

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

**Simulação de uma Célula a Combustível a  
Etanol Direto por meio de Diferenças Finitas**

por

**NEEMIAS RODRIGUES DE VARGAS**

Novembro  
2024

# Simulação de uma Célula a Combustível a Etanol Direto por meio de Diferenças Finitas

por

**NEEMIAS RODRIGUES DE VARGAS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Matemática Aplicada do Instituto de Matemática e Estatística da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Matemática Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Álvaro Luiz de Bortoli

Novembro  
2024

## CIP - CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO

**Vargas, Neemias Rodrigues de**

Simulação de uma Célula a Combustível a Etanol Direto por meio de Diferenças Finitas / Neemias Rodrigues de Vargas.— Porto Alegre: PPGMAp da UFRGS, 2024.

94 p.: il.

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Matemática Aplicada, Porto Alegre, 2024.

Orientador: De Bortoli, Álvaro Luiz

"O impossível é apenas uma fronteira não explorada do possível."

# AGRADECIMENTOS

Gostaria de dedicar este trabalho com a mais profunda gratidão e carinho a pessoas especiais que me acompanharam em cada passo desta jornada.

Ao meu tio Jeremias Mateus Rodrigues (in memoriam), que foi mais que um tio, foi um pai para mim. Sua sabedoria, apoio e os ensinamentos que me deu permanecerão eternos em meu coração. Ele moldou quem sou hoje, e seu legado de amor e generosidade viverá para sempre em mim.

À minha mãe, Liane Beatriz, mulher de uma força incomparável, que com seu exemplo de coragem e perseverança, ensinou-me o valor da determinação e da luta diária.

Aos meus irmãos, que me deram apoio em cada momento, celebrando as conquistas e superando juntos as dificuldades.

Aos meus filhos, Nathan Neemias e Michele, que são a maior razão pela qual sigo adiante. Vocês são meu maior orgulho.

À minha esposa, Dienifer Najara, minha companheira inabalável. Você esteve ao meu lado nos momentos mais difíceis.

Ao meu orientador, Álvaro Luiz De Bortoli, pela paciência e apoio ao longo deste trabalho.

# RESUMO

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de um modelo bidimensional não isotérmico para células a combustível a etanol direto (DEFC), que simula o fluxo interno da célula, a resistência ao transporte de massa, as perdas sobrepotenciais e a voltagem de operação. O modelo é fundamentado nas equações de Navier-Stokes e integra equações para calcular as perdas sobrepotenciais decorrentes da ativação, resistência ôhmica e concentração, fatores que impactam o desempenho da célula. A variação da concentração das espécies químicas na superfície do catalisador é considerada para estimar as perdas e calcular a tensão de operação da célula com base nas condições iniciais estabelecidas. A discretização das equações foi realizada utilizando o método de diferenças finitas. A integração das velocidades foi feita via método de Runge-Kutta simplificado e a pressão foi atualizada via método de Gauss-Seidel iterativo. A validação do modelo foi realizada por meio da comparação dos resultados com dados experimentais da literatura, demonstrando boa concordância, especialmente no que se refere às frações molares das espécies químicas envolvidas. O etanol no ânodo e o oxigênio no cátodo seguem comportamentos esperados, com as reações de oxidação e redução correspondendo aos resultados experimentais. Embora o modelo seja eficaz, ele apresenta algumas limitações, como a simplificação das reações químicas e a suposição de condições ideais de operação, que podem não refletir com precisão variáveis reais, como controle de temperatura e umidade da membrana. O modelo também assume uma membrana uniforme, o que pode não representar adequadamente sistemas com membranas não ideais ou variáveis. O desempenho da DEFC é analisado em função da escolha da membrana, da tensão de operação, da temperatura e da potência gerada, destacando a importância de melhorar a condutividade iônica e reduzir o crossover de etanol para aumentar a eficiência. O estudo contribui para o entendimento do desempenho das DEFCs, com foco na aplicação das células em sistemas de energia limpa e sustentável, como veículos elétricos e fontes estacionárias. As análises realizadas indicam que o controle da temperatura de operação e a escolha de membranas adequadas podem otimizar a eficiência e a potência da DEFC. Este trabalho não apenas amplia o conhecimento sobre o comportamento das DEFCs, mas também sugere direções futuras para a otimização de tecnologias, visando sua aplicação em sistemas energéticos mais amplos e sustentáveis.

