

ESTIMATIVA DA INCERTEZA DE MEDIÇÃO NA AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL SEGUNDO AS RECOMENDAÇÕES DO ISO GUM 95 E O MÉTODO DE SIMULAÇÃO DE MONTE – CARLO

Sérgio P. Oliveira¹, Adriana C. Rocha², Paulo R. G. Couto³, Jorge T. Filho⁴

¹ Instituto Nacional de Metrologia , Normalização e Qualidade Industrial - INMETRO
Av. Nossa Senhora das Graças, 50 - CEP 25250-020 - Xerém – Duque de Caxias - Rio de Janeiro - Brasil
spoliveira@inmetro.gov.br

² Instituto Nacional de Metrologia , Normalização e Qualidade Industrial - INMETRO
Av. Nossa Senhora das Graças, 50 - CEP 25250-020 - Xerém – Duque de Caxias - Rio de Janeiro – Brasil
acrocha@inmetro.gov.br

³ Instituto Nacional de Metrologia , Normalização e Qualidade Industrial - INMETRO
Av. Nossa Senhora das Graças, 50 - CEP 25250-020 - Xerém – Duque de Caxias - Rio de Janeiro – Brasil
prcouto@inmetro.gov.br

⁴ Instituto Nacional de Metrologia , Normalização e Qualidade Industrial - INMETRO
Av. Nossa Senhora das Graças, 50 - CEP 25250-020 - Xerém – Duque de Caxias - Rio de Janeiro – Brasil
jtfilho@inmetro.gov.br

Resumo: É apresentada a comparação dos resultados das estimativas da incerteza de medição, para o mensurando “eficiência energética da célula a combustível”, obtidos pelos modelos de cálculo previstos no ISO GUM 95, EURACHEM e por Monte-Carlo.

Palavras chave: célula a combustível, eficiência energética, incerteza de medição, ISO GUM 95, método Monte-Carlo.

1. INTRODUÇÃO

O uso do hidrogênio como combustível e fonte de energia inesgotável, renovável e não-poluente tem sido demonstrado [1,2]. A aplicação mais conhecida do hidrogênio energético é a utilização em células a combustível [1-5]. Célula a combustível (CaC) é um dispositivo eletroquímico (pilha) que converte a energia gerada pela reação química entre um combustível, como hidrogênio ou gases ricos em hidrogênio, álcoois, hidrocarbonetos, e um oxidante, como ar ou oxigênio, em energia elétrica por corrente contínua, calor e outros produtos de reação [6].

As células a combustível possuem dois eletrodos (o anodo e o catodo) separados por um eletrólito, o qual serve como meio para a permeação das partículas eletricamente carregadas (os íons) de um eletrodo ao outro, ao passo que os elétrons (energia elétrica gerada) circulam por um circuito eletrônico externo, onde são coletados para energizar máquinas, motores e dispositivos elétricos. Há catalisadores depositados nas superfícies dos eletrodos que aumentam a velocidade de reação. Há cinco tipos de células a combustível: três utilizam o eletrólito no estado líquido (ácido fosfórico – PAFC, alcalina – AFC e carbonato fundido – MCFC) e dois utilizam o eletrólito no estado

sólido (membrana trocadora de prótons – PEMFC e óxido sólido – SOFC) [4-7]. A Figura 1 mostra o desenho esquemático de célula a combustível dos tipos de ácido fosfórico e membrana trocadora de prótons [8].

Os guias ISO GUM 95 [9-11], através do método “clássico”, e os métodos alternativos “Kragten” e “relativo” do EURACHEM [12] objetivam a harmonização da metodologia do cálculo da estimativa da incerteza de um resultado de medição. Estas metodologias têm limitações como: linearização do modelo, suposição da normalidade do mensurando e cálculo do grau de liberdade efetivo [13]. Objetivando superar estas limitações, o modelamento pelo método de Monte-Carlo [13, 14] pode ser aplicado também para a avaliação da incerteza de medição.



Figura 1: Desenho esquemático de célula a combustível dos tipos PAFC e PEMFC [8].

