

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO VIA ELEMENTOS FINITOS DE
UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL A ETANOL DIRETO**

TESE DE DOUTORADO

MARCELO MARASCHIN DE SOUZA

**PORTO ALEGRE, RS
2018**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO VIA ELEMENTOS FINITOS DE
UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL A ETANOL DIRETO**

MARCELO MARASCHIN DE SOUZA

Tese de Doutorado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de Concentração: Engenharia de Sistemas: Projeto, Simulação, Controle e Otimização

Orientador:

Prof. Dr. Álvaro Luiz de Bortoli

**PORTO ALEGRE, RS
2018**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese *Modelagem e Simulação via Elementos Finitos de uma Célula de Combustível a Etanol Direto*, elaborada por Marcelo Maraschin de Souza como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Adriano da Silva, Depto. de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos, UFGS

Prof. Dr. Alexandre Luis Braun, Depto. de Engenharia Civil, UFRGS

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio, Depto. de Engenharia Química, UFRGS

*"O que sabemos é uma gota; o que não sabemos é um oceano."
(Isaac Newton)*

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por me dar saúde e sabedoria para que eu pudesse concluir mais essa etapa da minha vida. Foram muitos os momentos difíceis que trilhei durante minha vida acadêmica, mas graças a Sua vontade pude superá-los e finalmente estou podendo realizar o sonho de concluir o doutorado.

Aos meus pais, Wanderley e Gorete, que sempre apoiaram e incentivaram os meus estudos. Por sempre estarem ao meu lado nos momentos mais difíceis da minha vida. Sou eternamente grato por tudo o que vocês fazem por mim e espero retribuir todo esse carinho algum dia. Amo vocês.

A minha noiva, Rayana, por ser essa pessoa tão fiel e companheira em todos os momentos da minha vida. Por apoiar e compreender os momentos que talvez não estive tão presente. Te amo.

Ao meu cachorro, Joe, meu companheiro inseparável de escrita de artigos, livro e tese de doutorado.

Ao meu orientador, Professor Álvaro, que jamais desistiu de mim, sempre me deu forças e incentivou para que eu pudesse concluir o doutorado.

Aos demais familiares e amigos, que acompanharam toda minha trajetória acadêmica e sempre me incentivaram para eu atingir este objetivo.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFRGS e a UFRGS, que me proporcionaram um ensino público de qualidade.

Ao Instituto Federal de Santa Catarina e ao Governo Federal, pela oportunidade do afastamento integral, que foi fundamental para a conclusão deste trabalho.

Resumo

A geração de energia é um tema em constante debate, seja referente a sua eficiência e renovabilidade, ou a emissão de poluentes. Além disso, o consumo de energia tem crescido cada vez mais ao longo dos anos e, em contrapartida, combustíveis fósseis, que são responsáveis por cerca de 80% da geração de energia do mundo, correm risco de escassez. Uma tecnologia com características renováveis que tem se mostrado promissora e, ainda, mais eficiente que os geradores de energia tradicionais é a célula de combustível, que alimentada por etanol torna o processo limpo e eficiente. Neste trabalho, desenvolve-se um modelo numérico bi-dimensional para células de combustível com membrana trocadora de prótons alimentada por etanol produzido a partir de biomassa. O modelo leva em consideração o escoamento, a variação da concentração das espécies químicas, a variação da temperatura, a taxa de passagem de etanol através da membrana e as perdas sobrepotenciais no ânodo e no cátodo. As simulações numéricas são feitas utilizando o método de elementos finitos para discretização no espaço e o método de Crank-Nicolson para discretização no tempo. As perdas sobrepotenciais da célula são calculadas utilizando parâmetros (velocidade, concentração e temperatura) calculados com o modelo numérico. Resultados de escoamento, variação da concentração das espécies e temperatura, passagem de etanol através da membrana, densidade de corrente limitante, comparação de vazões e porosidades são exibidos. Apresenta-se resultados de tensão da célula comparando catalisadores, temperaturas iniciais e concentrações iniciais com dados experimentais encontrados na literatura.

Palavras-chave: Célula de combustível, Etanol, Modelo matemático, Perdas sobrepotenciais, Método de elementos finitos.

Abstract

The generation of energy is a subject in constant debate, be it referring to its efficiency and renewability or the emission of pollutants. In addition, energy consumption has grown over the years, and fossil fuels, which account for about 80% of the world's energy generation, run the risk of becoming scarce. A technology with renewable characteristics that has proven to be promising and even more efficient than traditional power generators is the fuel cell, which fueled by ethanol makes the process clean and efficient. In this work, a two-dimensional numerical model is developed for fuel cells with proton exchange membrane fed by ethanol produced from biomass. The model takes into account the flow, the variation of the chemical species concentration, the temperature variation, the rate of passage of the ethanol through the membrane and the overpotential losses in the anode and the cathode. Numerical simulations are done using the finite element method for discretizations in space and the Crank-Nicolson method for discretizations in time. The overpotential losses of the cell are calculated using parameters (velocity, concentration and temperature) obtained with the numerical model. Results of flow, variation of species concentration and temperature, passage of ethanol through the membrane, limiting current density, flow rate and porosity comparison are shown. Results of cell voltage are presented comparing catalysts, starting temperatures and concentrations with experimental data found in the literature.

Keywords: Fuel cell, Ethanol, Mathematical model, Overpotential losses, Ethanol, Finite element method

Lista de Figuras

2.1	Tendência de energia gerada por células de combustível pelo setor comercial, adaptada de Navigant Research (2018).	23
2.2	Célula de combustível 3D (GOMES; BORTOLI, 2016).	27
2.3	Esboço de uma DEFC	29
2.4	Exemplos de célula de combustível ligada em série e unitária.	35
3.1	Domínio da DEFC	37
3.2	Curva de polarização de uma célula de combustível	45
4.1	Malha Triangular	52
4.2	Função base linear 2D	53
4.3	Funções base quadráticas 2D.	53
4.4	Malha regular quadrática	56
4.5	Elemento quadrático	56
4.6	Dois exemplos de bases locais quadráticas	57
4.7	Fluxograma do algoritmo	60
5.1	Malha para a célula de combustível e seções.	68
5.2	Condições de contorno.	69
5.3	Variação da tensão da célula de combustível com relação ao tempo utilizando o catalisador de PtRu/C e concentração de etanol de 1 M para duas densidades de corrente.	71
5.4	Variação da fração molar do etanol e da temperatura com relação ao tempo no ânodo utilizando o catalisador de PtRu/C e concentração de etanol de 1 M para duas densidades de corrente.	71
5.5	Isolinhas da velocidade (cm s^{-1}) na célula de combustível.	73
5.6	Perfil de velocidade na seção A.	73
5.7	Perfil de velocidade nas seções B e D do lado do ânodo.	74
5.8	Perfil de velocidade nas seções C e E do lado do cátodo.	74
5.9	Frações molares do etanol, água e dióxido de carbono no lado do ânodo da DEFC para densidade de corrente de 90 mA cm^{-2} e concentração de 1 M de etanol.	76

5.10	Frações molares do oxigênio e do vapor de água no lado do cátodo para densidade de corrente de 90 mA cm^{-2}	77
5.11	Frações molares da espécie químicas no catalisador do ânodo com relação à densidade de corrente, considerando concentração de 1 M, vazão no ânodo de 1 ml min^{-1} e pressão de 1 bar.	78
5.12	Frações molares da espécie químicas no catalisador do cátodo com relação à densidade de corrente, considerando a vazão de 120 ml min^{-1} e pressão de 1 bar.	78
5.13	Aquecimento da célula versus densidade de corrente para temperatura de 348 K e concentração inicial do etanol de 1 M, após 30 minutos de operação.	79
5.14	Variação da temperatura no lado do ânodo, considerando a temperatura inicial de 348 K e concentração de 1 M para três níveis de densidade de corrente.	80
5.15	Temperatura da mistura de etanol/água na camada do catalisador do ânodo versus densidade de corrente para três níveis iniciais de temperatura.	81
5.16	Fração molar do etanol considerando concentração do etanol de 0,25 M, temperatura de 363 K, vazão no ânodo de $1,36 \text{ ml min}^{-1}$	82
5.17	Fração molar do etanol considerando concentração do etanol de 0,5 M, temperatura de 363 K, vazão no ânodo de $1,36 \text{ ml min}^{-1}$	83
5.18	Passagem de etanol através da membrana para três níveis de concentração de etanol versus densidade de corrente para uma temperatura de 333 K.	85
5.19	Comparação da passagem de etanol através da membrana com dados de Kontou et al. (2007) de acordo com a concentração na camada catalisadora do ânodo para três níveis de temperatura.	86
5.20	Taxa de passagem de etanol através da membrana versus a concentração para três temperaturas e densidade de corrente de 100 mA cm^{-2}	86
5.21	Comparação da tensão e da densidade de potência da célula para três temperaturas diferentes usando o catalisador de PtRu/C e concentração de etanol de 1 M.	88
5.22	Comparação da potência da célula com relação à densidade de corrente para três níveis de concentração do etanol usando o catalisador de PtSn/C e temperatura de 348 K.	90

5.23	Comparação da tensão da célula para quatro tipos de catalisadores usando temperatura de 373 K e concentração de etanol de 2 M. Os dados experimentais dos catalisadores de PtRu/MCN e PtReSn/MCN são de Goel e Basu (2014) e dos catalisadores de PtSn/C e Pt/C são de Tayal et al. (2012).	92
5.24	Comparação da tensão da célula versus densidade de corrente para três vazões da mistura de etanol/água no ânodo.	93
5.25	Isolinhas de velocidade (cm s^{-1}) para três porosidades, utilizando concentração de etanol de 1 M, vazão no ânodo de 1 ml min^{-1} e temperatura de 348 K.	95
5.26	Perfis de velocidade nas seções A e D do lado do ânodo para três níveis de porosidade da camada difusiva.	95
5.27	Frações molar do etanol para três porosidades, utilizando concentração de etanol de 1 M, vazão no ânodo de 1 ml min^{-1} e temperatura de 348 K.	96
5.28	Frações molares do etanol nas seções A e D do lado do ânodo para três níveis de porosidade da camada difusiva.	96
5.29	Comparação da taxa de passagem de etanol através da membrana para três níveis de porosidade na camada difusiva da célula de combustível.	97

Lista de Tabelas

2.1	Tipos de células de combustível, adaptado de Basu (2007).	23
3.1	Massa específica (ρ) e viscosidade (μ) no ânodo para dada concentração de etanol e temperatura inicial de operação (HAYNES, 2014).	38
3.2	Massa específica (ρ) e viscosidade (μ) no cátodo para dada temperatura inicial de operação (HAYNES, 2014).	38
3.3	Termo fonte S_u e fator de correção da porosidade D_ε	39
3.4	Termo fonte de massa \dot{m}	39
3.5	Termo fonte S_k na camada do catalisador do ânodo.	40
3.6	Termo fonte S_k na camada do catalisador do cátodo.	40
3.7	Resumo das equações de conservação de massa, quantidade de movimento, espécies e temperatura em cada camada da célula de combustível.	43
3.8	Parâmetros usados no modelo para uma DEFC.	49
3.9	Parâmetros dependentes da temperatura para os catalisadores de uma DEFC.	49
3.10	Outros parâmetros dependentes da temperatura.	49
5.1	Erros numéricos e taxas de convergência para a velocidade, espécie k e temperatura	67
5.2	Condições iniciais no lado do ânodo.	68
5.3	Condições iniciais no lado do cátodo.	69

Lista de Símbolos

$D_{k,j}$	coeficiente de difusão da espécie k no meio j ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
D_ε	correção de porosidade
C_k	concentração da espécie k (mol L^{-1})
V_{cell}	tensão da célula (V)
E_{cell}^0	tensão teórica (V)
X_k	fração molar da espécie k
F	constante de Faraday (C mol^{-1})
R	constante dos gases ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
\mathbf{u}	velocidade (cm s^{-1})
p	pressão (bar)
j	densidade volumétrica de corrente (mA cm^{-3})
j_0	densidade volumétrica de corrente de referência (mA cm^{-3})
J	densidade de corrente (mA cm^{-2})
J_0	densidade de corrente trocada de referência (mA cm^{-2})
I	corrente (A)
M_k	massa molar da espécie k (g mol^{-1})
T	temperatura (K)
n	número de elétrons
N	graus de liberdade
c_p	calor específico ($\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$)
k_t	condutividade térmica ($\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$)
R_b	área específica de resistência dos eletrodos (Ωcm^{-2})
k	coeficiente de transferência de massa do etanol (cm s^{-1})
P_k	coeficiente de transporte da espécie k através da membrana ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
v_m	velocidade superficial do etanol na membrana (cm s^{-1})
K_{EtOH}	parametro global de oxidação do etanol ($\text{C (mol cm)}^{0.5} \text{s}^{-1}$)
R_b	área específica de resistência dos eletrodos (Ωcm^2)

Letras gregas:

δ	espessura (cm)
α	coeficiente de transferência
ε	porosidade
ρ	massa específica (g cm^{-3})
μ	viscosidade (N s cm^{-2})
λ	coeficiente estequiométrico
η	sobrepotencial (V)
τ	tempo final (s)
κ	permeabilidade (cm^2)
ϕ_j	função interpoladora global (velocidade e espécies)
ζ_j	função interpoladora global (pressão)
ψ_j	função interpoladora local
Δ_t	passo de tempo
ξ	penalidade
Ω	domínio
$\partial\Omega$	fronteira do domínio
θ	hidratação da membrana de Nafion
σ	coeficiente de arrasto eletro-osmótico
γ_k	coeficiente estequiométrico da espécie k

Subscritos e sobrescritos:

eff	efetivo
<i>xover</i>	passagem/cruzamento
<i>h</i>	discretizado
<i>k</i>	espécie química
<i>a</i>	ânodo
<i>c</i>	cátodo
<i>m</i>	membrana
<i>dl</i>	camada difusiva
<i>cl</i>	camada catalítica
<i>act</i>	ativação
<i>ohm</i>	ôhmica
<i>con</i>	concentração
<i>u</i>	velocidade
<i>X</i>	espécie
<i>t</i>	tempo
<i>T</i>	temperatura
EtOH	etanol
H ₂ O	água
O ₂	oxigênio
CO ₂	dióxido de carbono
N ₂	nitrogênio
CH ₃ CHO	acetaldeído

Sumário

Resumo	5
Abstract	6
Lista de Figuras	7
Lista de Tabelas	10
Lista de Símbolos	11
1 Introdução	14
1.1 Objetivos	17
1.2 Organização do documento	18
2 Células de combustível	19
2.1 Breve histórico	19
2.2 Vantagens das células de combustível	21
2.3 Tipos de células de combustível	22
2.4 Combustíveis	22
2.5 Célula de combustível a etanol direto	26
2.6 Catalisadores	30
2.7 Membrana polimérica	31
2.8 Consumo	32
2.9 Potencial teórico da célula	32
2.10 Células em série	35
3 Modelo matemático	36
3.1 Equações governantes	37
3.1.1 Equação da quantidade de movimento	38
3.1.2 Equação da conservação de massa	39
3.1.3 Equação das espécies	40
3.1.4 Equação da conservação de energia	41

3.2	Passagem de etanol	42
3.3	Perdas sobrepotenciais	44
3.3.1	Sobrepotencial de concentração	46
3.3.2	Sobrepotencial de ativação	47
3.3.3	Perdas ôhmicas	48
4	Procedimentos numéricos	50
4.1	Elementos finitos	50
4.1.1	Algoritmo desenvolvido em elementos finitos	55
4.2	Discretização no tempo	59
4.3	Método de ponto fixo	64
4.4	Método da penalidade	64
5	Resultados	66
5.1	Problema com solução exata	66
5.2	Resultados numéricos para uma célula de combustível a etanol direto	67
5.2.1	Variação no tempo	70
5.2.2	Escoamento na célula de combustível	72
5.2.3	Fração molar das espécies	74
5.2.4	Temperatura e aquecimento da célula de combustível	76
5.2.5	Densidade de corrente limitante	80
5.2.6	Passagem de etanol através da membrana	83
5.2.7	Influência da temperatura	86
5.2.8	Influência da concentração de etanol	87
5.2.9	Influência do catalisador	90
5.2.10	Influência da vazão no ânodo	91
5.2.11	Influência da porosidade	94
6	Conclusões	98
6.1	Contribuições	100
6.1.1	Artigos publicados	100
6.1.2	Livro publicado	100
6.1.3	Artigo submetido	100
	Bibliografia	100
	Apêndice 1	110
	Apêndice 2	111

Capítulo 1

Introdução

A utilização de energia é fundamental para o desenvolvimento da sociedade humana. Gerir o uso da energia é inevitável em qualquer sociedade funcional. No mundo atual, industrializado e competitivo, o desenvolvimento de recursos energéticos é essencial em setores como a produção industrial, o sistema de transportes e telecomunicações, a saúde, a educação, o comércio, a agricultura, que são pré-requisitos de uma sociedade desenvolvida.

As fontes energéticas são classificadas em renováveis e não renováveis. As não renováveis são representadas pelos combustíveis fósseis, como o petróleo, gás natural e carvão mineral. Estes são os combustíveis mais utilizados no mundo, representando cerca de 80% da matriz energética mundial. Como não são renováveis, a queima desses combustíveis contribui diretamente para os gases do efeito estufa, o aquecimento global, chuva ácida, entre outros problemas. Atualmente, a demanda por petróleo está aumentando cerca de 2% ao ano. Além disso, as fontes de energia não renováveis estão em risco de escassez, já que o consumo de energia vem aumentando ao longo do tempo e conforme a Agência Internacional de Energia, caso não se reduza a média de consumo registrada nas últimas décadas, as reservas mundiais de petróleo e gás natural deverão se esgotar.

Visando reverter esse quadro e reduzir a dependência da utilização das fontes não renováveis, os estudos têm se voltado para energias limpas e renováveis, ou seja, que não se esgotarão na natureza. Entre as principais estão a hidrelétrica, eólica, solar, biomassa, energia das marés (fornecida através da instalação de uma estação que aproveita a energia das correntes marítimas), entre outras. Além da busca pela melhor eficiência energética renovável, a intensificação do aquecimento global provocado pelo efeito estufa e as metas estabelecidas no Protocolo de Quioto têm levado os países a buscarem fontes de energia menos poluentes. Acredita-se que as emissões de gases do efeito estufa associadas à geração de energia é uma das principais causas das mudanças climáticas. O aumento da concentração de gases do efeito estufa implica aumento da temperatura média global com mudanças climáticas potencialmente irreversíveis.

Nesse contexto, a utilização crescente de fontes renováveis de energia é a melhor alternativa na busca da sustentabilidade ambiental, econômica e social.

A biomassa é uma fonte renovável de energia disponível em abundância e derivada de materiais orgânicos. Tudo o que faz fotossíntese ou é derivado de algo que realiza a fotossíntese pode ser usado como biomassa, como por exemplo: cana-de-açúcar, milho, soja, semente de girassol, madeira, celulose, entre outros. A transformação da biomassa ocorre através do ciclo do carbono onde a queima de material orgânico e seus derivados liberam CO_2 para a atmosfera. As plantas, por outro lado, através da fotossíntese convertem CO_2 em oxigênio para o meio ambiente (DEMIRBAS, 2009a). A partir da biomassa é possível produzir biocombustíveis, como etanol e biodiesel. E o mais interessante disso, é que a queima dos biocombustíveis contribui menos para o acúmulo de gases do efeito estufa na atmosfera.

Além dessa discussão da utilização de energias renováveis ou não, outro ponto é extremamente importante: a eficiência na transformação de energia. Atualmente, o processo de combustão em motores de combustão interna (MCI) ainda é um dos principais responsáveis pela transformação de energia (OLSSON, 2007). 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. Um dispositivo que usa de forma mais eficiente as fontes de energia disponíveis é a célula de combustível (LAMY et al., 2009). Uma célula de combustível é um dispositivo eletroquímico que converte a energia química presente nos combustíveis diretamente em energia elétrica. Fornecem energia limpa e alta eficiência numa ampla variedade de aplicações (ZAKARIA et al., 2016).

As células de combustível atraíram o interesse dos pesquisadores e das indústrias nos últimos anos, pois elas se destacam pela alta confiabilidade, baixa emissão de ruídos, maior eficiência com relação a motores de combustão interna, flexibilidade de tamanho ou forma, baixa emissão de poluentes para a atmosfera, entre outros (BARBIR, 2012). As células de combustível são equipamentos promissores para uso em diversas aplicações, tais como, automóveis, dispositivos eletrônicos, missões espaciais, geração de energia estacionária, drones 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.

Grande parte dos trabalhos desenvolvidos para células de combustível tem se concentrado em células alimentadas por hidrogênio. O metanol também ganhou interesse nas últimas décadas como combustível alternativo ao hidrogênio para uso em células de combustível. No entanto, o hidrogênio ainda requer tecnologias eficientes para seu armazenamento e distribuição, e o metanol é tóxico ao ser humano e polui o meio ambiente (COLMATI et al., 2006). Um combustível promissor que ganhou interesse considerável nos últimos anos é o etanol, que é um combustível renovável que

pode ser produzido a partir de biomassa. Em alguns países, já existe a infraestrutura pré-estabelecida para o etanol, que pode ser facilmente adaptada à indústria de veículos que utilizam células de combustível (DEMIRBAS, 2009b; SANCHEZ; CARDONA, 2008).

A tecnologia de células de combustível está em crescimento e muito se tem investido para seu desenvolvimento, seja em pesquisas acadêmicas ou em indústrias. No entanto, o elevado custo em comparação com fontes de energias convencionais ainda é uma barreira a ser ultrapassada. Neste contexto, a utilização de modelos numéricos vem ao encontro do desenvolvimento desse dispositivo. Com modelos matemáticos, a facilidade em modificar parâmetros de operação da célula é muito maior do que com experimentos e muito menos custoso financeiramente.

Muitos artigos têm sido publicados propondo a utilização do etanol em células de combustível discutindo muitos aspectos a respeito dos materiais que devem ser utilizados para se obter a melhor performance da célula. No entanto, os trabalhos não abordam modelos matemáticos para o escoamento, temperatura e concentração das espécies químicas. Ou seja, parâmetros como velocidade, temperatura e concentração são utilizados como constantes nos cálculos de perdas sobrepotenciais da célula de combustível a etanol.

No artigo de Um et al. (2000) é feita a modelagem de uma célula de combustível do tipo PEM (*proton exchange membrane*), utilizando o hidrogênio como combustível. Um et al. propõem um modelo para a simulação do escoamento, tensão da célula e fração molar do hidrogênio. Wang e Wang (2003) publicaram um artigo para a modelagem de uma célula de combustível a metanol direto, que além da simulação da fração molar do metanol, também simularam a tensão da célula e a passagem de metanol através da membrana. Zou et al. (2010) desenvolveram um modelo matemático isotérmico para células de combustível a metanol. Ge e Liu (2006) apresentam um modelo tridimensional para células de combustível a metanol direto. Muitos outros trabalhos interessantes são encontrados na literatura. Utilizando hidrogênio há os artigos de Ge e Yi (2003), Darling e Meyers (2003) e Ferng e Su (2007); utilizando o metanol alguns artigos de modelagem são de Baxter et al. (1999), Wang (2004), Xu et al. (2010) e Colpan et al. (2012), dentre outros.

No entanto, a maioria dos trabalhos encontrados na literatura para células de combustível a etanol direto (*direct ethanol fuel cell - DEFC*) apresentam modelos fragmentados e incompletos. Alguns dos principais artigos na modelagem de células de combustível a etanol são de Andreadis et al. (2006), Andreadis et al. (2008), Pramanik e Basu (2010) e Goel e Basu (2015), que desenvolveram modelos para obter as perdas sobrepotenciais. Outros modelos unidimensionais foram desenvolvidos por Suresh e Jayanti (2011) e Bahrami e Faghri (2012) para melhorar a compreensão dos fenômenos de passagem de etanol na DEFC. No entanto, estes artigos não abordam resultados de

escoamento, temperatura e fração molar das espécies, ou seja, utilizam estes parâmetros como constantes.

Alguns poucos modelos bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D) para células de combustível a etanol direto são encontrados na literatura. Dentre estes, Heysiattalab e Shakeri (2011) desenvolveram um modelo analítico pseudo-bidimensional, em estado estacionário e isotérmico para investigar o desempenho de uma DEFC. Sousa et al. (2008) desenvolveram um modelo isotérmico e em estado estacionário para investigar as concentrações dos componentes na superfície do eletrodo do ânodo. Um modelo dinâmico tridimensional foi desenvolvido por Sarris et al. (2006) para examinar o escoamento no ânodo da DEFC usando métodos de dinâmica de fluidos computacional.

Abdullah et al. (2014) fizeram uma revisão sobre a modelagem e simulação de células de combustível a etanol direto e relataram que existem poucos trabalhos voltados à modelagem bidimensional das células de combustível a etanol direto. Por isso, dentre os principais avanços no desenvolvimento e aperfeiçoamento das DEFC citados por Abdullah et al. (2014), está o desenvolvimento de modelos matemáticos multifásicos e multidimensionais que possam captar o complexo comportamento físico-químico de DEFC reais (GOMES; BORTOLI, 2016).

Alguns estudos que utilizam o método de elementos finitos para simulações numéricas de células de combustível com membrana trocadora de prótons (proton exchange membrane fuel cell - PEMFC) são encontrados na literatura (FUTERKO; HSING, 2000; CHEDDIE; MUNROE, 2006). Não foram encontrados artigos que tenham utilizado o método de elementos finitos na simulação de células de combustível a etanol direto, sendo esta mais uma das contribuições deste trabalho.

1.1 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é desenvolver um modelo bidimensional para a simulação de campos de velocidade, pressão, temperatura e fração molar das principais espécies químicas envolvidas no processo de oxidação do combustível no ânodo e redução do oxigênio no cátodo de uma célula de combustível a etanol direto (DEFC). Em posse dessas variáveis, objetiva-se calcular a taxa de passagem de etanol através da membrana, calcular o aquecimento da célula, calcular a tensão e a densidade de potência da célula considerando as principais perdas sobrepotenciais.

Pretende-se contribuir com as pesquisas de célula de combustível a etanol direto com um modelo capaz de representar os reais efeitos que ocorrem nestes dispositivos, como a simulação do escoamento, a variação da concentração das espécies e variação da temperatura. Sendo assim, pretende-se auxiliar para que o processo de evolução das DEFCs seja cada vez mais intensificado. Do fato da célula de combustível ser uma tecnologia que está em pleno desenvolvimento e com grande atenção nos últimos

anos, muita pesquisa ainda está sendo desenvolvida. A ideia deste trabalho é utilizar ferramentas computacionais que possam auxiliar neste desenvolvimento.

Seguem alguns objetivos específicos desta pesquisa:

- Obter os campos de velocidade, pressão, temperatura e fração molar das espécies;
- Considerar perdas sobrepotenciais devido à concentração, ativação e resistência ôhmica;
- Obter resultados de tensão, densidade de potência, aquecimento das DEFC considerando a variação da densidade de corrente;
- Calcular a taxa de passagem de etanol através da membrana;
- Executar as simulações numéricas utilizando a discretização espacial via método de elementos finitos;
- Realizar discretização temporal via método de Crank-Nicolson;
- Apresentar resultados para diferentes temperaturas iniciais de operação, catalisadores, concentrações iniciais de etanol, vazões de entrada, variação da tensão com o tempo e porosidades.

1.2 Organização do documento

Este trabalho está estruturado da seguinte maneira: no capítulo que segue é feita uma revisão bibliográfica de células de combustível, aborda-se um breve histórico deste dispositivo e vantagens de sua utilização. São apresentados alguns tipos de células de combustível, os combustíveis que tem sido utilizados, o funcionamento básico de uma DEFC, os catalisadores utilizados, a membrana polimérica, e uma introdução do potencial teórico desse dispositivo. No capítulo 3 apresenta-se o modelo matemático e suas respectivas equações para o cálculo de velocidade, pressão, fração molar das espécies, temperatura, taxa de passagem de etanol através da membrana e perdas sobrepotenciais. No capítulo 4 apresenta-se o método de elementos finitos e de Crank-Nicolson, que são utilizados para a simulação numérica. No capítulo 5, mostram-se os resultados do trabalho; inicialmente faz-se a verificação do código computacional, após apresentam-se resultados para uma DEFC, tais como: escoamento, variação da fração molar das espécies, comportamento da temperatura na célula, aquecimento do dispositivo, simulação da densidade de corrente limitante, taxa de passagem de etanol através da membrana, variação da tensão e densidade de potência com relação a densidade de corrente, para dada temperatura, catalisador, concentração e vazão de entrada. Finalmente, no capítulo 6, são apresentadas as conclusões do trabalho e as principais contribuições da pesquisa realizada.

Capítulo 2

Células de combustível

Um dos temas mais discutidos nos últimos anos é a forma de obter energia de maneira eficiente e sustentável. Acredita-se que a célula de combustível a etanol seja uma alternativa viável para este processo em grande escala de aplicação. Neste capítulo, será apresentado um pouco da história, as vantagens, o funcionamento deste dispositivo, os tipos de catalisadores, a membrana polimérica e o seu potencial teórico.

2.1 Breve histórico

A primeira célula de combustível provavelmente surgiu em 1839, com William Grove ([GROVE, 1839](#); [GROVE, 1842](#)). Em seu primeiro experimento, Grove incorporou dois eletrodos de platina no interior de dois tubos de vidro separados e, em seguida, colocou estes em uma solução de ácido sulfúrico diluído. Então, ele inseriu 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 ([YUAN et al., 2009](#)). Depois disso, as pesquisas em células de combustível atraíram alguma atenção, mas, o desenvolvimento avançou lentamente.

Em 1889, os pesquisadores Charles Langer e Ludwig Mond, inventaram o termo "fuel cell"(célula de combustível); eles tentavam produzir a primeira célula de combustível com ar e gás de carvão industrial. Enquanto outras tentativas foram feitas no início dos anos 1900 para desenvolver células de combustível que pudessem converter o carvão ou o carbono em eletricidade, o desenvolvimento do motor de combustão interna interrompeu temporariamente a esperança de desenvolvimento da tecnologia.

Após algumas décadas, Francis Bacon desenvolveu o que talvez tenha sido o primeiro dispositivo de células de combustível bem sucedido, em 1932, com uma célula de hidrogênio/oxigênio usando eletrólitos alcalinos e eletrodos de níquel. Esta célula

de Bacon inicialmente não era muito poderosa, mas depois de anos de trabalho (1959), era capaz de gerar 5kW de energia (EHSANI et al., 2009).

Também no final da década de 1950, a NASA começou a construir um gerador de eletricidade compacto para uso em missões espaciais. A General Electric estava trabalhando em uma célula de combustível própria, onde dois cientistas, W. Thomas Grubb e Leonard Niedrach, melhoraram o projeto com a adição de um depósito de platina na membrana trocadora de prótons. Esta foi a primeira célula de combustível do tipo PEM (Proton Exchange Membrane), e na missão Gemini 5 demonstrou ter capacidade para 8 dias numa missão lunar da Apollo (EHSANI et al., 2009).

O primeiro registro de veículo movido via célula de combustível de hidrogênio foi no ano de 1966, com a General Motors Electrovan. O projeto do GM Electrovan foi construído, testado e exibido para jornalistas, mas em seguida foi descartado devido ao alto custo. Mas, foi apenas com a crise do petróleo no final dos anos 1990 e início dos anos 2000, e a crescente pressão nas empresas a respeito da poluição do meio ambiente, que a tecnologia das células de combustível tem ganhado força. Várias indústrias (incluindo grandes fabricantes de automóveis) e várias agências federais tem apoiado pesquisas de desenvolvimento da tecnologia de células de combustível para uso em veículos (FCV) e outras aplicações (HELMOLT; EBERLE, 2007). Mais de 20 protótipos e carros demonstrativos movidos por células de combustível a hidrogênio foram lançados até 2014, dentre eles o Honda FCX Clarity, o GM HydroGen4 e o Mercedes-Benz F-Cell (EBERLE et al., 2012).

Hoje, já estão disponíveis para compra (em alguns países) carros movidos à célula de combustível: destacam-se o Toyota Mirai, Honda Clarity e a Hyundai Tucson Fuel Cell. Um dos problemas destes carros ainda é o alto custo (cerca de R\$200.000,00) e as estações de abastecimento de hidrogênio. Apesar de que nenhuma dessas montadoras esteja comercializando estes veículos no país, o Brasil já se antecipou e, junto com incentivos fiscais para carros elétricos e híbridos (carros com um motor a combustão e outro elétrico), zerou impostos de importação para veículos que rodarem a partir do hidrogênio.

Em junho de 2016, a Nissan anunciou projetos para desenvolver veículos de células de combustível alimentados com etanol ao invés de hidrogênio. A Nissan afirma que esta abordagem técnica seria mais barata e de mais fácil implantação com relação à infraestrutura de abastecimento do combustível, do que uma infraestrutura de hidrogênio. A Nissan espera comercializar essa tecnologia em 2020 (VOELCKER, 2018).

Além de aplicação em carros, as células de combustível estão sendo utilizadas em ônibus, empilhadeiras, motocicletas, aviões, botes, submarinos e trens (EBERLE; HELMOLT, 2010). Inclusive, o primeiro protótipo de ônibus movido com célula de combustível a hidrogênio no Brasil foi implantado em São Paulo. O ônibus foi fabricado em Caxias do Sul, e o combustível hidrogênio produzido em São Bernardo do Campo

a partir da eletrólise da água.

Algumas companhias também estão trabalhando no desenvolvimento de pequenas células de combustível para geração de energia doméstica (PlugPower e Ballard Power). Outras companhias (por exemplo: Motorola, Fuji, Matsushita, entre outras) estão desenvolvendo mini células de combustível para tentar substituir baterias de dispositivos eletrônicos, como smartphones e notebooks (BARBIR, 2012).

2.2 Vantagens das células de combustível

As células de combustível são muito promissoras e, conforme já mencionado, tem muitas aplicações. Seguem abaixo algumas vantagens da geração de energia por células de combustível (BARBIR, 2012):

- Alta eficiência - células de combustível tem maior eficiência (em torno do dobro) comparadas com motores a combustão interna;
- Conversão de energia - as células de combustível convertem energia química do combustível diretamente em energia elétrica, diferentemente de outros processos que necessitam converter a energia química para energia mecânica e por fim em energia elétrica. Sendo assim, as células de combustível podem ser utilizadas como gerador de energia estacionária;
- Baixa emissão de poluentes - células alimentadas por hidrogênio não geram poluentes (embora, a maior fonte do hidrogênio seja o petróleo). Quando utilizado etanol, resulta em baixa emissão de dióxido de carbono em comparação com as tecnologias convencionais de conversão de energia;
- Não possui partes móveis - isto diminui muito as quebras e possíveis manutenções do dispositivo, aumentando a sua vida útil;
- Silêncio - células de combustível são extremamente silenciosas, o que amplia o número de aplicações e lhes dá vantagem em comparação com outros conversores de energia que fazem barulho em demasia;
- Diversificação de tamanho e formas - em geral, quanto maior a quantidade de células conectadas em série, maior será a quantidade de energia gerada e o tamanho da célula. Mas, existe a possibilidade de fabricar células muito pequenas (que gerarão menos energia) e células muito grandes (geradores, por exemplo). Além disso, o *design* de uma célula de combustível pode ser bem variado, aumentando a aplicabilidade em diversas situações;

- Apelo por energia limpa - células de combustível estão em linha com as atuais políticas de diminuição da poluição, pelo fato de poder utilizar o etanol, ou o próprio hidrogênio, que pode ser obtido de maneira limpa através da eletrólise da água.

Entretanto, o cenário atual ainda não está consolidado e alguns obstáculos devem ser superados, como, por exemplo, o alto custo de produção e comercialização (KIRUBAKARAN et al., 2009). Mas, acredita-se que com mais estudos a respeito dos materiais usados e com a produção em grande escala, essa tecnologia se torne cada vez mais barata, pois é um dispositivo simples e que na essência sempre utiliza os mesmos materiais.

2.3 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:

- Célula de combustível alcalina (*alkaline fuel cell* - AFC);
- 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 de carbonato fundido (*molten carbonate fuel cell* - MCFC);
- Célula de combustível microbiana (*microbial fuel cell* - MFC);
- Célula de combustível com membrana trocadora de prótons (*proton exchange membrane fuel cell* - PEMFC).

A Tabela 2.1 mostra algumas das características mais importantes dos diferentes sistemas de células de combustível existentes, apresentando o tipo, eletrólito, combustível, temperatura de operação e outras características, conforme adaptado de Basu (2007).

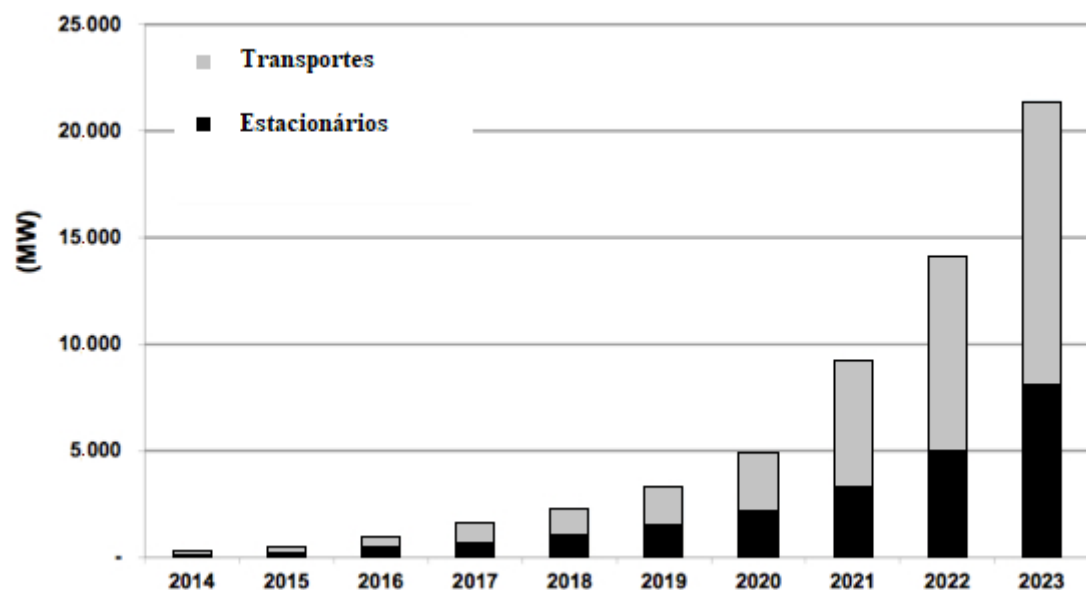
2.4 Combustíveis

Nos últimos anos, as células de combustível voltaram a ser uma aposta tanto da indústria quanto dos pesquisadores, e estudos demonstram alto crescimento desta fonte de energia nos próximos anos. A Figura 2.1, adaptada de um estudo do grupo Navigant Research (RESEARCH, 2018), apresenta esta tendência de crescimento por setor

Tabela 2.1: Tipos de células de combustível, adaptado de Basu (2007).

	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Eletrólito	Membrana polímero	KOH concentrado em água	Ácido fosfórico	Carbono fundido	Ítrio-estabilizado com dióxido de zircônia
Temperatura	323 - 373 K	323 - 473 K	423 - 493 K	873 - 973 K	973 - 1273 K
Carga	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃	O
Componente primário da célula	Carbono	Carbono	Grafite	Aço inox	Cerâmica
Catalisador	Pt-Sn-Ru	Pt	Pt	Ni	Perovskita
Combustível	H ₂ metanol etanol	H ₂	H ₂	H ₂ , CO CH ₄	H ₂ , CO
Tempo de partida	s-min	horas	horas	horas	horas
Energia (kW/m ³)	0,6 - 6,5	1	0,8 - 1,9	1,5 - 2,6	0,1 - 1,5
Eficiência	≈ 60%	50% - 60%	≈ 55%	55% - 65%	55% - 65%

comercial. Segundo eles, a tendência é de crescimento de mais de 20 vezes (em relação ao ano de 2015) nos setores estacionário e de transporte na geração de megawatts de potência.

Figura 2.1: Tendência de energia gerada por células de combustível pelo setor comercial, adaptada de Navigant Research (2018).

No entanto, com mais de 170 anos de história, as células de combustível ainda não estão presentes em grande escala para comercialização e ainda são muitos os desafios: células de combustível a hidrogênio não produzem poluentes tóxicos durante sua operação; no entanto, o hidrogênio não é um recurso que ocorre naturalmente e, por isso, a produção de hidrogênio é um 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 a 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 CO₂ e, certamente, requer energia adicional, enquanto o último requer energia elétrica, e até agora a eficiência da eletrólise da água permanece moderada (YUAN et al., 2009).

Outro problema na utilização do hidrogênio é a disponibilidade de tecnologias eficazes de armazenamento e infraestrutura para o transporte e distribuição do mesmo. Ademais, o hidrogênio é altamente explosivo (muito mais que a gasolina e o etanol), o que aumenta a chance de acidentes como incêndios durante a manipulação deste combustível.

A utilização de combustíveis líquidos em células de combustível, tais como o etanol e o metanol, reduziria a necessidade de se estabelecer uma nova infraestrutura, conforme necessária para o hidrogênio. O metanol tem sido bastante estudado devido à sua alta atividade eletroquímica; no entanto, esse combustível é tóxico para o ser humano. Em especial, a infraestrutura e oferta do etanol como combustível para meios de transporte já existe ou pode ser facilmente modificada e adaptada, tornando-o uma opção mais atraente para aplicações em automóveis a células de combustível (GOMES; BORTOLI, 2016). Além disso, o etanol não é tóxico para o ser humano, apresenta alta densidade energética e pode ser obtido a partir da biomassa.

A biomassa é uma fonte de energia produzida a partir da decomposição de resíduos orgânicos, tais como cascas de frutas, madeira, restos de alimentos, lenha, bagaço de cana-de-açúcar, galhos e folhas de árvores, resíduos agrícolas e florestais, estrume, entre outros materiais orgânicos. O uso de biomassa tornou-se popular com a preocupação de melhorar as técnicas de produção e exploração de fontes de energias renováveis, devido à escassez de recursos como o petróleo e o carvão. O aumento no consumo global de combustíveis fósseis no século XX para atender a demanda de energia sugere que o esgotamento começa a afetar as reservas de petróleo e gás natural. Isso resultará em maior uso de energia alternativa (KLASS, 1998).

Algumas vantagens do uso da biomassa para a produção de energia são a sustentabilidade, a reutilização de resíduos e o fato de ser menos poluente do que outras fontes de energia. Os resíduos orgânicos podem ser usados para reduzir a quantidade de material nos aterros sanitários. Além disso, a utilização da biomassa gera muitos empregos na indústria e nas áreas rurais.

A renovação da biomassa ocorre através do ciclo do carbono. A queima de biomassa ou de seus derivados desencadeia a liberação de CO₂ na atmosfera. As plantas, através da fotossíntese, transformam este CO₂ em carboidratos, liberando oxigênio (DEMIRBAS, 2009a; HOSSAIN et al., 2008).