**Palavras-chave:** Célula a combustível a etanol direto, Modelo matemático não isotérmico, Perdas sobrepotenciais, Método de diferenças finitas, Método Runge-Kutta simplificado, Método de Gauss-Seidel iterativo.

# ABSTRACT

This work presents the development of a two-dimensional non-isothermal model for Direct Ethanol Fuel Cells (DEFC), which simulates the internal flow of the cell, mass transport resistance, overpotential losses, and operating voltage. The model is based on the Navier-Stokes equations and integrates equations to calculate overpotential losses due to activation, ohmic resistance, and concentration, factors that impact the cell's performance. The variation in the concentration of chemical species on the catalyst surface is considered to estimate the losses and calculate the cell's operating voltage based on the established initial conditions. The discretization of the equations was performed using the finite difference method. The integration of velocities was done via the simplified Runge-Kutta method and the pressure was updated via the iterative Gauss-Seidel method. The model's validation was carried out by comparing the results with experimental data from the literature, showing good agreement, especially regarding the molar fractions of the involved chemical species. Ethanol at the anode and oxygen at the cathode exhibit expected behaviors, with the oxidation and reduction reactions matching the experimental results. Although the model is effective, it presents some limitations, such as the simplification of chemical reactions and the assumption of ideal operating conditions, which may not accurately reflect real variables, such as temperature and membrane humidity control. The model also assumes a uniform membrane, which may not adequately represent systems with non-ideal or variable membranes. The performance of the DEFC is analyzed in terms of membrane choice, operating voltage, temperature, and generated power, highlighting the importance of improving ionic conductivity and reducing ethanol crossover to increase efficiency. The study contributes to understanding the performance of DEFCs, focusing on the application of these cells in clean and sustainable energy systems, such as electric vehicles and stationary power sources. The analyses indicate that controlling operating temperature and selecting appropriate membranes can optimize DEFC efficiency and power. This work not only expands knowledge of DEFC behavior but also suggests future directions for optimizing technologies, aiming for their application in broader and more sustainable energy systems.

**Keywords:** Direct ethanol fuel cell, Non-isothermal mathematical model, Overpotential losses, Finite difference method, Simplified Runge-Kutta method, Gauss-Seidel iterative method.

# SUMÁRIO

RESUMO . . . . .	v
LISTA DE FIGURAS . . . . .	ix
LISTA DE TABELAS . . . . .	x
LISTA DE SÍMBOLOS . . . . .	xi
SÍMBOLOS GREGOS, SUBSCRITOS E SOBRESCRITOS . . . . .	xii
LISTA DE SIGLAS . . . . .	xiii
<b>1 INTRODUÇÃO . . . . .</b>	<b>14</b>
<b>1.1 Motivação . . . . .</b>	<b>15</b>
<b>1.2 Objetivos . . . . .</b>	<b>16</b>
1.2.1 Objetivo Geral . . . . .	16
1.2.2 Objetivos Específicos . . . . .	16
1.2.2.1 Modelagem matemática . . . . .	16
1.2.2.2 Simulação dos campos físico-químicos . . . . .	17
1.2.2.3 Implementação numérica . . . . .	17
1.2.2.4 Validação do modelo . . . . .	17
<b>1.3 Organização do Documento . . . . .</b>	<b>17</b>
<b>2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL . . . . .</b>	<b>19</b>
<b>2.1 Células a Combustível a Etanol Direto (DEFC) . . . . .</b>	<b>21</b>
<b>2.2 Transição Energética . . . . .</b>	<b>23</b>
<b>2.3 Revisão Bibliográfica Sobre Célula a Combustível a Etanol Direto . . . . .</b>	<b>24</b>
<b>3 MODELO MATEMÁTICO . . . . .</b>	<b>29</b>
<b>3.1 Equações Modeladoras . . . . .</b>	<b>29</b>
3.1.1 Equação da conservação de massa . . . . .	29
3.1.2 Equação da quantidade de movimento . . . . .	30
3.1.3 Equação para pressão . . . . .	32
3.1.4 Equação das espécies . . . . .	33
3.1.5 Equação da conservação de energia . . . . .	34
<b>3.2 Passagem do Etanol pela Membrana . . . . .</b>	<b>36</b>
<b>3.3 Taxas de Consumo e Produção de Espécies . . . . .</b>	<b>38</b>
<b>3.4 Perdas Sobrepotenciais . . . . .</b>	<b>39</b>
3.4.1 Sobrepotencial de ativação . . . . .	42
3.4.2 Perdas ôhmicas . . . . .	42
3.4.3 Sobrepotencial de concentração . . . . .	43

