabela da ANOVA para este modelo de regressão é apresentada na TAB. 7.1.1-5.

TABELA 7.1.1-5 - Tabela ANOVA para modelo de regressão da Cel 5 MEA 4

Fonte de variação	Graus de liberdade (g.l.)	Soma de Quadrados (SQ)	Quadrado Médio (QM)	Estatística F	P ($F_{obs} > F_c$)
Regressão	1	0,39822	0,39822		
Resíduo	3611	0,00142	3,94E-07	1,01E+06	0
Total	3612	0,39965			

5º Caso: Modelo de regressão linear para os dados de desempenho da Cel 5 MEA 5

Nos resultados do teste da **Cel 5 MEA 5**, o ajuste linear mostrou-se adequado ($R^2 = 0,95$) para os dados que haviam sido registrados até o período que antecedeu uma queda abrupta do potencial elétrico, causada por uma falha no suprimento de hidrogênio. Os parâmetros da reta foram estimados em $\alpha = 0,608 \text{ V}$ (desvio padrão = $154,99 \mu\text{V}$) e $\beta = 180,39 \mu\text{V h}^{-1}$ (desvio padrão = $0,672 \mu\text{V h}^{-1}$). Assim, a equação resultante do ajuste do modelo linear para a unidade denominada **Cel 5 MEA 5** é:

$$U = 0,608 - 180,39 \times 10^{-6} t, \quad t \geq 0. \quad (86)$$

Na FIG. 7.1.1-5 é mostrado o resultado do ajuste linear feito aos dados do teste da **Cel 5 MEA 5**.

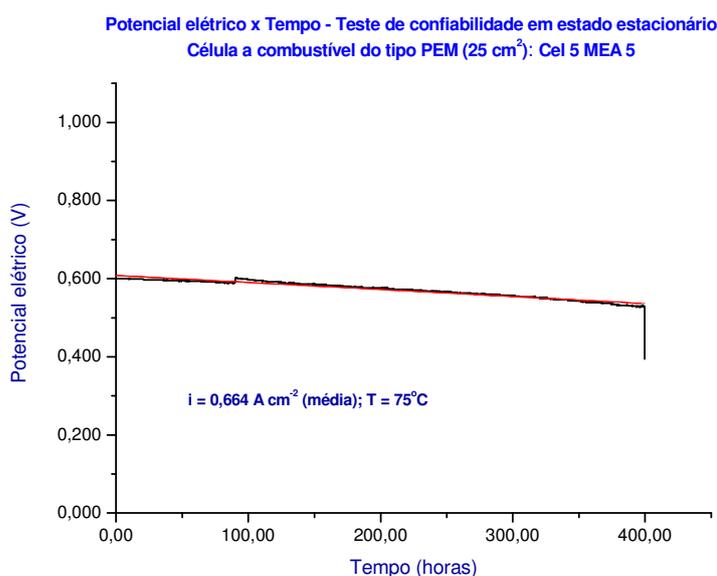


FIGURA 7.1.1-5 – Modelo linear ajustado aos dados obtidos no teste de vida em estado estacionário da Cel 5 MEA 5

A tabela da ANOVA para este modelo de regressão é apresentada na TAB. 7.1.1-6.

TABELA 7.1.1-6 - Tabela ANOVA para modelo de regressão da Cel 5 MEA 5

Fonte de variação	Graus de liberdade (g.l.)	Soma de Quadrados (SQ)	Quadrado Médio (QM)	Estatística F	P ($F_{obs} > F_c$)
Regressão	1	1,73172	1,73172	72119,1849	0
Resíduo	3995	0,09593	2,40E-05		
Total	3996	1,82765			

6º Caso: Modelo de regressão linear para os dados de desempenho da Cel 5 MEA 6

Nos resultados do teste de vida da **Cel 5 MEA 6**, o ajuste linear mostrou-se adequado ($R^2 = 0,55$) e os parâmetros da reta foram estimados em $\alpha = 0,605$ V (desvio padrão = 264,29 μ V) e $\beta = 64,202$ μ V h^{-1} (desvio padrão = 0,749 μ V h^{-1}). Assim, a equação resultante do ajuste do modelo linear para a unidade denominada **Cel 5 MEA 6** é:

$$U = 0,605 - 64,202 \times 10^{-6} t, \quad t \geq 0. \quad (87)$$

Na FIG. 7.1.1-6 é mostrado o resultado do ajuste linear feito aos dados do teste da **Cel 5 MEA 6**.

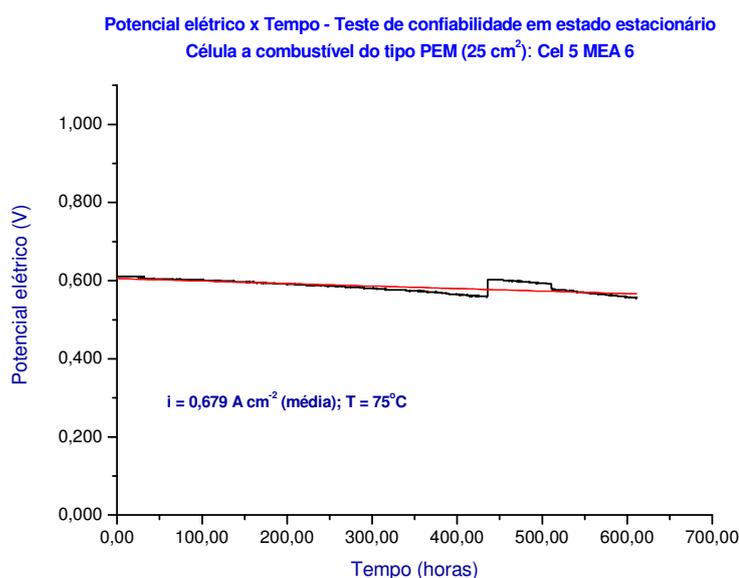


FIGURA 7.1.1-6 – Modelo linear ajustado aos dados obtidos no teste de vida em estado estacionário da Cel 5 MEA 6

A tabela da ANOVA para este modelo de regressão é apresentada na TAB. 7.1.1-7.

TABELA 7.1.1-7 - Tabela ANOVA para modelo de regressão da Cel 5 MEA 6

Fonte de variação	Graus de liberdade (g.l.)	Soma de Quadrados (SQ)	Quadrado Médio (QM)	Estatística F	P ($F_{obs} > F_c$)
Regressão	1	0,78389	0,78389	7344,02319	0
Resíduo	6109	0,65207	1,07E-04		
Total	6110	1,43596			

Na TAB. 7.1.1-8 a seguir, os seis casos analisados pelo método de regressão linear simples foram comparados entre si e comparados, também, com as taxas de queda do potencial elétrico mostradas na TAB. 7.1.1-1, que foram calculadas pela expressão aproximada (eq. 7, p. 54) indicada na subseção 4.2.1 do capítulo 4 (Metodologia de Análise).

TABELA 7.1.1-8 – Resumo dos resultados da análise de regressão dos dados de desempenho das células a combustível do tipo PEM testadas em estado estacionário

Unidade de teste	Taxa de queda do potencial elétrico (modelo de regressão linear)	Desvio padrão da taxa de queda do potencial elétrico (modelo de regressão linear)	Taxa de queda do potencial elétrico calculada por expressão aproximada (eq. 7, p. 54)
Cel 1 MEA 11	27,673 $\mu V h^{-1}$	0,368 $\mu V h^{-1}$	40,0 $\mu V h^{-1}$
Cel 2 MEA 1	40,561 $\mu V h^{-1}$	0,309 $\mu V h^{-1}$	37,0 $\mu V h^{-1}$
Cel 5 MEA 3	67,412 $\mu V h^{-1}$	0,956 $\mu V h^{-1}$	60,0 $\mu V h^{-1}$
Cel 5 MEA 4	100,659 $\mu V h^{-1}$	0,100 $\mu V h^{-1}$	100,0 $\mu V h^{-1}$
Cel 5 MEA 5	180,39 $\mu V h^{-1}$	0,672 $\mu V h^{-1}$	520,0 $\mu V h^{-1}$
Cel 5 MEA 6	64,202 $\mu V h^{-1}$	0,749 $\mu V h^{-1}$	90,0 $\mu V h^{-1}$

Na primeira coluna da TAB. 7.1.1-8, pode-se observar que os valores mínimo e máximo das estimativas de taxa de queda do potencial elétrico são,

respectivamente, $27,673 \mu\text{V h}^{-1}$ e $180,39 \mu\text{V h}^{-1}$, e a mediana desta amostra é $65,81 \mu\text{V h}^{-1}$. Este resultado é compatível com o valor $80 \mu\text{V h}^{-1}$, que havia sido calculado como mediana da amostra completa das taxas de queda de potencial elétrico apresentadas na TAB. 7.1.1-1.

