

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE MATEMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATEMÁTICA APLICADA

Obtenção de um Modelo Tridimensional para Células de Combustível a Etanol Direto

por

Ranon de Souza Gomes

Trabalho submetido como requisito parcial
para a obtenção do grau de
Doutor em Matemática Aplicada

Prof. Dr. Álvaro Luiz De Bortoli
Orientador

Porto Alegre, Março de 2017.

CIP - CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO

Gomes, Ranon de Souza

Obtenção de um Modelo Tridimensional para Células de Combustível a Etanol Direto / Ranon de Souza Gomes.—Porto Alegre: PPGMAp da UFRGS, 2017.

111 p.: il.

Tese (Doutorado) —Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Matemática Aplicada, Porto Alegre, 2017.

Orientador: De Bortoli, Álvaro Luiz

Tese: Matemática Aplicada,
Células de combustível, Modelagem matemática, Etanol,
Simulação numérica, Solução analítica

Obtenção de um Modelo Tridimensional para Células de Combustível a Etanol Direto

por

Ranon de Souza Gomes

Trabalho submetido ao Programa de Pós-Graduação em Matemática Aplicada do Instituto de Matemática da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para a obtenção do grau de

Doutor em Matemática Aplicada

Linha de Pesquisa: Dinâmica dos Fluidos

Orientador: Prof. Dr. Álvaro Luiz De Bortoli

Banca examinadora:

Prof. Dr. Argimiro Resende Secchi
COPPE-UFRJ

Profa. Dra. Liliane Basso Barichello
PPGMAp-UFRGS

Profa. Dra. Eliete Biasotto Hauser
FAMAT-PUCRS

Tese apresentada e aprovada em
22/03/2017.

Prof. Dr. Carlos Hoppen
Coordenador

Sumário

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS	x
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Motivação	2
1.2 Objetivos	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 Células de combustível	6
2.1.1 Tipos de células de combustível	9
2.1.2 Células de combustível com membrana trocadora de prótons (PEMFC)	9
2.1.3 Célula de combustível a etanol direto (DEFC)	11
2.1.4 Química no interior da DEFC	12
2.2 Princípios básicos da DEFC	15
2.2.1 Voltagem teórica reversível	15
2.2.2 Curvas de polarização	17
2.2.3 Características da DEFC	19
2.3 Modelagem e validação experimental	21
2.3.1 Simplificação da Formulação Matemática	22
2.3.2 Modelos para DEFCs	23
2.3.2.1 Modelos unidimensionais	23
2.3.2.2 Modelos bidimensionais	25

2.3.2.3	Modelos tridimensionais	25
3	MODELAGEM MATEMÁTICA	27
3.1	Equações Governantes	27
3.1.1	Equação da conservação de massa	28
3.1.2	Equação da quantidade de movimento	29
3.1.3	Equação das espécies químicas	29
3.2	Passagem de etanol	31
3.3	Voltagem da Célula de Combustível	32
3.3.1	Ânodo	32
3.3.2	Cátodo	32
3.3.3	Membrana	33
3.3.4	Perdas sobre potenciais	34
3.3.4.1	Sobre potencial de ativação	36
3.3.4.2	Perdas ôhmicas	37
3.3.4.3	Sobre potenciais de concentração	37
4	PROCEDIMENTO DE SOLUÇÃO NUMÉRICO	43
4.1	Método de diferenças finitas	43
4.2	Método de Gauss-Seidel iterativo	47
4.3	Método de Runge-Kutta simplificado	48
4.4	Condições iniciais e de contorno	49
4.4.1	Condições iniciais	50
4.4.2	Condições de contorno	51
4.5	Estimativas de erro	52
4.6	Código computacional	53

5	RESULTADOS	55
5.1	Solução analítica para células de combustível	55
5.1.1	Análise de escala	55
5.1.2	Solução obtida utilizando separação de variáveis	58
5.1.2.1	Solução no ânodo	58
5.1.2.2	Solução no cátodo	63
5.1.3	Resultados para a solução analítica	66
5.2	Solução numérica para o fluxo no interior da célula	70
5.2.1	Malha Computacional	70
5.2.2	Isolinhas do campo de velocidade	72
5.2.3	Estimativas de erro	74
5.2.4	Fração molar	75
5.3	Perdas sobre potenciais	78
5.3.1	Influência das perdas	78
5.3.2	Influência do tipo de catalisador	80
5.3.3	Influência da temperatura	80
6	CONCLUSÕES E CONTRIBUIÇÕES	83
6.1	Contribuições	84
6.2	Continuidade	85
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87
APÊNDICE A	SOLUÇÃO ANALÍTICA OBTIDA UTILIZANDO TRANSFORMADA DE LAPLACE	103
A.1	Solução no ânodo	103
A.2	Solução no cátodo	110

Lista de Figuras

Figura 2.1	Estrutura tridimensional da DEFC	14
Figura 2.2	Célula de combustível do tipo PEM [1].	15
Figura 2.3	Curvas de polarização para uma célula de combustível.	18
Figura 3.1	Lado do ânodo na DEFC.	33
Figura 3.2	Lado do cátodo na DEFC.	34
Figura 3.3	Esquema bidimensional da DEFC.	36
Figura 4.1	Condições de contorno da célula de combustível.	51
Figura 4.2	Estrutura do código computacional desenvolvido em Fortran90.	54
Figura 5.1	Esquema bidimensional modificado da DEFC.	56
Figura 5.2	Esquema tridimensional da célula de combustível simplificada para obtenção da solução analítica.	67
Figura 5.3	Fração molar do etanol na camada de difusão do ânodo para diferentes densidades de corrente em $y = 5$ cm.	68
Figura 5.4	Fração molar do oxigênio na camada de difusão do cátodo para diferentes densidades de corrente em $y = 5$ cm.	69
Figura 5.5	Fração molar do etanol e do oxigênio na superfície do catalisador versus densidade de corrente.	70
Figura 5.6	Voltagem da célula versus densidade de corrente utilizando o catalisador Pt-Re-Sn/t-MWCNTs e temperatura de 373 K no ânodo.	71
Figura 5.7	Seção bidimensional da malha utilizada.	72
Figura 5.8	Isolinhas do campo de velocidades no interior da célula.	73
Figura 5.9	Fração molar do etanol e da água no lado do ânodo e a fração molar do oxigênio no lado do cátodo.	76
Figura 5.10	Fração molar do dióxido de carbono e do acetaldeído no lado do ânodo e a fração molar do vapor d'água no lado do cátodo.	76
Figura 5.11	Fração molar do etanol, água e ácido acético na superfície do catalisador do ânodo.	77

Figura 5.12	Fração molar do oxigênio e vapor d'água na superfície do catalisador do cátodo.	78
Figura 5.13	Sobre potenciais no ânodo e no cátodo.	79
Figura 5.14	Voltagem da célula para os catalisadores Pt-Re-Sn/t-MWCNTs, Pt-Ru/MCN e Pt-Re-Sn/MCN para temperatura de 373 K e 1 M de concentração de etanol de entrada.	81
Figura 5.15	Efeito da variação da temperatura de operação da célula utilizando catalisador anódico Pt-Ru/C.	82

Lista de Tabelas

Tabela 3.1	Termo fonte S_u para o ânodo e para o cátodo.	29
Tabela 3.2	Termo fonte S_k no catalisador do ânodo.	30
Tabela 3.3	Termo fonte S_k no catalisador do cátodo.	30
Tabela 3.4	Parâmetros para diferentes catalisadores e diferentes temperaturas.	38
Tabela 3.5	Parâmetros usados no desenvolvimento do modelo.	39
Tabela 3.6	Parâmetros usados na modelagem da DEFC.	39
Tabela 3.7	Equacionamento nos canais de entrada e saída do ânodo da DEFC.	40
Tabela 3.8	Equacionamento na camada de difusão do ânodo da DEFC.	40
Tabela 3.9	Equacionamento na camada catalisadora do ânodo da DEFC.	41
Tabela 3.10	Equacionamento nos canais de entrada e saída do cátodo da DEFC.	41
Tabela 3.11	Equacionamento na camada de difusão do cátodo da DEFC.	41
Tabela 3.12	Equacionamento na camada catalisadora do cátodo da DEFC.	42
Tabela 5.1	Índice de convergência da malha para a velocidade, onde $r = 1,5$	74

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

Lista de Siglas

ACC - Automóveis a Célula de Combustível

GEE - Gases do Efeito Estufa

MCI - Motores de Combustão Interna

AFC - Célula de Combustível Alcalina

PAFC - Célula de Combustível de Ácido Fosfórico

SOFC - Célula de Combustível de Óxido Sólido

MFC - Célula de Combustível Microbiana

PEMFC - Célula de Combustível com Membrana Trocadora de Prótons

NASA - *National Aeronautics and Space Administration*

DAFC - Células de Combustível a Álcool Direto

DMFC - Células de Combustível a Metanol Direto

DEFC - Célula de Combustível a Etanol Direto

PEM - Membrana Trocadora de Prótons

CFD - Dinâmica de Fluidos Computacional

SUR - Sub-relaxação sucessiva

SOR - Sobre-relaxação sucessiva

ICM - Índice de Convergência da Malha

Lista de Símbolos

ΔG - energia livre de Gibbs (J mol^{-1})

ΔH - variação da entalpia (J mol^{-1})

u - velocidade (cm s^{-1})

D - coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)

X_k - fração molar

p - pressão (bar)

S - termo fonte

k_{O_2} - permeabilidade do ar (cm^2)

k_{H_2O} - permeabilidade da água (cm^2)

M - peso molecular (g mol^{-1})

F - constante de Faraday (C mol^{-1})

R - constante dos gases ideais ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

δ - espessura (cm)

T - temperatura (K)

j - densidade de transferência de corrente (mA cm^{-3})

j_0 - densidade de troca de corrente (mA cm^{-3})

I - densidade de corrente (mA cm^{-2})

V_{cel} - voltagem da célula (V)

E_{cel}^0 - voltagem teórica reversível (V)

X_{Et}^{ref} - fração molar de referência do etanol

$X_{O_2}^{ref}$ - fração molar de referência do oxigênio

X_{Et} - fração molar do etanol no catalisador do ânodo

X_{H_2O} - fração molar da água no catalisador do ânodo

D_{Et}^m - difusividade do etanol na membrana ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

n - número de elétrons transferidos

Símbolos Gregos:

α - coeficiente de transferência de carga

ε - porosidade

λ - coeficiente de arrasto eletro-osmótico

ρ - densidade (g cm^{-3})

μ - viscosidade ($\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$)

η - sobre potencial (V)

Subscritos e sobrescritos:

a - ânodo

c - cátodo

ce - canal de entrada

cd - camada de difusão

cc - camada catalisadora

ad - adsorvido

m - membrana

ativ - ativação

ohm - ôhmico

con - concentração

xover - passagem de etanol

pd_c - pseudo densidade de corrente

Et - etanol

H₂O - água

CO₂ - dióxido de carbono

O₂ - oxigênio, ar

ef - efetivo

ref - referência

k - *kth* componente

i - *ith* componente

RESUMO

Neste trabalho desenvolve-se um modelo matemático tridimensional para células de combustível a etanol direto. As células de combustíveis são dispositivos eletroquímicos de alta performance e eficiência na conversão de energia. Grande parte dos trabalhos desenvolvidos para células de combustível a etanol direto fazem uso de modelos unidimensionais para obter a concentração das espécies químicas na superfície do catalisador e calcular a voltagem de operação da célula. Tais modelos são limitados e, por isso, faz-se necessário o desenvolvimento de modelos multidimensionais capazes de descrever o comportamento físico-químico em todas as camadas da célula de combustível. O modelo tridimensional desenvolvido neste trabalho é baseado nas equações de Navier-Stokes e permite descrever o campo de velocidade nas diferentes camadas da célula, a resistência ao transporte de massa, as perdas sobre potenciais e a voltagem de operação da célula. As equações do modelo tridimensional são discretizadas utilizando o método de diferenças finitas e a solução é obtida através do método de Gauss-Seidel iterativo. A integração no tempo é feita utilizando o método de Runge-Kutta simplificado de três estágios. Os resultados obtidos apresentam boa concordância aos dados experimentais encontrados na literatura para diferentes catalisadores e diferentes temperaturas de operação para voltagem da célula versus a densidade de corrente, e apresentam comportamento esperado para o campo de velocidade no interior da célula e para as frações molares das principais espécies envolvidas na oxidação do etanol e redução do oxigênio. Além disso, uma solução analítica bidimensional foi obtida utilizando separação de variáveis e Transformada de Laplace. Os resultados obtidos com a solução analítica foram comparados aos resultados do modelo tridimensional, onde uma geometria semelhante à utilizada para a obtenção da solução analítica foi proposta. Os resultados obtidos com o modelo tridimensional e com a solução analítica apresentaram boa concordância com os dados experimentais encontrados na literatura.

ABSTRACT

This work develops a three-dimensional mathematical model for direct ethanol fuel cells. Fuel cells are electrochemical devices for high performance and efficiency in energy conversion. Much of the work developed for direct ethanol fuel cell makes use of one-dimensional models to obtain the concentration of chemical species on the surface of the catalyst and to calculate the voltage of the cell's operation. Such models are limited and, therefore, it is necessary the development of multidimensional models capable of describing the physico-chemical behavior in all layers of the fuel cell. The three-dimensional model developed in this work is based on the Navier-Stokes equations and allows to describe the velocity field in the different layers of the cell, the resistance to mass transport, the overpotential losses and the operating voltage of the cell. The three-dimensional model equations are discretized using the finite difference method and the solution is obtained through the method of Gauss-Seidel iterative. The time integration is done using the simplified Runge-Kutta method of three stages. The results present good agreement to the experimental data found in the literature for different catalysts and different operating temperatures for cell voltage versus current density, and exhibit expected behavior for the velocity field inside the cell and the mole fractions of the main species involved in the oxidation of ethanol and oxygen reduction. In addition, a two-dimensional analytical solution was obtained using separation of variables and the Laplace Transform. The results obtained with the analytical solution were compared to the results of the three-dimensional model, where a geometry similar to that used for obtaining the analytical solution was proposed. The results obtained with the three-dimensional model and analytical solution showed good agreement with the experimental data found in the literature.

1 INTRODUÇÃO

Energia é uma necessidade vital da sociedade moderna, permitindo o movimento de pessoas e bens, e o contínuo avanço da tecnologia. Fontes de energia convencionais, como o petróleo e gás natural, têm sido usados para ajudar a população com fins estacionários e de transporte. Durante décadas, os combustíveis fósseis têm dominado o mercado de energia no mundo. No entanto, o uso destes combustíveis na produção de energia resultou em muitas consequências negativas, algumas delas incluem a poluição e a mineração de recursos do mundo. Ao mesmo tempo, a demanda por energia deve aumentar cada vez mais devido ao grande crescimento da população global. Atualmente, a demanda por petróleo está aumentando cerca de 2% ao ano. Os Estados Unidos consome cerca de 25% do óleo produzido [2]. Qualquer que seja a mais urgente preocupação, a sociedade deve olhar para um futuro com tecnologias que não sejam totalmente dependentes do petróleo para a vida cotidiana.

Diferentes tipos de energias renováveis têm sido pesquisadas; dentre elas tem-se a hídrica, a eólica, a solar e a dos biocombustíveis. No entanto, fontes de energia a partir de produtos à base de petróleo não foram substituídas devido à maioria das alternativas apresentadas terem menor confiabilidade, baixa concentração e alto custo de implementação. Por exemplo, a energia eólica pode estar disponível apenas em certas localizações geográficas, e não tem desempenho uniforme ou constante. Por outro lado, a energia solar tem enorme potencial para ser uma grande fonte de energia local; no entanto, os painéis fotovoltaicos ainda são demasiadamente caros. Em geral, ainda existem barreiras que impedem a total substituição dos combustíveis fósseis por fontes de energias renováveis.

Apesar dos desafios, há um crescente interesse em energias renováveis em todo o mundo, principalmente por que algumas dessas fontes podem ser produzidas continuamente, o que aumenta a segurança no fornecimento. Além disso, há crescente

preocupação com questões ambientais, que fazem com que muitas destas opções de energias alternativas e renováveis tornem-se ainda mais atraentes.

Outro fator que tem motivado a procura por fontes alternativas de energia é o aumento nos preços dos combustíveis derivados do petróleo. O fácil acesso aos recursos de combustíveis fósseis está se tornando limitado e com perspectivas de diminuir consideravelmente em um futuro próximo. Além disso, a combustão desses combustíveis provoca emissões de poluentes como o NO_x, o SO_x e gases do efeito estufa (GEE). Acredita-se que as emissões de GEE associadas à geração de energia é uma das principais causas das mudanças climáticas. O aumento da concentração de gases do efeito estufa implica no aumento da temperatura média global com mudanças climáticas potencialmente irreversíveis, contribuindo com impactos adversos sobre os recursos hídricos, os ecossistemas, à saúde humana, à segurança alimentar e à vida aquática próximas à costa. Esses fatores têm incentivado pesquisas na busca de novas tecnologias e fontes de energia que sejam capazes de suprir a demanda energética ao redor do mundo.

1.1 Motivação

Atualmente, o processo de combustão em motores de combustão interna (MCI) ainda é um dos principais responsável pela transformação de energia [3]. Em alguns sistemas de geração de energia elétrica tradicionais, inicialmente o combustível é queimado para produzir calor; então esse calor é convertido em energia mecânica e, finalmente, em eletricidade. Uma tecnologia alternativa aos motores de combustão tradicionais, e que utiliza de forma mais eficiente as fontes de energia, é a célula de combustível. A célula de combustível é um dispositivo eletroquímico que converte a energia química presente nos combustíveis diretamente em energia elétrica [4]. Embora uma célula de combustível seja semelhante a uma bateria comum, elas diferem em alguns aspectos. Por exemplo, a bateria é um dispositivo que armazena energia e deixará de oferecer eletricidade no momento em que os reagentes químicos forem consumidos (descarregada). Em

contrapartida, uma célula de combustível é um dispositivo que converte energia enquanto houver combustível e oxidante sendo fornecidos [5].

As células de combustível são tecnologias promissoras para uso em diversas aplicações, tais como, automóveis, dispositivos eletrônicos, missões espaciais, equipamentos para soldados, drones, aeroplanos e barcos de pequeno porte. Devido ao grande interesse nessas aplicações, o investimento em pesquisas voltadas à células de combustível tem aumentado consideravelmente ao longo dos últimos anos. Diversos trabalhos foram desenvolvidos para estimar a performance das células de combustível; no entanto, alguns avanços ainda precisam ser feitos e diversos problemas discutidos e analisados. O uso de etanol em células de combustível tem sido considerado uma alternativa promissora para diversas aplicações, principalmente em automóveis e em dispositivos eletrônicos.

A maioria dos trabalhos encontrados na literatura para células de combustível a etanol direto (DEFC) fazem uso de modelos unidimensionais para estimar a concentração das espécies químicas envolvidas na oxidação do etanol no lado do ânodo e na redução do oxigênio no lado do cátodo. Em um trabalho recente, Abdullah et al. [6] fizeram uma revisão sobre a modelagem e simulação de células de combustível a etanol direto e relataram que apenas um trabalho voltado à modelagem tridimensional das DEFC [7] foi encontrado na literatura. Por isso, dentre os principais avanços no desenvolvimento e aperfeiçoamento das DEFC citado por Abdullah et al. [6], está a urgência no desenvolvimento de modelos matemáticos multifásicos e multidimensionais que possam captar o complexo comportamento físico-químico em DEFC reais.

1.2 Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é desenvolver um modelo matemático tridimensional para células de combustível a etanol direto [8], capaz de descrever o campo de velocidade nas diferentes camadas da DEFC e a fração molar das espécies químicas envolvidas na oxidação do etanol e redução do oxigênio. O modelo tridimensional deve

acoplar o cálculo das perdas sobre potenciais devido à ativação, resistência ôhmica e concentração que ocorrem durante a operação da DEFC e, com isso, pode-se estimar a voltagem de operação da célula. Discretiza-se as equações do modelo tridimensional a partir do método de diferenças finitas e obtém-se a solução utilizando o método de Gauss-Seidel iterativo e Runge-Kutta simplificado.

A validação e comparação dos resultados obtidos com o modelo tridimensional deve ser feita a partir de dados experimentais encontrados na literatura. Analisa-se a performance da célula utilizando diferentes temperaturas de operação e diferentes catalisadores anódicos, tais como, Pt-Re-Sn/t-MWCNTs (20:5:15), Pt-Ru/MCN (20:20) e Pt-Re-Sn/MCN (20:5:15). Além disso, pretende-se obter uma solução analítica bidimensional a partir de simplificações feitas na equação para as espécies do modelo tridimensional, com o intuito de estimar a fração molar do etanol no lado do ânodo e do oxigênio no lado do cátodo. Os resultados obtidos com a solução analítica devem ser comparados aos resultados obtidos com o modelo tridimensional e com dados experimentais encontrados na literatura.

No que segue, é feita uma revisão bibliográfica sobre células de combustível, destacando sua história e desenvolvimento ao longo dos anos e os diferentes tipos de células, em particular, as células de combustível com membrana trocadora de prótons que utilizam o etanol como combustível de entrada. No Capítulo 3 apresenta-se as equações governantes do modelo tridimensional, as equações para o cálculo das perdas sobre potenciais e a equação para a voltagem de operação da célula. No Capítulo 4 apresenta-se o procedimento de solução numérico utilizado, que consiste em discretizar as equações do modelo tridimensional através do método de diferenças finitas e utilizar o método iterativo de Gauss-Seidel e Runge-Kutta simplificado para obtenção da solução. No Capítulo 5 apresenta-se a obtenção da solução analítica bidimensional utilizando separação de variáveis e Transformada de Laplace, bem como, a discussão e comparação dos resultados obtidos com os dados experimentais encontrados na literatura. No Capítulo 6 apresenta-

se as principais conclusões do trabalho e suas perspectivas de continuidade. Por fim, indica-se as principais referências bibliográficas utilizadas ao longo desta pesquisa.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As células de combustível são dispositivos de conversão de energia capazes de unir dois dos pontos mais discutidos nos últimos anos: alto desempenho e energia sustentável.

2.1 Células de combustível

A história das células de combustível começou em 1839, quando William Grove inventou a primeira célula de combustível [9, 10]. Em seu primeiro experimento, Grove incorporou dois eletrodos de platina no interior de dois tubos de vidro separados e, em seguida, colocou estas em uma solução de ácido sulfúrico diluído. Então ele passou uma corrente elétrica através dos eletrodos, causando a eletrólise da água. O oxigênio e o hidrogênio resultantes foram acumulados nos dois tubos de vidro. Em seguida, a fonte de alimentação foi substituída por um amperímetro, que detectou uma pequena corrente elétrica, resultante da redução do oxigênio e da oxidação do hidrogênio nos eletrodos individuais de platina [11]. Três anos depois, Grove publicou sua ideia de célula de combustível composta por múltiplas células simples. Depois disso, as pesquisas em células de combustível atraíram alguma atenção, mas, infelizmente, o desenvolvimento avançou lentamente e pouco progresso foi feito. O subsequente êxito no desenvolvimento do motor de combustão interna, e a abundância de combustíveis fósseis tomaram o interesse da indústria de energia e, por consequência, o desenvolvimento das células de combustível decresceu nesse período. No entanto, tais esforços iniciais construíram a base para as células de combustível moderna, incluindo os conceitos e os vários tipos de células.

Atualmente, as células de combustível voltaram a ter a atenção das indústrias e pesquisadores, e são consideradas os dispositivos de conversão de energia mais eficientes; com baixas (ou nulas) emissões de poluentes [11]. No entanto, com mais de 170 anos

de história, as células de combustível ainda não estão prontas para a comercialização. Na verdade, o conceito de "energia limpa" pode não ser tão limpa quanto as pessoas pensavam. Células de combustível à hidrogênio não produzem poluentes tóxicos durante sua operação, no entanto, o hidrogênio não é um recurso que ocorre naturalmente, por isso, quando estas células de combustível forem comercializadas, a produção de hidrogênio será um grande problema. Mesmo que o hidrogênio seja um subproduto de algumas indústrias, a produtividade não é grande o suficiente para apoiar uma indústria de células de combustível à hidrogênio plenamente desenvolvida. O hidrogênio pode também ser obtido através de combustíveis fósseis ou pela eletrólise da água. No entanto, o primeiro caso resulta em emissões de CO_2 e, certamente, requer energia adicional, enquanto o último requer energia elétrica, e até agora a eficiência da eletrólise da água permanece moderada [11].

As células de combustível possuem vários pontos positivos em comparação aos sistemas que utilizam combustíveis fósseis. O primeiro ponto a destacar-se aqui está na questão ambiental. Se o combustível de entrada utilizado for o hidrogênio, a célula não produzirá subprodutos tóxicos, sendo o vapor d'água o principal produto ao final do processo. No caso dos álcoois (produzido a partir da biomassa), tem-se a formação do dióxido de carbono (CO_2). No entanto, nos atuais dispositivos de conversão de energia, onde ocorre a combustão do combustível utilizado, tem-se a formação de diversos subprodutos resultantes da queima do combustível além do CO_2 . Por isso, a formação do CO_2 durante a operação da célula de combustível representa emissão de poluentes consideravelmente menor em relação a tais dispositivos de combustão, como por exemplo, os motores de combustão interna.

O interesse em aplicações com células de combustível tem sido alvo de diversas indústrias. Dentre elas, destaca-se o crescente interesse em células leves e compactas de alta performance para aplicações em dispositivos eletrônicos, uma vez que a capacidade de duração da célula de combustível é mais longa em comparação as baterias atualmente em uso. A densidade de energia das células de combustível para dispositivos

móveis está crescendo de 3 a 10 vezes mais rápido do que a densidade de energia das baterias de lítio atualmente em uso [6]. Dispositivos eletrônicos, tais como, *smartphones* e *notebooks*, estão entre os principais alvos das aplicações dessa tecnologia. Por outro lado, as células de combustíveis também podem ser utilizadas em aplicações militares, onde se tem exigido dispositivos que possuem alta potência, longa duração, operação silenciosa e com temperatura baixa para uso em equipamentos dos soldados [12].

Os maiores obstáculos ao uso de tecnologias de células de combustível para o setor de transportes é a disponibilidade de tecnologias eficazes de armazenamento e a quase não-existência de infraestrutura de transporte e distribuição de hidrogênio. O hidrogênio, na forma gasosa, necessita de um sistema de armazenamento de grande volume e pressão e, no estado líquido, necessita de armazenamento a baixas temperaturas. Para aplicações automotivas, seria necessário um tanque de grande volume e pressão para armazenar uma certa quantidade de hidrogênio para que o veículo tenha boa autonomia. Por outro lado, a utilização de combustíveis líquidos em células de combustível, tais como o etanol e metanol, reduziria os requisitos de se estabelecer totalmente uma nova infraestrutura, conforme necessário para o hidrogênio. Em especial, a infraestrutura e oferta do etanol como combustível para transportes já existe ou pode ser facilmente modificada e adaptada, tornando-o uma opção mais atraente para aplicações em automóveis a células de combustível (ACC).

O etanol na forma hidratada ou misturado com gasolina é usado como combustível em muitos países, tais como o Brasil, que são bem conhecidos pela sua política de produção de bioetanol e uso em veículos de transporte [13, 14]. O uso de biocombustíveis como fonte de energia em ACC não só oferece a facilidade de transporte e armazenamento, mas também fornece redução global nas emissões de CO_2 e outros poluentes [15]. Com a diminuição das reservas de petróleo, as previsões são de aumento na produção de biocombustíveis nos próximos anos, oferecendo segurança regional no fornecimento dos combustíveis para transportes. Portanto, células de combustível que utilizam etanol como fonte de energia surgem como uma alternativa econômica, segura e promissora para

o futuro do setor de transportes, bem como, para aplicações em dispositivos eletrônicos portáteis.

2.1.1 Tipos de células de combustível

As células de combustível são classificadas segundo o tipo de eletrólito utilizado e a temperatura de operação. Dentre os diferentes tipos de células de combustível desenvolvidos, tem-se: a célula de combustível alcalina (*alkaline fuel cell* - AFC), a célula de combustível de ácido fosfórico (*phosphoric acid fuel cell* - PAFC), célula de combustível de óxido sólido (*solid oxide fuel cell* - SOFC), célula de combustível microbiana (*microbial fuel cell* - MFC) e a célula de combustível com membrana trocadora de prótons (*proton exchange membrane fuel cell* - PEMFC). Em particular, a PEMFC tem atraído grande interesse principalmente na indústria automotiva. Devido ao elevado interesse em veículos movidos à células de combustíveis, o investimento em PEMFC ao longo da última década supera facilmente todos os outros tipos de células de combustíveis juntas [5]. Por esse motivo, as PEMFCs provavelmente serão as primeiras células a serem comercializadas em grande escala. Elas oferecem maior densidade de energia quando comparadas aos vários outros tipos de células devido à sua baixa temperatura de operação, entre 60 a 80°C, podendo operar rapidamente [16, 17], além de possuir menor peso e volume.

2.1.2 Células de combustível com membrana trocadora de prótons (PEMFC)

A célula de combustível com membrana trocadora de prótons foi inventada por Thomas Grubb e Leonard Niedrach da General Electric na década de 1960 [11]. Eles mostraram que era possível converter energia química dos combustíveis, tais como o hidrogênio, diretamente em energia elétrica. O hidrogênio foi o combustível escolhido por ser um candidato ideal para aplicações que exigem alto desempenho. A tecnologia PEMFC serviu como parte do programa espacial Gemini da NASA. O elevado custo da

platina, a qual é utilizado para a atividade catalítica do hidrogênio, tornaram o sistema PEMFC limitado apenas às missões e outras aplicações espaciais, onde os elevados custos poderiam ser tolerados.

Na década de 1990, muitos pesquisadores estavam interessados em explorar a tecnologia das PEMFCs para aplicações estacionárias e de transportes, tais como a distribuição de energia em geradores para hospitais, em edifícios e em automóveis convencionais. Esse grande interesse pode ser atribuído à crise mundial do petróleo e ao aquecimento global. A PEMFC tem apresentado grande potencial em aplicações automotivas, uma vez que permite projeto compacto e atinge alta densidade de energia em relação ao seu peso. A eficiência do sistema PEMFC é geralmente acima de 50% em comparação com os motores de combustão interna, que apresentam cerca de 30% de eficiência com a gasolina e 50% com o diesel. Além disso, essa tecnologia proporciona baixo ruído e baixa vibração mesmo durante rápidas acelerações que, em alguns casos, chega a ser 50% menor do que nos MCI's [18].

Outro fator que contribuiu para o crescente interesse na PEMFC foi a necessidade de se obter fontes de energia que pudessem substituir as baterias em dispositivos eletrônicos portáteis e que fornecessem maior capacidade de energia e operação continuada de tais dispositivos [19]. As PEMFC trazem expectativas de não apenas fornecer alta densidade de energia e tempo de funcionamento prolongado em relação ao que as baterias avançadas já proporcionam [20], mas também oferecer a conveniência de recarga instantânea. É mais prático aumentar a densidade de energia de uma PEMFC sem que haja necessidade de empilhamento de muitas baterias pesadas em um volumoso e complexo sistema de energia. Além disso, as baterias precisam de tempo para recarregar, enquanto que a célula de combustível não "descarrega" enquanto o combustível for continuamente fornecido.