3.5	Equacionamento na DEFC . . . . .	47
3.6	Equacionamento nas Camadas de Difusão e Catalisadora da DEFC	49
3.6.1	Lei de Fick . . . . .	49
3.6.2	Lei de Darcy . . . . .	50
4	<b>PROCEDIMENTOS NUMÉRICOS</b>	<b>52</b>
4.1	Obtenção da Malha Computacional . . . . .	52
4.2	Método de Diferenças Finitas . . . . .	53
4.2.1	Aplicação das condições iniciais e de contorno . . . . .	55
4.3	Integração no Tempo . . . . .	59
4.3.1	Método de Gauss-Seidel iterativo . . . . .	60
4.3.2	Método Runge-Kutta simplificado . . . . .	61
4.4	Fluxograma do Código Computacional . . . . .	62
5	<b>RESULTADOS NUMÉRICOS</b>	<b>65</b>
5.1	Escoamento na Célula a Combustível . . . . .	65
5.2	Distribuição das Espécies no Interior da Célula . . . . .	67
5.2.1	Resultados no lado do ânodo . . . . .	67
5.2.2	Efeito <i>crossover</i> . . . . .	72
5.2.3	Resultados no lado do cátodo . . . . .	73
5.3	Temperatura e Aquecimento da DEFC . . . . .	76
5.4	Curva de Polarização . . . . .	79
5.5	Influência da Membrana na Potência da DEFC . . . . .	80
6	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b>	<b>84</b>
6.1	Conclusões . . . . .	84
6.2	Perspectivas . . . . .	85

# LISTA DE FIGURAS

2.1	Representação bidimensional da DEFC. . . . .	19
2.2	Lado do ânodo e cátodo da DEFC. . . . .	21
3.1	Voltagem teórica de uma DEFC. . . . .	40
4.1	Malha bidimensional da DEFC. . . . .	53
4.2	Condições iniciais e de contorno da DEFC. . . . .	56
4.3	Fluxograma do código computacional desenvolvido em Fortran 90. . . . .	64
5.1	Isolinhas de velocidade no ânodo e no cátodo da DEFC. . . . .	66
5.2	Perfil de velocidade no ânodo e no cátodo da DEFC. . . . .	67
5.3	Densidade de corrente limitante vs. concentração de etanol. . . . .	68
5.4	Fração molar de etanol no catalisador anódico para $T_0 = 363K$ . . . . .	70
5.5	Fração molar de água no catalisador anódico para $T_0 = 363K$ . . . . .	71
5.6	Formação de dióxido de carbono e acetaldeído na camada do catalisador anódico para $T_0 = 363K$ . . . . .	72
5.7	Passagem de etanol na membrana para concentrações de 1M, 2M, 4M e 5M para $T_0 = 348K$ . . . . .	73
5.8	Fração molar de Oxigênio na superfície do catalisador catódico para $T_0 = 363K$ . . . . .	74
5.9	Fração molar de vapor d'água ( $H_2O_{(g)}$ ) na superfície do catalisador catódico para $T_0 = 363K$ . . . . .	75
5.10	Aquecimento da célula no ânodo e cátodo em relação à densidade de corrente para $T_0 = 348K$ . . . . .	77
5.11	Temperatura da mistura de etanol e água na camada do catalisador anódico para temperaturas iniciais de 333K, 348K e 363K. . . . .	78
5.12	Temperatura da mistura de etanol e água na camada do catalisador catódico para temperaturas iniciais de 333K, 348K e 363K. . . . .	78
5.13	Gráfico da tensão vs. densidade de corrente para $T_0 = 348K$ . . . . .	80
5.14	Substituição da membrana para verificar a densidade de potência da DEFC para $T_0 = 363K$ . . . . .	82
5.15	Comparação da tensão em relação à densidade de corrente para duas concentrações de etanol para $T_0 = 373K$ . . . . .	83