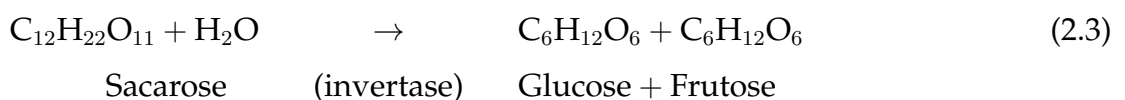
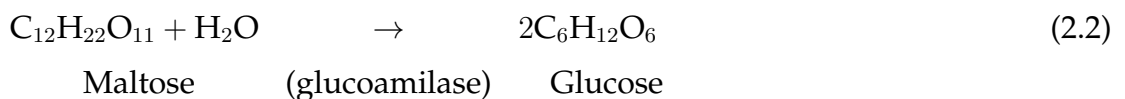
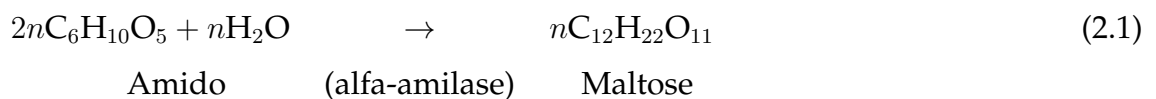
Alguns combustíveis importantes derivados da biomassa são o etanol, o biodiesel, o biogás e os óleos vegetais. Hoje em dia, o alto custo do petróleo e outras fontes de energia, bem como fatores de proteção ambiental, estimularam os biocombustíveis serem os substitutos dos combustíveis fósseis. Existem muitas desvantagens no uso de combustíveis fósseis, como emissões de gases de efeito estufa, poluição, destruição de recursos e relações de demanda de oferta desequilibradas, que podem ser reduzidas com a utilização dos biocombustíveis (HAMELINCK et al., 2005).

No Brasil, a maior parte da frota de veículos opera com motores flex-fuel, que aceitam gasolina e/ou etanol, enquanto os veículos de carga e de passageiros usam biodiesel feito a partir da extração de óleo de soja e girassol (AJANOVIC; HAAS, 2014; GOLDEMBERG, 2006).

Têm sido analisadas diferentes formas de produção de etanol a partir da biomassa. Mas, em geral, a biomassa é convertida em etanol através de duas reações químicas: hidrólise e fermentação.

A hidrólise é uma reação química que converte os polissacarídeos complexos da matéria em açúcares simples. Para a conversão de biomassa em etanol, pode-se utilizar hidrólise enzimática e hidrólise ácida. A hidrólise ácida tem as seguintes desvantagens: alto consumo de energia, geração de resíduos e baixa seletividade química. Esta baixa seletividade significa que não só as ligações entre os monômeros são quebradas, mas muitas moléculas de açúcar também são destruídas nesse processo. Isso torna a hidrólise ácida comercialmente pouco atraente (BINDER; RAINES, 2010).

As reações químicas e as enzimas envolvidas na hidrólise enzimática do amido são dadas por (HOSSAIN et al., 2008):



A fermentação corresponde a uma série de reações químicas que convertem açúcares em etanol. A fermentação é causada por leveduras (por exemplo, *saccharomyces cerevisiae*) ou bactérias, que se alimentam de açúcares.

Enquanto o açúcar é consumido, são produzidos etanol e dióxido de carbono. A

reação de fermentação simplificada é dada por:



As entalpias de formação para a última reação considerando a temperatura de 298 K são $\Delta H = -1274 \text{ kJ mol}^{-1}$ para glicose(s), $\Delta H = -393 \text{ kJ mol}^{-1}$ para dióxido de carbono(g) e $\Delta H = -278 \text{ kJ mol}^{-1}$ para etanol(l).

Outra maneira de produção de etanol a partir da biomassa é através do processo de conversão termoquímica, que consiste na gasificação da biomassa seguida de reação catalisada ou fermentação. No entanto, não discutiu-se este processo neste trabalho.

O Brasil é um dos maiores exportadores e o segundo maior produtor de etanol do mundo, ficando atrás apenas dos Estados Unidos. A produção nacional, que cresce a cada ano, se dá principalmente pelo processo de fermentação da sacarose, oriunda de cana-de-açúcar, amplamente cultivada no solo brasileiro (SOUZA et al., 2014). Portanto, do ponto de vista nacional, o etanol é um combustível estratégico para geração de energia elétrica, seja por células de combustível de etanol direto ou por motores a combustão (ANTONIASSI, 2013).

Uma célula de combustível que oxida o etanol forma CO_2 , contudo, gera doze elétrons para o circuito elétrico e duas moléculas de dióxido de carbono para cada molécula de etanol. Além disso, considerando o ciclo do carbono, parte do dióxido de carbono será convertido em oxigênio via fotossíntese das plantas.

2.5 Célula de combustível a etanol direto

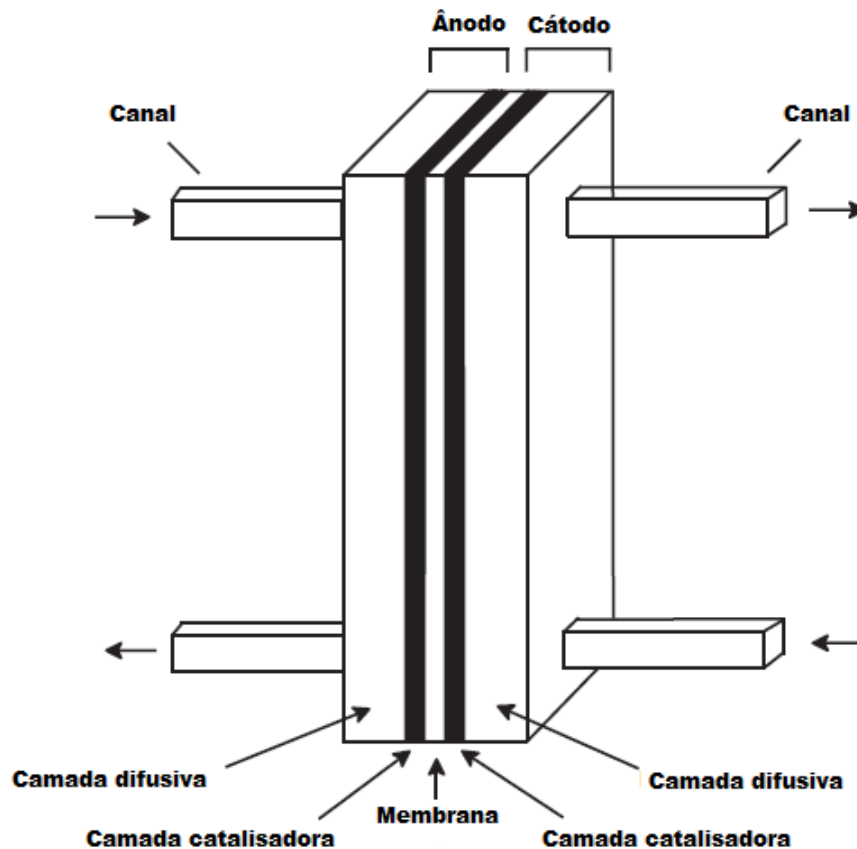
As células de combustível com membrana trocadora de prótons (PEMFC) tem atraído grande interesse, principalmente na indústria automotiva. Elas são consideradas as mais promissoras e que estão em fase de desenvolvimento mais elevada; acredita-se que será o primeiro tipo de célula comercializada em grande escala. As células de combustível PEM são atraentes devido à sua capacidade de operar em temperaturas baixas (até 373 K) (LAMY et al., 2002).

A eficiência do sistema PEMFC é geralmente maior que 50%, ou seja, maior 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, as células de combustível proporcionam baixo ruído e baixa vibração mesmo durante rápidas acelerações que, em alguns casos, chega a ser 50% menor do que nos motores de combustão interna.

As PEMFCs trazem expectativas de não apenas fornecer alta densidade de energia e tempo de funcionamento prolongado em relação ao que as baterias já proporcionam (BROUSSELY; ARCHDALE, 2004), 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. Na Figura 2.2 é apresentada uma célula de combustível do tipo PEM.

Figura 2.2: Célula de combustível 3D (GOMES; BORTOLI, 2016).



As PEMFCs também podem ser classificadas de acordo com o combustível utilizado (hidrogênio, metanol ou etanol). Conforme comentado na seção anterior, as células a hidrogênio são as mais utilizadas nas aplicações. Após, as células de combustível a metanol direto foram os principais alvos de desenvolvimento, mas, devido a toxicidade deste combustível, a sua utilização em larga escala pode causar graves problemas ambientais (ROUSSEAU et al., 2006; KAMARUDIN et al., 2013). Assim, o interesse em células de combustível a etanol direto (direct ethanol fuel cell - DEFC) tem crescido consideravelmente devido a maior densidade energética do etanol, por ser menos tóxico do que o metanol, por ser produzido a partir de fontes renováveis, possuir menor taxa de passagem de combustível através da membrana e afetar menos severamente o desempenho do cátodo do que o metanol (HEYSIATTALAB et al., 2011; ABDULLAH et al., 2015). A DEFC tem bom desempenho e é considerada uma fonte de energia promissora. No entanto, ainda está em processo de pesquisa e desenvolvimento (KA-

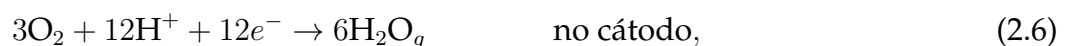
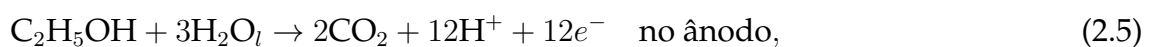
MARUDIN et al., 2013).

Uma DEFC é formada por um ânodo, um cátodo e uma membrana polimérica ou eletrólito. O ânodo e o cátodo estão formados por placas coletoras, a camada difusiva e a camada do catalisador. O MEA (*Membrane Electrode Assembly*) é considerado o coração da célula de combustível e é formado pela camada difusiva, catalisador e membrana: é o conjunto constituído pelos eletrodos (ânodo e cátodo). Os eletrodos são camadas depositadas sobre um substrato, recobertas por uma camada catalítica.

A funcionalidade da DEFC segue a mesma da PEMFC, ou seja, um combustível é oxidado eletroquimicamente no ânodo, gerando prótons e elétrons, enquanto o oxigênio é reduzido no cátodo (LAMY et al., 2009). A mistura etanol/água é inserida no lado do ânodo, que reage para formar dióxido de carbono, prótons e elétrons. Os prótons passam para o cátodo através da membrana, os elétrons através de um circuito externo, proporcionando certa diferença de potencial. No lado do cátodo, o ar/oxigênio reage com os prótons e os elétrons formados no ânodo para produzir vapor de água (AL-BAGHDADI, 2005).

Um esboço da célula de combustível usada neste trabalho é mostrado na Figura 2.3, baseada numa célula real, conforme apresentada na Figura ???. O ânodo está localizado no lado esquerdo e o cátodo está no lado direito. A espessura nos canais de entrada e saída é definido por δ_{fc} . δ_{dl} e δ_{cl} são as espessuras da camada de difusão e da camada do catalisador, respectivamente, e δ_m é a espessura da membrana. A altura da célula de combustível considerada neste trabalho é de 10 cm, o comprimento é de aproximadamente 4 cm (1 cm para cada canal de entrada/saída e aproximadamente 2 cm para as camadas de difusão e do catalisador), a profundidade nas camadas de difusão e no catalisador é de 5 cm, e o diâmetro do canal de entrada/saída é de 1 cm.

As reações eletroquímicas que ocorrem dentro da célula são dadas por (ABDULLAH et al., 2015):

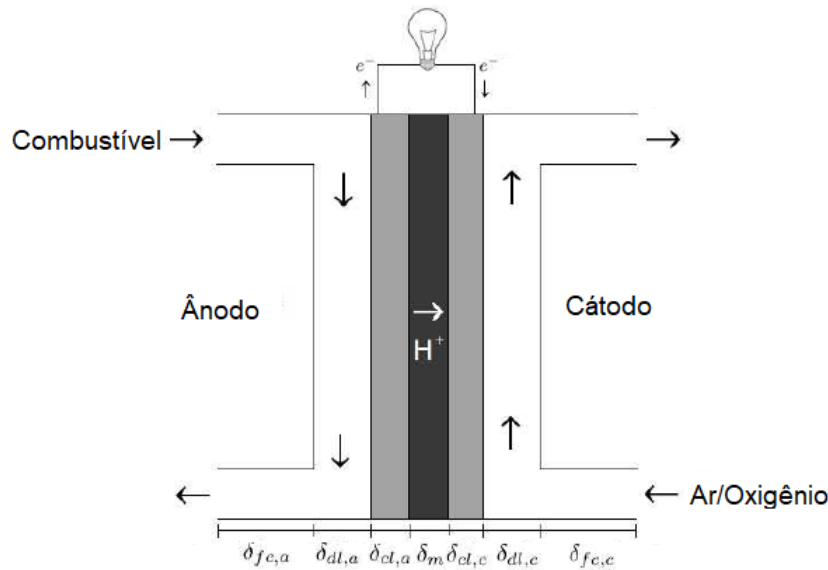


correspondendo à seguinte reação global,



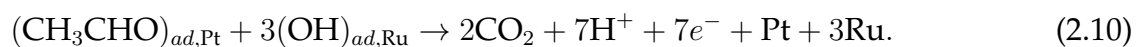
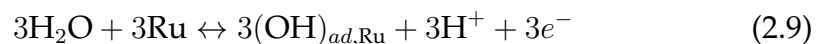
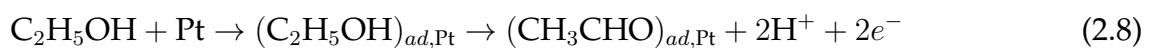
A oxidação completa do etanol é complicada pela dificuldade em romper as ligações C-C para formar intermediários que são adsorvidos na superfície do catalisador (AN et al., 2015). Geralmente, a eletro-oxidação do etanol em células de combustível é feita utilizando catalisadores bi-metálicos ou tri-metálicos com platina. Goel e Basu (2015) propuseram um mecanismo de três passos para a eletro-oxidação do eta-

Figura 2.3: Esboço de uma DEFC



Legenda:	
$\delta_{fe,a}$	espessura do canal de entrada/saída do ânodo
$\delta_{dl,a}$	espessura da camada difusiva do ânodo
$\delta_{cl,a}$	espessura do catalisador do ânodo
$\delta_{m,a}$	espessura da membrana
$\delta_{cl,c}$	espessura do catalisador do cátodo
$\delta_{dl,c}$	espessura da camada difusiva do cátodo
$\delta_{fe,c}$	espessura do canal de entrada/saída do cátodo

no usando o catalisador PtRu/C, como segue:



Na primeira etapa, o etanol é adsorvido na superfície do catalisador celular, liberando elétrons e prótons. Na etapa dois, a dissociação da água ocorre no catalisador de rutênio. Na etapa três, a interação entre as duas espécies adsorvidas forma dióxido de carbono.

O acetaldeído, o dióxido de carbono e o ácido acético são os principais produtos da eletro-oxidação do etanol a baixas temperaturas (<373 K) quando se utilizam catalisadores bi-metálicos (COLMATI et al., 2006). O mecanismo proposto por Goel e Basu (2015) considera o acetaldeído e o dióxido de carbono como subprodutos.

2.6 Catalisadores

Os eletrodos nas células de combustível são uma fina camada localizada entre a camada difusiva (*Gas Diffusion Layer - GDL*) e a membrana polimérica. Nesta camada ocorre a reação de eletro-oxidação de etanol e água. Mais precisamente, a reação eletroquímica ocorre sobre a superfície do catalisador. A eficácia do eletrocatalisador é avaliada como a capacidade do eletrodo em converter etanol em produtos. Portanto, do ponto de vista da eletro-oxidação na célula de combustível, os materiais que facilitam a oxidação e diminuem o potencial de ativação são os de maior interesse.

As DEFC ou PEMFC por se tratarem de dispositivos que operam a baixas temperaturas (até 373 K), necessitam de um metal nobre para catalisar, de maneira satisfatória. A platina em sua forma nanométrica é o metal mais comumente usado. Estas nanoestruturas frequentemente estão ancoradas em um suporte de carbono, que dá estabilidade mecânica, tem boa condutividade elétrica e resiste à corrosão (PARK et al., 2004). No caso da PEMFC, o papel da fase ativa (metal nobre) é promover o rompimento das ligações H-H e do oxigênio O-O, necessário para a obtenção da energia elétrica.

Nas DEFCs, existe a formação de subprodutos, dentre eles o acetaldeído, o ácido acético e o acetato de etila (GARCÍA et al., 2012). Tais subprodutos são consequência da ineficácia catalítica para promover o rompimento da ligação entre carbonos deste álcool. Com isso, parte da energia não é aproveitada e a DEFC perde parte da sua eficiência (ANTONIASSI, 2013). A adição à platina de um outro metal, denominado de co-catalisador, tem a função de diminuir o sobrepotencial de liberação dos intermediários que levam à desativação da superfície catalítica. Metais como o rutênio (NAKAGAWA et al., 2012; TAYAL et al., 2012), molibdênio (LEE et al., 2011), estanho (LIU et al., 2012), entre outros, assumem este papel. Cada elemento presente nestes catalisadores exerce uma função, por exemplo:

- Pt - Platina: é responsável por adsorver o etanol e formar os prótons e elétrons (GOEL; BASU, 2015);
- Ru - Rutênio: é responsável pela dissociação da água (GOEL; BASU, 2015);
- Sn - Estanho: é responsável por adsorver as moléculas de água e formar espécies dissociadas $(OH)_{ad}$ (TAYAL et al., 2012);
- Re - Rênio: é um excelente catalisador para quebra das ligações C-C (TAYAL et al., 2012; VIGIER et al., 2004).

Outro objeto de pesquisa, é o desenvolvimento e aperfeiçoamento da base/suporte do catalisador. O carbono tem boa condutividade e tem sido um dos suportes mais utilizados; outros materiais também tem sido estudados, como: índio, alumina, óxido de tungstênio e zircônia (KARAKOTI et al., 2010; SHARMA; POLLET, 2012). No entanto,

materiais de nitrato de carbono mesoporoso (MCN) (VINU et al., 2005) preparados a partir de SBA-15 têm recebido muita atenção, pois são usados em meios de adsorção seletiva de tamanho e forma, sistemas de separação cromatográfica, catalisadores, nano reatores, capacitores e dispositivos de armazenamento de energia. Portanto, seria de grande interesse desenvolver catalisadores suportados por MCN para a oxidação do etanol em DEFCs.

No capítulo de resultados serão testados quatro tipos de catalisadores: PtRu/MCN (GOEL; BASU, 2014), PtReSn/MCN (GOEL; BASU, 2014), PtSn/C (TAYAL et al., 2012) e Pt/C (TAYAL et al., 2012).

2.7 Membrana polimérica

A membrana ou eletrólito da célula de combustível deve apresentar alta condutividade iônica, ser seletiva e ser impermeável ao combustível (líquido ou gás) utilizado para alimentação da célula. Também deve possuir alta estabilidade química e mecânica. Sua função é possibilitar o fluxo de prótons do ânodo para o cátodo, garantindo o funcionamento contínuo da célula de combustível

A membrana mais comumente utilizada para DEFCs é a DuPont's Nafion, uma membrana de polímero de perfluoro ácido sulfônico (que é resistente à corrosão e tem boa estabilidade a altas temperaturas), constituída por uma base semelhante ao Teflon com cadeias laterais que terminam com $-SO_3H$ que dão ao polímero boa capacidade de troca de cátions (KUNDU et al., 2005). A membrana Nafion é mecanicamente forte, ácida e quimicamente resistente; além disso, é boa absorvente de água e boa condutora de prótons (H^+), se bem hidratada.

Como a água possui um papel crítico na função primária da membrana que é a condução de prótons, manter a membrana úmida é de importância fundamental. Os mecanismos físicos relacionados com água são: geração da água no cátodo, o arrasto eletro-osmótico do ânodo para o cátodo e a difusão devido ao grau de saturação sobre a membrana.

Em teoria, a membrana poderia ser impermeável para as espécies reagentes, para prevenir a mistura antes de participar da reação eletroquímica. Portanto, devido à estrutura da membrana ser essencialmente porosa, possuindo água com solubilidade ao hidrogênio e oxigênio, pequenas quantidades de líquido (etanol) atravessam a membrana (*crossover*).

2.8 Consumo

As taxas de consumo e produção (mol/s) no ânodo são dadas por

$$\dot{n}_{\text{EtOH}} = \frac{I}{2F}; \quad \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{I}{F}; \quad \dot{n}_{\text{CO}_2} = \frac{2I}{7F}; \quad \dot{n}_{\text{CH}_3\text{CHO}} = \frac{5I}{14F}, \quad (2.11)$$

onde I é a corrente (A) e F é a constante de Faraday. As taxas de consumo e produção (mol/s) no cátodo são:

$$\dot{n}_{\text{O}_2} = \frac{I}{4F}; \quad \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{I}{2F}. \quad (2.12)$$

2.9 Potencial teórico da célula

A máxima quantidade de energia ou trabalho gerado na célula de combustível corresponde à variação da energia de Gibbs (ΔG) das reações de oxidação no ânodo (2.5) e redução no cátodo (2.6). De fato, no ânodo tem-se que,

$$\Delta G_a = 2\Delta G_{\text{CO}_2} - 3\Delta G_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G_{\text{EtOH}}, \quad (2.13)$$

considerando condições padrão (pressão de 1 bar e temperatura de 298 K), a variação de energia livre de Gibbs no ânodo é (CHASE et al., 1974)

$$\Delta G_a^0 = -97,44 \text{ KJ mol}^{-1}. \quad (2.14)$$

A variação de energia de Gibbs considerando condições padrão no cátodo é dada por (CHASE et al., 1974),

$$\begin{aligned} \Delta G_c &= 6\Delta G_{\text{H}_2\text{O}} - 3\Delta G_{\text{O}_2} \\ \Delta G_c^0 &= -1422,84 \text{ KJ mol}^{-1}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Uma equação importante em eletroquímica é a equação de Nernst que permite calcular a força eletromotriz da célula, para concentrações de íons diferentes de uma unidade. O potencial teórico da célula de combustível E_{cell}^0 é dado por

$$E_{cell}^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF}, \quad (2.16)$$

onde n é o número de elétrons e F é a constante de Faraday.

No ânodo, o potencial teórico da célula em condições padrão é dado por,

$$E_{cell,a}^0 = -\frac{\Delta G_a^0}{nF}, \quad (2.17)$$

$$E_{cell,a}^0 = -\frac{(-97,44)}{12 \cdot 96487}, \quad (2.18)$$

$$E_{cell,a}^0 = 0,0840V. \quad (2.19)$$

Da mesma maneira, o potencial teórico da célula no cátodo é

$$E_{cell,c}^0 = -\frac{\Delta G_c^0}{nF}, \quad (2.20)$$

$$E_{cell,c}^0 = -\frac{(-1422,84)}{12 \cdot 96487}, \quad (2.21)$$

$$E_{cell,c}^0 = 1,2289V. \quad (2.22)$$

Para conhecer os valores potenciais padrão de uma pilha ou célula, pode-se subtrair do potencial padrão do cátodo, o potencial padrão do ânodo, de fato

$$E_{cell}^0 = E_{cell,c}^0 - E_{cell,a}^0, \quad (2.23)$$

$$E_{cell,c}^0 = 1,1449, \quad (2.24)$$

da mesma forma a energia de Gibbs padrão é dada por $\Delta G^0 = -1325,4 \text{ KJ mol}^{-1}$.

Como o potencial teórico foi calculado para uma condição padrão de operação (1 bar de pressão e 298 K de temperatura), apresenta-se agora como calculá-lo para outra temperatura de operação. Utilizou-se a equação de Van't Hoff, que pode usada devido a pequena diferença de temperatura operada na célula de combustível (entre 298 K e 363 K). A equação de Van't Hoff é dada por (ANDREADIS et al., 2008),

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}. \quad (2.25)$$

Além disso, usando a equação de Nernst,

$$\Delta G = -RT \ln K. \quad (2.26)$$

Integrando a Equação (2.25) e combinando com a Equação (2.26), tem-se

$$\frac{\Delta G_{T_1}}{T_1} - \frac{\Delta G^0}{T_0} = \Delta H^0 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} \right), \quad (2.27)$$

onde T_0 é a temperatura padrão (298 K), T_1 é a temperatura de operação, K é a constante de equilíbrio da temperatura T e ΔG_{T_1} é a energia de Gibbs de operação à temperatura T_1 , e ΔH^0 é o HHV (*higher heating value*) do etanol, que é dado por $\Delta H^0 = -1367,9 \text{ KJ mol}^{-1}$ (LAMY et al., 2001).

Em particular, considerando a temperatura de 363 K, tem-se que

$$\frac{\Delta G_{363K}}{363} - \frac{(-1325,4)}{298} = -1367,9 \left(\frac{1}{363} - \frac{1}{298} \right), \quad (2.28)$$

ou seja,

$$\Delta G_{363K} = -1316,13 \text{ KJ mol}^{-1}, \quad (2.29)$$

sendo assim, a energia livre de Gibbs está no intervalo $-1325,4 \text{ kJ mol}^{-1} \leq \Delta G^0 \leq -1316,13 \text{ kJ mol}^{-1}$ para temperaturas no intervalo $298K \leq T^0 \leq 363K$.

Por fim, calcula-se o potencial teórico da célula para a temperatura de 363 K,

$$E_{cell}^{363K} = -\frac{\Delta G_{363K}}{nF} \quad (2.30)$$

$$E_{cell}^{363K} = 1,1369V. \quad (2.31)$$

Em sistemas de células de combustível, como qualquer outro sistemas de conversão de energia, é relevante considerar a eficiência na conversão de energia. Essa eficiência pode ser determinada através da eficiência termodinâmica, eficiência de voltagem e a eficiência faradaica.

A eficiência termodinâmica da célula é definida como a razão da energia livre de Gibbs pela variação da entalpia,

$$\epsilon_t = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0}. \quad (2.32)$$

A eficiência voltaica é definida como a razão entre a tensão de operação pela tensão reversível da célula de combustível (ou tensão teórica da célula de combustível), dada por

$$\epsilon_v = \frac{E_{op}}{E_{cell}^0}. \quad (2.33)$$

E a eficiência faradaica é a razão entre o atual número de elétrons transferidos pelo número teórico de elétrons transferidos,

$$\epsilon_f = \frac{n_a}{n_t}. \quad (2.34)$$

Por fim, a eficiência final da célula é calculada pelo produto das eficiências termodinâmica, voltaica e faradaica, ou seja,

$$\epsilon_{cell} = \epsilon_t \cdot \epsilon_v \cdot \epsilon_f. \quad (2.35)$$

Supondo a temperatura de operação de 298 K e tensão de operação de 0,6 V (depende da densidade de corrente) tem-se que,

$$\epsilon_t = \frac{-1325,4}{-1367,9} \approx 0,9689, \quad (2.36)$$

$$\epsilon_v = \frac{0,6}{1,1449} \approx 0,5240, \quad (2.37)$$

$$\epsilon_f = \frac{12}{12} = 1. \quad (2.38)$$

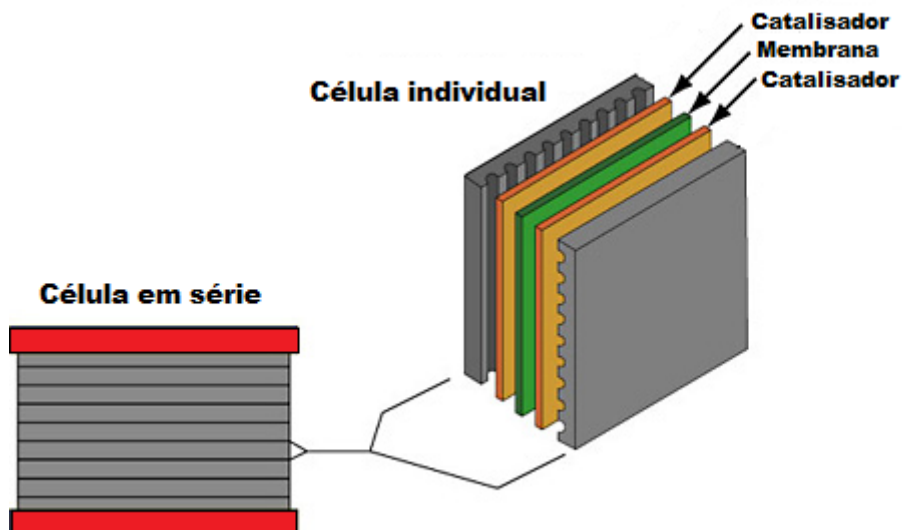
Sendo assim, nestas condições, a eficiência da célula é aproximadamente $\epsilon_{cell} = 0,51$, ou, eficiência de 51% na conversão de energia.

2.10 Células em série

A tensão gerada por uma célula de combustível a etanol unitária é pequena, em torno de 0,5 V (ANDREADIS et al., 2008) para uma densidade de corrente de 100 mA cm⁻² no caso de uma DEFC. Praticamente nenhum dispositivo opera com uma tensão tão reduzida; logo a solução é conectar várias células em série.

A forma mais usual de realizar essa conexão é utilizando as chamadas placas bipolares. As placas bipolares conectam a superfície de um cátodo ao ânodo da célula imediatamente ao lado, além de servirem como vias de alimentação de oxigênio para o cátodo e o combustível (hidrogênio, etanol,...) para o ânodo. Ao conjunto de duas ou mais células de combustível, interligadas em série dá-se o nome de pilha (stack) (CAIXETA, 2010). Na Figura 2.4 apresenta-se um exemplo de célula de combustível ligada em série e um exemplo de célula de combustível unitária.

Figura 2.4: Exemplos de célula de combustível ligada em série e unitária.



Logo, a tensão de uma pilha genérica, formada por m células conectadas em série, é dada pela expressão:

$$V_{pilha} = mV_{cell}. \quad (2.39)$$

Capítulo 3

Modelo matemático

Modelos matemáticos estão cada vez mais presentes nas pesquisas e indústrias. A modelagem matemática é uma alternativa mais barata e ágil do que modelos experimentais; portanto, desempenha papel importante na comparação de parâmetros que caracterizam o processo físico-químico da tecnologia em desenvolvimento e pode ajudar no processo de melhoria de desempenho. Estudos experimentais são importantes e essenciais, mas possuem algumas desvantagens, principalmente com relação ao tempo e ao custo. No entanto, os modelos matemáticos necessitam de experimentos para a validação do código computacional.

As células de combustível possuem muitos processos físico-químico complexos, o que torna o modelo matemático essencial para o desenvolvimento desta tecnologia. A modelagem de células de combustível nos permite compreender melhor o comportamento de fenômenos que ocorrem durante a sua operação, tais como escoamento, concentração das espécies, temperatura, perdas sobrepotenciais, entre outros.

Neste capítulo, apresenta-se um modelo matemático, o qual utilizou-se em aplicações sobre células de combustível a etanol direto as quais serão apresentadas no último capítulo. Neste modelo, utilizou-se as seguintes hipóteses:

- Escoamento bidimensional;
- Fluido incompressível;
- Membrana bem hidratada;
- Envenenamento do catalisador é negligenciado;
- Acetaldeído e dióxido de carbono são os principais produtos das reações eletroquímicas no ânodo;
- Utilização de ar atmosférico no cátodo;
- Considera-se escoamento monofásico no ânodo e no cátodo;

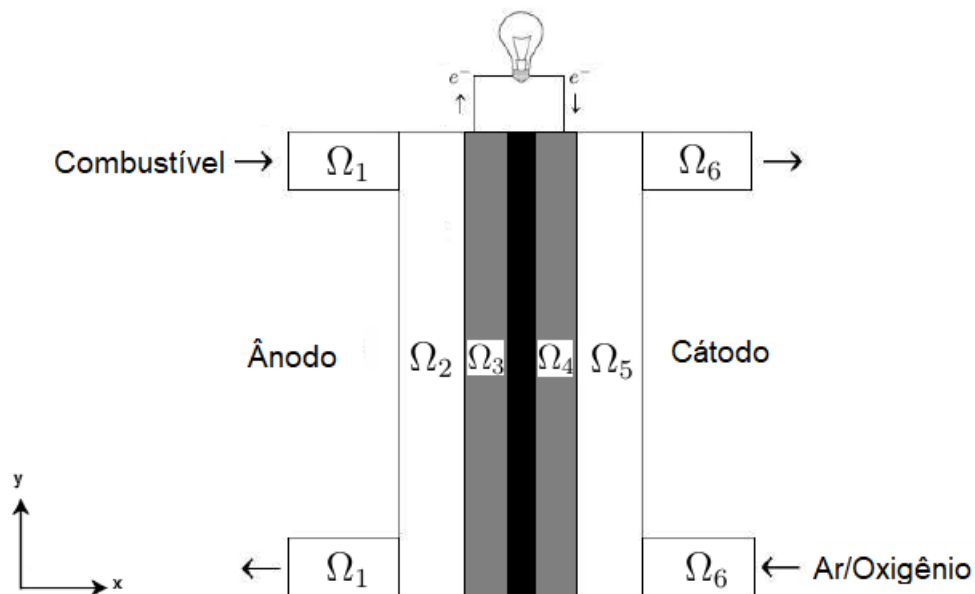
- CO_2 é totalmente dissolvido no líquido;
- Incrustação da membrana é negligenciada.

3.1 Equações governantes

Nos lados do ânodo e do cátodo, as equações têm a mesma forma, dada pela continuidade, quantidade de movimento, conservação das espécies e temperatura.

No dois lados (ânodo e cátodo), a célula de combustível é dividida em três partes: canais de entrada/saída (Ω_1 e Ω_6), camada difusiva (Ω_2 e Ω_5) e camada catalisadora (Ω_3 e Ω_4), onde $\Omega = \Omega_1 \cup \Omega_2 \cup \Omega_3 \cup \Omega_4 \cup \Omega_5 \cup \Omega_6$ é o domínio da célula. Na Figura 3.1 estão apresentadas as partes do domínio.

Figura 3.1: Domínio da DEFC



As equações de Navier-Stokes são equações diferenciais que descrevem o escoamento de um fluido e permitem calcular campos de velocidade e pressão deste escoamento. A aplicação da segunda Lei de Newton a um elemento de fluido em um escoamento, considerando as forças que atuam sobre o elemento e supondo o fluido como newtoniano, resulta as equações de Navier-Stokes.

3.1.1 Equação da quantidade de movimento

A equação da quantidade de movimento deste trabalho é composta por um termo transiente (variação no tempo), convectivo, difusivo, gradiente de pressão e um termo fonte, como segue

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} - \mu D_\varepsilon \nabla^2 \mathbf{u} + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} + \nabla p = \rho S_u \quad \text{em } (0, \tau] \times \Omega, \quad (3.1)$$

$$\mathbf{u}(0; x, y) = \mathbf{u}_0 \quad \text{em } \Omega, \quad (3.2)$$

onde $\mathbf{u} = (u_1, u_2)$ é a velocidade, μ é a viscosidade, p é a pressão e τ é o tempo final de operação. A massa específica da mistura ρ é constante no ânodo ρ_a e no cátodo ρ_c , a viscosidade dinâmica é dada por μ_a no ânodo e μ_c no cátodo. A massa específica e a viscosidade dinâmica da mistura de etanol/água no ânodo são escolhidas de acordo com a temperatura (Tabela 3.1), da mesma maneira para o ar atmosférico no cátodo (Tabela 3.2).

Tabela 3.1: Massa específica (ρ) e viscosidade (μ) no ânodo para dada concentração de etanol e temperatura inicial de operação (HAYNES, 2014).

Concentração (M)	Temperatura (K)	ρ_a (g cm ⁻³)	μ_a (g cm ⁻¹ s ⁻¹)
0,5	333	0,8988	0,004918
	348	0,8867	0,003961
	363	0,8736	0,003254
1	333	0,8591	0,005064
	348	0,8454	0,004057
	363	0,8310	0,003313
3	333	0,8021	0,005316
	348	0,7866	0,004222
	363	0,7706	0,003412

Tabela 3.2: Massa específica (ρ) e viscosidade (μ) no cátodo para dada temperatura inicial de operação (HAYNES, 2014).

Temperatura (K)	ρ_c (g cm ⁻³)	μ_c (g cm ⁻¹ s ⁻¹)
333	0,001156	0,0002252
348	0,001107	0,0002330
363	0,001061	0,0002406

A Tabela 3.3 apresenta o fator de correção de porosidade D_ε , presente no termo difusivo da equação de quantidade de movimento, e o termo fonte S_u , onde ε_{dl} e ε_{cl} são as porosidades da camada de difusão e da camada do catalisador, respectivamente, e κ é a permeabilidade. O termo fonte S_u é adicionado nas diferentes camadas do meio

poroso para descrever o escoamento do fluido através de um meio poroso (LE et al., 2010). Sendo assim, o escoamento nas camadas difusivas e catalisadoras é descrito pela lei de Darcy no termo fonte S_u , que é uma equação que descreve o escoamento num meio poroso (LIU; WANG, 2007). É válido utilizar a lei de Darcy em escoamentos com baixas velocidade e viscosos, ou seja, escoamento laminares. De modo geral, a lei de Darcy é válida quando o número de Reynolds local é menor que 1, que é o caso deste trabalho. Nas camadas difusivas e do catalisador, a vazão do fluido está entre 0,1 e 10 ml min^{-1} no ânodo e 120 ml min^{-1} no cátodo, as viscosidades e massas específicas são apresentadas nas Tabelas 3.1 e 3.2.

Tabela 3.3: Termo fonte S_u e fator de correção da porosidade D_ε .

	Canal de entrada/saída	Camada difusiva	Camada catalisadora
D_ε	1	$2,25 \left(\frac{1}{\varepsilon_{dl}} - 1 \right)^2$	$2,25 \left(\frac{1}{\varepsilon_{cl}} - 1 \right)^2$
S_u	0	$-\varepsilon_{dl} \frac{\mu}{k} \mathbf{u}$	$-\varepsilon_{cl} \frac{\mu}{k} \mathbf{u}$

3.1.2 Equação da conservação de massa

A equação da conservação de massa pode ser expressa por

$$\rho \nabla \cdot \mathbf{u} = \dot{m} \quad \text{em } (0, \tau] \times \Omega, \quad (3.3)$$

onde \dot{m} é o termo fonte, que no catalisador anódico é devido ao consumo de etanol e água, a passagem de etanol através da membrana e a geração de dióxido de carbono, e no catalisador catódico é devido a geração de água, ao consumo de oxigênio e a geração de dióxido de carbono devido a reação de oxidação do etanol (LIU; WANG, 2007). Nas demais camadas da célula, \dot{m} é zero, ou seja, assume-se incompressibilidade em toda célula de combustível, exceto nos catalisadores. Os valores de \dot{m} nos catalisadores são apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Termo fonte de massa \dot{m} .

	Camada catalisadora do ânodo	Camada catalisadora do cátodo
\dot{m}	$S_{\text{EtOH}} + S_{\text{H}_2\text{O}} + S_{\text{CO}_2}$	$S_{\text{H}_2\text{O}} + S_{\text{O}_2} + \frac{2M_{\text{CO}_2}}{7F} j_{\text{xover}}^p$

3.1.3 Equação das espécies

A equação das espécies pode ser escrita como (WANG; WANG, 2003)

$$\rho \frac{\partial X_k}{\partial t} + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla X_k - \rho D_k^{\text{eff}} \nabla^2 X_k = S_k, \quad \text{com} \quad \sum_k X_k = 1. \quad (3.4)$$

onde X_k é a fração molar das espécies $k = \{\text{EtOH}, \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{CO}_2\}$, D_k^{eff} é o coeficiente de difusividade efetiva e S_k é o termo fonte. S_k é zero nos canais de entrada e saída, e na camada difusiva; na camada catalisadora é dado por,

$$S_k = \frac{\gamma_k M_k}{n F} j, \quad (3.5)$$

onde j é a densidade de corrente volumétrica transferida na célula de combustível, M_k é o peso molecular da espécie k , γ_k é o coeficiente estequiométrico da espécie k , n é número total de elétrons e F é a constante de Faraday.

A Tabela 3.5 e a Tabela 3.6 apresentam o termo fonte S_k usado neste trabalho, obtido a partir das reações (2.6), (2.8)-(2.10) e da Equação (3.5), onde j_{xover}^p é a pseudo densidade corrente volumétrica devido à passagem de etanol através da membrana (LE; ZHOU, 2008; LE et al., 2010). M_{EtOH} , $M_{\text{H}_2\text{O}}$, M_{O_2} e M_{CO_2} são os pesos moleculares do etanol, água, oxigênio e dióxido de carbono, respectivamente.

Tabela 3.5: Termo fonte S_k na camada do catalisador do ânodo.

	Etanol	Água	Dióxido de Carbono
S_k	$-\frac{M_{\text{EtOH}}}{2F}(j + j_{\text{xover}}^p)$	$-\frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{F}j$	$\frac{2M_{\text{CO}_2}}{7F}j$

Tabela 3.6: Termo fonte S_k na camada do catalisador do cátodo.

	Oxigênio	Água
S_k	$-\frac{M_{\text{O}_2}}{4F}(j + j_{\text{xover}}^p)$	$\frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{2F}(j + j_{\text{xover}}^p)$

As frações molares do acetaldeído no ânodo e do nitrogênio no cátodo são dadas, respectivamente por (WANG; WANG, 2003):

$$X_{\text{CH}_3\text{CHO}} = 1 - X_{\text{EtOH}} - X_{\text{H}_2\text{O}} - X_{\text{CO}_2}, \quad (3.6)$$

$$X_{\text{N}_2} = 1 - X_{\text{O}_2} - X_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (3.7)$$

A densidade de corrente da célula, J , é definida da seguinte maneira:

$$J = \int_0^{\delta_{cl}} j dx, \quad (3.8)$$

onde δ_{cl} é a espessura da camada do catalisador. Similarmente para J_c , J_{xover} , J_0 .

A difusividade efetiva é dada por (LIU; WANG, 2007)

$$D_k^{\text{eff}} = D_k \varepsilon^{3/2}, \quad (3.9)$$

onde ε é a porosidade e D_k é o coeficiente de difusão da k -ésima componente.

As concentrações molares das espécies k podem ser obtidas pela fração molar, conforme segue (ATKINS et al., 2012):

$$C_k = \frac{\rho X_k}{M}, \quad (3.10)$$

onde ρ é a massa específica da solução e M é a média da massa molar da solução.

3.1.4 Equação da conservação de energia

Da equação de conservação da energia, considerando fluido incompressível, a equação da temperatura é dada por,

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_p \mathbf{u} \cdot \nabla T = k_t \nabla^2 T + \dot{Q}, \quad (3.11)$$

onde c_p é o calor específico, k_t é a condutividade térmica e \dot{Q} é o termo fonte. \dot{Q} é zero nos canais de entrada e saída e na camada difusiva. \dot{Q} é a geração de calor nas camadas catalisadoras devido as reações eletroquímicas; no ânodo denota-se por \dot{Q}_a e no cátodo por \dot{Q}_c . No ânodo, a geração de calor é dada por (ZOU et al., 2010),

$$\dot{Q}_a = j \eta_a - \frac{j}{12F} (\Delta H_a - \Delta G_a), \quad (3.12)$$

onde η_a são as perdas sobrepotenciais no ânodo, ΔG_a é a energia livre de Gibbs no ânodo (calculada na Equação (2.13)) e ΔH_a representa a entalpia da reação no ânodo (2.5) calculada por,

$$\Delta H_a = 2\Delta H_{\text{CO}_2} - 3\Delta H_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta H_{\text{EtOH}} \quad (3.13)$$

$$\Delta H_a = -347,38 \text{ KJ mol}^{-1}. \quad (3.14)$$

No cátodo, a geração de calor é dada por,

$$\dot{Q}_c = j \eta_c - \frac{j}{4F} (\Delta H_c - \Delta G_c) - \frac{j_{xover}^p}{12F} \Delta H, \quad (3.15)$$

onde η_c são as perdas sobrepotenciais no cátodo, ΔG_c é a energia livre de Gibbs no ânodo (calculada na Equação (2.15)), ΔH_c representa a entalpia da reação no cátodo (2.6) calculada por,

$$\begin{aligned}\Delta H_c &= 6\Delta H_{\text{H}_2\text{O}} - 3\Delta H_{\text{O}_2} \\ \Delta H_c &= -1450,91 \text{ KJ mol}^{-1},\end{aligned}\tag{3.16}$$

e ΔH representa o calor liberado pela reação de oxidação do etanol no cátodo devido a passagem de etanol pela membrana, que é calculado por,

$$\Delta H = -nFE_t,\tag{3.17}$$

onde E_t é tensão termoneutra de uma célula de combustível a etanol direto que é $E_t = 1,18145 \text{ V}$ (ANDREADIS et al., 2008). Assim, ΔH é aproximadamente $-1367,93 \text{ KJ mol}^{-1}$.