As PEMFCs também podem ser classificadas de acordo com o combustível utilizado. Em particular, tem-se as células de combustível de álcool direto (*direct alcohol fuel cells* - DAFC), que utilizam principalmente o metanol e o etanol. Inicialmente, as

células de combustível a metanol direto (*direct methanol fuel cell* - DMFC) foram os principais alvos de desenvolvimento, mas, devido a sua toxicidade, a sua utilização em larga escala pode causar graves problemas ambientais [21, 22]. O interesse em células de combustível a etanol direto (*direct ethanol fuel cell* - DEFC) tem crescido consideravelmente devido a maior densidade energética do etanol, ser menos tóxico do que o metanol, ser produzido a partir de fontes renováveis que contenham açúcar ou celulose, possuir menor taxa de passagem através da membrana e afetar menos severamente o desempenho do cátodo do que o metanol [12, 23].

2.1.3 Célula de combustível a etanol direto (DEFC)

O etanol (ou bioetanol) pode ser produzido a partir da cana-de-açúcar, milho, beterraba, trigo, soja, ou até mesmo de matéria orgânica, tais como a biomassa, pedaços de madeira, bagaço de cana, resíduos de agro-indústrias e resíduos urbanos [13, 14, 24–27]. Os dois maiores produtores de bioetanol são EUA e Brasil, correspondendo a 87% da produção global de etanol, aproximadamente 85 bilhões de litros em 2011, sendo 62% produzido nos EUA e 25% no Brasil. Aproximadamente 40% do combustível para transportes no Brasil foi substituído por bioetanol produzido principalmente a partir da cana-de-açúcar. Nos EUA, o bioetanol é produzido principalmente a partir do milho, sendo responsável por 10% do fornecimento do combustível para transportes no país [13, 14]. Países que utilizam o etanol como combustível para transportes, tais como o Brasil e EUA, possuem a vantagem de já possuir infraestrutura e distribuição preestabelecida deste combustível, facilitando e reduzindo os custos para uma indústria plenamente desenvolvida de automóveis à células de combustível a etanol direto.

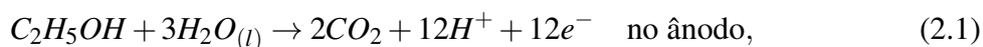
O etanol é um combustível atraente tanto em uma perspectiva econômica quanto ambiental, especialmente quando usado dentro de uma tecnologia de baixo nível de poluente como a célula de combustível. No entanto, apesar da força de mercado desta tecnologia, a utilização direta de etanol em células de combustível é pouco desenvolvida até o momento. As densidades de energia e tempos de vida obtidos a partir das DEFCs

ainda não atingiu o que se espera para a sua comercialização em grande escala [22,28–33]. Isto, em parte, está relacionado com a cinética lenta de eletrodos que contêm 12 elétrons por molécula de etanol para a sua oxidação eletroquímica e quebra da ligação C-C.

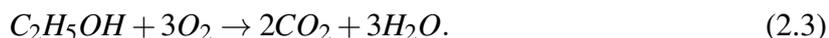
Por outro lado, a oxidação do hidrogênio requer apenas 2 elétrons e a do metanol requer 6 elétrons. Sendo assim, faz-se necessário um esforço significativo no desenvolvimento de catalisadores adequados para o ânodo que possam facilitar a oxidação do etanol sem sofrer degradação a longo prazo de funcionamento, e de catalisadores para o cátodo que tenham elevada tolerância ao etanol e seus derivados. A oxidação incompleta do etanol resulta em espécies intermediárias que envenenam o catalisador da célula de combustível. Alternativamente, tem-se demonstrado que a operação à altas temperaturas tem o potencial de aumentar a cinética de reação, reduzir o envenenamento do catalisador e tornar possível o uso de catalisadores de baixo custo.

2.1.4 Química no interior da DEFC

A DEFC segue a forma mais básica das células de combustível do tipo PEM, onde o combustível inserido no ânodo é eletroquimicamente oxidado em prótons e elétrons, enquanto que no cátodo o oxigênio é reduzido [4]. Um catalisador é utilizado para a eletro-oxidação do etanol no ânodo e para a redução do oxigênio no cátodo. As reações eletroquímicas que tomam lugar no interior da célula são dadas por:

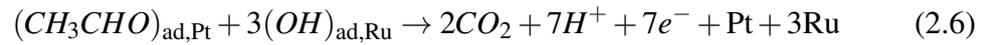
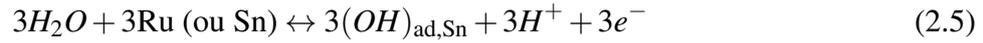


correspondendo a seguinte reação global



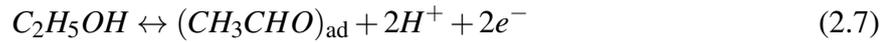
No entanto, a completa oxidação do etanol em dióxido de carbono é complicada devido à dificuldade de quebra da ligação C-C, formando intermediários que adsorvem na superfície do catalisador. Geralmente, a eletro-oxidação do etanol em células

com um catalisador Pt-Ru/C, o etanol adsorve-se na platina (Pt) enquanto o rutênio (Ru) fornece espécies necessárias para a oxidação dos intermediários. Goel e Basu [34] propuseram três passos elementares para a eletro-oxidação do etanol, dados por



O etanol é inicialmente adsorvido na superfície da platina liberando os prótons e elétrons, $2H^+$ e $2e^-$ (reação (2.4)). Na superfície do Ru (ou Sn) ocorre a dissociação da água (reação (2.5)). A combinação do $(CH_3CHO)_{ad,Pt}$ e $(OH)_{ad,Ru}$ resulta na formação do dióxido de carbono (reação (2.6)).

Por outro lado, alguns autores relatam que apenas uma pequena quantidade de dióxido de carbono tem sido detectada utilizando um eletrocatalisador de Pt-Ru/C [35, 36]. Os principais produtos formados durante a eletro-oxidação do etanol em baixa temperatura ($< 100C^\circ$) são o ácido acético e o acetaldeído [37]. De acordo com Pramanik e Basu [36], a eletro-oxidação do etanol ocorre em três passos elementares:



Esses dois mecanismos de eletro-oxidação do etanol também podem ser utilizados para outros três tipos de catalisadores: Pt-Re-Sn/t-MWCNTs, Pt-Ru/MCN e Pt-Re-Sn/MCN. Cada elemento presente nestes catalisadores exerce uma função, por exemplo:

- Pt - Platina: é responsável por adsorver o etanol e formar os prótons e elétrons [34];

- Ru - Rutênio: é responsável pela dissociação da água [34];
- Sn - Estanho: é responsável por adsorver as moléculas de água e formar espécies dissociadas $(OH)_{ad}$ [38];
- Re - Rênio: é um excelente catalisador para quebra das ligações C-C [38, 39].

Na Figura 2.1 é apresentada a estrutura da DEFC modelada no presente trabalho. A mistura de etanol e água é inserida no ânodo, que reage para formar elétrons, prótons e dióxido de carbono. Os prótons atravessam para o cátodo preferencialmente através da membrana e os elétrons através de um circuito externo, proporcionando corrente elétrica (ou eletricidade). No lado do cátodo, o oxigênio reage com os prótons e elétrons formados no ânodo para produzir vapor d'água [40].

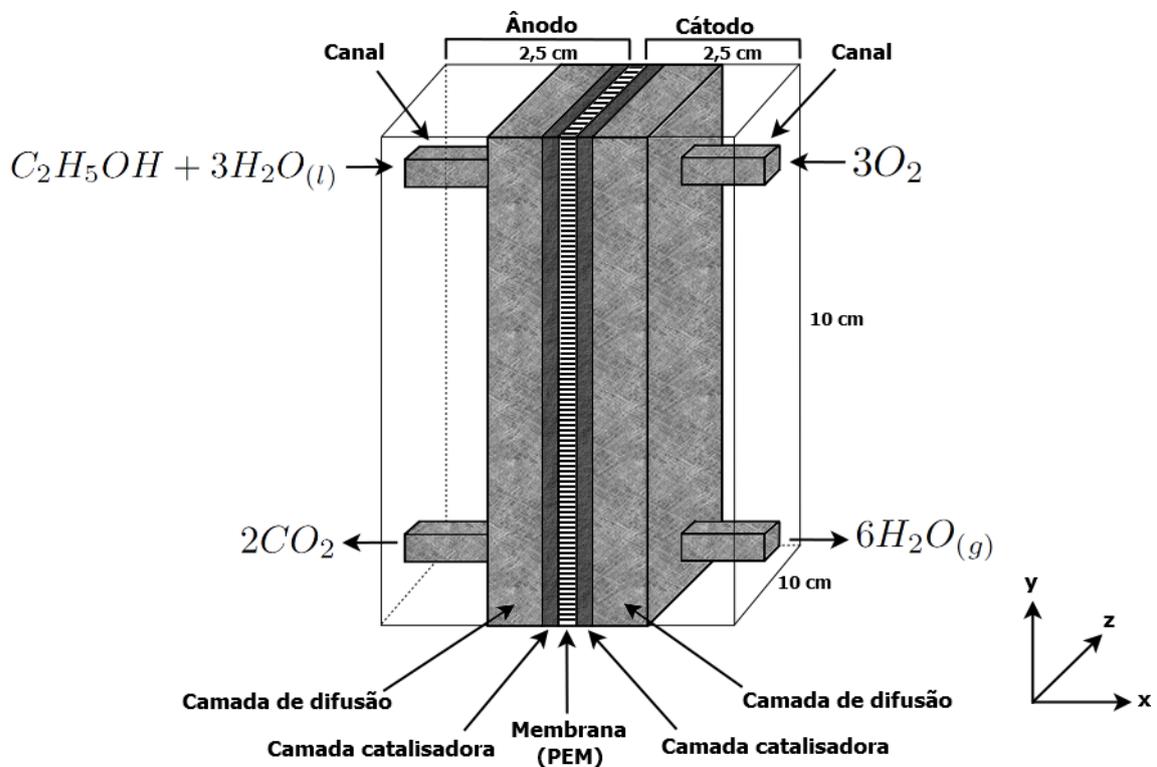


Figura 2.1: Estrutura tridimensional da DEFC

A membrana mais comum usada é a Nafion[®], produzida pela Dupont, a qual possui as seguintes propriedades: é mecanicamente forte, é ácida e quimicamente resistente, é boa absorvente de água e um bom condutor de prótons (H^+) se bem hidratada. Diversos modelos reais para células de combustível vem sendo desenvolvido, como, por exemplo, a célula de combustível proposta por Wang et al. [1]. A célula de combustível apresentada na Figura 2.2 segue o mesmo princípio apresentado na Figura 2.1: o combustível é inserido no lado do ânodo e o oxigênio é inserido no lado do cátodo.

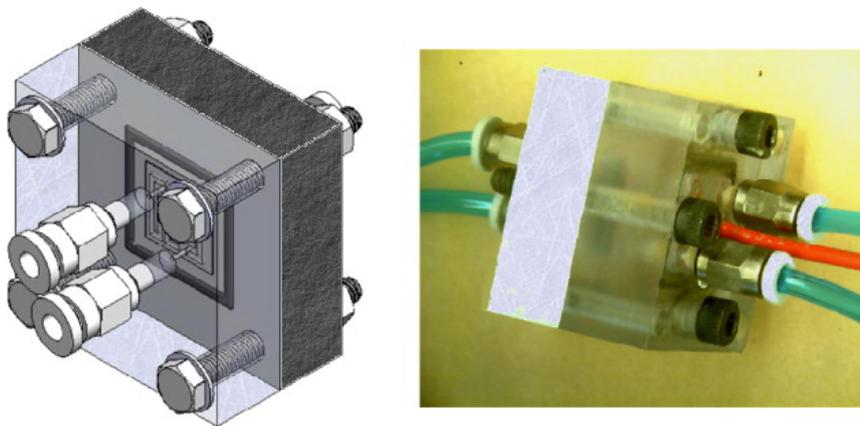


Figura 2.2: Célula de combustível do tipo PEM [1].

2.2 Princípios básicos da DEFC

A performance da célula de combustível pode ser descrita a partir de alguns princípios básicos. Geralmente, a performance é analisada através da voltagem da célula e das perdas sobre potenciais devido à ativação, as perdas devido à resistência ôhmica e as perdas devido à concentração.

2.2.1 Voltagem teórica reversível

O processo de conversão de energia de uma célula de combustível está diretamente relacionado com as reações químicas que ocorrem no seu interior. A eficiência

das células de combustível é descrita por uma combinação da entalpia (ΔH), da energia livre de Gibbs (ΔG) e do trabalho potencial dos combustíveis utilizados. A voltagem reversível (E_{cel}^0) da célula de combustível pode ser calculada através da Equação (2.10), dada por

$$E_{cel}^0 = \frac{-\Delta G^0}{nF} \quad (2.10)$$

onde ΔG^0 é a variação da energia livre de Gibbs ($\Delta G^0 = -1325000 \text{ J mol}^{-1}$ em temperatura e pressão ambiente), n é o número de elétrons envolvidos na eletro-oxidação do etanol ($n=12$, se considerada a completa oxidação do etanol) e F é a constante de Faraday ($F=96487 \text{ Coulomb mol}^{-1}$). Assim, a voltagem teórica reversível da célula pode ser obtida substituindo esses valores na Equação (2.10), e resulta em:

$$E_{cel}^0 = \frac{-(-1325000)}{12 \times 96487} \quad (2.11)$$

$$E_{cel}^0 \simeq 1,14 \text{ V}. \quad (2.12)$$

Um critério importante a ser considerado nos sistemas de células de combustível é a eficiência na conversão de energia. Essa eficiência pode ser determinada através da eficiência termodinâmica, eficiência de voltagem e a eficiência faradáica.

1. A *eficiência termodinâmica* da célula de combustível é definida como a razão da variação da energia livre de Gibbs pela variação da entalpia, ou seja,

$$\epsilon_t = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} = \frac{-1325000}{-1367000} \simeq 97\%. \quad (2.13)$$

2. A *eficiência de voltagem* é definida como a razão entre a voltagem de operação ($\sim 0,7 \text{ V}$) pela voltagem reversível da célula de combustível, dada por

$$\epsilon_E = \frac{E_{op}}{E_{cell}^0} = \frac{0,7}{1,14} \simeq 61\%. \quad (2.14)$$

3. A *eficiência faradáica* é definida pela razão entre o atual número de elétrons transferidos pelo número teórico de elétrons transferidos, dado por

$$\epsilon_f = \frac{n_a}{n_t} = \frac{12}{12} = 100\%. \quad (2.15)$$

Assim, a eficiência na conversão de energia (ϵ_{cel}) pode ser calculada tomando o produto entre a eficiência termodinâmica, a eficiência de voltagem e a eficiência faradáica, ou seja,

$$\epsilon_{cel} = \epsilon_t \times \epsilon_E \times \epsilon_f = 0,97 \times 0,61 \times 1 \simeq 60\%. \quad (2.16)$$

Essa eficiência na conversão de energia é obtida considerando o conjunto de reações (2.4)-(2.6), onde o número de elétrons transferidos é igual ao número teórico de elétrons (12 elétrons). Em alguns casos, como no conjunto de reações (2.7)-(2.9), a eletro-oxidação do etanol tem como principais produtos o acetaldeído e o ácido acético, onde tem-se apenas 4 elétrons sendo liberados [15, 36, 41].

2.2.2 Curvas de polarização

Um dos principais indicadores da performance da célula de combustível são as curvas de polarização. Essas curvas são apresentadas na Figura 2.3, dadas pela voltagem da célula versus densidade de corrente. Diz-se que o eletrodo está polarizado e que a diferença numérica entre o potencial de trabalho do eletrodo e seu potencial reversível é chamado de sobre potencial. Para uma célula de combustível ideal, esta curva deveria ser plana, proporcionando uma voltagem reversível constante, independente da quantidade de corrente gerada a partir do dispositivo. No entanto, as perdas irreversíveis de voltagem, também conhecidas como perdas sobre potenciais, ocorrem para qualquer valor finito de corrente consumida a partir da célula. Na Figura 2.3, a curva de polarização é dividida em três regiões, onde um modo diferente de perda irreversível domina cada uma, embora elas coexistam simultaneamente em todas.

A Região I é denominada região de *polarização de ativação*. Ela é um declive íngreme à baixas densidades de corrente. Esta região ocorre devido à necessidade de se ultrapassar a energia de ativação da reação eletroquímica na superfície do catalisador, onde uma porção da voltagem produzida é utilizada para conduzir tais reações químicas. Além disso, nessa região a voltagem da célula é elevada, mas a densidade de corrente é

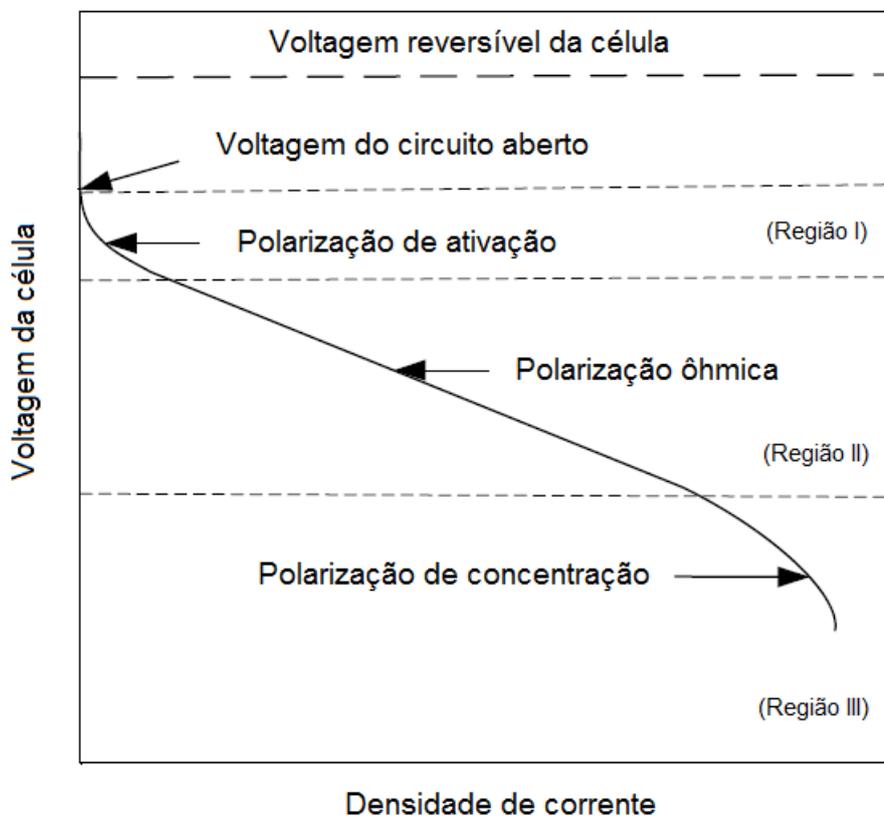


Figura 2.3: Curvas de polarização para uma célula de combustível.

baixa. Esta perda está normalmente relacionada aos eletrocatalisadores e à temperatura da célula.

A Região II é denominada região de *polarização ôhmica*. Ela está associada com um declive gradual que atravessa a maior parte da curva de polarização. Esta perda é causada pela resistência ao fluxo de elétrons através dos materiais dos eletrodos, do circuito externo e a resistência ao transporte de prótons através da membrana. As perdas seguem o comportamento linear nesta região e a inclinação é dada principalmente devido às perdas ôhmicas através das camadas dos eletrodos e da membrana.

A Região III é denominada região de *polarização de concentração*. Ela está associada a um declive íngreme a altas densidades de corrente. Ocorre, principalmente, devido a limitações no transporte de massa, onde as taxas das reações eletroquímicas nas

camadas catalisadoras são prejudicadas por falta de reagentes. A concentração dos reagentes sofrem alterações na superfície dos eletrodos à medida que o combustível é utilizado. Em densidades de corrente muito elevada, a reação é rápida, de modo que na superfície do eletrodo os reagentes são esgotados, embora a concentração permaneça constante nos canais e na camada de difusão.

A voltagem da célula versus densidade de corrente numa curva de polarização é geralmente usada para comparação entre várias células de combustível para determinar qual tem o melhor desempenho. A uma dada densidade de corrente, a célula de combustível que exibe a mais elevada voltagem é dita ter o melhor desempenho. Outra característica frequentemente observada é a limitação de corrente numa célula (final da curva de polarização); quanto maior a limitação de corrente, melhor é o desempenho da célula de combustível.

2.2.3 Características da DEFC

As características que influenciam o desempenho e performance das DEFCs, principalmente para uso em veículos a células de combustível, ainda são pouco apresentadas na literatura. De forma geral, as células de combustível a hidrogênio obtiveram um grande avanço nas últimas décadas, devido ao grande interesse em fontes de energias limpas. Com o recente interesse em células de combustível a etanol direto, cresce a necessidade de se obter informações referentes às vantagens do uso desse combustível. Informações como a influência do consumo de combustível, a potência gerada, a influência da vazão de ar, a comparação entre o uso de ar e oxigênio e a mudança dos tipos de catalisadores são úteis e pouco exploradas. Na literatura, encontram-se alguns trabalhos que abordam tais informações (para células de combustível a hidrogênio), apresentando vantagens e/ou formas de obtenção. Dentre eles, tem-se:

1. *Influência do consumo de combustível* - Ogawa et al. [42] definiram o consumo de combustível (km/kg) para um automóvel a célula de combustível a

hidrogênio como sendo a razão da distância percorrida (km) pela quantidade de hidrogênio consumido durante a corrida (kg);

2. *Potência gerada* - O desempenho geral de uma célula de combustível é avaliado em muitos aspectos, mas principalmente através da potência e da eficiência [43]. A potencia gerada (W/cm^2) pode ser obtida pela voltagem (V) vezes a densidade de corrente (A/cm^2);
3. *Influência da vazão de ar* - Uma vazão adequada de oxigênio pode melhorar a performance da célula de combustível e reduzir as perdas sobre-potenciais devido à falta de oxigênio [44]. O controle da quantidade de ar que entra nos canais de entrada da célula poderia evitar, por exemplo, perdas devido à concentração, uma vez que as limitações no transporte de massa são os principais causadores da polarização por concentração. Além disso, a vazão de ar pode contribuir para a remoção da água líquida acumulada nos canais de fluxo;
4. *Comparação entre uso do ar ou oxigênio como oxidante* - Assim como a influência da vazão de ar no cátodo, o uso de ar ou oxigênio também tem influência na performance da célula. Esta análise nos permite definir as vantagens e desvantagens na escolha do oxidante inserido nos canais do cátodo;
5. *Mudança do material dos catalisadores* - Uma das principais preocupações no estudo das células de combustível é o tipo de catalisador utilizado para conduzir as reações de eletro-oxidação do etanol e de redução do oxigênio. Atualmente, os catalisadores são, na grande maioria, a base de platina, que é um metal caro. Por isso, o desenvolvimento de catalisadores alternativos que não sejam a base de platina ou que não sejam totalmente compostos de platina, tem sido objeto de grande interesse no desenvolvimento das células de combustível;

6. *Distância entre os eletrodos* - a influência da distância dos eletrodos é bastante estudada em célula de combustível microbiana [45–50]. Trabalhos mostraram que a potência gerada aumenta com a diminuição da distância entre os eletrodos, sugerindo que na construção de uma célula de combustível microbiana os eletrodos do ânodo e do cátodo sejam colocados próximos para aumentar a potência de saída [45]. Um estudo semelhante pode ser feito para se obter a influência da distância e posicionamento/orientação dos eletrodos para células de combustível do tipo PEM;

7. *Porosidade dos eletrodos* - As funções dos eletrodos porosos, em células de combustível, são: 1) proporcionar um local na superfície onde as reações possam ocorrer, 2) conduzir os íons (por isso faz-se necessário um eletrodo feito de materiais com boa condução elétrica), e 3) proporcionar uma barreira física que separa a camada de difusão e a membrana. A área de superfície dos poros que controla a taxa de reação e a resistência ao fluxo é regulada pela distribuição do tamanho dos poros e permeabilidade do eletrodo [51]. A porosidade do eletrodo é normalmente estudada em células de combustível de óxido sólido (SOFC). Por exemplo, Virkar et al. [52] relatam o efeito da microestrutura dos eletrodos nos sobre potenciais de ativação e concentração numa SOFC.

2.3 Modelagem e validação experimental

Um modelo matemático para uma DEFC geralmente considera mudanças nas propriedades de tempo e/ou espaço. Estas alterações podem ser expressas em termos de equações diferenciais parciais para a conservação da massa, quantidade de movimento e espécies químicas para as diversas camadas da DEFC, ou seja, canais de fluxo, camadas de difusão, camadas catalisadoras e membrana (ver Figura 2.1). Tal modelo geralmente é complexo e alguma forma de simplificação e/ou redução é necessária. Algumas

simplificações comuns para DEFC são normalmente baseadas em suposições para certos fenômenos físicos de modo a simplificar o conjunto de equações. Uma vez que as simplificações e/ou reduções necessárias foram feitas e um modelo matemático foi formulado, este deverá ser resolvido numericamente, a menos que uma solução analítica ou semi-analítica possa ser assegurada.

2.3.1 Simplificação da Formulação Matemática

Exemplos típicos de simplificações da formulação matemática para vários fenômenos físico-químicos na célula incluem: (i) condições isotérmicas, (ii) suposição de única fase e (iii) idealização de camadas de catalisador.

1. *Condições isotérmicas:* a hipótese de condições isotérmicas é utilizada pela maioria dos autores. Condições isotérmicas não significam que alterações nos valores dos parâmetros não são dependentes da temperatura; em vez disso, refere-se a gradientes de temperatura insignificantes dentro da célula que poderiam surgir devido à geração, consumo e transferência de calor. Para a DEFC, efeitos não-isotérmicos não são tão significativos em comparação com a célula de combustível alimentada com hidrogênio devido à presença de líquido (bom condutor térmico) na membrana e no ânodo [53].
2. *Hipótese de fase única:* a suposição de apenas uma fase (líquida) em vez de duas fases (líquido e gás) no ânodo e no cátodo para uma DEFC de baixa temperatura pode ser restritiva, particularmente para densidade de corrente superior a $2 \times 10^3 \text{ A m}^2$ (demonstrada na referência [54]), devido à taxa de reação mais elevada e produção de dióxido de carbono gasoso. Mesmo que esta suposição seja limitante, especialmente porque os fenômenos de duas fases foram capturados em células reais [53], ainda é comumente utilizado e pode ser aplicado com acurácia satisfatória em certas condições operacionais, como em densidades de corrente menores que $2 \times 10^3 \text{ A m}^2$ [53],

uma vez que a taxa de evolução do dióxido de carbono é menor quando comparada com as densidades de corrente mais elevadas.

3. *Idealização de camadas de catalisador:* idealização das características geométricas das camadas de catalisador e a natureza das reações eletroquímicas. A idealização mais simples é tratar as camadas de catalisador como interfaces, uma vez que elas são infinitamente finas em comparação com o comprimento da célula, de modo que sua estrutura pode ser ignorada. A lei de Faraday é aplicada como o termo de geração ou consumo na condição de contorno na interface entre a camada de difusão e a membrana [53].

2.3.2 Modelos para DEFCs

Grandes avanços têm sido alcançados na previsão de sobre potenciais anódico e catódico e na quantificação de etanol que passa do ânodo para o cátodo. Além disso, alguns pesquisadores têm proposto o uso de diferentes catalisadores com o intuito de obter a completa eletro-oxidação do etanol em CO_2 e, assim, diminuir consideravelmente a formação de intermediários que afetam a eficiência da DEFC. A seguir, faz-se uma análise comparativa de alguns trabalhos voltados ao desenvolvimento das DEFCs, separando-os de acordo a dimensão do modelo utilizado para o fluxo no interior da célula.

2.3.2.1 Modelos unidimensionais

A maioria dos pesquisadores têm utilizado modelos unidimensionais para DEFC, considerando as diferentes camadas da célula (canal de entrada, camada de difusão, camada catalisadora e membrana).

Andreadis et al. [55] e Andreadis & Tsiakaras [56] desenvolveram um modelo unidimensional e isotérmico para DEFC, para capturar a relação entre o transporte

de massa e os fenômenos eletroquímicos apenas no ânodo. Equações empíricas foram utilizadas para determinar o coeficiente de difusão e o coeficiente de transferência de massa na camada de difusão e nos canais de fluxo do ânodo. A taxa das reações eletroquímicas na camada catalisadora do ânodo foi descrita pela equação de Tafel e o sobre potencial no ânodo foi calculado ao longo do eixo z usando a lei de Ohm. Andreadis et al. [2] melhorou o modelo matemático anterior, adicionando o transporte de massa no cátodo e incorporando uma equação de corrente parasitária.

Pramanik & Basu [36] desenvolveram um modelo matemático unidimensional, isotérmico e em estado estacionário que considera o efeito de diferentes sobre potenciais no desempenho da DEFC. O termo sobre potencial de ativação foi formulado considerando o mecanismo de eletro-oxidação do etanol e a equação Butler-Volmer [37]. O sobre potencial ôhmico foi modelado com base na condutividade de prótons na membrana Nafion[®] e as perdas ôhmicas nos eletrodos e coletores de corrente. O sobre potencial de concentração foi formulado usando a lei de Fick, a equação de Butler-Volmer modificada e as equações de transporte através dos eletrodos e camadas catalisadoras.

Outro modelo unidimensional foi desenvolvido por Suresh & Jayanti [57] para melhorar a compreensão dos fenômenos de passagem de etanol na DEFC. O modelo foi assumido ser isotérmico, em estado estacionário, com uma membrana totalmente hidratada e pressão hidráulica linear. Além desses, Meyer et al. [58] desenvolveram um modelo unidimensional, isotérmico e em estado estacionário, onde consideraram um mecanismo bifuncional para a reação de oxidação do etanol a fim de determinar o sobre potencial de ativação no ânodo. Bahrami & Faghri [59] também desenvolveram um modelo unidimensional, isotérmico e em estado estacionário para examinar a passagem de etanol através da membrana. Os autores melhoraram o modelo aplicando várias camadas para prever adequadamente a física de difusão do etanol e o efeito electro-osmótico.

2.3.2.2 Modelos bidimensionais

Modelos bidimensionais para células de combustível não são encontrados na literatura com tanta frequência como para os modelos unidimensionais. A princípio, apenas dois modelos bidimensionais foram encontrados na literatura. Um modelo bidimensional foi desenvolvido por Sousa et al. [60] para investigar as concentrações dos componentes na superfície do eletrodo. O modelo isotérmico e em estado estacionário foi comparado para passos múltiplos e simples de reação no ânodo. O trabalho apresenta o perfil de concentração das espécies e mostra boa concordância com os valores experimentais. Heysiattalab e Shakeri [23] desenvolveram um modelo analítico pseudo-bidimensional, em estado estacionário e isotérmico para investigar o desempenho de uma DEFC.