# LISTA DE TABELAS

2.1	Modelos de Células a Combustível. . . . .	20
3.1	Termo fonte $S_u$ e fator de correção da porosidade $D_\epsilon$ no ânodo e no cátodo. . . . .	32
3.2	Termo fonte $S_k$ no ânodo. . . . .	33
3.3	Termo fonte $S_k$ no cátodo. . . . .	34
3.4	Termo fonte $S_T$ no ânodo e no cátodo. . . . .	35
3.5	Modelo de membrana e espessura. . . . .	37
3.6	Parâmetros que são dependentes da temperatura. . . . .	44
3.7	Parâmetros utilizados no modelo 2D não isotérmico da DEFC. . . . .	45
3.8	Parâmetros dependentes da temperatura e do catalisador. . . . .	46
3.9	Parâmetros de operação na entrada da DEFC. . . . .	46
3.10	Equações nos canais de entrada e saída, camada de difusão e camada catalisadora no ânodo da DEFC. . . . .	47
3.11	Equações nos canais de entrada e saída, camada de difusão e camada catalisadora no cátodo da DEFC. . . . .	48
3.12	Coefficiente de porosidade e termos fontes na DEFC no ânodo. . . . .	48
3.13	Coefficiente de porosidade e termos fontes na DEFC no cátodo. . . . .	49
4.1	Condições de contorno na parte superior do ânodo e do cátodo. . . . .	57
4.2	Condições de contorno na parte inferior do ânodo e do cátodo. . . . .	57
4.3	Condições de contorno paredes horizontais de entrada e saída do ânodo. . . . .	57
4.4	Condições de contorno paredes horizontais de entrada e saída do cátodo. . . . .	57
4.5	Paredes verticais do ânodo. . . . .	58
4.6	Paredes verticais do cátodo. . . . .	58
4.7	Condições de contorno na entrada do ânodo. . . . .	58
4.8	Condições de contorno na saída do ânodo. . . . .	58
4.9	Condições de contorno na entrada do cátodo. . . . .	59
4.10	Condições de contorno na saída do cátodo. . . . .	59
4.11	Coefficientes do Método de Runge-Kutta simplificado de ordem 2. . . . .	62