2. OBJETIVO

O artigo apresenta a comparação dos resultados das estimativas da incerteza de medição, para o mensurando “eficiência energética da célula a combustível”, referentes às CaCs dos tipos AFC, PEMFC, PAFC, MCFC e SOFC, obtidos pelos modelos de cálculo do ISO GUM 95 (clássico), EURACHEM (métodos Kragten e relativo) e pelo modelamento de Monte-Carlo.

3. METODOLOGIA

A partir da energia livre de Gibbs – 237,1 kJ/mol [4,15] – e da entalpia – 285,8 kJ/mol [4,15] – para a reação de oxidação do hidrogênio, foi calculada a eficiência ideal (ou termodinâmica) η_{termo} [4] de cada uma das cinco células a combustível utilizadas neste trabalho. Quanto à célula a combustível do tipo SOFC optou-se pelo eletrólito de Zr_2O estabilizado com ítria.

O cálculo do potencial padrão a 25°C (E°) em cada tipo de célula a combustível foi realizado a partir das reações eletroquímicas parciais no anodo e catodo [4,5,15], as quais, além das temperaturas de operação e os íons de transporte respectivos, são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Reações eletroquímicas parciais (no anodo e no catodo), temperaturas de operação e íons de transporte para as células a combustível AFC, PEMFC, PAFC, MCFC e SOFC.

Tipo de célula	Reações eletroquímicas parciais no anodo e no catodo	Temp. op. (°C)	Íon de transp.
AFC	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$	50 a 120	OH^-
PEMFC	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	60 a 110	H^+
PAFC	$\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^-$ $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	180 a 210	H^+
MCFC	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$	600 a 800	CO_3^{2-}
SOFC	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$	500 a 1000	O^-

A partir dos valores de eficiências de operação das células a combustível existentes na literatura [4,5,8,16] foram calculados os potenciais elétricos reais E_{real} . As eficiências de operação constantes na literatura são mostradas na Tabela 2. Nesta tabela consta também o valor escolhido para as simulações realizadas neste trabalho.

A eficiência real η_{real} foi determinada pela seguinte equação [4,5]:

$$\eta_{\text{real}} = \eta_{\text{termo}} \cdot \frac{E_{\text{real}}}{E^\circ} \quad (1)$$

A seguir, foram simuladas: potência elétrica instantânea, potência elétrica por hora e potência elétrica da vida útil total.

A potência elétrica instantânea (P_{inst}) foi calculada pela equação 2.

$$P_{\text{inst}} = V \cdot i \quad (2)$$

onde “V” é a diferença de potencial e “i” é a corrente elétrica.

O cálculo de potência foi baseado em um sistema de célula a combustível de 5kW para aplicações residenciais, sendo utilizada, então, uma diferença de potencial de 110V e corrente elétrica de 45,45A, valores típicos de várias regiões do País. Considerou-se que o sistema de inversão de corrente (de contínua para alternada) não apresentou perdas energéticas. A potência elétrica total foi calculada levando em conta um tempo de vida útil de 40.000 horas [4] para cada célula a combustível.

Tabela 2: Eficiências de operação constantes na literatura, as referências respectivas e as eficiências de operação escolhidas, relativas às células a combustível AFC, PEMFC, PAFC, MCFC e SOFC.

Tipo de célula	Eficiências de operação da literatura (%)	Referências	Eficiências de operação escolhidas (%)
AFC	45 a 65 70	2,4 8	65
PEMFC	35 a 55 40 a 50	2,4 8,16	55
PAFC	40 a 50 35 a 47 40 a 80	4,16 2 8	50
MCFC	50 a 65 50 a 60 60 a 80	4 2,16 8	65
SOFC	45 a 55 50 a 65 50 a 60 60	16 4 2 8	60

Em relação às células a combustível dos tipos AFC, PEMFC, PAFC, MCFC e SOFC, foram estimadas as incertezas de medição para as seguintes grandezas específicas em medição (mensurandos):

- eficiência termodinâmica;
- potencial padrão a 25°C;
- potencial de operação (real) para cada célula a combustível simulada;
- eficiência real;
- potência instantânea;
- potência por hora;
- potência total.