2.3.2.3 Modelos tridimensionais

Assim como no caso dos modelos bidimensionais, modelos tridimensionais são ainda mais raros de encontrar na literatura. De acordo com Abdullah et al. [6], um único modelo dinâmico tridimensional foi desenvolvido por Sarris et al. [7] para examinar o campo de fluxo no ânodo da DEFC usando métodos de dinâmica de fluidos computacional (CFD). Os resultados mostraram que os modelos CFD são capazes de realizar uma variedade de análises de fluxo com diversos números de Reynolds. Os resultados do modelo estavam de acordo com resultados experimentais.

Em geral, não existem muitos modelos tridimensionais disponíveis para DEFC, principalmente, devido ao alto custo e complexidade associados à modelagem de geometrias tridimensionais, particularmente na modelagem de multidomínios e estrutura multifísica como o da DEFC. Apesar dos modelos bidimensionais serem capazes de captar o comportamento físico do combustível no interior da célula, em certa medida, o transporte de massa nas diferentes camadas da DEFC são estritamente tridimensionais por causa das mudanças na direção do fluxo. Em princípio, os modelos tridimensionais são

utilizados para projeto e otimização das condições de operação e propriedades estruturais para os diferentes tipos de canais para a DEFC. No entanto, os modelos tridimensionais são complexos e requerem tempo computacional demasiadamente alto, o que não os torna ideias para implementação em algoritmos de otimização. Eles não foram ainda rigorosamente validados, principalmente devido aos custos computacionais destes modelos. De acordo com Lin [53], uma célula equipada com campo de fluxo poroso, o resultado global de modelos tridimensionais não mostram significativas alterações em relação aos modelos bidimensionais ao longo do canal da célula.

Apesar do número restrito de trabalhos encontrados na literatura para células de combustível a etanol direto, é possível encontrar um número significativo de trabalhos voltados para a modelagem e simulação de células de combustível a metanol direto [54, 61–64]. Tais avanços podem ser considerados no desenvolvimento do modelo matemático tridimensional para células de combustível a etanol direto. Por exemplo, Ge e Liu [61] desenvolveram um modelo matemático tridimensional para células de combustível a metanol direto, apresentando resultados para a fração molar do metanol ao longo do lado do ânodo. Tais resultados mostraram que a fração molar do metanol diminui próximo à superfície do catalisador anódico, sendo este o mesmo comportamento esperado para a fração molar do etanol no lado do ânodo de uma DEFC. Além disso, Liu e Wang [62] utilizaram um modelo tridimensional para simulações em uma célula de combustível a metanol direto, onde os resultados numéricos mostraram que o design do campo de fluxo do ânodo é um dos principais parâmetros para se obter uma boa performance para a célula. Além desses, outros trabalhos foram desenvolvidos para simulação tridimensional em DMFC [54, 63, 64], onde tais resultados podem ser utilizados como guia para a obtenção de um modelo matemático tridimensional para DEFC.

3 MODELAGEM MATEMÁTICA

A modelagem matemática é utilizada para simular problemas reais a fim de prever o seu comportamento. Através dela, diversos problemas em física, química, biologia, economia, engenharias, dentre outras, podem ser analisados e otimizados. Uma vez que um modelo matemático foi desenvolvido para um certo fenômeno, uma ferramenta de solução deve ser aplicada. Em alguns casos, uma solução analítica pode ser desenvolvida. No entanto, grande parte dos problemas de modelagem matemática só podem ser resolvidos através de simulações numéricas.

A modelagem matemática é uma alternativa econômica e poderosa à experimentação, e pode desempenhar papel importante na quantificação e compreensão dos fenômenos físico-químicos, bem como, nas características de desempenho das DEFCs. Estudos experimentais possuem algumas desvantagens, principalmente pelo fato de serem trabalhosos e caros. Os sistemas de DEFCs são compostos por processos físico-químicos complicados, que são difíceis de entender apenas por investigações experimentais. Além disso, a modelagem da DEFC nos permite compreender melhor os fluxos que ocorrem durante a sua operação, podendo levar a melhorias na sua concepção, desempenho e expectativa de vida [65].

3.1 Equações Governantes

Para o desenvolvimento do modelo matemático tridimensional, algumas hipóteses são assumidas para as equações governantes que modelam o movimento dos fluidos:

1. Considera-se o fluido incompressível, uma vez que os valores para a densidade da mistura etanol (1M) e água (3M) inserida no lado do ânodo são próximas, e se tem apenas o oxigênio sendo inserido no lado do cátodo;

2. Considera-se um escoamento monofásico no ânodo e no cátodo. As espécies etanol, água, dióxido de carbono, acetaldeído e ácido acético para o lado do ânodo são consideradas em estado líquido e no lado do cátodo considera-se apenas a presença do oxigênio e do vapor d'água no estado gasoso;
3. As propriedades físicas e de transporte (massa específica, viscosidade e permeabilidade) foram consideradas constantes, de acordo com dados relatados na literatura;
4. A camada de difusão consiste de fibras inativas de carbono, partículas de carbono e um espaço onde não ocorre reações químicas [34], sendo esta tratada como uma camada porosa.

As equações para o escoamento e transporte das espécies têm a mesma forma para o ânodo e para o cátodo. As equações governantes são dadas pela equação da conservação de massa, equação da quantidade de movimento e equação das espécies químicas. Além disso, o modelo considera todas as perdas sobre potenciais de ativação, ôhmica e de concentração. O conjunto de equações é dado por:

3.1.1 Equação da conservação de massa

A Lei da conservação de massa afirma que a matéria pode ser alterada de uma forma para outra, as misturas podem ser separadas ou feitas, e substâncias puras podem ser decompostas, mas a quantidade total de massa permanece constante. Sempre que a matéria sofre uma alteração, a massa total dos produtos da mudança é, dentro de limites mensuráveis, o mesmo que a massa total dos reagentes. A equação da conservação de massa para fluido incompressível pode ser expressa por

$$\nabla \cdot u = 0 \quad (3.1)$$

onde u é o vetor velocidade com componentes nas direções x , y e z . Para simplificar a notação, não usa-se o símbolo de vetor "→".

3.1.2 Equação da quantidade de movimento

Boa parte dos problemas de escoamento de fluidos podem ser matematicamente descritos utilizando a equação de conservação de massa e a equação da quantidade de movimento. A quantidade de movimento é dada por

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho u \cdot \nabla u = -\nabla p + \mu \nabla^2 u + \rho S_u \quad (3.2)$$

onde ρ é a densidade, μ é a viscosidade do fluido e p é a pressão. Na Tabela 3.1 apresenta-se os termos fontes S_u , onde ε_{cd} é porosidade da camada de difusão, ε_{cc} é a porosidade da camada catalisadora, k é a permeabilidade da água (k_{H_2O}) no ânodo e a permeabilidade do oxigênio (k_{O_2}) no cátodo. A equação para a pressão é obtida a partir da equação de Poisson, que resulta de operações matemáticas utilizando a equação da conservação da massa e as equações para a quantidade de movimento em três dimensões. A velocidade do fluido nas camadas de difusão e catalisadora são descritas pela Lei de Darcy [66] ($\nabla p = -\frac{\mu}{k}u$) e na membrana é assumido velocidade tendendo a zero [62].

Tabela 3.1: Termo fonte S_u para o ânodo e para o cátodo.

	Canais	Camada de difusão	Camada catalisadora
S_u	0	$-\varepsilon_{cd} \frac{\mu}{k} u$	$-\varepsilon_{cc} \frac{\mu}{k} u$

3.1.3 Equação das espécies químicas

A equação para o transporte das espécies pode ser escrita como

$$\rho \frac{\partial X_k}{\partial t} + \rho u \cdot \nabla X_k = \rho D_k^{\text{ef}} \nabla^2 X_k + S_k, \quad \text{com} \quad \sum_k X_k = 1. \quad (3.3)$$

onde X_k é a fração molar da espécie k e D_k^{ef} é o coeficiente de difusão efetivo da componente k th. Nas Tabelas 3.2 e 3.3 apresenta-se os termos fontes S_k , onde j_a é a densidade de corrente de transferência no ânodo, j_c é a densidade de corrente de transferência no cátodo, $j_{\text{Xover}}^{\text{pdc}}$ é a pseudo densidade de corrente gerada devido à passagem de etanol do

ânodo para o cátodo, F é a constante de Faraday e M_{Et} , M_{H_2O} , M_{O_2} , M_{CO_2} e M_{CH_3CHO} representam a massa molar do etanol, água, oxigênio, dióxido de carbono e acetaldeído, respectivamente. O termo fonte, S_k , é assumido igual a zero nos canais de entrada e saída e na camada de difusão do ânodo e do cátodo.

Tabela 3.2: Termo fonte S_k no catalisador do ânodo.

etanol	água	acetaldeído	dióxido de carbono
$-\frac{M_{Et}}{2F}(j_a + j_{xover}^{pdc})$	$-\frac{M_{H_2O}}{F}j_a$	$\frac{5M_{CH_3CHO}}{14F}j_a$	$\frac{2M_{CO_2}}{7F}j_a$

Tabela 3.3: Termo fonte S_k no catalisador do cátodo.

oxigênio	água
$-\frac{M_{O_2}}{4F}(j_c + j_{xover}^{pdc})$	$\frac{M_{H_2O}}{2F}(j_c + j_{xover}^{pdc})$

Os termos fontes, S_k , foram obtidos considerando o conjunto de reações (2.4), (2.5), (2.6) e (2.2) para a oxidação do etanol e redução do oxigênio. Para o termo fonte do etanol, $-\frac{M_{Et}}{2F}(j_a + j_{xover}^{pdc})$, por exemplo, tem-se que para cada molécula de etanol (M_{Et}) consumido, 2 elétrons ($2F$) são gerados (reação (2.4)). O termo $(j_a + j_{xover}^{pdc})$ representa a densidade de corrente na superfície do catalisador mais a densidade de corrente gerada devido à passagem de etanol através da membrana. Desse modo, o modelo tridimensional considera o consumo de etanol na camada catalisadora e as perdas devido à passagem de etanol do ânodo para o cátodo. O sinal de menos significa que o etanol está sendo consumido. Deduções semelhantes podem ser encontradas em trabalhos para células de combustível que utilizam hidrogênio e metanol [61–64, 67–71]. A difusividade efetiva é dada por

$$D_k^{ef} = D_k \varepsilon^{3/2}. \quad (3.4)$$

onde ε é a porosidade e D_k é a difusividade.

3.2 Passagem de etanol

O etanol é conhecido por ter taxa de passagem inferior e afetar menos severamente o desempenho do cátodo do que o metanol devido à sua menor permeabilidade através da membrana. A passagem de etanol do ânodo para o cátodo tem sido quantificada por um número relevante de trabalhos [72–76]. Os modelos matemáticos foram capazes de descrever o comportamento do etanol e fatores que influenciam a DEFC [2, 55] e mostraram que a taxa de passagem de etanol aumentou linearmente com a variação da concentração do etanol na entrada para um máximo de 10 M. Algumas estratégias estão sendo aplicadas para reduzir a passagem de etanol, dentre elas, tem-se: a baixa concentração de etanol, uma camada catalisadora mais espessa no ânodo, cinética de oxidação mais rápida no catalisador do ânodo e a modificação da membrana Nafion® [77].

A passagem de etanol através da membrana é causada pela difusão e arrasto eletro-osmótico, que é calculada por [2, 56]

$$j_{\text{xover}} = \frac{X_{EtOH} e^{v^m/k^m}}{e^{v^m/k^m} - 1} v^m, \quad (3.5)$$

onde $k^m = D_{EtOH}^m / \delta_m$ é o coeficiente de transferência de massa do etanol na PEM e $v^m = M_{H_2O} N_{H_2O}^m / \rho_{H_2O}$ é velocidade superficial da água através da PEM. O transporte de água através da membrana é dado por

$$N_{H_2O}^m = \lambda_{H_2O} \frac{I}{F}. \quad (3.6)$$

A densidade de corrente da célula, I , é expressa da seguinte forma:

$$I = \int_0^{\delta_{cc,a}} j_a dz, \quad (3.7)$$

onde $\delta_{cc,a}$ é a espessura da camada catalisadora. Assim, pode-se determinar a pseudo densidade de corrente formada no cátodo devido à passagem de etanol através da membrana, pela Equação (3.8):

$$j_{\text{xover}}^{pdc} = \frac{j_{\text{xover}}}{12F}. \quad (3.8)$$

3.3 Voltagem da Célula de Combustível

A DEFC é dividida em duas partes, o ânodo e o cátodo. Além disso, tanto o ânodo quanto o cátodo são subdivididos em outras três partes: os canais, a camada de difusão e a camada catalisadora. Cada parte da célula desempenha função importante em sua performance.

3.3.1 Ânodo

A Figura 3.1 mostra o lado do ânodo da célula de combustível. Ele é responsável por receber o combustível e conduzir as reações de oxidação do etanol. Para cada molécula de etanol, três moléculas de água são consumidas e 12 elétrons são produzidos durante a reação eletroquímica. A oxidação completa do etanol requer a quebra da ligação C-C, que não é fácil em temperaturas de funcionamento da célula menor que 100 °C, e conduz à formação de produtos intermediários, ao invés da conversão completa do etanol em dióxido de carbono. Por isso, perdas sobre potenciais são significativamente mais elevadas na interface ânodo/membrana, além de provocar a perda de umidade da membrana levando a baixa condutividade dos prótons. Uma forma de reduzir esse problema é o desenvolvimento de catalisadores anódicos capazes de quebrar a ligação C-C, com boa condutividade iônica e com boa tolerância ao etanol e seus derivados.

3.3.2 Cátodo

A Figura 3.2 mostra o lado do cátodo da célula de combustível. Ele é responsável por receber o oxidante e conduzir as reações de redução do oxigênio. Os catalisadores tipicamente utilizados no cátodo das DEFCs são semelhantes aos utilizados nas PEMFCs tradicionais. No entanto, considerações são feitas para o efeito da passagem do etanol através da membrana e o seu efeito sobre o material do catalisador do cátodo. Sendo assim, o material utilizado no cátodo precisa, além da sua elevada ati-

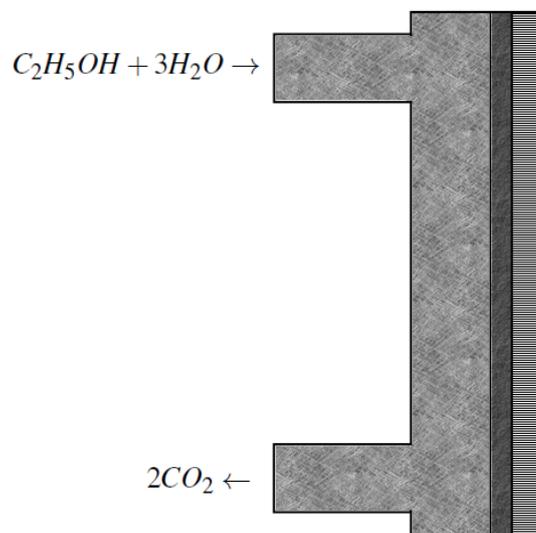


Figura 3.1: Lado do ânodo na DEFC.

vidade catalítica para a reação de redução do oxigênio, ser suficientemente tolerante ao etanol. Como o etanol é conhecido por adsorver na superfície do catalisador, os locais disponíveis para adsorção do oxigênio tornam-se restritos levando à redução na atividade do catalisador de platina para a reação de redução do oxigênio [30].

3.3.3 Membrana

A membrana fica localizada entre os catalisadores do ânodo e do cátodo. Ela é responsável pela condução dos prótons do catalisador anódico para o catalisador catódico. O bom funcionamento da membrana está diretamente relacionado ao bom desempenho da célula de combustível. Em comparação ao metanol, o etanol tem baixa permeabilidade através da membrana Nafion[®] [73, 78–89]. No entanto, o etanol que atravessa do ânodo para o cátodo, compete com o oxigênio por lugares de adsorção no catalisador do cátodo (como dito anteriormente) [74, 76]. Apesar da oxidação eletroquímica mais lenta do etanol no catalisador Pt/C do cátodo, ele ainda afeta negativamente o sobre potencial do cátodo culminando em menor eficiência da célula de combustível. Os produ-

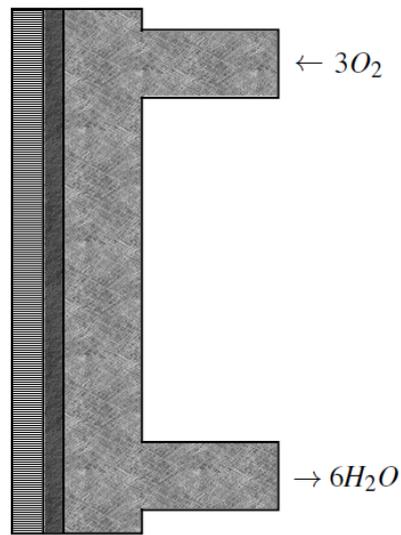


Figura 3.2: Lado do cátodo na DEFC.

tos intermediários, resultantes da oxidação parcial do etanol na superfície do cátodo, podem ter efeito prejudicial (envenenamento) do catalisador catódico. Assim, o cruzamento de etanol através da membrana tem efeito negativo sobre o desempenho e eficiência global da célula de combustível.

3.3.4 Perdas sobre potenciais

Uma das razões pelas quais a modelagem da célula de combustível é importante é a necessidade de se determinar o porque da voltagem efetiva de uma célula de combustível ser diferente da voltagem teórica termodinamicamente prevista. Isso ocorre, principalmente, devido às perdas sobre potenciais na interface eletrodo/membrana. Neste caso, a voltagem global da célula pode ser obtida usando a seguinte relação

$$V_{cell} = E_{cel}^0 - \eta_{ativ,a} - \eta_{ativ,c} - \eta_{ohm} - \eta_{con,a} - \eta_{con,c} \quad (3.9)$$

onde $\eta_{ativ,a}$ e $\eta_{ativ,c}$ são as perdas devido à ativação, η_{ohm} as perdas devido à resistência ôhmica, $\eta_{con,a}$ e $\eta_{con,c}$ as perdas devido à concentração, V_{cell} é a voltagem da célula e E_{cel}^0 é o potencial reversível da DEFC.

A modelagem da célula de combustível envolve basicamente a previsão de perdas de voltagem em uma dada densidade de corrente para certo conjunto de condições de operação. Como em qualquer processo envolvendo reações químicas, a velocidade de reação e a equação que prevê essa velocidade, são essenciais para o desenvolvimento do modelo de previsão das perdas sobre potenciais. Fontes de energia eletroquímica, baterias e a célula de combustível comumente usam a densidade de corrente como a versão eletroquímica da velocidade de reação [90].

A equação de Butler-Volmer é uma das relações fundamentais em eletroquímica e descreve como a corrente elétrica num eletrodo depende do potencial desse eletrodo [91]. A velocidade de reação eletroquímica da eletro-oxidação do etanol no catalisador do ânodo e a velocidade de redução do oxigênio no catalisador do cátodo são descritas usando a equação de Butler-Volmer modificada [2, 36, 37, 55, 61, 92, 93], dadas, respectivamente, por

$$j_a = j_0 \frac{X_{Et}}{X_{Et}^{ref}} \exp\left(\frac{\alpha_a n F}{RT} \eta_a\right), \quad (3.10)$$

$$j_c + j_{xover}^{pdc} = j_0 \frac{X_{O_2}}{X_{O_2}^{ref}} \exp\left(\frac{\alpha_c n F}{RT} \eta_c\right), \quad (3.11)$$

onde j_0 é a densidade de corrente de troca (no ânodo e no cátodo), X_{Et} é a fração molar de etanol na camada catalisadora, X_{Et}^{ref} é a fração molar de referência do etanol, X_{O_2} é a fração molar do oxigênio na camada catalisadora, $X_{O_2}^{ref}$ é a fração molar de referência do oxigênio, α_a é o coeficiente de transferência de carga no ânodo, α_c é o coeficiente de transferência de carga no cátodo, n é o número de elétrons transferidos, R representa a constante universal dos gases ideais, T é a temperatura, η_a é o sobre potencial no ânodo e η_c o sobre potencial no cátodo. Considera-se a Figura 3.3 para a indicação dos parâmetros utilizados no cálculo das perdas sobre potenciais e para apresentação dos resultados numéricos, onde $\delta_{cd,a}$ é a espessura da camada de difusão do ânodo, $\delta_{cc,a}$ é a espessura da camada catalisadora do ânodo, δ_m é a espessura da membrana, $\delta_{cc,c}$ é a espessura da camada catalisadora do cátodo e $\delta_{cd,c}$ é a espessura da camada de difusão do cátodo. Esta figura representa um corte no meio da célula de combustível na direção do eixo z mostrado na Figura 2.1.

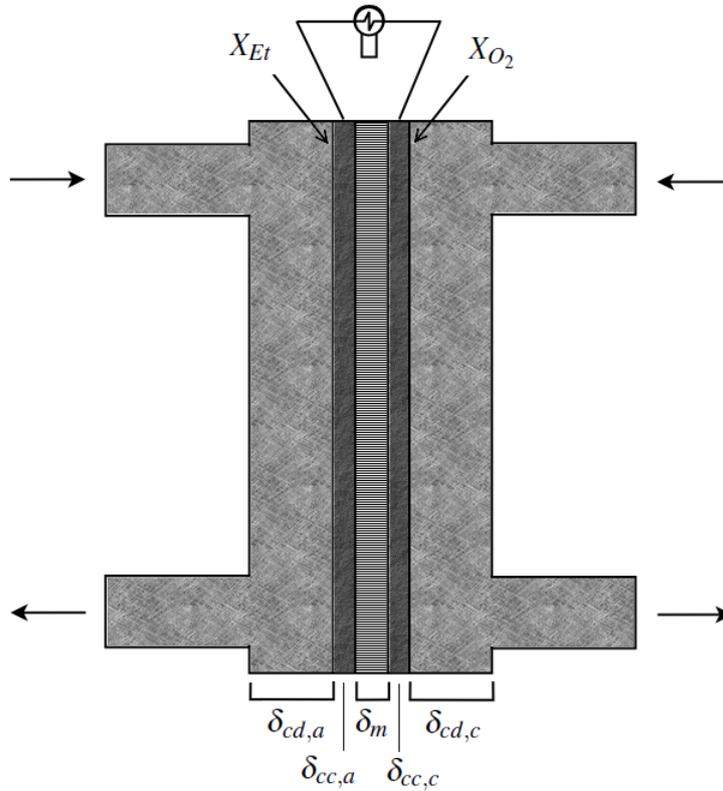


Figura 3.3: Esquema bidimensional da DEFC.

3.3.4.1 Sobre potencial de ativação

No processo de reação química, os reagentes geralmente devem superar a barreira da energia de ativação. Em reações eletroquímicas de transferência de carga, os reagentes devem não apenas superar uma barreira de energia térmica, mas também um potencial elétrico. Assim, uma fração da voltagem da célula perde-se para condução das reações eletroquímicas, que transferem os elétrons para/ou a partir dos eletrodos. Esta polarização por ativação é uma perda muito importante quando as reações eletroquímicas são controladas pela cinética lenta dos eletrodos [94]. A relação entre as perdas de ativação no ânodo e a densidade de corrente foi apresentada no trabalho de Pramanik e Basu [36] e é dada por:

$$\eta_{ativ,a} = \frac{RT}{\alpha_a n F} \ln \left[\frac{j_a}{(X_{Et} X_{H_2O})^{0.25}} \right], \quad (3.12)$$

onde X_{H_2O} é a fração molar da água na camada catalisadora. As perdas devido à ativação no cátodo são normalmente omitidas devido à cinética de redução do oxigênio no eletrocatalisador de platina ser excelente comparada à oxidação do etanol em catalisadores baseados em Pt [36, 95–97]. No entanto, um dos objetivos desse trabalho é analisar as perdas individuais que ocorrem durante a operação da célula de combustível. Sendo assim, as perdas por ativação no cátodo podem ser estimadas a partir da equação de Tafel [11, 12, 94, 98], resultando em

$$\eta_{ativ,c} = \frac{RT}{\alpha_c n F} \ln \left(\frac{j_c + j_{xover}^{pdc}}{j_0} \right). \quad (3.13)$$

3.3.4.2 Perdas ôhmicas

A influência das perdas ôhmicas na voltagem da célula de combustível tem sido analisada em diversos trabalhos [2, 12, 34, 36, 57]. Na modelagem das perdas ôhmicas é considerada a condutividade iônica da membrana e as perdas na interface eletrodo/membrana. As perdas ôhmicas podem ser expressas de acordo com a Lei Ôhmica dada por [12]

$$\eta_{ohm} = j_a \frac{\delta_m}{\sigma_m}, \quad (3.14)$$

onde δ_m é a espessura da membrana e σ_m é a condutividade iônica para uma membrana adequadamente hidratada, dada por:

$$\sigma_m = \sigma_m^{ref} 1268 \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right). \quad (3.15)$$

3.3.4.3 Sobre potenciais de concentração

Devido as limitações na transferência de massa e rápidas reações na superfície do eletrodo para elevada densidade de corrente, tem-se o surgimento de um sobre potencial de concentração no ânodo e no cátodo. A equação para tais sobre potenciais de concentração são dadas, respectivamente, pelas equações (3.16) e (3.17) [2, 12, 36]:

$$\eta_{con,a} = \left(\frac{RT}{\alpha_a n F} \right) \ln \left(\frac{j_a}{j_0(1 + j_a)} \right), \quad (3.16)$$

$$\eta_{con,c} = \left(\frac{RT}{\alpha_c nF} \right) \ln \left(\frac{j_c + j_{xover}^{pdc}}{j_0(1 - j_c N)} \right). \quad (3.17)$$

Assim, a voltagem da célula pode ser reescrita substituindo (3.12), (3.13), (3.14), (3.16) e (3.17) em (3.9), resultando na Equação (3.18):

$$\begin{aligned} V_{cell} &= E_{cel}^0 - E_{cel}^0 - \eta_{ativ,a} - \eta_{ativ,c} - \eta_{ohm} - \eta_{con,a} - \eta_{con,c} \\ &= E_{cell}^0 - \frac{RT}{\alpha_a nF} \ln \left[j_a (X_{Et} X_{H_2O})^{-0.25} \right] - \frac{RT}{\alpha_c nF} \ln \left(\frac{j_c + j_{xover}^{pdc}}{j_0} \right) \\ &\quad - j_a \frac{\delta_m}{\sigma_m} - \left(\frac{RT}{\alpha_a nF} \right) \ln \left(\frac{j_a}{j_0(1 + j_a)} \right) - \left(\frac{RT}{\alpha_c nF} \right) \ln \left(\frac{j_c + j_{xover}^{pdc}}{j_0(1 - j_c N)} \right). \end{aligned} \quad (3.18)$$

Os parâmetros utilizados para resolver as equações (3.12), (3.14), (3.16) e (3.17) estão listados na Tabela 3.4, Tabela 3.5 e Tabela 3.6.

Tabela 3.4: Parâmetros para diferentes catalisadores e diferentes temperaturas.

Parâmetros	Unidade	Temperatura (K)	Presente modelo	Referências
α_a	adimensional	315	0,36 (Pt-Ru/C)	[99]
		343	0,39 (Pt-Ru/C)	[36]
		363	0,40 (Pt-Ru/C)	[36]
		373	0,2061 (Pt-Ru/MCN)	[34]
		373	0,183 (Pt-Re-Sn/t-MWCNT)	[34]
		373	0,199 (Pt-Re-Sn/MCN)	[34]
α_c	adimensional	315	0,36	[99]
		323	0,37	[99]
		333	0,38	[99]
		373	0,08	[100]
j_0	mA cm^{-3}	315	0,03	[55]
		343	0,04	[36]
		363	0,05	[36]
		373	0,05	assumido

Nas Tabelas 3.7, 3.8 e 3.9 apresenta-se o equacionamento para o escoamento no lado do ânodo e nas Tabelas 3.10, 3.11 e 3.12 apresenta-se o equacionamento para o lado do cátodo.

Tabela 3.5: Parâmetros usados no desenvolvimento do modelo.

Parâmetros de operação	Unidade	Valor
Concentração do etanol na entrada	M	1
Concentração do oxigênio na entrada	M	3
Pressão no ânodo	bar	1
Pressão no cátodo	bar	1,5

Tabela 3.6: Parâmetros usados na modelagem da DEFC.

Parâmetros	Unidades	Presente modelo	Referências
k_{O_2}	cm^2	$1,76 \times 10^{-7}$	[61]
k_{H_2O}	cm^2	$1,0 \times 10^{-7}$	[61]
μ_{O_2}	$g\ cm^{-1}\ s^{-1}$	$2,05 \times 10^{-5}$	[61]
μ_{H_2O}	$g\ cm^{-1}\ s^{-1}$	$4,061 \times 10^{-9}$	[57]
R	$J\ mol^{-1}\ K^{-1}$	8,3144	[36]
F	Coulomb mol^{-1}	96 487	[36]
δ_m	cm	0,00145	[36]
$\delta_{cd,a}$	cm	0.6	assumido
$\delta_{cc,a}$	cm	0,001	[57]
$\delta_{cd,c}$	cm	0.6	assumido
$\delta_{cc,c}$	cm	0,001	[36]
σ_m	$S\ cm^{-1}$	0,1416	[12]
σ_m^{ref}	$S\ cm^{-1}$	0,073	[34]
ε_{cd}	adimensional	0,65	[57]
ε_{cc}	adimensional	0,4	[100]
n	adimensional	12	Eq. (2.1)
N	adimensional	$3,857 \times 10^{-13}$	[36]
M_{Et}	$g\ mol^{-1}$	46,06844	[101]
M_{H_2O}	$g\ mol^{-1}$	18,01528	[36]
M_{CO_2}	$g\ mol^{-1}$	44,01	[101]
M_{CH_3CHO}	$g\ mol^{-1}$	44,05	[101]
D_{Et}^m	$cm^2\ s^{-1}$	$1,19 \times 10^{-6}$	[57]
λ_{H_2O}	adimensional	3,16	[102]
D_{Et/H_2O}	$cm^2\ s^{-1}$	0,1548	[2]
D_{O_2/H_2O}	$cm^2\ s^{-1}$	0,338	[2]
X_{Et}^{ref}	mol	5	[2]
$X_{O_2}^{ref}$	mol	6	[2]

Tabela 3.12: Equacionamento na camada catalisadora do cátodo da DEFC.