É importante destacar que os resultados desta análise indicaram que as taxas de queda de potencial elétrico das células produzidas no IPEN ficaram um pouco acima dos valores publicados na literatura, reproduzidos nas TAB. 3-1 e 3-2 do capítulo 3 (Revisão da Literatura). Nestas tabelas, aparecem valores que variam no intervalo de 0,5 a $120 \mu\text{V h}^{-1}$ e a maior parte está no intervalo de 2 a $6 \mu\text{V h}^{-1}$. No entanto, as informações reportadas na literatura são incompletas no que se refere ao processo de produção dos MEAs, parâmetros operacionais das células a combustível durante os testes e outras informações julgadas relevantes para fazer a comparação com os resultados deste estudo.

7.1.2 Análise dos resultados referentes à durabilidade das células a combustível durante os testes em estado estacionário

Nesta análise, foram estudados os tempos de falha (ou tempos de vida) das células a combustível, com o propósito de obter um resultado global a respeito da confiabilidade dos dispositivos em estudo. Na TAB. 7.1.2-1 são apresentados os tempos de falha (F = falha) ou os tempos até o encerramento do teste (C = censura) para todas as unidades de células a combustível que funcionaram em estado estacionário, com exceção do tempo de falha da *Cel 4 MEA 3* que foi desprezado da amostra (*outlier*). Os valores reproduzidos na TAB. 7.1.2-1 foram extraídos da TAB. 7.1.1-1, na linha correspondente ao tempo total que os dispositivos operaram em estado estacionário. Na FIG. 7.1.2-1, os tempos de “falha” e “censura” estão representados na forma gráfica.

Com base nos dados da TAB. 7.1.2-1, representados graficamente na FIG. 7.1.2-1, pode-se verificar que o número de “censuras” é bem maior que o número de falhas nos testes de vida realizados no laboratório. Isto significa que o conjunto de dados amostrais obtidos para este estudo contém muitas informações incompletas, restringindo os métodos que podem ser aplicados na análise estatística e gerando resultados que deverão ser interpretados com cautela.

TABELA 7.1.2-1 – Tempos de vida (falha / censura) das células a combustível do tipo PEM unitárias testadas em estado estacionário

Unidade em teste	Tempo de vida observado	Falha / Censura
Cel 4 MEA 2	249,40	C
Cel 5 MEA 7	265,80	F
Cel 5 MEA 4	361,22	C
Cel 5 MEA 5	399,52	C
Cel 2 MEA 1	426,40	C
Cel 1 MEA 3	491,38	F
Cel 5 MEA 3	504,50	C
Cel 1 MEA 5	505,10	C
Cel 1 MEA 11	524,90	C
Cel 5 MEA 6	610,72	C
Cel 1 MEA 12	668,20	F
Cel 1 MEA 10	668,80	C

Tempos de Falha / Censura das células a combustível do tipo PEM unitárias (25 cm²)

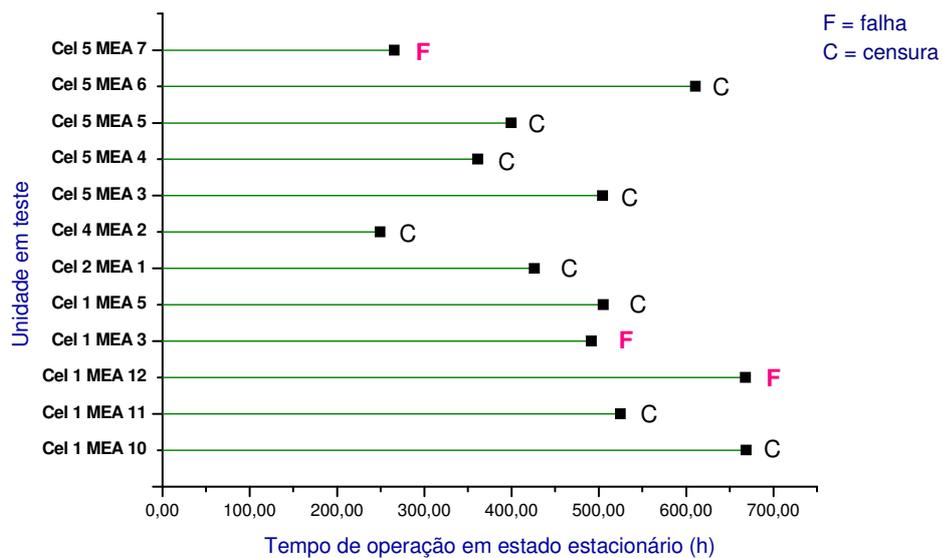


FIGURA 7.1.2-1 - Tempos de vida (falha / censura) das células a combustível do tipo PEM unitárias testadas em estado estacionário

Inicialmente, foi efetuada uma análise não paramétrica dos dados de durabilidade das células a combustível submetidas a teste em estado estacionário. Os conceitos envolvidos nesta análise não paramétrica foram descritos no item 4.2.2.4 do capítulo 4 (Metodologia de Análise) e o estimador usado para a função de confiabilidade foi o de Kaplan-Meier (eq. 79, p. 80). Os resultados desta análise são apresentados na TAB 7.1.2-2 e na FIG. 7.1.2-2.

TABELA 7.1.2-2 – Estimativa de Kaplan-Meier para a função de confiabilidade do tempo de vida das células a combustível do tipo PEM avaliadas neste estudo

Tempo (horas)	R(t) - estimativa de Kaplan-Meier	IC 95% - limite inferior	IC 95% - limite superior
0	1		
265,80	0,909	0,640	0,983
491,38	0,779	0,477	0,932
668,20	0,390	0,082	0,820

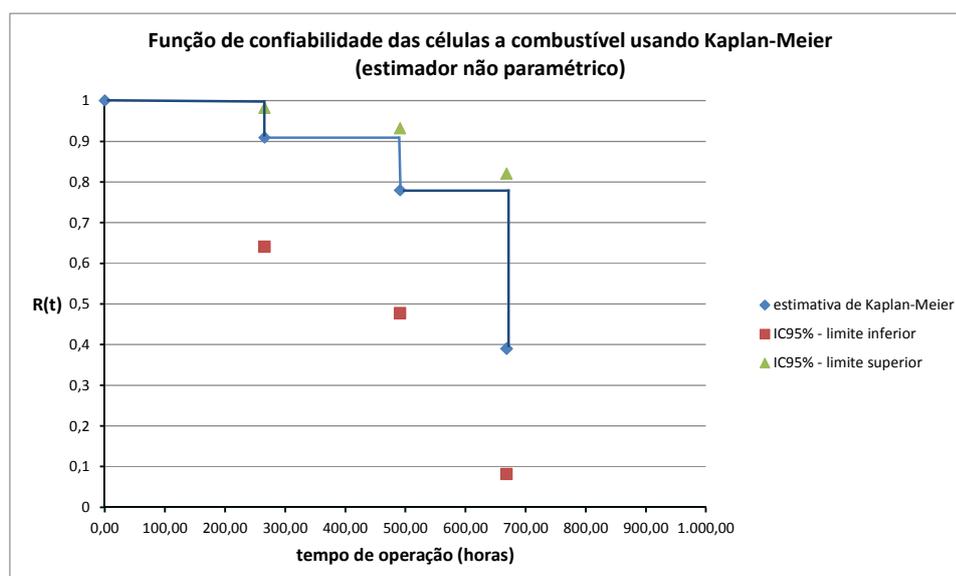


FIGURA 7.1.2-2 – Gráfico da estimativa de Kaplan-Meier para a função de confiabilidade das células a combustível do tipo PEM

Em seguida, foram feitas as tentativas de ajuste de modelos paramétricos conhecidos (exponencial, Weibull, lognormal e normal) aos dados amostrais, conforme descrito no item 4.2.2.3 do capítulo 4 (Metodologia de Análise). A comparação gráfica das estimativas da função de confiabilidade dos modelos paramétricos com a do modelo não paramétrico pode ser vista na FIG. 7.1.2-3 a seguir:

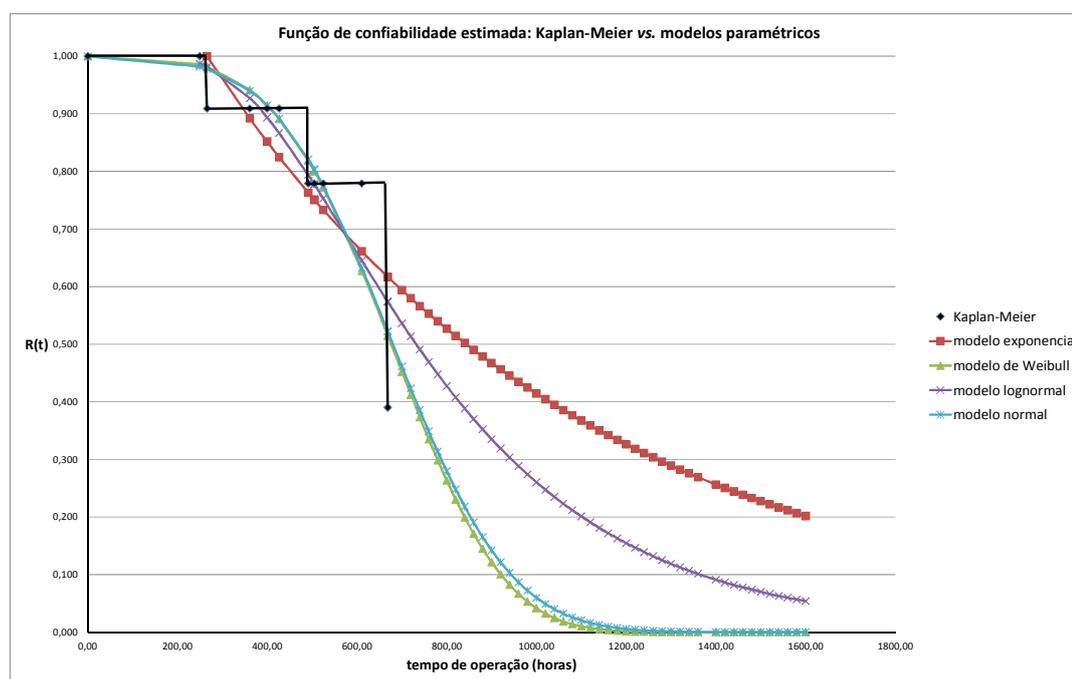


FIGURA 7.1.2-3 – Gráfico comparativo das estimativas da função de confiabilidade das células a combustível do tipo PEM: estimador de Kaplan-Meier (não paramétrico) vs. modelos paramétricos

No gráfico da FIG. 7.1.2-3, pode-se verificar que as estimativas da função de confiabilidade dos modelos paramétricos, para tempos de operação menores do que 668,20 horas, estão todas próximas da estimativa não paramétrica (Kaplan-Meier). Para tempos de operação maiores do que 668,20 horas, o modelo paramétrico mais otimista em relação à confiabilidade das células a combustível produzidas no IPEN é o modelo exponencial.

A opinião dos especialistas em células a combustível do IPEN é de que a expectativa de vida útil dos dispositivos desenvolvidos em laboratório seja superior a 668,20 horas. O modelo exponencial é o que melhor reflete esta expectativa e, por esta razão, foi escolhido para representar os tempos de vida das células. Além disso, o modelo exponencial, caracterizado por uma função taxa de falha constante, é capaz de explicar o fato de algumas células a combustível terem apresentado uma queda de desempenho linear em relação ao tempo, para o período de observação do teste.

Para explicar com mais detalhes o processo de escolha do modelo exponencial, as estimativas da função de confiabilidade calculadas usando o

estimador de Kaplan-Meier (não paramétrico) e o modelo exponencial (paramétrico) foram comparadas no gráfico da FIG. 7.1.2-4.

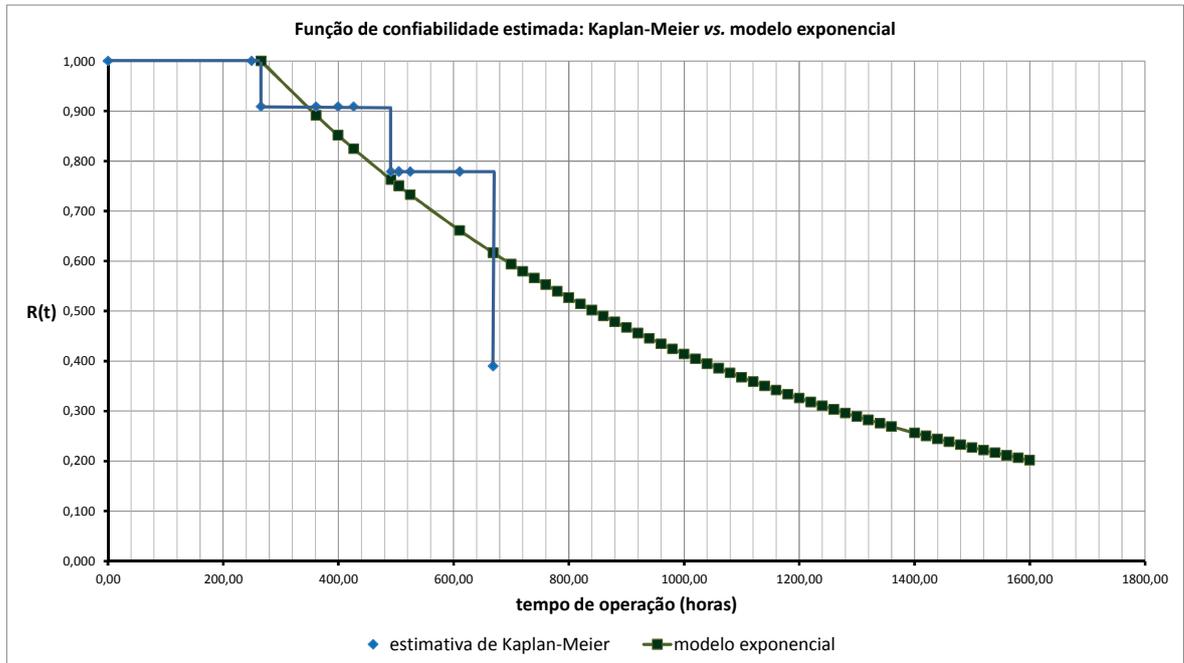


FIGURA 7.1.2-4 – Gráfico comparativo das estimativas da função de confiabilidade das células a combustível do tipo PEM: estimador de Kaplan-Meier (não paramétrico) vs. modelo exponencial (paramétrico)

As principais diferenças observadas em relação aos dois tipos de análise, paramétrica e não paramétrica, dos dados de durabilidade das células a combustível são discutidas a seguir:

- Nas estimativas de Kaplan-Meier, a probabilidade do tempo de falha das células a combustível atingir um valor maior do que 668,20 horas, ou seja, $R(668,20)$ é igual a 0,390, com intervalo de 95% de confiança igual a [0,082; 0,820]; por este mesmo estimador, $R(491,38)$ é igual a 0,779, com intervalo de 95% de confiança [0,477; 0,932]; e $R(265,80) = 0,909$, com intervalo de 95% de confiança [0,640; 0,983].
- Com base no modelo exponencial, $R(668,20)$ é igual a 0,61, com intervalo de 95% de confiança [0,22; 0,85]; $R(491,38)$ é igual a 0,76, com intervalo de 95% de confiança [0,43; 0,92]; e $R(265,80) = 1$.

Estes comentários reforçam a discussão inicial de que o modelo exponencial, apesar de ser considerado otimista em relação à confiabilidade das células a combustível para tempos de operação maiores do que 668,20 horas,

não se afasta de estimativas mais robustas e, ao mesmo tempo, incorpora a opinião de especialistas do IPEN, os quais participam há muitos anos dos projetos de desenvolvimento destes dispositivos.

Todos os resultados apresentados a seguir decorrem da escolha do modelo exponencial com dois parâmetros para ajuste dos dados amostrais obtidos nos testes de vida dos dispositivos em estudo.

Os pontos amostrais $\ln\{-\ln[R(t)]\}$ vs. $\ln(t)$ foram plotados no papel de probabilidade exponencial, conforme descrito no item 4.2.2.3 do capítulo 4 (Metodologia de Análise), e são mostrados na FIG. 7.1.2-5.