A incerteza de medição foi determinada através dos seguintes passos [9]:

- definição do mensurando;
- diagrama causa-efeito;
- incerteza das grandezas de entrada;
- cálculo do coeficiente de sensibilidade;
- cálculo das componentes de incerteza;
- combinação das componentes;
- cálculo dos graus de liberdade efetivos;
- determinação do fator de abrangência para uma probabilidade (p) de 95%;
- cálculo da incerteza expandida.

Os cálculos de incerteza de medição foram realizados segundo o método clássico [9], os métodos alternativos [12] “Kragten” e “relativo”, e também através da metodologia computacional de Monte-Carlo para 100.000 iterações [14].

4. RESULTADOS

Foi determinado o parâmetro eficiência termodinâmica a partir da razão das variações entre a energia livre de Gibbs e a entalpia, relativos à oxidação do hidrogênio, sendo encontrado o valor de 0,82960. As incertezas respectivas, pelos métodos clássico, Kragten, relativo e por Monte-Carlo estão na Tabela 3, para k (coeficiente de abrangência) igual a 1,96 e probabilidade (p) de 95%.

Tabela 3: Incertezas de medição da eficiência termodinâmica para a oxidação do hidrogênio, segundo os métodos clássico, Kragten, relativo e Monte-Carlo.

Método	Valor da incerteza de medição ($k = 1,96$ e $p = 95\%$)
Clássico	0,00052
Kragten	0,00052
Relativo	0,00052
Monte-Carlo	0,00017

Os potenciais padrões para a reação de oxidação do hidrogênio a 25°C, assim como os valores de potenciais elétricos reais calculados são mostrados na Tabela 4 para os tipos de células a combustível analisadas.

Tabela 4: Potenciais padrões para a reação de oxidação do hidrogênio a 25°C e os potenciais elétricos reais calculados para as células a combustível AFC, PEMFC, PAFC, MCFC e SOFC.

Tipo de célula	Potenciais padrões para a reação de oxidação do hidrogênio a 25°C (V)	Potenciais elétricos reais (V)
AFC	2,057	1,611
PEMFC	1,229	0,814
PAFC	1,229	0,740
MCFC	2,057	1,611
SOFC	2,057	0,732

Na Tabela 5 são mostrados – além das incertezas de medição segundo os métodos clássico, Kragten, relativo e

Monte-Carlo – os valores de eficiência real para as células a combustível dos tipos AFC, PEMFC, PAFC, MCFC e SOFC.

Tabela 5: Eficiências reais para as células a combustível AFC, PEMFC, PAFC, MCFC e SOFC, com as incertezas de medição segundo os métodos clássico, Kragten, relativo e Monte-Carlo.

CaC	η_{real}	clássico	Kragten	relativo	Monte-Carlo
AFC	0,6497	0,0048	0,0048	0,0048	0,0023
PEMFC	0,54947	0,00035	0,00035	0,00035	0,00018
PAFC	0,4998	0,0078	0,0077	0,0077	0,0038
MCFC	0,6497	0,0047	0,0047	0,0047	0,0023
SOFC	0,5997	0,0094	0,0094	0,0094	0,0047

Na Tabela 6 são mostrados os valores de potência instantânea para as células a combustível dos tipos AFC, PEMFC, PAFC, MCFC e SOFC, incluindo-se também as incertezas de medição pelos métodos clássico, Kragten, relativo e Monte-Carlo.

Tabela 6: Valores de potência instantânea para as células a combustível AFC, PEMFC, PAFC, MCFC e SOFC, com as incertezas de medição de acordo com os métodos clássico, Kragten, relativo e Monte-Carlo.

CaC	pot. inst.	clássico	Kragten	relativo	Monte-Carlo
AFC	4,9790	0,0040	0,0040	0,0040	0,0040
PEMFC	5,0315	0,0047	0,0047	0,0047	0,0047
PAFC	5,0136	0,0045	0,0045	0,0045	0,0045
MCFC	4,9790	0,0043	0,0043	0,0043	0,0043
SOFC	5,0315	0,0047	0,0047	0,0047	0,0047

Na Tabela 7 são mostrados os valores de potência por hora para as células a combustível dos tipos AFC, PEMFC, PAFC, MCFC e SOFC. São incluídos também as incertezas de medição pelos métodos clássico, Kragten, relativo e Monte-Carlo.