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \\
 & \rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho u \frac{\partial u}{\partial x} + \rho v \frac{\partial u}{\partial y} + \rho w \frac{\partial u}{\partial z} = \frac{\partial p}{\partial x} + \mu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right) - \varepsilon_{cc} \frac{\mu}{k_{O_2}} u \\
 & \rho \frac{\partial v}{\partial t} + \rho u \frac{\partial v}{\partial x} + \rho v \frac{\partial v}{\partial y} + \rho w \frac{\partial v}{\partial z} = \frac{\partial p}{\partial y} + \mu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right) - \varepsilon_{cc} \frac{\mu}{k_{O_2}} v \\
 & \rho \frac{\partial w}{\partial t} + \rho u \frac{\partial w}{\partial x} + \rho v \frac{\partial w}{\partial y} + \rho w \frac{\partial w}{\partial z} = \frac{\partial p}{\partial z} + \mu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right) - \varepsilon_{cc} \frac{\mu}{k_{O_2}} w \\
 & \rho \frac{\partial X_{O_2}}{\partial t} + \rho u \frac{\partial X_{O_2}}{\partial x} + \rho v \frac{\partial X_{O_2}}{\partial y} + \rho w \frac{\partial X_{O_2}}{\partial z} = \rho D_{O_2}^{ef} \left(\frac{\partial^2 X_{O_2}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 X_{O_2}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 X_{O_2}}{\partial z^2} \right) - \frac{M_{O_2}}{4F} (j_c + j_{xover}^{pd}) \\
 & \rho \frac{\partial X_{H_2O}}{\partial t} + \rho u \frac{\partial X_{H_2O}}{\partial x} + \rho v \frac{\partial X_{H_2O}}{\partial y} + \rho w \frac{\partial X_{H_2O}}{\partial z} = \rho D_{H_2O}^{ef} \left(\frac{\partial^2 X_{H_2O}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 X_{H_2O}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 X_{H_2O}}{\partial z^2} \right) + \frac{M_{H_2O}}{2F} (j_c + j_{xover}^{pd})
 \end{aligned}$$

4 PROCEDIMENTO DE SOLUÇÃO NUMÉRICO

Neste capítulo, apresenta-se a aproximação utilizando o método em diferenças finitas, o método de Gauss-Seidel e o método de Runge-Kutta simplificado. Inicialmente, discretiza-se o conjunto de equações do modelo tridimensional através do método de diferenças finitas e obtém-se uma solução aplicando o método de Gauss-Seidel iterativo. A fim de acelerar a convergência da solução numérica, aplica-se o método de Runge-Kutta simplificado para integração no tempo.

4.1 Método de diferenças finitas

Neste trabalho, utilizou-se o método de diferenças finitas [103–107] para a discretização do conjunto de equações governantes (3.1), (3.2) e (3.3). Esse método vem sendo uma ferramenta muito utilizada para discretização de problemas envolvendo sistemas de equações diferenciais. Após discretizados, tais problemas podem ser resolvidos computacionalmente, obtendo-se a solução para pontos (x, y, z) . No entanto, malhas precisam ser geradas conforme o fenômeno em estudo e o domínio de interesse. Os pontos da malha ocorrem na intersecção das linhas nas direções x , y e z , onde os espaçamentos são denotados, respectivamente, por Δx , Δy e Δz [108]. No caso de malhas uniformes, tem-se Δx , Δy e Δz constantes.

A ideia básica do método de diferenças finitas é aproximar as derivadas utilizando diferenças [109, 110], sendo estas obtidas a partir do truncamento da série de Taylor ou da interpolação polinomial. Cada ponto da malha é identificado por conjuntos de índices, (i, j, k) , para o caso tridimensional, e cada ponto possui coordenadas $(x_0 + i\Delta x, y_0 + j\Delta y, z_0 + k\Delta z)$, onde o ponto (x_0, y_0, z_0) representa a origem do sistema de coordenadas [108].

As soluções das equações diferenciais discretizadas através do método de diferenças finitas não são exatas por três motivos:

1. O erro de arredondamento - existente devido à precisão finita dos computadores em uso;
2. O erro de truncamento - devido à substituição de um processo infinito por um finito. Esse erro existiria mesmo que se utilizasse uma aritmética de precisão infinita, pois é inerente ao método e independe do computador utilizado;
3. Aproximação numérica das condições de contorno.

Considerando as aproximações em diferenças finitas baseado na série de Taylor aplicado a uma função f , diferenciável n vezes (com $n \geq 0$) no intervalo fechado $[a, b]$, tem-se que

$$f(x) = f(x_0) + \frac{f'(x_0)}{1!}(x-x_0) + \frac{f''(x_0)}{2!}(x-x_0)^2 + \dots + \frac{f^{(n)}(x_0)}{n!}(x-x_0)^n + R_{n+1}, \quad (4.1)$$

onde $\Delta x = x - x_0$ e R é o resto, definido por

$$R_{n+1} = \frac{f^{(n+1)}(\xi)}{(n+1)!}(x-x_0)^{(n+1)}, \quad (4.2)$$

com $\xi \in [x_0, x]$.

A primeira derivada da função f no ponto $x_i = i\Delta x$ pode ser aproximada expandindo $f(x_i + \Delta x)$ em série de Taylor em torno de x_i por

$$f(x_i + \Delta x) = f(x_i) + f'(x_i)\Delta x + \frac{f''(x_i)}{2!}(\Delta x)^2 + \dots \quad (4.3)$$

e considerando uma aproximação de 1ª ordem, resulta

$$f'(x_i) = \frac{f(x_i + \Delta x) - f(x_i)}{\Delta x} + ERRO, \quad (4.4)$$

onde

$$ERRO = \left[-\frac{f''(x_i)}{2!}\Delta x - \frac{f'''(x_i)}{3!}(\Delta x)^2 - \dots \right]. \quad (4.5)$$

A Equação (4.5) é conhecida como erro de truncamento local e indica a diferença entre o valor exato da derivada e sua aproximação numérica, o qual diminui com a redução do espaçamento Δx (refinamento da malha). A Equação (4.4) é conhecida como aproximação em diferenças para frente com erro na ordem de Δx (ou $O(\Delta x)$), e pode ser reescrita como

$$f'(x_i) = \frac{f(x_i + \Delta x) - f(x_i)}{\Delta x} + O(\Delta x). \quad (4.6)$$

Por outro lado, expandindo $f(x_i - \Delta x)$ em série de Taylor em torno de x_i , tem-se

$$f(x_i - \Delta x) = f(x_i) - f'(x_i)\Delta x + \frac{f''(x_i)}{2!}(\Delta x)^2 - \dots \quad (4.7)$$

e, portanto,

$$f'(x_i) = \frac{f(x_i) - f(x_i - \Delta x)}{\Delta x} + O(\Delta x), \quad (4.8)$$

conhecida como a aproximação em diferenças para trás de primeira ordem da função f .

Obtém-se uma aproximação de segunda ordem ($O(\Delta x)^2$) para a primeira derivada de f manipulando as seguintes expansões em série de Taylor:

$$f(x_i + \Delta x) = f(x_i) + f'(x_i)\Delta x + \frac{f''(x_i)}{2!}(\Delta x)^2 + O(\Delta x)^3, \quad (4.9)$$

$$f(x_i - \Delta x) = f(x_i) - f'(x_i)\Delta x + \frac{f''(x_i)}{2!}(\Delta x)^2 - O(\Delta x)^3. \quad (4.10)$$

Fazendo a diferença da Equação (4.9) pela Equação (4.10), tem-se

$$f(x_i + \Delta x) - f(x_i - \Delta x) = 2\Delta x f'(x_i) + O(\Delta x)^3, \quad (4.11)$$

e, portanto,

$$f'(x_i) = \frac{f(x_i + \Delta x) - f(x_i - \Delta x)}{2\Delta x} + O(\Delta x)^2, \quad (4.12)$$

que é conhecida como aproximação em diferenças centrais.

De forma análoga, obtém-se aproximações em diferenças finitas para as derivadas de segunda ordem. Somando as Equações (4.9) e (4.10), tem-se

$$f(x_i + \Delta x) + f(x_i - \Delta x) = 2f(x_i) + (\Delta x)^2 f''(x_i) + O(\Delta x)^4, \quad (4.13)$$

que resulta

$$f''(x_i) = \frac{f(x_i + \Delta x) - 2f(x_i) + f(x_i - \Delta x)}{(\Delta x)^2} + O(\Delta x)^2. \quad (4.14)$$

Assim, a Equação (4.14) é conhecida como a aproximação em diferenças finitas para a derivada de segunda ordem. Para o caso tridimensional, as derivadas espaciais de primeira ordem nas direções x , y e z são dadas por, respectivamente, [111]

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{(i,j,k)}^{(t)} = \frac{f_{(i+1,j,k)}^{(t)} - f_{(i-1,j,k)}^{(t)}}{2\Delta x} + O(\Delta x)^2, \quad (4.15)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{(i,j,k)}^{(t)} = \frac{f_{(i,j+1,k)}^{(t)} - f_{(i,j-1,k)}^{(t)}}{2\Delta y} + O(\Delta y)^2, \quad (4.16)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{(i,j,k)}^{(t)} = \frac{f_{(i,j,k+1)}^{(t)} - f_{(i,j,k-1)}^{(t)}}{2\Delta z} + O(\Delta z)^2. \quad (4.17)$$

E as derivadas espaciais de segunda ordem são aproximadas por

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_{(i,j,k)}^{(t)} = \frac{f_{(i+1,j,k)}^{(t)} - 2f_{(i,j,k)}^{(t)} + f_{(i-1,j,k)}^{(t)}}{(\Delta x)^2} + O(\Delta x)^2, \quad (4.18)$$

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right)_{(i,j,k)}^{(t)} = \frac{f_{(i,j+1,k)}^{(t)} - 2f_{(i,j,k)}^{(t)} + f_{(i,j-1,k)}^{(t)}}{(\Delta y)^2} + O(\Delta y)^2, \quad (4.19)$$

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial z^2}\right)_{(i,j,k)}^{(t)} = \frac{f_{(i,j,k+1)}^{(t)} - 2f_{(i,j,k)}^{(t)} + f_{(i,j,k-1)}^{(t)}}{(\Delta z)^2} + O(\Delta z)^2. \quad (4.20)$$

Para exemplificar a ideia utilizada na aplicação do método de diferenças finitas, considere a equação do calor dada por

$$u_t = bu_{xx}. \quad (4.21)$$

Assim, usando a aproximação em diferenças para frente no termo temporal u_t e diferenças finitas centradas para derivada de segunda ordem no termo espacial u_{xx} , tem-se

$$\frac{u_{i,j,k}^{t+1} - u_{i,j,k}^t}{\Delta t} = b \frac{u_{i+1,j,k}^t - 2u_{i,j,k}^t + u_{i-1,j,k}^t}{(\Delta x)^2}. \quad (4.22)$$

Existem diversos métodos para a solução e integração do sistema de equações resultante, que apresentam vantagens e desvantagens para a solução de equações diferenciais, sejam eles explícitos ou implícitos [112]. A escolha do método normalmente depende da complexidade do problema proposto e da ordem de aproximação desejada. Neste trabalho, empregou-se o método de diferenças finitas centrais para discretização do problema, pois apresenta erro de truncamento aceitável, e o método de Gauss-Seidel iterativo para a solução do problema discretizado.

4.2 Método de Gauss-Seidel iterativo

O método de Gauss-Seidel [113–115] (ou método do deslocamento sucessivo) é um método eficaz para sistemas de médio e grande porte, economizando tempo e esforço computacional [116]. Por exemplo, considere o sistema

$$Ax = b \quad (4.23)$$

onde A é a matriz do sistema. No método de Gauss-Seidel, a solução é calculada para x^{k+1} utilizando valores já determinados nesta iteração. Sendo D a matriz diagonal principal de A , L a matriz triangular inferior e U a matriz triangular superior, tem-se que $A = D + L + U$. Logo,

$$x^{(k+1)} = -(D + L)^{-1}Ux^{(k)} + (D + L)^{-1}b. \quad (4.24)$$

O método de Gauss-Seidel é semi-implícito e converge se um dos seguintes critérios forem atendidos:

1. O critério das linhas

$$\max_{1 \leq i \leq n} \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{|a_{ij}|}{|a_{ii}|} < 1, \quad (4.25)$$

ou se a matriz for estritamente diagonal dominante,

$$|a_{ii}| > \sum_{j=1, j \neq i}^n |a_{ij}| \quad \forall i. \quad (4.26)$$

2. O critério de Sassenfield: Seja $A = (a_{ij})$ uma matriz quadrada de ordem n .

Sejam β_i com $i = 1, 2, \dots, n$, dados por

$$\beta_1 = \sum_{j=2}^n \frac{|a_{1j}|}{|a_{11}|}, \quad (4.27)$$

$$\beta_i = \sum_{j=1}^{i-1} \frac{|a_{ij}|\beta_j}{|a_{ii}|} + \sum_{j=i+1}^n \frac{|a_{ij}|}{|a_{ii}|}. \quad (4.28)$$

Se $\beta = \max_{1 \leq i \leq n} \{\beta_i\} < 1$, então o método de Gauss-Seidel gera uma sequência de vetores convergentes para qualquer que seja a aproximação inicial. Além disso, quanto menor for β , mais rápida será a convergência.

Para se obter a convergência do método de Gauss-Seidel, pode-se aplicar os métodos SOR/SUR (sobre/sub-relaxações sucessivas). A aceleração do método via relaxação é dada por

$$x^{(k+1)} = (1 - w)x^{(k)} + w\hat{x}^{(k+1)} \quad (4.29)$$

onde \hat{x}^{k+1} é valor de x obtido na iteração de Gauss-Seidel em $(k + 1)$ e w é o parâmetro de relaxação. O método de relaxação pode ser classificado da seguinte forma:

1. se $0 < w < 1$, o método utilizado é o de sub-relaxação sucessiva (SUR);
2. se $w = 1$, não há relaxação;
3. se $1 < w < 2$, o método utilizado é o de sobre-relaxação sucessiva (SOR).

Uma vez obtida a solução do problema com o método de Gauss-Seidel, aplica-se o método de Runge-Kutta simplificado para integração no tempo a fim de se obter alta precisão da solução temporal.

4.3 Método de Runge-Kutta simplificado

O método de Runge-Kutta Simplificado [117–121] foi proposto inicialmente por Jameson et al. [122] em 1985 para solução das equações de Euler através do método

de Volumes Finitos. A principal característica desse método é a realização de poucas operações em relação a outros métodos de integração numérica [123]. Além disso, a utilização do método de Runge-Kutta simplificado requer menor memória computacional [124] e o amortecimento dos erros são otimizados. Este método é caracterizado pela possibilidade de escolha de seus coeficientes para obter soluções de acurácia elevada (no tempo). Em geral, utiliza-se mais de dois estágios para estender a região de estabilidade do método. Nesta seção é feita uma breve apresentação deste método, o qual é utilizado para a integração numérica das equações do modelo. O método de Runge-Kutta de três estágios, aplicado a uma equação diferencial ordinária da forma

$$\frac{d}{dt} \vec{W}_{i,j,k} + \vec{R}_{i,j,k} = 0, \quad (4.30)$$

é dado por

$$\vec{W}_{i,j,k}^{(0)} \leftarrow \vec{W}_{i,j,k}^{(n)} \quad (4.31)$$

$$\vec{W}_{i,j,k}^{(r)} \leftarrow \vec{W}_{i,j,k}^{(r-1)} - \alpha_r \Delta t \vec{R}_{i,j,k}^{(r-1)} \quad (4.32)$$

$$\vec{W}_{i,j,k}^{(n+1)} \leftarrow \vec{W}_{i,j,k}^{(3)} \quad \text{com } r = 1, 2, 3, \quad (4.33)$$

onde os sobrescritos n e $n+1$ referem-se ao intervalo de tempo na sequência de integração, $\vec{W}_{i,j,k}$ representa a variável de interesse, $\vec{R}_{i,j,k}$ é o termo fonte, r corresponde ao número de estágios e os coeficientes α_r são dados por $\alpha_1 = \frac{1}{2}$, $\alpha_2 = \frac{1}{2}$ e $\alpha_3 = 1$.

4.4 Condições iniciais e de contorno

O modelo matemático tridimensional para células de combustível requer condições iniciais e de contorno. As condições são definidas para uma célula de combustível com as dimensões apresentadas na Figura 2.1, onde o lado do ânodo e do cátodo possuem 2,5 cm de comprimento, contando do início dos canais de entrada e saída até a membrana.

4.4.1 Condições iniciais

As condições iniciais para as variáveis do problema no ânodo são definidas da seguinte forma:

1. $u = 1 \text{ m/s}$;
2. $v = 0$;
3. $w = 0$;
4. $p = 1 \text{ bar}$;
5. $X_{Et} = 0,25$;
6. $X_{H_2O} = 0,75$;
7. $X_{CO_2} = 0$;
8. $X_{CH_3CHO} = 0$.

onde u , v e w são as componentes de velocidade nas direções x , y e z , respectivamente. E as condições iniciais para as variáveis do problema no cátodo são definidas por:

1. $u = 2 \text{ m/s}$;
2. $v = 0$;
3. $w = 0$;
4. $p = 1,5 \text{ bar}$;
5. $X_{O_2} = 0,21$;
6. $X_{H_2O} = 0$.

Além das condições iniciais, faz-se necessário a definição de condições de entrada. Neste trabalho, o campo de velocidade inserido nos canais de entrada do ânodo e do cátodo apresentam um perfil parabólico definido por $u = U_{in} \left[1 - \left(\frac{y(j) - 8.5}{8.5} \right)^2 \right]$ onde $8 \text{ cm} \leq y(j) \leq 9 \text{ cm}$ indicam os pontos no início dos canais de entrada com $U_{in} = 1$ para o lado do ânodo e $U_{in} = 2$ para o lado do cátodo. As condições de entrada para as variáveis v , w , p , X_{Et} , X_{H_2O} , X_{CO_2} , X_{CH_3CHO} e X_{O_2} assumem os mesmos valores definidos para as condições iniciais.

4.4.2 Condições de contorno

Normalmente, usa-se as condições de Dirichlet e Neumann para definir as variáveis nos contornos. As condições de Dirichlet são implementadas especificando valores nos pontos dos contornos e as condições de Neumann utilizam a aproximação de derivadas, frequentemente via aproximação de primeira ordem. Sendo assim, as condições de contorno para as variáveis do problema nas paredes e na membrana da célula são dadas na Figura 4.1, onde $\psi = [u \ v \ w]^T$. As condições de contorno nas paredes xy , que não foram exibidas na Figura 4.1, possuem fluxos iguais a zero.

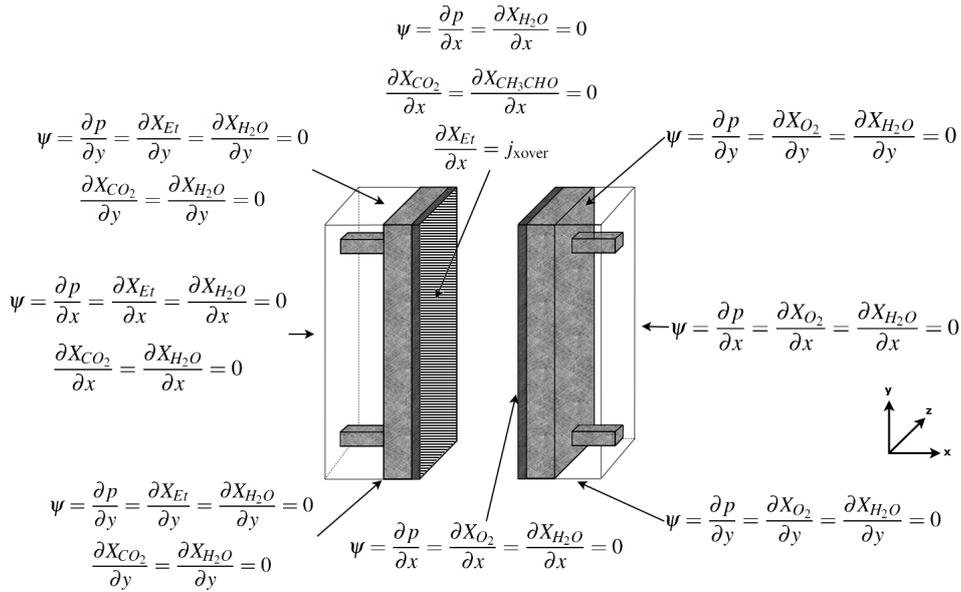


Figura 4.1: Condições de contorno da célula de combustível.

4.5 Estimativas de erro

O método usado para estimar o erro de discretização é o método de Richardson. Para o caso de equações não lineares, o extrapolador de Richardson é formulado visando aproximar a solução exata da equação diferencial parcial usando a ordem formal e soluções em diversas malhas. Se as malhas forem finas o suficiente, então o extrapolador de Richardson é capaz de estimar o erro de discretização com boa acurácia. Dizer que a malha é suficientemente fina significa que foi atingida a faixa de convergência assintótica. No entanto, isso é geralmente complicado em aplicações práticas e acaba sendo necessário trabalhar fora desta faixa, o que pode gerar incertezas nas estimativas do erro de discretização [125]. Para considerar tais incertezas é necessário empregar alguma espécie de medida para gerar uma faixa em torno da melhor solução. Esta faixa indica a região onde a probabilidade de encontrar a solução exata é suficientemente grande. Uma forma de estimar esta incerteza é dada por Roache [126], chamada de Índice de Convergência da Malha (ICM).

Assim, o procedimento de estimativa de erro de Richardson aproxima o erro obtido na solução ϕ_1 com a malha refinada, comparando com a solução obtida para uma malha mais grossa, ϕ_2 , definida por [126]

$$E_1 = \frac{\varepsilon_{21}}{r^p - 1}, \quad (4.34)$$

e

$$E_2 = \frac{r^p \varepsilon_{32}}{r^p - 1}, \quad (4.35)$$

onde ε_{21} é o erro relativo da solução ϕ_1 com a solução ϕ_2 , ε_{32} é o erro relativo da solução ϕ_2 com a solução ϕ_3 , r é a taxa de refinamento entre as malhas e p é a ordem de precisão do método, dada por [127]

$$p = \frac{1}{\ln r} \ln \left(\frac{\varepsilon_{32}}{\varepsilon_{21}} \right). \quad (4.36)$$

Quando ε_{21} ou ε_{32} estão muito próximos de zero, significa que está ocorrendo convergência assintótica ou que a solução exata foi atingida [127]. Neste trabalho

serão utilizadas 3 malhas computacionais com espaçamentos denotados por h_1 , h_2 e h_3 , onde $h_1 < h_2 < h_3$, e $r = h_2/h_1 = h_3/h_2$. Os erros relativos entre duas malhas são dados por:

$$\varepsilon_{21} = \left| \frac{\phi_1 - \phi_2}{\phi_1} \right|, \quad \varepsilon_{32} = \left| \frac{\phi_2 - \phi_3}{\phi_2} \right|. \quad (4.37)$$

Além de atestar a qualidade dos resultados obtidos, o Índice de Convergência da Malha indica o quanto a solução numérica varia com o refinamento da malha e o grau de dependência dessa solução em relação à malha. O resultado obtido para I_{32} deve ser maior do que o resultado obtido para I_{21} . Isso indica que o percentual de variação da malha grossa para a intermediária é maior que da intermediária para a mais fina. Desta forma, pode-se afirmar que se a malha continuar sendo refinada a solução não irá variar significativamente. O ICM utilizado neste trabalho, para três malhas, é dado por:

$$I_{21} = \frac{3\varepsilon_{21}}{r^p - 1} \quad \text{ou} \quad I_{21} = 3|E_1|, \quad (4.38)$$

$$I_{32} = \frac{3r^p \varepsilon_{32}}{r^p - 1} \quad \text{ou} \quad I_{32} = 3|E_2|. \quad (4.39)$$

4.6 Código computacional

A estrutura e as operações lógicas do código desenvolvido em Fortran90 é mostrada na Figura 4.2. O código inicia, faz a leitura dos parâmetros de operação da DEFC, a malha é gerada e as condições iniciais são definidas. O cálculo iterativo inicia, onde serão resolvidas as equações de conservação da massa e quantidade de movimento, equação para o transporte das espécies e a equação para a pressão. Então aplica-se as condições de contorno e calcula-se a voltagem da célula. Um critério de convergência pode ser definido, caso seja satisfeito o código faz a análise dos resultados e os escreve em um arquivo, finalizando o processo; caso contrário, o código volta ao cálculo iterativo e continua a simulação. A simulação numérica e os gráficos foram obtidos a partir dos computadores do Laboratório Integrado de Computação Científica do Instituto da Matemática e Estatística (LICC/IME) - UFRGS.

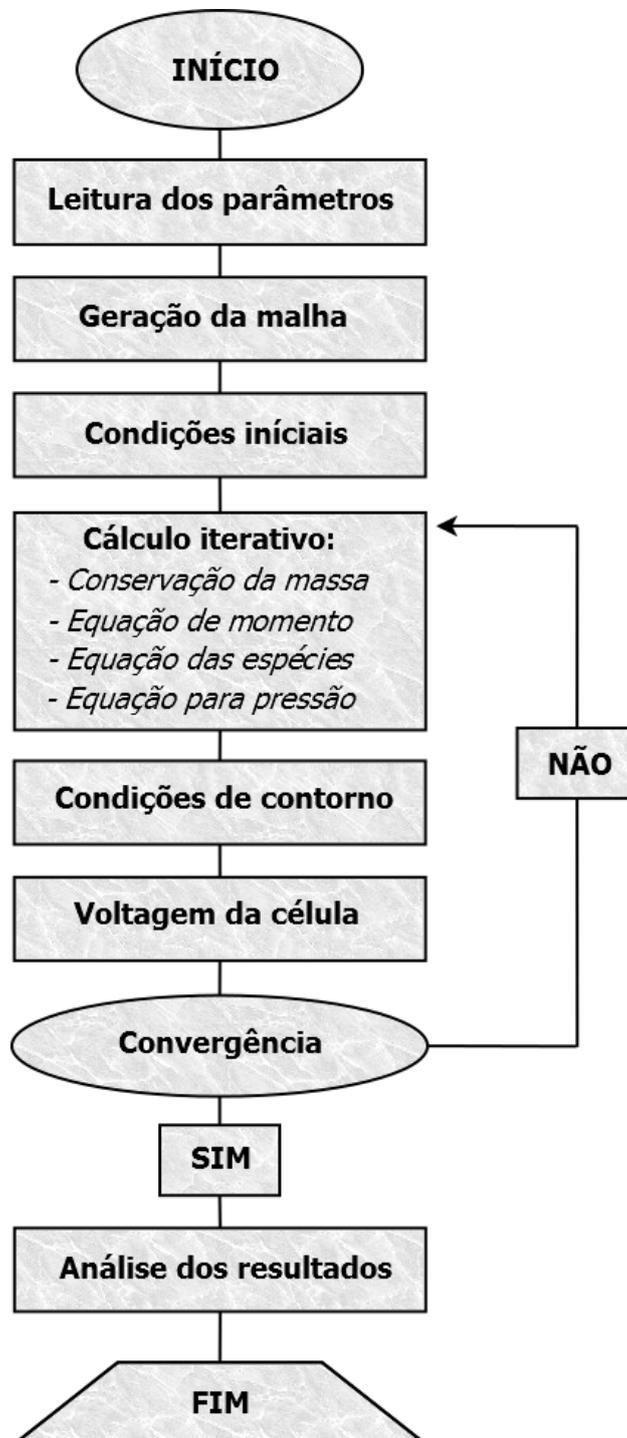


Figura 4.2: Estrutura do código computacional desenvolvido em Fortran90.

5 RESULTADOS

Neste capítulo, apresenta-se uma solução analítica bidimensional para estimar a fração molar do etanol no ânodo e do oxigênio no cátodo. Os resultados do modelo analítico são comparados aos resultados do modelo tridimensional e aos dados experimentais encontrados na literatura. Além disso, apresenta-se resultados para fluxo no interior da célula de combustível, destacando-se a malha utilizada, as isolinhas de velocidade e a fração molar das principais espécies envolvidas na oxidação do etanol e redução do oxigênio. Analisa-se a performance da célula estimando as perdas sobre potenciais que ocorrem durante a operação, realizando comparações para a influência do tipo de catalisador e a influência de diferentes temperaturas de operação. Os resultados obtidos são apresentados em termos da voltagem versus densidade de corrente, e são comparados com dados experimentais obtidos na literatura.

5.1 Solução analítica para células de combustível

Visando simplificar a obtenção da solução analítica para a célula de combustível apresentada na Figura 2.1, considera-se apenas a parte central da camada de difusão do ânodo e do cátodo, situada abaixo dos canais de entrada e acima dos canais de saída. Deste modo, obtém-se uma nova geometria para célula de combustível dada na Figura 5.1.

5.1.1 Análise de escala

A finalidade da análise de ordem de grandeza a seguir é avaliar o funcionamento da célula de combustível a etanol direto mostrada na Figura 5.1. Em outras palavras, o objetivo é obter um modelo que reflete as características essenciais e o comportamento da célula a partir do modelo tridimensional proposto no Capítulo 3.

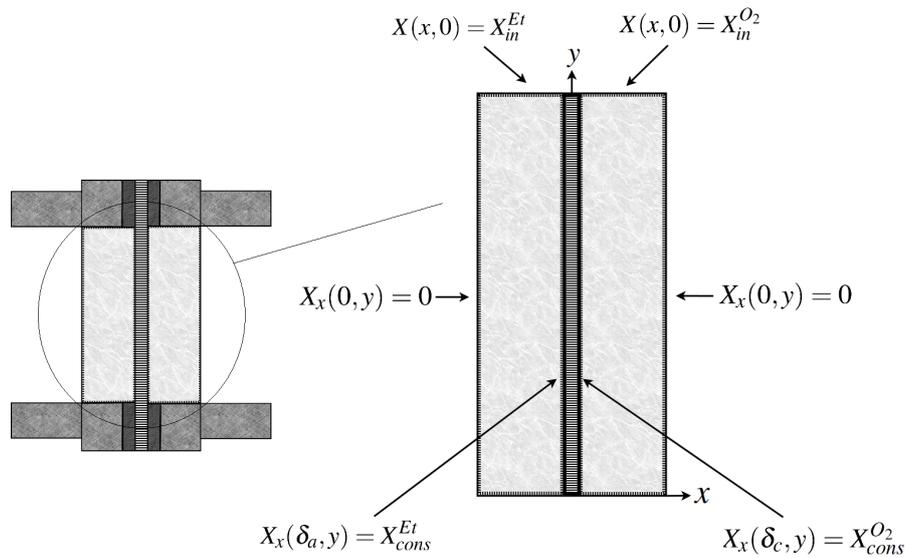


Figura 5.1: Esquema bidimensional modificado da DEFC.

A nova geometria possui uma camada de difusão para o ânodo e uma para o cátodo, onde o catalisador e a membrana foram acoplados, ou seja, considera-se agora apenas a influência do consumo do etanol e do oxigênio na superfície do catalisador localizado na parede direita da camada de difusão do ânodo e na parede esquerda da camada de difusão do cátodo, respectivamente. Com as simplificações, a camada de difusão do ânodo e do cátodo da célula de combustível possui 6 cm de altura e 1 cm de espessura.