# LISTA DE SÍMBOLOS

- $C_k$  - concentração da espécie  $k$
- $C_k^{\text{ref}}$  - concentração referência da espécie  $k$
- $c_p$  - calor específico
- $\Delta G$  - energia livre de Gibbs ( $\text{J mol}^{-1}$ )
- $\Delta H$  - variação da entalpia ( $\text{J mol}^{-1}$ )
- $D_{C_2H_5OH}^m$  - difusividade do etanol na membrana ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )
- $F$  - constante de Faraday
- $J$  - densidade de corrente ( $\text{mA cm}^{-2}$ )
- $j$  - densidade de transferência de corrente ( $\text{mA cm}^{-3}$ )
- $j_{over}^{psdc}$  - pseudo densidade de transferência de corrente ( $\text{mA cm}^{-3}$ )
- $k_{H_2O}$  - permeabilidade da água ( $\text{cm}^2$ )
- $k_{O_2}$  - permeabilidade do oxigênio ( $\text{cm}^2$ )
- $K_{C_2H_5OH}$  - constante para a oxidação do etanol
- $M$  - massa molar
- $n$  - número de elétrons transferidos
- $p$  - pressão (bar)
- $R$  - constante dos gases ideais
- $S$  - termo fonte
- $T$  - temperatura de referência (K)
- $u$  - velocidade ( $\text{cm}.\text{s}^{-1}$ )
- $\mathbf{u}$  - vetor velocidade
- $V_{\text{cell}}$  - voltagem da célula (V)
- $\chi_k$  - fração molar da espécie  $k$
- $\kappa_t$  - condutividade térmica

# SÍMBOLOS GREGOS, SUBSCRITOS E SOBRESCRITOS

- $\delta$  - espessura (cm)
- $\eta$  - sobrepotencial (V)
- $\lambda$  - coeficiente de arrasto eletro-osmótico
- $\mu$  - viscosidade ( $\text{g cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
- $\rho$  - densidade ( $\text{g cm}^{-3}$ )
- $\theta$  - hidratação da membrana de Nafion
- $\varepsilon$  - porosidade
- $\sigma_m$  - condutividade iônica de uma membrana (S/cm)
- **a** - ânodo
- **cc** - camada catalisadora
- **cd** - camada de difusão
- **cel** - célula
- **c** - cátodo
- **k** - espécie
- **m** - membrana
- **xover** - passagem de etanol
- **ef** - efetivo
- **m** - membrana
- **psdc** - pseudo densidade de corrente
- **ref** - referência

# LISTA DE SIGLAS

**ADEFEC** - Célula a Etanol Direto Alcalina

**AFC** - Célula a Combustível Alcalina

**COP-27** - 27<sup>a</sup> Conferência do Clima da Organização das Nações Unidas

**DEFEC** - Célula a Combustível a Etanol Direto

**MCFC** - Célula a Carbonato Fundido

**MFC** - Célula a Combustível Microbiana

**NASA** - National Aeronautics and Space Administration

**PEFC** - Célula a Combustível com Membrana Trocadora de Prótons

**PEMFC** - Membrana a Troca de Prótons

**RS** - Rio Grande do Sul

**SOEC** - Célula a Óxido Sólido

**SOFC** - Célula a Combustível a Óxido Sólido

**SOR** - Sobre-relaxação sucessiva

**SUR** - Sub-relaxação sucessiva

**$C_2H_5OH$**  - Etanol

**$H_2O_{(l)}$**  - Água líquida

**$H_2O_{(g)}$**  - Vapor d'água

**$CO_2$**  - Dióxido de Carbono

**$CH_3CHO$**  - Acetaldeído

**$O_2$**  - Oxigênio

# 1. INTRODUÇÃO

Os recentes acontecimentos no Rio Grande do Sul (RS), dentre outros, tem despertado a preocupação em relação ao clima, destacando a necessidade de adotar medidas para reduzir os impactos das mudanças climáticas. De acordo com Blank [1], as mudanças climáticas talvez sejam o maior desafio imposto à humanidade desde o surgimento do mundo moderno. Blank [1] ainda ressalta que não é mais permitido classificar todos os eventos climáticos extremos como meros “riscos naturais” ..., implicando um risco existencial de proporções catastróficas, caso não altere a atual situação de degradação ambiental. Esse cenário tem ressaltado a necessidade do uso consciente dos recursos naturais e das energias renováveis, pois elas são vistas como uma alternativa mais segura e sustentável diante desses eventos extremos.