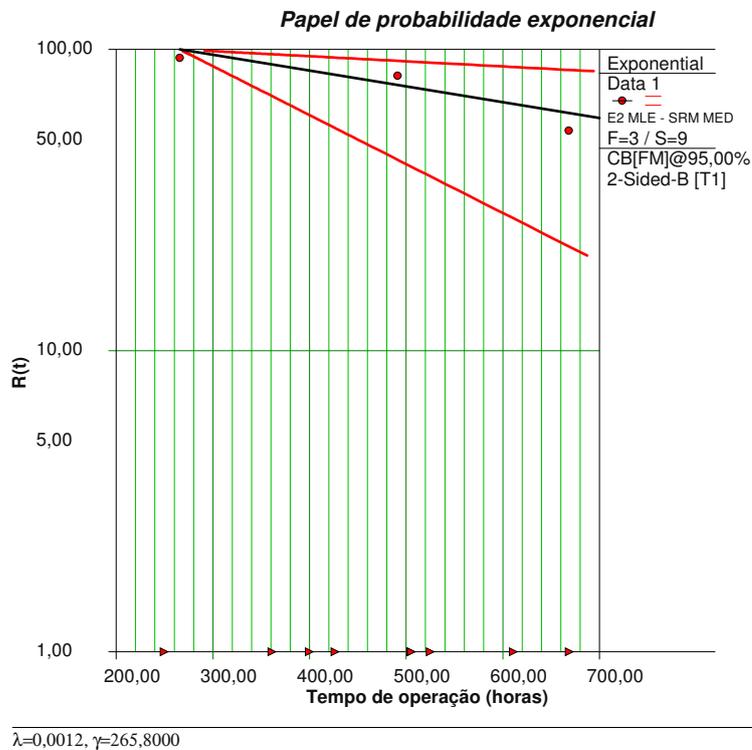


FIGURA 7.1.2-5 – Gráfico de probabilidade exponencial ajustado aos dados das células a combustível do tipo PEM

A função densidade de probabilidade da variável aleatória T (tempo de falha/ tempo de vida das células a combustível), distribuída conforme uma exponencial com dois parâmetros é expressa por:

$$f(t) = \lambda \exp[-\lambda(t - \gamma)] \tag{eq. 43, p. 65}$$

onde γ é o parâmetro de posição (em horas) e $1/\lambda$ é o parâmetro de escala (em horas), sendo que $f(t) \geq 0, \lambda > 0$ e $t \geq 0$ ou γ .

A função de confiabilidade é dada por:

$$R(t) = \exp[-\lambda(t - \gamma)]. \quad (\text{eq. 44, p.65})$$

No cálculo das estimativas dos parâmetros deste modelo foi aplicado o método da máxima verossimilhança e os valores obtidos foram:

- $\gamma = 265,80$ horas; e
- $\lambda = 0,0012$ falhas h^{-1} , com intervalo de 95% de confiança $[0,0004; 0,0037]$.

Substituindo-se as estimativas dos parâmetros na equação da função de confiabilidade, tem-se que a curva ajustada ao conjunto de dados amostrais pode ser expressa por:

$$R(t) = e^{-0,0012(t-265,80)}. \quad (88)$$

A estimativa de $R(t)$ expressa na equação (88), além de estar representada nos gráficos comparativos das FIG. 7.1.2-3 e 7.1.2-4, aparece com destaque na curva de cor preta da FIG. 7.1.2-6. No gráfico da FIG 7.1.2-6, as curvas de cor vermelha representam o intervalo bilateral de 95% de confiança construído para a estimativa da curva de $R(t)$.

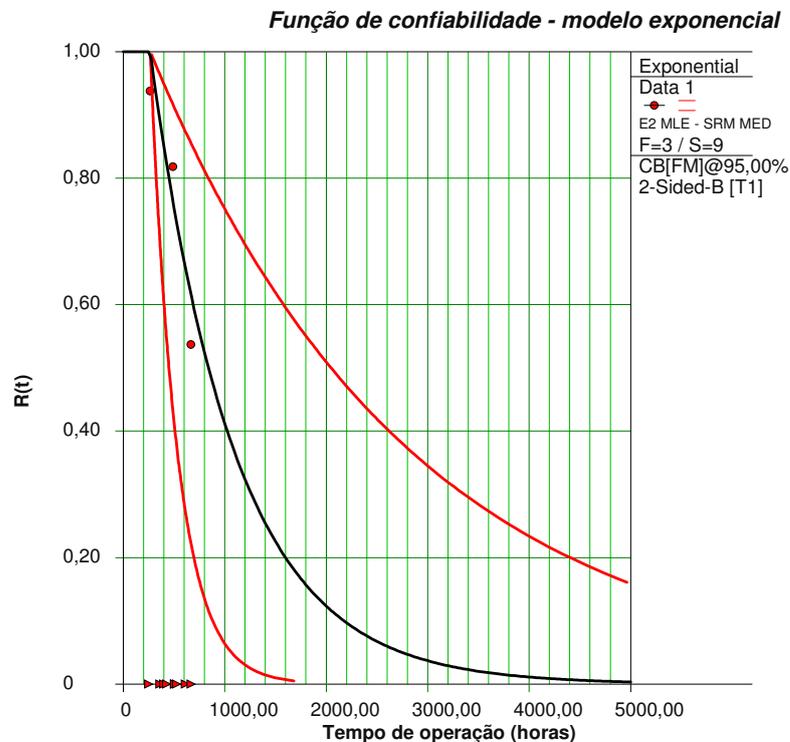


FIGURA 7.1.2-6 – Gráfico da função de confiabilidade do modelo exponencial ajustado aos dados das células a combustível do tipo PEM

Portanto, a confiabilidade das células a combustível, para um determinado tempo de operação, pode ser calculada pela equação (88) ou obtida, por interpolação, no gráfico da FIG. 7.1.2-6.

Por exemplo, pela equação (88), calculou-se que a confiabilidade das células a combustível para um tempo de missão de 1.000,00 horas, ou seja, $R(1.000,00)$ é igual a 0,41, com um intervalo de 95% de confiança igual a [0,06; 0,75]. Do mesmo modo, pela FIG. 7.1.2-6, pode-se obter $R(1.000,00)$ na curva de cor preta e o intervalo de 95% de confiança para esta estimativa nas curvas de cor vermelha.

A média (ou *MTTF*) e a mediana (ou percentil 50%) da distribuição exponencial com dois parâmetros foram calculadas usando-se a seguinte equação:

$$t_p = \gamma - \frac{\ln(1-p)}{\lambda}. \quad (\text{eq. 46, p. 66})$$

Para o cálculo do *MTTF* da distribuição exponencial, deve-se fazer $p=0,63$ e para o cálculo da mediana $p=0,50$. Assim, pode-se inferir que o tempo médio de vida (ou *MTTF*) das células a combustível do tipo PEM produzidas no IPEN e avaliadas neste estudo é da ordem de 1.094,58 horas, considerando um intervalo de 95% de confiança igual a [533,03 horas; 2.836,13 horas]. A estimativa gerada para a mediana foi 840,27 horas, com intervalo de 95% de confiança [451,03 horas; 2.047,42 horas].

7.2 Análise e discussão dos resultados obtidos nos testes de vida acelerados

Neste tipo de teste, o principal objetivo foi avaliar o comportamento do potencial elétrico em circuito aberto (*OCV*) e do potencial elétrico em carga da célula a combustível, aplicando-se ciclos de carga caracterizados por fases “*on*” e “*off*” de corrente elétrica. Dos quatro testes realizados nestas condições dinâmicas, apenas dois foram considerados válidos para análise, que são os testes da *Cel 1 MEA 9* e da *Cel 3 MEA 1*.

O teste da *Cel 1 MEA 9* foi encerrado após terem sido completados 494 ciclos de carga no sistema, equivalente a 247,00 horas de teste, e, conforme indicado na TAB. 7.2-1, a perda percentual de potencial elétrico nas fases de carga da célula a combustível foi de apenas 9,78% ao término do teste. No caso de circuito aberto, não foi detectada perda de potencial elétrico da célula. Na inspeção visual feita após desmontagem da célula a combustível, não foi possível observar qualquer tipo de degradação do MEA. No entanto, pelo gráfico que contem a comparação das curvas de polarização inicial e final do teste da *Cel 1 MEA 9* (FIG. 6.2.2-3), verificou-se uma perda de desempenho bem acentuada em todas as faixas de densidade de corrente.

No teste da *Cel 3 MEA 1* foi adotado o critério de encerramento do teste somente em caso de falha da célula, o que ocorreu, aproximadamente, após a aplicação de 6.190 ciclos de carga, equivalente a 1.547,25 horas de teste. As perdas percentuais de desempenho da célula a combustível, ou seja, perda de potencial de circuito aberto, perda de potencial elétrico em carga e perda de densidade de potência foram maiores, se comparadas aos resultados do teste da *Cel 1 MEA 9*, pois foram estimadas em 29,9%, 45,63% e 44,18%, respectivamente (ver TAB. 7.2-1). Ao final do teste, a célula a combustível foi desmontada e foi possível identificar um rasgo na membrana polimérica. É importante citar que o teste da *Cel 3 MEA 1* foi o teste de vida mais longo realizado neste trabalho de doutorado, contradizendo a suposição de que as condições dinâmicas impostas à célula a combustível reduziriam drasticamente o tempo necessário para a ocorrência de uma falha deste dispositivo.