O aquecimento total da célula de combustível é calculado por,

$$\dot{Q} = \dot{Q}_a + \dot{Q}_c.\tag{3.18}$$

Na Tabela (3.7) é apresentado um resumo das equações utilizadas em cada camada da célula de combustível.

3.2 Passagem de etanol

Um dos problemas enfrentados nas células de combustível a etanol direto (assim como nas células a metanol) é a passagem de etanol através da membrana ("*ethanol crossover*"), ou seja, parte do etanol que é inserido no ânodo é transportado juntamente com os prótons através da membrana. Isso ocorre devido à permeabilidade da membrana, que apesar de ser baixa, ainda assim ocorre. No entanto, estudos apontam que a passagem de etanol através da membrana é menor do que de metanol nas células alimentadas por esse combustível, devido à menor permeabilidade do etanol na membrana de Nafion e a sua cinética de oxidação mais lenta (LOPES et al., 2008).

A passagem do etanol através da membrana diminui o potencial no cátodo e reduz a eficiência da célula devido à presença do combustível no cátodo (LI; PICKUP, 2006; JAMES; PICKUP, 2010). Também tem potencial para envenenar o catalisador catódico e desperdiçar combustível (KAMARUDIN et al., 2013). Em geral, a taxa de passagem de etanol através da membrana aumenta com o aumento da temperatura, com o aumento da densidade de corrente e com maiores concentrações de etanol no ânodo (JAMES; PICKUP, 2010). Altas concentrações podem resultar em um comportamento vulcânico da taxa, ou seja, um comportamento relacionado com a difusão e o arrasto

Tabela 3.7: Resumo das equações de conservação de massa, quantidade de movimento, espécies e temperatura em cada camada da célula de combustível.

Canais de entrada e saída no ânodo (Ω_1)	
Continuidade	$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$
Movimento	$\rho_a \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} - \mu_a \nabla^2 \mathbf{u} + \rho_a \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} + \nabla p = 0$
Espécies	$\rho_a \frac{\partial X_k}{\partial t} + \rho_a \mathbf{u} \cdot \nabla X_k - \rho_a D_k^{\text{eff}} \nabla^2 X_k = 0$
Temperatura	$\rho_a c_{p,a} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_a c_{p,a} \mathbf{u} \cdot \nabla T = k_{t,a} \nabla^2 T$
Camada difusiva no ânodo (Ω_2)	
Continuidade	$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$
Movimento	$\rho_a \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} - 2,25 \mu_a \left(\frac{1}{\varepsilon_{dl}} - 1 \right)^2 \nabla^2 \mathbf{u} + \rho_a \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} + \nabla p = -\rho_a \varepsilon_{dl} \frac{\mu_a}{\kappa_a} \mathbf{u}$
Espécies	$\rho_a \frac{\partial X_k}{\partial t} + \rho_a \mathbf{u} \cdot \nabla X_k - \rho_a D_k^{\text{eff}} \nabla^2 X_k = 0$
Temperatura	$\rho_a c_{p,a} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_a c_{p,a} \mathbf{u} \cdot \nabla T = k_{t,a} \nabla^2 T$
Camada catalisadora no ânodo (Ω_3)	
Continuidade	$\rho_a \nabla \cdot \mathbf{u} = S_{EtOH} + S_{H_2O} + S_{CO_2}$
Movimento	$\rho_a \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} - 2,25 \mu_a \left(\frac{1}{\varepsilon_{cl}} - 1 \right)^2 \nabla^2 \mathbf{u} + \rho_a \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} + \nabla p = -\rho_a \varepsilon_{cl} \frac{\mu_a}{\kappa_a} \mathbf{u}$
Espécies	$\rho_a \frac{\partial X_k}{\partial t} + \rho_a \mathbf{u} \cdot \nabla X_k - \rho_a D_k^{\text{eff}} \nabla^2 X_k = S_k$
Temperatura	$\rho_a c_{p,a} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_a c_{p,a} \mathbf{u} \cdot \nabla T = k_{t,a} \nabla^2 T + \dot{Q}_a$
Canais de entrada e saída no cátodo (Ω_6)	
Continuidade	$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$
Movimento	$\rho_c \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} - \mu_c \nabla^2 \mathbf{u} + \rho_c \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} + \nabla p = 0$
Espécies	$\rho_c \frac{\partial X_k}{\partial t} + \rho_c \mathbf{u} \cdot \nabla X_k - \rho_c D_k^{\text{eff}} \nabla^2 X_k = 0$
Temperatura	$\rho_c c_{p,c} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_c c_{p,c} \mathbf{u} \cdot \nabla T = k_{t,c} \nabla^2 T$
Camada difusiva no cátodo (Ω_5)	
Continuidade	$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$
Movimento	$\rho_c \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} - 2,25 \mu_c \left(\frac{1}{\varepsilon_{dl}} - 1 \right)^2 \nabla^2 \mathbf{u} + \rho_c \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} + \nabla p = -\rho_c \varepsilon_{dl} \frac{\mu_c}{\kappa_c} \mathbf{u}$
Espécies	$\rho_c \frac{\partial X_k}{\partial t} + \rho_c \mathbf{u} \cdot \nabla X_k - \rho_c D_k^{\text{eff}} \nabla^2 X_k = 0$
Temperatura	$\rho_c c_{p,c} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_c c_{p,c} \mathbf{u} \cdot \nabla T = k_{t,c} \nabla^2 T$
Camada catalisadora no cátodo (Ω_4)	
Continuidade	$\rho_c \nabla \cdot \mathbf{u} = S_{H_2O} + S_{O_2} + \frac{2M_{CO_2}}{7F^2} j_{\text{xover}}^p$
Movimento	$\rho_c \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} - 2,25 \mu_c \left(\frac{1}{\varepsilon_{cl}} - 1 \right)^2 \nabla^2 \mathbf{u} + \rho_c \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} + \nabla p = -\rho_c \varepsilon_{cl} \frac{\mu_c}{\kappa_c} \mathbf{u}$
Espécies	$\rho_c \frac{\partial X_k}{\partial t} + \rho_c \mathbf{u} \cdot \nabla X_k - \rho_c D_k^{\text{eff}} \nabla^2 X_k = S_k$
Temperatura	$\rho_c c_{p,c} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_c c_{p,c} \mathbf{u} \cdot \nabla T = k_{t,c} \nabla^2 T + \dot{Q}_c$

eletro-osmótico na célula.

Alguns métodos para diminuir a passagem do etanol estão sendo estudados, como: usar baixas concentrações de etanol, usar camadas de catalisador mais espessas e modificar ou substituir a membrana de Nafion 117 (MAAB; NUNES, 2010). Uma ideia seria uma membrana composta de um polímero tipo SPEEK e componentes inorgâni-

cos (nanopartículas de sílica), que pode atuar como uma barreira para o etanol, mas mantendo a condutividade dos prótons (MAAB; NUNES, 2010).

A passagem de etanol através da membrana é causada pela difusão e o arrasto eletro-osmótico, e é calculada da seguinte forma (ANDREADIS et al., 2008; GOMES; BORTOLI, 2016):

$$J_{\text{xover}} = \frac{C_{\text{EtOH}} e^{\frac{v_m}{k_m}}}{e^{\frac{v_m}{k_m}} - 1} v_m \quad (3.19)$$

onde $v_m = MP_{\text{EtOH}}/\rho_a$ é a velocidade superficial do etanol na membrana, com o coeficiente de transporte de etanol através da membrana descrito por (LIU; WANG, 2007)

$$P_{\text{EtOH}} = P_{\text{H}_2\text{O}} \frac{C_{\text{EtOH}}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.20)$$

onde C_{EtOH} e $C_{\text{H}_2\text{O}}$ são a concentração de etanol e água na interface entre o catalisador do ânodo e a membrana, e $P_{\text{H}_2\text{O}} = \sigma J/F$ é o transporte de água através da membrana, com σ o coeficiente de arrasto eletro-osmótico de água na membrana e $k_m = D_{\text{EtOH},m}/\delta_m$ o coeficiente de transferência de massa de etanol dentro da membrana. A pseudo densidade de corrente, devido a passagem de etanol através da membrana é dada por

$$J_{\text{xover}}^p = J_{\text{xover}} n F, \quad (3.21)$$

onde n é o número de elétrons transferidos na eletro-oxidação.

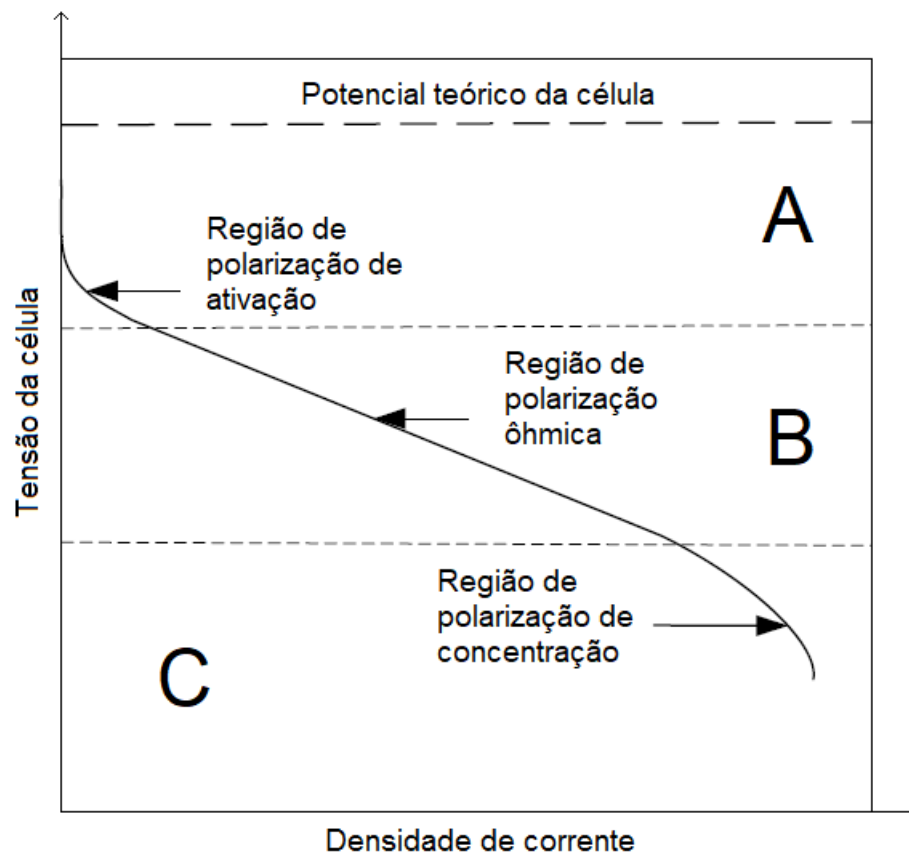
3.3 Perdas sobrepotenciais

Um dos principais indicadores de desempenho de uma célula de combustível são as curvas de polarização, que são gráficos que apresentam a tensão da célula de combustível de acordo com a densidade de corrente. Diz-se que a diferença numérica entre o potencial de trabalho do eletrodo e seu potencial reversível é chamado de sobrepotencial. No caso ideal, a tensão da célula de combustível deveria ser constante, independente da densidade de corrente. No entanto, as perdas sobrepotenciais ocorrem para qualquer valor de densidade de corrente admitido, devido as perdas por ativação, perdas ôhmicas e perdas por concentração, conforme apresenta a Figura 3.2.

Um dos principais interesses da pesquisa de células de combustível é na obtenção da tensão efetiva que uma célula de combustível pode oferecer com determinada densidade de corrente. A tensão total da célula pode ser obtida usando a seguinte relação:

$$V_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^0 - (\eta_{\text{act}} + \eta_{\text{ohm}} + \eta_{\text{con}}), \quad (3.22)$$

Figura 3.2: Curva de polarização de uma célula de combustível



onde η_{act} são as perdas devido à ativação, que é a soma das perdas no ânodo e no cátodo, ou seja, $\eta_{act} = \eta_{act,a} + \eta_{act,c}$; η_{ohm} são as perdas devido à resistência ôhmica e η_{con} são as perdas devido à concentração, que também é a soma das perdas no ânodo e no cátodo, $\eta_{con} = \eta_{con,a} + \eta_{con,c}$. E_{cell}^0 é o potencial teórico da DEFC dado pela equação (2.16).

Em modelagem de processos envolvendo reações químicas, a equação que prevê a velocidade das reações químicas é essencial para o desenvolvimento do modelo de previsão das perdas sobrepotenciais (MANN et al., 2006). 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 (BARD et al., 1980). A equação de Butler-Volmer modificada é usada para determinar a taxa da reação eletroquímica da eletro-oxidação do etanol no catalisador do ânodo (COLMATI et al., 2006; ANDREADIS et al., 2008; ANDREADIS; TSIKARAS, 2006; BARD et al., 2001; HEYSIATTALAB

et al., 2011):

$$J = J_0 \frac{C_{\text{EtOH}}}{C_{\text{EtOH}}^{\text{ref}}} \exp\left(\frac{\alpha_a n F \eta_a}{RT}\right), \quad (3.23)$$

onde C_{EtOH} é a concentração de etanol na camada do catalisador, $C_{\text{EtOH}}^{\text{ref}}$ é a concentração de etanol no canal de entrada, α_a é o coeficiente de transferência de carga no ânodo, n é o número de elétrons transferidos, F é a constante de Faraday, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura, η_a é o sobrepotencial no ânodo e J_0 é a densidade de corrente trocada de referência, que pode ser obtida da equação de Arrhenius, ou seja,

$$J_0 = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right), \quad (3.24)$$

onde E_a é a energia de ativação.

3.3.1 Sobrepotencial de concentração

O sobrepotencial de concentração está relacionado à limitação do transporte de massa, onde as taxas das reações eletroquímicas na superfície do eletrodo são prejudicadas pela falta de reagente. A diminuição da concentração de etanol resulta em perda de rendimento, uma vez que o etanol não é reabastecido imediatamente no ânodo devido à resistência à transferência de massa. Em densidades de correntes muito elevadas (onde ocorre mais perdas por concentração, conforme região C da Figura 3.2) as reações eletroquímicas são rápidas, de modo que os reagentes são consumidos rapidamente.

A equação do modelo para o sobrepotencial de concentração no ânodo é dada por (PRAMANIK; BASU, 2010):

$$\eta_{\text{con},a} = \left(\frac{RT}{\alpha_a n F}\right) \ln\left(\frac{J}{J_0 \left(e^{\frac{|u|}{k_d}} + B\right)}\right), \quad (3.25)$$

onde a constante B é dada por,

$$B = \frac{J}{n F u C_{\text{EtOH}} \left(e^{|u|/k_d} \left(\frac{u}{k_f} + 1\right) - 1\right)}, \quad (3.26)$$

sendo C_{EtOH} a concentração de etanol na camada catalisadora, u a velocidade média no catalisador do ânodo calculada pela Equação (3.1) e o coeficiente de transferência de massa de etanol é dado por

$$k_d = \frac{D_{\text{EtOH}}^{\text{eff}}}{\delta_{dl,a}}, \quad (3.27)$$

onde $\delta_{dl,a}$ é a espessura da camada difusiva do ânodo e k_f (JENG; CHEN, 2002) é:

$$k_f = 1,87 \times 10^{-4} \left(\frac{J}{0,003} \right)^{0,32}. \quad (3.28)$$

A expressão para o sobrepotencial de concentração no cátodo é dada por (PRAMANIK; BASU, 2010; GOMES; BORTOLI, 2016):

$$\eta_{con,c} = \left(\frac{RT}{\alpha_c n F} \right) \ln \left(\frac{J_c}{J_0(1 - J_c N)} \right), \quad (3.29)$$

onde $J_c = J + J_{xover}$, α_c é o coeficiente de transferência de carga no cátodo e N é uma constante definida por

$$N = \frac{\delta_{dl,c} C_{O_2}}{n F D_{O_2}^{eff}}, \quad (3.30)$$

com C_{O_2} a concentração de oxigênio e $D_{O_2}^{eff}$ a difusividade efetiva de oxigênio no meio poroso.

3.3.2 Sobrepotencial de ativação

As perdas por ativação existem devido à necessidade de se ultrapassar a energia de ativação da reação eletroquímica na superfície do catalisador para transformar reagentes em produtos. Estas perdas estão relacionadas à quebra de formação de ligações químicas.

A energia de ativação está presente em toda reação eletroquímica quando a velocidade de reação na superfície dos eletrodos é lenta, em especial, quando a densidade de corrente é baixa, conforme verifica-se na região A da Figura 3.2, onde a densidade de corrente é baixa e a tensão da célula é elevada. A perda por ativação é maior no cátodo, pois a cinética da reação é mais lenta.

Uma relação entre o sobrepotencial de ativação e a densidade de corrente no ânodo foi relatada no trabalho de Pramanik e Basu (2010). Esta relação é derivada das taxas das reações eletroquímicas e da expressão para a taxa constante das reações dada por Bard e Faulkner (2001), sendo assim o sobrepotencial de ativação no ânodo é dado por:

$$\eta_{act,a} = \frac{RT}{\alpha_a n F} \ln \left[\frac{J(C_{EtOH} C_{H_2O})^{-0.25}}{K_{EtOH}} \right], \quad (3.31)$$

onde C_{H_2O} e C_{EtOH} são a concentração de água e do etanol na camada de catalisador, respectivamente, e K_{EtOH} é um parâmetro global para a oxidação do etanol.

Perdas por ativação no cátodo podem ser obtidas da equação de Tafel (ABDULLAH

et al., 2015; YUAN et al., 2009; FARHAT, 2004), resultando em:

$$\eta_{act,c} = \frac{RT}{\alpha_c n F} \ln \left(\frac{J_c}{J_0} \right). \quad (3.32)$$

A equação de Tafel é uma simplificação da equação de Butler-Volmer modificada válida para uma faixa de valores de densidade de corrente ($>10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$).

3.3.3 Perdas ôhmicas

As perdas ôhmicas são devidas as resistências do fluxo de elétrons através dos eletrodos e do circuito externo, assim como a resistência do fluxo de íons através do eletrólito. Esta queda da tensão é proporcional e linear à densidade de corrente. Ela está associada com um declive gradual que atravessa a maior parte da curva de polarização, conforme apresentado na região B da Figura 3.2.

As perdas ôhmicas são expressas de acordo com a Lei de Ohm e podem ser descritas como (PRAMANIK; BASU, 2010)

$$\eta_{ohm} = J \left(\frac{\delta_m}{\sigma_m} + R_b \right), \quad (3.33)$$

onde $R_b = 0,006 \Omega \text{ cm}^2$ é a área específica de resistência dos eletrodos, δ_m é a espessura da membrana e σ_m é a condutividade iônica que é descrita por (PRAMANIK; BASU, 2010)

$$\sigma_m = (0,005139\theta - 0,00326) \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad (3.34)$$

onde θ é a hidratação da membrana Nafion.

Os parâmetros usados para resolver as equações do modelo para a DEFC estão listados na Tabela 3.8 e na Tabela 3.9.

Tabela 3.8: Parâmetros usados no modelo para uma DEFC.

Parâmetro	Unidade	Valor	Referências
κ_a	cm ²	$1,76 \times 10^{-7}$	(GE; LIU, 2006)
κ_c	cm ²	$1,0 \times 10^{-7}$	(GE; LIU, 2006)
R	J mol ⁻¹ K ⁻¹	8,3144	(PRAMANIK; BASU, 2010)
F	Coulomb mol ⁻¹	96487	(PRAMANIK; BASU, 2010)
δ_m (Nafion 117)	cm	0,01778	(KAREEMULLA; JAYANTI, 2009)
δ_m (Nafion 115)	cm	0,001145	(PRAMANIK; BASU, 2010)
$\delta_{cl,a}$	cm	0,001	(SURESH; JAYANTI, 2011)
$\delta_{cl,c}$	cm	0,001	(SURESH; JAYANTI, 2011)
$\delta_{dl,a}$	cm	1	(GOMES; BORTOLI, 2016)
$\delta_{dl,c}$	cm	1	(GOMES; BORTOLI, 2016)
ε_{cl}	adimensional	0,4	(KAREEMULLA; JAYANTI, 2009)
α_c	adimensional	1	(GOEL; BASU, 2015)
σ	adimensional	3,16	(PRAMANIK; BASU, 2010)
n	adimensional	12	Equação (2.5)
M_{H_2O}	g mol ⁻¹	18,01528	(GOMES; BORTOLI, 2016)
M_{EtOH}	g mol ⁻¹	46,06844	(GOMES; BORTOLI, 2016)
M_{CO_2}	g mol ⁻¹	44,01	(GOMES; BORTOLI, 2016)
M_{O_2}	g mol ⁻¹	32	(GOMES; BORTOLI, 2016)
D_{CO_2}	cm ² s ⁻¹	$1,92 \times 10^{-5}$	(CUSSLER, 1997)
K_{EtOH}	Coulomb (mol cm) ^{-0,5} s ⁻¹	1	(SCOTT et al., 1999)

Tabela 3.9: Parâmetros dependentes da temperatura para os catalisadores de uma DEFC.

Temperatura (K)	Catalisador	α_a	J_0 (mA cm ⁻²)	Referências
373	PtRu/MCN	0,2061	4,82	(GOEL; BASU, 2015)
373	PtReSn/MCN	0,199	4,82	(GOEL; BASU, 2015)
333	Pt/C	0,0315	0,12	(ANDREADIS; TSIKARAS, 2006)
348	Pt/C	0,0355	0,2	(ANDREADIS; TSIKARAS, 2006)
363	Pt/C	0,0365	0,4	(ANDREADIS; TSIKARAS, 2006)
373	Pt/C	0,0369	0,48	assumido
333	PtRu/C	0,036	0,39917	(ANDREADIS; TSIKARAS, 2006)
348	PtRu/C	0,04	0,683	(ANDREADIS; TSIKARAS, 2006)
363	PtRu/C	0,045	0,82	(ANDREADIS; TSIKARAS, 2006)
333	PtSn/C	0,032	3,0	(ANDREADIS; TSIKARAS, 2006)
348	PtSn/C	0,0475	3,6	(ANDREADIS; TSIKARAS, 2006)
363	PtSn/C	0,0495	4,8	(ANDREADIS; TSIKARAS, 2006)
373	PtSn/C	0,0505	5,7	assumido

Tabela 3.10: Outros parâmetros dependentes da temperatura.

Parâmetro	333 K	348 K	363 K	Referências
θ	14,1	16,2	20	(SURESH; JAYANTI, 2011)
D_{EtOH,H_2O} (cm ² s ⁻¹)	$2,8 \times 10^{-5}$	$3,7 \times 10^{-5}$	$4,7 \times 10^{-5}$	(SURESH; JAYANTI, 2011)
D_{H_2O,H_2O} (cm ² s ⁻¹)	$4,8 \times 10^{-5}$	$6,1 \times 10^{-5}$	$7,6 \times 10^{-5}$	(CUSSLER, 1997)
$D_{O_2,ar}$ (cm ² s ⁻¹)	$2,6 \times 10^{-1}$	$2,8 \times 10^{-1}$	$3,3 \times 10^{-1}$	(CUSSLER, 1997)
$D_{EtOH,m}$ (cm ² s ⁻¹)	$1,02 \times 10^{-6}$	$1,31 \times 10^{-6}$	$1,76 \times 10^{-6}$	(SURESH; JAYANTI, 2011)
$c_{p,a}$ (J g ⁻¹ K ⁻¹)	3,3954	3,5135	3,6507	(FAGHRI; ZHANG, 2006)
$k_{t,a}$ (W cm ⁻¹ K ⁻¹)	0,002843	0,002835	0,002825	(FAGHRI; ZHANG, 2006)
$c_{p,c}$ (J g ⁻¹ K ⁻¹)	1,007	1,008	1,009	(FAGHRI; ZHANG, 2006)
$k_{t,c}$ (W cm ⁻¹ K ⁻¹)	0,029	0,030	0,031	(FAGHRI; ZHANG, 2006)

Capítulo 4

Procedimentos numéricos

As equações que modelam a velocidade e pressão num escoamento são conhecidas por equações de Navier-Stokes. Estas são equações diferenciais parciais não-lineares, o que dificulta a obtenção de soluções. Ainda, as condições de contorno e iniciais fazem com que a maioria dos problemas sejam difíceis ou impossíveis de serem resolvidos analiticamente. Para tais situações, a solução dessas equações é aproximada com a utilização de métodos numéricos.

Neste trabalho, será utilizado o método de elementos finitos para a discretização das equações no espaço e o método de Crank-Nicolson para a discretização no tempo. Além disso, serão apresentados o método do ponto fixo e o método da penalidade, que auxiliam na obtenção da solução do problema.

4.1 Elementos finitos

O método de elementos finitos começou a ser desenvolvido com Hrennikoff e Courant em meados de 1940, da necessidade de resolver problemas de elasticidade e análise estrutural. Mas foi em 1973, com a publicação "An Analysis of the Finite Element Method" de Strang e Fix, que o método ganhou espaço, devido à rigorosidade matemática no qual ele foi escrito. Desde então, tem sido utilizado para modelagem numérica de sistemas físicos e com muitas aplicações na engenharia.

O método de elementos finitos consiste em discretizar um problema contínuo para um domínio poligonal e com um número finito de graus de liberdade obter uma solução aproximada das equações resolvendo um problema discreto em um sistema de equações (GALDI, 2000).

O processo de discretização de elementos finitos é diferente do de diferenças finitas, por exemplo. A discretização em elementos finitos se inicia a partir da obtenção da formulação variacional do problema proposto.

Definem-se os espaços $V = H_0^1(\Omega)^2$, $Q = L_0^2(\Omega)$ e $W = H_0^1(\Omega)^2$ onde $H_0^1(\Omega)^2 = \{v \in$

$L^2(\Omega)^2$ e $\nabla v \in L^2(\Omega)^{2 \times 2} : v = 0$ em $\partial\Omega$ é o espaço de Hilbert ($H^1(\Omega)^2$), com condição de contorno zero e $L_0^2 = \{q \in L^2(\Omega) : \int_{\Omega} q \, dxdy = 0\}$.

Para obter a formulação variacional de (3.1)-(3.3) considere $\mathbf{v} = (v_1, v_2) \in V$ e $q \in Q$, multiplicando por \mathbf{v} e integrando as equações (3.1) e (3.3) sobre Ω , respectivamente,

$$\begin{aligned} \rho \int_{\Omega} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} \mathbf{v} \, dxdy - \mu D_{\varepsilon} \int_{\Omega} (\nabla^2 \mathbf{u}) \cdot \mathbf{v} \, dxdy + \rho \int_{\Omega} (\mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u}) \cdot \mathbf{v} \, dxdy + \\ + \int_{\Omega} \nabla p \cdot \mathbf{v} \, dxdy = \rho \int_{\Omega} S_u \cdot \mathbf{v} \, dxdy, \\ \int_{\Omega} \rho (\nabla \cdot \mathbf{u}) \cdot q \, dxdy = \int_{\Omega} \dot{m} \cdot q \, dxdy, \end{aligned}$$

Então, integra-se por partes e usa-se o teorema da divergência (ARIS, 1989) para o termo difusivo e da pressão,

$$\begin{aligned} \rho \int_{\Omega} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} \mathbf{v} \, dxdy - \mu D_{\varepsilon} \int_{\partial\Omega} \nabla \mathbf{u} \cdot \mathbf{n} \cdot \mathbf{v} \, ds + \mu D_{\varepsilon} \int_{\Omega} \nabla \mathbf{u} : \nabla \mathbf{v} \, dxdy + \rho \int_{\Omega} (\mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u}) \cdot \mathbf{v} \, dxdy + \\ + \int_{\partial\Omega} p \cdot \mathbf{n} \cdot \mathbf{v} \, ds - \int_{\Omega} p (\nabla \cdot \mathbf{v}) \, dxdy = \rho \int_{\Omega} S_u \cdot \mathbf{v} \, dxdy, \\ \int_{\Omega} \rho (\nabla \cdot \mathbf{u}) \cdot q \, dxdy = \int_{\Omega} \dot{m} \cdot q \, dxdy, \end{aligned}$$

onde $\mathbf{n} = (n_x, n_y)$ é o vetor normal. Tem-se $\mathbf{v} \in V$, ou seja, $\mathbf{v} = 0$ em $\partial\Omega$. Então, a formulação variacional de (3.1)-(3.3) para a velocidade $\mathbf{u} : [0, \tau] \rightarrow V$ e pressão $p : [0, \tau] \rightarrow Q$ é dada por

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t}, \mathbf{v} \right) + \mu D_{\varepsilon} (\nabla \mathbf{u}, \nabla \mathbf{v}) + \rho (\mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u}, \mathbf{v}) - (p, \nabla \cdot \mathbf{v}) = \rho (S_u, \mathbf{v}), \quad (4.1)$$

$$\rho (\nabla \cdot \mathbf{u}, q) = (\dot{m}, q), \quad (4.2)$$

para todo $\mathbf{v} \in V$ e $q \in Q$, (\cdot, \cdot) é o produto interno no espaço L^2 .

Similarmente, assumindo $w \in W$, a formulação variacional para as espécies $X_k : [0, \tau] \rightarrow W$ é dada por

$$\rho \left(\frac{\partial X_k}{\partial t}, w \right) + \rho D_k^{\text{eff}} (\nabla X_k, \nabla w) + \rho (\mathbf{u} \cdot \nabla X_k, w) = (S_k, w). \quad (4.3)$$

Para a equação da temperatura a formulação variacional de $T : [0, \tau] \rightarrow W$ é

$$\rho \left(\frac{\partial T}{\partial t}, a \right) + k_t (\nabla T, \nabla a) + \rho c_p (\mathbf{u} \cdot \nabla T, a) = (\dot{Q}, a), \quad (4.4)$$

com $a \in W$.

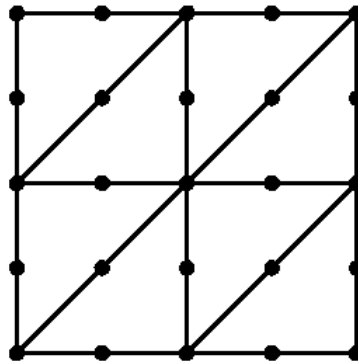
A ideia em elementos finitos é tomar um espaço discreto por funções polinomiais por partes. O objetivo é encontrar a variável de interesse de maneira discreta. Neste

trabalho, a discretização do domínio é feita através de triangularização T^h , subdividindo Ω em um conjunto de triângulos não sobrepostos K_j tais que,

$$T_h = \cup_{j=1}^M K_j, \quad (4.5)$$

no qual nenhum vértice dos triângulos sobrepõe os outros triângulos, como apresenta a Figura 4.1 (JOHNSON, 1987).

Figura 4.1: Malha Triangular



Escolheu-se espaços de dimensão finita $V_h \subset V$, $Q_h \subset Q$, $W_h \subset W$ e $U_h \subset W$. V_h e Q_h são dados pelo elemento de Taylor-Hood, ou seja, polinômios quadráticos para a velocidade e lineares para a pressão (LAYTON, 2008). A escolha desses elementos se justifica pelo fato de satisfazerem a condição inf-sup, o que garante a admissibilidade dos dois espaços discretos selecionados (RANNACHER, 1999; BURGERSCENTRUM, 2015). Foram escolhidos polinômios quadráticos para as equações das espécies e temperatura. W_h e U_h são dados por polinômios quadráticos.

As funções base lineares para duas dimensões são definidas como

$$\phi_j(N_i) = \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{se } i = j, \\ 0, & \text{se } i \neq j, \end{cases}$$

onde $N_i = (x_i, y_i)$ são os nós da malha. Mostra-se na Figura 4.2 as funções base lineares (P1). Os 5 triângulos da base fazem parte do suporte de ϕ_j , ou seja, o conjunto de pontos onde $\phi_j \neq 0$.

Neste trabalho, além de funções lineares também utilizou-se funções base quadráticas, conforme seguem na Figura 4.3. Em cada triângulo existem seis graus de liberdade, e não três, como acontecia com funções lineares.

Suponha $\mathbf{u}^h \in V_h$, com $\mathbf{u}^h = (u^{h,1}, u^{h,2})$, então a velocidade discreta é dada por,

$$u^{h,k}(x, y; t) = \sum_{j=1}^{N_u} \alpha_j^k(t) \phi_j(x, y), \quad \alpha_j^k = u^{h,k}(N_j), \quad x, y \in \Omega \cup \partial\Omega, \quad (4.6)$$

Figura 4.2: Função base linear 2D

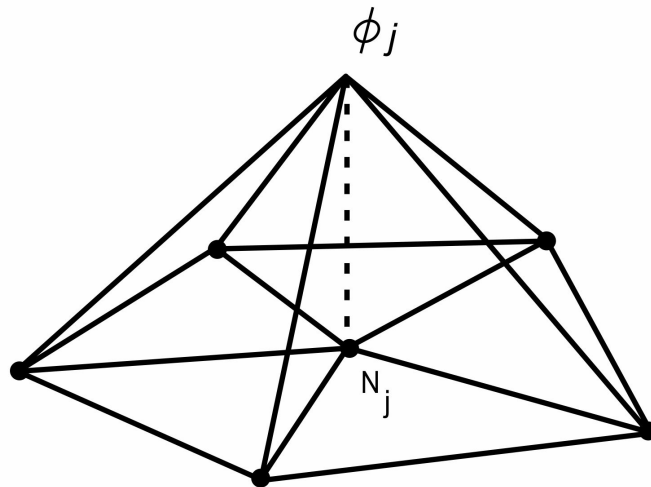
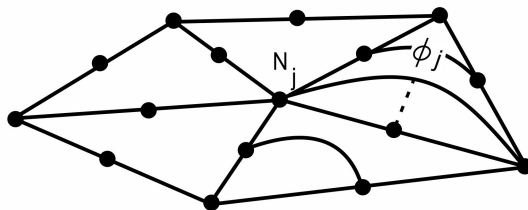
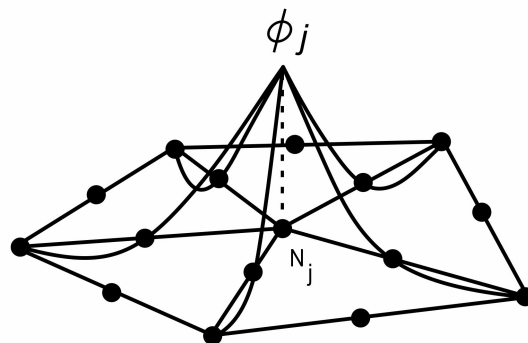


Figura 4.3: Funções base quadráticas 2D.



(a) Funções quadráticas 2D.



(b) Funções quadráticas 2D.

onde $k = 1, 2$, N_u é o número de nós da velocidade e ϕ é uma função polinomial (quadrática).

A aproximação para a pressão $p^h \in Q_h$ é dada por,

$$p^h = \sum_{j=1}^{N_p} \beta_j(t) \omega_j(x, y), \quad (4.7)$$

no qual N_p é o número de nós da pressão e ω é uma função polinomial (linear). Ainda, a fração molar discreta X_k^h é

$$X_k^h = \sum_{j=1}^{N_X} \gamma_j^k(t) \phi_j(x, y), \quad (4.8)$$

com N_X o número de nós das espécies $k = \{\text{EtOH}, \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{CO}_2\}$, e a função polinomial é quadrática. Da mesma maneira, tem-se a temperatura

$$T^h = \sum_{j=1}^{N_T} \zeta_j(t) \phi_j(x, y), \quad (4.9)$$

com N_T o número de nós da temperatura.

Assim, a solução via elementos finitos das equações da quantidade de movimento e continuidade são dadas por, respectivamente

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{u}^h}{\partial t}, \mathbf{v}^h \right) + \mu D_\varepsilon(\nabla \mathbf{u}^h, \nabla \mathbf{v}^h) + \rho(\mathbf{u}^h \cdot \nabla \mathbf{u}^h, \mathbf{v}^h) - (p^h, \nabla \cdot \mathbf{v}^h) = \rho(S_u, \mathbf{v}^h), \quad (4.10)$$

$$\rho(\nabla \cdot \mathbf{u}^h, q^h) = (\dot{m}, q^h), \quad (4.11)$$

onde $\mathbf{v}^h \in V_h$ e $q^h \in Q_h$.

A solução por elementos finitos da equação das espécies é dada por

$$\rho \left(\frac{\partial X_k^h}{\partial t}, w^h \right) + \rho D_k^{\text{eff}}(\nabla X_k^h, \nabla w^h) + \rho(\mathbf{u}^h \cdot \nabla X_k^h, w^h) = (S_k, w^h), \quad (4.12)$$

$\forall w^h \in W_h$.

A equação da temperatura discretizada é

$$\rho \left(\frac{\partial T^h}{\partial t}, a^h \right) + k_t(\nabla T^h, \nabla a^h) + \rho c_p(\mathbf{u}^h \cdot \nabla T^h, a^h) = (\dot{Q}, a^h), \quad (4.13)$$

$\forall a^h \in U_h$.

A seguir são definidos matrizes e vetores presentes na solução via elementos finitos:

$$(M)_{ij} = \rho(\phi_j, \phi_i), \quad i, j = 1, \dots, N_u, \quad (4.14)$$

$$(A_{11})_{ij} = \mu D_\varepsilon(\nabla \phi_j, \nabla \phi_i) + \rho(u_1 \partial_x \phi_j + u_2 \partial_y \phi_j, \phi_i), \quad i, j = 1, \dots, N_u, \quad (4.15)$$

$$(A_{22})_{ij} = (A_{11})_{ij}, \quad i, j = 1, \dots, N_u, \quad (4.16)$$

$$(B_1)_{ij} = (\partial_x \omega_i, \psi_j), \quad i = 1, \dots, N_u, \quad j = 1, \dots, N_p, \quad (4.17)$$

$$(B_2)_{ij} = (\partial_y \omega_i, \psi_j), \quad i = 1, \dots, N_u, \quad j = 1, \dots, N_p, \quad (4.18)$$

$$(C)_{ij} = \rho D_k^{\text{eff}} (\nabla \phi_j, \nabla \phi_i) + \rho (u_1 \partial_x \phi_j + u_2 \partial_y \phi_j, \phi_i) \quad i, j = 1, \dots, N_X \quad (4.19)$$

$$(E)_{ij} = \rho c_p (\nabla \phi_j, \nabla \phi_i) + k_t (u_1 \partial_x \phi_j + u_2 \partial_y \phi_j, \phi_i) \quad i, j = 1, \dots, N_T, \quad (4.20)$$

$$(S_{u_1})_i = \rho (S_{u_1}, \phi_i), \quad i = 1, \dots, N_u, \quad (4.21)$$

$$(S_{u_2})_i = \rho (S_{u_2}, \phi_i), \quad i = 1, \dots, N_u, \quad (4.22)$$

$$(S_{\text{EtOH}})_i = (S_{\text{EtOH}}, \phi_i), \quad i = 1, \dots, N_X, \quad (4.23)$$

$$(S_{\text{H}_2\text{O},a})_i = (S_{\text{H}_2\text{O},a}, \phi_i), \quad i = 1, \dots, N_X, \quad (4.24)$$

$$(S_{\text{CO}_2})_i = (S_{\text{CO}_2}, \phi_i), \quad i = 1, \dots, N_X, \quad (4.25)$$

$$(S_{\text{O}_2})_i = (S_{\text{O}_2}, \phi_i), \quad i = 1, \dots, N_X, \quad (4.26)$$

$$(S_{\text{H}_2\text{O},c})_i = (S_{\text{H}_2\text{O},c}, \phi_i), \quad i = 1, \dots, N_X, \quad (4.27)$$

$$(\dot{m})_i = (\dot{m}, \omega_i), \quad i = 1, \dots, N_p, \quad (4.28)$$

$$(\dot{Q})_i = (\dot{Q}, \phi_i), \quad i = 1, \dots, N_T. \quad (4.29)$$

Sendo assim, o sistema linear para velocidade e pressão pode ser escrito como

$$\begin{pmatrix} \mathbf{M} & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{M} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial u_1}{\partial t} \\ \frac{\partial u_2}{\partial t} \\ \frac{\partial p}{\partial t} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \mathbf{A}_{11} & 0 & (\mathbf{B}_1)^T \\ 0 & \mathbf{A}_{22} & (\mathbf{B}_2)^T \\ \rho \mathbf{B}_1 & \rho \mathbf{B}_2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{S}_{u_1} \\ \mathbf{S}_{u_2} \\ \mathbf{m} \end{pmatrix} \quad (4.30)$$

Além disso, para cada espécie $k = \{\text{EtOH}, \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{CO}_2\}$ é resolvido um sistema linear, conforme:

$$(\mathbf{M}) \frac{\partial X^k}{\partial t} + (\mathbf{C}) X^k = (\mathbf{S}_k). \quad (4.31)$$

O acetaldeído e o nitrogênio são calculados pelas equações (5.1) e (5.2), respectivamente.

Para a temperatura tem-se o seguinte sistema:

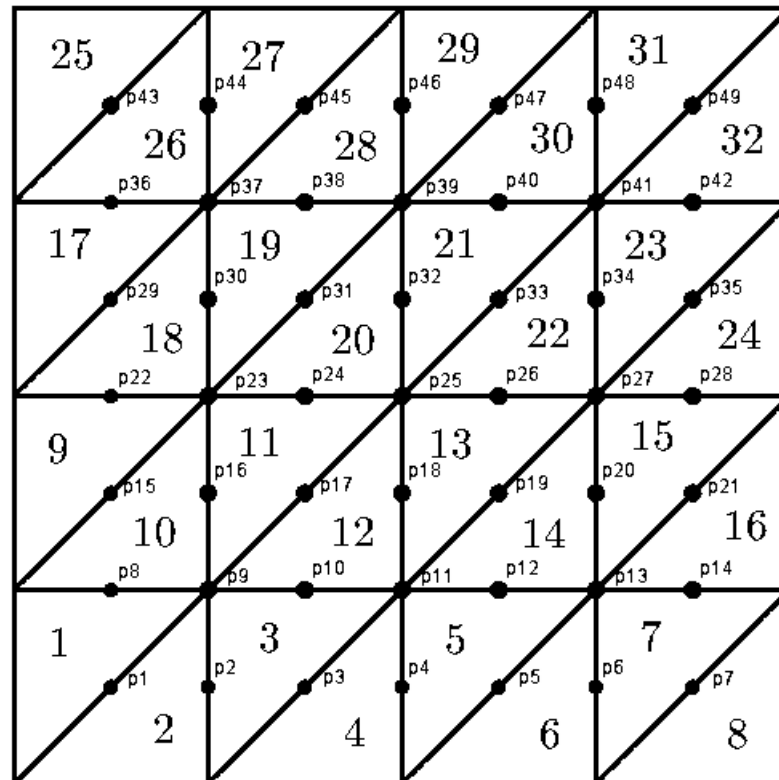
$$(\mathbf{M}) \frac{\partial T}{\partial t} + (\mathbf{E}) T = (\dot{Q}). \quad (4.32)$$

4.1.1 Algoritmo desenvolvido em elementos finitos

O algoritmo de elementos finitos é desenvolvido a partir de funções locais e funções globais, conforme livros de Becker et al. (1981), Huebner e Thorton (1982) e Johnson (1987). Considera-se em todas as simulações a malha regular, ou seja, com espaçamento constante e elementos triangulares. Como exemplo, tome uma malha conforme mostra a Figura 4.4, que apresenta 49 nós e 32 elementos devido à utilização de polinômios interpoladores quadráticos.