Tabela 7: Valores de potência por hora para as células a combustível AFC, PEMFC, PAFC, MCFC e SOFC, com as incertezas de medição de acordo com os métodos clássico, Kragten, relativo e Monte-Carlo.

CaC	pot. hora	clássico	Kragten	relativo	Monte-Carlo
AFC	17924	15	15	15	15
PEMFC	18113	17	17	17	17
PAFC	18049	16	16	16	16
MCFC	17924	16	16	16	16
SOFC	18113	17	17	17	17

Na Tabela 8 são mostrados os valores de potência total para as células a combustível dos tipos AFC, PEMFC,

PAFC, MCFC e SOFC. São incluídos também as incertezas de medição pelos métodos clássico, Kragten, relativo e Monte-Carlo.

Tabela 8: Valores de potência total para as células a combustível AFC, PEMFC, PAFC, MCFC e SOFC, com as incertezas de medição de acordo com os métodos clássico, Kragten, relativo e Monte-Carlo.

CaC	pot. total	clássico	Kragten	relativo	Monte-Carlo
	GW				
AFC	716,97	0,58	0,58	0,58	0,58
PEMFC	724,54	0,67	0,67	0,67	0,67
PAFC	721,98	0,64	0,64	0,64	0,64
MCFC	716,97	0,62	0,62	0,62	0,62
SOFC	724,54	0,67	0,67	0,67	0,67

5. DISCUSSÃO

As Tabelas 3 e 5 mostraram que o método de Monte-Carlo não apresentou valores de incerteza de medição semelhantes aos três métodos clássico, Kragten e relativo. Isto ocorreu porque no cálculo de Monte-Carlo a distribuição obtida para o mensurando foi retangular, ao passo que no cálculo da incerteza dos outros três métodos pressupõe-se que o mensurando sempre apresenta uma distribuição normal [9-12].

Nas Tabelas 6 (para potência instantânea), 7 (para potência por hora) e 8 (para potência total na vida útil da célula a combustível) os valores de incerteza de medição pelos quatro métodos – clássico, Kragten, relativo e Monte-Carlo – apresentaram resultados semelhantes. Tal fato é porque no cálculo de Monte-Carlo a distribuição obtida para o mensurando foi normal, assim como no cálculo da incerteza dos outros três métodos nos quais é assumida uma distribuição normal para o mensurando.

Conforme pode ser observado na Tabela 1, as células a combustível têm diferentes faixas de temperatura de operação. Entretanto, neste trabalho considerou-se a temperatura de operação de 25°C, pois os potenciais padrões são fornecidos pela literatura [15] nesta temperatura. No caso de ser preciso corrigir a temperatura das células a combustível para as condições de operação particulares de cada uma delas deve-se utilizar a equação de Nernst [17]:

$$E^{\circ} = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{(f_{H_2})^{n/2}}{(a_{H^+})^n} \right] \quad (3)$$

onde E° é o potencial da célula durante a sua operação, R é a constante dos gases ideais, T é a temperatura de operação da CaC, “ n ” é o número de elétrons envolvidos no processo, F é a constante de Faraday, f_{H_2} é a fugacidade do gás hidrogênio, e a_{H^+} é a atividade do íon hidrogênio.

A partir das equações 1 e 3 depende-se que a eficiência real (“de operação”) seria otimizada se fosse

considerado que cada célula a combustível operasse na sua temperatura de trabalho – vide a Tabela 2.

Os quatro métodos aqui apresentados podem ser utilizados indiferentemente para os cálculos das incertezas de medição da potência instantânea, potência por hora e potência total porque os valores apresentados nas Tabelas 6, 7 e 8 são semelhantes. Porém, a mesma afirmativa não pode ser aplicada para o cálculo da incerteza de medição referente às eficiências termodinâmica e real, de acordo com as Tabelas 3 e 5, respectivamente.

Este artigo objetivou a concepção de uma metodologia de cálculo de incerteza para as grandezas que definem a eficiência de cinco tipos de CaCs. Ficou demonstrado que os métodos presentes no ISO GUM 95 e a simulação de Monte-Carlo são úteis para a estimativa da incerteza de medição em células a combustível.