TABELA 7.2-1 - Principais resultados dos testes de vida acelerados por ciclos *on/off* de carga das células a combustível do tipo PEM unitárias

	<i>unidade de medida</i>	Cel 1 MEA 9	Cel 3 MEA 1
Densidade de corrente da célula na fase "ON"	A cm ⁻²	0,571	0,629
Potencial elétrico da célula na 1a. fase "OFF" (I = 0 A)	V	1,000	1,004
Potencial elétrico da célula na 1a. fase "ON"	V	0,627	0,618
Densidade de potência na 1a. fase "ON"	W cm ⁻²	0,350	0,378
Potencial elétrico da célula na última fase "OFF" (I = 0 A)	V	1,012	0,704
Potencial elétrico da célula na última fase "ON"	V	0,595	0,336
Densidade de potência na última fase "ON" (I = 0 A)	W cm ⁻²	0,340	0,211
ΔU_{OCV} = Potencial elétrico na 1a. fase "OFF" - Potencial elétrico na última fase "OFF"	V	-0,012	0,300
ΔU_{carga} = Potencial elétrico na 1a. fase "ON" - Potencial elétrico na última fase "ON"	V	0,032	0,282
Δp_{carga} = Densidade de potência na 1a. fase "ON" - Densidade de potência na última fase "ON"	W cm ⁻²	0,010	0,167
Perda de desempenho (potencial de circuito aberto)	%	-1,20	29,90
Perda de desempenho (potencial elétrico em carga)	%	9,78	45,63
Perda de desempenho (densidade de potência em carga)	%	2,86	44,18

8 CONCLUSÕES

A metodologia proposta para o estudo de confiabilidade de células a combustível do tipo PEM unitárias produzidas no IPEN incluiu as abordagens qualitativa e quantitativa de uma análise de confiabilidade. Concluiu-se que a avaliação qualitativa das possíveis falhas em células a combustível do tipo PEM unitárias deve ser efetuada usando-se técnicas de investigação de falhas, tais como a Análise de Modos de Falha e Efeitos (*FMEA*), a qual foi aplicada neste trabalho. Esta etapa foi importante para auxiliar na identificação e no diagnóstico inicial das falhas que poderiam ocorrer durante os testes de vida realizados na parte experimental.

Testes de vida de células a combustível, nos quais podem ser simuladas condições reais de operação, tanto estáveis quanto dinâmicas, devem ser delineados e executados com base em protocolos padronizados, de preferência recomendados por órgãos normativos nacionais ou internacionais. Assim, nos testes realizados para este trabalho, alguns protocolos internacionais foram combinados, com sucesso, aos procedimentos experimentais já consolidados no laboratório de células a combustível do IPEN.

Nos testes de vida em condições estáveis, as células a combustível unitárias foram submetidas a longos períodos de operação em estado estacionário e, das treze unidades observadas nestas condições, três apresentaram falhas que resultaram em perda inaceitável do desempenho do sistema, definida pela queda no potencial elétrico para níveis inferiores a 0,3 V. Concluiu-se que estas falhas podem estar associadas à degradação da membrana polimérica (eletrólito), fenômeno irreversível, e ao acúmulo excessivo de água nos eletrodos, fenômeno reversível operacionalmente e que impediu a distribuição adequada dos gases reagentes pela área da célula a combustível. Neste trabalho, ficou evidente a dificuldade de distinguir os mecanismos de falha que causam perdas irreversíveis no desempenho das células a combustível, dos fenômenos que podem ser reversíveis operacionalmente. Estes últimos foram detectados com certa frequência nos experimentos realizados neste trabalho, nos quais foi observado que o potencial elétrico da célula diminuía e, em seguida,

aumentava a um nível aceitável, em razão de ocorrências que interferiam nas condições operacionais do sistema (como por exemplo, liga/desliga, ciclagem de corrente elétrica, entre outras). Entretanto, a elucidação destes problemas, que não constituiu o foco deste estudo, requer um aprofundamento maior do conhecimento sobre os mecanismos de falha em células a combustível, ou seja, trabalhos de pesquisa voltados para a compreensão da termodinâmica e dos processos eletroquímicos e de mecânica dos fluídos envolvidos no funcionamento da célula.

Além disso, muitas ocorrências durante os experimentos foram caracterizadas por falhas secundárias, as quais acabaram por induzir falhas nas células a combustível, mas que poderão ser evitadas futuramente, com a implantação de recursos adicionais no laboratório. Concluiu-se que estas ocorrências, em geral, foram caracterizadas por erros no gerenciamento dos parâmetros operacionais do sistema nas estações de teste, falhas no *hardware* ou no *software* destas estações e por algumas limitações práticas que afetaram o bom andamento dos testes, tais como falta de suprimento de energia elétrica de emergência para as estações de teste (geradores *no-break*) e problemas no suprimento de gases (H_2 e O_2) por períodos de tempo muito longos.

Os testes de vida em condições dinâmicas, nos quais foram simulados ciclos *on/off* de corrente elétrica para as células a combustível, mostraram-se adequados para avaliar a evolução do potencial elétrico em fases alternadas de carga. No entanto, nestes testes, não foi possível determinar o modelo matemático associado ao fator de estresse que permitisse avaliar a taxa de aceleração da degradação da célula a combustível como um todo, decorrente da aplicação deste tipo de fator de estresse no intervalo de tempo estudado. Concluiu-se que os testes de vida acelerados são mais adequados quando se deseja estudar a degradação de algum componente específico da célula a combustível (membrana, catalisador, camada difusora, etc.), pois o fator de estresse a ser aplicado pode ser escolhido com base em resultados consolidados na literatura e de modo a facilitar a modelagem matemática do teste. De qualquer forma, sabe-se que a diminuição da duração dos testes de vida, que é a grande vantagem dos testes acelerados, é importante para se tentar reduzir os recursos financeiros gastos nos experimentos e, sobretudo, para gerar uma resposta mais rápida aos desenvolvedores destes dispositivos.

A abordagem quantitativa definida na metodologia de análise proposta neste estudo permitiu que os dados amostrais gerados nos testes de vida das células a combustível fossem analisados estatisticamente. Por meio desta análise estatística, os seguintes resultados foram obtidos, conforme estabelecido nos objetivos deste trabalho: (i) avaliação do desempenho elétrico ao longo do tempo das células a combustível do tipo PEM unitárias; e (ii) avaliação da durabilidade das células a combustível do tipo PEM unitárias produzidas no IPEN, resultando em estimativas de tempo médio de vida, taxa de falha e confiabilidade em um determinado tempo de missão. No que diz respeito ao aspecto de durabilidade, é importante ressaltar que, o conjunto de dados amostrais obtidos nos testes, por incluir muitas observações incompletas sobre os tempos de falha exatos das células, limitou as técnicas estatísticas que poderiam ser aplicadas na análise e gerou resultados que devem ser interpretados com cautela.

Com relação aos principais resultados numéricos gerados a partir deste estudo, foi possível obter um valor aproximado de $80 \mu\text{V h}^{-1}$ para a taxa de queda do potencial elétrico, a qual pode ser considerada representativa da perda de desempenho ao longo do tempo para as células a combustível avaliadas neste estudo. Esta perda ficou um pouco acima dos valores publicados na literatura, referentes a testes de durabilidade aplicados a células a combustível do tipo PEM em condições estáveis (estado estacionário), que variam no intervalo de 0,5 a $120 \mu\text{V h}^{-1}$, sendo que a maior parte está no intervalo de 2 a $6 \mu\text{V h}^{-1}$. No entanto, as informações reportadas na literatura não são precisas em relação ao processo de produção dos MEAs, parâmetros operacionais das células a combustível durante os testes e outras informações, imprescindíveis para uma comparação dos resultados numéricos deste estudo. Este fato, entretanto, não invalida a aplicação desta metodologia para estudos de confiabilidade de células a combustível, objetivo principal deste trabalho, até então inédito no Brasil.

Na estimativa não paramétrica da confiabilidade das células a combustível avaliadas neste estudo, a probabilidade destes dispositivos durarem mais do que 668,20 horas foi calculada em 0,39, com intervalo de 95% de confiança igual a $[0,082; 0,820]$. Por meio da análise paramétrica, o tempo de falha (ou tempo de vida) das células a combustível do tipo PEM produzidas no IPEN foi ajustado a uma distribuição exponencial com dois parâmetros, cujos parâmetros γ e λ foram estimados em 265,80 horas e $0,0012 \text{ falhas h}^{-1}$,

respectivamente. A partir deste modelo, o tempo médio de vida, ou *MTTF*, foi estimado em 1.094,58 horas com intervalo de 95% de confiança igual a [533,03 horas; 2.836,13 horas]. É importante citar que o modelo exponencial, apesar de ser considerado otimista em relação à confiabilidade das células a combustível, para tempos de operação superiores a 668,20 horas, não se afasta de estimativas mais robustas e, ao mesmo tempo, incorpora a opinião de especialistas do IPEN, os quais participam há muitos anos dos projetos de desenvolvimento destes dispositivos.