O combustível é inserido na parte superior da célula, passando pela camada de difusão e saindo pela parte inferior da célula. A variação de velocidade nesse trajeto é pequena e, por isso, a velocidade em y pode ser considerada constante nesse trecho. Como a espessura da camada de difusão é significativamente menor do que a altura, pode-se considerar a advecção apenas na direção y . Pelo mesmo motivo, a difusão pode ser assumida apenas na direção x , pois o espalhamento em y é pequeno. Em outras palavras, a espessura por onde passa o combustível é significativamente menor do que o trajeto percorrido por este combustível ao ser inserido na parte superior da célula e sair pela parte inferior. Para a obtenção da solução analítica, considera-se apenas o comportamento nas direções x e y . Além disso, pode-se assumir as seguintes hipóteses: (i) regime permanente, (ii) a temperatura da célula de combustível mantém-se constante, (iii) a oxidação do etanol

é dada pelo conjunto de reações (2.4)-(2.6), (iv) a passagem de etanol do ânodo para o cátodo é nula e (v) o termo fonte é assumido igual a zero. A ideia principal da análise de escala é avaliar a importância dos vários termos no modelo. Considerando a equação (3.3) para a fração molar das espécies químicas em duas dimensões, dada por

$$\rho \frac{\partial X_k}{\partial t} + \rho u \frac{\partial X_k}{\partial x} + \rho v \frac{\partial X_k}{\partial y} = \rho D_k^{\text{ef}} \left(\frac{\partial^2 X_k}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 X_k}{\partial y^2} \right) + S_k, \quad (5.1)$$

e aplicando as reduções através da análise de escala e as hipóteses acima, tem-se:

1. Por regime permanente:

$$\rho \cancel{\frac{\partial X_k}{\partial t}} + \rho u \frac{\partial X_k}{\partial x} + \rho v \frac{\partial X_k}{\partial y} = \rho D_k^{\text{ef}} \left(\frac{\partial^2 X_k}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 X_k}{\partial y^2} \right) + S_k. \quad (5.2)$$

2. Considerando a advecção apenas na direção y :

$$\rho u \cancel{\frac{\partial X_k}{\partial x}} + \rho v \frac{\partial X_k}{\partial y} = \rho D_k^{\text{ef}} \left(\frac{\partial^2 X_k}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 X_k}{\partial y^2} \right) + S_k. \quad (5.3)$$

3. Considerando a difusão apenas na direção x :

$$\rho v \frac{\partial X_k}{\partial y} = \rho D_k^{\text{ef}} \left(\frac{\partial^2 X_k}{\partial x^2} + \cancel{\frac{\partial^2 X_k}{\partial y^2}} \right) + S_k. \quad (5.4)$$

4. E assumindo o termo fonte igual a zero:

$$\rho v \frac{\partial X_k}{\partial y} = \rho D_k^{\text{ef}} \frac{\partial^2 X_k}{\partial x^2} + \cancel{S_k}. \quad (5.5)$$

Assim, após tais simplificações, a equação (5.1) é reduzida para:

$$\frac{\partial X_k}{\partial y} = \kappa \frac{\partial^2 X_k}{\partial x^2}, \quad (5.6)$$

onde $\kappa = D_k^{\text{ef}}/v$. A equação (5.6) pode ser resolvida para se obter a variação da fração molar do etanol no ânodo e do oxigênio no cátodo com as respectivas condições apresentadas na Figura 5.1. Com isso, obtém-se um problema que pode ser resolvido a partir de ferramentas matemáticas apropriadas. Neste trabalho, utiliza-se Separação de Variáveis [128–132] e a Transformada de Laplace [132–135] para obtenção da solução do problema. A solução por Transformada de Laplace encontra-se no Apêndice A.

5.1.2 Solução obtida utilizando separação de variáveis

5.1.2.1 Solução no ânodo

Considerando as condições iniciais e de contorno para o ânodo apresentadas na Figura 5.1, juntamente com a equação (5.6), obtém-se o seguinte problema:

$$X_y(x,y) = \kappa X_{xx}(x,y), \quad 0 < x < \delta_a, \quad 0 < y < \delta_h \quad (5.7)$$

$$X(x,0) = X_{in}^{Et}, \quad (5.8)$$

$$X_x(0,y) = 0, \quad (5.9)$$

$$X_x(\delta_a,y) = X_{cons}^{Et}, \quad (5.10)$$

onde δ_a é a espessura da camada de difusão do ânodo, $\delta_h = 0,6$ cm é a altura da célula apresentada na Figura 5.1, X_{in}^{Et} é a fração molar inicial de etanol, X_{cons}^{Et} é a quantidade de etanol que é consumido na superfície do catalisador e κ é uma constante definida por $\kappa = D_k^{ef}/v$, onde v é a velocidade na direção y .

A situação proposta pode ser transformada em um problema com condições de contorno homogêneas aplicando a seguinte transformação:

$$X(x,y) = u(x,y) + a(x^2 + 2\kappa y) + bx. \quad (5.11)$$

Derivando a equação (5.11) uma vez em relação a y e duas vezes em relação a x e substituindo na equação (5.7), obtém-se:

$$u_y(x,y) = \kappa u_{xx}(x,y). \quad (5.12)$$

As condições inicial e de contorno para a equação (5.12) podem ser obtidas a partir das condições (5.8)-(5.10):

1. Aplicando a condição de entrada (5.8) na equação (5.11):

$$X(x,0) = u(x,0) + a(x^2 + 2 \cdot \kappa \cdot 0) + bx = X_{in}^{Et} \quad (5.13)$$

$$\Rightarrow u(x,0) = X_{in}^{Et} - (ax^2 + bx). \quad (5.14)$$

2. Aplicando a condição de contorno (5.9) na equação (5.11):

$$X_x(0,y) = u_x(0,y) + b = 0 \quad (5.15)$$

$$\Rightarrow u_x(0,y) = -b. \quad (5.16)$$

3. Aplicando a condição de contorno (5.10) na equação (5.11):

$$X_x(\delta_a,y) = u_x(\delta_a,y) + 2a\delta_a + b = X_{cons}^{Et} \quad (5.17)$$

$$\Rightarrow u_x(\delta_a,y) = X_{cons}^{Et} - 2a\delta_a - b. \quad (5.18)$$

Fazendo-se $a = X_{cons}^{Et}/2\delta_a$ e $b = 0$, obtém-se um novo problema com condições inicial e de contorno, dado por:

$$u_y(x,y) = \kappa u_{xx}(x,y), \quad (5.19)$$

$$u(x,0) = X_{in}^{Et} - \frac{X_{cons}^{Et}}{2\delta_a} x^2, \quad (5.20)$$

$$u_x(0,y) = 0, \quad (5.21)$$

$$u_x(\delta_a,y) = 0, \quad (5.22)$$

onde a solução do problema original pode ser obtida substituindo a solução $u(x,y)$ na equação (5.23):

$$X(x,y) = u(x,y) + \frac{X_{cons}^{Et}}{2\delta_a} (x^2 + 2\kappa y). \quad (5.23)$$

Por separação de variáveis, supondo que a solução é da forma $u(x,y) = A(x)B(y)$, para $0 < x < \delta_a$ e $y > 0$, tem-se

$$A(x)B'(y) = \kappa A''(x)B(y), \quad (5.24)$$

que conduz a seguinte equação:

$$\frac{A''(x)}{A(x)} = \frac{1}{\kappa} \frac{B'(y)}{B(y)}. \quad (5.25)$$

Como o lado esquerdo só depende de x e o lado direito apenas de y , a solução pode ser dada por uma constante qualquer, $-\lambda$. Assim, tem-se que

$$\frac{A''(x)}{A(x)} = \frac{1}{\kappa} \frac{B'(y)}{B(y)} = -\lambda, \quad (5.26)$$

resultando em

$$A''(x) + \lambda A(x) = 0 \quad \text{e} \quad B'(y) + \lambda \kappa B(y) = 0. \quad (5.27)$$

Pretende-se encontrar soluções não triviais para $A(x)$ e $B(y)$. Inicialmente, analisa-se a solução em $A(x)$, resolvendo o problema dado por:

$$A''(x) + \lambda A(x) = 0, \quad (5.28)$$

$$A'(0) = 0, \quad (5.29)$$

$$A'(\delta_a) = 0. \quad (5.30)$$

Para isso, precisa-se encontrar todas as possíveis constantes λ 's e as funções correspondentes $A(x)$ e $B(y)$ diferentes de zero. Desse modo, três casos precisam ser analisados: $\lambda = 0$, $\lambda < 0$ e $\lambda > 0$.

1º caso: $\lambda = 0$. Tem-se,

$$A''(x) = 0, \quad (5.31)$$

$$A'(0) = 0, \quad (5.32)$$

$$A'(\delta_a) = 0. \quad (5.33)$$

cuja a solução é da forma $A(x) = C_1x + C_2$. Das condições de contorno, resulta $C_1 = 0$ e, portanto, $A(x) = C_2$, onde C_2 é uma constante qualquer. Conclui-se que para $\lambda = 0$ tem-se uma possível solução do problema. Além disso, tomando $\lambda = 0$ na segunda equação em (5.27), tem-se

$$B'(y) = 0 \quad \Rightarrow \quad B(y) = C_3, \quad (5.34)$$

que resulta em

$$u(x, y) = A(x)B(y) = C_2C_3 = a_0. \quad (5.35)$$

2º caso: $\lambda < 0$. Seja $\lambda = -\alpha^2$. Assim,

$$A''(x) - \alpha^2 A(x) = 0, \quad (5.36)$$

$$A'(0) = 0, \quad (5.37)$$

$$A'(\delta_a) = 0. \quad (5.38)$$

cuja equação característica, $r^2 = \alpha^2$, resulta em $r = \pm\alpha$. Portanto, a solução para este caso é da forma $A(x) = C_4 e^{\alpha x} + C_5 e^{-\alpha x}$. Aplicando as condições de contorno, obtém-se $C_4 = C_5 = 0$, resultando na solução trivial $u(x, y) = A(x)B(y) = 0$.

3º caso: $\lambda > 0$. Seja $\lambda = \alpha^2$. Então,

$$A''(x) + \alpha^2 A(x) = 0, \quad (5.39)$$

$$A'(0) = 0, \quad (5.40)$$

$$A'(\delta_a) = 0. \quad (5.41)$$

cuja equação característica, $r^2 = -\alpha^2$, resulta em $r = \pm\alpha i$. Assim, a solução é dada por $A(x) = C_6 \cos(\alpha x) + C_7 \sin(\alpha x)$. Derivando uma vez em relação a x e aplicando as condições de contorno, tem-se

$$A'(0) = -C_6 \alpha \sin(\alpha \cdot 0) + C_7 \alpha \cos(\alpha \cdot 0) = 0 \Rightarrow C_7 = 0, \quad (5.42)$$

e

$$A'(\delta_a) = -C_6 \alpha \sin(\alpha \cdot \delta_a) = 0 \Rightarrow \sin(\alpha \cdot \delta_a) = 0. \quad (5.43)$$

Da equação (5.43) implica que $\alpha = n\pi/\delta_a$ e, portanto, a solução é dada por

$$A_n(x) = C_6 \cos\left(\frac{n\pi x}{\delta_a}\right), \quad \text{com } n = 1, 2, 3, \dots \quad (5.44)$$

Além disso, tomando $\lambda = \alpha^2$ na segunda equação em (5.27), tem-se

$$B'(y) = -\alpha^2 \kappa B(y) \Rightarrow B_n(y) = C_8 e^{-n^2 \pi^2 \kappa y / \delta_a^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (5.45)$$

Portanto, a solução é dada por

$$u(x, y) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n e^{-n^2 \pi^2 \kappa y / \delta_a^2} \cos \frac{n\pi x}{\delta_a}. \quad (5.46)$$

A solução geral pode ser obtida somando os resultados dos dois casos possíveis de λ . Assim, pelas equações (5.35) e (5.46), tem-se

$$u(x, y) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n e^{-n^2 \pi^2 \kappa y / \delta_a^2} \cos \frac{n\pi x}{\delta_a}, \quad (5.47)$$

ou ainda,

$$u(x, y) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n e^{-n^2 \pi^2 \kappa y / \delta_a^2} \cos \frac{n\pi x}{\delta_a}. \quad (5.48)$$

As constantes a_0 e a_n podem ser obtidas a partir da condição de entrada (5.20).

Aplicando (5.20) na solução (5.48), tem-se

$$u(x, 0) = X_{in}^{Et} - \frac{X_{cons}^{Et}}{2\delta_a} x^2 = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cos \frac{n\pi x}{\delta_a}. \quad (5.49)$$

Sabendo que

$$\int_0^{\delta_a} \cos \frac{m\pi x}{\delta_a} \cos \frac{n\pi x}{\delta_a} dx = \begin{cases} 0, & \text{se } m \neq n, \\ \delta_a, & \text{se } m = n = 0, \\ \frac{\delta_a}{2}, & \text{se } m = n > 0, \end{cases} \quad (5.50)$$

e integrando de 0 a δ_a a equação (5.49), resulta em:

$$\int_0^{\delta_a} \left(X_{in}^{Et} - \frac{X_{cons}^{Et}}{2\delta_a} x^2 \right) \cos \frac{m\pi x}{\delta_a} dx = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \int_0^{\delta_a} \cos \frac{m\pi x}{\delta_a} \cos \frac{n\pi x}{\delta_a} dx, \quad (5.51)$$

onde os seguintes casos são analisados: $m = n = 0$ e $m = n > 0$.

1º caso: $m = n = 0$. Pela equação (5.51), tem-se

$$\int_0^{\delta_a} \left(X_{in}^{Et} - \frac{X_{cons}^{Et}}{2\delta_a} x^2 \right) dx = a_0 \delta_a, \quad (5.52)$$

que resulta em

$$a_0 = X_{in}^{Et} - \frac{X_{cons}^{Et} \delta_a}{6}. \quad (5.53)$$

2º caso: $m = n > 0$. Pela equação (5.51), tem-se

$$a_n = \frac{2}{\delta_a} \int_0^{\delta_a} \left(X_{in}^{Et} - \frac{X_{cons}^{Et}}{2\delta_a} x^2 \right) \cos \frac{n\pi x}{\delta_a} dx, \quad (5.54)$$

que resulta em

$$a_n = \begin{cases} \frac{2\delta_a X_{cons}^{Et}}{n^2 \pi^2}, & \text{se } n \text{ é ímpar,} \\ -\frac{2\delta_a X_{cons}^{Et}}{n^2 \pi^2}, & \text{se } n \text{ é par.} \end{cases} \quad (5.55)$$

Quando $m \neq n$, implica que os fatores do somatório que aparecem no lado direito da equação (5.51) são todos iguais a zero. Este fato foi utilizado na obtenção dos coeficientes a_0 e a_n obtidos acima.

Portanto, a solução geral da equação (5.19) pode ser obtida a partir das equações (5.53), (5.55) e (5.47), que resulta em

$$u(x, y) = X_{in}^{Et} - \frac{X_{cons}^{Et} \delta_a}{6} + \frac{2\delta_a X_{cons}^{Et}}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^2} e^{-n^2 \pi^2 \kappa y / \delta_a^2} \cos \frac{n\pi x}{\delta_a}. \quad (5.56)$$

Finalmente, a solução do problema original pode ser obtida substituindo a equação (5.56) na equação (5.23). Assim, a fração molar do etanol na camada de difusão do ânodo pode ser obtida através de:

$$X(x, y) = X_{in}^{Et} - \frac{X_{cons}^{Et} \delta_a}{6} + \frac{X_{cons}^{Et}}{2\delta_a} (x^2 + 2\kappa y) + \frac{2\delta_a X_{cons}^{Et}}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^2} e^{-n^2 \pi^2 \kappa y / \delta_a^2} \cos \frac{n\pi x}{\delta_a}. \quad (5.57)$$

5.1.2.2 Solução no cátodo

Analogamente, a fração molar do oxigênio na camada de difusão do cátodo pode ser obtida através da solução do problema:

$$X_y(x, y) = \kappa X_{xx}(x, y), \quad 0 < x < \delta_c, \quad 0 < y < \delta_h \quad (5.58)$$

$$X(x, 0) = X_{in}^{O_2}, \quad (5.59)$$

$$X_x(0, y) = 0, \quad (5.60)$$

$$X_x(\delta_c, y) = X_{cons}^{O_2}, \quad (5.61)$$

onde δ_c é a espessura da camada de difusão do cátodo, $\delta_h = 0,6$ cm é a altura da célula apresentada na Figura 5.1, $X_{in}^{O_2}$ é a fração molar inicial do oxigênio e $X_{cons}^{O_2}$ é a quantidade

de oxigênio que é consumido na superfície do catalisador do cátodo. A solução no cátodo é tomada de 0 a δ_c no sentido contrário ao utilizado no ânodo.

Supõe-se que a solução $X(x, y)$ pode ser reescrita da forma,

$$X(x, y) = u(x, y) + a(x^2 + 2\kappa y) + bx, \quad (5.62)$$

e derivando uma vez em relação a y e duas vezes em relação a x e substituindo na equação (5.58), obtém-se:

$$u_y(x, y) = \kappa u_{xx}(x, y). \quad (5.63)$$

Aplicando-se as condições (5.59)-(5.61) na equação (5.62), tem-se um novo problema com as devidas condições inicial e de contorno, dado por:

$$u_y(x, y) = \kappa u_{xx}(x, y), \quad (5.64)$$

$$u(x, 0) = X_{in}^{O_2} - \frac{X_{cons}^{O_2}}{2\delta_c} x^2, \quad (5.65)$$

$$u_x(0, y) = 0, \quad (5.66)$$

$$u_x(\delta_c, y) = 0. \quad (5.67)$$

Procedendo de forma semelhante ao que foi feito para o lado do ânodo, resulta nas equações:

$$X''(x) + \lambda X(x) = 0 \quad \text{e} \quad Y'(y) + \lambda \kappa Y(y) = 0. \quad (5.68)$$

As equações em (5.68) devem satisfazer a solução não trivial do problema. Analisa-se inicialmente o problema em $A(x)$,

$$A''(x) + \lambda A(x) = 0, \quad (5.69)$$

$$A'(0) = 0, \quad (5.70)$$

$$A'(\delta_c) = 0, \quad (5.71)$$

para três possíveis valores: $\lambda = 0$, $\lambda < 0$ e $\lambda > 0$. Para $\lambda < 0$ resulta na solução trivial e para $\lambda = 0$ tem-se $u(x, y) = u_0$.

Para $\lambda > 0$, considere $\lambda = \alpha^2$. A solução geral é dada por $A(x) = D_1 \cos(\alpha x) + D_2 \sin(\alpha x)$. Derivando uma vez em relação a x e aplicando as condições de contorno, tem-se $D_2 = 0$ e $\alpha = n\pi/\delta_c$. Portanto, a solução geral é dada por

$$A_n(x) = D_1 \cos\left(\frac{n\pi x}{\delta_c}\right), \quad \text{com } n = 1, 2, 3, \dots \quad (5.72)$$

Além disso, tomando $\lambda = \alpha^2$ na segunda equação em (5.68), tem-se

$$B'(y) = -\alpha^2 \kappa B(y) \Rightarrow B_n(y) = D_3 e^{-n^2 \pi^2 \kappa y / \delta_c^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (5.73)$$

Portanto, a solução é dada por

$$u(x, y) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n e^{-n^2 \pi^2 \kappa y / \delta_c^2} \cos \frac{n\pi x}{\delta_c}. \quad (5.74)$$

A solução geral é obtida somando a solução dos dois casos possíveis de λ .

Assim, resulta

$$u(x, y) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n e^{-n^2 \pi^2 \kappa y / \delta_c^2} \cos \frac{n\pi x}{\delta_c}. \quad (5.75)$$

ou ainda,

$$u(x, y) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n e^{-n^2 \pi^2 \kappa y / \delta_c^2} \cos \frac{n\pi x}{\delta_c}, \quad (5.76)$$

Utilizando a condição inicial (5.65) na solução (5.76), tem-se

$$u(x, 0) = X_{in}^{O_2} - \frac{X_{cons}^{O_2}}{2\delta_c} x^2 = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cos \frac{n\pi x}{\delta_c}. \quad (5.77)$$

Lembrando das soluções indicadas em (5.50) e tomando a integral de 0 a δ_c na equação (5.77), resulta:

$$\int_0^{\delta_c} \left(X_{in}^{O_2} - \frac{X_{cons}^{O_2}}{2\delta_c} x^2 \right) \cos \frac{m\pi x}{\delta_c} dx = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \int_0^{\delta_c} \cos \frac{m\pi x}{\delta_c} \cos \frac{n\pi x}{\delta_c} dx, \quad (5.78)$$

onde os seguintes casos são analisados: $m = n = 0$ e $m = n > 0$.

1º caso: $m = n = 0$. Pela equação (5.78), tem-se

$$a_0 = X_{in}^{O_2} - \frac{X_{cons}^{O_2} \delta_c}{6}. \quad (5.79)$$

2º caso: $m = n > 0$. Pela equação (5.78), tem-se

$$a_n = \begin{cases} \frac{2\delta_c X_{c\text{ons}}^{O_2}}{n^2 \pi^2}, & \text{se } n \text{ é ímpar,} \\ -\frac{2\delta_c X_{c\text{ons}}^{O_2}}{n^2 \pi^2}, & \text{se } n \text{ é par.} \end{cases} \quad (5.80)$$

Portanto, a solução geral pode ser obtida a partir das equações (5.79), (5.80) e (5.75), que resulta em

$$u(x, y) = X_{in}^{O_2} - \frac{X_{c\text{ons}}^{O_2} \delta_c}{6} + \frac{2\delta_c X_{c\text{ons}}^{O_2}}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^2} e^{-n^2 \pi^2 \kappa y / \delta_c^2} \cos \frac{n\pi x}{\delta_c}. \quad (5.81)$$

Finalmente, a solução do problema original é obtida através de

$$X(x, y) = X_{in}^{O_2} - \frac{X_{c\text{ons}}^{O_2} \delta_c}{6} + \frac{X_{c\text{ons}}^{O_2}}{2\delta_c} (x^2 + 2\kappa y) + \frac{2\delta_c X_{c\text{ons}}^{O_2}}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^2} e^{-n^2 \pi^2 \kappa y / \delta_c^2} \cos \frac{n\pi x}{\delta_c}. \quad (5.82)$$

5.1.3 Resultados para a solução analítica

A fração molar do etanol na camada de difusão do ânodo pode ser obtida através da solução do sistema de equações diferenciais dado na equação (5.57) (e na equação (A.49) do Apêndice A), e a fração molar do oxigênio na camada de difusão do cátodo pode ser obtida a partir da solução dada na equação (5.82) (e na equação (A.62) do Apêndice A). Os resultados obtidos com a solução analítica são comparados aos resultados do modelo tridimensional apresentado no Capítulo 3, considerando uma geometria tridimensional de acordo com a Figura 5.2.

A Figura 5.3 apresenta resultados para a fração molar do etanol no ânodo considerando $\nu = 1$, $X_{in}^{Et} = 0.25$ e $X_{c\text{ons}}^{Et} = -M_{Et} j_a / 2F$. Os resultados obtidos com a solução analítica são comparados aos resultados obtidos com o modelo tridimensional desenvolvido utilizando diferentes densidades de correntes em $y = 5$ cm. Observa-se o mesmo comportamento para ambas soluções, onde a solução analítica apresenta um decaimento gradual ao longo do eixo x e a solução do modelo tridimensional apresenta maior

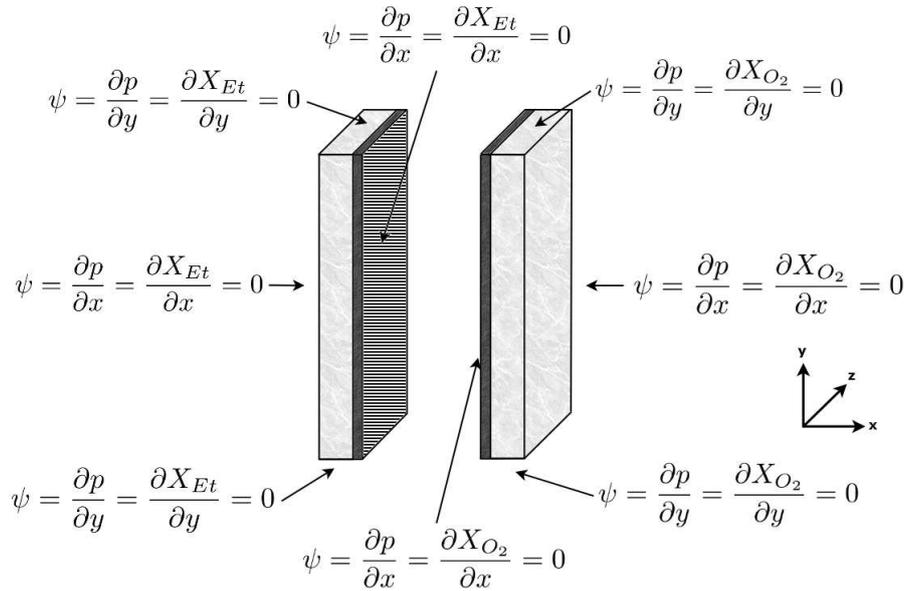


Figura 5.2: Esquema tridimensional da célula de combustível simplificada para obtenção da solução analítica.

consumo de etanol próximo à superfície do catalisador. Os resultados são apresentados para densidades de corrente variando de 50 mA cm^{-2} à 200 mA cm^{-2} . Para densidade de corrente igual a 50 mA cm^{-2} , ambas soluções variam próximas de 0.240 à 0.233, ocorrendo o mesmo comportamento para as densidades de correntes iguais a 100 mA cm^{-2} , 150 mA cm^{-2} e 200 mA cm^{-2} .

A Figura 5.4 apresenta resultados para a fração molar do oxigênio na camada de difusão do cátodo considerando $\nu = 2$, $X_{in}^{O_2} = 0.21$ e $X_{cons}^{O_2} = -M_{O_2} j_c / 4\bar{F}$. Comparando os resultados da solução analítica com o modelo tridimensional, observa-se comportamento semelhante de ambas soluções para diferentes densidades de corrente em $y = 5 \text{ cm}$. Apesar da significativa diferença entre os resultados do modelo tridimensional com os resultados da solução analítica ao longo do comprimento do ânodo, observa-se boa proximidade entre os resultados na superfície do catalisador anódico para a fração molar do etanol e na superfície do catalisador catódico para a fração molar do oxigênio.

Além disso, pode-se utilizar a solução analítica para o calcular as frações molares das espécies químicas na superfície do catalisador, como visto na Figura 5.5. Es-

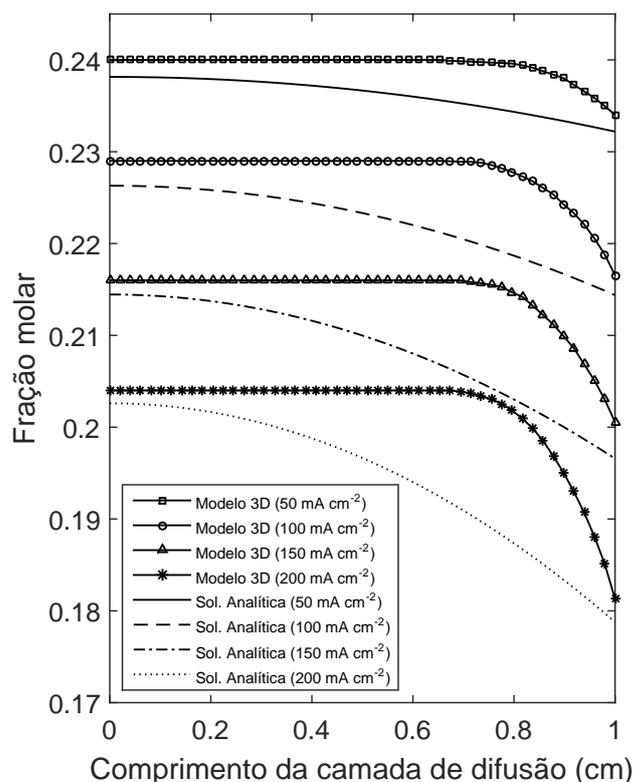


Figura 5.3: Fração molar do etanol na camada de difusão do ânodo para diferentes densidades de corrente em $y = 5$ cm.

tes resultados foram obtidos para o ponto $x = 0.99$ cm e $y = 5$ cm, localizado na superfície do catalisador da célula de combustível apresentada na Figura 5.1. Tais resultados podem ser utilizados para calcular as perdas sobre potenciais e com isso estimar a voltagem da célula, através da equação (3.9). Deste modo, tem-se uma alternativa ao uso de modelos mais complexos de forma a possibilitar o cálculo da voltagem da célula de combustível com custo (computacional) significativamente inferior.

A Figura 5.6 mostra resultados para a voltagem da célula versus a densidade de corrente utilizando o modelo tridimensional e a solução analítica, para um catalisador anódico de Pt-Re-Sn/t-MWCNTs e temperatura de 373 K no ânodo. Os resultados estão de acordo com os dados experimentais encontrados no trabalho de Goel e Basu [34]. Além disso, os resultados utilizando a solução analítica estão próximos dos resultados

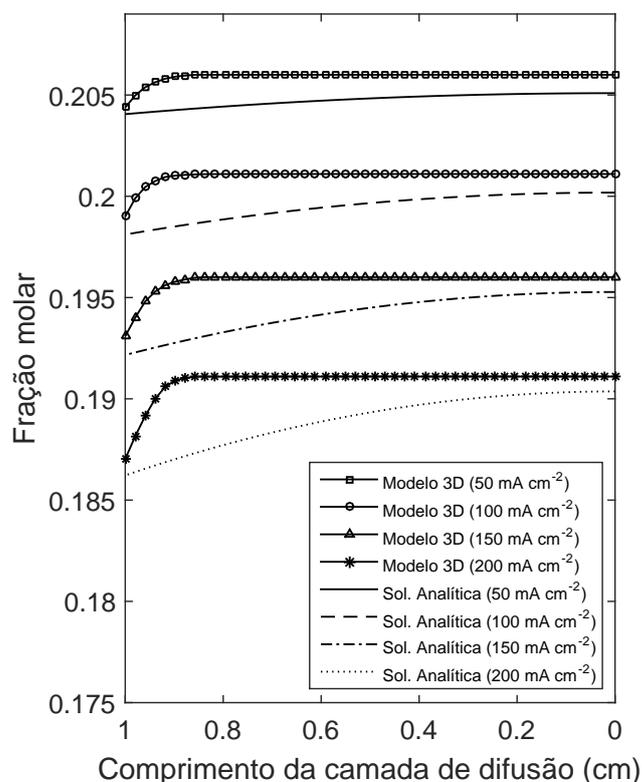


Figura 5.4: Fração molar do oxigênio na camada de difusão do cátodo para diferentes densidades de corrente em $y = 5$ cm.

obtidos com o modelo tridimensional. Isto reforça o argumento anterior, onde a solução analítica bidimensional pode ser uma alternativa ao uso do modelo tridimensional para obtenção de resultados aproximados para a performance da célula.