A partir de cada elemento quadrático (triângulo) existem 6 nós. Uma função biqua-

Figura 4.4: Malha regular quadrática

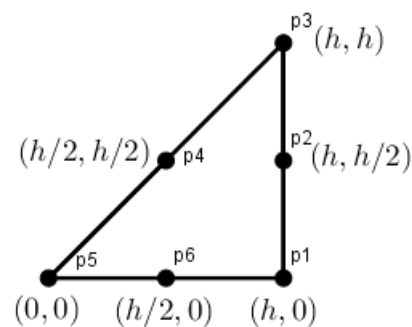


drática é dada por

$$\psi(x, y) = a_1 + a_2x + a_3y + a_4x^2 + a_5xy + a_6y^2 \quad (4.33)$$

e um triângulo de referência é mostrado na Figura 4.5.

Figura 4.5: Elemento quadrático



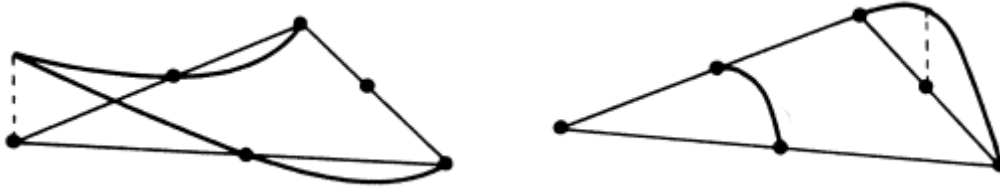
Sendo assim, para cada nó uma função local será gerada,

$$\psi_i(x_i, y_i) = a_1 + a_2x_i + a_3y_i + a_4x_i^2 + a_5x_iy_i + a_6y_i^2, \quad (4.34)$$

para $i = 1, \dots, 6$. As 6 funções locais (no caso quadrático) são criadas tais que $\psi_i(x_i, y_i) =$

1 para o nó $i = 1$ e $\psi_i(x_i, y_i) = 0$ para os nós $i = 2, 3, 4, 5, 6$. Assim, sucessivamente para os demais nós, conforme Figura 4.6 (JOHNSON, 1987).

Figura 4.6: Dois exemplos de bases locais quadráticas



Considere os nós da base local dados por (conforme Figura 4.5)

$$(x_1, y_1) = (h, 0); \quad (4.35)$$

$$(x_2, y_2) = (h, h/2); \quad (4.36)$$

$$(x_3, y_3) = (h, h); \quad (4.37)$$

$$(x_4, y_4) = (h/2, h/2); \quad (4.38)$$

$$(x_5, y_5) = (0, 0); \quad (4.39)$$

$$(x_6, y_6) = (h/2, 0). \quad (4.40)$$

Finalmente, resultam as seguintes funções locais quadráticas:

$$\psi_1(x, y) = -\frac{1}{h}x + \frac{1}{h}y + \frac{2}{h^2}x^2 - \frac{4}{h^2}xy + \frac{2}{h^2}y^2; \quad (4.41)$$

$$\psi_2(x, y) = \frac{4}{h^2}xy - \frac{4}{h^2}y^2; \quad (4.42)$$

$$\psi_3(x, y) = -\frac{1}{h}y + \frac{2}{h^2}y^2; \quad (4.43)$$

$$\psi_4(x, y) = \frac{4}{h}y - \frac{4}{h^2}xy; \quad (4.44)$$

$$\psi_5(x, y) = 1 - \frac{3}{h}x + \frac{2}{h^2}x^2; \quad (4.45)$$

$$\psi_6(x, y) = \frac{4}{h}x - \frac{4}{h}y - \frac{4}{h^2}x^2 + \frac{4}{h^2}xy. \quad (4.46)$$

Para cada termo das equações discretizadas são criadas matrizes locais. Para obtenção desta matriz são feitas as substituições propostas por cada termo (gradiente, divergente, etc) combinando cada uma das funções locais ψ_i e após é feita a integração sob o elemento (triângulo). Por exemplo, a matriz local do termo difusivo ($\nabla \mathbf{u}^h, \nabla \mathbf{v}^h$), presente na equação (4.10), é calculada tal que $\int_k \nabla \psi_i, \nabla \psi_j dx dy$, para o triângulo k , e

$i, j = 1, 2, 3, 4, 5, 6$. Sendo assim, a matriz local de $(\nabla \mathbf{u}^h, \nabla \mathbf{v}^h)$ é dada por

$$\Psi = \begin{pmatrix} 1 & -2/3 & 1/6 & 0 & 1/6 & -2/3 \\ -2/3 & 8/3 & -2/3 & -4/3 & 0 & 0 \\ 1/6 & -2/3 & 1/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -4/3 & 0 & 8/3 & 0 & -4/3 \\ 1/6 & 0 & 0 & 0 & 1/2 & -2/3 \\ -2/3 & 0 & 0 & -4/3 & -2/3 & 8/3 \end{pmatrix} \quad (4.47)$$

Após todas as matrizes locais calculadas, deve-se montar as matrizes globais. As matrizes globais são obtidas a partir das matrizes locais e do suporte de cada função base. Supondo N_u o número de nós da malha, a matriz global vai ter N_u linhas e N_u colunas. Por exemplo, considerando o termo $(\nabla \mathbf{u}^h, \nabla \mathbf{v}^h)$, a partir da equação (4.6), sabe-se que

$$(\nabla \mathbf{u}^h, \nabla \mathbf{v}^h) = \int_{\Omega} \sum_{j=1}^{N_u} \alpha_j^k \nabla \phi_j(x, y) \nabla \phi_i(x, y) dx dy, \quad i, j = 1, \dots, N_u \quad (4.48)$$

onde o domínio Ω é dado pela união de todos elementos k 's. Agora, supondo $i = j = 9$, deve-se observar quais elementos fazem parte do suporte destas funções (exemplo: Figura 4.4 e Figura 4.2). Sendo assim,

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \nabla \phi_9(x, y) \nabla \phi_9(x, y) dx dy &= \int_{k_1} \nabla \psi_5(x, y) \nabla \psi_5(x, y) dx dy + \int_{k_2} \nabla \psi_3(x, y) \nabla \psi_3(x, y) dx dy + \\ &+ \int_{k_3} \nabla \psi_1(x, y) \nabla \psi_1(x, y) dx dy + \int_{k_{10}} \nabla \psi_1(x, y) \nabla \psi_1(x, y) dx dy + \int_{k_{11}} \nabla \psi_3(x, y) \nabla \psi_3(x, y) dx dy + \\ &+ \int_{k_{12}} \nabla \psi_5(x, y) \nabla \psi_5(x, y) dx dy, \end{aligned}$$

ou seja,

$$\int_{\Omega} \nabla \phi_9(x, y) \nabla \phi_9(x, y) dx dy = 2\Psi_{11} + 2\Psi_{33} + 2\Psi_{55}. \quad (4.49)$$

Da mesma forma,

$$\int_{\Omega} \nabla \phi_9(x, y) \nabla \phi_{10}(x, y) dx dy = \Psi_{16} + \Psi_{56}; \quad (4.50)$$

$$\int_{\Omega} \nabla \phi_9(x, y) \nabla \phi_{11}(x, y) dx dy = \Psi_{15} + \Psi_{51}; \quad (4.51)$$

$$\int_{\Omega} \nabla \phi_9(x, y) \nabla \phi_{12}(x, y) dx dy = 0, \quad (4.52)$$

e assim sucessivamente (para todos os nós) é obtida a nona linha da matriz global do termo difusivo $(\nabla \mathbf{u}^h, \nabla \mathbf{v}^h)$. Faz-se o mesmo para as demais linhas, e a matriz global será obtida. A maioria dos valores da matriz global serão zero, visto que o suporte destas funções será vazio; logo, essas matrizes serão esparsas.

Faz-se o mesmo para todos os termos das equações de quantidade de movimento, continuidade, espécies e temperatura. As matrizes globais são as matrizes apresentadas desde a equação (4.14) até a equação (4.29).

Após, conforme apresentado nas equações (4.30)-(4.32), resolvem-se os sistemas lineares, de acordo com o método de discretização temporal escolhido e utilizando o método UMFPACK, que é um solver de sistemas lineares utilizado para resolver matrizes esparsas.

Finalmente, obtidos os valores de velocidade, pressão, fração molar de cada espécie química e temperatura, é calculada a concentração molar de cada espécie, de acordo com a equação (3.10), e calculam-se as perdas sobrepotenciais conforme a equação (3.22).

Para melhor visualização do algoritmo, na Figura 4.7 é apresentado um fluxograma.

4.2 Discretização no tempo

As equações consideradas neste trabalho estão em regime transiente. Portanto, o método de discretização no tempo é essencial no processo de obtenção da solução aproximada. As equações de Navier-Stokes têm características que influenciam a escolha dos métodos utilizados para a discretização no tempo, como a rigidez do problema, a sensibilidade global do problema físico e a falta de regularidade da solução (LAYTON, 2008). Portanto, as simulações numéricas foram realizadas usando o método de Crank Nicolson (CN), que é semi-implícito, de segunda ordem e A-estável, ou seja, quando o fator de amplificação do método numérico satisfaz a seguinte condição: $|R| \leq 1$ (TE-MAM, 2001; HEYWOOD; RANNACHER, 1990; TUREK, 1996), onde R é o fator de amplificação do método.

Todos os métodos temporais podem ser definidos a partir de um problema de valor inicial, conforme segue

$$u_t + \Gamma(u) = f, \quad (4.53)$$

$$u(0) = u_0, \quad (4.54)$$

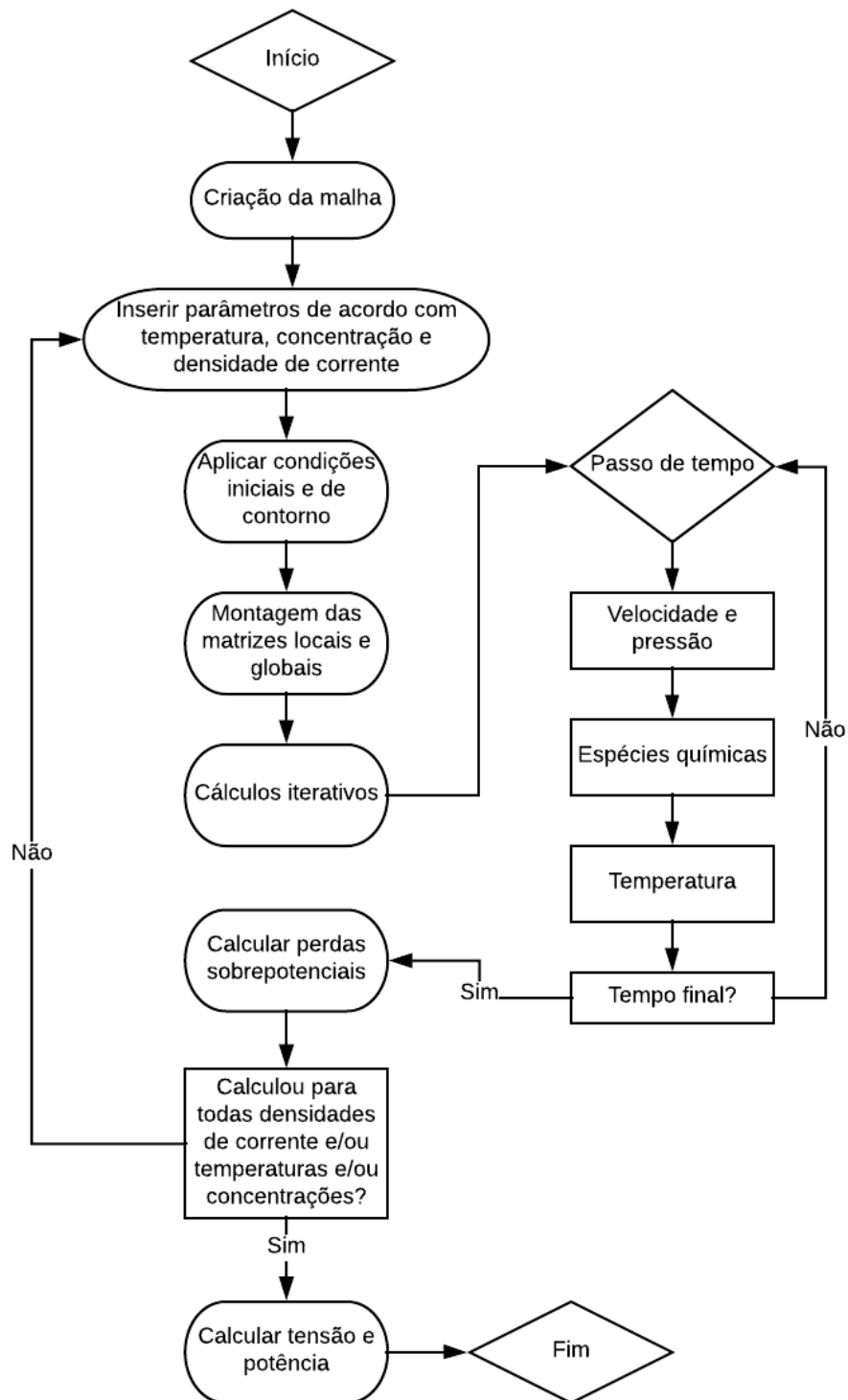
onde Γ é um operador, tal que $\Gamma : H \rightarrow H$, onde H é um espaço de Hilbert. Tome dois operadores Γ_1 e Γ_2 , tais que

$$\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2. \quad (4.55)$$

O método de Crank-Nicolson, conforme Teman (2001), definido a partir de (4.53)-(4.54) e (4.55), é dado por:

$$u_0^h = u_0; \quad (4.56)$$

Figura 4.7: Fluxograma do algoritmo



e para $n > 0$, com u_n^h conhecido, obtém-se u_{n+1}^h satisfazendo

$$\frac{u_{n+1}^h - u_n^h}{\Delta t} + \Gamma_1(u_{n+1}^h) + \Gamma_2(u_n^h) = f_{n+1/2}, \quad (4.57)$$

onde $f_{n+1/2} = f((n+1/2)\Delta t)$, $\Gamma_1 = \frac{1}{2}\Gamma$ e $\Gamma_2 = \frac{1}{2}\Gamma$.

As equações da quantidade de movimento e continuidade discretizadas são dadas por, respectivamente,

$$\rho \left(\frac{\mathbf{u}_{n+1}^h - \mathbf{u}_n^h}{\Delta t}, \mathbf{v}^h \right) + \mu D_\varepsilon(\nabla \mathbf{u}_{n+\frac{1}{2}}^h, \nabla \mathbf{v}^h) + \rho(\mathbf{u}_{n+\frac{1}{2}}^h \cdot \nabla \mathbf{u}_{n+\frac{1}{2}}^h, \mathbf{v}^h) - (p_{n+1}^h, \nabla \cdot \mathbf{v}^h) = \rho(S_{u,n+\frac{1}{2}}, \mathbf{v}^h), \quad (4.58)$$

$$\rho(\nabla \cdot \mathbf{u}_{n+1}^h, q^h) = (\dot{m}, q^h), \quad (4.59)$$

onde $\mathbf{v}^h \in V^h$, $q^h \in Q^h$ e $\mathbf{u}_{n+\frac{1}{2}} = \frac{\mathbf{u}_{n+1} + \mathbf{u}_n}{2}$.

A equação das espécies é dada por

$$\rho \left(\frac{X_{k,n+1}^h - X_{k,n}^h}{\Delta t}, w^h \right) + \rho D_k^{\text{eff}}(\nabla X_{k,n+\frac{1}{2}}^h, \nabla w^h) + \rho(\mathbf{u}_n^h \cdot \nabla X_{k,n+\frac{1}{2}}^h, w^h) = (S_{k,n+\frac{1}{2}}, w^h), \quad (4.60)$$

onde $k = \{\text{EtOH}, \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{CO}_2\}$ e $w^h \in W_h$.

E a equação da temperatura é

$$\rho \left(\frac{T_{n+1}^h - T_n^h}{\Delta t}, a^h \right) + k_t(\nabla T_{n+\frac{1}{2}}^h, \nabla a^h) + \rho c_p(\mathbf{u}^h \cdot \nabla T_{n+\frac{1}{2}}^h, a^h) = (\dot{Q}_{n+\frac{1}{2}}, a^h), \quad (4.61)$$

$\forall a^h \in U_h$.

A partir das equações (4.58)-(4.59) e das definições matriciais dadas na seção anterior, pode-se escrever o sistema linear com discretização no espaço e no tempo, que será resolvido em cada passo de tempo, conforme segue

$$\begin{pmatrix} \frac{\Delta t \mathbf{A}}{2} + \mathbf{M} & 0 & \Delta t(\mathbf{B}^1)^T \\ 0 & \frac{\Delta t \mathbf{A}}{2} + \mathbf{M} & \Delta t(\mathbf{B}^2)^T \\ \rho \mathbf{B}^1 & \rho \mathbf{B}^2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{n+1}^1 \\ \alpha_{n+1}^2 \\ \beta_{n+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Delta t \mathbf{S}_{\mathbf{u}_1} \\ \Delta t \mathbf{S}_{\mathbf{u}_2} \\ \dot{\mathbf{m}} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \frac{\Delta t \mathbf{A}}{2} - \mathbf{M} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\Delta t \mathbf{A}}{2} - \mathbf{M} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_n^1 \\ \alpha_n^2 \\ \beta_n \end{pmatrix}. \quad (4.62)$$

Após resolver o sistema (4.62), calculam-se as frações molares via o seguinte sistema linear, para cada uma das espécies $k = \{\text{EtOH}, \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{CO}_2\}$,

$$\left(\mathbf{M} + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{C} \right) \gamma_{n+1}^k = \left(\mathbf{M} - \frac{\Delta t}{2} \mathbf{C} \right) \gamma_n^k + (\Delta t \mathbf{S}_k). \quad (4.63)$$

O acetaldeído e o nitrogênio são calculados pelas equações (5.1) e (5.2), respectiva-

mente. E posteriormente calcula-se a temperatura,

$$\left(\mathbf{M} + \frac{\Delta t}{2}\mathbf{E}\right)\zeta_{n+1}^k = \left(\mathbf{M} - \frac{\Delta t}{2}\mathbf{E}\right)\zeta_n^k + (\Delta t\mathbf{Q}). \quad (4.64)$$

Os algoritmos apresentados neste trabalho, tanto para a simulação da velocidade e pressão (4.58)-(4.59) utilizando o método da penalidade (Seção 4.4) quanto para a fração molar das espécies (4.60), são incondicionalmente estáveis e convergentes. As demonstrações para velocidade e pressão podem ser visualizadas nos trabalhos do Layton (2008), Labovsky et al. (2009) e Manica et al. (2008), e a demonstração para a fração molar das espécies pode ser conferida no Apêndice A2, a qual foi retirada do artigo aceito sob autoria de De Souza e De Bortoli (2019). Estes resultados dão maior confiabilidade ao código computacional. No capítulo de resultados será apresentado um resultado com solução exata, no qual são obtidas as taxas de convergência mostradas nos teoremas abaixo. Abaixo, serão apresentados dois resultados que garantem a taxa de convergência do algoritmo para o escoamento e fração molar das espécies.

Teorema 4.2.1 (Convergência) *Seja $(\mathbf{u}(t), p(t))$ suficientemente suave, solução forte das Equações (3.1)-(3.3). Suponha que (\mathbf{u}_0^h, p_0^h) são aproximações de $(\mathbf{u}(0), p(0))$ baseadas nas condições (6.6) apresentadas no Apêndice A2. Então, existe uma constante $C = C(\mathbf{u}, p)$ tal que*

$$\|\|\mathbf{u} - \mathbf{u}^h\|\|_{\infty,0} \leq B(\Delta t, h) + Ch^{k+1}\|\|\mathbf{u}\|\|_{\infty,k+1}, \quad (4.65)$$

$$\left(\nu\Delta t \sum_{n=0}^{N-1} \|\|\nabla(\mathbf{u}_{n+1/2} - \mathbf{u}_{n+1/2}^h)\|\|^2\right)^{1/2} \leq B(\Delta t, h) + C\nu^{1/2}\Delta t^2\|\|\nabla\mathbf{u}_{tt}\|\|_{2,0} + C\nu^{1/2}h^k\|\|\mathbf{u}\|\|_{2,k+1}. \quad (4.66)$$

onde $B(\Delta t, h) = (\Delta t^2, h^k)$:

$$\begin{aligned} B(\Delta t, h) := & C\nu^{-1/2}h^{k+1/2}(\|\|\mathbf{u}\|\|_{4,k+1}^2 + \|\|\nabla\mathbf{u}\|\|_{4,0}^2) \\ & + C\nu^{-1/2}h^k(\|\|\mathbf{u}\|\|_{4,k+1}^2 + \nu^{-1/2}(\|\|\mathbf{u}_0^h\|\| + \nu^{-1/2}\|\|f\|\|_{2,*})) \\ & + C\nu^{1/2}h^k\|\|\mathbf{u}\|\|_{2,k+1} + C\nu^{-1/2}h^{s+1}\|\|p_{1/2}\|\|_{2,s+1} \\ & + C\Delta t^2(\|\|\mathbf{u}_{ttt}\|\|_{2,0} + \nu^{-1/2}\|\|p_{tt}\|\|_{2,0} + \|\|f_{tt}\|\|_{2,0} + \nu^{-1/2}\|\|\nabla\mathbf{u}_{tt}\|\| \\ & + \nu^{-1/2}\|\|\nabla\mathbf{u}_{tt}\|\|_{4,0}^2 + \nu^{-1/2}\|\|\nabla\mathbf{u}\|\|_{4,0}^2 + \nu^{-1/2}\|\|\nabla\mathbf{u}_{1/2}\|\|_{4,0}^2). \end{aligned} \quad (4.67)$$

Demonstração: Disponível no livro de Layton (2008) na página 169.

Teorema 4.2.2 (Convergência) *Seja $X(t)$ suficientemente suave, solução forte da equação (6.4) satisfazendo qualquer condição de contorno de média zero periódica ou não deslizante. Suponha que X_0^h é uma aproximação de $\chi(0)$ baseada nas condições (6.6) apresentadas no Apêndice A2. Então, existe uma constante $C = C(X, \mathbf{u}, p)$ tal que*

$$\|\|X - X^h\|\|_{\infty,0} \leq A(\Delta t, h) + Ch^{r+1}\|\|X\|\|_{\infty,r+1}, \quad (4.68)$$

$$\left(D_i \Delta t \sum_{n=0}^{N-1} \|\nabla(X_{n+1/2} - X_{n+1/2}^h)\|^2 \right)^{1/2} \leq A(\Delta t, h) + C D_i^{1/2} \Delta t^2 \|\nabla X_{tt}\|_{2,0} + C D_i^{1/2} h^r \|X\|_{2,r+1}. \quad (4.69)$$

onde

$$\begin{aligned} A(\Delta t, h) := & C D_i^{1/2} h^r \|X\|_{2,r+1} + \frac{C}{D_i^{1/2}} h^{k+1/2} (\|\mathbf{u}\|_{4,k+1}^2 + \|\nabla X\|_{4,0}^2) \\ & + \frac{C}{D_i^{1/2}} \left[h^k \|\nabla \mathbf{u}\|_{2,k+1} + \frac{C}{\nu^{1/2}} B(\Delta t, h) + C \Delta t^2 \|\mathbf{u}_{tt}\|_{2,0} \right. \\ & \quad \left. + C h^k \|\mathbf{u}\|_{2,k+1} \right] \|\nabla X_{n+1/2}\|^2 \\ & + \frac{C}{D_i^{1/2}} h^r \left[\frac{1}{\nu^{1/2}} (\|\mathbf{u}^h\| + \frac{1}{\nu^{1/2}} \|f\|_{2,*}) + \|X\|_{4,r+1}^2 \right] \\ & + C \frac{\Delta t^2}{D_i^{1/2}} (D_i^{1/2} \|X_{ttt}\|_{2,0} + D_i^{1/2} \|S_{tt}\|_{2,0} + \|X_{tt}\|_{2,0} + \|\nabla X_{n+1/2}\|^2 \\ & \quad + \|\nabla \mathbf{u}_{tt}\|_{4,0}^2 + \|\nabla u(t_{n+1/2})\|^2 + \|\nabla X_{tt}\|_{4,0}^2). \end{aligned}$$

Demonstração: disponível no Apêndice A2 deste trabalho.

Corolário 4.2.1 *Sejam $(\mathbf{u}(t), p(t))$ suficientemente suaves, suponha o método de discretização temporal de Crank-Nicolson e os espaços X^h e Q^h compostos pelos elementos de Taylor-Hood. Então, o erro é da ordem de (LAYTON, 2008)*

$$\|\mathbf{u} - \mathbf{u}^h\|_\infty + \left\{ \nu \Delta t \sum_{n=0}^{N_{t-1}} \|\nabla(\mathbf{u}_{n+1/2} - \mathbf{u}_{n+1/2}^h)\|^2 \right\}^{1/2} = O(h^2 + \Delta t^2). \quad (4.70)$$

Corolário 4.2.2 *Sejam $(\mathbf{u}(t), p(t), X_k(t))$ suficientemente suaves, suponha que V^h e Q^h são compostos dos elementos de Taylor-Hood, W^h de elementos quadráticos e o método de Crank-Nicolson para a discretização temporal. O erro é da ordem de (SOUZA; BORTOLI, 2019)*

$$\|X - X^h\|_\infty + \left(\Delta t D_i \sum_{n=0}^{N_{t-1}} \|\nabla(X_{n+1/2} - X_{n+1/2}^h)\|^2 \right)^{1/2} = O(h^2 + \Delta t^2). \quad (4.71)$$

Segue a definição de norma que será utilizada no capítulo de resultados: o erro do gradiente da velocidade na norma L^2 é dado por

$$\|\nabla(\mathbf{u} - \mathbf{u}^h)\| = \left\{ \sum_{n=0}^{N_{t-1}} \|(\nabla \mathbf{u}_{n+1} - \nabla \mathbf{u}_{n+1}^h)\|^2 \Delta t \right\}^{1/2}. \quad (4.72)$$

4.3 Método de ponto fixo

O método de Crank Nicolson fornece em cada passo de tempo um sistema de equações não-lineares devido ao termo convectivo. De modo geral, para calcular a solução de equações não-lineares utiliza-se métodos iterativos que requerem, em cada etapa, a solução de um sistema linear. Neste trabalho, escolheu-se o procedimento iterativo do ponto fixo (BURDEN; FAIRES, 2010; GUNZBURGER, 1989).

O método do ponto fixo (ou método de Picard) aproxima em primeira ordem o termo não-linear das seguintes maneiras:

$$(u_{m+1} \cdot \nabla)u_{m+1} \approx (u_{m+1} \cdot \nabla)u_m \quad (4.73)$$

ou,

$$(u_{m+1} \cdot \nabla)u_{m+1} \approx (u_m \cdot \nabla)u_{m+1}. \quad (4.74)$$

A aproximação dada por (4.73) não é tão utilizada, pois há uma derivação numérica da iteração anterior a ser feita (ou seja, aproximar a derivada da velocidade da iteração passada), o que em alguns casos pode ocasionar perda de precisão da solução.

Em (4.74) a derivada da velocidade é calculada na iteração presente. Por isso, a precisão é melhor que em (4.73). A equação (4.74) conduz às equações de Oseen: dados $(u_m, p_m) \in V \times Q$ calcule $(u_{m+1}, p_{m+1}) \in V \times Q$, tal que

$$\rho(\mathbf{u}_{t,m+1}, \mathbf{v}) + \mu D_\varepsilon(\nabla \mathbf{u}_{m+1}, \nabla \mathbf{v}) + \rho(\mathbf{u}_m \cdot \nabla \mathbf{u}_{m+1}, \mathbf{v}) - (p_m, \nabla \cdot \mathbf{v}) = \rho(S_u, \mathbf{v}), \quad (4.75)$$

$$\rho(\nabla \cdot \mathbf{u}_{m+1}, q) = (\dot{m}, q), \quad (4.76)$$

para $\forall (\mathbf{v}, q) \in (V, Q)$.

Segundo John (2005), a partir de suas simulações numéricas, a aproximação pelo método de ponto fixo é geralmente usada em problemas onde se deseja resolver as equações de Navier-Stokes em regime transiente, que são exatamente as mesmas utilizadas nesse trabalho. Ainda, este método demanda menos tempo de resolução que o método de Newton, que é de ordem 2.

Utilizou-se o método de Newton em alguns resultados, mas praticamente não houve diferença. Além disso, o tempo de simulação era maior que o do método de ponto fixo (cerca de 20%). Sendo assim, optou-se pela utilização apenas do método do ponto fixo.

4.4 Método da penalidade

O método da penalidade tem a característica de desacoplar a velocidade e a pressão. Segundo Gunzburger (1989), este método tem ganhado espaço por três razões: o desacoplamento da velocidade e da pressão leva à redução do número de graus de

liberdade; a condição de incompressibilidade pode ser removida do processo de solução da velocidade; e porque o método funciona bem na prática. Geralmente, o método da penalidade é utilizado em problemas de escoamentos incompressíveis.

A ideia do método é perturbar a equação da continuidade (3.3) por um termo pequeno contendo a pressão. Uma escolha é

$$\xi p + \nabla \rho \cdot \mathbf{u} = \dot{m}, \quad \xi \in \mathbb{R}, \quad (4.77)$$

dentre outras possibilidades. Por exemplo, $\xi \nabla p$, que não será abordada.

Pode-se derivar as equações de Navier-Stokes dependentes do tempo semidiscretas (4.10)-(4.11) utilizando o método da penalidade: a solução de $(u^h, p^h) \in (V^h, Q^h)$ satisfaz

$$\rho(\mathbf{u}_t^h, \mathbf{v}^h) + \mu(\nabla \mathbf{u}^h, \nabla \mathbf{v}^h) + \rho(\mathbf{u}^h \cdot \nabla \mathbf{u}^h, \mathbf{v}^h) - (p^h, \nabla \cdot \mathbf{v}^h) = \rho(S_u, \mathbf{v}^h) \quad \forall \mathbf{v}^h \in V^h \quad (4.78)$$

$$\rho(\nabla \cdot \mathbf{u}^h, q^h) - \xi(p^h, q^h) = (\dot{m}, q^h) \quad \forall q^h \in Q^h. \quad (4.79)$$

Do método da penalidade tem-se o termo,

$$(M_p)_{ij} = (\omega_i, \omega_j) \quad i, j = 1, \dots, N_p,$$

conhecido como matriz massa da pressão.

Note que o sistema (4.30) é modificado conforme:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{M} & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{M} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_t^1 \\ \alpha_t^2 \\ \beta_t \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \mathbf{A} & 0 & (\mathbf{B}^1)^T \\ 0 & \mathbf{A} & (\mathbf{B}^2)^T \\ \rho \mathbf{B}^1 & \rho \mathbf{B}^2 & \xi \mathbf{M}_p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha^1 \\ \alpha^2 \\ \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{S}_{u_1} \\ \mathbf{S}_{u_2} \\ \dot{\mathbf{m}} \end{pmatrix}. \quad (4.80)$$

O bloco de zeros, que multiplicava os graus de liberdade da pressão, em (4.30), agora com o método da penalidade não existe mais.

Capítulo 5

Resultados

Primeiro, verificou-se o código computacional (elaborado em Fortran90) que simula as equações de quantidade de movimento, continuidade, conservação das espécies e temperatura num problema com solução exata, após são apresentados os resultados para uma célula de combustível a etanol direto.

Todos os sistemas lineares deste trabalho foram resolvidos com o método UMFPACK, que é um código para soluções de sistemas de equações lineares, $Ax = b$, usando um método multifrontal não-simétrico. O método UMFPACK é uma versão sofisticada da fatoração LU usada para resolução de matrizes esparsas.

Os resultados apresentados neste capítulo foram obtidos no computador pessoal e no computador Bulldog do Laboratório Integrado de Computação Científica (LICC-UFRGS) com tempo aproximado de simulação de no máximo 60 minutos na maioria dos resultados apresentados neste capítulo. Especificações dos computadores:

- Computador pessoal: Intel Core i7-5500U CPU 2.4 GHz, 8 GB RAM e sistema operacional Windows 10;
- Computador do LICC: Core 2 Quad 64 CPU Q6600, 4GB RAM e sistema operacional Linux gentoo.

5.1 Problema com solução exata

Para verificar o código computacional, considera-se que as soluções exatas das equações (3.1), (3.3), (3.4) e (3.11) sejam dadas por (JOHN et al., 2006)

$$\begin{aligned}u_1 &= \sin(t) \sin(\pi x) \sin(\pi y), \\u_2 &= \sin(t) \cos(\pi x) \cos(\pi y), \\p &= \sin(t) \left(\sin(\pi x) + \cos(\pi y) - \frac{2}{\pi} \right),\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} X_k &= \sin(t) \sin(\pi x) \sin(\pi y), \\ T &= \sin(t) \cos(\pi x) \cos(\pi y), \end{aligned}$$

no domínio $\Omega = (0, 1)^2$, um quadrado unitário. Os termos fonte, as condições iniciais e as condições de contorno de (u_1, u_2, p, X_k, T) são obtidos tais que sejam soluções das equações da quantidade de movimento, continuidade, temperatura e da espécie k com $\rho = 1, \mu = 1, D_k^{\text{eff}} = 1, k_t = 1$ e $c_p = 1$.

Mostra-se a confiabilidade do código computacional através de taxas de convergência do gradiente da variável de interesse na norma L_2 . Note que está sendo usado o elemento P2/P1 (velocidade/pressão) e P2 para a espécie k e temperatura. Portanto, as taxas de convergência esperadas da velocidade e da espécie química é dois, conforme os Teoremas 4.2.1 e 6.1.1. Além disso, obtém-se também a taxa de convergência da temperatura. Não há demonstração matemática para a taxa de convergência da equação da temperatura, no entanto observou-se convergência à taxa 2, ou seja, similar a da espécie k.

A Tabela 5.1 mostra os erros numéricos e as taxas de convergência (calculadas conforme apresentado no Apêndice A1). Quanto maior o refinamento da malha, menor o erro numérico, isto é, adicionando graus de liberdade, a solução numérica se aproxima da solução exata. Além disso, lembrando que foi utilizada uma função de interpolação quadrática, observa-se que as taxas de convergência esperadas foram obtidas.

Tabela 5.1: Erros numéricos e taxas de convergência para a velocidade, espécie k e temperatura

h	$\ \nabla(\mathbf{u} - \mathbf{u}^h)\ $	Taxa	$\ \nabla(X_k - X_k^h)\ $	Taxa	$\ \nabla(T - T^h)\ $	Taxa
1/4	9,9945e-2	-	7,0433e-2	-	7,0643e-2	-
1/16	6,2343e-3	2,00141	4,4092e-3	1,99884	4,4094e-3	2,00095
1/36	1,2317e-3	1,99974	8,7122e-4	1,99962	8,7122e-4	1,99967
1/64	3,8975e-4	1,99992	2,7568e-4	1,99989	2,7568e-4	1,99990

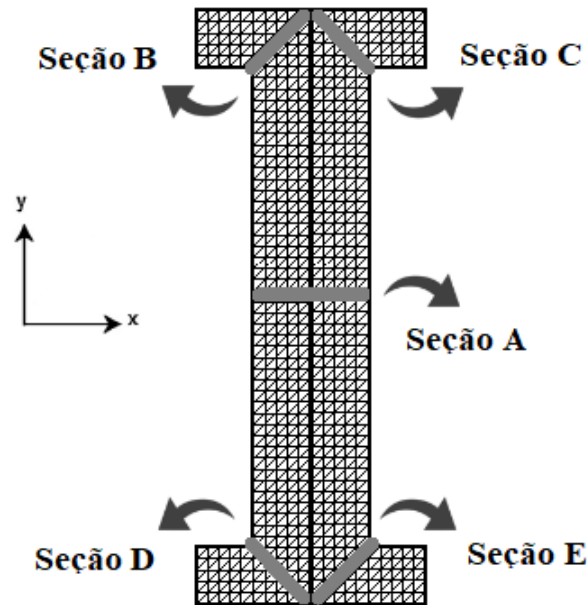
5.2 Resultados numéricos para uma célula de combustível a etanol direto

Considerou-se uma célula de combustível com 10 cm de altura, aproximadamente 4 cm de comprimento, com diâmetro do canal de entrada/saída de 1 cm e a área do catalisador de 50 cm². A espessura das camadas difusivas, catalisadoras e da membrana são apresentadas na Tabela 3.8.

A Figura 5.1 mostra a malha utilizada para simular a célula de combustível. As seções indicadas na Figura 5.1 serão utilizadas para apresentar perfis de velocidade,

a seção A localiza-se em $y = 5$ cm. A malha foi escolhida para variação da solução menor que 5%.

Figura 5.1: Malha para a célula de combustível e seções.



Utilizou-se espaçamento regular com $h = 0,2$ cm, ou seja, 2358 graus de liberdade para cada componente da velocidade, cada espécie química e temperatura, e 488 graus de liberdade para a pressão. O número de graus de liberdade é dado pela interpolação polinomial. As aproximações da velocidade, espécies químicas e temperatura são quadráticas, e a pressão é linear. O tempo final de simulação é de $T = 30$ min e o passo de tempo é $\Delta t = 0,1$ s.

O modelo matemático 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 2.3. As condições iniciais ($t = 0$ s) no lado do ânodo são apresentadas na Tabela 5.2 para concentração de etanol de 1 M e vazão de 1 ml min^{-1} e para o cátodo na Tabela 5.3 considerando a vazão de 120 ml min^{-1} .

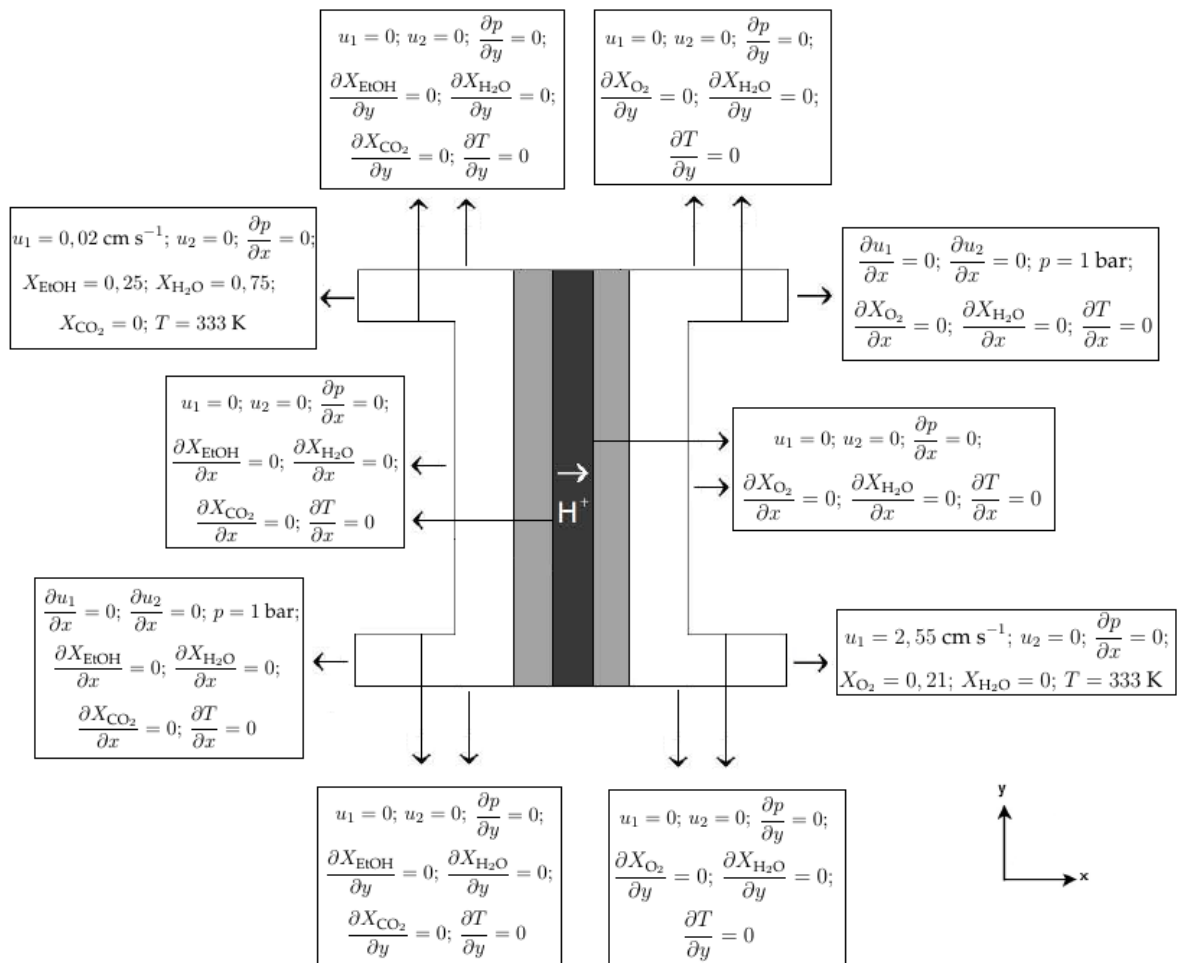
Tabela 5.2: Condições iniciais no lado do ânodo.

Parâmetro	Valor
Velocidade (u_1)	$0,02 \text{ cm s}^{-1}$
Pressão (p)	1 bar
Fração molar do etanol (X_{EtOH})	0,25 para 1 M
Fração molar da água ($X_{\text{H}_2\text{O}}$)	0,75 para 1 M
Fração molar do dióxido de carbono (X_{CO_2})	0
Temperatura (T)	333 K ou 348 K ou 363 K

Tabela 5.3: Condições iniciais no lado do cátodo.

Parâmetro	Valor
Velocidade (u_1)	$2,55 \text{ cm s}^{-1}$
Pressão (p)	1 bar
Fração molar do oxigênio (X_{O_2})	0,21
Fração molar do vapor de água (X_{H_2O})	0
Temperatura (T)	333 K ou 348 K ou 363 K

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 derivadas. As condições de contorno da célula de combustível para concentração de 1 M de etanol, temperatura de 333 K, pressão de 1 bar, vazão de 1 ml min^{-1} no lado do ânodo e 120 ml min^{-1} no cátodo são apresentadas na Figura 5.2.

Figura 5.2: Condições de contorno.

O acetaldeído e o nitrogênio são calculados pelas equações (5.1)-(5.2), respectivamente,

$$X_{\text{CH}_3\text{CHO}} = 1 - X_{\text{EtOH}} - X_{\text{H}_2\text{O}} - X_{\text{CO}_2}, \quad (5.1)$$

$$X_{\text{N}_2} = 1 - X_{\text{O}_2} - X_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (5.2)$$

5.2.1 Variação no tempo

O modelo deste trabalho é transiente, sendo assim, optou-se apresentar um resultado da variação do rendimento da célula no tempo, ou seja, investigar como a tensão da célula varia com o tempo de operação. Também, investigar qual o tempo final ideal para simulação dos demais resultados.