Finalmente, as metodologias analítica e experimental propostas neste trabalho de doutorado devem servir de base para que um plano de análise de confiabilidade seja integrado aos projetos de desenvolvimento de células a combustível do tipo PEM. Isto permitirá que estes projetos sejam acompanhados e realimentados com resultados da análise de confiabilidade em marcos e momentos estratégicos para sua melhor evolução. Deve-se mencionar ainda, que a infra-estrutura laboratorial do IPEN para testes de confiabilidade e a metodologia de análise delineada neste trabalho são únicos no Brasil e estão à disposição de institutos de pesquisa e universidades brasileiras parceiros, para trabalhos em conjunto na área de confiabilidade de células a combustível do tipo PEM.

9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os seguintes tópicos podem ser sugeridos como temas para trabalhos futuros:

1 - Estudo comparativo da durabilidade e do desempenho ao longo do tempo de células a combustível do tipo PEM com diferentes configurações, tais como: diferentes espessuras de membrana polimérica usada para compor o MEA; cargas variadas de eletrocatalisador para a produção da tinta que será aplicada na camada catalítica dos eletrodos do MEA; diferentes configurações dos canais de fluxo dos gases das placas de grafite que serão usadas na montagem da célula a combustível; e variações nos parâmetros de prensagem do MEA antes da montagem da célula a combustível.

2- Desenvolvimento de um programa computacional para detecção e diagnóstico “*on-line*” de falhas em células a combustível do tipo PEM. A lógica a ser implementada neste programa deve estar baseada nos resultados da aplicação da técnica *HazOp* (*Hazard and Operability*), normalmente usada para identificação de desvios em parâmetros de processos químicos, e nos resultados da análise de modos de falha e efeitos (*FMEA*) que foi desenvolvida neste trabalho de doutorado.

3- Trabalhos de pesquisa focados na compreensão da termodinâmica e dos processos de mecânica dos fluídos e eletroquímicos envolvidos nas falhas das células a combustível do tipo PEM.

4- Análise de confiabilidade de um *stack* (empilhamento) de células a combustível do tipo PEM.

5 - Análise de confiabilidade de sistemas de células a combustível, os quais compreendem os subsistemas de processamento, armazenamento e fornecimento do combustível, armazenamento e fornecimento do oxidante (oxigênio ou ar), o *stack* (empilhamento) de células a combustível propriamente dito, inversor, sistema operacional e de controle, equipamentos auxiliares, tais como trocadores de calor e compressores, equipamentos para gerenciamento de água e outros.

APÊNDICE A – Características dos conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo (MEAs) produzidos no IPEN para o estudo de confiabilidade

TABELA A-1 - Carga de eletrocatalisador depositada nos eletrodos das células a combustível do tipo PEM produzidas para este estudo

Identificação da unidade de teste	Carga de eletrocatalisador no ânodo (mgPt cm ⁻²)	Carga de eletrocatalisador no cátodo (mgPt cm ⁻²)
Cel 1 MEA 3	0,40	0,60
Cel 1 MEA 5	0,42	0,64
Cel 1 MEA 9	0,47	0,68
Cel 1 MEA 10	0,54	0,86
Cel 1 MEA 11	0,54	0,86
Cel 1 MEA 12	0,56	0,85
Cel 1 MEA 13	0,56	0,85
Cel 2 MEA 1	0,56	0,85
Cel 3 MEA 1	0,56	0,85
Cel 4 MEA 2	0,42	0,64
Cel 4 MEA 3	0,56	0,85
Cel 5 MEA 3	0,42	0,64
Cel 5 MEA 4	0,47	0,68
Cel 5 MEA 5	0,47	0,68
Cel 5 MEA 6	0,47	0,68
Cel 5 MEA 7	0,47	0,68
Cel 5 MEA 8	0,56	0,85

APÊNDICE B – Condições operacionais do sistema nos testes de vida das células a combustível do tipo PEM unitárias

TABELA B-1 - Parâmetros de operação das células a combustível do tipo PEM unitárias durante os testes de vida (folha 1 de 4)

Parâmetro	Cel 1 MEA 3	Cel 1 MEA 5	Cel 1 MEA 10	Cel 1 MEA 11	Cel 1 MEA 12
Estação de teste	Evaluator-C 70416	Evaluator-C 70416	Evaluator-CT 70416	Evaluator-C 70416	Evaluator-C 70416
Principais características do protocolo utilizado	500 horas ininterruptas em estado estacionário	500 horas ininterruptas em estado estacionário	500 horas ininterruptas em estado estacionário	500 horas em estado estacionário + 1 curva de polarização intermediária	estado estacionário por tempo indeterminado (encerra quando $U \leq 0,3V$)
Composição do combustível	Hidrogênio 99,9992 %(V)	Hidrogênio 99,9992 %(V)	Hidrogênio 99,9992 %(V)	Hidrogênio 99,9992 %(V)	Hidrogênio 99,9992 %(V)
Composição do oxidante	Oxigênio 99,995 %(V)	Oxigênio 99,995 %(V)	Oxigênio 99,995 %(V)	Oxigênio 99,995 %(V)	Oxigênio 99,995 %(V)
Fluxo de H₂ (mL min⁻¹)	220	220	400	302	302
Fluxo de O₂ (mL min⁻¹)	185	205	208	193	194
Pressão do H₂ (atm)	1	1	1	1	1
Pressão do O₂ (atm)	1	1	1	1	1
Temperatura da célula (°C)	70	75	75	75	75
Temperatura do H₂ (°C)	95	90	90	89	77
Temperatura do O₂ (°C)	85	80	80	82	83
Umidade relativa do H₂ (%)	100	100	100	100	100
Umidade relativa do O₂ (%)	100	100	100	100	100
Período de realização do teste	15-jun.-2012 06-jul.-2012	12-jul.-2012 04-ago.-2012	14-fev.-2013 10-abr.-2013	12-abr.-2013 08-maio-2013	31-ago.-2013 01-out.-2013

TABELA B-1 - Parâmetros de operação das células a combustível unitárias durante os testes de vida (folha 2 de 4)

Parâmetro	Cel 2 MEA 1	Cel 4 MEA 2	Cel 4 MEA 3
Estação de teste	Evaluator-C 70416	Evaluator-C 70415	Evaluator-C 70416
Principais características do protocolo utilizado	estado estacionário por tempo indeterminado (encerra quando $U \leq 0,3V$)	500 horas ininterruptas em estado estacionário	estado estacionário por tempo indeterminado (encerra quando $U \leq 0,3V$)
Composição do combustível	Hidrogênio 99,9992 %(V)	Hidrogênio 99,9992 %(V)	Hidrogênio 99,9992 %(V)
Composição do oxidante	Oxigênio 99,995 %(V)	Oxigênio 99,995 %(V)	Oxigênio 99,995 %(V)
Fluxo de H₂ (mL min⁻¹)	303	298	300
Fluxo de O₂ (mL min⁻¹)	195	207	195
Pressão do H₂ (atm)	1	1	1
Pressão do O₂ (atm)	1	1	1
Temperatura da célula (°C)	75	73	75
Temperatura do H₂ (°C)	82	85	80
Temperatura do O₂ (°C)	81	78	80
Umidade relativa do H₂ (%)	100	100	100
Umidade relativa do O₂ (%)	100	100	100
Período de realização do teste	13-nov.-2013 12-dez.-2013	28-jun.-2012 10-jul.-2012	17-out.-2013 22-out.-2013

TABELA B-1 - Parâmetros de operação das células a combustível do tipo PEM unitárias durante os testes de vida (folha 3 de 4)

Parâmetro	Cel 5 MEA 3	Cel 5 MEA 4	Cel 5 MEA 5	Cel 5 MEA 6	Cel 5 MEA 7
Estação de teste	Evaluator-C 70415				
Principais características do protocolo utilizado	500 horas ininterruptas em estado estacionário				
Composição do combustível	Hidrogênio 99,9992 %(V)				
Composição do oxidante	Oxigênio 99,995 %(V)				
Fluxo de H₂ (mL min⁻¹)	299	300	299	299	299
Fluxo de O₂ (mL min⁻¹)	208	208	208	208	209
Pressão do H₂ (atm)	1	1	1	1	1
Pressão do O₂ (atm)	1	1	1	1	1
Temperatura da célula (°C)	76	75	75	76	76
Temperatura do H₂ (°C)	90	87	89	87	90
Temperatura do O₂ (°C)	80	81	80	80	80
Umidade relativa do H₂ (%)	100	100	100	100	100
Umidade relativa do O₂ (%)	100	100	100	100	100
Período de realização do teste	12-jul.-2012 04-ago.-2012	08-ago.-2012 24-ago.-2012	30-ago.-2012 18-set.-2012	20-set.-2012 21-out.-2012	24-out.-2012 07-nov.-2012

TABELA B-1 - Parâmetros de operação das células a combustível unitárias durante os testes de vida (folha 4 de 4)