No entanto, vale ressaltar que os resultados obtidos com a solução analítica limitam-se a apenas algumas aplicações para a DEFC, tais como, a cálculo das perdas sobre potenciais e a voltagem de operação da célula. Para se obter uma visão mais geral do comportamento físico e químico no interior da DEFC, recomenda-se o uso de modelos tridimensionais. Além disso, a solução analítica foi obtida a partir de um conjunto restritivo de condições e para uma estrutura simplificada da célula. Uma simples mudança nessa estrutura (condições de contorno) poderia ser suficiente para dificultar a obtenção da solução analítica.

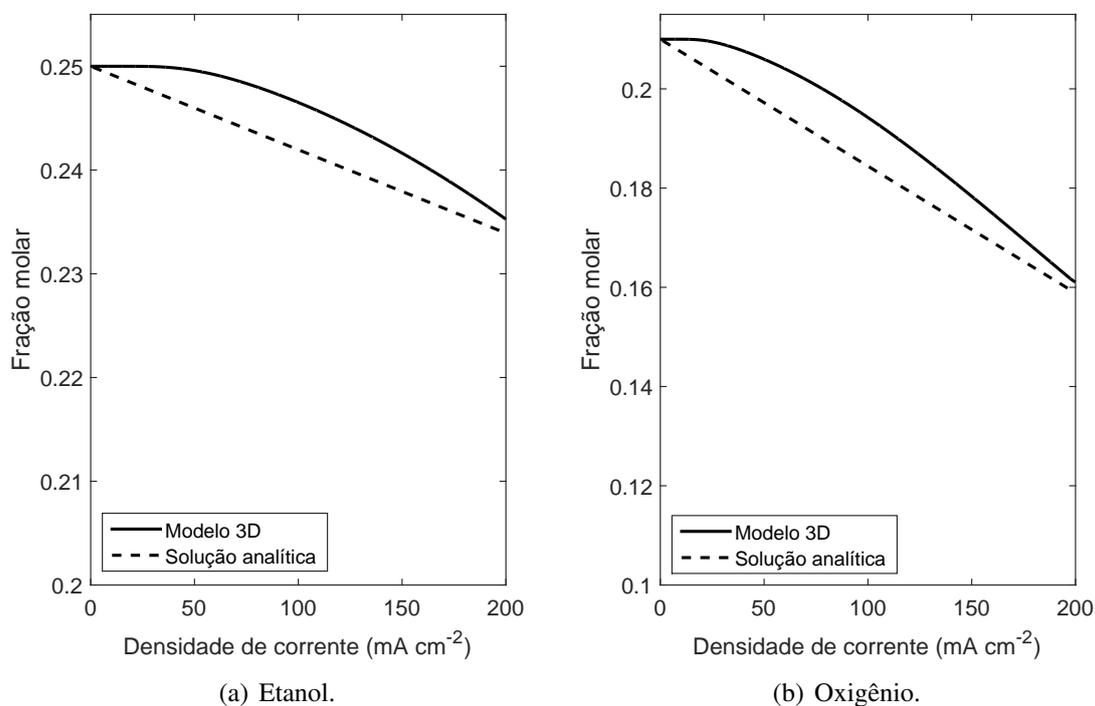


Figura 5.5: Fração molar do etanol e do oxigênio na superfície do catalisador versus densidade de corrente.

5.2 Solução numérica para o fluxo no interior da célula

Os campos de velocidade devido ao fluxo de combustível e ar podem ser determinados resolvendo as equações apresentadas no Capítulo 3, dadas pelas equações (3.1), (3.2) e (3.3), com as condições iniciais e de contorno apresentadas na Seção 4.4 do Capítulo 4. Os resultados são obtidos para o lado do ânodo e do cátodo e utilizados no cálculo das perdas sobre potenciais. Considera-se uma célula de combustível com dimensões apresentadas na Figura 2.1.

5.2.1 Malha Computacional

A escolha da malha computacional é uma etapa importante na obtenção da solução numérica do problema. Normalmente, para aproximações em diferenças finitas,

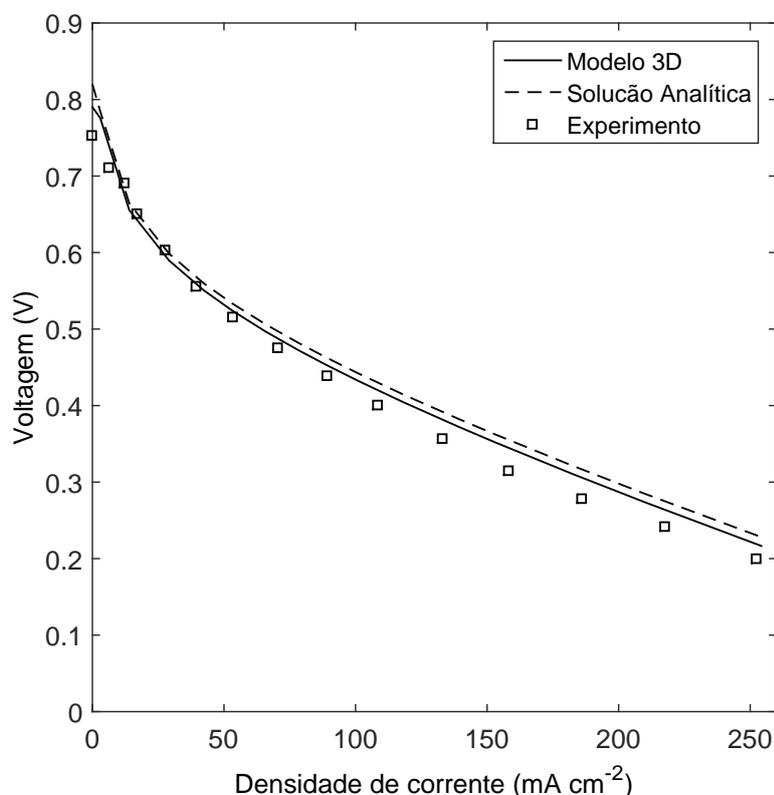


Figura 5.6: Voltagem da célula versus densidade de corrente utilizando o catalisador Pt-Re-Sn/t-MWCNTs e temperatura de 373 K no ânodo.

usa-se malhas estruturadas com refinamento ou uniformes [136]. No primeiro caso, a malha é refinada nas regiões de interesse e, no segundo caso, a malha é refinada uniformemente em todo o domínio. Neste trabalho, optou-se pela malha uniforme devido à facilidade na sua implementação e a complexidade no domínio proposto para a célula de combustível. A malha utilizada para a obtenção dos resultados numéricos no ânodo e no cátodo contém $30 \times 120 \times 120$ células. A Figura 5.7 apresenta uma seção bidimensional da malha utilizada na célula de combustível para o lado do ânodo (análogo para o lado cátodo). O código desenvolvido identifica os trechos da célula onde não há presença de fluxo (como por exemplo, entre os canais de entrada e saída do ânodo e do cátodo), e toma as velocidades u , v e w iguais a zero, a fim de evitar cálculos desnecessários.

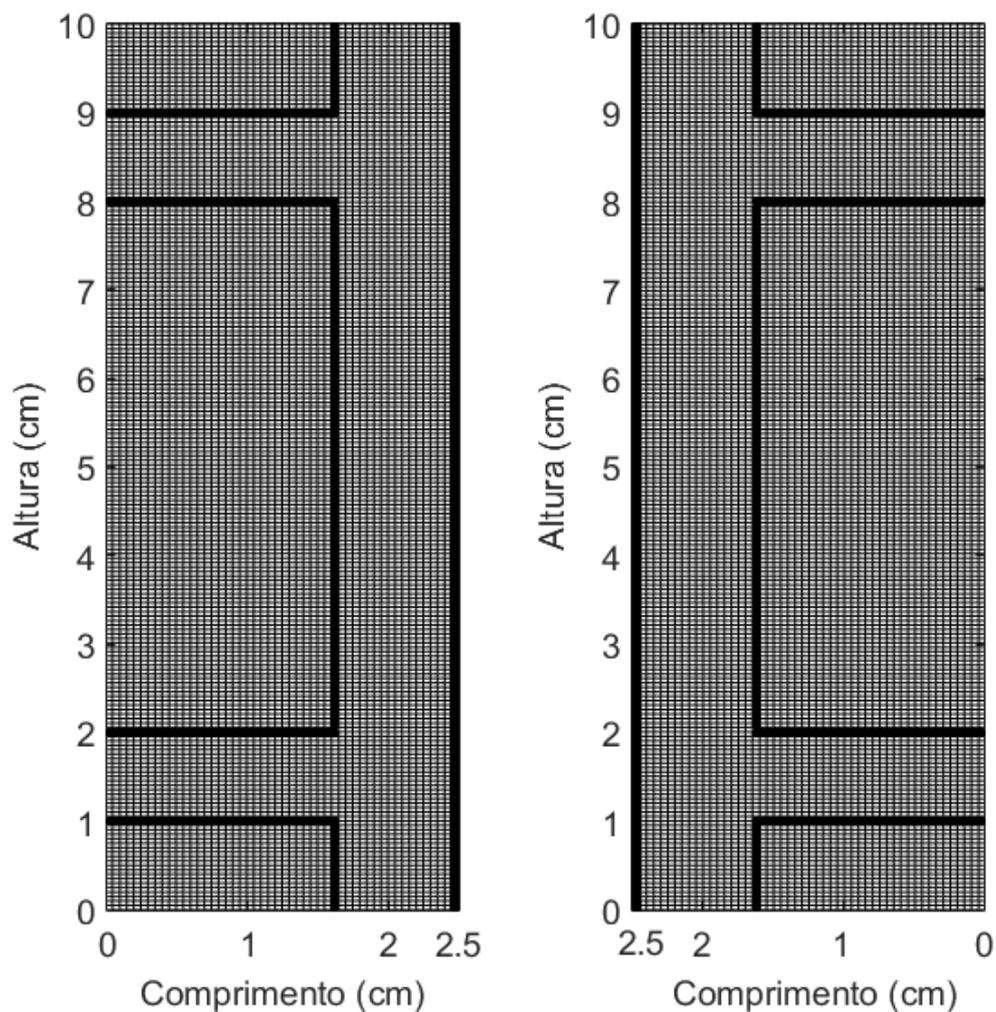


Figura 5.7: Seção bidimensional da malha utilizada.

5.2.2 Isolinhas do campo de velocidade

A Figura 5.8 refere-se a uma seção passando pelo meio da célula de combustível em relação ao eixo z e apresenta resultados para as isolinhas do campo de velocidade no ânodo e no cátodo. Para obtenção dos resultados, considera-se as condições iniciais apresentadas na seção 4.4.1, no tempo $t = 2$ s. As Figura 5.8(b) e 5.8(a) mostram valores para as isolinhas nas camadas de difusão e próximas à membrana. Observa-se que

o escoamento é laminar em todas as camadas da célula, tendo decaimento de velocidade no final do canal de entrada até o início do canal de saída. Esse comportamento é esperado pois a camada de difusão possui área de contato maior em comparação aos canais. Além disso, a camada de difusão consiste de fibras inativas de carbono e o fluxo nessa região é governado pela Lei de Darcy para escoamentos em meios porosos. O fluxo segue o perfil parabólico em praticamente todo o trajeto, do início do canal de entrada até o final do canal de saída.

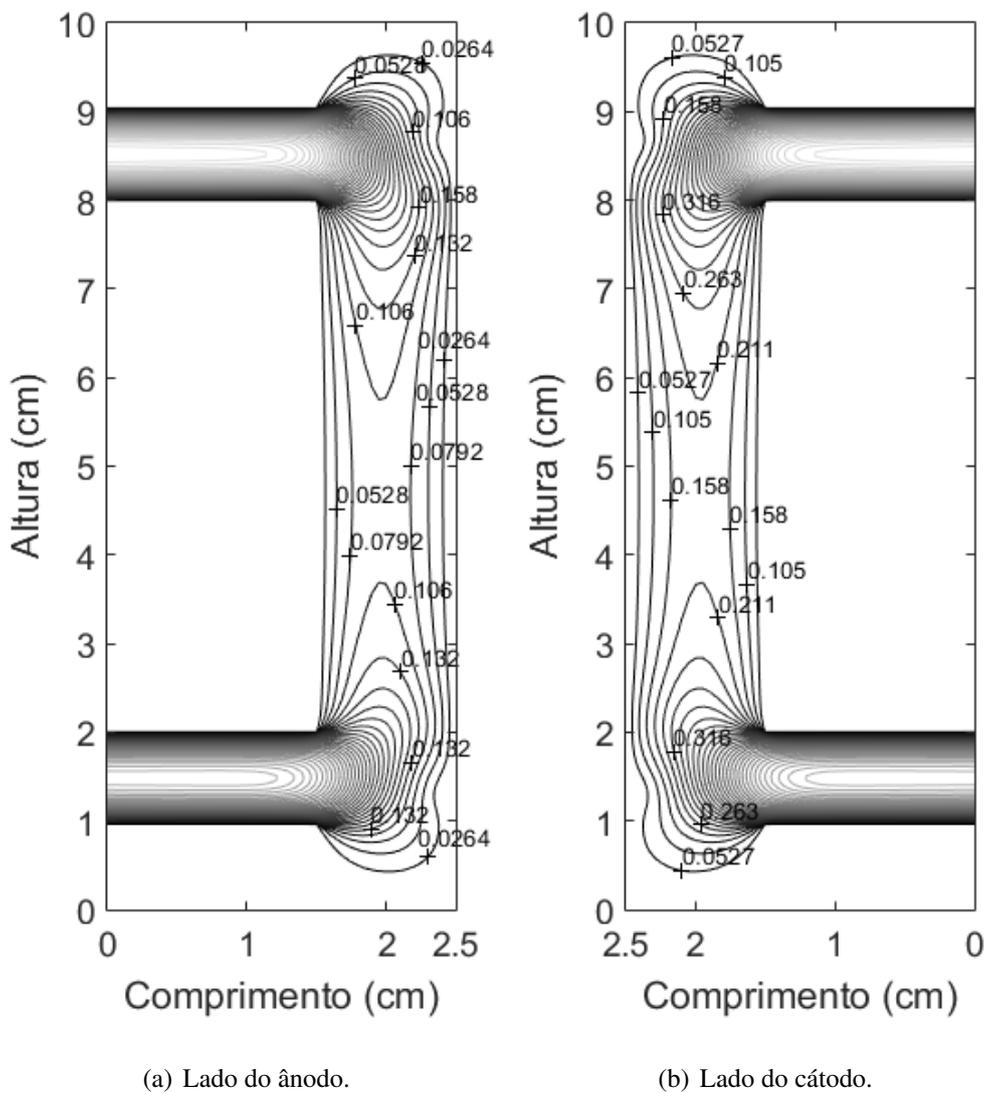


Figura 5.8: Isolinhas do campo de velocidades no interior da célula.

5.2.3 Estimativas de erro

A Tabela 5.1 mostra os parâmetros utilizados para calcular o Índice de Convergência da Malha (ICM) considerando resultados para a variável velocidade com 3 malhas distintas, $Malha_1=45 \times 180 \times 180$, $Malha_2=30 \times 120 \times 120$ e $Malha_3=20 \times 80 \times 80$, onde $r = 1,5$. A velocidades foi tomada em dois pontos do domínio, $P_1(x = 2,4\text{cm}$, $y = 8,5\text{cm}$ e $z = 5\text{cm}$) e $P_2(x = 2,4\text{cm}$, $y = 5\text{cm}$ e $z = 5\text{cm}$). Observa-se erro relativo de $\sim 3,29\%$ entre os resultados da $Malha_3$ com a $Malha_2$ e erro relativo de $\sim 0,17\%$ entre a $Malha_2$ com a $Malha_1$, considerando os valores no ponto P_1 . Para os valores no ponto P_2 , tem-se erro relativo de $\sim 3,50\%$ entre os resultados da $Malha_3$ com a $Malha_2$ e um erro relativo de $\sim 0,19\%$ entre a $Malha_2$ com a $Malha_1$. Em ambos os casos observa-se redução no erro relativo da malha mais grossa para a mais fina.

O ICM entre a $Malha_3$ e a $Malha_2$ é de $\sim 0,55\%$ e o ICM entre a $Malha_2$ e a $Malha_1$ é de $\sim 0,03\%$ para os valores no ponto P_1 . No ponto P_2 , o ICM entre a $Malha_3$ e a $Malha_2$ é de $\sim 0,61\%$ e o ICM entre a $Malha_2$ e a $Malha_1$ é de $\sim 0,03\%$, ou seja, o índice de convergência diminui da malha mais grossa para a mais fina para os resultados nos dois pontos. O ICM indica o grau de dependência da solução em relação a malha, onde I_{32} deve ser sempre maior que o I_{21} . Isso significa que o percentual de variação da malha mais grossa para a malha intermediária é maior que da intermediária para a malha mais fina. Desta forma, pode-se afirmar que se a malha continuar sendo refinada a solução não irá variar significativamente.

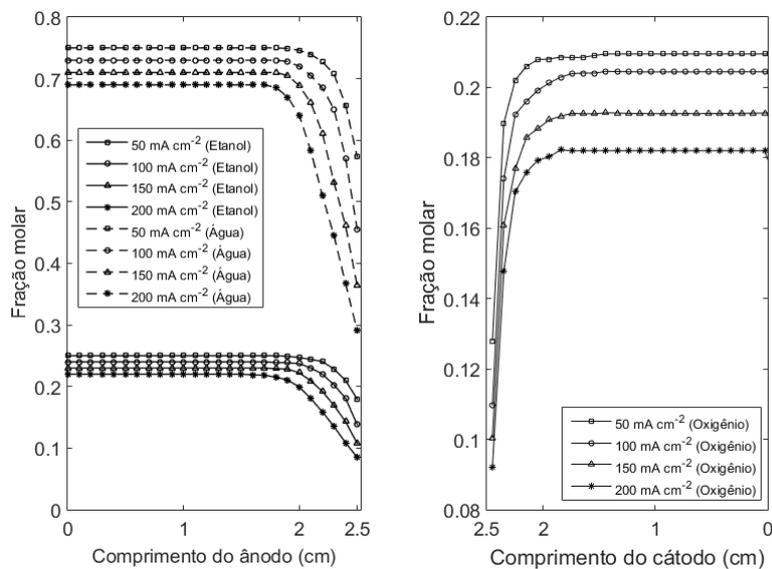
Tabela 5.1: Índice de convergência da malha para a velocidade, onde $r = 1,5$.

Parâmetro	Valores em P_1	Valores em P_2
ϕ_1	0,951485552131240	0,145256977923683
ϕ_2	0,949826675547981	0,144976977923683
ϕ_3	0,918485552131240	0,139896977923683
ε_{21}	0,17434595612548%	0,19276182390846%
ε_{32}	3,29966763658848%	3,50400461697730%
I_{21}	0,02917764843919%	0,03366450883725%
I_{32}	0,55221551681563%	0,61194998056264%

5.2.4 Fração molar

O modelo matemático tridimensional desenvolvido é capaz de descrever o transporte das espécies no lado do ânodo e do cátodo. O combustível e o oxidante passam pelos canais de entrada, pela camada de difusão até chegarem à superfície do catalisador, onde as reações eletroquímicas ocorrem. As Figuras 5.9(a) e 5.9(b) mostram a fração molar da mistura etanol e água no lado do ânodo e do oxigênio no lado do cátodo. Na Figura 5.9(a), as frações molares do etanol e da água permanecem constantes ao longo do canal de entrada e começam a decrescer próximo à superfície do catalisador, onde as reações de oxidação do etanol ocorrem. Na Figura 5.9(b), a fração molar do oxigênio permanece constante ao longo do canal de entrada e começa a decrescer próximo ao catalisador, onde as reações de redução do oxigênio ocorrem. Observa-se nas Figuras 5.10(a) e 5.10(b) que a fração molar do dióxido de carbono e do acetaldeído aumentam próximos à superfície do catalisador do ânodo e o vapor d'água aumenta próximo à superfície do catalisador do cátodo, ou seja, o dióxido de carbono e o acetaldeído são formados no momento em que o etanol e a água são consumidos e o vapor d'água é formado quando o oxigênio é consumido.

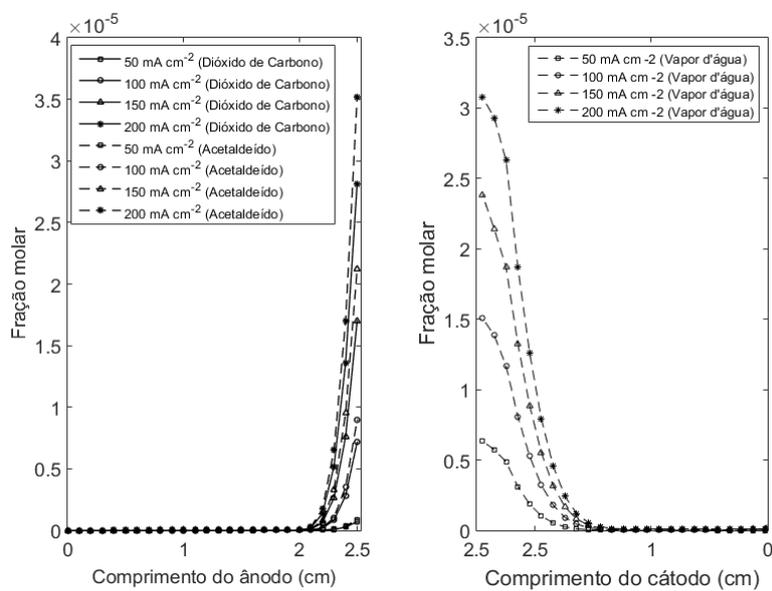
Os resultados obtidos mostram que a camada de difusão contribui reduzindo a transferência de massa até à superfície do catalisador. Além disso, o consumo do etanol, da água e do oxigênio aumentam com o aumento da densidade de corrente, uma vez que a velocidade das reações eletroquímicas na superfície do catalisador estão diretamente relacionadas à densidade de corrente. Para altas densidades de corrente, as reações de oxidação e redução são mais rápidas e, portanto, maior o consumo do combustível e do oxidante. Por consequência, quanto maior o consumo do combustível e do oxidante, maior será a formação dos produtos, ou seja, a formação do dióxido de carbono, do acetaldeído e do vapor d'água será maior para densidades de corrente elevadas.



(a) Etanol e água.

(b) Oxigênio.

Figura 5.9: Fração molar do etanol e da água no lado do ânodo e a fração molar do oxigênio no lado do cátodo.



(a) Dióxido de carbono e acetaldeído.

(b) Vapor d'água.

Figura 5.10: Fração molar do dióxido de carbono e do acetaldeído no lado do ânodo e a fração molar do vapor d'água no lado do cátodo.

Por outro lado, o modelo desenvolvido pode ser utilizado para outros mecanismos de eletrooxidação do etanol como, por exemplo, o mecanismo dado nas reações (2.7)-(2.8) proposto por Pramanik e Basu [36]. Neste mecanismo, tem-se a formação do acetaldeído e do ácido acético, onde o acetaldeído formado (reação (2.7)) é consumido para formar o ácido acético (reação (2.9)). A Figura 5.12 apresenta a concentração das espécies na superfície do catalisador do ânodo e do cátodo ao longo da densidade de corrente. Estes resultados são baseados no conjunto de reações (2.7)-(2.9) e utilizados para o cálculo das perdas sobre potenciais. Os resultados obtidos para o etanol e água na superfície do catalisador do ânodo com o conjunto de reações (2.4)-(2.6) são similares aos resultados obtidos para o conjunto de reações (2.7)-(2.9). Deste modo, o cálculo das perdas sobre potenciais pode ser obtido considerando o mecanismo de oxidação do etanol dado nas reações (2.7)-(2.9).

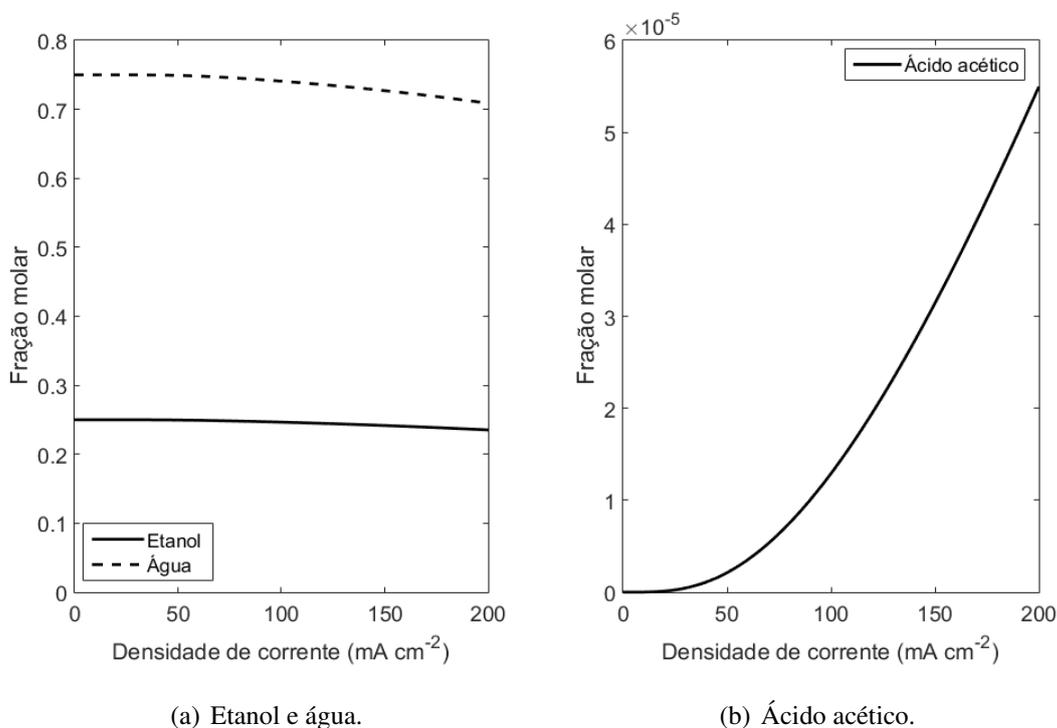


Figura 5.11: Fração molar do etanol, água e ácido acético na superfície do catalisador do ânodo.

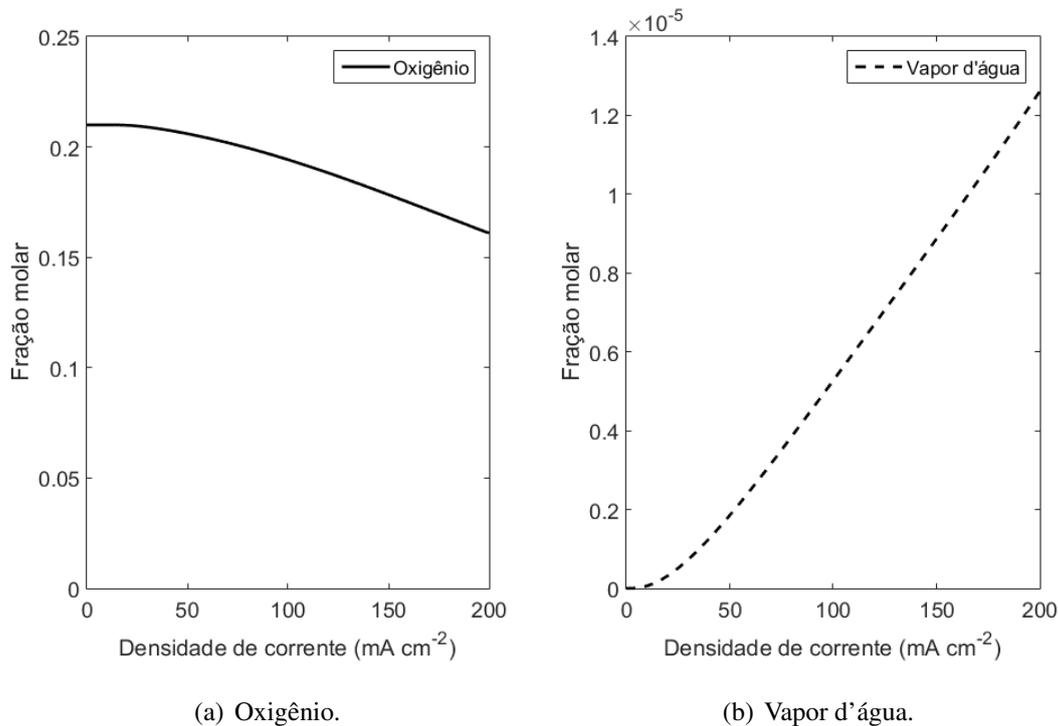


Figura 5.12: Fração molar do oxigênio e vapor d'água na superfície do catalisador do cátodo.

5.3 Perdas sobre potenciais

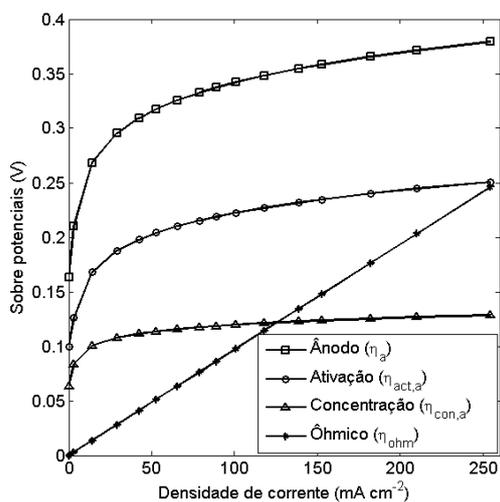
As perdas sobre potenciais são dadas pela soma das perdas devido à ativação, perdas ôhmicas e perdas por concentração. A voltagem da célula é determinada a partir da voltagem teórica reversível menos as perdas sobre potenciais.

5.3.1 Influência das perdas

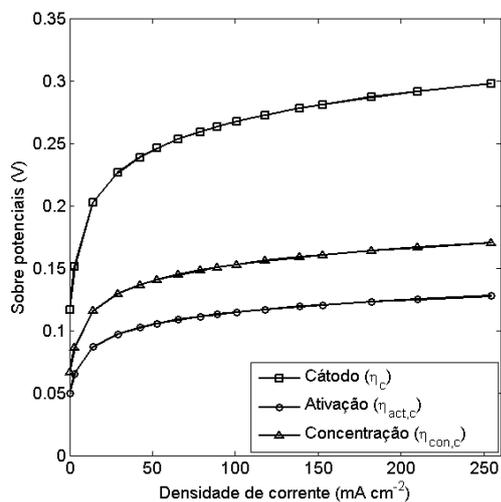
As perdas ôhmicas e os sobre potenciais no ânodo e no cátodo são apresentados na Figure 5.13. As perdas ôhmicas são dadas pela equação (3.14), o sobre potencial no ânodo é dado pelas equações (3.12) e (3.16) e o sobre potencial no cátodo é dado pelas equações (3.13) e (3.17). Os resultados para os sobre potenciais no ânodo e no cátodo

possuem o mesmo comportamento apresentado no trabalho de Goel e Basu [34], onde apresenta-se o sobre potencial no ânodo para diferentes catalisadores e o sobre potencial no cátodo para diferentes concentrações de etanol.