Para enfrentar os desafios climáticos, é essencial que governos, empresas e sociedade trabalhem juntos na implementação de soluções sustentáveis que promovam resiliência. A transição para uma economia de baixo carbono e o uso responsável dos recursos naturais são passos fundamentais para reduzir o impacto ambiental, pois a busca por fontes de energia menos dependentes de carbono diminui a emissão de  $CO_2$  por unidade de energia gerada [2], contribuindo para garantir um futuro mais saudável.

O estudo sobre células a combustível a etanol direto (DEFC) tem avançado significativamente nos últimos anos, consolidando-se como uma alternativa promissora para a geração de energia limpa e contínua. Embora muitos estudos priorizem o uso de hidrogênio como combustível devido às suas vantagens ambientais, a infraestrutura limitada para seu armazenamento e distribuição ainda representa um desafio. Da mesma forma, o metanol, inicialmente considerado como combustível, levanta preocupações ambientais e logísticas. Nesse cenário, o etanol surge como uma opção atrativa para a DEFC, oferecendo viabilidade econômica e sustentabilidade em diversas aplicações.

A título de comparação, a geração de energia em células a combustível à base de hidrogênio não produz gases de efeito estufa, gerando apenas água como subproduto. Essas células não emitem subprodutos tóxicos e produzem exclusivamente vapor d'água no término do processo, enquanto o uso do etanol, embora gere  $CO_2$ , emite menos desse gás em comparação aos sistemas de combustão de combustíveis fósseis.

Além dos benefícios ambientais, as células a combustível oferecem vantagens técnicas e operacionais significativas. São sistemas específicos e eficientes em relação às baterias tradicionais, garantindo uma capacidade de armazenamento de energia prolongada e um desempenho mais estável ao longo do tempo. Essas características tornam

as células a combustível ideais para diversas aplicações, como dispositivos eletrônicos e veículos de transporte, devido à sua estabilidade operacional e eficiência energética.

As vantagens das células a combustível são evidentes, mas ainda há muitos obstáculos a serem superados antes que uma adoção em larga escala possa acontecer. A necessidade de infraestrutura para o armazenamento e distribuição dos combustíveis consumidos, como o hidrogênio, é um dos maiores desafios, pois não é encontrado na sua forma elementar na natureza, estando sempre ligado a outro elemento ou composto químico; devendo ser produzido a partir de outro método [3]. Os problemas logísticos e de engenharia incluem a falta de uma rede de abastecimento abrangente e os requisitos específicos de armazenamento desses combustíveis.

A expansão e competitividade dessas tecnologias no mercado dependem diretamente de investimentos em pesquisa e desenvolvimento de novos materiais e processos. Atualmente, a produção e a manutenção das células a combustível ainda apresentam um custo relativamente elevado em comparação com tecnologias convencionais, o que reforça a importância de avanços que permitam reduzir esses custos.

Paralelamente, iniciativas preventivas, como investimentos em infraestrutura, campanhas de conscientização sobre segurança e mudanças nas políticas urbanas, são fundamentais para reduzir riscos e promover a sustentabilidade e qualidade de vida das gerações atuais e futuras. Assim, as células a combustível permanecem como uma alternativa viável, segura e ambientalmente sustentável para o futuro da energia e do transporte, apesar dos desafios existentes. Com o avanço tecnológico e o crescimento dos investimentos, esses obstáculos tendem a ser gradualmente superados. A demanda crescente por fontes de energia verdes e eficientes revela um grande potencial para a expansão e adoção das células a combustível em diversas aplicações industriais e comerciais.

A aplicação dos princípios e metodologias das ciências exatas pode potencializar e melhorar a qualidade de vida e promover um desenvolvimento mais equitativo e justo. A integração de tecnologias emergentes e a análise de dados podem fornecer resultados valiosos para resolver problemas sociais profundos, como desigualdade, saúde pública e mudanças climáticas. Dessa forma, a ciência, em sua totalidade, torna-se uma ferramenta poderosa para transformar teorias em práticas e objetivos em realidades concretas.