Parâmetro	<i>Cel 1 MEA 9</i>	<i>Cel 1 MEA 13</i>	<i>Cel 3 MEA 1</i>	<i>Cel 5 MEA 8</i>
Estação de teste	Evaluator C10-LT 70416	Evaluator C10-LT 70416	Evaluator C10-LT 70415	Evaluator C10-LT 70415
Principais características do protocolo utilizado	teste acelerado por ciclos on/off de corrente elétrica (500 ciclos)	teste acelerado por ciclos on/off de corrente elétrica (encerra quando $U \leq 0,3V$)	teste acelerado por ciclos on/off de corrente elétrica (encerra quando $U \leq 0,3V$)	teste acelerado por ciclos on/off de corrente elétrica (encerra quando $U \leq 0,3V$)
Composição do combustível	Hidrogênio 99,9992 %(V)	Hidrogênio 99,9992 %(V)	Hidrogênio 99,9992 %(V)	Hidrogênio 99,9992 %(V)
Composição do oxidante	Oxigênio 99,995 %(V)	Oxigênio 99,995 %(V)	Oxigênio 99,995 %(V)	Oxigênio 99,995 %(V)
Fluxo de H₂ (mL min⁻¹)	220	300	300	300
Fluxo de O₂ (mL min⁻¹)	185	195	185	185
Pressão do H₂ (atm)	1	1	1	1
Pressão do O₂ (atm)	1	1	1	1
Temperatura da célula (°C)	75	75	75	75
Temperatura do H₂ (°C)	90	80	80	80
Temperatura do O₂ (°C)	80	80	80	80
Umidade relativa do H₂ (%)	100	100	100	100
Umidade relativa do O₂ (%)	100	100	100	100
Período de realização do teste	15-jan.-2013 01-fev.-2013	04-out.-2013 11-out.-2013	23-set.-2013 12-dez.-2013	30-ago.-2013 04-set.-2013

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, A.B. **Desenvolvimento de conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo para células a combustível a membrana trocadora de prótons (PEMFC) por impressão à tela**. 2008. Dissertação (Mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

ANDRADE, A.B.; BEJORANO, M.L.M.; CUNHA, E.F.; ROBALINHO, E.; LINARDI, M. Fabrication of high precision PEMFC membrane electrode assemblies by sieve printing method. **Journal of Fuel Cell Science and Technology**, v. 6, 2009.

ANDREA, V. **Estudos de durabilidade de conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo (MEAs) produzidos por impressão à tela para uso em células a combustível do tipo PEM**. 2013. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

BONIFÁCIO, R.N. **Desenvolvimento de processo de produção de conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo para células a combustível baseadas no uso de membrana polimérica condutora de prótons (PEMFC) por impressão a tela**. 2010. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

BONIFÁCIO, R.N.; LINARDI, M.; CUENCA, R. Desenvolvimento de processo de produção de conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo para células a combustível baseadas no uso de membrana polimérica condutora de prótons (PEMFC) por impressão a tela. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 96-100, 2011.

BORGES, W.S.; COLOSIMO, E.A.; FREITAS, M.A. **Métodos Estatísticos e Melhoria da Qualidade: construindo confiabilidade em produtos**. São Paulo: Associação Brasileira de Estatística, 1996.

BORUP, R.L.; DAVEY, J.R.; GARZON, F.H.; WOOD, D.L.; INBODY, M.A. PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements. **Journal of Power Sources**, v. 163, p. 76-81, 2006 (a).

BORUP, R.; DAVEY, J.; WOOD, D.; GARZON, F.; INBODY, M.; GARLAND, N. PEM Fuel Cell Durability. In: UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY Hydrogen and Fuel Cells Program. **2005 Annual Progress Report**. Washington DC, 2005. PT 6.I.3, p. 1039. Disponível em:

http://www.hydrogen.energy.gov/annual_progress05_fuelcells.html#I. Acesso em: 06 mar. 2014.

BORUP, R.; DAVEY, J.; WOOD, D.; GARZON, F.; WELCH, P.; GARLAND, N. PEM Fuel Cell Durability. In: UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY Hydrogen and Fuel Cells Program. **2006 Annual Progress Report**. Washington DC, 2006 (b). PT 5.G.4, p. 884. Disponível em:

http://www.hydrogen.energy.gov/annual_progress06_fuelcells.html#g. Acesso em: 06 mar. 2014.

BORUP, R.; INBODY, M.; DAVEY, J.; WOOD, D.; GARZON, F.; TAFOYA, J.; XIE, J.; PACHECO, S.; GARLAND, N. PEM Fuel Cell Durability. In: UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY Hydrogen and Fuel Cells Program. **2004 Annual Progress Report**. Washington DC, 2004. PT 4.I.3, p. 579. Disponível em:

http://www.hydrogen.energy.gov/annual_progress04_fuelcells.html#fc. Acesso em: 06 mar. 2014.

BORUP, R.; MEYERS, J.; PIVOVAR, B.; KIM, Y.S.; MUKUNDAN, R.; GARLAND, N.; MYERS, D.; WILSON, M.; GARZON, F.; WOOD, D.; ZELENAY, P.; MORE, K.; STROH, K.; ZAWODZINSKI, T.; BONCELLA, J.; McGRATH, J.E.; INABA, M.; MIYATAKE, K.; HORI, M.; OTA, K.; OGUMI, Z.; MIYATA, S.; NISHIKATA, A.; SIROMA, Z.; UCHIMOTO, Y.; YASUDA, K.; KIMIJIMA, K.; IWASHITA, N. Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. **Chemical Reviews**, v. 107, p. 3904-3951, 2007.

BRUIJN, F.A. de; DAM, V.A.T.; JANSSEN, G.J.M. Review: durability and degradation issues of PEM fuel cell components. **Fuel Cells**, v. 8, n. 1, p. 3-22, 2008.

BUSSAB, W.O.; MORETTIN, P.A. **Estatística Básica**. 6.ed. São Paulo: Saraiva, 2010.

CLEGHORN, S.J.C.; MAYFIELD, D.A.; MOORE, D.A.; MOORE, J.C.; RUSCH, G.; SHERMAN, T.W.; SISOFO, N.T.; BEUSCHER, U. A polymer electrolyte fuel cell life test: 3 years of continuous operation. **Journal of Power Sources**, v. 158, p. 446-454, 2006.

CUNHA, E.F. **Avaliação e aplicação de tecnologias de células a combustível do tipo PEMFC desenvolvidas no IPEN em um módulo de 500 W_e de potência nominal**. 2009. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

DRESCH, M.A.; ISIDORO, R.A.; LINARDI, M.; REY, J.F.Q.; FONSECA, F.C.; SANTIAGO, E.I. Influence of sol-gel media on the properties of Nafion-SiO₂ hybrid electrolytes for high performance proton exchange membrane fuel cells operating at high temperature and low humidity. *Electrochimica Acta*, v. 94, p. 353-359, 2013.

FERNANDES, V.C.; CUNHA, E.F.; BONIFÁCIO, R.N.; DRESCH, M.A.; DOUBEK, G.; SANTIAGO, E.I.; LINARDI, M. Desenvolvimento de tecnologia para confecção de eletrodos e conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo (MEA) por impressão à tela para aplicação em módulos de potência de células PEMFC. *Química Nova*, v. 35, n. 4, p. 775-779, 2012.

FOWLER, M.W.; AMPHLETT, J.C.; MANN, R.F.; PEPPLEY, B.A.; ROBERGE, P.R. Issues associated with voltage degradation in a PEMFC. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, v. 5, p. 255-262, 2005.

FOWLER, M.W.; MANN, R.F.; AMPHLETT, J.C.; PEPPLEY, B.A.; ROBERGE, P.R. Reliability issues and voltage degradation. In: VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A. (Eds.). *Handbook of Fuel Cells: fundamentals, technology and applications*, Hoboken, NJ: Wiley, 2003, p. 663-677.

FOWLER, M.W.; MANN, R.F.; AMPHLETT, J.C.; PEPPLEY, B.A.; ROBERGE, P.R. Incorporation of voltage degradation into a generalised steady state electrochemical model for a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, v. 106, p. 274-283, 2002.

FREITAS, M.A.; COLOSIMO, E.A. *Confiabilidade*: análise de tempo de falha e testes de vida acelerados. Belo Horizonte: Fundação Christiano Ottoni, 1997.

HICKS, M.; EPPING, K.; TYLER, R.; BENJAMIN, T. MEA and stack durability for PEM fuel cells. In: UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY Hydrogen and Fuel Cells Program. *2005 Annual Progress Report*. Washington DC, 2005. PT 7.B.7, p. 784. Disponível em:

http://www.hydrogen.energy.gov/annual_progress05_fuelcells.html#l. Acesso em: 06 mar. 2014.