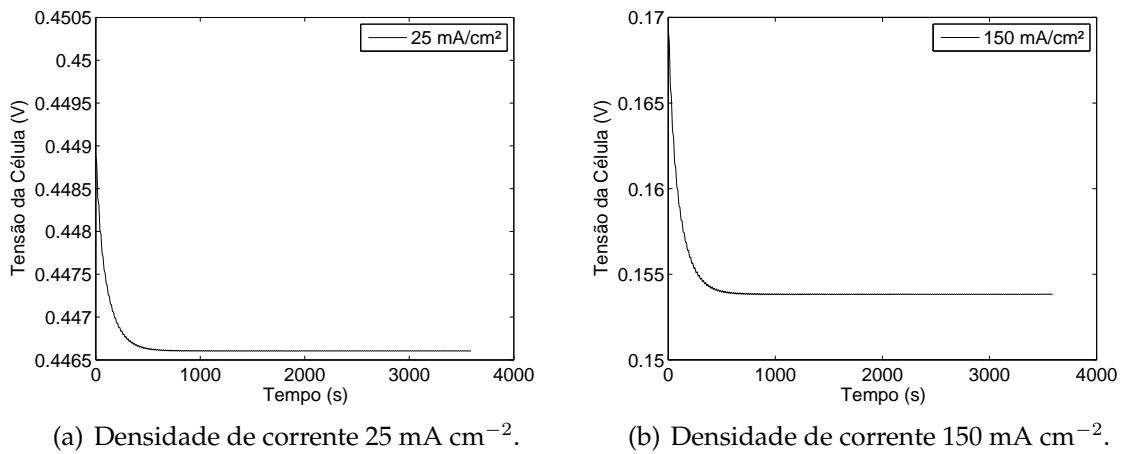
As hipóteses utilizadas na simulação foram:

- Catalisadores de PtRu/C no ânodo, e Pt/C no cátodo (PRAMANIK; BASU, 2010);
- Vazão de 1 ml min⁻¹ da mistura de etanol/água no ânodo;
- Vazão de ar de 120 ml min⁻¹;
- Pressão inicial de 1 bar;
- Temperatura inicial de 348 K;
- Concentração inicial de 1 M de etanol no ânodo;
- Tempo final de simulação $\tau = 60$ min (EKDHARMASUIT et al., 2014);
- Membrana Nafion 117 (KAREEMULLA; JAYANTI, 2009);
- Porosidade na camada difusiva $\varepsilon_d = 0,65$ (SURESH; JAYANTI, 2011).

Na Figura 5.3 é apresentado um resultado de variação da tensão da célula de combustível com relação ao tempo para duas densidades de corrente. Percebe-se que existe uma pequena variação na tensão com respeito ao tempo; ocorre principalmente nos primeiros minutos de operação do dispositivo. Observa-se ainda que quanto maior a densidade de corrente, maior é a variação da tensão no início da operação. Acredita-se que esta queda de tensão inicial se deve a maior passagem de etanol através da membrana no início da operação. Em Park et al. (2012) são apresentados dados experimentais que mostram comportamento semelhante de variação no tempo para uma célula de combustível a metanol direto.

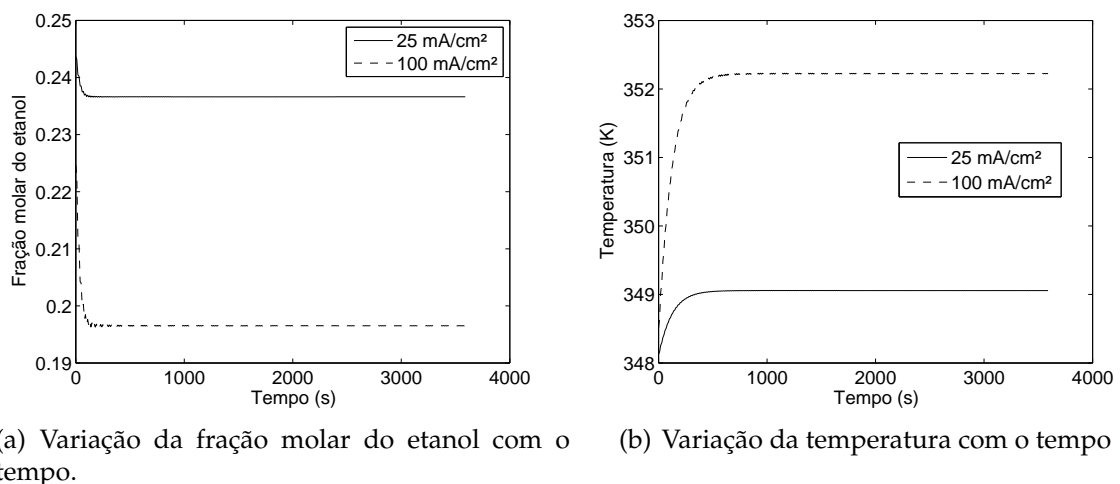
Na Figura 5.4 são apresentados resultados para a variação da fração molar do etanol no ânodo e para a temperatura no ânodo com relação ao tempo de operação da célula. Em ambos os casos, coletou-se os valores na camada catalisadora do ânodo.

Figura 5.3: Variação da tensão da célula de combustível com relação ao tempo utilizando o catalisador de PtRu/C e concentração de etanol de 1 M para duas densidades de corrente.



Observa-se que, da mesma forma que a tensão, na Figura 5.3, existe variação da fração molar e da temperatura apenas nos 15 primeiros minutos de operação, após as variáveis se encontram em estado estacionário. Isso mostra que o cálculo da tensão da célula depende fortemente da fração molar do etanol e da temperatura, reforçando a justificativa deste trabalho de simular estas variáveis.

Figura 5.4: Variação da fração molar do etanol e da temperatura com relação ao tempo no ânodo utilizando o catalisador de PtRu/C e concentração de etanol de 1 M para duas densidades de corrente.



Para fins de simulação numérica do modelo apresentado neste trabalho, utilizar o tempo final de simulação de 60 minutos é desnecessário, visto que a partir de 15 minutos de operação a tensão da célula permanece estável. (??)Convencionou-se utilizar o tempo final de simulação de 30 minutos para os demais resultados apresentados neste

trabalho.

Para trabalhos futuros, pretende-se desenvolver um modelo sensível à deterioração dos componentes da célula, o qual, provavelmente irá modificar este resultado, pois, espera-se que a célula irá perder rendimento ao longo do tempo.

5.2.2 Escoamento na célula de combustível

Simular o escoamento do fluido na célula de combustível é importante para observar o comportamento da velocidade na célula, que está nas equações diferenciais parciais que modelam as frações molares das espécies e temperatura. Além disso, a variável velocidade é inserida numa das equações de perda sobrepotencial, equação (3.25).

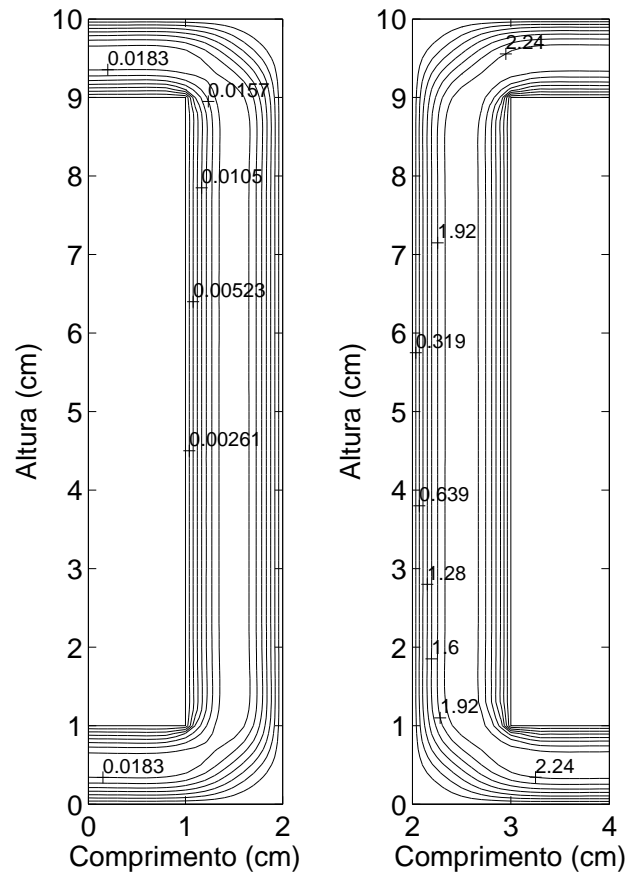
As hipóteses utilizadas nas simulações desta seção foram:

- Catalisador de PtRu/C no ânodo e Pt/C no cátodo (PRAMANIK; BASU, 2010);
- Vazão de 1 ml min^{-1} da mistura de etanol/água no ânodo (ANDREADIS et al., 2008);
- Vazão de ar de 120 ml min^{-1} (ANDREADIS et al., 2008);
- Pressão inicial de 1 bar (GOEL; BASU, 2015);
- Temperatura inicial de 348 K;
- Concentração inicial de 1 M de etanol no ânodo;
- Densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} ;
- Tempo final de simulação $\tau = 30 \text{ min}$ (PARK et al., 2012);
- Membrana Nafion 117 (KAREEMULLA; JAYANTI, 2009);
- Porosidade na camada difusiva $\varepsilon_d = 0.65$ (SURESH; JAYANTI, 2011);
- Escoamento nos canais de entrada do ânodo e do cátodo têm perfil parabólico.

A Figura 5.5 mostra as isolinhas da velocidade (cm s^{-1}) para a mistura de etanol e água no lado do ânodo, e a velocidade do ar no lado do cátodo. O escoamento é laminar em todas as camadas da célula e tem perfil parabólico nos canais de entrada e na seção A, como pode ser visto na Figura 5.6, que mostra o perfil de velocidade na seção A, localizada em $y = 5 \text{ cm}$ de altura da célula de combustível.

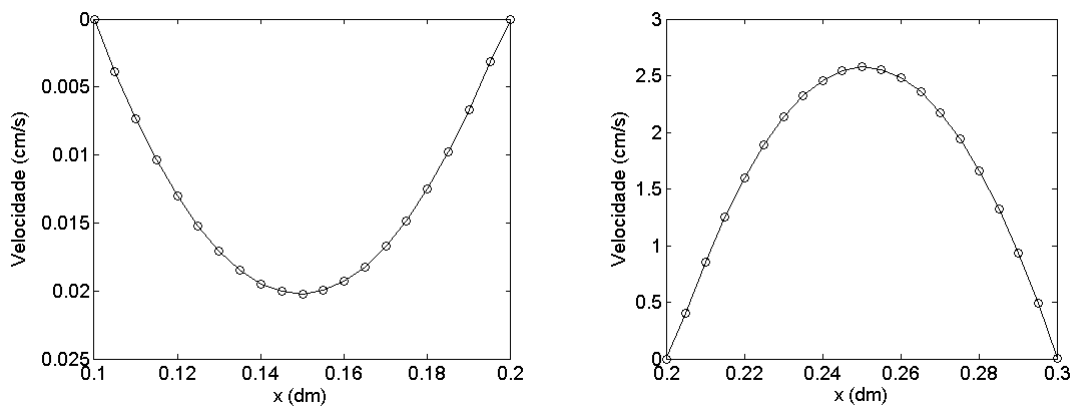
A Figura 5.7 apresenta o perfil de velocidade nas seções B e D do ânodo e a Figura 5.8 o perfil de velocidade nas seções C e E do cátodo. Em todos os casos o perfil deixa de ser parabólico, em razão da geometria (seções estão localizadas nas curvas

Figura 5.5: Isolinhas da velocidade (cm s^{-1}) na célula de combustível.



(a) Isolinhas da velocidade no ânodo. (b) Isolinhas da velocidade no cátodo.

Figura 5.6: Perfil de velocidade na seção A.



(a) Perfil de velocidade no ânodo.

(b) Perfil de velocidade no cátodo.

que ligam os canais de entrada/saída com a camada difusiva). Observa-se que os perfis nas seções B e D são praticamente iguais, e o mesmo se observa com os perfis

nas seções C e E.

Figura 5.7: Perfil de velocidade nas seções B e D do lado do ânodo.

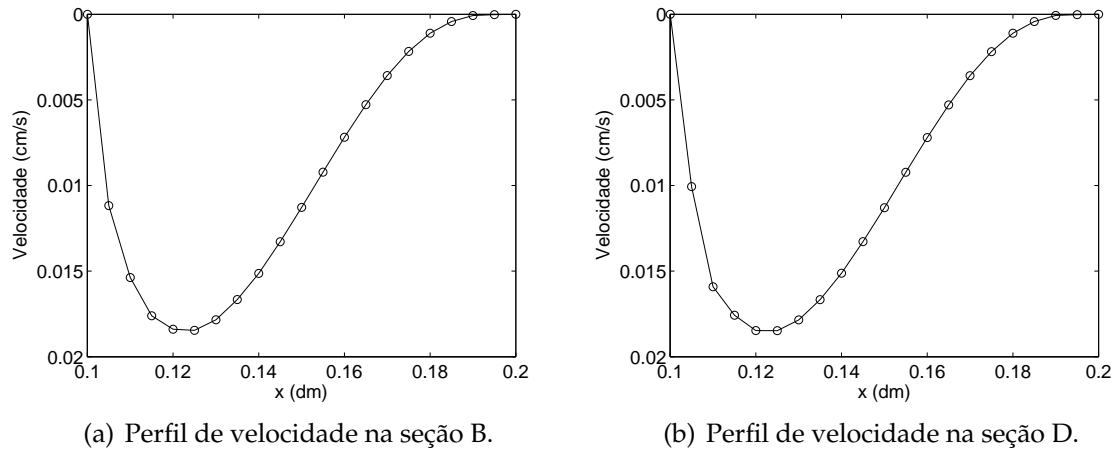
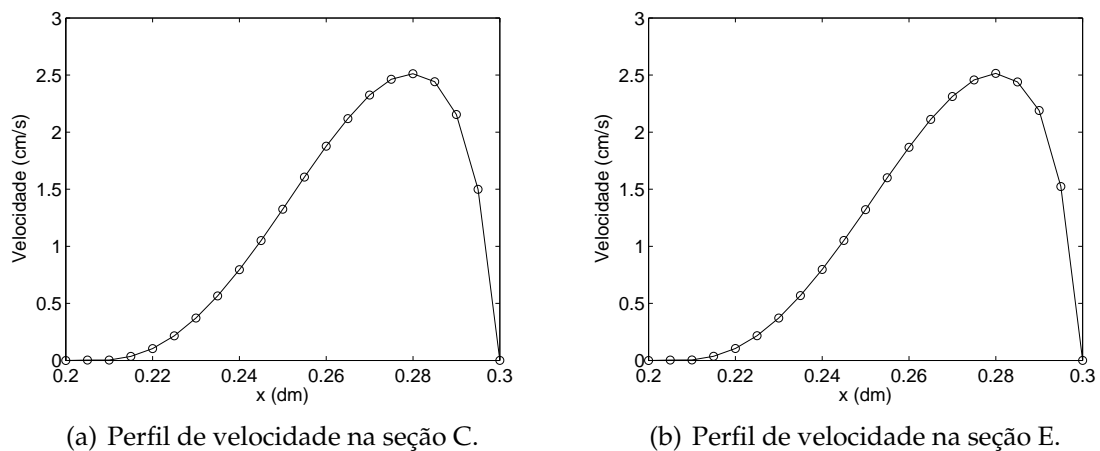


Figura 5.8: Perfil de velocidade nas seções C e E do lado do cátodo.



5.2.3 Fração molar das espécies

Obtém-se a fração molar das espécies em toda célula de combustível. A partir da fração molar é obtida a concentração das espécies no catalisador, que é utilizada nos cálculos de perda sobrepotencial (3.25)-(3.31) e passagem de etanol através da membrana (3.19). Além disso, obtém-se o comportamento das espécies na célula de combustível após as reações de eletro-oxidação no ânodo e eletro-redução no cátodo. A fração molar, também é importante para obter a densidade de corrente limitante da célula, que será apresentada na seção 5.2.5.

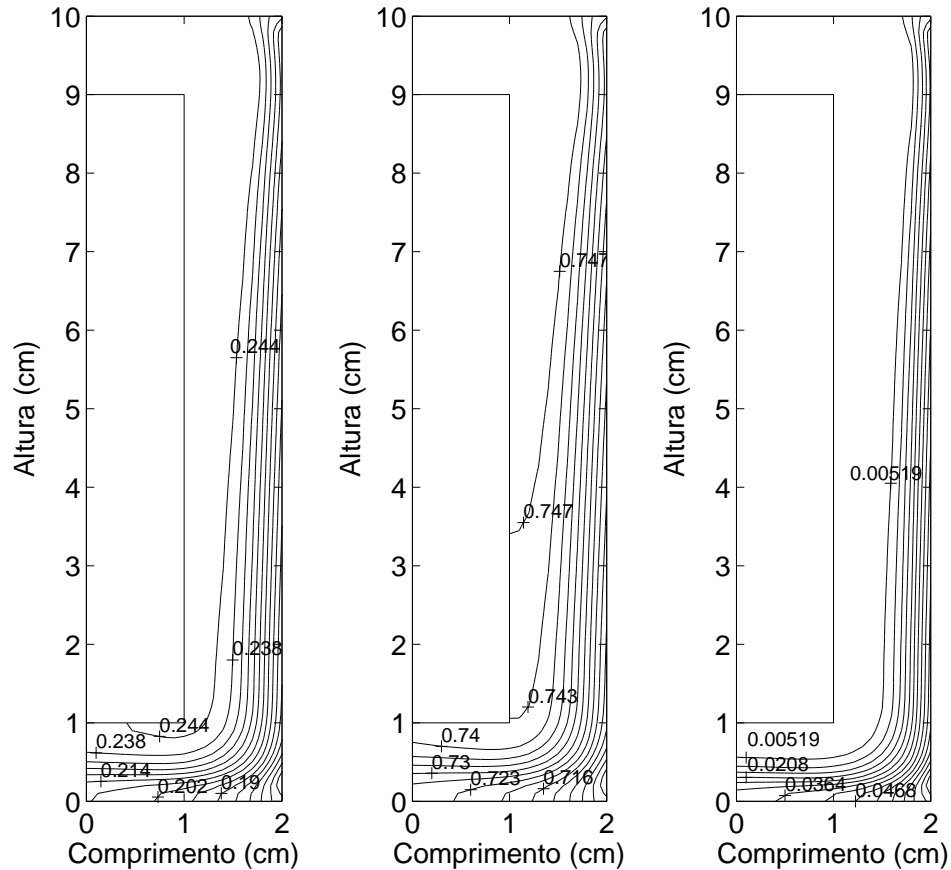
As hipóteses utilizadas nas simulações dessa seção foram:

- Catalisador de PtRu/C no ânodo e Pt/C no cátodo (PRAMANIK; BASU, 2010);
- Vazão de 1 ml min^{-1} da mistura de etanol/água no ânodo (ANDREADIS et al., 2008);
- Vazão de ar de 120 ml min^{-1} (ANDREADIS et al., 2008);
- Pressão inicial de 1 bar (GOEL; BASU, 2015);
- Temperatura inicial de 348 K;
- Concentração inicial de 1 M de etanol no ânodo;
- Densidade de corrente de 90 mA cm^{-2} ;
- Tempo final de simulação $\tau = 30 \text{ min}$ (PARK et al., 2012);
- Membrana Nafion 117 (KAREEMULLA; JAYANTI, 2009);
- Porosidade na camada difusiva $\varepsilon_d = 0.65$ (SURESH; JAYANTI, 2011).

As Figuras 5.9 e 5.10 mostram a fração molar das espécies no ânodo (etanol, água e dióxido de carbono) e no cátodo (oxigênio e vapor de água), respectivamente, operando com densidade de corrente igual a 90 mA cm^{-2} . Apresenta-se as frações molares em todo o domínio da célula de combustível. As frações molares do etanol (Figura 5.10(a)) e da água (Figura 5.10(b)) diminuem próximas à parede do catalisador devido às reações de eletro-oxidação, exatamente onde há formação de produtos e subprodutos, como o dióxido de carbono (Figura 5.10(c)), por exemplo. A fração molar do oxigênio (Figura 5.11(a)) diminui e há formação de vapor de água (Figura 5.11(b)) no lado do cátodo. Existem diferenças nas isolinhas do ânodo e do cátodo. Isto é devido ao estado físico do fluido (líquido no ânodo e gasoso no cátodo). Os resultados da fração molar são semelhantes aos valores esperados na teoria, conforme discutido na seção 2.8.

Nas Figuras 5.11 e 5.12 apresentam-se a variação das frações molares das espécies nos catalisadores do ânodo e do cátodo com relação à densidade de corrente. Fez-se uma média aritmética dos valores das frações molares nas paredes dos catalisadores do ânodo e do cátodo para dada densidade de corrente. Este resultado é importante para os cálculos das perdas sobrepotenciais, pois nestes cálculos são consideradas as concentrações das espécies nos catalisadores das células. Portanto, diferentemente dos trabalhos encontrados na literatura, não se considera concentração constante, mas dependente do valor da densidade de corrente. Além disso, nas Figuras 5.11 e 5.12 observa-se como cada espécie química varia com a densidade de corrente de operação.

Figura 5.9: Frações molares do etanol, água e dióxido de carbono no lado do ânodo da DEFC para densidade de corrente de 90 mA cm^{-2} e concentração de 1 M de etanol.



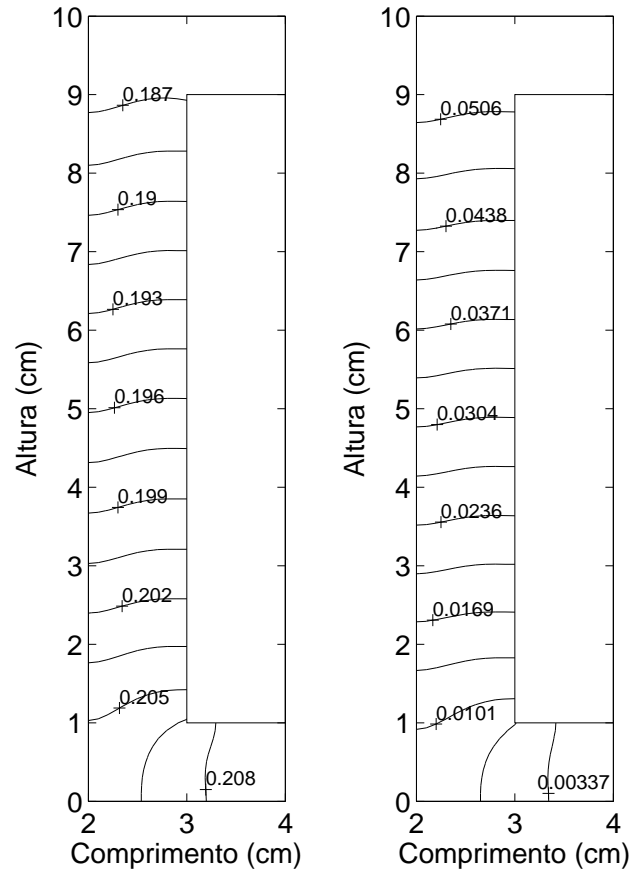
(a) Fração molar do etanol (b) Fração molar da água (c) Fração molar do dióxido de carbono

Conforme esperado, quanto maior o valor da densidade de corrente, maior a formação de produtos e maior o consumo de etanol e água (no ânodo), e oxigênio (no cátodo).

5.2.4 Temperatura e aquecimento da célula de combustível

Muitos trabalhos de modelagem de célula de combustível encontrados na literatura consideram modelos isotérmicos. No entanto, há variação da temperatura durante a operação das células, devido as reações de eletro-oxidação do combustível no ânodo e as reações de eletroredução do oxigênio no ânodo. Além do mais, é importante considerar essa variação da temperatura na célula pois existe forte dependência da temperatura nos cálculos de perdas sobrepotenciais, ou seja, considerar um modelo não-isotérmico é o ideal. Nessa seção, apresenta-se resultados do aquecimento da célula de combustível e da simulação da temperatura na célula, fator essencial nos cálculos de perdas sobrepotenciais.

Figura 5.10: Frações molares do oxigênio e do vapor de água no lado do cátodo para densidade de corrente de 90 mA cm^{-2} .

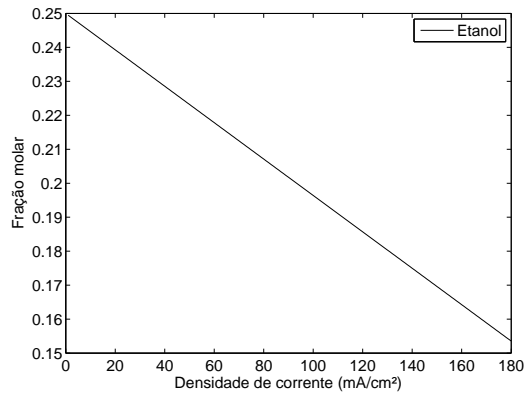


(a) Fração molar do oxigênio (b) Fração molar do vapor d'água

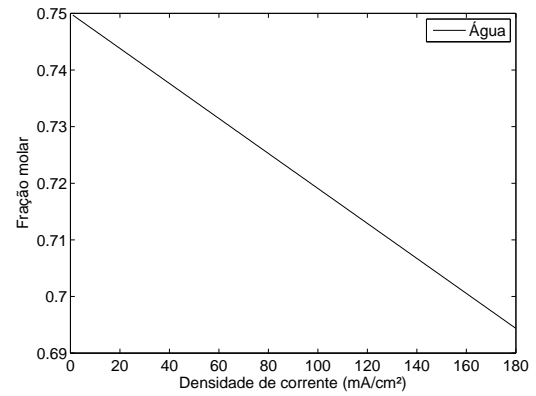
As hipóteses utilizadas nas simulação foram:

- Catalisador de PtSn/C no ânodo e Pt/C no cátodo (ANDREADIS et al., 2006);
- Vazão de 1 ml min^{-1} da mistura de etanol/água no ânodo (ANDREADIS et al., 2008);
- Vazão de ar de 120 ml min^{-1} (ANDREADIS et al., 2008);
- Pressão inicial de 1 bar (GOEL; BASU, 2015);
- Temperatura inicial de 333 K, 348 K e 363 K;
- Concentração inicial de 1 M de etanol no ânodo;
- Tempo final de simulação $\tau = 30 \text{ min}$ (PARK et al., 2012);

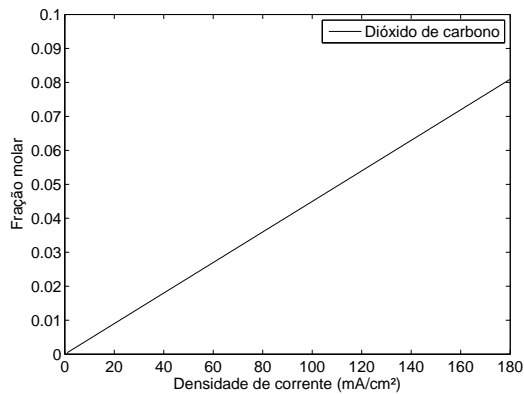
Figura 5.11: Frações molares da espécies químicas no catalisador do ânodo com relação à densidade de corrente, considerando concentração de 1 M, vazão no ânodo de 1 ml min^{-1} e pressão de 1 bar.



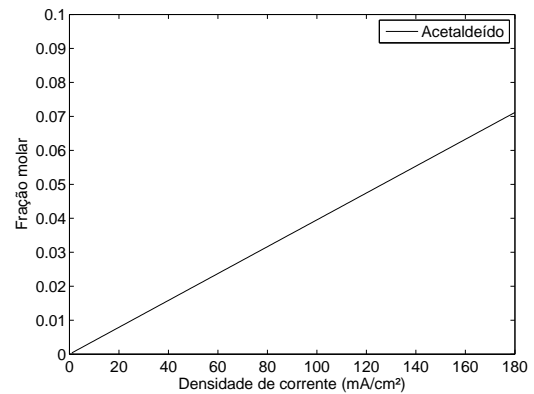
(a) Fração molar do etanol



(b) Fração molar da água

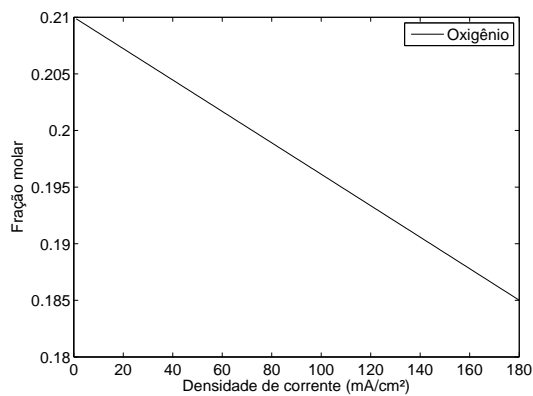


(c) Fração molar do dióxido de carbono

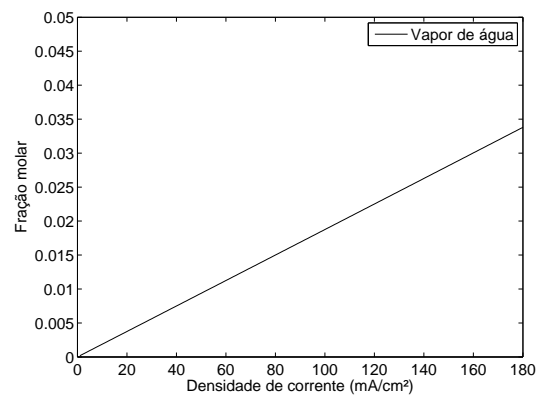


(d) Fração molar do acetaldeído

Figura 5.12: Frações molares da espécies químicas no catalisador do cátodo com relação à densidade de corrente, considerando a vazão de 120 ml min^{-1} e pressão de 1 bar.



(a) Fração molar do oxigênio



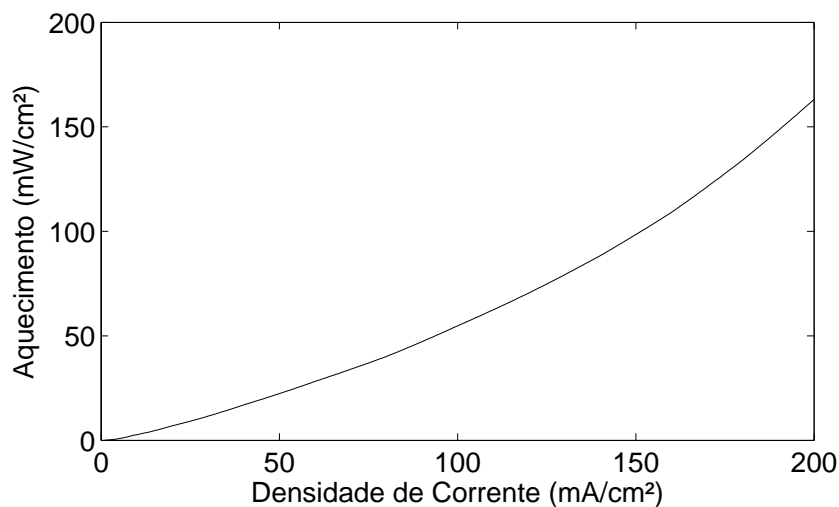
(b) Fração molar do vapor de água

- Membrana Nafion 117 (KAREEMULLA; JAYANTI, 2009);

- Porosidade na camada difusiva $\varepsilon_d = 0,65$ (SURESH; JAYANTI, 2011).

Calculou-se o aquecimento na DEFC, conforme as Equações (3.12)-(3.15), que dependem da densidade de corrente, das perdas sobrepotenciais e das reações de oxidação e redução. A Figura 5.13 apresenta o aquecimento da célula conforme a densidade de corrente é aumentada, o que é esperado pelas Equações (3.12) e (3.15), visto que quanto maior é a densidade de corrente, maiores são as perdas sobrepotenciais da célula.

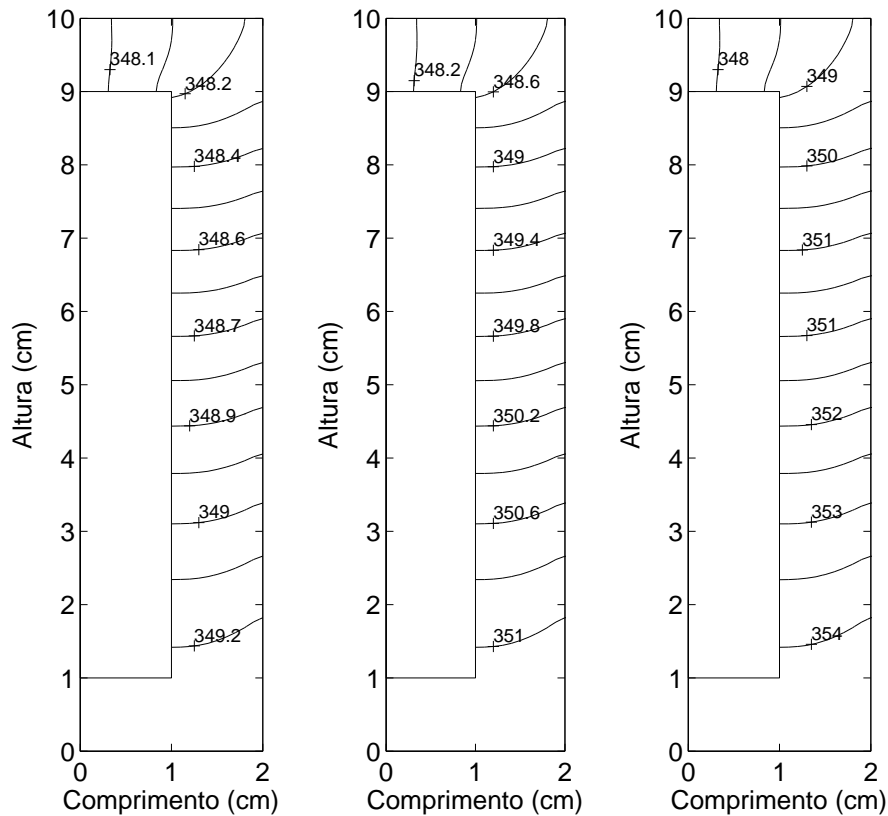
Figura 5.13: Aquecimento da célula versus densidade de corrente para temperatura de 348 K e concentração inicial do etanol de 1 M, após 30 minutos de operação.



Na Figura 5.14 três resultados de variação da temperatura na célula são apresentados, para as seguintes densidade de corrente: 50 mA cm⁻², 100 mA cm⁻² e 150 mA cm⁻². Em todos os casos, a mistura etanol/água foi inserida no ânodo a temperatura de $T = 348$ K. Conforme esperado, quanto maior a densidade de corrente, maior a variação de temperatura, isto é, maior o aquecimento da célula, conforme se observa na Figura 5.14: quanto mais próximo do canal de saída, maior é a temperatura. O aquecimento da célula ocorre porque o aumento da densidade de corrente leva as reações de oxidação ocorrerem mais rapidamente. Considerar a variação da temperatura com relação a densidade de corrente é importante no cálculo das perdas sobrepotenciais, as quais dependem da temperatura.

Para ilustrar melhor a variação de temperatura na célula de acordo com a densidade de corrente, na Figura 5.15 é apresentada a temperatura na camada do catalisador anódico de uma DEFC de acordo com a densidade de corrente. Três casos com temperaturas iniciais de 333 K, 348 K e 363 K foram considerados. Para construir este gráfico, a média aritmética dos valores de temperatura na camada de catalisador anódico foi usada após 30 minutos de operação da célula. Observa-se que quanto maior

Figura 5.14: Variação da temperatura no lado do ânodo, considerando a temperatura inicial de 348 K e concentração de 1 M para três níveis de densidade de corrente.



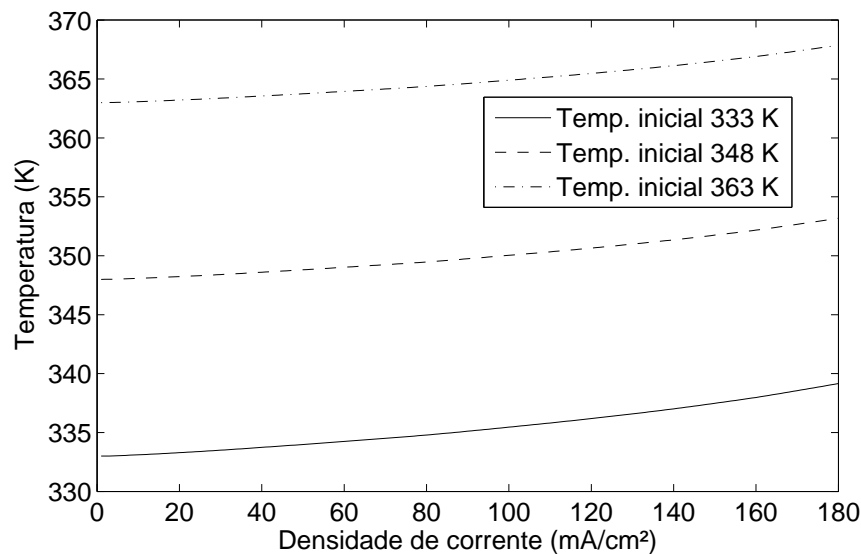
(a) Densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} . (b) Densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} . (c) Densidade de corrente de 150 mA cm^{-2} .

a densidade de corrente, maior a temperatura no catalisador. Esse resultado justifica a importância de considerar um modelo não-isotérmico na modelagem de células de combustível, visto que os cálculos de perdas sobrepotenciais utilizam a temperatura no catalisador. Conseqüentemente, considerar essa variação da temperatura leva a resultados de tensão e potência da célula mais fiéis a realidade.

5.2.5 Densidade de corrente limitante

Entende-se por densidade de corrente limitante o valor da densidade de corrente quando a concentração de etanol na camada de catalisador anódico vai para zero (SURESHER; JAYANTI, 2011), ou seja, quando não há mais combustível no catalisador do ânodo a fim de realizar as reações de eletro-oxidação. A densidade de corrente limitante sempre irá ocorrer, mas são observadas mais facilmente quando são inseridas pequenas concentrações de etanol ($<1 \text{ M}$), visto que a densidade de corrente limitante também será um valor baixo. Nesta seção, dois resultados são apresentados a fim de

Figura 5.15: Temperatura da mistura de etanol/água na camada do catalisador do ânodo versus densidade de corrente para três níveis iniciais de temperatura.



verificar a densidade de corrente limitante da DEFC para as seguintes concentrações de etanol: 0,25 M e 0,5 M.

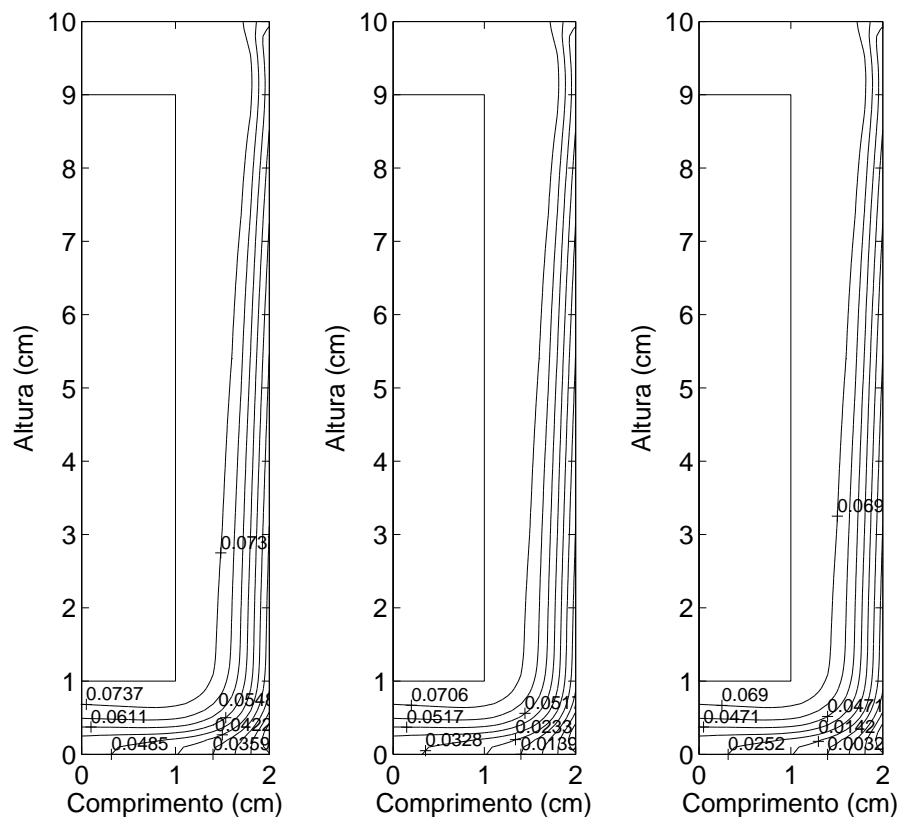
As hipóteses utilizadas nas simulação foram:

- Catalisador de PtSn/C no ânodo e Pt/C no cátodo (SURESH; JAYANTI, 2011);
- Vazão de $1,36 \text{ ml min}^{-1}$ da mistura de etanol/água no ânodo (SURESH; JAYANTI, 2011);
- Vazão de ar de 120 ml min^{-1} (SURESH; JAYANTI, 2011);
- Pressão inicial de 1 bar no ânodo e 2 bar no cátodo (SURESH; JAYANTI, 2011);
- Temperatura inicial de 363 K (SURESH; JAYANTI, 2011);
- Concentrações de etanol no ânodo de 0,25 M e 0,5 M;
- Tempo final de simulação $\tau = 30 \text{ min}$ (PARK et al., 2012);
- Membrana Nafion 115 (PRAMANIK; BASU, 2010);
- Porosidade na camada difusiva $\varepsilon_d = 0.65$ (SURESH; JAYANTI, 2011).

Na Figura 5.16 são apresentados três resultados de fração molar de etanol para três densidades de corrente: 100 mA cm^{-2} , 150 mA cm^{-2} e 174 mA cm^{-2} . Neste primeiro caso, considerou-se que a célula foi alimentada com 0,25 M de etanol. Observa-se que com as densidades de corrente de 100 mA cm^{-2} (Figura 5.17(a)) e 150 mA cm^{-2} (Figura 5.17(b)), apesar da fração molar do etanol baixa, ainda há presença de etanol próximo

ao catalisador da célula. No entanto, com a densidade de corrente de 174 mA cm^{-2} os valores se aproximam muito de zero (0,0032) na parte inferior do catalisador, caracterizando a densidade de corrente limitante de 174 mA cm^{-2} , conforme apresentou Suresh and Jayanti (2011) no seu artigo.