A Figura 5.13(a) apresenta as perdas sobre potenciais no ânodo, que ocorrem principalmente devido aos sobre potenciais de ativação e concentração. Os sobre potenciais de ativação possuem grande influência em densidades de corrente próximas de zero e crescem com o aumento da densidade de corrente. As perdas devido à concentração crescem com o aumento da densidade de corrente, como visto na Figura 5.9(a), onde se observa que a fração molar do etanol decresce próximo à superfície do catalisador de acordo com o aumento da densidade de corrente. O sobre potencial no cátodo é apresentado na Figura 5.13(b), onde, em comparação ao ânodo, as perdas de ativação são menores devido à redução do oxigênio no catalisador de platina ser excelente comparada à oxidação do etanol.



(a) Sobre potencial no ânodo e resistencia ôhmica.



(b) Sobre potencial no cátodo.

Figura 5.13: Sobre potenciais no ânodo e no cátodo.

5.3.2 Influência do tipo de catalisador

Diferentes tipos de catalisadores vem sendo analisados por diversos pesquisadores para melhorar o desempenho de células de combustível a etanol direto. O desenvolvimento de catalisadores que não sejam totalmente compostos de platina tem sido um dos grandes interesses no estudo de DEFCs. Neste trabalho, fez-se testes para diferentes catalisadores à base de platina. A voltagem de operação da célula para diferentes catalisadores é obtida utilizando diferentes coeficientes de transferência de carga dados na Tabela 3.4.

Os resultados apresentados na Figura 5.14 mostram o desempenho da célula de combustível utilizando os catalisadores Pt-Re-Sn/t-MWCNTs, Pt-Ru/MCN e Pt-Re-Sn/MCN em termos da voltagem versus a densidade de corrente. Os resultados obtidos estão de acordo com dados experimentais encontrados no trabalho de Goel e Basu [34]. Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas representam os resultados obtidos com o modelo. O modelo obteve boa aproximação para os resultados com o catalisador Pt-Re-Sn/t-MWCNTs em relação aos dados experimentais [34] e os catalisadores Pt-Ru/MCN e Pt-Re-Sn/MCN se aproximam entre si nos resultados do modelo e nos dados experimentais [34]. Com base nos resultados obtidos e apresentados na Figura 5.14, o catalisador Pt-Ru/MCN tem melhor desempenho em comparação aos catalisadores Pt-Re-Sn/t-MWCNTs e Pt-Re-Sn/MCN, pois apresenta maior voltagem a uma dada densidade de corrente.

5.3.3 Influência da temperatura

Outro fator importante na análise do desempenho de uma célula de combustível é a temperatura de operação no ânodo e no cátodo. A Figura 5.15 mostra a voltagem da célula versus densidade de corrente utilizando um catalisador anódico Pt-Ru/C e um catalisador catódico Pt/C para diferentes temperaturas. No primeiro caso, considera-se temperatura de 315 K no ânodo e no cátodo, e observa-se boa concordância

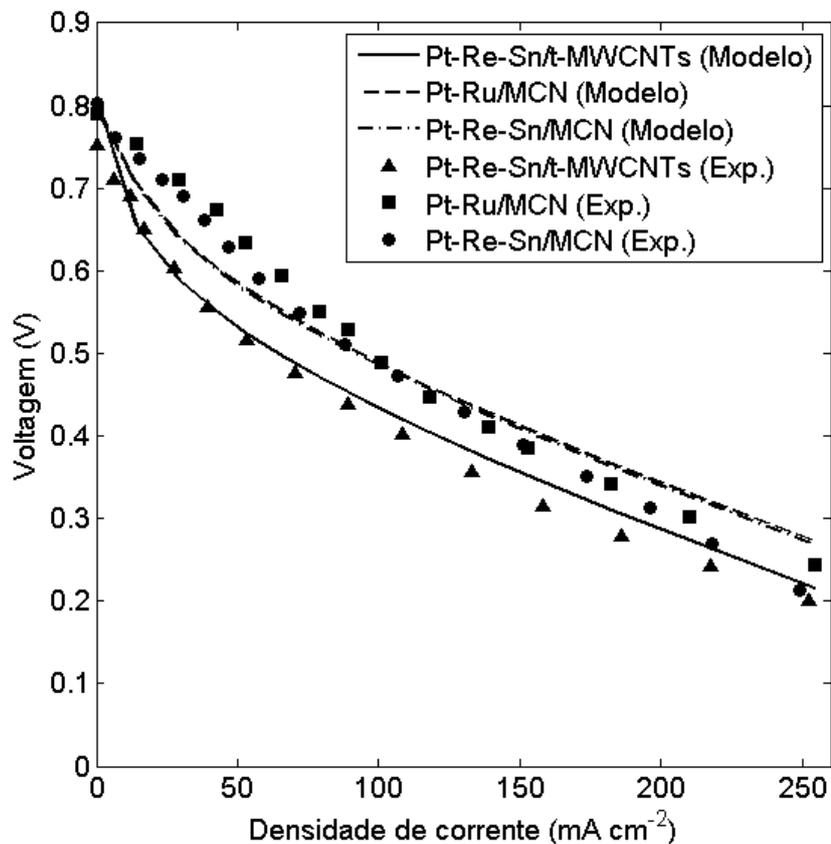


Figura 5.14: Voltagem da célula para os catalisadores Pt-Re-Sn/t-MWCNTs, Pt-Ru/MCN e Pt-Re-Sn/MCN para temperatura de 373 K e 1 M de concentração de etanol de entrada.

com os dados experimentais do trabalho do Pramanik e Basu [36]. No segundo caso, com temperaturas de 343 K no ânodo e 323 K no cátodo, também se obteve boa concordância nos resultados do modelo com os dados experimentais [36]. E no terceiro caso, onde se empregou temperaturas de 363 K no ânodo e 333 K no cátodo, os resultados obtidos com o modelo aproximam-se bem dos dados experimentais [36] para baixas densidades de correntes e apresentam pequena discordância com o aumento da densidade de corrente.

A Figura 5.15 mostra que a voltagem da célula aumenta com o crescimento da temperatura ao longo da densidade de corrente. Isso ocorre, principalmente, devido à operação à altas temperaturas ter o potencial de aumentar a cinética de reação e reduzir

o envenenamento do catalisador, bem como, tornar possível o uso de catalisadores de baixo custo. Além disso, a cinética dos eletrodos do ânodo e do cátodo, a condutividade da membrana e as propriedades de transferência de massa aumentam com o aumento da temperatura [34].

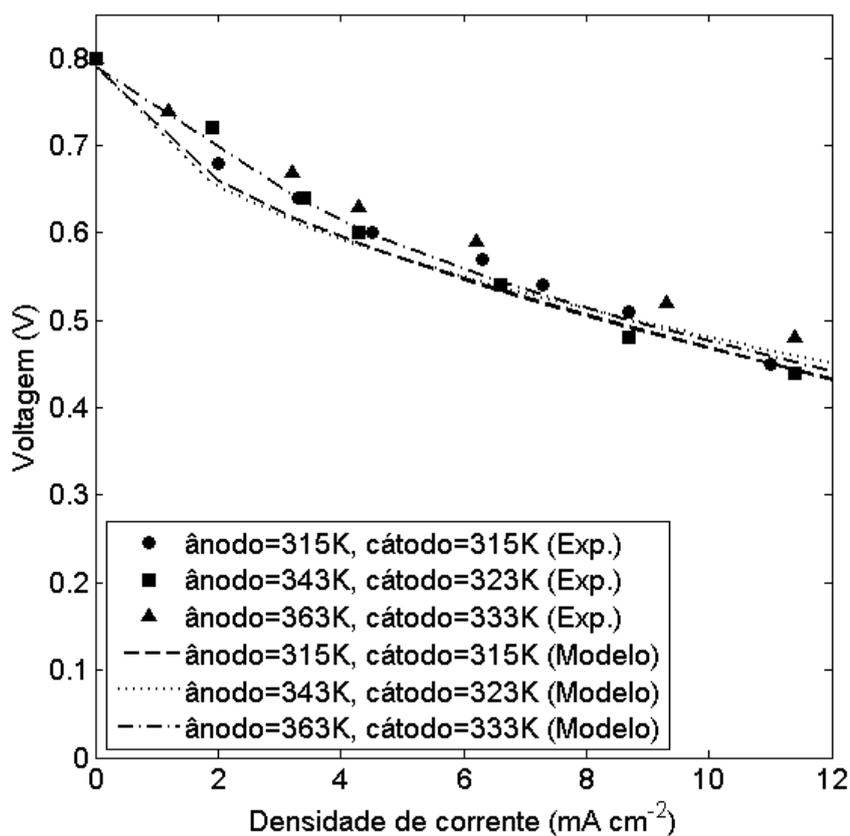


Figura 5.15: Efeito da variação da temperatura de operação da célula utilizando catalisador anódico Pt-Ru/C.

Os resultados apresentados na Figura 5.14 e 5.15 são importantes para a definição das condições de operação da célula de combustível. Maior tensão a dada densidade de corrente indica melhor desempenho para determinados parâmetros de operação. De acordo com a Figura 5.15, a célula de combustível a etanol direto apresenta melhor performance para temperaturas mais elevadas de operação.

6 CONCLUSÕES E CONTRIBUIÇÕES

O estudo sobre células de combustível a etanol direto tem avançado consideravelmente nos últimos anos. A DEFC tem potencial para atender diversas aplicações, podendo oferecer uma fonte segura e contínua de energia. Com crescente interesse em células de combustíveis, diversos trabalhos foram propostos com o objetivo de estimar a performance da célula. A maioria destes trabalhos utilizaram o hidrogênio como combustível de entrada. A célula de combustível a hidrogênio é uma tecnologia capaz de oferecer energia de forma limpa. No entanto, o hidrogênio ainda possui problemas na disponibilidade de tecnologias eficazes de armazenamento e possui pouca infraestrutura para o seu transporte e distribuição. Por outro lado, pesquisadores também propuseram o uso de álcoois em células de combustíveis. Inicialmente, o metanol foi o combustível escolhido como fonte de energia; no entanto, a sua utilização em larga escala pode causar problemas ambientais irreversíveis devido a sua toxicidade; além de possuir pouca infraestrutura de distribuição. Por esse motivo, o etanol tem chamado atenção para utilização em tecnologias do tipo PEMFC, surgindo como uma alternativa promissora e potencialmente econômica para as mais variadas aplicações.

Apesar de toda atenção recebida nos últimos anos, muito pontos ainda precisam ser analisados, desenvolvidos e aperfeiçoados em células de combustível a etanol direto. A maioria dos trabalhos desenvolvidos apresentam resultados para as perdas geradas durante o funcionamento e como isso afeta o desempenho da célula. Em contrapartida, poucos trabalhos são encontrados com foco na modelagem e simulação do escoamento no interior da DEFC. Dentre os trabalhos desenvolvidos e disponibilizados na literatura, a maior parte utiliza modelos unidimensionais para aproximar o fluxo nas diferentes camadas da DEFC. Encontram-se apenas dois trabalhos que utilizam modelos bidimensionais e um para modelagem tridimensional.

6.1 Contribuições

Neste trabalho, desenvolve-se um modelo tridimensional para células de combustível a etanol direto [8], capaz de descrever o fluxo no interior da célula, a resistência ao transporte de massa, as perdas sobre potenciais e a voltagem de operação da célula de combustível. O modelo foi desenvolvido com base nas equações de Navier-Stokes e permite calcular o fluxo nas diferentes camadas da célula e a fração molar das principais espécies envolvidas na oxidação do etanol e redução do oxigênio.

O modelo acopla as equações para o cálculo das perdas sobre potenciais devido à ativação, devido à resistência ôhmica e as perdas devido à concentração que ocorrem durante a operação da célula de combustível. Essas equações utilizam a variação da concentração das espécies químicas na superfície do catalisador obtidas com o modelo tridimensional para calcular as perdas sobre potenciais e, com isso, estimar a voltagem de operação da célula de combustível.

As equações foram discretizadas utilizando o método em diferenças finitas e a solução foi obtida através do método de Gauss-Seidel iterativo. Além disso, a integração no tempo é feita utilizando o método de Runge-Kutta simplificado de três estágios.

Em geral, os resultados obtidos mostraram boa concordância com os dados experimentais encontrados na literatura para diferentes tipos de catalisadores e diferentes temperaturas de operação. Os resultados para as frações molares das espécies químicas apresentaram comportamento esperado, ou seja, o combustível inserido no ânodo reage na superfície do catalisador para formar as principais espécies envolvidas na oxidação do etanol, bem como, o oxigênio inserido no cátodo reage na superfície do catalisador para formar o vapor d'água.

Uma solução analítica bidimensional foi obtida utilizando separação de variáveis e a Transformada de Laplace. Os resultados obtidos foram comparados com dados experimentais e com os resultados do modelo tridimensional, onde apresentaram o

mesmo comportamento. As concentrações do etanol e do oxigênio diminuem próximos à superfície do catalisador do ânodo e do cátodo, respectivamente. O modelo tridimensional desenvolvido pode ser adaptado para diferentes geometrias e os resultados podem ser obtidos para diferentes mecanismos de oxidação do etanol.

Referente à divulgação do trabalho desenvolvido, um artigo foi publicado na *Applied Energy* [8] e outros dois artigos encontram-se submetidos, conforme segue:

1. R.S. Gomes and A.L. De Bortoli. A three-dimensional mathematical model for the anode of a direct ethanol fuel cell. *Applied Energy*, 183:1292 - 1301, 2016.
2. R.S. Gomes and A.L. De Bortoli. Modeling and simulation of a direct ethanol fuel cell considering overpotential losses in performance, 2017 (submetido).
3. R.S. Gomes and A.L. de Bortoli. Development of analytical and numerical solutions for direct ethanol fuel cells, 2017 (submetido).

6.2 Continuidade

O modelo proposto não é considerado definitivo, e alguns melhoramentos ainda podem ser feitos. Apesar dos bons resultados obtidos, pesquisadores relatam maior presença do dióxido de carbono na forma de gás em células de combustível com temperaturas de operação acima de 100 °C. Neste caso, um modelo bifásico faz-se necessário para obtenção de resultados mais precisos para uma célula real. Além disso, o cálculo das perdas sobre potenciais não considera o efeito de limitação de corrente, observada nos experimentos para altas densidades de correntes. Este efeito ainda pode ser adicionado ao modelo para obter a curva de polarização completa para a voltagem da célula. Na forma em que modelo se encontra, esta curva tende a se estabilizar após certos valores para a densidade de corrente.

Pretende-se, ainda, aprimorar o código computacional, deixando-o mais flexível ao uso de diferentes geometrias para célula, bem como, utilizar malhas geradas por outros softwares. Com o uso de diferentes geometrias pode-se testar malhas refinadas (com maior refinamento próximo ao catalisador/membrana). Pretende-se continuar a busca por dados experimentais para comparação/validação dos resultados obtidos para as frações molares das espécies envolvidas na oxidação do etanol e redução do oxigênio.

Referências Bibliográficas

- [1] Yun Wang, Liem Pham, Guilherme Porto Salerno de Vasconcellos, and Marc Madou. Fabrication and characterization of micro {PEM} fuel cells using pyrolyzed carbon current collector plates. *Journal of Power Sources*, 195(15):4796 – 4803, 2010.
- [2] G.M. Andreadis, A.K.M. Podias, and P.E. Tsiakaras. The effect of the parasitic current on the direct ethanol PEM fuel cell operation. *Journal of Power Sources*, 181(2):214 – 227, 2008.
- [3] L. Olsson. *Biofuels*. Advances in biochemical engineering/biotechnology. Springer, 2007.
- [4] C. Lamy, C. Coutanceau, and J. M. Leger. *The Direct Ethanol Fuel Cell: a Challenge to Convert Bioethanol Cleanly into Electric Energy*, pages 1–46. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [5] EG&G Services (Firm) and National Energy Technology Laboratory (U.S.). *Fuel cell handbook*. U.S. Dept. of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory Morgantown, WV, 7th edition, 2004.
- [6] S. Abdullah, S.K. Kamarudin, U.A. Hasran, M.S. Masdar, and W.R.W. Daud. Modeling and simulation of a direct ethanol fuel cell: An overview. *Journal of Power Sources*, 262:401 – 406, 2014.
- [7] I. Sarris, P. Tsiakaras, S. Song, and N. Vlachos. A three-dimensional CFD model of direct ethanol fuel cells: Anode flow bed analysis. *Solid State Ionics*, 177(19–25):2133 – 2138, 2006. Solid State Ionics 15: Proceedings of the 15th International Conference on Solid State Ionics, Part I.

- [8] R.S. Gomes and A.L. De Bortoli. A three-dimensional mathematical model for the anode of a direct ethanol fuel cell. *Applied Energy*, 183:1292 – 1301, 2016.
- [9] W. R. Grove. On voltaic series and the combination of gases by platinum. *The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science*, 14(86):127–130, 1839.
- [10] WR Grove. On a gaseous voltaic battery. *Journal of the Franklin Institute*, 35(4):277–280, 1843.
- [11] X. R. Yuan, C. Song, H. Wang, and J. Zhang. *Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells: fundamentals and applications*. Springer Science & Business Media, 2009.
- [12] S. Abdullah, S.K. Kamarudin, U.A. Hasran, M.S. Masdar, and W.R.W. Daud. Development of a conceptual design model of a direct ethanol fuel cell (DEFC). *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(35):11943 – 11948, 2015.
- [13] O J. Sánchez and C. A. Cardona. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. *Bioresource Technology*, 99(13):5270 – 5295, 2008.
- [14] A. Demirbas. Biofuels securing the planets future energy needs. *Energy Conversion and Management*, 50(9):2239 – 2249, 2009.
- [15] SPS Badwal, S Giddey, A Kulkarni, J Goel, and S Basu. Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications - a comprehensive review. *Applied Energy*, 145:80–103, 2015.
- [16] J. Tang, J. Liu, N. L. Torad, T. Kimura, and Y. Yamauchi. Tailored design of functional nanoporous carbon materials toward fuel cell applications. *Nano Today*, 9(3):305–323, 2014.

- [17] X. Zhou, Y. Gan, J. Du, D. Tian, R. Zhang, C. Yang, and Z. Dai. A review of hollow Pt-based nanocatalysts applied in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 232:310–322, 2013.
- [18] G Friedlmeier, J Friedrich, and F Panik. Test experiences with the Daimler-Chrysler fuel cell electric vehicle NECAR 4. *Fuel cells*, 1(2):92–96, 2001.
- [19] KS Dhathathreyan and N Rajalakshmi. Polymer electrolyte membrane fuel cell. In *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*, pages 40–115. Springer, 2007.
- [20] M. Broussely and G. Archdale. Li-ion batteries and portable power source prospects for the next 5–10 years. *Journal of Power Sources*, 136(2):386–394, 2004.
- [21] S. Rousseau, C. Coutanceau, C. Lamy, and J.-M. Léger. Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes. *Journal of Power Sources*, 158(1):18 – 24, 2006.
- [22] M.Z.F. Kamarudin, S.K. Kamarudin, M.S. Masdar, and W.R.W. Daud. Review: Direct ethanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(22):9438 – 9453, 2013.
- [23] Saeed H., Mohsen S., Mehdi S., and M.M. Keikha. Investigation of key parameters influence on performance of direct ethanol fuel cell (DEFC). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17(4):727 – 729, 2011.
- [24] H. Shapouri, J. A. Duffield, and M. Q. Wang. The energy balance of corn ethanol: an update. Technical report, United States Department of Agriculture, Economic Research Service, 2002.
- [25] J. Goldemberg. The ethanol program in Brazil. *Environmental Research Letters*, 1(1):014008, 2006.

- [26] A. Limayem and S. C. Ricke. Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(4):449 – 467, 2012.
- [27] C. A. Cardona and O. J. Sánchez. Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities. *Bioresource Technology*, 98(12):2415 – 2457, 2007.
- [28] P Tsiakaras and A Demin. Thermodynamic analysis of a solid oxide fuel cell system fuelled by ethanol. *Journal of Power Sources*, 102(1):210–217, 2001.
- [29] W. Jamsak, S. Assabumrungrat, P.L. Douglas, N. Laosiripojana, R. Suwanwankul, S. Charojrochkul, and E. Croiset. Performance of ethanol-fuelled solid oxide fuel cells: Proton and oxygen ion conductors. *Chemical Engineering Journal*, 133(1?3):187 – 194, 2007.
- [30] E. Antolini. Catalysts for direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 170(1):1–12, 2007.
- [31] L. An and TS Zhao. An alkaline direct ethanol fuel cell with a cation exchange membrane. *Energy & Environmental Science*, 4(6):2213–2217, 2011.
- [32] Jürgen Garche, Chris K Dyer, Patrick T Moseley, Zempachi Ogumi, David AJ Rand, and Bruno Scrosati. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Newnes, 2013.
- [33] Y.S. Li, T.S. Zhao, and Z.X. Liang. Performance of alkaline electrolyte-membrane-based direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 187(2):387 – 392, 2009.
- [34] J. Goel and S. Basu. Mathematical modeling and experimental validation of direct ethanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy (2015)*, 2015.

- [35] A kinetic analysis of the electro-oxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium. *Electrochimica Acta*, 39(3):407 – 415, 1994.
- [36] H. Pramanik and S. Basu. Modeling and experimental validation of overpotentials of a direct ethanol fuel cell. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 49(7):635 – 642, 2010.
- [37] F. Colmati, E. Antolini, and E. R. Gonzalez. Effect of temperature on the mechanism of ethanol oxidation on carbon supported Pt, PtRu and Pt3Sn electrocatalysts. *Journal of Power Sources*, 157(1):98 – 103, 2006.
- [38] J. Tayal, B. Rawat, and S. Basu. Effect of addition of rhenium to Pt-based anode catalysts in electro-oxidation of ethanol in direct ethanol PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(5):4597 – 4605, 2012. Portable Fuel Cells - Fundamental and Applications (ISPF2010).
- [39] F. Vigier, C. Coutanceau, F. Hahn, E.M. Belgsir, and C. Lamy. On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 563(1):81 – 89, 2004.
- [40] M. AR Al-Baghdadi. Modelling of proton exchange membrane fuel cell performance based on semi-empirical equations. *Renewable Energy*, 30(10):1587–1599, 2005.
- [41] L. An, T.S. Zhao, and Y.S. Li. Carbon-neutral sustainable energy technology: Direct ethanol fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50:1462 – 1468, 2015.
- [42] K Ogawa, T Yamamoto, and T Yoneyama. Energy efficiency and fuel consumption of fuel cells powered test railway vehicle. In *World Congress on Railway Research 2007*, 2008.

- [43] B. E. Logan, B. Hamelers, R. Rozendal, U. Schröder, J. Keller, S. Freguia, P. Aelterman, W. Verstraete, and K. Rabaey. Microbial fuel cells: methodology and technology. *Environmental Science & Technology*, 40(17):5181–5192, 2006.
- [44] J. Zhang, G. Liu, W. Yu, and M. Ouyang. Adaptive control of the airflow of a PEM fuel cell system. *Journal of Power Sources*, 179(2):649 – 659, 2008.
- [45] MM Ghangrekar and VB Shinde. Performance of membrane-less microbial fuel cell treating wastewater and effect of electrode distance and area on electricity production. *Bioresource Technology*, 98(15):2879–2885, 2007.
- [46] J. Mizusake and S.C. Singhal. *Solid Oxide Fuel Cells (SOFC IX)*. Proceedings (Electrochemical Society). Electrochemical Society, 2005.
- [47] A Hadagali, R Shalini, and P Bhat. Comparative studies on electrodes for the construction of microbial fuel cell. *International Journal of Advance Biotechnology and Research*, 3:785–789, 2012.
- [48] J. K. Jang, T. H. Pham, S. Chang, K. H. Kang, H. Moon, K. S. Cho, and B. H. Kim. Construction and operation of a novel mediator-and membrane-less microbial fuel cell. *Process Biochemistry*, 39(8):1007–1012, 2004.
- [49] Y. Ahn, M. C. Hatzell, F. Zhang, and B. E. Logan. Different electrode configurations to optimize performance of multi-electrode microbial fuel cells for generating power or treating domestic wastewater. *Journal of Power Sources*, 249:440–445, 2014.
- [50] S. Yao, Y. He, Y. Li, and H. Xi. Effect of the membrane electrode assemble design on the performance of single chamber microbial fuel cells. *Energy Procedia*, 61:1947–1951, 2014.
- [51] A. Jena and K. Gupta. Characterization of porosity of electrodes and separators in fuel cell industry. *Porous Materials Inc*, 1999.

- [52] A. V. Virkar, J. Chen, C. W. Tanner, and J. Kim. The role of electrode microstructure on activation and concentration polarizations in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 131(1):189–198, 2000.
- [53] EE S. Lin. *Mathematical Modeling of Direct Liquid Fuel Cells: Multidimensional Analytical Solutions and Experimental Validation*. PhD thesis, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, National University of Singapore, 2011.
- [54] Z. H. Wang and C. Y. Wang. Mathematical modeling of liquid-feed direct methanol fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(4):A508 – A519, 2003.
- [55] G. Andreadis, S. Song, and P. Tsiakaras. Direct ethanol fuel cell anode simulation model. *Journal of Power Sources*, 157(2):657 – 665, 2006.
- [56] G. Andreadis and P. Tsiakaras. Ethanol crossover and direct ethanol {PEM} fuel cell performance modeling and experimental validation. *Chemical Engineering Science*, 61(22):7497 – 7508, 2006.
- [57] N.S. Suresh and S. Jayanti. Cross-over and performance modeling of liquid-feed polymer electrolyte membrane direct ethanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(22):14648 – 14658, 2011.
- [58] M. Meyer, J. Melke, and D. Gerteisen. Modelling and simulation of a direct ethanol fuel cell considering multistep electrochemical reactions, transport processes and mixed potentials. *Electrochimica Acta*, 56(11):4299 – 4307, 2011.
- [59] H. Bahrami and A. Faghri. Multi-layer membrane model for mass transport in a direct ethanol fuel cell using an alkaline anion exchange membrane. *Journal of Power Sources*, 218:286 – 296, 2012.

- [60] R. Sousa, D. Dos Anjos, G. Tremiliosi-Filho, E. R. Gonzalez, C. Coutanceau, E. Sibert, J. Léger, and K. B. Kokoh. Modeling and simulation of the anode in direct ethanol fuels cells. *Journal of Power Sources*, 180(1):283–293, 2008.
- [61] J. Ge and H. Liu. A three-dimensional mathematical model for liquid-fed direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 160(1):413 – 421, 2006.
- [62] W. Liu and C. Wang. Three-dimensional simulations of liquid feed direct methanol fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 154(3):B352–B361, 2007.
- [63] W. Liu and C. Wang. Modeling water transport in liquid feed direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 164(1):189–195, 2007.
- [64] J. Ge and H. Liu. A three-dimensional two-phase flow model for a liquid-fed direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 163(2):907–915, 2007.
- [65] F. Gao, B. Blunier, and A. Miraoui. *Proton Exchange Membrane Fuel Cells Modeling*. Wiley Online Library, 2012.
- [66] D. A. Nield and A. Bejan. *Convection in porous media*. Springer Science & Business Media, 2006.
- [67] A. D. Le and B. Zhou. A general model of proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 182(1):197–222, 2008.
- [68] A. D. Le, B. Zhou, H-R Shiu, C-I. Lee, and W-C Chang. Numerical simulation and experimental validation of liquid water behaviors in a proton exchange membrane fuel cell cathode with serpentine channels. *Journal of Power Sources*, 195(21):7302 – 7315, 2010.
- [69] Z. Shi and X. Wang. Comparison of Darcy’s Law, the Brinkman Equation, the Modified NS Equation and the Pure Diffusion Equation in PEM Fuel Cell modeling. In *Excerpt from the Proceeding of the COMSOL Conference*, 2007.

- [70] S. Mazumder and J. V. Cole. Rigorous 3-D mathematical modeling of PEM fuel cells II. Model predictions with liquid water transport. *Journal of the Electrochemical Society*, 150(11):A1510–A1517, 2003.
- [71] S. Mazumder and J. V. Cole. Rigorous 3-D mathematical modeling of PEM fuel cells I. Model predictions without liquid water transport. *Journal of the Electrochemical Society*, 150(11):A1503–A1509, 2003.
- [72] G. Li and P. G. Pickup. Analysis of performance losses of direct ethanol fuel cells with the aid of a reference electrode. *Journal of Power Sources*, 161(1):256 – 263, 2006.
- [73] S.Q. Song, W.J. Zhou, Z.H. Zhou, L.H. Jiang, G.Q. Sun, Q. Xin, V. Leontidis, S. Kontou, and P. Tsiakaras. Direct ethanol PEM fuel cells: The case of platinum based anodes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(9):995 – 1001, 2005.
- [74] S. Song, G. Wang, W. Zhou, X. Zhao, G. Sun, Q. Xin, S. Kontou, and P. Tsiakaras. The effect of the MEA preparation procedure on both ethanol crossover and DEFC performance. *Journal of Power Sources*, 140(1):103 – 110, 2005.
- [75] VA Paganin, E Sitta, T Iwasita, and W Vielstich. Methanol crossover effect on the cathode potential of a direct PEM fuel cell. *Journal of Applied Electrochemistry*, 35(12):1239–1243, 2005.
- [76] D. D. James and P. G. Pickup. Effects of crossover on product yields measured for direct ethanol fuel cells. *Electrochimica Acta*, 55(11):3824 – 3829, 2010.
- [77] H. Maab and S. P. Nunes. Modified SPEEK membranes for direct ethanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 195(13):4036 – 4042, 2010.
- [78] E. Ribadeneira and B. A. Hoyos. Evaluation of Pt-Ru-Ni and Pt-Sn-Ni catalysts as anodes in direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 180(1):238 – 242, 2008.

- [79] J. Perez, V. A. Paganin, and E. Antolini. Particle size effect for ethanol electro-oxidation on Pt/C catalysts in half-cell and in a single direct ethanol fuel cell. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 654(1-2):108 – 115, 2011.
- [80] Z. Liu, X. Y. Ling, X. Su, J. Y. Lee, and L. M. Gan. Preparation and characterization of Pt/C and PtRu/C electrocatalysts for direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 149:1 – 7, 2005.
- [81] R. Chetty and K. Scott. Direct ethanol fuel cells with catalysed metal mesh anodes. *Electrochimica Acta*, 52(12):4073 – 4081, 2007.
- [82] E. Antolini, F. Colmati, and E. R. Gonzalez. Effect of Ru addition on the structural characteristics and the electrochemical activity for ethanol oxidation of carbon supported Pt-Sn alloy catalysts. *Electrochemistry Communications*, 9(3):398 – 404, 2007.
- [83] Dao-Jun Guo. Electrooxidation of ethanol on novel multi-walled carbon nanotube supported platinum-antimony tin oxide nanoparticle catalysts. *Journal of Power Sources*, 196(2):679 – 682, 2011.
- [84] H. Razmi, Es. Habibi, and H. Heidari. Electrocatalytic oxidation of methanol and ethanol at carbon ceramic electrode modified with platinum nanoparticles. *Electrochimica Acta*, 53(28):8178 – 8185, 2008.
- [85] Z. Zhu, J. Wang, A. Munir, and H. S. Zhou. Electrocatalytic activity of Pt nanoparticles on bamboo shaped carbon nanotubes for ethanol oxidation. *Electrochimica Acta*, 55(28):8517 – 8520, 2010.
- [86] C. Xu, L. Cheng, P. Shen, and Y. Liu. Methanol and ethanol electrooxidation on Pt and Pd supported on carbon microspheres in alkaline media. *Electrochemistry Communications*, 9(5):997 – 1001, 2007.