6. CONCLUSÕES

Este trabalho apresenta a estimativa da incerteza de medição calculada para a eficiência energética de células a combustível dos tipos AFC, PAFC, MCFC, SOFC e PEMFC. A incerteza de medição foi determinada tanto pelos métodos sugeridos pelo ISO GUM 95 – métodos clássico, Kragten e relativo – quanto pelo método computacional de Monte-Carlo.

Houve semelhança entre os resultados obtidos para os métodos clássico, Kragten, relativo e Monte-Carlo para os mensurandos potência instantânea, potência por hora e potência total. Tal ocorreu por causa da distribuição normal originada no cálculo das incertezas por Monte-Carlo.

O método de Monte-Carlo aplicado aos mensurandos eficiência termodinâmica e eficiência real não apresentou resultado semelhante àqueles oriundos dos métodos clássico, Kragten e relativo, uma vez que a distribuição resultante do método de Monte-Carlo não é normal.

Foi desenvolvida metodologia para cálculo da incerteza de medição das principais variáveis que influenciam a operação de células a combustível.

REFERÊNCIAS

- [1] Rifkin, J., *A Economia do Hidrogênio – A Criação de Uma Nova Fonte de Energia e a Redistribuição do Poder na Terra*, Trad. Roger Maioli dos Santos, M. Books do Brasil Editora Ltda, São Paulo, 2003.
- [2] Neto, E. H. G., *Hidrogênio, Evoluir sem Poluir – A Era do Hidrogênio, das Energias Renováveis e das Células a Combustível*, Brasil H2 Fuel Cell Energy, Curitiba, 2005.
- [3] Aldabó, R., *Célula Combustível a Hidrogênio – Fonte de Energia da Nova Era*, Artliber Editora Ltda, São Paulo, 2004.
- [4] Serra, E. T. et al., *Células a Combustível: Uma Alternativa para Geração de Energia e sua Inserção no Mercado Brasileiro*, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica - CEPEL, Rio de Janeiro, 2005.
- [5] Reis, L. B., *Geração de Energia Elétrica – Tecnologia, Inserção Ambiental, Planejamento, Operação e*

- Análise de Viabilidade*, 3ª edição, Editora Manole Ltda, Barueri, 2003.
- [6] Norma ABNT IEC/TS 62282-1, *Tecnologias de Células a Combustível – Parte 1: Terminologia*, ABNT, São Paulo, 2007.
- [7] IEC Standard 62282-2, *Fuel Cell Technologies – Part 2: Fuel Cell Modules*, IEC, Geneva/Switzerland, 2005.
- [8] www.fuelcelltechnology.com, acessado em 17/10/2007.
- [9] ISO GUM 95, *Guia para a Expressão da Incerteza de Medição*, 3ª edição brasileira em língua portuguesa, ABNT e INMETRO, Rio de Janeiro, 2003.
- [10] *Versão Brasileira do Documento de Referência EA-4/02 - Expressão da Incerteza de Medição na Calibração*, INMETRO e ABNT e SBM, Rio de Janeiro, 1999.
- [11] *Versão Brasileira do Documento de Referência EA-4/02-S1, Suplemento 1 ao EA-4/02 - Expressão da Incerteza de Medição na Calibração - Exemplos*, INMETRO e SBM, Rio de Janeiro, 1999.
- [12] *EURACHEM / CITAC Guide CG 4 “Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement”*, 2ª edição, 2000.
- [13] Couto, P. R. G., *Estimativa da Incerteza da Massa Específica da Gasolina pelo ISO GUM 95 e Método de Monte Carlo e seu Impacto na Transferência de Custódia*, Dissertação de Mestrado, Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, 2006.
- [14] Herrador, A. M. e González, G. A., *Evaluation of Measurement Uncertainty in Analytical Assays by Means of Monte Carlo Simulation*, *Talanta*, vol. 64, 2004, pp. 415-422.
- [15] Brady, J. E. e Holm, J. R., *Chemistry – The Study of Matter and Its Changes*, John Wiley & Sons, New York, 1993.
- [16] <http://dodfuelcell.cecer.army.mil/fcdescriptions.html>, acessado em 17/10/2007.
- [17] Crow, D. R., *Principles and Applications of Electrochemistry*, Chapman & Hall, 4th edition, London, 1994.