Figura 5.16: Fração molar do etanol considerando concentração do etanol de 0,25 M, temperatura de 363 K, vazão no ânodo de $1,36 \text{ ml min}^{-1}$

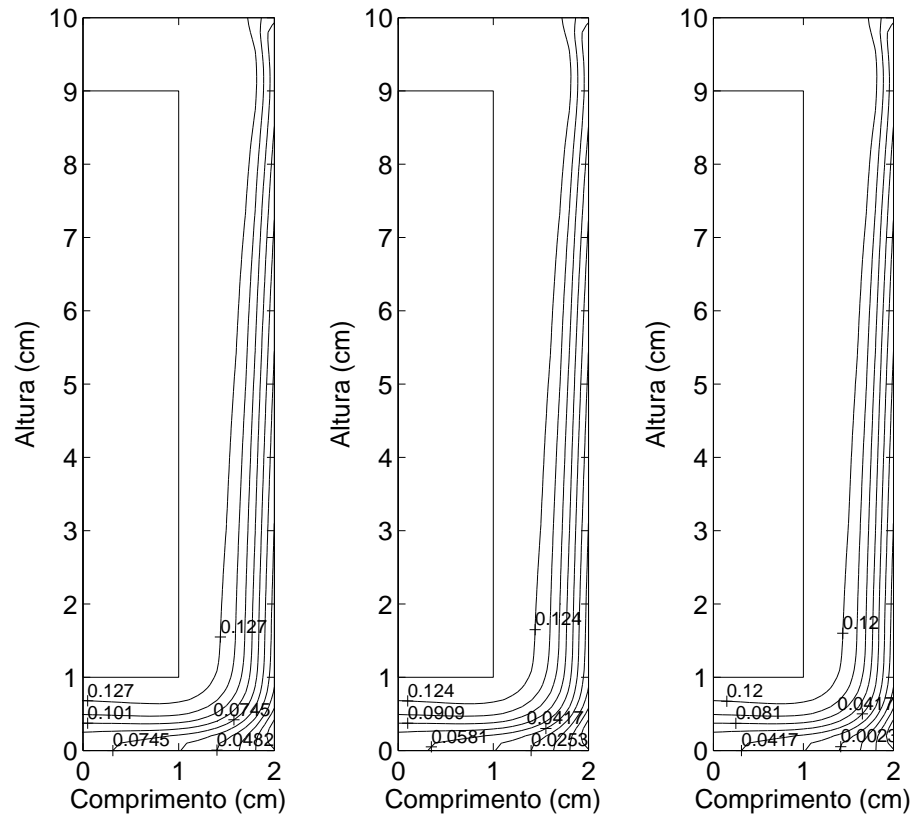


(a) Densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} . (b) Densidade de corrente de 150 mA cm^{-2} . (c) Densidade de corrente de 174 mA cm^{-2} .

Já para a concentração de etanol de 0,5 M, simula-se as frações molares utilizando as seguintes densidades de corrente: 200 mA cm^{-2} , 250 mA cm^{-2} e 300 mA cm^{-2} . Observa-se na Figura 5.17 que à medida que a densidade de corrente se aproxima de 300 mA cm^{-2} a fração molar do etanol próximo ao catalisador se aproxima de zero. Ou seja, a densidade de corrente limitante utilizando 0,5 M de etanol, sob as condições atestadas anteriormente, fica em torno de 300 mA cm^{-2} . No artigo de Suresh and Jayanti (2011) a densidade de corrente limitante para essa concentração foi de 384 mA cm^{-2} . Essa diferença pode estar relacionada à utilização de altas densidades de corrente, que leva ao aumento da temperatura do combustível e, conseqüentemente, pode ocasionar a alteração de seu estado físico (de líquido para gasoso), algo não pre-

visto no presente modelo e no artigo de Suresh (SURESH; JAYANTI, 2011). A diferença também pode estar relacionada ao modelo (Suresh and Jayanti (2011) apresentam um modelo 1D) ou a geometria da célula de combustível.

Figura 5.17: Fração molar do etanol considerando concentração do etanol de 0,5 M, temperatura de 363 K, vazão no ânodo de $1,36 \text{ ml min}^{-1}$.



(a) Densidade de corrente de 200 mA cm^{-2} . (b) Densidade de corrente de 250 mA cm^{-2} . (c) Densidade de corrente de 300 mA cm^{-2} .

5.2.6 Passagem de etanol através da membrana

Sabe-se que a passagem de etanol através da membrana polimérica pode causar perda significativa de desempenho da célula em termos de produção de eletricidade e, inevitavelmente, diminuir a eficiência da célula de combustível (SURESH; JAYANTI, 2011). Portanto, investigar este fenômeno e quantificá-lo é parte importante no estudo de células de combustível a etanol direto. Além do mais, essa variável está presente na equação que modela a fração molar das espécies (3.4), na equação da continuidade (3.3) e nos cálculos das perdas sobrepotenciais (3.29)-(3.32).

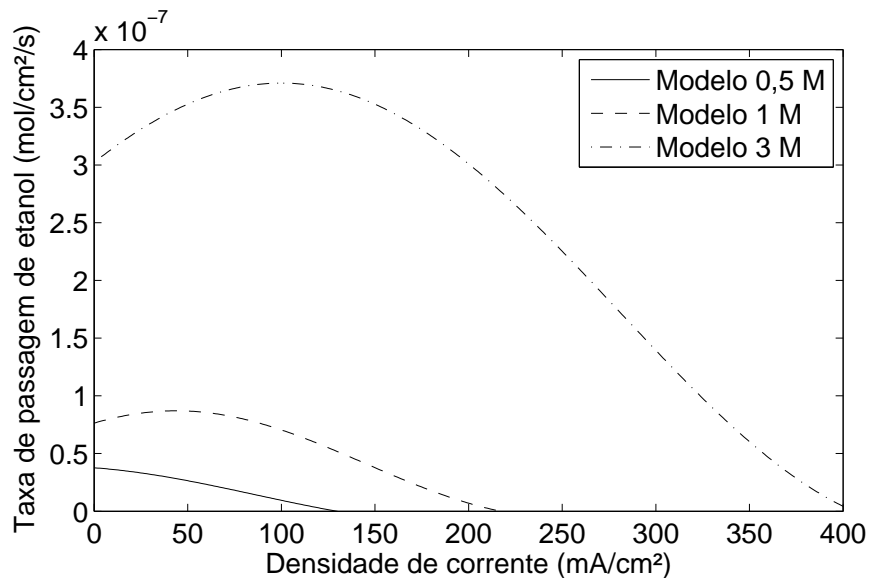
As hipóteses utilizadas nas simulação foram:

- Catalisador de PtRu/C no ânodo e Pt/C no cátodo (PRAMANIK; BASU, 2010);
- Vazão de 1 ml min^{-1} da mistura de etanol/água no ânodo (ANDREADIS et al., 2008);
- Vazão de ar de 200 ml min^{-1} (KONTOU et al., 2007);
- Pressão inicial de 1 bar (GOEL; BASU, 2015);
- Temperatura inicial de 333 K, 348 K e 363 K;
- Tempo final de simulação $\tau = 30 \text{ min}$ (PARK et al., 2012);
- Membrana Nafion 115 (KONTOU et al., 2007);
- Porosidade na camada difusiva $\varepsilon_d = 0,65$ (SURESH; JAYANTI, 2011).

Na Figura 5.18 três concentrações de etanol (0,5 M, 1 M e 3 M) a temperatura de 333 K são comparadas. Conforme esperado, quanto maior a concentração de etanol, maior a taxa de passagem de etanol, porque há maior quantidade de etanol na camada do catalisador. Além disso, nas concentrações de 0,5 M e 1 M observa-se que, com o aumento da densidade de corrente, a taxa de passagem do etanol diminui, pois mais etanol participará das reações eletroquímicas, diminuindo a quantidade de etanol no catalisador, em concordância com a literatura (ANDREADIS et al., 2006). Mas, para concentração de 3 M de etanol, observa-se um comportamento vulcânico, uma vez que a passagem do etanol através da membrana é devido a uma combinação do gradiente de concentração do etanol e do arrasto eletro-osmótico (3.19). Como mencionado acima, à medida que a densidade de corrente aumenta, diminui a concentração de etanol no catalisador, e menor é a taxa de passagem de etanol através da membrana. Por outro lado, o arrasto eletro-osmótico aumenta à medida que mais prótons são transportados através da membrana, o que também depende da quantidade de etanol no catalisador e da densidade de corrente. Esses dois fenômenos explicam o efeito vulcânico aparente, pois a efeito relativo a concentração do etanol se comporta como uma função linear decrescente, enquanto o arrasto eletro-osmótico se comporta como uma parábola. Não foram encontrados dados experimentais para comparação deste gráfico, mas as curvas são semelhantes às mostradas no artigo de Ge et al. (2006), que apresenta resultados da passagem do metanol através da membrana, e também com o modelo do artigo de Andreadis et al. (2006), que mostra resultados da passagem de etanol através da membrana. Similarmente aos resultados de concentração 0,5 M e 1 M de etanol comparado com o modelo apresetado por Andreadis et al. (2006), o resultado para concentração de etanol de 3 M apresentou algumas diferenças (enquanto neste trabalho a taxa de passagem de etanol se aproxima de zero para 400 mA cm^{-2} , em Andreadis et al. (2006) a taxa se aproxima de zero em aproximadamente 600 mA

cm^{-2}). Isto talvez possa ser justificado pela diferença dos modelos, pois Andreadis et al. (2006) usa um modelo uni-dimensional.

Figura 5.18: Passagem de etanol através da membrana para três níveis de concentração de etanol versus densidade de corrente para uma temperatura de 333 K.



A passagem de etanol através da membrana versus a concentração de etanol (medida na camada catalisadora do ânodo) para três níveis de temperatura também foi investigada. O teste foi feito para uma densidade de corrente de 1 mA cm^{-2} para comparar os resultados com os dados experimentais de Kontou et al. (2007), que utilizada densidade de corrente de 0 mA cm^{-2} . O modelo apresenta resultados satisfatórios, principalmente para as temperaturas de 333 K e 348 K. O erro relativo da solução numérica com os dados experimentais é de 4,62% para a temperatura de 333 K, de 5,23% para 348 K e 9,07% para 363 K. Observa-se na Figura 5.19 que quanto maior é a temperatura, maior é a passagem de etanol através da membrana, pois em temperaturas mais altas, o movimento das moléculas de etanol e seu processo de dessorção são acelerados, o que facilita o transporte das moléculas através da membrana.

Apresenta-se na Figura 5.20 um resultado da passagem de etanol através da membrana versus a concentração de etanol para três níveis de temperatura (333 K, 348 K e 363 K). No entanto, utilizou-se a densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} . Com esta densidade de corrente, a taxa de passagem de etanol mostrada é relativamente alta, e ainda, quanto maior a temperatura de operação, maior a taxa de etanol que passa através da membrana. Além disso, para concentrações até 9 M, foi observado que o aumento na concentração também resulta em aumento na taxa de passagem do etanol. Não há dados experimentais para comparar este resultado.

Figura 5.19: Comparação da passagem de etanol através da membrana com dados de Kontou et al. (2007) de acordo com a concentração na camada catalisadora do ânodo para três níveis de temperatura.

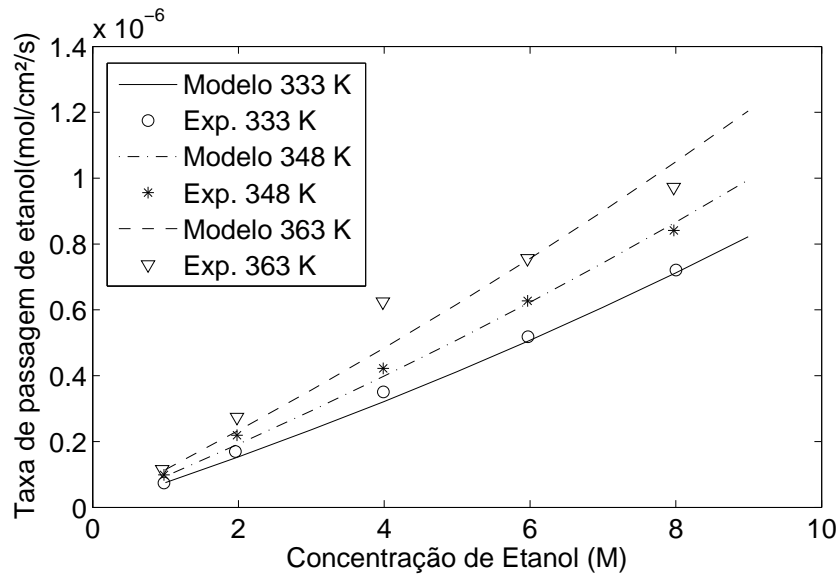
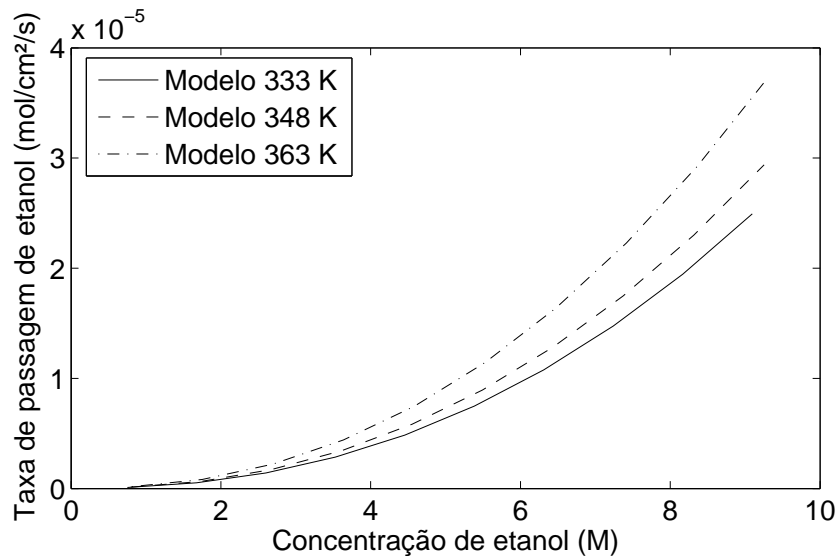


Figura 5.20: Taxa de passagem de etanol através da membrana versus a concentração para três temperaturas e densidade de corrente de 100 mA cm⁻².



5.2.7 Influência da temperatura

O aumento da temperatura favorece a atividade química do combustível e aumenta a condutividade da membrana para H⁺, melhorando o desempenho das células de combustível. Como em todos os sistemas eletroquímicos, a operação de uma célula de combustível depende da temperatura. A atividade química é menor sob temperaturas baixas (273 K). Temperaturas elevadas favorecem o processo, mas podem reduzir a vida útil das células e dos seus acessórios. Desta forma, cada tipo de célula de combustível é projetada para operar dentro de uma faixa de temperatura, de modo a não

comprometer sua capacidade de produção de energia e sua vida útil. As células do tipo PEM normalmente operam entre 333 K e 363 K.

As hipóteses utilizadas nas simulação foram:

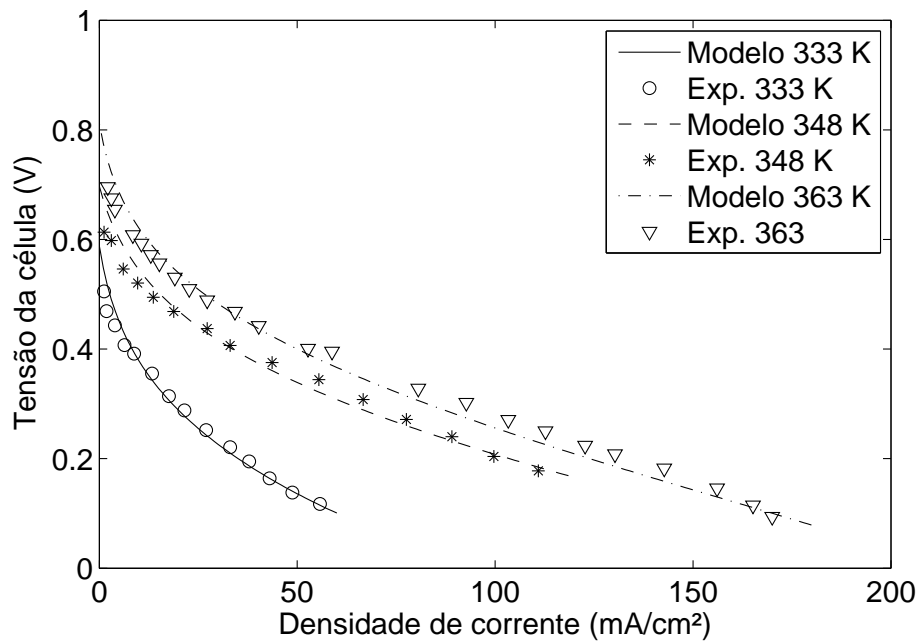
- Catalisador de PtRu/C no ânodo e Pt/C no cátodo (PRAMANIK; BASU, 2010);
- Vazão de 1 ml min⁻¹ da mistura de etanol/água no ânodo (ANDREADIS et al., 2008);
- Vazão de ar de 120 ml min⁻¹ (ANDREADIS et al., 2008);
- Pressão inicial de 1 bar no ânodo e 2 bar no cátodo (SONG et al., 2005);
- Temperaturas iniciais de 333 K, 348 K e 363 K;
- Concentração de 1 M de etanol no ânodo;
- Tempo final de simulação $\tau = 30$ min (PARK et al., 2012);
- Membrana Nafion 115 (SONG et al., 2005);
- Porosidade na camada difusiva $\varepsilon_d = 0,65$ (SURESH; JAYANTI, 2011).

Considerando o catalisador de PtRu/C, fez-se um estudo da tensão e da densidade de potencial da célula variando a temperatura. Foram considerados três valores de temperatura inicial: 333 K, 348 K e 363 K. Os resultados numéricos apresentados na Figura 5.21 foram comparados com os dados experimentais de Andreadis e Tsiakaras (2006). Os resultados obtidos na Figura 5.22(a) mostram que a célula de combustível exibe melhor desempenho com as maiores temperaturas de operação e quanto maior a densidade de corrente, maiores são as perdas sobrepotenciais. A Figura 5.22(b) mostra que quanto maior a temperatura, maior a eficiência da célula. Ou seja, para a temperatura inicial de 363 K, a potência máxima de uma célula é de aproximadamente 27 mW cm⁻² com densidade de corrente de aproximadamente 110 mA cm⁻². Enquanto utilizando temperatura inicial de 348 K a densidade de potência máxima foi de aproximadamente 20 mW cm⁻² e com a temperatura de 333 K foi de aproximadamente 7 mW cm⁻². Existe boa concordância entre os valores experimentais e os resultados numéricos obtidos. O erro relativo do modelo com relação aos dados experimentais para a temperatura de 333 K é 9,12%, para 348 K é 5,00% e para 363 K é 6,42%.

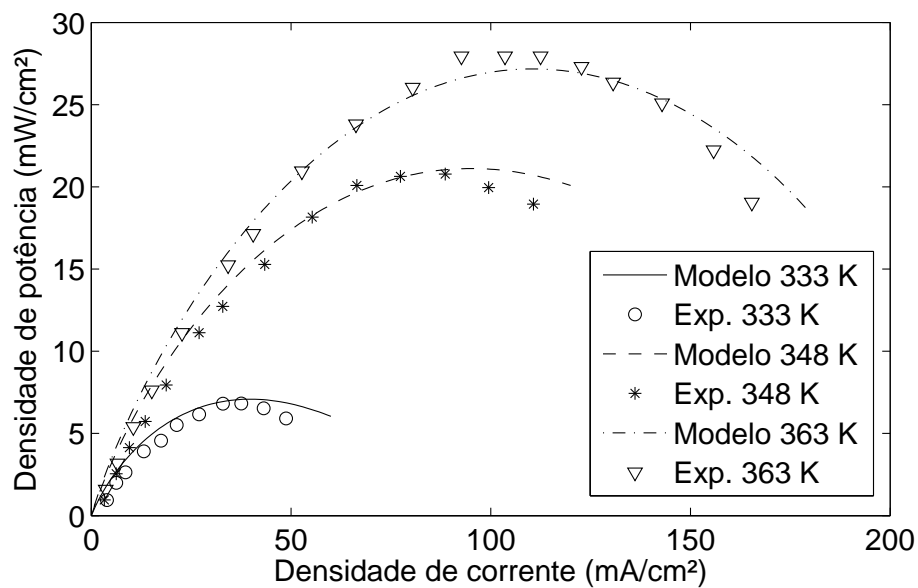
5.2.8 Influência da concentração de etanol

A concentração do etanol é a variável mais importante quando se está interessado na passagem de etanol através da membrana, que por sua vez influencia a eficiência

Figura 5.21: Comparação da tensão e da densidade de potência da célula para três temperaturas diferentes usando o catalisador de PtRu/C e concentração de etanol de 1 M.



(a) Tensão versus densidade de corrente.



(b) Densidade de potência versus densidade de corrente.

da célula de combustível. Sendo assim, nesta seção é apresentada uma comparação de resultados de densidade de potência para diferentes concentrações de etanol.

As hipóteses utilizadas na simulação são:

- Catalisador de PtSn/C no ânodo e Pt/C no cátodo (EKDHARMASUIT et al., 2014);

- Vazão de 1 ml min^{-1} da mistura de etanol/água no ânodo (EKDHARMASUIT et al., 2014);
- Vazão de ar de 100 ml min^{-1} (EKDHARMASUIT et al., 2014);
- Pressão inicial de 1 bar (GOEL; BASU, 2015);
- Temperatura inicial de 348 K;
- Concentrações de etanol no ânodo de 0,5 M, 1 M e 3 M;
- Tempo final de simulação $\tau = 30 \text{ min}$ (PARK et al., 2012);
- Membrana Nafion 117 (KAREEMULLA; JAYANTI, 2009);
- Porosidade na camada difusiva $\varepsilon_d = 0,65$ (SURESH; JAYANTI, 2011).

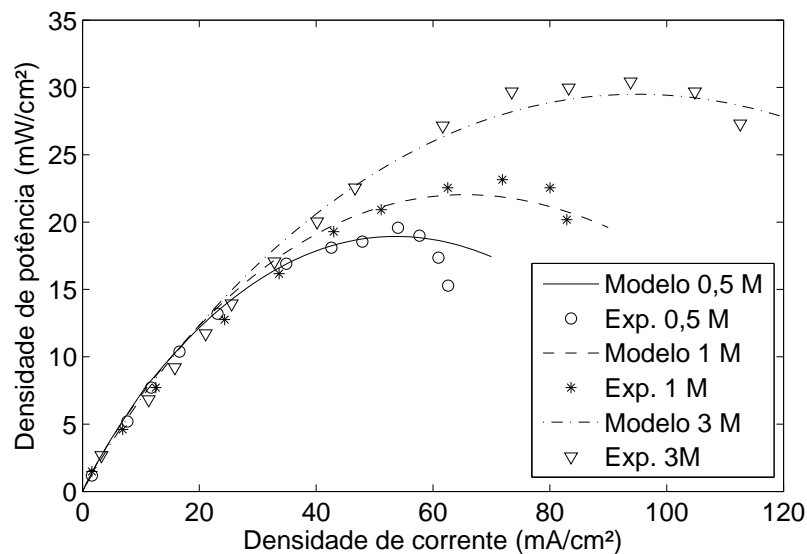
Na Figura 5.22 apresenta-se um comparativo de densidade de potência da célula versus densidade de corrente para três valores de concentração de etanol: 0,5 M, 1 M e 3 M. Nesta simulação, comparou-se os resultados numéricos com os dados experimentais encontrados no artigo de Ekdharmasuit et al. (2014). O modelo mostrou-se eficaz para todos níveis de concentração de etanol. O erro relativo utilizando a concentração de 0,5 M de etanol é de 5,49%, com a concentração de 1 M é de 7,15% e com a concentração de 3 M é de 6,17%. A Figura 5.22 mostra que para uma densidade de corrente de 40 mA cm^{-2} até 120 mA cm^{-2} a célula de combustível com melhor rendimento tem concentração de etanol de 3 M. Para densidades de corrente menores que 40 mA cm^{-2} os resultados são semelhantes, visto que o benefício do aumento da concentração de etanol nas reações de oxidação é anulado pela passagem de etanol através da membrana, o que afeta diretamente o rendimento da célula. Para densidades de corrente maiores que 3 M o modelo não apresentou resultados satisfatórios.

O aumento da concentração de etanol leva ao aumento da taxa de reação. Quando a concentração é baixa, há menor presença de etanol na camada do catalisador, logo há sobrepotencial por concentração elevado. O aumento da concentração de etanol aumenta a difusão e a concentração de etanol na camada do catalisador, o que leva a melhor oxidação. Sendo assim, o aumento da concentração de etanol melhora o desempenho das células de combustível, devido ao aumento da taxa de reação, fenômenos de difusão e concentração de etanol na camada do catalisador (HEYSIATTALAB et al., 2011).

Estudos apontaram que existe uma concentração ideal de etanol para máxima densidade de potência, relacionado ao equilíbrio entre a cinética de oxidação do etanol e a passagem de etanol através da membrana (LI; PICKUP, 2006). Usando alta concentração de etanol pode-se ter efeitos colaterais indesejáveis, em particular a deterioração do catalisador do ânodo e da membrana eletrolítica (SONG et al., 2005a). Segundo

Ekdharmasuit et al. (2014), a concentração ideal de etanol para densidades de corrente maiores que 110 mA cm^{-2} está em torno de 4 M, pois com concentrações de etanol maiores, o benefício do aumento da taxa de reação, mantendo alta concentração no catalisador, pode ser anulado pelo efeito da passagem do etanol através da membrana.

Figura 5.22: Comparação da potência da célula com relação à densidade de corrente para três níveis de concentração do etanol usando o catalisador de PtSn/C e temperatura de 348 K.



5.2.9 Influência do catalisador

O catalisador do ânodo talvez seja o elemento mais importante no estudo de células de combustível a etanol direto, pois ele afeta diretamente a eficiência do dispositivo. Além disso, o catalisador é responsável por grande parte do custo desse dispositivo, visto que os principais e mais eficientes catalisadores utilizam platina na sua composição. No modelo numérico, os catalisadores alteram fortemente os resultados, visto que eles modificam os coeficientes de transferência no ânodo (α_a) e no cátodo (α_c) e também a densidade de corrente de referência (j_0). Nesta seção, são comparadas as tensões de quatro catalisadores.

As hipóteses utilizadas nas simulação foram:

- Catalisador de Pt/C no cátodo (PRAMANIK; BASU, 2010);
- Catalisadores do ânodo: PtRu/MCN (GOEL; BASU, 2014), PtReSn/MCN (GOEL; BASU, 2014), PtSn/C (TAYAL et al., 2012) e Pt/C (TAYAL et al., 2012);
- Vazão de 1 ml min^{-1} da mistura de etanol/água no ânodo (ANDREADIS et al., 2008);

- Vazão de ar de 120 ml min^{-1} (ANDREADIS et al., 2008);
- Pressão inicial de 1 bar (GOEL; BASU, 2015);
- Temperatura inicial de 373 K;
- Concentração inicial de 2 M de etanol no ânodo;
- Tempo final de simulação $\tau = 30 \text{ min}$ (PARK et al., 2012);
- Membrana Nafion 117 (KAREEMULLA; JAYANTI, 2009);
- Porosidade na camada difusiva $\varepsilon_d = 0,65$ (SURESH; JAYANTI, 2011).

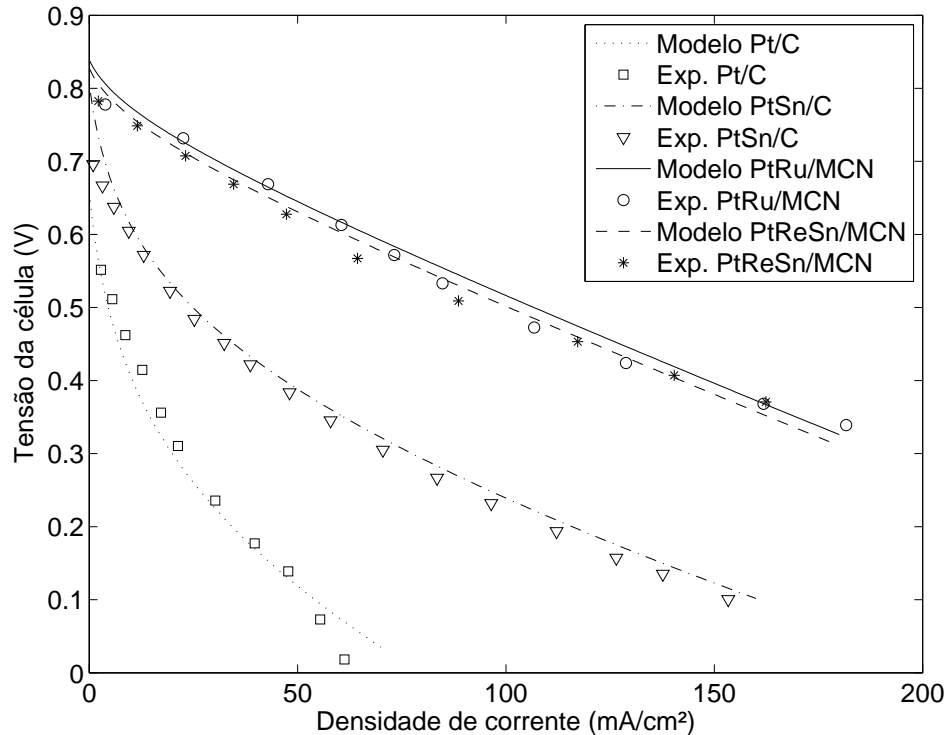
Na Figura 5.23 o modelo é usado para comparar quatro tipos de catalisadores para o ânodo, os quais utilizou-se dados experimentais para comparação (GOEL; BASU, 2014; TAYAL et al., 2012). Nos quatro casos observou-se semelhança dos dados experimentais com os valores da simulação numérica. O erro relativo com o catalisador PtRu/MCN é de 2,57%, com o catalisador PtReSn/MCN é de 2,92%, com o catalisador de PtSn/C é de 7,78% e com o catalisador de Pt/C é de 8,96%. Para cada catalisador, o desempenho da célula de combustível pode ser atribuído à cinética das reações dos eletrodos, tanto por oxidação de etanol no ânodo como por redução de oxigênio no cátodo.

Nota-se que os catalisadores de PtRu/MCN e PtReSn/MCN apresentaram maior oxidação de etanol do que os catalisadores de PtSn/C e Pt/C. Materiais como Sn, Ru e Re evitam envenenamento das DEFCs por espécies intermediárias absorvidas na superfície do catalisador (KIM et al., 2008) e melhoram a atividade catalítica da platina (ANTOLINI, 2007). Sendo assim, esses materiais são usados em conjunto com a platina. Conforme comentado na seção sobre Catalisadores, 2.6, o rutênio ajuda na dissociação da água, o estanho adsorve as moléculas de água e forma espécies dissociadas e o rênio ajuda na quebra das ligações C-C (GOEL; BASU, 2015; TAYAL et al., 2012). Já foi provado que catalisadores do tipo Pt/C não tem bom desempenho nas DEFCs, justamente pela dificuldade da quebra das ligações C-C. Há pouco tempo atrás, catalisadores do tipo PtSn/C eram os que tinham melhor rendimento para o etanol. No entanto, segundo Goel e Basu (2015), catalisadores de PtRu/MCN e PtReSn/MCN estão se mostrando mais eficazes, sugere-se que a alta mesoporosidade e estrutura amorfa do MCN como suporte permite melhor oxidação do etanol em sua superfície.

5.2.10 Influência da vazão no ânodo

Investiga-se nessa seção a influência da vazão no ânodo no rendimento da célula. A alteração da vazão do combustível altera diretamente a velocidade do escoamento,

Figura 5.23: Comparação da tensão da célula para quatro tipos de catalisadores usando temperatura de 373 K e concentração de etanol de 2 M. Os dados experimentais dos catalisadores de PtRu/MCN e PtReSn/MCN são de Goel e Basu (2014) e dos catalisadores de PtSn/C e Pt/C são de Tayal et al. (2012).



e conseqüentemente modifica a fração molar das espécies e a temperatura, as quais também alteram os resultados de perdas sobrepotenciais.

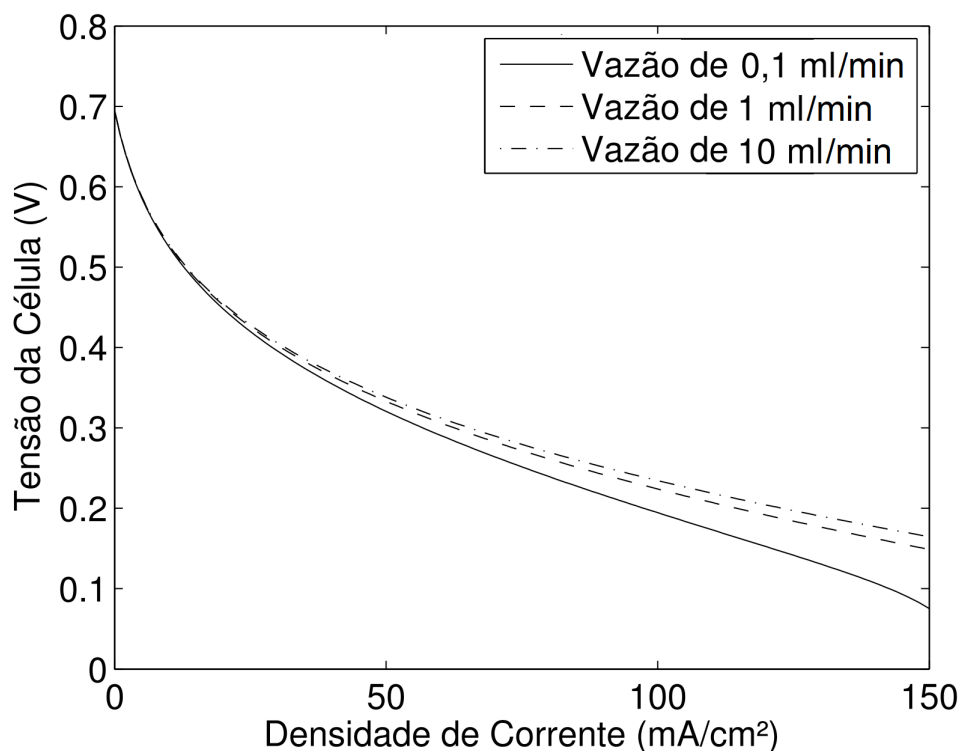
As hipóteses utilizadas na simulação foram:

- Catalisadores de PtRu/C no ânodo, e Pt/C no cátodo (HEYSIATTALAB et al., 2011);
- Vazões de $0,1 \text{ ml min}^{-1}$, 1 ml min^{-1} e 10 ml min^{-1} da mistura de etanol/água no ânodo;
- Vazão de ar de 120 ml min^{-1} ;
- Pressão inicial de 1 bar;
- Temperatura inicial de 348 K;
- Concentração de 1 M de etanol no ânodo;
- Tempo final de simulação $\tau = 30 \text{ min}$ (PARK et al., 2012);
- Membrana Nafion 117 (KAREEMULLA; JAYANTI, 2009);
- Porosidade na camada difusiva $\varepsilon_d = 0,65$ (SURESH; JAYANTI, 2011).

Na Figura 5.24 comparou-se três vazões de entrada ($0,1 \text{ ml min}^{-1}$, 1 ml min^{-1} e 10 ml min^{-1}) da mistura de etanol e água no lado do ânodo. Nota-se pequena variação da tensão final da célula de combustível com relação à vazão utilizada. Observa-se que utilizando a vazão de $0,1 \text{ ml min}^{-1}$ a célula apresenta o pior rendimento, pois com baixas vazões, devido à resistência de transferência de massa, a concentração de etanol é baixa na camada de catalisador, e conseqüentemente menos reações de eletro-oxidação ocorrem. Por outro lado, as outras duas vazões apresentam rendimento semelhante, visto que quando a vazão é alta o suficiente, qualquer aumento adicional não tem efeito significativo na concentração de etanol na camada do catalisador. Assim, observa-se que a vazão de 1 ml min^{-1} apresenta resultados bons o suficiente para a DEFC utilizada neste trabalho.

Heysiattalab et al. (2011) apresentam dados experimentais comparando três vazões para uma DEFC. Os resultados obtidos nesse trabalho não puderam ser comparados aos dados experimentais, devido a significativas diferenças nas células e nas condições de operação. No entanto, observa-se comportamentos semelhantes: quanto menor a vazão, há mais perdas sobrepotenciais; aumentar em demasia a vazão, não tem efeito significativo. Ge e Liu (2006) apresentaram resultados comparando a vazão numa célula a metanol e também observaram o mesmo comportamento.

Figura 5.24: Comparação da tensão da célula versus densidade de corrente para três vazões da mistura de etanol/água no ânodo.



5.2.11 Influência da porosidade

Nesta seção investigou-se a influência da porosidade na célula de combustível. No modelo, a porosidade influencia nas equações de quantidade de movimento (3.1) e no coeficiente de difusividade efetiva (3.9), que está presente na equação das espécies (3.4) e nas perdas sobrepotenciais por concentração (3.25)-(3.29).

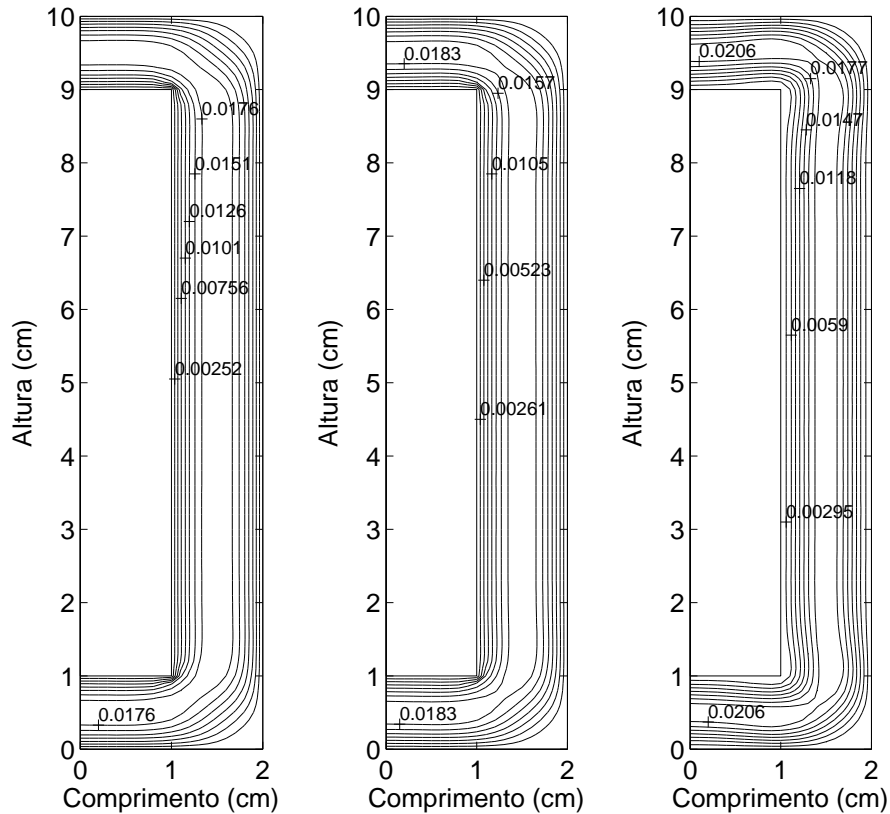
As hipóteses utilizadas nas simulações foram:

- Catalisador de PtSn/C no ânodo e Pt/C no cátodo (ANDREADIS et al., 2006);
- Vazão de 1 ml min^{-1} da mistura de etanol/água no ânodo (ANDREADIS et al., 2008);
- Vazão de ar de 120 ml min^{-1} (ANDREADIS et al., 2008);
- Pressão inicial de 1 bar (GOEL; BASU, 2015);
- Temperatura inicial de 348 K;
- Concentração inicial de 1 M de etanol no ânodo;
- Densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} ;
- Tempo final de simulação $\tau = 30 \text{ min}$ (PARK et al., 2012);
- Membrana Nafion 117 (KAREEMULLA; JAYANTI, 2009);
- Porosidades na camada difusiva: $\varepsilon_d = 0,4$ (GOEL; BASU, 2015), $\varepsilon_d = 0,65$ (SURESH; JAYANTI, 2011) e $\varepsilon_d = 0,8$ (ANDREADIS et al., 2006).

Na Figura 5.25 são apresentadas as isolinhas da velocidade para três porosidades da camada difusiva ($\varepsilon_d = 0,4$, $\varepsilon_d = 0,65$ e $\varepsilon_d = 0,8$). Observou-se uma pequena alteração nas isolinhas devido à modificação da porosidade. Na Figura 5.26 apresentam-se os perfis de velocidade nas seções A e D do lado no ânodo da célula de combustível. Observa-se que com o aumento da porosidade existe um pequeno aumento da velocidade nas seções A e D. Ainda, na seção A tem-se um perfil parabólico independentemente da porosidade, conforme esperado.

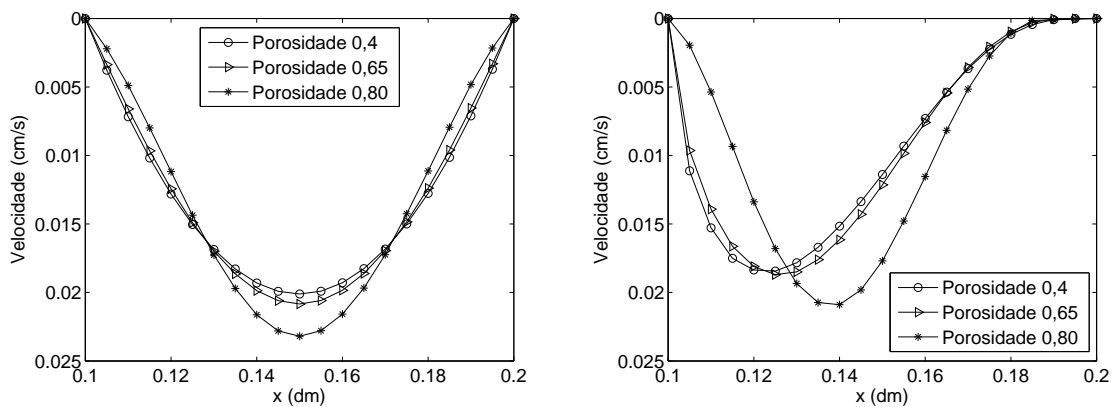
Na Figura 5.27 apresenta-se a fração molar do etanol para as mesmas (três) porosidades. Nota-se que quanto maior a porosidade, maior é a fração molar do etanol nas camadas da célula. Conforme também apresenta a Figura 5.28 que apresenta o perfil da fração molar do etanol nas seções A e D do ânodo. Ou seja, a porosidade maior leva a uma maior concentração de etanol na camada catalisadora e, conseqüentemente, mais reações de oxidação e melhor desempenho da célula. Por outro lado, maior porosidade da camada difusiva aumenta a passagem de etanol através da membrana, que é mostrada na Figura 5.29.

Figura 5.25: Isolinhas de velocidade (cm s^{-1}) para três porosidades, utilizando concentração de etanol de 1 M, vazão no ânodo de 1 ml min^{-1} e temperatura de 348 K.



(a) Isolinhas usando $\varepsilon_d = 0,4$. (b) Isolinhas usando $\varepsilon_d = 0,65$. (c) Isolinhas usando $\varepsilon_d = 0,8$.

Figura 5.26: Perfis de velocidade nas seções A e D do lado do ânodo para três níveis de porosidade da camada difusiva.

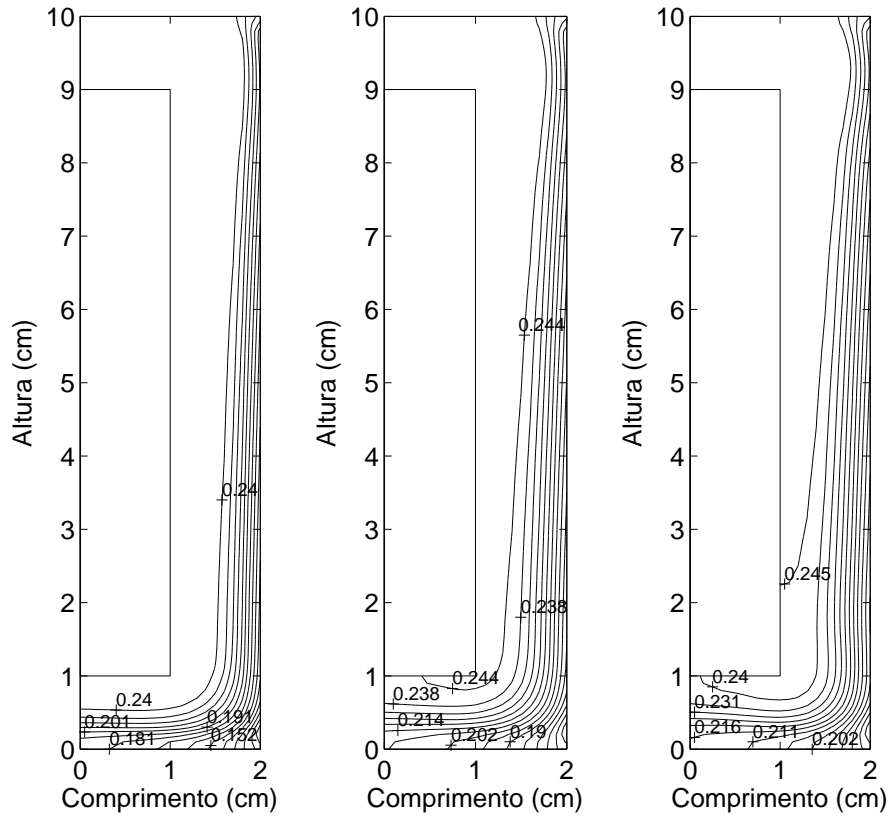


(a) Perfis de velocidade na seção A do ânodo.