- [87] RA Rightmire, RL Rowland, DL Boos, and DL Beals. Ethyl alcohol oxidation at platinum electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 111(2):242–247, 1964.
- [88] C. Xu, P. k. Shen, and Y. Liu. Ethanol electrooxidation on Pt/C and Pd/C catalysts promoted with oxide. *Journal of Power Sources*, 164(2):527 – 531, 2007.
- [89] C. Xu, R. Zeng, P. K. Shen, and Z. Wei. Synergistic effect of CeO₂ modified Pt/C catalysts on the alcohols oxidation. *Electrochimica Acta*, 51(6):1031 – 1035, 2005.
- [90] RF Mann, JC Amphlett, BA Peppley, and CP Thurgood. Application of Butler–Volmer equations in the modelling of activation polarization for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 161(2):775–781, 2006.
- [91] A. J. Bard, L. R. Faulkner, J.a Leddy, and C. G. Zoski. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, volume 2. Wiley New York, 1980.
- [92] A. J. Bard, L. R. Faulkner, et al. Fundamentals and applications. *Electrochemical Methods, 2nd ed.*; Wiley: New York, 2001.
- [93] S. Heysiattalab and M. Shakeri. 2D analytical model for direct ethanol fuel cell performance prediction. *Smart Grid and Renewable Energy*, 2(04):427, 2011.
- [94] Huayang Zhu and Robert J. Kee. A general mathematical model for analyzing the performance of fuel-cell membrane-electrode assemblies. *Journal of Power Sources*, 117(1-2):61 – 74, 2003.
- [95] Y. Takasu, T. Iwazaki, W. Sugimoto, and Y. Murakami. Size effects of platinum particles on the electro-oxidation of methanol in an aqueous solution of HClO₄. *Electrochemistry Communications*, 2(9):671–674, 2000.

- [96] JW Guo, TS Zhao, J Prabhuram, and CW Wong. Preparation and the physical/electrochemical properties of a Pt/C nanocatalyst stabilized by citric acid for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*, 50(10):1973–1983, 2005.
- [97] L.G.R.A. Santos, C.H.F. Oliveira, I.R. Moraes, and E.A. Ticianelli. Oxygen reduction reaction in acid medium on Pt–Ni/C prepared by a microemulsion method. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 596(2):141–148, 2006.
- [98] Z. N. Farhat. Modeling of catalyst layer microstructural refinement and catalyst utilization in a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, 138(1):68–78, 2004.
- [99] J. Larminie, A. Dicks, and M. S. McDonald. *Fuel cell systems explained*, volume 2. Wiley New York, 2003.
- [100] D. Kareemulla and S. Jayanti. Comprehensive one-dimensional, semi-analytical, mathematical model for liquid-feed polymer electrolyte membrane direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 188(2):367 – 378, 2009.
- [101] R. Memming and De. Bahnemann. *Semiconductor electrochemistry*. John Wiley & Sons, 2015.
- [102] X. Ren, W. Henderson, and S. Gottesfeld. Electro-osmotic drag of water in ionomeric membranes new measurements employing a direct methanol fuel cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 144(9):L267–L270, 1997.
- [103] S. Bilbao. *Numerical Sound Synthesis: Finite Difference Schemes and Simulation in Musical Acoustics*. Wiley, 2009.
- [104] J.W. Thomas. *Numerical Partial Differential Equations: Finite Difference Methods*. Texts in Applied Mathematics. Springer New York, 1998.
- [105] M.R. Gokhale. *Two-dimensional Numerical Simulation of Semiconductor Devices Using Finite-difference Method*. 1992.

- [106] G.D. Smith. *Numerical Solution of Partial Differential Equations: Finite Difference Methods*. Oxford applied mathematics and computing science series. Clarendon Press, 1985.
- [107] W.F. Ames. *Numerical Methods for Partial Differential Equations*. Computer Science and Scientific Computing. Elsevier Science, 2014.
- [108] J.H. Ferziger and M. Perić. *Computational Methods for Fluid Dynamics*. Numerical methods : research and development. Springer, 1996.
- [109] Suhas Patankar. *Numerical heat transfer and fluid flow*. CRC Press, 1980.
- [110] J. C. Strikwerda. *Finite difference schemes and partial differential equations*. Siam, 2004.
- [111] Y. M. Wang and H. B. Zhang. Higher-order compact finite difference method for systems of reaction–diffusion equations. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 233(2):502–518, 2009.
- [112] E.S. Oran and J.P. Boris. *Numerical Simulation of Reactive Flow*. Cambridge University Press, 2005.
- [113] G.H. Meyer. *The Time-Discrete Method of Lines for Options and Bonds: A PDE Approach*. Peking University-World Scientific Advance Physics Series. World Scientific Publishing Company, 2014.
- [114] A. Dervieux. *Numerical Simulation of Compressible Euler Flows: A GAMM Workshop*. Notes on Numerical Fluid Mechanics and Multidisciplinary Design. Vieweg Teubner Verlag, 2013.
- [115] M.J. Crochet, A.R. Davies, and K. Walters. *Numerical Simulation of Non-Newtonian Flow*. Rheology Series. Elsevier Science, 2012.

- [116] R.J. LeVeque. *Finite Difference Methods for Ordinary and Partial Differential Equations: Steady-State and Time-Dependent Problems*. Society for Industrial and Applied Mathematics (SIAM, 3600 Market Street, Floor 6, Philadelphia, PA 19104), 2007.
- [117] E. Hairer, C. Lubich, and M. Roche. *The Numerical Solution of Differential-Algebraic Systems by Runge-Kutta Methods*. Springer, Berlin, 1989.
- [118] J. C. Butcher. *The Numerical Analysis of Ordinary Differential Equations: Runge-Kutta and General Linear Methods*. Wiley-Interscience, New York, NY, USA, 1987.
- [119] E. Hairer, C. Lubich, and M. Roche. *The Numerical Solution of Differential-Algebraic Systems by Runge-Kutta Methods*. Lecture Notes in Mathematics. Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [120] J.R. Dormand. *Numerical Methods for Differential Equations: A Computational Approach*. Engineering Mathematics. Taylor & Francis, 1996.
- [121] P. Moin. *Fundamentals of Engineering Numerical Analysis*. Cambridge University Press, 2010.
- [122] A. Jameson. Numerical solution of the Euler equations for compressible inviscid fluids. *Numerical methods for the Euler equations of fluid dynamics*, 1, 1985.
- [123] A.L. De Bortoli, G.S.L. Andreis, and F.N. Pereira. *Modeling and Simulation of Reaction Flows*. Elsevier Science Publishing, 2015.
- [124] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling. *Numerical recipes*, 1990.
- [125] T. S. Phillips and C. J. Roy. Evaluation of extrapolation-based discretization error and uncertainty estimators. In *Proceedings of the 49th AIAA Aerospace*

Sciences Meeting Including the New Horizon Forum and Aerospace Exhibition, 2011.

- [126] P. J. Roache. Quantification of uncertainty in computational fluid dynamics. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 29(1):123–160, 1997.
- [127] I. B. Celik, U. Ghia, P. J. Roache, et al. Procedure for estimation and reporting of uncertainty due to discretization in CFD applications. *Journal of Fluids Engineering-Transactions of the ASME*, 130(7), 2008.
- [128] L.C. Evans. *Partial Differential Equations*. Graduate studies in mathematics. American Mathematical Society, 2010.
- [129] G. Cain and G.H. Meyer. *Separation of Variables for Partial Differential Equations: An Eigenfunction Approach*. Studies in Advanced Mathematics. Taylor & Francis, 2005.
- [130] M.E. Goldstein. *Theory of Separation of Variables for Linear Partial Differential Equations of the Second Order in Two Independent Variables*. NASA technical note. National Aeronautics and Space Administration, 1970.
- [131] R.P. Agarwal and D. O'Regan. *Ordinary and Partial Differential Equations: With Special Functions, Fourier Series, and Boundary Value Problems*. Universitext. Springer New York, 2008.
- [132] H.F. Weinberger. *A First Course in Partial Differential Equations with Complex Variables and Transform Methods*. Blaisdell book in pure and applied mathematics. Dover Publications, 1995.
- [133] R. Bellman and R.S. Roth. *The Laplace Transform*. Modern Applied Mathematics Series. World Scientific, 1984.
- [134] P. Dyke. *An Introduction to Laplace Transforms and Fourier Series*. Springer Undergraduate Mathematics Series. Springer London, 2014.

- [135] R.J. Beerends. *Fourier and Laplace Transforms*. Fourier and Laplace Transforms. Cambridge University Press, 2003.
- [136] K. W. Morton and D. F. Mayers. *Numerical solution of partial differential equations: an introduction*. Cambridge University Press, 2005.
- [137] M. R. Spiegel. *Schaum's outline of theory and problems of Laplace transforms*. McGraw-Hill, 1965.
- [138] J. L. Schiff. *The Laplace transform: theory and applications*. Springer Science & Business Media, 2013.

Apêndice A SOLUÇÃO ANALÍTICA OBTIDA UTILIZANDO TRANSFORMADA DE LAPLACE

A.1 Solução no ânodo

O problema proposto na equação (5.6) pode ser resolvido utilizando a Transformada de Laplace considerando as condições apresentadas na Figura 5.1. A fim de viabilizar a obtenção da solução utilizando Transformada de Laplace, pode-se assumir um domínio infinito (ou seja, $y > 0$) sem perdas significativas na obtenção dos resultados para a fração molar das espécies de interesse. Desse modo, temos o seguinte problema:

$$X_y(x, y) = \kappa X_{xx}(x, y), \quad 0 < x < \delta_a, \quad y > 0 \quad (\text{A.1})$$

$$X(x, 0) = X_{in}^{Et}, \quad (\text{A.2})$$

$$X_x(0, y) = 0, \quad (\text{A.3})$$

$$X_x(\delta_a, y) = X_{cons}^{Et}, \quad (\text{A.4})$$

onde δ_a é a espessura da camada de difusão do ânodo e $\kappa = D_k^{ef}/v$ com v sendo a velocidade na direção y . Aplicando a transformada de Laplace, sendo $\mathcal{L}\{X(x, y)\} = \tilde{X}(x, s)$, obtém-se:

$$\mathcal{L}\{X_y(x, y)\} = s\tilde{X}(x, s) - X(x, 0), \quad (\text{A.5})$$

$$\mathcal{L}\{\kappa X_{xx}(x, y)\} = \kappa \tilde{X}_{xx}(x, s). \quad (\text{A.6})$$

Assim, a equação (A.1) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$s\tilde{X}(x, s) - X(x, 0) = \kappa \tilde{X}_{xx}(x, s), \quad (\text{A.7})$$

ou ainda,

$$\tilde{X}_{xx}(x, s) - \frac{s}{\kappa} \tilde{X}(x, s) = -\frac{X_{in}^{Et}}{\kappa}. \quad (\text{A.8})$$

Observe que o problema inicial transformou-se em uma equação diferencial ordinária. Para resolver este tipo de equação não homogênea, deve-se resolver primeiramente a equação homogênea associada a esta equação e obter por algum procedimento matemático, uma solução particular da equação original. A solução geral será a soma da solução da equação homogênea associada com a solução particular obtida. Assim, a solução homogênea, com $\kappa > 0$, é obtida a partir da equação

$$\tilde{X}_{xx}(x, s) - \frac{s}{\kappa}\tilde{X}(x, s) = 0. \quad (\text{A.9})$$

Para resolver a equação homogênea com coeficientes constantes, deve-se resolver a equação característica associada à mesma, que é dada por:

$$\lambda^2 - \frac{s}{\kappa} = 0, \quad (\text{A.10})$$

onde obtém-se duas raízes reais e distintas, $\lambda_1 = \sqrt{s/\kappa}$ e $\lambda_2 = -\sqrt{s/\kappa}$. Logo, a solução da equação homogênea, $\tilde{X}_h(x, s)$, é dada por:

$$\tilde{X}_h(x, s) = C_1 e^{\sqrt{\frac{s}{\kappa}}x} + C_2 e^{-\sqrt{\frac{s}{\kappa}}x}. \quad (\text{A.11})$$

Por outro lado, a solução particular da equação (A.8) pode ser assumida da seguinte forma:

$$\tilde{X}_p(x, s) = ax + b. \quad (\text{A.12})$$

Derivando a equação (A.12) duas vezes em relação a x e substituindo na equação (A.8), tem-se

$$0 - \frac{s}{\kappa}(ax + b) = -\frac{X_{in}^{Et}}{\kappa}, \quad (\text{A.13})$$

que resulta em $a = 0$ e $b = X_{in}^{EtOH}/s$. Portanto, a solução particular é dada por:

$$\tilde{X}_p(x, s) = \frac{X_{in}^{Et}}{s}. \quad (\text{A.14})$$

A solução geral do problema é obtido somando a solução homogênea (equação (A.11)) e a solução particular (equação (A.14)). Dessa forma, resulta

$$\tilde{X}(x, s) = \tilde{X}_h(x, s) + \tilde{X}_p(x, s), \quad (\text{A.15})$$

ou seja,

$$\tilde{X}(x, s) = \frac{X_{in}^{Et}}{s} + C_1 e^{\sqrt{\frac{s}{\kappa}}x} + C_2 e^{-\sqrt{\frac{s}{\kappa}}x} \quad (\text{A.16})$$

Para determinar as constantes C_1 e C_2 , aplica-se as condições de contorno (A.3) e (A.4). Tomando a transformada de Laplace, obtém-se:

1. Da equação (A.3):

$$\mathcal{L}\{X_x(0, y)\} = \tilde{X}_x(0, s) = 0. \quad (\text{A.17})$$

2. Da equação (A.4):

$$\mathcal{L}\{X_x(\delta_a, y)\} = \tilde{X}_x(\delta_a, s) = X_{cons}^{Et} \frac{1}{s}. \quad (\text{A.18})$$

Derivando a equação (A.16) em relação a x , resulta:

$$\tilde{X}_x(x, s) = C_1 \sqrt{\frac{s}{\kappa}} e^{\sqrt{\frac{s}{\kappa}}x} - C_2 \sqrt{\frac{s}{\kappa}} e^{-\sqrt{\frac{s}{\kappa}}x}. \quad (\text{A.19})$$

Usando a condição de contorno (A.17) na equação (A.19), obtém-se:

$$\tilde{X}_x(0, s) = C_1 \sqrt{\frac{s}{\kappa}} - C_2 \sqrt{\frac{s}{\kappa}} = 0 \quad \Rightarrow \quad C_1 = C_2. \quad (\text{A.20})$$

E utilizando a condição de contorno (A.18) na equação (A.19), sabendo que $C_1 = C_2$, resulta:

$$\tilde{X}_x(\delta_a, s) = C_1 \left(\sqrt{\frac{s}{\kappa}} e^{\sqrt{\frac{s}{\kappa}}\delta_a} - \sqrt{\frac{s}{\kappa}} e^{-\sqrt{\frac{s}{\kappa}}\delta_a} \right) = X_{cons}^{Et} \frac{1}{s} \quad (\text{A.21})$$

$$\Rightarrow \quad C_1 = X_{cons}^{Et} \left(\frac{1}{s} \frac{1}{\sqrt{\frac{s}{\kappa}} e^{\sqrt{\frac{s}{\kappa}}\delta_a} - \sqrt{\frac{s}{\kappa}} e^{-\sqrt{\frac{s}{\kappa}}\delta_a}} \right). \quad (\text{A.22})$$

Portanto, a equação (A.16) pode ser reescrita como:

$$\tilde{X}(x, s) = \frac{X_{in}^{Et}}{s} + X_{cons}^{Et} \left(\frac{1}{s} \frac{e^{\sqrt{\frac{s}{\kappa}}x} + e^{-\sqrt{\frac{s}{\kappa}}x}}{\sqrt{\frac{s}{\kappa}} (e^{\sqrt{\frac{s}{\kappa}}\delta_a} - e^{-\sqrt{\frac{s}{\kappa}}\delta_a})} \right). \quad (\text{A.23})$$

ou ainda,

$$\tilde{X}(x, s) = \frac{X_{in}^{Et}}{s} + X_{cons}^{Et} \left(\frac{1}{s} \frac{\cosh(\sqrt{\frac{s}{\kappa}}x)}{\sqrt{\frac{s}{\kappa}} \sinh(\sqrt{\frac{s}{\kappa}}\delta_a)} \right). \quad (\text{A.24})$$

A solução geral, $X(x, y)$, pode ser obtida tomando a transformada inversa na equação (A.24). Dessa forma, tem-se:

$$\mathcal{L}^{-1}\{\tilde{X}(x, s)\} = \mathcal{L}^{-1}\left\{ \frac{X_{in}^{Et}}{s} + X_{cons}^{Et} \left(\frac{1}{s} \frac{\cosh(\sqrt{\frac{s}{\kappa}}x)}{\sqrt{\frac{s}{\kappa}} \sinh(\sqrt{\frac{s}{\kappa}}\delta_a)} \right) \right\} \quad (\text{A.25})$$

ou ainda,

$$X(x, y) = X_{in}^{Et} \mathcal{L}^{-1}\left\{ \frac{1}{s} \right\} + X_{cons}^{Et} \mathcal{L}^{-1}\left\{ \frac{1}{s} \frac{\cosh(\sqrt{\frac{s}{\kappa}}x)}{\sqrt{\frac{s}{\kappa}} \sinh(\sqrt{\frac{s}{\kappa}}\delta_a)} \right\}. \quad (\text{A.26})$$

A primeira transformada inversa do lado direito da igualdade na equação (A.26) é tabelada e igual a 1 [137]. Para obtenção da transformada inversa do segundo termo, utiliza-se os seguintes teoremas [137, 138]:

Teorema A.1. *Se $g(y)$ é parcialmente contínua e satisfaz a condição*

$$|g(y)| \leq Me^{\gamma y}, \quad \text{para qualquer } y \geq 0 \quad (\text{A.27})$$

e para certas constantes γ e M . Então

$$\mathcal{L}\left\{ \int_0^y g(\tau) d\tau \right\} = \frac{1}{s} \mathcal{L}\{g(y)\} \quad (s > 0, s > \gamma). \quad (\text{A.28})$$

Demonstração: Suponha que $g(y)$ seja parcialmente contínua e satisfaça a condição (A.27), para determinados γ e M . Se (A.27) se verifica para um dado γ negativo, também se verifica para γ positivo, de modo que se pode supor γ positivo. Então, a integral

$$h(y) = \int_0^y g(\tau) d\tau \quad (\text{A.29})$$

é contínua e, empregando (A.27), obtém-se

$$|h(y)| \leq \int_0^y |g(\tau)| d\tau \leq M \int_0^y e^{\gamma\tau} d\tau = \frac{M}{\gamma} (e^{\gamma y} - 1) \quad (\gamma > 0) \quad (\text{A.30})$$

Além disso, $h'(y) = g(y)$, exceto nos pontos em que $g(y)$ é descontínua. Assim, $h'(y)$ é parcialmente contínua sobre qualquer intervalo finito e

$$\mathcal{L}\{g(y)\} = \mathcal{L}\{h'(y)\} = s\mathcal{L}\{h(y)\} - h(0) \quad (\text{Re}(s) > \text{Re}(\gamma)) \quad (\text{A.31})$$

Evidentemente, $h(0) = 0$ (integral de 0 até 0 de uma função, se existir, é sempre 0) e, portanto,

$$\mathcal{L}\{h(y)\} = \frac{1}{s}\mathcal{L}\{g(y)\} = \mathcal{L}\left\{\int_0^y g(\tau)d\tau\right\}. \quad (\text{A.32})$$

■

Teorema A.2. *Seja $g(y)$ uma função com transformada $G(s)$ para $\text{Re } s > \rho$ e seja $b > 0$. Então para $\text{Re } s > b\rho$, tem-se que*

$$\mathcal{L}\{g(by)\} = \frac{1}{b}G\left(\frac{s}{b}\right). \quad (\text{A.33})$$

Demonstração: Fazendo a mudança de variável $\tau = by$ para $b > 0$, obtém-se que

$$\mathcal{L}\{g(by)\} = \int_0^\infty e^{-sy}g(by)dy = \frac{1}{b}\int_0^\infty e^{-s\tau/b}g(\tau)d\tau = \frac{1}{b}G\left(\frac{s}{b}\right). \quad (\text{A.34})$$

■

Sabendo que [138]

$$g(y) = \mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{\cosh(x\sqrt{s})}{\sqrt{s}\sinh(a\sqrt{s})}\right\} = \frac{1}{a} + \frac{2}{a}\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n e^{-n^2\pi^2y/a^2} \cos \frac{n\pi x}{a}, \quad (\text{A.35})$$

pode-se utilizar o Teorema A.1 e o Teorema A.2 para obter a transformada inversa do segundo termo do lado direito da equação (A.26). Considere

$$G\left(\frac{s}{\kappa}\right) = \frac{\cosh(\sqrt{\frac{s}{\kappa}}x)}{\sqrt{\frac{s}{\kappa}}\sinh(\sqrt{\frac{s}{\kappa}}\delta_a)}, \quad (\text{A.36})$$

pelo Teorema A.1, obtém-se

$$\mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{G(\frac{s}{\kappa})}{s}\right\} = \int_0^y \mathcal{L}^{-1}\left\{G\left(\frac{s}{\kappa}\right)\right\}(\tau)d\tau, \quad (\text{A.37})$$

e, pelo Teorema A.2, resulta que

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ G \left(\frac{s}{\kappa} \right) \right\} = \mathcal{L}^{-1} \{ \kappa G(s) [\kappa y] \}, \quad (\text{A.38})$$

e, portanto,

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{G \left(\frac{s}{\kappa} \right)}{s} \right\} = \int_0^y \mathcal{L}^{-1} \{ \kappa G(s) [\kappa y] \} (\tau) d\tau. \quad (\text{A.39})$$

Assim, a transformada inversa do segundo termo do lado direito da equação (A.26) é dada por:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{s} \frac{\cosh(\sqrt{\frac{s}{\kappa}} x)}{\sqrt{\frac{s}{\kappa}} \sinh(\sqrt{\frac{s}{\kappa}} \delta_a)} \right\} &= \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{G \left(\frac{s}{\kappa} \right)}{s} \right\} \\ &= \int_0^y \kappa \left[\frac{1}{\delta_a} + \frac{2}{\delta_a} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{-n^2 \pi^2 \kappa y / \delta_a^2} \cos \frac{n\pi x}{\delta_a} \right] d\tau \\ &= \frac{\kappa y}{\delta_a} + \frac{2\kappa}{\delta_a} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \left[\int_0^y e^{-n^2 \pi^2 \kappa \tau / \delta_a^2} d\tau \right] \cos \frac{n\pi x}{\delta_a} \\ &= \frac{\kappa y}{\delta_a} + \frac{2\kappa}{\delta_a} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \left(-\frac{\delta_a^2}{n^2 \pi^2 \kappa} \right) \left(e^{-n^2 \pi^2 \kappa y / \delta_a^2} - 1 \right) \cos \frac{n\pi x}{\delta_a} \\ &= \frac{\kappa y}{\delta_a} + \frac{2\delta_a}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \cos \frac{n\pi x}{\delta_a} + \frac{2\delta_a}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^2} e^{-n^2 \pi^2 \kappa y / \delta_a^2} \cos \frac{n\pi x}{\delta_a}. \end{aligned} \quad (\text{A.40})$$

Afirmação A.1. *O segundo termo do lado direito da equação (A.40) pode ser reescrito como:*

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \cos \frac{n\pi x}{\delta_a} = \frac{\pi^2}{2\delta_a} \left(\frac{x^2}{2\delta_a} - \frac{\delta_a}{6} \right). \quad (\text{A.41})$$

Demonstração: Seja a função $2L$ -periódica definida por $f(x) = x^2$, com $-L < x < L$. Então f admite uma expansão em Série de Fourier

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos \frac{n\pi x}{L} + b_n \sin \frac{n\pi x}{L}. \quad (\text{A.42})$$

onde os coeficientes são dados por

$$\int_{-L}^L x^2 dx = \frac{1}{2} \int_{-L}^L a_0 \Rightarrow \frac{a_0}{2} = \frac{L^2}{3}. \quad (\text{A.43})$$

$$\int_{-L}^L x^2 \cos \frac{n\pi x}{L} dx = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \int_{-L}^L \cos \frac{m\pi x}{L} \cos \frac{n\pi x}{L} dx \quad \Rightarrow \quad a_n = \frac{(-1)^n 4L^2}{\pi^2 n^2}. \quad (\text{A.44})$$

$$b_n = 0 \quad (\text{pois } f \text{ é par}). \quad (\text{A.45})$$

Portanto, substituindo as equações (A.43), (A.44) e (A.45) na equação (A.42), obtém-se

$$x^2 = \frac{L^2}{3} + \frac{4L^2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \cos \frac{n\pi x}{L}, \quad (\text{A.46})$$

ou seja,

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \cos \frac{n\pi x}{L} = \frac{\pi^2}{2L} \left(\frac{x^2}{2L} - \frac{L}{6} \right). \quad (\text{A.47})$$

■

Dessa forma, substituindo a equação (A.41) na equação (A.40), fazendo $L = \delta_a$, resulta

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{s} \frac{\cosh(\sqrt{\frac{s}{\kappa}} x)}{\sqrt{\frac{s}{\kappa}} \sinh(\sqrt{\frac{s}{\kappa}} \delta_a)} \right\} = \frac{\kappa y}{\delta_a} + \frac{x^2}{2\delta_a} - \frac{\delta_a}{6} + \frac{2\delta_a}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^2} e^{-n^2 \pi^2 \kappa y / \delta_a^2} \cos \frac{n\pi x}{\delta_a}. \quad (\text{A.48})$$

Por fim, substituindo a equação (A.48) na equação (A.26), obtém-se a solução geral do problema dada por

$$X(x, y) = X_{in}^{Et} - \frac{X_{cons}^{Et} \delta_a}{6} + \frac{X_{cons}^{Et}}{2\delta_a} (x^2 + 2\kappa y) + \frac{2\delta_a X_{cons}^{Et}}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^2} e^{-n^2 \pi^2 \kappa y / \delta_a^2} \cos \frac{n\pi x}{\delta_a}. \quad (\text{A.49})$$

Esta solução, equação (A.49), obtida utilizando Transformada de Laplace é idêntica à solução obtida utilizando separação de variáveis, conforme equação (5.57).

A.2 Solução no cátodo

A fração molar do oxigênio na camada de difusão do cátodo pode ser obtida através da solução do problema:

$$X_y(x, y) = \kappa X_{xx}(x, y), \quad 0 < x < \delta_c, \quad y > 0 \quad (\text{A.50})$$

$$X(x, 0) = X_{in}^{O_2}, \quad (\text{A.51})$$

$$X_x(0, y) = 0, \quad (\text{A.52})$$

$$X_x(\delta_c, y) = X_{cons}^{O_2}, \quad (\text{A.53})$$

onde δ_c é a espessura da camada de difusão do cátodo e $\kappa = D_k^{ef}/v$ com v sendo a velocidade na direção y . Aplicando a transformada de Laplace, sendo $\mathcal{L}\{X(x, y)\} = \tilde{X}(x, s)$, obtém-se:

$$\tilde{X}_{xx}(x, s) - \frac{s}{\kappa} \tilde{X}(x, s) = -\frac{X_{in}^{O_2}}{\kappa}. \quad (\text{A.54})$$

De modo análogo ao procedimento aplicado para a solução via transformada de Laplace no ânodo, a solução geral do problema será a soma da solução da equação homogênea associada com a solução particular obtida. Assim, a solução da equação homogênea

$$\tilde{X}_{xx}(x, s) - \frac{s}{\kappa} \tilde{X}(x, s) = 0, \quad \text{com } \kappa > 0, \quad (\text{A.55})$$

é da forma:

$$\tilde{X}_h(x, s) = C_1 e^{\sqrt{\frac{s}{\kappa}}x} + C_2 e^{-\sqrt{\frac{s}{\kappa}}x}. \quad (\text{A.56})$$

Por outro, a solução particular da equação (A.54) pode ser assumida como

$$\tilde{X}_p(x, s) = ax + b. \quad (\text{A.57})$$

Derivando a equação (A.57) duas vezes em relação a x e substituindo na equação (A.54), resulta em $a = 0$ e $b = X_{in}^{O_2}/s$ e, portanto, a solução particular é dada por

$$\tilde{X}_p(x, s) = \frac{X_{in}^{O_2}}{s}. \quad (\text{A.58})$$

A solução geral do problema é obtido somando a solução homogênea (equação (A.56)) e a solução particular (equação (A.58)). Dessa forma, resulta

$$\tilde{X}(x, s) = \frac{X_{in}^{O_2}}{s} + C_1 e^{\sqrt{\frac{s}{\kappa}}x} + C_2 e^{-\sqrt{\frac{s}{\kappa}}x}. \quad (\text{A.59})$$

As constantes C_1 e C_2 podem ser determinadas utilizando as condições de contorno (A.52) e (A.53). Assim, resulta

$$\tilde{X}(x, s) = \frac{X_{in}^{O_2}}{s} + X_{cons}^{O_2} \left(\frac{1}{s} \frac{\cosh(\sqrt{\frac{s}{\kappa}}x)}{\sqrt{\frac{s}{\kappa}} \sinh(\sqrt{\frac{s}{\kappa}}\delta_c)} \right). \quad (\text{A.60})$$

A solução geral, $X(x, y)$, pode ser obtida tomando a transformada inversa na equação (A.60), ou seja,

$$X(x, y) = X_{in}^{O_2} \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{s} \right\} + X_{cons}^{O_2} \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{s} \frac{\cosh(\sqrt{\frac{s}{\kappa}}x)}{\sqrt{\frac{s}{\kappa}} \sinh(\sqrt{\frac{s}{\kappa}}\delta_c)} \right\}. \quad (\text{A.61})$$

A segunda transformada inversa do lado direito da equação (A.61) foi obtida na equação (A.48). Portanto, a solução $X(x, y)$ é dada por

$$X(x, y) = X_{in}^{O_2} - \frac{X_{cons}^{O_2} \delta_c}{6} + \frac{X_{cons}^{O_2}}{2\delta_c} (x^2 + 2\kappa y) + \frac{2\delta_c X_{cons}^{O_2}}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^2} e^{-n^2 \pi^2 \kappa y / \delta_c^2} \cos \frac{n\pi x}{\delta_c}. \quad (\text{A.62})$$

A solução dada na equação (A.62), obtida utilizando Transformada de Laplace, é idêntica à solução obtida utilizando separação de variáveis, dada em (5.82).