HICKS, M.; EPPING, K.; TYLER, R.; BENJAMIN, T. MEA and stack durability for PEM fuel cells. In: UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY Hydrogen and Fuel Cells Program. *2006 Annual Progress Report*. Washington DC, 2006. PT 5.B.6, p. 722. Disponível em:

http://www.hydrogen.energy.gov/annual_progress06_fuelcells.html#g. Acesso em: 06 mar. 2014.

HOFFMANN, R.; VIEIRA, S. **Análise de regressão**: uma introdução à econometria. São Paulo: HUCITEC, 1977.

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION. **Fuel cell technologies** – part 7-1: single cell test methods for polymer electrolyte fuel cell (PEFC). Genebra: IEC, 2009. (IEC 105/241/DTS).

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

KUNDU, S.; FOWLER, M.W.; SIMON, L.C.; GROTT, S. Morphological features (defects) in fuel cell membrane electrode assemblies. **Journal of Power Sources**, v. 157, p. 650-656, 2006.

LINARDI, M. **Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível**. São Paulo: Editora Artliber, 2010.

LIU, D. **Durability study of proton exchange membrane fuel cells via experimental investigations and mathematical modeling**. 2006. Tese (Doutorado) - Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA.

LIU, D.; CASE, S. Durability study of proton exchange membrane fuel cells under dynamic testing conditions with cyclic current profile. **Journal of Power Sources**, v. 162, p. 521-531, 2006.

MALKOW, T.; De MARCO, G; PILENGA, A.; HONSELAAR, M.; TSOTRIDIS, G.; ESCRIBANO, S.; ANTONI, L.; REISSNER, R. THALAU, O. ; SITTERS, E.; HEINZ, G. **Testing the voltage and power as function of current density** . Polarisation curve for a PEFC single cell. Test module PEFC SC 5-2. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2010 (a). (JRC 56063). Disponível em: <http://iet.jrc.ec.europa.eu/fuel-cells/downloads-0>. Acesso em: 06 mar. 2014.

MALKOW, T.; De MARCO, G; PILENGA, A.; HONSELAAR, M.; TSOTRIDIS, G.; ESCRIBANO, S.; ANTONI, L.; REISSNER, R. THALAU, O. ; SITTERS, E.; HEINZ, G. **Testing the voltage-power as function of current density following an on/off profile versus time**. Accelerated ageing on/off cycling test for a PEFC single cell. Test module PEFC SC 5-4. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2010 (b). (JRC 56063). Disponível em: <http://iet.jrc.ec.europa.eu/fuel-cells/downloads-0>. Acesso em: 06 mar. 2014.

MALKOW, T.; De MARCO, G; PILENGA, A.; HONSELAAR, M.; TSOTRIDIS, G.; ESCRIBANO, S.; ANTONI, L.; REISSNER, R. THALAU, O. ; SITTERS, E.; HEINZ, G. **Testing the voltage and the power as a function of time at a fixed current density** . Long term durability steady test for a single PEFC. Test module PEFC SC 5-6. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2010 (c). (JRC 56063). Disponível em:

<http://iet.jrc.ec.europa.eu/fuel-cells/downloads-0>. Acesso em: 06 mar. 2014.

MALKOW, T.; SATURNIO, A.; PILENGA, A.; De MARCO, G.; HONSELAAR, M.; TSOTRIDIS, G. Assessment of PEFC performance by applying harmonized testing procedure. **International Journal of Energy Research**. v. 35, p.1075-1089, 2011.

MARRONY, M.; BARRERA, R.; QUENET, S.; GINOCCHIO, S.; MONTELATICI, L.; ASLANIDES, A. Durability study and lifetime prediction of baseline proton exchange membrane fuel cell under severe operating conditions. **Journal of Power Sources**, v. 182, p. 469-475, 2008.

McDERMOTT, R.E.; MIKULAK, R.J.; BEAUREGARD, M.R. **The Basics of FMEA**. New York: Quality Resources, 2000.

MEEKER, W.Q.; ESCOBAR, L.A. **Statistical methods for reliability data**. New York: John Wiley & Sons, 1998.

MÉRIDA, W.; HARRINGTON, D.A.; LE CANUT, J.M.; McLEAN, G. Characterisation of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) failures via electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of Power Sources**, v. 161, p. 264-274, 2006.

MUKUNDAN, R.; BORUP, R.; DAVEY, J.; LUJAN, R.; TORRACO, D.; LANGLOIS, D.; GARZON, F.; WEBER, A.; BRADY, M.; JAMES, G.; GROT, S.; GARLAND, N. Accelerated testing validation. In: UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY Hydrogen and Fuel Cells Program. **2010 Annual Progress Report**. Washington DC, 2010. PT 5.H.5, p. 895. Disponível em:

http://www.hydrogen.energy.gov/annual_progress10_fuelcells.html. Acesso em: 06 mar. 2014.

NELSON, W.B. **Applied life data analysis**. New York: John Wiley & Sons, 1982.

ORIGINLAB CORPORATION. OriginPro: data analysis and graphing software, version 8. Northampton, MA: 1991-2009 (SR6 v8.0988).

RELIASOFT CORPORATION. Weibull++ Version 6. Tucson, AZ: 1992-2000.

ROCKWARD, T.; BORUP, R.; BROSHA, E.; CHILSTUNOFF, J.; DAVEY, J.; GARZON, F.; JOHNSTON, C.; KIM, Y. S.; MUKUNDAN, R.; SPENDELOW, J.; SPRINGER, T.; WILSON, M.; ZELENAY, P.; GARLAND, N. Technical assistance to developers. In: UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY Hydrogen and Fuel Cells Program. **2010 Annual Progress Report**. Washington DC, 2010. PT 5.A.8, p. 703. Disponível em:

http://www.hydrogen.energy.gov/annual_progress10_fuelcells.html. Acesso em: 06 mar. 2014.

SCHMITTINGER, W.; VAHIDI, A. A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 180, p. 1-14, 2008.

SERRA, E.T.; FURTADO, J.G.M.; SOARES, G.F.W.; CODECEIRA NETO, A. **Células a combustível**: uma alternativa para geração de energia e sua inserção no mercado brasileiro. Rio de Janeiro: CEPEL – Centro de Pesquisas de Energia Elétrica, 2005.

ST-PIERRE, J.; JIA, N. Successful demonstration of Ballard PEMFCs for space shuttle applications. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v. 5, p. 263-271, 2002.

UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY. DOE cell component accelerated stress test protocols for PEM fuel cells. Washington, DC: 2007. Disponível em:

<http://energy.gov/eere/office-energy-efficiency-renewable-energy>. Acesso em: 07 mar. 2014.

UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY. Fuel Cell Technologies Office Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan: planned program activities for 2011-2020. Washington, DC: 2013 (a). PT 3.4, p. 3.4-1. Disponível em:

<http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/>. Acesso em: 07 mar. 2014.

UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY. Historical Fuel Cell and Hydrogen Budgets. Washington, DC: 2013 (b). (Record #13004). Disponível em:

http://www.hydrogen.energy.gov/program_records.html. Acesso em: 06 mar. 2014.

UNITED STATES FUEL CELL COUNCIL. Protocol on fuel cell component testing – primer for generating test plans. Washington, DC: November, 2009 (Document No. USFCC 04-2003).

WENDT, H.; LINARDI, M.; ARICÓ, E.M. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. *Química Nova*, v. 25, n. 3, p. 470-476, 2002.

WILKINSON, D.P.; ST-PIERRE, J. Durability. In: VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A. (Eds.). *Handbook of Fuel Cells: fundamentals, technology and applications*, Hoboken, NJ: Wiley, 2003, p. 611–626.

WU, J.; YUAN, X.Z.; MARTIN, J.J.; WANG, H.; ZHANG, J.; SHEN, J.; WU, S.; MÉRIDA, W. A review of PEM fuel cell durability: degradation mechanisms and mitigation strategies. *Journal of Power Sources*, v. 184, p. 104-119, 2008 (a).

WU, J.; YUAN, X.Z.; WANG, H.; BLANCO, M.; MARTIN, J.J.; ZHANG, J. Diagnostic tools in PEM fuel cell research: part I electrochemical techniques. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 1735-1746, 2008 (b).

WU, J.; YUAN, X.Z.; WANG, H.; BLANCO, M.; MARTIN, J.J.; ZHANG, J. Diagnostic tools in PEM fuel cell research: part II physical / chemical methods. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 1747-1757, 2008 (c).

YUAN, X.; LI, H.; ZHANG, S.; MARTIN, J.; WANG, H. A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability test protocols. *Journal of Power Sources*, v. 196, p. 9107-9116, 2011.

ZHANG, S.; YUAN, X.; WANG, H.; MÉRIDA, W.; ZHU, H.; SHEN, J.; WU, S.; ZHANG, J. A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, p. 388-404, 2009.