(b) Perfis de velocidade na seção D.

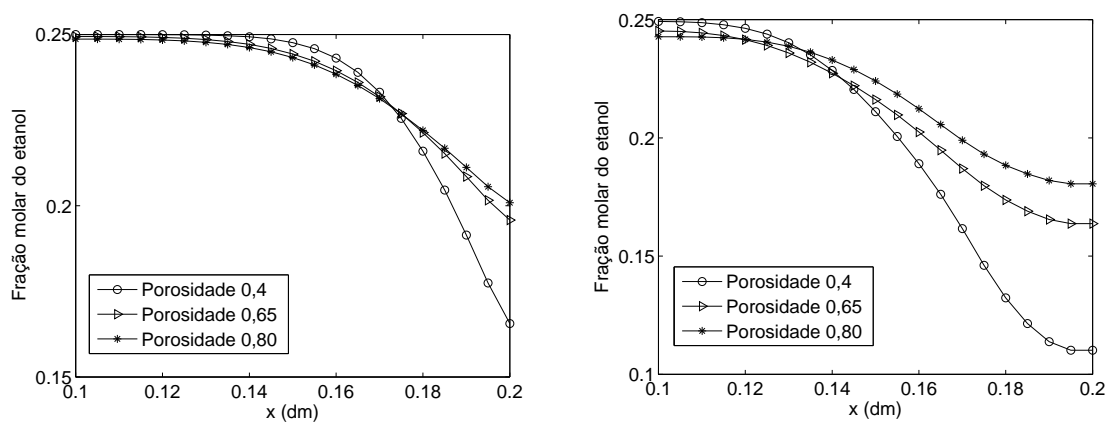
O modelo não se mostrou sensível para a variação da porosidade para cálculos de tensão e densidade de potência. Para trabalhos futuros pretende-se aprimorar o

Figura 5.27: Frações molar do etanol para três porosidades, utilizando concentração de etanol de 1 M, vazão no ânodo de 1 ml min^{-1} e temperatura de 348 K.



(a) Fração molar do etanol com $\varepsilon_d = 0,4$. (b) Fração molar do etanol com $\varepsilon_d = 0,65$. (c) Fração molar do etanol com $\varepsilon_d = 0,8$.

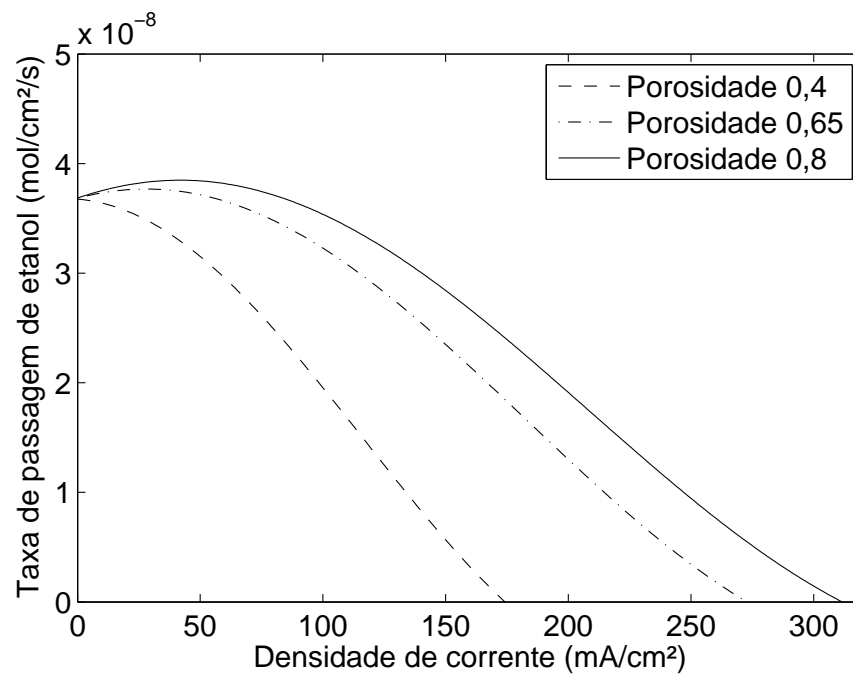
Figura 5.28: Frações molares do etanol nas seções A e D do lado do ânodo para três níveis de porosidade da camada difusiva.



(a) Frações molares do etanol na seção A do ânodo.

(b) Frações molares do etanol na seção D.

Figura 5.29: Comparação da taxa de passagem de etanol através da membrana para três níveis de porosidade na camada difusiva da célula de combustível.



modelo nesse sentido.

Capítulo 6

Conclusões

Desenvolveu-se um modelo numérico para análise de células de combustível PEM alimentadas por etanol derivado da biomassa. O modelo considerou o escoamento, a variação da concentração das principais espécies químicas envolvidas nas reações de eletro-oxidação no ânodo e nas reações de eletroredução no cátodo, a variação da temperatura, a passagem de etanol através da membrana polimérica e as principais perdas sobrepotenciais no ânodo e no cátodo. Além disso, o modelo é considerado em regime transiente, ou seja, considera a variação ao longo do tempo.

O escoamento é modelado a partir das equações de Navier-Stokes, considerando no termo fonte a porosidade da membrana na camada difusiva e catalisadora da célula, descrita pela lei de Darcy. As equações das espécies químicas consideram no termo fonte o consumo do combustível e a geração de produtos na camada catalisadora, de acordo com a densidade de corrente aplicada. No termo fonte da equação da temperatura, na camada catalisadora, é inserido o aquecimento da célula devido as reações químicas de oxidação no ânodo e redução no cátodo.

A eficiência de uma célula de combustível é medida pela tensão da célula e pela densidade de potência. A tensão da célula é dada pelo potencial teórico menos as perdas sobrepotenciais, as quais são calculadas no tempo final de simulação da célula. Considerou-se perdas sobrepotenciais por ativação no ânodo e no cátodo, por concentração no ânodo e no cátodo, e perdas ôhmicas. Os modelos que calculam as perdas sobrepotenciais utilizam os parâmetros de velocidade, concentração e temperatura no catalisador modelados pelas equações diferenciais parciais comentadas no parágrafo acima. Não foram encontrados na literatura modelos semelhantes a esse para DEFCs.

O modelo apresentado nesse trabalho, considera que variáveis como velocidade, concentração e temperatura são dependentes da densidade de corrente, da porosidade, da vazão de entrada, da temperatura inicial e da concentração de etanol inicial, e a partir dessas variáveis se obtém as perdas sobrepotenciais. Estes parâmetros alteram significativamente os resultados finais de passagem de etanol através da membrana, de tensão e densidade de potência da célula de combustível.

Para a simulação numérica, utilizou-se o método de elementos finitos para discretização das equações diferenciais parciais no espaço e o método de Crank-Nicolson para discretização no tempo. Ambos os métodos provaram serem eficientes na resolução deste problema.

Neste trabalho, também foi elaborada a demonstração de análise numérica que prova a estabilidade e a convergência da solução numérica da equação das espécies via método de elementos finitos e método Crank-Nicolson (Apêndice A2).

No capítulo de resultados, mostrou-se a precisão do modelo proposto nesta tese, o qual foi testado para uma diversidade de parâmetros. Apresentou-se resultados que consideravam diferentes temperaturas iniciais de operação, concentrações de etanol, catalisadores no ânodo, vazões de entrada e porosidades. Comparou-se os resultados numéricos com dados experimentais encontrados na literatura de taxa de passagem de etanol através da membrana, de tensão e densidade de potência da célula, e em todos os casos os resultados apresentaram concordância. Além disso, apresentou-se resultados de densidade de corrente limitante, o qual o modelo apresentou boa concordância com dados da literatura, mostrando a precisão do modelo para as espécies químicas.

Com base nos resultados chega-se a algumas conclusões a respeito de melhorias no rendimento para células de combustível a etanol direto (alguns já esperados pelos experimentos):

- Utilização de catalisadores bi-metálicos ou tri-metálicos no ânodo, em conjunto com uma base de nitrato de carbono mesoporoso;
- Operação da célula a temperatura de aproximadamente 363 K para alcançar melhor eficiência;
- Concentrações de etanol no ânodo de 3 M apresenta melhor desempenho em relação a 1 M;
- Utilização de vazão no ânodo em 1 ml min^{-1} , visto que menores vazões afetam o rendimento da célula e vazões maiores não se justificam, visto que há rendimento semelhante a vazão de 1 ml min^{-1} ;
- Porosidades maiores implicam em maiores taxas de passagem do etanol através da membrana;
- Observou-se pouca variação da tensão da célula no tempo.

Por fim, este trabalho apresenta avanços na modelagem e simulação numérica de uma célula de combustível a etanol direto, visto que não são encontrados na literatura trabalhos que considerem a variação da velocidade, concentração das espécies e temperatura de acordo com a densidade de corrente e com o tempo no cálculo das sobrepotenciais de uma célula de combustível a etanol direto. Todos os resultados

apresentados neste trabalho consideram tais variações. Desta forma, todos os resultados obtidos são inovadores.

Para trabalhos futuros, pretende-se desenvolver o código computacional para simulações em 3D, considerar um modelo multifásico, apresentar resultados para células em série, avaliar a hidratação da membrana polimérica, estudar o envenenamento do catalisador e o entupimento da membrana (fouling), modelar a vida útil da célula de combustível e obter resultados fixando uma variável e avaliando as demais.

6.1 Contribuições

6.1.1 Artigos publicados

- SOUZA, M.M.; GOMES, R.S.; DE BORTOLI, A.L. A model for direct ethanol fuel cells considering variations in the concentration of the species. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 43, n. 29, p. 13475-13488, 2018 (SOUZA et al., 2018a);
- GOMES, R.S.; DE SOUZA, M.M.; DE BORTOLI, A.L. Modeling and simulation of a direct ethanol fuel cell considering overpotential losses and variation of principal species concentration. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 136, p. 371-384, 2018 (GOMES et al., 2018);
- SOUZA, M.M.; DE BORTOLI, A.L. Stability and convergence of the numerical solution for the species equation of a model for PEM fuel cells. *Computers and Mathematics with Applications*, v. 77, n. 4, p. 1197-1215, 2019 (SOUZA; BORTOLI, 2019).

6.1.2 Livro publicado

- SOUZA, M.M.; GOMES, R.S.; DE BORTOLI, A.L. *Células de combustível tipo PEM a Etanol Direto*. Novas Edições Acadêmicas, 2018, ISBN: 9786139701735 (SOUZA et al., 2018b).

6.1.3 Artigo submetido

- GOMES, R.S.; DE SOUZA, M.M.; DE BORTOLI, A.L. Development of analytical and numerical solutions for direct ethanol fuel cells. *Heat and Mass Transfer*, 2018 (submetido).

Referências Bibliográficas

ABDULLAH, S.; KAMARUDIN, S.; HASRAN, U.; MASDAR, M.; DAUD, W. Modeling and simulation of a direct ethanol fuel cell: An overview. *Journal of Power Sources*, v. 262, p. 401 – 406, 2014.

ABDULLAH, S.; KAMARUDIN, S.; HASRAN, U.; MASDAR, M.; DAUD, W. Development of a conceptual design model of a direct ethanol fuel cell (DEFC). *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n. 35, p. 11943–11948, 2015.

AJANOVIC, A.; HAAS, R. On the future prospects and limits of biofuels in Brazil, the US and EU. *Applied Energy*, v. 135, p. 730 – 737, 2014.

AL-BAGHDADI, M. A. S. Modelling of proton exchange membrane fuel cell performance based on semi-empirical equations. *Renewable Energy*, v. 30, n. 10, p. 1587 – 1599, 2005.

AN, L.; ZHAO, T.; LI, Y. Carbon-neutral sustainable energy technology: direct ethanol fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 50, p. 1462–1468, 2015.

ANDREADIS, G.; PODIAS, A.; TSIKAKARAS, P. The effect of the parasitic current on the direct ethanol PEM fuel cell operation. *Journal of Power Sources*, v. 181, n. 2, p. 214–227, 2008.

ANDREADIS, G.; SONG, S.; TSIKAKARAS, P. Direct ethanol fuel cell anode simulation model. *Journal of Power Sources*, v. 157, n. 2, p. 657–665, 2006.

ANDREADIS, G.; TSIKAKARAS, P. Ethanol crossover and direct ethanol PEM fuel cell performance modeling and experimental validation. *Chemical Engineering Science*, v. 61, n. 22, p. 7497–7508, 2006.

ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 170, n. 1, p. 1–12, 2007.

ANTONIASSI, S. M. *Desempenho elétrico e distribuição dos produtos da célula a combustível com etanol direto utilizando Pt/C, PtSn/C e PtSnO₂/C como eletrocatalisadores anódicos*. Tese (Doutorado) — Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2013.

ARIS, R. *Vectors, Tensors, and the Basic Equations of Fluid Mechanics*. [S.l.]: Dover Publ., 1989. (Dover Books on Engineering).

ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. *Chemical Principles*. [S.l.]: W. H. Freeman, 2012.

BAHRAMI, H.; FAGHRI, A. Multi-layer membrane model for mass transport in a direct ethanol fuel cell using an alkaline anion exchange membrane. *Journal of Power Sources*, v. 218, p. 286 – 296, 2012.

- BARBIR, F. *PEM fuel cells: theory and practice*. [S.l.]: Academic Press, 2012.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; LEDDY, J.; ZOSKI, C. G. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. [S.l.]: Wiley New York, 1980. v. 2.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. et al. *Electrochemical Methods: Fundamentals and applications*. [S.l.: s.n.], 2001.
- BASU, S. *Fuel cell science and technology*. [S.l.]: Springer, 2007.
- BAXTER, S. F.; BATTAGLIA, V.; WHITE, R. Methanol fuel cell model: Anode. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 146, n. 2, p. 437–447, 1999.
- BECKER, E.; CAREY, G.; ODEN, J. *Finite Elements: An introduction*. [S.l.]: Prentice-Hall, 1981. (Texas finite element series).
- BINDER, J. B.; RAINES, R. T. Fermentable sugars by chemical hydrolysis of biomass. *Proceedings of the National Academy of the United States of America*, v. 107, n. 10, p. 4516 – 4521, 2010.
- BRENNER, S.; SCOTT, R. *The Mathematical Theory of Finite Element Methods*. 3. ed. [S.l.]: Springer-Verlag, New York, 2008. v. 15. (Texts in Applied Mathematics, v. 15).
- BROUSSELY, M.; ARCHDALE, G. Li-ion batteries and portable power source prospects for the next 5–10 years. *Journal of Power Sources*, v. 136, n. 2, p. 386–394, 2004.
- BURDEN, R.; FAIRES, J. *Numerical Analysis*. [S.l.]: Cengage Learning, 2010.
- BURGERSCENTRUM, J. *Finite element methods for the incompressible Navier-Stokes equations*. [S.l.], 2015.
- CAIXETA, L. *Instrumentação e Controle de um sistema de célula a combustível de membrana polimérica*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.
- CHASE, M.; CURNUTT, J. L.; HU, A.; PROPHET, H.; SYVERUD, A.; WALKER, L. JANAF thermochemical tables, 1974 supplement. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, NIST, v. 3, n. 2, p. 311–480, 1974.
- CHEDDIE, D. F.; MUNROE, N. D. Three dimensional modeling of high temperature PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 160, n. 1, p. 215 – 223, 2006.
- COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Effect of temperature on the mechanism of ethanol oxidation on carbon supported Pt, Pt-Ru and Pt-3Sn electrocatalysts. *Journal of Power Sources*, v. 157, n. 1, p. 98–103, 2006.
- COLPAN, C. O.; FUNG, A.; HAMDULLAHPUR, F. 2D modeling of a flowing-electrolyte direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, v. 209, p. 301 – 311, 2012.
- CUSSLER, E. *Diffusion*. [S.l.]: Cambridge University Press, 1997. (Cambridge Series in Chemical Engineering).
- DARLING, R. M.; MEYERS, J. P. Kinetic model of platinum dissolution in PEMFCs. *Journal of the Electrochemical Society*, The Electrochemical Society, v. 150, n. 11, p. A1523–A1527, 2003.

- DEMIRBAS, A. *Biohydrogen*. [S.l.]: Springer-Verlag London, 2009a. (Green Energy and Technology).
- DEMIRBAS, A. Biofuels securing the planet's future energy needs. *Energy Conversion and Management*, v. 50, n. 9, p. 2239 – 2249, 2009b.
- EBERLE, D. U.; HELMOLT, D. R. von. Sustainable transportation based on electric vehicle concepts: a brief overview. *Energy Environ. Sci.*, The Royal Society of Chemistry, v. 3, p. 689–699, 2010.
- EBERLE, U.; MÜLLER, B.; HELMOLT, R. V. Fuel cell electric vehicles and hydrogen infrastructure: status 2012. *Energy & Environmental Science*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 10, p. 8780–8798, 2012.
- EHSANI, M.; GAO, Y.; EMADI, A. *Modern Electric, Hybrid Electric, and Fuel Cell Vehicles: Fundamentals, Theory, and Design, Second Edition*. [S.l.]: CRC Press, 2009. (Power Electronics and Applications Series).
- EKDHARMASUIT, P.; THERDTHIANWONG, A.; THERDTHIANWONG, S. The role of an anode microporous layer in direct ethanol fuel cells at different ethanol concentrations. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 4, p. 1775 – 1782, 2014.
- FAGHRI, A.; ZHANG, Y. *Transport phenomena in multiphase systems*. [S.l.]: Elsevier, 2006.
- FARHAT, Z. N. Modeling of catalyst layer microstructural refinement and catalyst utilization in a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, v. 138, n. 1-2, p. 68–78, 2004.
- FERNG, Y. M.; SU, A. A three-dimensional full-cell CFD model used to investigate the effects of different flow channel designs on PEMFC performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, n. 17, p. 4466–4476, 2007.
- FUTERKO, P.; HSING, I.-M. Two-dimensional finite-element method study of the resistance of membranes in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*, v. 45, n. 11, p. 1741–1751, 2000.
- GALDI, G. An introduction to the Navier-Stokes initial-boundary value problem. In: *Fundamental Directions in Mathematical Fluid Mechanics*. [S.l.]: Birkhauser Basel, 2000, (Advances in Mathematical Fluid Mechanics). p. 1–70.
- GARCÍA, G.; TSIIOUVARAS, N.; PASTOR, E.; NA, M. A. P.; FIERRO, J. L. G.; MARTÍNEZ-HUERTA, M. V. Ethanol oxidation on PtRuMo/C catalysts: In situ FTIR spectroscopy and DEMS studies. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, n. 8, p. 7131 – 7140, 2012.
- GE, J.; LIU, H. A three-dimensional mathematical model for liquid-fed direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 160, n. 1, p. 413–421, 2006.
- GE, S.-H.; YI, B.-L. A mathematical model for PEMFC in different flow modes. *Journal of Power Sources*, v. 124, n. 1, p. 1–11, 2003.
- GOEL, J.; BASU, S. Effect of support materials on the performance of direct ethanol fuel cell anode catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 28, p. 15956 – 15966, 2014.

- GOEL, J.; BASU, S. Mathematical modeling and experimental validation of direct ethanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n. 41, p. 14405–14415, 2015.
- GOLDEMBERG, J. The ethanol program in Brazil. *Environmental Research Letters*, IOP Publishing, v. 1, n. 1, p. 8–14, 2006.
- GOMES, R.; BORTOLI, A. D. A three-dimensional mathematical model for the anode of a direct ethanol fuel cell. *Applied Energy*, v. 183, p. 1292–1301, 2016.
- GOMES, R. S.; SOUZA, M. M.; BORTOLI, A. L. Modeling and simulation of a direct ethanol fuel cell considering overpotential losses and variation of principal species concentration. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 136, p. 371 – 384, 2018.
- GROVE, W. R. On voltaic series and the combination of gases by platinum. *Philosophical Magazine Series 3*, Taylor & Francis, v. 14, n. 86-87, p. 127–130, 1839.
- GROVE, W. R. On a gaseous voltaic battery. *Philosophical Magazine Series 3*, Taylor & Francis, v. 21, n. 140, p. 417–420, 1842.
- GUNZBURGER, M. *Finite element methods for viscous incompressible flows: a guide to theory, practice, and algorithms*. [S.l.]: Academic Press, 1989. (Computer Science and Scientific Computing).
- HAMELINCK, C. N.; HOOIJDONK, G. van; FAAIJ, A. P. Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term. *Biomass and Bioenergy*, v. 28, n. 4, p. 384 – 410, 2005.
- HAYNES, W. M. *CRC handbook of chemistry and physics*. [S.l.]: CRC press, 2014.
- HELMOLT, R. von; EBERLE, U. Fuel cell vehicles: Status 2007. *Journal of Power Sources*, v. 165, n. 2, p. 833–843, 2007.
- HEYSIATTALAB, S.; SHAKERI, M. 2D analytical model for direct ethanol fuel cell performance prediction. *Smart Grid and Renewable Energy*, Scientific Research Publishing, v. 2, n. 04, p. 427, 2011.
- HEYSIATTALAB, S.; SHAKERI, M.; SAFARI, M.; KEIKHA, M. Investigation of key parameters influence on performance of direct ethanol fuel cell (DEFC). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 17, n. 4, p. 727–729, 2011.
- HEYWOOD, J.; RANNACHER, R. Finite-element approximation of the nonstationary Navier-Stokes problem. part iv: Error analysis for second-order time discretization. *SIAM Journal on Numerical Analysis*, v. 27, n. 2, p. 353–384, 1990.
- HOSSAIN, A. B. M. S.; SALEH, A. A.; AISHAH, S.; BOYCE, A. N.; CHOWDHURY, P. P.; NAQUIDDIN, M. Bioethanol production from agricultural waste biomass as a renewable bioenergy resource in biomaterials. In: _____. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2008. p. 300–305.
- HUEBNER, K.; THORNTON, A. *The finite element method for engineers*. [S.l.]: Wiley, 1982. (Wiley-Interscience Publications).
- JAMES, D. D.; PICKUP, P. G. Effects of crossover on product yields measured for direct ethanol fuel cells. *Electrochimica Acta*, v. 55, n. 11, p. 3824–3829, 2010.

JENG, K.; CHEN, C. Modeling and simulation of a direct methanol fuel cell anode. *Journal of Power Sources*, v. 112, n. 2, p. 367–375, 2002.

JOHN, V. *Numerical solution of incompressible flows*. [S.l.], 2005.

JOHN, V.; MATTHIES, G.; RANG, J. A comparison of time-discretization/linearization approaches for the incompressible Navier-Stokes equations. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, v. 195, n. 44–47, p. 5995 – 6010, 2006.

JOHNSON, C. *Numerical solution of partial differential equations by the finite element method*. [S.l.]: Dover Publications, 1987. (Dover Books on Mathematics Series).

KAMARUDIN, M.; KAMARUDIN, S.; MASDAR, M.; DAUD, W. Review: Direct ethanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, n. 22, p. 9438 – 9453, 2013.

KARAKOTI, A. S.; KING, J. E.; VINCENT, A.; SEAL, S. Synthesis dependent core level binding energy shift in the oxidation state of platinum coated on ceria-titania and its effect on catalytic decomposition of methanol. *Applied Catalysis A: General*, v. 388, n. 1-2, p. 262–271, 2010.

KAREEMULLA, D.; JAYANTI, S. Comprehensive one-dimensional, semi-analytical, mathematical model for liquid-feed polymer electrolyte membrane direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 188, n. 2, p. 367–378, 2009.

KIM, J. H.; CHOI, S. M.; NAM, S. H.; SEO, M. H.; CHOI, S. H.; KIM, W. B. Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C1-C3 alcohols: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 82, n. 1-2, p. 89–102, 2008.

KIRUBAKARAN, A.; JAIN, S.; NEMA, R. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 13, n. 9, p. 2430–2440, 2009.

KLASS, D. *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*. [S.l.]: Elsevier Science, 1998.

KONTOU, S.; STERGIPOULOS, V.; SONG, S.; TSIAKARAS, P. Ethanol/water mixture permeation through a Nafion® based membrane electrode assembly. *Journal of Power Sources*, v. 171, n. 1, p. 1–7, 2007.

KUNDU, S.; SIMON, L. C.; FOWLER, M.; GROT, S. Mechanical properties of Nafion electrolyte membranes under hydrated conditions. *Polymer*, v. 46, n. 25, p. 11707–11715, 2005.

LABOVSKY, A.; LAYTON, W. J.; MANICA, C. C.; NEDA, M.; REBHOLZ, L. G. The stabilized extrapolated trapezoidal finite-element method for the Navier-Stokes equations. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, v. 198, n. 9-12, p. 958 – 974, 2009.

LAMY, C.; BELGSIR, E.; LEGER, J. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: application to the direct alcohol fuel cell (DAFC). *Journal of Applied Electrochemistry*, Springer, v. 31, n. 7, p. 799–809, 2001.

LAMY, C.; COUTANCEAU, C.; LEGER, J.-M. The direct ethanol fuel cell: a challenge to convert bioethanol cleanly into electric energy. In: _____. *Catalysis for Sustainable Energy Production*. [S.l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2009. p. 1–46.

LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). *Journal of Power Sources*, v. 105, n. 2, p. 283–296, 2002.

LAYTON, W. *Introduction to the Numerical Analysis of Incompressible Viscous Flows*. [S.l.]: Society for Industrial and Applied Mathematics, 2008. (Computational Science and Engineering Series).

LAYTON, W.; MANICA, C. C.; NEDA, M.; REBHOLZ, L. G. Numerical analysis and computational testing of a high accuracy leray-deconvolution model of turbulence. *Numerical Methods for Partial Differential Equations*, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, v. 24, n. 2, p. 555–582, 2008.

LAYTON, W.; MANICA, C. C.; NEDA, M.; REBHOLZ, L. G. Numerical analysis and computational comparisons of the NS-alpha and NS-omega regularizations. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, v. 199, n. 13, p. 916 – 931, 2010. ISSN 0045-7825.

LE, A. D.; ZHOU, B. A general model of proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, v. 182, n. 1, p. 197–222, 2008.

LE, A. D.; ZHOU, B.; SHIU, H.-R.; LEE, C.-I.; CHANG, W.-C. Numerical simulation and experimental validation of liquid water behaviors in a proton exchange membrane fuel cell cathode with serpentine channels. *Journal of Power Sources*, v. 195, n. 21, p. 7302 – 7315, 2010.

LEE, E.; MURTHY, A.; MANTHIRAM, A. Effect of Mo addition on the electrocatalytic activity of Pt-Sn-Mo/C for direct ethanol fuel cells. *Electrochimica Acta*, v. 56, n. 3, p. 1611 – 1618, 2011.

LI, G.; PICKUP, P. G. Analysis of performance losses of direct ethanol fuel cells with the aid of a reference electrode. *Journal of Power Sources*, v. 161, n. 1, p. 256 – 263, 2006.

LIU, B.; CHIA, Z.-W.; LEE, Z.-Y.; CHENG, C.-H.; LEE, J.-Y.; LIU, Z.-L. A general protocol for the synthesis of Pt-Sn/C catalysts for the ethanol electrooxidation reaction. *Fuel Cells*, WILEY-VCH Verlag, v. 12, n. 4, p. 670–676, 2012.

LIU, W.; WANG, C.-Y. Three-dimensional simulations of liquid feed direct methanol fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 154, n. 3, p. B352 – B361, 2007.

LOPES, T.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. Carbon supported Pt-Pd alloy as an ethanol tolerant oxygen reduction electrocatalyst for direct ethanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, n. 20, p. 5563 – 5570, 2008.

MAAB, H.; NUNES, S. P. Modified SPEEK membranes for direct ethanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, v. 195, n. 13, p. 4036–4042, 2010.

- MANN, R.; AMPHLETT, J.; PEPPEY, B.; THURGOOD, C. Application of Butler-Volmer equations in the modelling of activation polarization for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 161, n. 2, p. 775 – 781, 2006.
- NAKAGAWA, N.; KANEDA, Y.; WAGATSUMA, M.; TSUJIGUCHI, T. Product distribution and the reaction kinetics at the anode of direct ethanol fuel cell with Pt/C, PtRu/C and PtRuRh/C. *Journal of Power Sources*, v. 199, n. C, p. 103 – 109, 2012.
- OLSSON, L. *Biofuels*. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. (Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology).
- PARK, K.-W.; SUNG, Y.-E.; HAN, S.; YUN, Y.; HYEON, T. Origin of the enhanced catalytic activity of carbon nanocoil-supported PtRu alloy electrocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 3, p. 939–944, 2004.
- PARK, Y.-C.; KIM, D.-H.; LIM, S.; KIM, S.-K.; PECK, D.-H.; JUNG, D.-H. Design of a MEA with multi-layer electrodes for high concentration methanol DMFCs. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, n. 5, p. 4717 – 4727, 2012.
- PRAMANIK, H.; BASU, S. Modeling and experimental validation of overpotentials of a direct ethanol fuel cell. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 49, n. 7, p. 635–642, 2010.
- RANNACHER, R. *Finite Element Methods for the Incompressible Navier-Stokes Equations*. [S.l.]: IWR, 1999.
- RESEARCH, N. *Fuel Cell System Capacity Shipped by market sector*. 2018. Disponível em: <<https://goo.gl/YXXSWA>>.
- ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; LAMY, C.; LÉGER, J.-M. Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes. *Journal of Power Sources*, v. 158, n. 1, p. 18 – 24, 2006.
- SANCHEZ, O. J.; CARDONA, C. A. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 13, p. 5270–5295, 2008.
- SARRIS, I.; TSIKAKARAS, P.; SONG, S.; VLACHOS, N. A three-dimensional CFD model of direct ethanol fuel cells: Anode flow bed analysis. *Solid state ionics*, v. 177, n. 19-25, p. 2133–2138, 2006.
- SCOTT, K.; ARGYROPOULOS, P.; SUNDMACHER, K. A model for the liquid feed direct methanol fuel cell. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 477, n. 2, p. 97–110, 1999.
- SHARMA, S.; POLLET, B. G. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts - a review. *Journal of Power Sources*, v. 208, p. 96–119, 2012.
- SONG, S.; WANG, G.; ZHOU, W.; ZHAO, X.; SUN, G.; XIN, Q.; KONTOU, S.; TSIKAKARAS, P. The effect of the MEA preparation procedure on both ethanol crossover and DEFC performance. *Journal of Power Sources*, v. 140, n. 1, p. 103–110, 2005a.

- SONG, S.; ZHOU, W.; TIAN, J.; CAI, R.; SUN, G.; XIN, Q.; KONTOU, S.; TSIAKARAS, P. Ethanol crossover phenomena and its influence on the performance of DEFC. *Journal of Power Sources*, v. 145, n. 2, p. 266 – 271, 2005.
- SOUSA, R.; ANJOS, D. M. D.; TREMILIOSI-FILHO, G.; GONZALEZ, E. R.; COUTANCEAU, C.; SIBERT, E.; LÉGER, J.-M.; KOKOH, K. B. Modeling and simulation of the anode in direct ethanol fuels cells. *Journal of Power Sources*, v. 180, n. 1, p. 283–293, 2008.
- SOUZA, F. F. de; BENTO, J.; HORRIDGE, M. Ethanol expansion and indirect land use change in Brazil. *Land Use Policy*, v. 36, p. 595–604, 2014.
- SOUZA, M. D.; BORTOLI, A. D. Stability and convergence of the numerical solution for the species equation of a model for PEMFCs. *Computers & Mathematics with Applications*, v. 77, n. 4, p. 1197 – 1215, 2019.
- SOUZA, M. M.; GOMES, R. S.; BORTOLI, A. L. A model for direct ethanol fuel cells considering variations in the concentration of the species. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 43, n. 29, p. 13475 – 13488, 2018a.
- SOUZA, M. M.; GOMES, R. S.; BORTOLI, A. L. *Células de Combustível tipo PEM a Etanol Direto*. [S.l.]: Novas Edições Acadêmicas, 2018b.
- SURESH, N.; JAYANTI, S. Cross-over and performance modeling of liquid-feed polymer electrolyte membrane direct ethanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, n. 22, p. 14648–14658, 2011.
- TAYAL, J.; RAWAT, B.; BASU, S. 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*, v. 37, n. 5, p. 4597 – 4605, 2012.
- TEMAM, R. *The Navier-Stokes Equations: Theory and Numerical Analysis*. [S.l.]: American Math. Soc., 2001. (CHEL Series).
- TUREK, S. A comparative study of time-stepping techniques for the incompressible Navier-Stokes equations: From fully implicit non-linear schemes to semi-implicit projection methods. *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, v. 22, n. 10, p. 987–1011, 1996.
- UM, S.; WANG, C.-Y.; CHEN, K. Computational fluid dynamics modeling of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, The Electrochemical Society, v. 147, n. 12, p. 4485–4493, 2000.
- VIGIER, F.; COUTANCEAU, C.; HAHN, F.; BELGSIR, E.; LAMY, C. On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 563, n. 1, p. 81–89, 2004.
- VINU, A.; ARIGA, K.; MORI, T.; NAKANISHI, T.; HISHITA, S.; GOLBERG, D.; BANDO, Y. Preparation and characterization of well-ordered hexagonal mesoporous carbon nitride. *Advanced materials*, Wiley Online Library, v. 17, n. 13, p. 1648–1652, 2005.
- VOELCKER, J. *Nissan takes a different approach to fuel cells: ethanol*. 2018. Disponível em: <<https://goo.gl/BsYgFX>>.

WANG, C.-Y. Fundamental models for fuel cell engineering. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 104, n. 10, p. 4727–4766, 2004.

WANG, Z.; WANG, C. Mathematical modeling of liquid-feed direct methanol fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 150, n. 4, p. A508–A519, 2003.

XU, C.; FAGHRI, A.; LI, X.; WARD, T. Methanol and water crossover in a passive liquid-feed direct methanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, n. 4, p. 1769–1777, 2010.

YUAN, X.-Z. R.; SONG, C.; WANG, H.; ZHANG, J. *Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells: fundamentals and applications*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2009.

ZAKARIA, Z.; KAMARUDIN, S.; TIMMIATI, S. Membranes for direct ethanol fuel cells: An overview. *Applied Energy*, v. 163, p. 334–342, 2016.

ZOU, J.; HE, Y.; MIAO, Z.; LI, X. Non-isothermal modeling of direct methanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, n. 13, p. 7206 – 7216, 2010.

Apêndice A1

Para obter a taxa de convergência numericamente um cálculo deve ser feito. Suponha que o erro obedeça uma relação do tipo

$$E(h) = Ch^p,$$

onde p é a taxa esperada.

Divida $E(h_1)$ por $E(h_2)$, onde h_1 e h_2 são refinamentos sucessivos da malha, tal que $h_1 > h_2$, tem-se

$$\frac{E(h_1)}{E(h_2)} = \left(\frac{h_1}{h_2}\right)^p,$$

e aplique o logaritmo

$$\log \frac{E(h_1)}{E(h_2)} = p \log \left(\frac{h_1}{h_2}\right).$$

Assim, a taxa é dada por

$$p = \frac{\log \frac{E(h_1)}{E(h_2)}}{\log \left(\frac{h_1}{h_2}\right)}.$$

Apêndice A2

As equações de momento e continuidade para a demonstração matemática de estabilidade e convergência da solução numérica são dadas por

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} - \nu \nabla^2 \mathbf{u} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} + \frac{1}{\rho} \nabla p = f \quad \text{em } (0, T] \times \Omega, \quad (6.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad \text{em } [0, T] \times \Omega, \quad (6.2)$$

$$\mathbf{u}(0; x, y) = \mathbf{u}_0 \quad \text{em } \Omega, \quad (6.3)$$

onde f é dada pela Tabela 3.3. A equação das espécies é dada por

$$\rho \frac{\partial X_i}{\partial t} + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla X_i - \rho D_i^{\text{eff}} \nabla^2 X_i = S_i, \quad \text{with } \sum_i X_i = 1, \quad (6.4)$$

$$X_i(0; x, y) = X_{i,0} \quad \text{em } \Omega, \quad (6.5)$$

onde S_i é zero nos canais de entrada e saída, e na camada difusiva. Na camada do catalisador, S_i é dado por

$$S_i = \frac{\gamma_i M_i}{n F} j,$$

sendo J a densidade de corrente volumétrica, M_i a massa molar da espécie i , γ_i o coeficiente estequiométrico da espécie i , n número de elétrons transferidos e F a constante de Faraday.

Foram utilizadas as seguintes propriedades (BRENNER; SCOTT, 2008):

$$\begin{aligned} \inf_{v \in V^h} \|\mathbf{u} - \mathbf{v}\| &\leq Ch^{k+1} \|\mathbf{u}\|_{k+1}, \\ \inf_{v \in V^h} \|\mathbf{u} - \mathbf{v}\|_1 &\leq Ch^k \|\mathbf{u}\|_{k+1}, \\ \inf_{q \in Q^h} \|p - q\| &\leq Ch^{s+1} \|p\|_{s+1}, \\ \inf_{w \in W^h} \|X - w\| &\leq Ch^{r+1} \|X\|_{r+1}, \\ \inf_{w \in W^h} \|X - w\|_1 &\leq Ch^r \|X\|_{r+1}, \end{aligned} \quad (6.6)$$

onde $\mathbf{u} \in H^{k+1}(\Omega^2)$, $p \in H^{s+1}(\Omega)$ e $X \in H^{r+1}(\Omega)$.

A análise de erro de tempos discretos requer normas que sejam análogas às normas

usadas no caso do tempo contínuo (LAYTON et al., 2008; LABOVSKY et al., 2009)

$$\|v\|_{\infty,k} := \max_{0 \leq n \leq N_t} \|v_n\|_k, \quad (6.7)$$

$$\|v\|_{p,k} := \left(\sum_{n=0}^{N_t} \Delta t \|v_n\|_k^p \right)^{1/p}. \quad (6.8)$$

Alguns resultados e definições serão apresentados abaixo, pois serão fundamentais para a demonstração do teorema da convergência. (LAYTON, 2008; LAYTON et al., 2008; LABOVSKY et al., 2009; LAYTON et al., 2010).

Definição 6.1.1 *Definiu-se a forma trilinear simétrica $b : V \times V \times V \rightarrow \mathbb{R}$ como*

$$b(u, v, w) := \frac{1}{2}(u \cdot \nabla v, w) - \frac{1}{2}(u \cdot \nabla w, v). \quad (6.9)$$

Lema 6.1.1 *Para $u, v, w \in V$ o termo trilinear $b(u, v, w)$ pode ser limitado das seguintes maneiras:*

$$b(u, v, w) \leq C_0(\Omega) \|\nabla u\| \|\nabla v\| \|\nabla w\|, \quad (6.10)$$

$$b(u, v, w) \leq C_0(\Omega) \|u\|^{1/2} \|\nabla u\|^{1/2} \|\nabla v\| \|\nabla w\|. \quad (6.11)$$

Lema 6.1.2 *Seja Δt um número real positivo. Se u é suficientemente suave, então*

$$\|u_{n+1/2} - u(t_{n+1/2})\|^2 \leq \frac{\Delta t^3}{48} \int_{t_n}^{t_{n+1}} \|u_{tt}\|^2 dt, \quad (6.12)$$

$$\left\| \frac{u_{n+1} - u_n}{\Delta t} - u_t(t_{n+1/2}) \right\|^2 \leq \frac{\Delta t^3}{1280} \int_{t_n}^{t_{n+1}} \|u_{ttt}\|^2 dt, \quad (6.13)$$

$$\|\nabla(u_{n+1/2} - u(t_{n+1/2}))\|^2 \leq \frac{\Delta t^3}{48} \int_{t_n}^{t_{n+1}} \|\nabla u_{tt}\|^2 dt. \quad (6.14)$$

Lema 6.1.3 (Lema discreto de Gronwall) *Tome $\Delta t, H$, e a_n, b_n, c_n, d_n (para os inteiros $n \geq 0$) como números não-negativos tais que*

$$a_M + \Delta t \sum_{n=0}^M b_n \leq \Delta t \sum_{n=0}^M d_n a_n + \Delta t \sum_{n=0}^M c_n + H, \quad (6.15)$$

para todo $M \geq 0$. Suponha que $\Delta t d_n < 1 \forall n$. Então,

$$a_M + \Delta t \sum_{n=0}^M b_n \leq \exp \left(\Delta t \sum_{n=0}^M \frac{d_n}{1 - \Delta t d_n} \right) \left(\Delta t \sum_{n=0}^M c_n + H \right). \quad (6.16)$$

Lema 6.1.4 (Desigualdade de Cauchy-Schwarz) Para $u \in L^p(\Omega)$ e $v \in L^q(\Omega)$, e $1/p + 1/q = 1$, $1 \leq p, q < \infty$

$$(u, v) \leq \|u\|_{L^p} \|v\|_{L^q}. \quad (6.17)$$

Lema 6.1.5 (Desigualdade de Young) Para $u \in L^p(\Omega)$ e $v \in L^q(\Omega)$, $1/p + 1/q = 1$, $1 \leq p, q < \infty$. Para qualquer ϵ , $0 < \epsilon < \infty$,

$$(u, v) \leq \frac{\epsilon}{p} \|u\|_{L^p}^p + \frac{\epsilon^{-q/p}}{q} \|v\|_{L^q}^q. \quad (6.18)$$

Definição 6.1.2 Para $f \in L^2(\Omega)$, a V^* norma de f é

$$\|f\|_* := \sup_{v \in V} \frac{(f, v)}{\|\nabla v\|}. \quad (6.19)$$

Assim, a seguinte desigualdade é válida,

$$(f, v) \leq \|f\|_* \|\nabla v\|, \quad (6.20)$$

para todo $v \in V$.

Para facilitar a notação, utilizou-se X no lugar de X_k , S ao invés de S_k e D_i no lugar de D_k^{eff} , onde i é uma espécie química.

Segue abaixo o lema da estabilidade numérica da equação de quantidade de movimento e continuidade.

Lema 6.1.6 (Estabilidade) Considere a aproximação de Crank-Nicolson e elementos finitos da equação do movimento (6.1) e continuidade (6.2). Se a solução \mathbf{u}_i^h , $i = 1, \dots, N_u$, existe para qualquer passo de tempo e é incondicionalmente estável, então satisfaz a condição a priori abaixo:

$$\|\mathbf{u}_M^h\|^2 + \Delta t \nu \sum_{n=0}^{N-1} \|\nabla \mathbf{u}_{n+1/2}^h\|^2 \leq \|\mathbf{u}_0^h\|^2 + \frac{\Delta t}{\nu} \sum_{n=0}^{N-1} \|f_{n+1/2}\|_*^2. \quad (6.21)$$

Demonstração: A demonstração do Lema 6.1.6 segue a mesma ideia do Lema 6.1.7. Uma noção pode ser encontrada no trabalho de Layton (2008).

Segue abaixo a demonstração da estabilidade numérica da equação das espécies (6.4).

Lema 6.1.7 (Estabilidade) *Considere a aproximação da equação das espécies dada pela equação (4.60). Uma solução X_i^h , $i = 1, \dots, N_X$, existe para todo passo de tempo e é incondicionalmente estável. Então, satisfaz a condição a priori abaixo:*

$$\|X_M^h\|^2 + \Delta t D_i \sum_{n=0}^{N-1} \|\nabla X_{n+1/2}^h\|^2 \leq \|X_0^h\|^2 + \frac{\Delta t}{\rho^2 D_i} \sum_{n=0}^{N-1} \|S_{n+1/2}\|_*^2. \quad (6.22)$$

Demonstração: Na equação (4.60) tome $w^h = X_{n+1/2}^h$, então

$$\begin{aligned} & (X_{n+1}^h, X_{n+1/2}^h) - (X_n^h, X_{n+1/2}^h) + \Delta t D_i (\nabla X_{n+1/2}^h, \nabla X_{n+1/2}^h) \\ & + \Delta t b(u_{n+1}^h, X_{n+1/2}^h, X_{n+1/2}^h) = \Delta t \frac{1}{\rho} (S_{n+1/2}, X_{n+1/2}^h). \end{aligned} \quad (6.23)$$

Note que

$$(X_{n+1}^h, X_{n+1/2}^h) - (X_n^h, X_{n+1/2}^h) = \frac{1}{2} (X_{n+1}^h, X_{n+1}^h) - \frac{1}{2} (X_n^h, X_n^h), \quad (6.24)$$

e $b(u_{n+1/2}^h, X_{n+1/2}^h, X_{n+1/2}^h) = 0$, de Teman (2001). Então, a equação (6.23) é dada por

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} (X_{n+1}^h, X_{n+1}^h) - \frac{1}{2} (X_n^h, X_n^h) + \Delta t D_i (\nabla X_{n+1/2}^h, \nabla X_{n+1/2}^h) \\ & = \Delta t \frac{1}{\rho} (S_{n+1/2}, X_{n+1/2}^h). \end{aligned}$$

Usando a norma correspondente,

$$\frac{1}{2} \|X_{n+1}^h\|^2 - \frac{1}{2} \|X_n^h\|^2 + \Delta t D_i \|\nabla X_{n+1/2}^h\|^2 = \Delta t \frac{1}{\rho} (S_{n+1/2}, X_{n+1/2}^h)$$

e usando a desigualdade (6.20), resulta em

$$\frac{1}{2} \|X_{n+1}^h\|^2 - \frac{1}{2} \|X_n^h\|^2 + \Delta t D_i \|\nabla X_{n+1/2}^h\|^2 \leq \Delta t \frac{1}{\rho} \|S_{n+1/2}\|_* \|\nabla X_{n+1/2}^h\|. \quad (6.25)$$

Aplicando a desigualdade de Young com $\epsilon = D_i \rho$ do lado direito da equação (6.25), resulta em

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \|X_{n+1}^h\|^2 - \frac{1}{2} \|X_n^h\|^2 + \Delta t D_i \|\nabla X_{n+1/2}^h\|^2 & \leq \frac{\Delta t}{2\rho^2 D_i} \|S_{n+1/2}\|_*^2 \\ & + \frac{\Delta t}{2} D_i \|\nabla X_{n+1/2}^h\|^2. \end{aligned}$$

Agrupando os termos semelhantes, multiplicando por 2, e adicionando os termos

de $n = 0$ a $n = N - 1$, tem-se que

$$\|X_M^h\|^2 + \Delta t D_i \sum_{n=0}^{N-1} \|\nabla X_{n+1/2}^h\|^2 \leq \|X_0^h\|^2 + \frac{\Delta t}{\rho^2 D_i} \sum_{n=0}^{N-1} \|S_{n+1/2}\|_*^2 \quad \square$$

Abaixo segue a demonstração matemática da convergência numérica da equação das espécies (6.4).

Teorema 6.1.1 (Convergência) *Seja $X(t)$ suficientemente suave, solução forte da equação (3.4) satisfazendo qualquer condição de contorno de média zero periódica ou não deslizando. Suponha que X_0^h é uma aproximação de $\chi(0)$ baseada nas condições (6.6). Então, existe uma constante $C = C(X, \mathbf{u}, p)$ tal que*

$$\|X - X^h\|_{\infty,0} \leq A(\Delta t, h) + Ch^{r+1} \|X\|_{\infty,r+1}, \quad (6.26)$$

$$\left(D_i \Delta t \sum_{n=0}^{N-1} \|\nabla(X_{n+1/2} - X_{n+1/2}^h)\|^2 \right)^{1/2} \leq A(\Delta t, h) + CD_i^{1/2} \Delta t^2 \|\nabla X_{tt}\|_{2,0} + CD_i^{1/2} h^r \|X\|_{2,r+1}. \quad (6.27)$$

Demonstração: No tempo $t_{n+1/2}$ a solução da espécie X satisfaz,

$$\begin{aligned} \left(\frac{X_{n+1} - X_n}{\Delta t}, w^h \right) + D_i (\nabla X_{n+1/2}, \nabla w^h) + b(\mathbf{u}_{n+1/2}, X_{n+1/2}, w^h) &= \\ &= \frac{1}{\rho} (S_{n+1/2}, w^h) + \Omega(X_n, \mathbf{u}_n; w^h), \end{aligned} \quad (6.28)$$

para todo $w^h \in W_h$, onde $\Omega(X_n, \mathbf{u}_n; w^h)$ é o erro de consistência dado por

$$\begin{aligned} \Omega(X_n, \mathbf{u}_n; w^h) &= \left(\frac{X_{n+1} - X_n}{\Delta t} - \frac{\partial X}{\partial t}(t_{n+1/2}), w^h \right) + \\ &+ D_i (\nabla X_{n+1/2} - \nabla X(t_{n+1/2}), \nabla w^h) + b(\mathbf{u}_{n+1/2}, X_{n+1/2}, w^h) - \\ &- b(\mathbf{u}(t_{n+1/2}), X(t_{n+1/2}), w^h) + \frac{1}{\rho} (S(t_{n+1/2}) - S_{n+1/2}, w^h). \end{aligned} \quad (6.29)$$

Subtraindo a equação (4.60) da equação (6.28) e definindo $e_n^X = X_n - X_n^h$ e $e^n = \mathbf{u}_n - \mathbf{u}_n^h$ tem-se que

$$\begin{aligned} \left(\frac{e_{n+1}^X - e_n^X}{\Delta t}, w^h \right) + D_i (\nabla e_{n+1/2}^X, w^h) + b(\mathbf{u}_{n+1/2}, X_{n+1/2}, w^h) - \\ - b(\mathbf{u}_{n+1/2}^h, X_{n+1/2}^h, w^h) = \Omega(X_n, \mathbf{u}_n; w^h), \end{aligned} \quad (6.30)$$

e após adicionar e subtrair $b(\mathbf{u}_{n+1/2}^h, X_{n+1/2}, w^h)$, a equação (6.30) resulta em

$$\left(e_{n+1}^X - e_n^X, w^h \right) + \Delta t D_i (\nabla e_{n+1/2}^X, w^h) + \Delta t b(e_{n+1/2}^u, X_{n+1/2}, w^h) +$$

$$+\Delta t b(\mathbf{u}_{n+1/2}^h, e_{n+1/2}^X, w^h) = \Delta t \Omega(X_n, \mathbf{u}_n; w^h). \quad (6.31)$$

Decomponha os erros como $e_n^X = (X_n - \chi_n) - (X_n^h - \chi_n) = \eta_n - \phi_n^h$ e $e_n^u = (\mathbf{u}_n - U_n) - (\mathbf{u}_n^h - U_n) = \tau_n - \varphi_n^h$, onde χ é a projeção L^2 de X em W_h e U é a projeção L^2 de u em V_h . Tome $w^h = \phi_{n+1/2}^h$, então a equação (6.31) pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} & \left(\phi_{n+1}^h - \phi_n^h, \phi_{n+1/2}^h \right) + \Delta t D_i (\nabla \phi_{n+1/2}^h, \nabla \phi_{n+1/2}^h) = \left(\eta_{n+1} - \eta_n, \phi_{n+1/2}^h \right) + \\ & + \Delta t D_i (\nabla \eta_{n+1/2}, \nabla \phi_{n+1/2}^h) + \Delta t b(\varphi_{n+1/2}^h, X_{n+1/2}, \phi_{n+1/2}^h) - \\ & - \Delta t b(\tau_n, X_{n+1/2}, \phi_{n+1/2}^h) + \Delta t b(\mathbf{u}_{n+1/2}^h, \phi_{n+1/2}^h, \phi_{n+1/2}^h) - \\ & - \Delta t b(\mathbf{u}_{n+1/2}^h, \eta_{n+1/2}, \phi_{n+1/2}^h) + \Delta t \Omega(X_n, \mathbf{u}_n; \phi_{n+1/2}^h), \end{aligned} \quad (6.32)$$

O primeiro termo do lado esquerdo da equação (6.32) pode ser decomposto da mesma maneira da equação (6.24), o termo $b(\mathbf{u}_{n+1/2}^h, \phi_{n+1/2}^h, \phi_{n+1/2}^h) = 0$ como explicado em Teman (2001), o termo $\left(\eta_{n+1} - \eta_n, \phi_{n+1/2}^h \right) = 0$ desde que χ é a projeção L^2 de X em W_h , e depois de aplicar a norma, tem-se que

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \|\phi_{n+1}^h\|^2 - \frac{1}{2} \|\phi_n^h\|^2 + \Delta t D_i \|\nabla \phi_{n+1/2}^h\|^2 = \Delta t D_i (\nabla \eta_{n+1/2}, \nabla \phi_{n+1/2}^h) + \\ & + \Delta t b(\varphi_{n+1/2}^h, X_{n+1/2}, \phi_{n+1/2}^h) - \Delta t b(\tau_n, X_{n+1/2}, \phi_{n+1/2}^h) - \\ & - \Delta t b(\mathbf{u}_{n+1/2}^h, \eta_{n+1/2}, \phi_{n+1/2}^h) + \Delta t \Omega(X_n, \mathbf{u}_n; \phi_{n+1/2}^h), \end{aligned} \quad (6.33)$$

Agora, trata-se termo a termo o lado direito da equação (6.33). Para o primeiro termo do lado direito, usou-se a desigualdade de Cauchy-Schwarz (6.1.4) e depois a desigualdade de Young (6.1.5) com $\epsilon = 1/6$, resultando em

$$\begin{aligned} \Delta t D_i (\nabla \eta_{n+1/2}, \nabla \phi_{n+1/2}^h) & \leq \Delta t D_i \|\nabla \eta_{n+1/2}\| \|\nabla \phi_{n+1/2}^h\| \\ & \leq \frac{\Delta t D_i}{12} \|\nabla \phi_{n+1/2}^h\|^2 + C \Delta t D_i \|\nabla \eta_{n+1/2}\|^2. \end{aligned} \quad (6.34)$$

No segundo, terceiro e quarto termos do lado direito da equação (6.33), usou-se o lema (6.1.1) e a desigualdade de Young com $\epsilon = D_i/6$, obtendo

$$\begin{aligned} & \Delta t b(\varphi_{n+1/2}^h, X_{n+1/2}, \phi_{n+1/2}^h) \leq \\ & \leq C \Delta t \|\nabla \varphi_{n+1/2}^h\| \|\nabla X_{n+1/2}\| \|\nabla \phi_{n+1/2}^h\| \\ & \leq \frac{\Delta t D_i}{12} \|\nabla \phi_{n+1/2}^h\|^2 + \frac{C \Delta t}{D_i} \|\nabla \varphi_{n+1/2}^h\|^2 \|\nabla X_{n+1/2}\|^2, \end{aligned} \quad (6.35)$$

$$\Delta t b(\tau_n, X_{n+1/2}, \phi_{n+1/2}^h) \leq$$

$$\begin{aligned}
&\leq C\Delta t \|\tau_n\|^{1/2} \|\nabla \tau_n\|^{1/2} \|\nabla X_{n+1/2}\| \|\nabla \phi_{n+1/2}^h\| \\
&\leq \frac{\Delta t D_i}{12} \|\nabla \phi_{n+1/2}^h\|^2 + \frac{C\Delta t}{D_i} \|\tau_n\| \|\nabla \tau_n\| \|\nabla X_{n+1/2}\|^2,
\end{aligned} \tag{6.36}$$

$$\begin{aligned}
&\Delta t b(\mathbf{u}_{n+1/2}^h, \eta_{n+1/2}, \phi_{n+1/2}^h) \leq \\
&\leq C\Delta t \|\mathbf{u}_{n+1/2}^h\|^{1/2} \|\nabla \mathbf{u}_{n+1/2}^h\|^{1/2} \|\nabla \eta_{n+1/2}\| \|\nabla \phi_{n+1/2}^h\| \\
&\leq \frac{\Delta t D_i}{12} \|\nabla \phi_{n+1/2}^h\|^2 + \frac{C\Delta t}{D_i} \|\mathbf{u}_{n+1/2}^h\| \|\nabla \mathbf{u}_{n+1/2}^h\| \|\nabla \eta_{n+1/2}\|^2.
\end{aligned} \tag{6.37}$$

Combinando as últimas estimativas com a equação (6.33), multiplicando por 2 e adicionando os termos de $n = 0$ a $n = N - 1$, resulta em

$$\begin{aligned}
&\|\phi_N^h\|^2 - \|\phi_0^h\|^2 + \Delta t D_i \frac{4}{3} \sum_{n=0}^{N-1} \|\nabla \phi_{n+1/2}^h\|^2 \leq C\Delta t D_i \sum_{n=0}^{N-1} \|\eta_{n+1/2}\|^2 + \\
&+ \frac{C\Delta t}{D_i} \sum_{n=0}^{N-1} \|\nabla \varphi_{n+1/2}^h\|^2 \|\nabla X_{n+1/2}\|^2 + \frac{C\Delta t}{D_i} \sum_{n=0}^{N-1} \|\tau_n\| \|\nabla \tau_n\| \|\nabla X_{n+1/2}\|^2 + \\
&+ \frac{C\Delta t}{D_i} \sum_{n=0}^{N-1} \|\mathbf{u}_{n+1/2}^h\| \|\nabla \mathbf{u}_{n+1/2}^h\| \|\nabla \eta_{n+1/2}\|^2 + \Delta t \sum_{n=0}^{N-1} |\Omega(X_n, \mathbf{u}_n; \phi_{n+1/2}^h)|.
\end{aligned} \tag{6.38}$$

Usando as propriedades de aproximação (6.6) e a definição (6.8), o primeiro termo do lado direito da equação (6.38) é dado por

$$\begin{aligned}
C\Delta t D_i \sum_{n=0}^{N-1} \|\eta_{n+1/2}\|^2 &\leq C\Delta t D_i \sum_{n=0}^N \|\eta_n\|^2 \leq C\Delta t D_i \sum_{n=0}^N h^{2r} |X_n|_{r+1}^2 \\
&\leq C D_i h^{2r} \|X\|_{2,r+1}^2,
\end{aligned} \tag{6.39}$$

Para o terceiro termo do lado direito, usa-se a desigualdade triangular, as propriedades (6.6), a desigualdade de Young e a definição de norma (6.8). Assim tem-se

$$\begin{aligned}
\frac{C\Delta t}{D_i} \sum_{n=0}^{N-1} \|\tau_n\| \|\nabla \tau_n\| \|\nabla X_{n+1/2}\|^2 &\leq \frac{C\Delta t}{D_i} \sum_{n=0}^{N-1} (\|\tau_n\| \|\nabla \tau_n\| + \|\tau_n\| \|\nabla \tau_{n+1}\| + \\
&\quad + \|\tau_{n+1}\| \|\nabla \tau_n\| + \|\tau_{n+1}\| \|\nabla \tau_{n+1}\|) \|\nabla X_{n+1/2}\|^2 \\
&\leq \frac{C\Delta t}{D_i} \sum_{n=0}^{N-1} (h^{k+1} |\mathbf{u}_{n+1}|_{k+1} h^k |\mathbf{u}_{n+1}|_{k+1} + h^{k+1} |\mathbf{u}_n|_{k+1} h^k |\mathbf{u}_n|_{k+1} + \\
&\quad + 2h^{k+1} |\mathbf{u}_n|_{k+1} h^k |\mathbf{u}_{n+1}|_{k+1}) \|\nabla X_{n+1/2}\|^2 \\
&\leq \frac{C\Delta t}{D_i} \sum_{n=0}^{N-1} h^{2k+1} (|\mathbf{u}_{n+1}|_{k+1}^2 \|\nabla X_{n+1/2}\|^2 + |\mathbf{u}_n|_{k+1}^2 \|\nabla X_{n+1/2}\|^2 + \\
&\quad + 2|\mathbf{u}_n|_{k+1} |\mathbf{u}_{n+1}|_{k+1} \|\nabla X_{n+1/2}\|^2)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\leq \frac{C}{D_i} h^{2k+1} \Delta t \sum_{n=0}^N |\mathbf{u}_n|_{k+1}^2 \|\nabla X_n\|^2 \\
&\leq \frac{C}{D_i} h^{2k+1} (\Delta t \sum_{n=0}^N |\mathbf{u}_n|_{k+1}^4 + \Delta t \sum_{n=0}^N \|\nabla X_n\|^4) \\
&\leq \frac{C}{D_i} h^{2k+1} (\|\mathbf{u}\|_{4,k+1}^4 + \|\nabla X\|_{4,0}^4) \tag{6.40}
\end{aligned}$$

e para o quarto termo, utiliza-se a desigualdade triangular, as propriedades de aproximação (6.6), a desigualdade de Young (6.1.5), a definição (6.8) e uma estimativa a priori (Lema (6.1.6)), resultando em

$$\begin{aligned}
&\frac{C\Delta t}{D_i} \sum_{n=0}^{N-1} \|\mathbf{u}_{n+1/2}^h\| \|\nabla \mathbf{u}_{n+1/2}^h\| \|\nabla \eta_{n+1/2}\|^2 \leq \\
&\leq \frac{C\Delta t}{D_i} \sum_{n=0}^{N-1} \|\nabla \mathbf{u}_{n+1/2}^h\| \|\nabla \eta_{n+1/2}\|^2 \\
&\leq \frac{C\Delta t}{D_i} \sum_{n=0}^{N-1} \|\nabla \mathbf{u}_{n+1/2}^h\| (\|\nabla \eta_{n+1}\|^2 + \|\nabla \eta_n\|^2) \\
&\leq \frac{C\Delta t}{D_i} \sum_{n=0}^{N-1} \|\nabla \mathbf{u}_{n+1/2}^h\| (h^{2r} |X_{n+1}|_{r+1}^2 + h^{2r} |X_n|_{r+1}^2) \\
&\leq \frac{C}{D_i} h^{2r} \Delta t \sum_{n=0}^N \|\nabla \mathbf{u}_{n+1/2}^h\| |X_n|_{r+1}^2 \\
&\leq \frac{C}{D_i} h^{2r} \left(\Delta t \sum_{n=0}^N \|\nabla \mathbf{u}_{n+1/2}^h\|^2 + \Delta t \sum_{n=0}^N |X_n|_{r+1}^4 \right) \\
&\leq \frac{C}{D_i} h^{2r} \left[\frac{1}{\nu} (\|\mathbf{u}_0^h\|^2 + \frac{\Delta t}{\nu} \sum_{n=0}^N \|f_{n+1/2}\|_*^2) + \|\nabla X\|_{4,r+1}^4 \right] \\
&\leq \frac{C}{D_i} h^{2r} \left[\frac{1}{\nu} (\|\mathbf{u}_0^h\|^2 + \frac{1}{\nu} \|f\|_{2,*}^2) + \|\nabla X\|_{4,r+1}^4 \right] \tag{6.41}
\end{aligned}$$

Agora, analisa-se o termo $\Omega(X_n, \mathbf{u}_n; \phi_{n+1/2}^h)$. No primeiro e segundo termos, usa-se as desigualdades de Cauchy-Schwartz (6.1.4), Young (6.1.5) e o Lema (6.1.2), obtendo

$$\begin{aligned}
&\Delta t \sum_{n=0}^{N-1} \left(\frac{X_{n-1} - X_n}{\Delta t} - \frac{\partial X}{\partial t}(t_{n+1/2}), \phi_{n+1/2}^h \right) \leq \\
&\leq \Delta t \sum_{n=0}^{N-1} \left\| \frac{X_{n-1} - X_n}{\Delta t} - \frac{\partial X}{\partial t}(t_{n+1/2}) \right\| \|\phi_{n+1/2}^h\| \\
&\leq \Delta t \sum_{n=0}^{N-1} \frac{1}{2} \left\| \frac{X_{n-1} - X_n}{\Delta t} - \frac{\partial X}{\partial t}(t_{n+1/2}) \right\|^2 + \Delta t \sum_{n=0}^{N-1} \frac{1}{2} \|\phi_{n+1/2}^h\|^2 \\
&\leq \sum_{n=0}^{N-1} \frac{\Delta t^4}{2560} \int_{t_n}^{t_{n+1}} \|X_{ttt}\|^2 dt + \Delta t \sum_{n=0}^{N-1} \frac{1}{2} \|\phi_{n+1/2}^h\|^2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\leq \frac{\Delta t^4}{2560} \|X_{ttt}\|_{2,0}^2 + \Delta t \sum_{n=0}^{N-1} \frac{1}{2} \|\phi_{n+1/2}^h\|^2. \\
&\Delta t \sum_{n=0}^{N-1} (\nabla X_{n+1/2} - \nabla X(t_{n+1/2}), \nabla \phi_{n+1/2}^h) \leq \\
&\leq \Delta t \sum_{n=0}^{N-1} \|\nabla X_{n+1/2} - \nabla X(t_{n+1/2})\| \|\nabla \phi_{n+1/2}^h\| \\
&\leq \Delta t \sum_{n=0}^{N-1} \frac{C}{D_i} \|\nabla X_{n+1/2} - \nabla X(t_{n+1/2})\|^2 + \Delta t \sum_{n=0}^{N-1} \frac{D_i}{6} \|\nabla \phi_{n+1/2}^h\|^2 \\
&\leq \sum_{n=0}^{N-1} \frac{C}{D_i} \frac{\Delta t^4}{48} \int_{t_n}^{t_{n+1}} \|X_{tt}\|^2 dt + \Delta t \sum_{n=0}^{N-1} \frac{D_i}{6} \|\nabla \phi_{n+1/2}^h\|^2 \\
&\leq \frac{C\Delta t^4}{D_i} \|X_{tt}\|_{2,0}^2 + \Delta t \sum_{n=0}^{N-1} \frac{D_i}{6} \|\nabla \phi_{n+1/2}^h\|^2. \tag{6.42}
\end{aligned}$$

Depois de analisar a subtração dos termos não lineares, adiciona-se e subtrai-se um termo e depois aplica-se o Lema (6.1.1), a desigualdade de Young (6.1.5) com $\epsilon = D_i/3$ e o Lema (6.1.2), para obter

$$\begin{aligned}
&\Delta t \sum_{n=0}^{N-1} b(\mathbf{u}_{n+1/2}, X_{n+1/2}, \phi_{n+1/2}^h) - \Delta t \sum_{n=0}^{N-1} b(u(t_{n+1/2}), X(t_{n+1/2}), \phi_{n+1/2}^h) \leq \\
&\leq \Delta t \sum_{n=0}^{N-1} b(\mathbf{u}_{n+1/2} - u(t_{n+1/2}), X_{n+1/2}, \phi_{n+1/2}^h) + \\
&\quad + \Delta t \sum_{n=0}^{N-1} b(u(t_{n+1/2}), X_{n+1/2} - X(t_{n+1/2}), \phi_{n+1/2}^h) \\
&\leq \Delta t \sum_{n=0}^{N-1} (C \|\nabla(\mathbf{u}_{n+1/2} - u(t_{n+1/2}))\| \|\nabla X_{n+1/2}\| + \\
&\quad + C \|\nabla u(t_{n+1/2})\| \|\nabla(X(t_{n+1/2}) - X_{n+1/2})\|) \|\nabla \phi_{n+1/2}^h\| \\
&\leq \Delta t \sum_{n=0}^{N-1} \left(\frac{C}{D_i} \|\nabla(\mathbf{u}_{n+1/2} - u(t_{n+1/2}))\|^2 \|\nabla X_{n+1/2}\|^2 + \right. \\
&\quad \left. + \frac{C}{D_i} \|\nabla u(t_{n+1/2})\|^2 \|\nabla(X(t_{n+1/2}) - X_{n+1/2})\|^2 \right) + \Delta t \sum_{n=0}^{N-1} \frac{D_i}{6} \|\nabla \phi_{n+1/2}^h\|^2 \\
&\leq \Delta t \sum_{n=0}^{N-1} \frac{C}{D_i} \left(\|\nabla X_{n+1/2}\|^2 \frac{\Delta t^3}{48} \int_{t_n}^{t_{n+1}} \|\nabla \mathbf{u}_{tt}\|^2 dt + \right. \\
&\quad \left. + \|\nabla u(t_{n+1/2})\|^2 \frac{\Delta t^3}{48} \int_{t_n}^{t_{n+1}} \|\nabla X_{tt}\|^2 dt \right) + \Delta t \sum_{n=0}^{N-1} \frac{D_i}{6} \|\nabla \phi_{n+1/2}^h\|^2 \\
&\leq \sum_{n=0}^{N-1} \frac{C}{D_i} \frac{\Delta t^4}{96} \left(\|\nabla X_{n+1/2}\|^4 + \int_{t_n}^{t_{n+1}} \|\nabla \mathbf{u}_{tt}\|^4 dt + \|\nabla u(t_{n+1/2})\|^4 + \right. \\
&\quad \left. + \int_{t_n}^{t_{n+1}} \|\nabla X_{tt}\|^4 dt \right) + \Delta t \sum_{n=0}^{N-1} \frac{D_i}{6} \|\nabla \phi_{n+1/2}^h\|^2 \tag{6.43}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \Delta t \sum_{n=0}^{N-1} b(\mathbf{u}_{n+1/2}, X_{n+1/2}, \phi_{n+1/2}^h) - \Delta t \sum_{n=0}^{N-1} b(u(t_{n+1/2}), X(t_{n+1/2}), \phi_{n+1/2}^h) \leq \\
& \leq \frac{C}{D_i} \frac{\Delta t^4}{96} (\|\nabla X_{n+1/2}\|^4 + \|\nabla \mathbf{u}_{tt}\|_{4,0}^4 + \|\nabla u(t_{n+1/2})\|^4 + \|\nabla X_{tt}\|_{4,0}^4) + \\
& \quad + \Delta t \sum_{n=0}^{N-1} \frac{D_i}{6} \|\nabla \phi_{n+1/2}^h\|^2. \tag{6.44}
\end{aligned}$$

No termo fonte, usa-se as desigualdades de Cauchy-Schwartz (6.1.4) e Young (6.1.5), e o Lema (6.1.2), ou seja,

$$\begin{aligned}
& \Delta t \sum_{n=0}^{N-1} (S(t_{n+1/2}) - S_{n+1/2}, \phi_{n+1/2}^h) \leq \\
& \leq \Delta t \sum_{n=0}^{N-1} \|S(t_{n+1/2}) - S_{n+1/2}\| \|\phi_{n+1/2}^h\| \\
& \leq \Delta t \sum_{n=0}^{N-1} \frac{1}{2} \|S(t_{n+1/2}) - S_{n+1/2}\|^2 + \Delta t \sum_{n=0}^{N-1} \frac{1}{2} \|\phi_{n+1/2}^h\|^2 \\
& \leq \sum_{n=0}^{N-1} \frac{\Delta t^4}{96} \int_{t_n}^{t_{n+1}} \|S_{tt}\|^2 dt + \Delta t \sum_{n=0}^{N-1} \frac{1}{2} \|\phi_{n+1/2}^h\|^2 \\
& \leq \frac{\Delta t^4}{96} \|S_{tt}\|_{2,0}^2 + \Delta t \sum_{n=0}^{N-1} \frac{1}{2} \|\phi_{n+1/2}^h\|^2. \tag{6.45}
\end{aligned}$$

Combinando as estimativas, o erro de consistência na equação (6.38) é dado por

$$\begin{aligned}
& \Delta t \sum_{n=0}^{N-1} |\Omega(X_n, \mathbf{u}_n; \phi_{n+1/2}^h)| \leq \sum_{n=0}^{N-1} \Delta t \|\phi_{n+1/2}^h\| + \sum_{n=0}^{N-1} \Delta t \frac{D_i}{3} \|\phi_{n+1/2}^h\|^2 + \\
& + C \Delta t^4 (\|X_{ttt}\|_{2,0}^2 + \|S_{tt}\|_{2,0}^2) + C \frac{\Delta t^4}{D_i} (\|X_{tt}\|_{2,0}^2 + \|\nabla X_{n+1/2}\|^4 + \\
& \quad + \|\nabla \mathbf{u}_{tt}\|_{4,0}^4 + \|\nabla u(t_{n+1/2})\|^4 + \|\nabla X_{tt}\|_{4,0}^4). \tag{6.46}
\end{aligned}$$

Substituindo a equação (6.46) na equação (6.38) e assumindo que $\|\phi_0^h\| = 0$, resulta em

$$\begin{aligned}
& \|\phi_N^h\|^2 + \Delta t D_i \sum_{n=0}^{N-1} \|\nabla \phi_{n+1/2}^h\|^2 \leq \sum_{n=0}^{N-1} \Delta t \|\phi_{n+1/2}^h\| + C D_i h^{2r} \|X\|_{2,r+1}^2 + \\
& + \frac{C \Delta t}{D_i} \sum_{n=0}^{N-1} \|\nabla \phi_{n+1/2}^h\|^2 \|\nabla X_{n+1/2}\|^2 + \frac{C}{D_i} h^{2k+1} (\|\mathbf{u}\|_{4,k+1}^4 + \|\nabla X\|_{4,0}^4) + \\
& \quad + \frac{C}{D_i} h^{2r} \left[\frac{1}{\nu} (\|\mathbf{u}_0^h\|^2 + \frac{1}{\nu} \|f\|_{2,*}^2) + \|X\|_{4,r+1}^4 \right] +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + C \frac{\Delta t^4}{D_i} (D_i \|X_{ttt}\|_{2,0}^2 + D_i \|S_{tt}\|_{2,0}^2 + \|X_{tt}\|_{2,0}^2 + \\
& + \|\nabla X_{n+1/2}\|^4 + \|\nabla \mathbf{u}_{tt}\|_{4,0}^4 + \|\nabla u(t_{n+1/2})\|^4 + \|\nabla X_{tt}\|_{4,0}^4).
\end{aligned} \tag{6.47}$$

Sabendo que Δt é suficientemente pequeno, ou seja, $\Delta t < C$, usa-se o lema de Gronwall discreto (6.1.3), para obter

$$\begin{aligned}
& \|\phi_N^h\|^2 + \Delta t D_i \sum_{n=0}^{N-1} \|\nabla \phi_{n+1/2}^h\|^2 \leq C D_i h^{2r} \|X\|_{2,r+1}^2 + \\
& + \frac{C \Delta t}{D_i} \sum_{n=0}^{N-1} \|\nabla \varphi_{n+1/2}^h\|^2 \|\nabla X_{n+1/2}\|^2 + \frac{C}{D_i} h^{2k+1} (\|\mathbf{u}\|_{4,k+1}^4 + \|\nabla X\|_{4,0}^4) + \\
& + \frac{C}{D_i} h^{2r} \left[\frac{1}{\nu} (\|\mathbf{u}_0^h\|^2 + \frac{1}{\nu} \|f\|_{2,*}^2) + \|X\|_{4,r+1}^4 \right] + \\
& + C \frac{\Delta t^4}{D_i} (D_i \|X_{ttt}\|_{2,0}^2 + D_i \|S_{tt}\|_{2,0}^2 + \|X_{tt}\|_{2,0}^2 + \\
& + \|\nabla X_{n+1/2}\|^4 + \|\nabla \mathbf{u}_{tt}\|_{4,0}^4 + \|\nabla u(t_{n+1/2})\|^4 + \|\nabla X_{tt}\|_{4,0}^4).
\end{aligned} \tag{6.48}$$

Note que

$$\begin{aligned}
C \Delta t \sum_{n=0}^{N-1} \|\nabla \varphi_{n+1/2}^h\|^2 & \leq C \Delta t \sum_{n=0}^{N-1} \|\nabla \tau_{n+1/2}\|^2 + C \Delta t \sum_{n=0}^{N-1} \|\nabla e_{n+1/2}^u\|^2 \\
& \leq C \Delta t \sum_{n=0}^N h^{2k} |\nabla u_n|_{k+1}^2 + C \Delta t \sum_{n=0}^{N-1} \|\nabla e_{n+1/2}^u\|^2 \\
& \leq C h^{2k} \|\nabla u\|_{2,k+1}^2 + C \Delta t \sum_{n=0}^{N-1} \|\nabla e_{n+1/2}^u\|^2,
\end{aligned} \tag{6.49}$$

O segundo termo do lado direito da equação (6.49) pode ser descrito pela desigualdade (4.66), ou seja,

$$\begin{aligned}
& C \Delta t \sum_{n=0}^{N-1} \|\nabla \varphi_{n+1/2}^h\|^2 \leq C h^{2k} \|\nabla u\|_{2,k+1}^2 + \\
& + \frac{C}{\nu^{1/2}} (B(\Delta t, h) + C \nu^{1/2} \Delta t^2 \|\mathbf{u}_{tt}\|_{2,0} + C \nu^{1/2} h^k \|\mathbf{u}\|_{2,k+1})^2.
\end{aligned} \tag{6.50}$$

Assim, a equação (6.48) resulta em

$$\begin{aligned}
& \|\phi_N^h\|^2 + \Delta t D_i \sum_{n=0}^{N-1} \|\nabla \phi_{n+1/2}^h\|^2 \leq C D_i h^{2r} \|X\|_{2,r+1}^2 + \\
& + \frac{C}{D_i} \left[h^{2k} \|\nabla u\|_{2,k+1}^2 + \left(\frac{C}{\nu^{1/2}} B(\Delta t, h) + C \Delta t^2 \|\mathbf{u}_{tt}\|_{2,0} + \right. \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +Ch^k \|\mathbf{u}\|_{2,k+1})^2] \|\nabla X_{n+1/2}\|^2 + \frac{C}{D_i} h^{2k+1} (\|\mathbf{u}\|_{4,k+1}^4 + \|\nabla X\|_{4,0}^4) + \\
& \quad + \frac{C}{D_i} h^{2r} \left[\frac{1}{\nu} (\|\mathbf{u}_0^h\|^2 + \frac{1}{\nu} \|f\|_{2,*}^2) + \|X\|_{4,r+1}^4 \right] + \\
& + C \frac{\Delta t^4}{D_i} (D_i \|X_{ttt}\|_{2,0}^2 + D_i \|S_{tt}\|_{2,0}^2 + \|X_{tt}\|_{2,0}^2 + \|\nabla X_{n+1/2}\|^4 + \\
& \quad + \|\nabla \mathbf{u}_{tt}\|_{4,0}^4 + \|\nabla u(t_{n+1/2})\|^4 + \|\nabla X_{tt}\|_{4,0}^4). \tag{6.51}
\end{aligned}$$

Para obter a primeira desigualdade mostrada em (6.26) aplica-se a desigualdade triangular, isto é, $\|\phi_M^h\| = \|e_M^X - \eta_M\| \geq \|e_M^X\| - \|\eta_M\|$, e então usa-se (6.6),

$$\begin{aligned}
\|e^X\|_{\infty,0}^2 & \leq CD_i h^{2r} \|X\|_{2,r+1}^2 + \frac{C}{D_i} h^{2k+1} (\|\mathbf{u}\|_{4,k+1}^4 + \|\nabla X\|_{4,0}^4) + \\
& \quad + \frac{C}{D_i} \left[h^{2k} \|\nabla u\|_{2,k+1}^2 + \left(\frac{C}{\nu^{1/2}} B(\Delta t, h) + C\Delta t^2 \|\mathbf{u}_{tt}\|_{2,0} + \right. \right. \\
& \quad \quad \left. \left. + Ch^k \|\mathbf{u}\|_{2,k+1} \right)^2 \right] \|\nabla X_{n+1/2}\|^2 + \\
& \quad + \frac{C}{D_i} h^{2r} \left[\frac{1}{\nu} (\|\mathbf{u}_0^h\|^2 + \frac{1}{\nu} \|f\|_{2,*}^2) + \|X\|_{4,r+1}^4 \right] + \\
& + C \frac{\Delta t^4}{D_i} (D_i \|X_{ttt}\|_{2,0}^2 + D_i \|S_{tt}\|_{2,0}^2 + \|X_{tt}\|_{2,0}^2 + \|\nabla X_{n+1/2}\|^4 + \\
& \quad + \|\nabla \mathbf{u}_{tt}\|_{4,0}^4 + \|\nabla u(t_{n+1/2})\|^4 + \|\nabla X_{tt}\|_{4,0}^4) + \|\eta\|_{\infty,0}^2. \tag{6.52}
\end{aligned}$$

Tomando a raiz quadrada, obtém-se

$$\begin{aligned}
\|X - X^h\|_{\infty,0} & \leq CD_i^{1/2} h^r \|X\|_{2,r+1} + \frac{C}{D_i^{1/2}} h^{k+1/2} (\|\mathbf{u}\|_{4,k+1}^2 + \\
\|\nabla X\|_{4,0} & + \frac{C}{D_i^{1/2}} \left[h^k \|\nabla u\|_{2,k+1} + \frac{C}{\nu^{1/2}} B(\Delta t, h) + C\Delta t^2 \|\mathbf{u}_{tt}\|_{2,0} + \right. \\
& \quad \left. + Ch^k \|\mathbf{u}\|_{2,k+1} \right] \|\nabla X_{n+1/2}\| + \\
& \quad + \frac{C}{D_i^{1/2}} h^r \left[\frac{1}{\nu^{1/2}} (\|\mathbf{u}_0^h\| + \frac{1}{\nu^{1/2}} \|f\|_{2,*}) + \|X\|_{4,r+1}^2 \right] + \\
& + C \frac{\Delta t^2}{D_i^{1/2}} (D_i^{1/2} \|X_{ttt}\|_{2,0} + D_i^{1/2} \|S_{tt}\|_{2,0} + \|X_{tt}\|_{2,0} + \|\nabla X_{n+1/2}\|^2 + \\
& \quad + \|\nabla \mathbf{u}_{tt}\|_{4,0}^2 + \|\nabla u(t_{n+1/2})\|^2 + \|\nabla X_{tt}\|_{4,0}^2) + Ch^{r+1} \|X\|_{\infty,r+1}. \tag{6.53}
\end{aligned}$$

Defina $A(\Delta t, h)$ tal que

$$\begin{aligned}
A(\Delta t, h) & := CD_i^{1/2} h^r \|X\|_{2,r+1} + \frac{C}{D_i^{1/2}} h^{k+1/2} (\|\mathbf{u}\|_{4,k+1}^2 + \|\nabla X\|_{4,0}^2) + \\
& \quad + \frac{C}{D_i^{1/2}} \left[h^k \|\nabla u\|_{2,k+1} + \frac{C}{\nu^{1/2}} B(\Delta t, h) + C\Delta t^2 \|\mathbf{u}_{tt}\|_{2,0} + \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + Ch^k \|\mathbf{u}\|_{2,k+1} \|\nabla X_{n+1/2}\| + \\
& + \frac{C}{D_i^{1/2}} h^r \left[\frac{1}{\nu^{1/2}} (\|\mathbf{u}_0^h\| + \frac{1}{\nu^{1/2}} \|f\|_{2,*}) + \|X\|_{4,r+1}^2 \right] + \\
& + C \frac{\Delta t^2}{D_i^{1/2}} (D_i^{1/2} \|X_{ttt}\|_{2,0} + D_i^{1/2} \|S_{tt}\|_{2,0} + \|X_{tt}\|_{2,0} + \|\nabla X_{n+1/2}\|^2 + \\
& + \|\nabla \mathbf{u}_{tt}\|_{4,0}^2 + \|\nabla u(t_{n+1/2})\|^2 + \|\nabla X_{tt}\|_{4,0}^2). \tag{6.54}
\end{aligned}$$

Assim, tem-se o resultado (6.26). Para a segunda desigualdade (6.27) usa-se o seguinte,

$$\begin{aligned}
& \|\nabla(X(t_{n+1/2}) - X_{n+1/2}^h)\|^2 \leq \\
& \leq \|\nabla(X(t_{n+1/2}) - X_{n+1/2})\|^2 + \|\nabla \eta_{n+1/2}\|^2 + \|\phi_{n+1/2}^h\|^2 \\
& \leq \frac{\Delta t^3}{48} \int_{t_n}^{t_{n+1}} \|\nabla X_{tt}\|^2 dt + Ch^{2r} |X_{n+1}|_{r+1}^2 + Ch^{2r} |X_n|_{r+1}^2 + \|\phi_{n+1/2}^h\|^2. \tag{6.55}
\end{aligned}$$

Assim sendo, a equação (6.51) pode ser escrita como

$$\begin{aligned}
\Delta t D_i \sum_{n=0}^{N-1} \|\nabla(X_{n+1/2} - X_{n+1/2}^h)\|^2 & \leq CD_i h^{2r} \|X\|_{2,r+1}^2 + \frac{C}{D_i} h^{2k+1} (\|\mathbf{u}\|_{4,k+1}^4 + \\
& + \|\nabla X\|_{4,0}^4) + \frac{C}{D_i} \left[h^{2k} \|\nabla u\|_{2,k+1}^2 + \left(\frac{C}{\nu^{1/2}} B(\Delta t, h) + C \Delta t^2 \|\mathbf{u}_{tt}\|_{2,0} + \right. \right. \\
& \left. \left. + Ch^k \|\mathbf{u}\|_{2,k+1} \right)^2 \right] \|\nabla X_{n+1/2}\|^2 + \frac{C}{D_i} h^{2r} \left[\frac{1}{\nu} (\|\mathbf{u}_0^h\|^2 + \frac{1}{\nu} \|f\|_{2,*}^2) + \right. \\
& \left. + \|X\|_{4,r+1}^4 \right] + C \frac{\Delta t^4}{D_i} (D_i \|X_{ttt}\|_{2,0}^2 + D_i \|S_{tt}\|_{2,0}^2 + \|X_{tt}\|_{2,0}^2 + \|\nabla X_{n+1/2}\|^4 + \\
& + \|\nabla \mathbf{u}_{tt}\|_{4,0}^4 + \|\nabla u(t_{n+1/2})\|^4 + \|\nabla X_{tt}\|_{4,0}^4) + D_i \sum_{n=0}^{N-1} \frac{\Delta t^4}{48} \int_{t_n}^{t_{n+1}} \|\nabla X_{tt}\|^2 dt + \\
& + \Delta t D_i \sum_{n=0}^{N-1} Ch^{2r} |X_{n+1}|_{r+1}^2 + \Delta t D_i \sum_{n=0}^{N-1} Ch^{2r} |X_n|_{r+1}^2, \tag{6.56}
\end{aligned}$$

ou seja,

$$\begin{aligned}
\left(\Delta t D_i \sum_{n=0}^{N-1} \|\nabla(X_{n+1/2} - X_{n+1/2}^h)\|^2 \right)^{1/2} & \leq A(\Delta t, h) + CD_i^{1/2} \Delta t^2 \|\nabla X_{tt}\|_{2,0} + \\
& + CD_i^{1/2} h^r \|X\|_{2,r+1} \quad \square \tag{6.57}
\end{aligned}$$