## 1.1. Motivação

Os setores industriais têm visto um aumento no interesse e na demanda por tecnologias baseadas em células a combustível. Essas aplicações de produtos destinados a dispositivos eletrônicos de alto desempenho para os quais incluem durabilidade e eficiência

energética são essenciais. Ademais, veículos movidos a células a combustível despertam o interesse do setor automotivo. O desenvolvimento de veículos mais ecologicamente corretos e econômicos foi impulsionado pela busca por alternativas aos combustíveis fósseis ocasionais. As células a combustível, com sua alta densidade de energia, baixas emissões e maior autonomia de condução, oferecem um futuro promissor.

Estudos experimentais em sistemas de células a combustível enfrentam desafios consideráveis, sendo geralmente trabalhosos e limitados na compreensão completa dos complexos processos físico-químicos envolvidos. Em contraste, a modelagem matemática proporciona uma visão detalhada dos fluxos, gradientes e interações que ocorrem durante a operação, possibilitando a identificação de oportunidades para aprimorar o desempenho e prolongar a vida útil desses sistemas. Esse equilíbrio entre experimentação e modelagem é essencial para impulsionar avanços tecnológicos e sustentáveis na área.

## 1.2. Objetivos

O presente trabalho propõe objetivos gerais e específicos para o desenvolvimento de um modelo bidimensional não isotérmico que possibilite simular e compreender os processos físico-químicos envolvidos na operação de uma célula a combustível a etanol direto (DEFC). A seguir, detalham-se os objetivos gerais e específicos do estudo.

### 1.2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver um modelo bidimensional não isotérmico para simular os campos de velocidade, temperatura e fração molar das principais espécies químicas envolvidas na oxidação do combustível no ânodo e na redução do oxigênio no cátodo de uma célula a combustível a etanol direto (DEFC). Busca-se compreender os fenômenos físico-químicos e avaliar a eficiência do sistema, com vistas a melhorias no desempenho por meio de técnicas de modelagem matemática e métodos numéricos básicos.

### 1.2.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos estão divididos em etapas principais, cada uma focada em aspectos fundamentais do modelo, desde sua formulação até a análise dos resultados. Eles são apresentados a seguir.

#### 1.2.2.1. Modelagem matemática

Nesta etapa, o foco está em formular a base teórica que sustenta o modelo proposto.

- Formular um sistema de equações diferenciais parciais que descreva as características de transporte de massa, energia e quantidade de movimento no interior da DEFC;
- Considerar as interações entre os processos de difusão, convecção e reações eletroquímicas no ânodo e no cátodo.

#### 1.2.2.2. Simulação dos campos físico-químicos

A simulação visa representar os fenômenos físico-químicos do sistema e identificar padrões de comportamento relevantes.

- Simular os campos de velocidade, temperatura e fração molar das principais espécies químicas, como etanol, água, oxigênio e dióxido de carbono, no ânodo e no cátodo.

#### 1.2.2.3. Implementação numérica

A implementação numérica utiliza métodos computacionais para resolver as equações do modelo e garantir a precisão dos resultados.

- Implementar o método de diferenças finitas para discretizar as equações modeladoras do modelo em um domínio bidimensional;
- Desenvolver uma estratégia computacional eficiente para resolver as equações de forma acoplada;
- Garantir a estabilidade e a convergência das soluções numéricas.

#### 1.2.2.4. Validação do modelo

A validação é essencial para assegurar que o modelo seja representativo das condições reais de operação.

- Comparar os resultados numéricos obtidos com os dados experimentais disponíveis;
- Ajustar os parâmetros do modelo para melhorar sua aderência às condições reais de operação da DEFC.

### 1.3. Organização do Documento

O trabalho está estruturado em seis capítulos, conforme descrito a seguir:

**Capítulo 1:** O capítulo inicial fornece um histórico sobre o surgimento das células a combustível, contextualizando sua evolução ao longo do tempo e destacando marcos importantes no desenvolvimento dessa tecnologia. Este histórico é fundamental para entender a relevância das células a combustível na transição energética e na busca por

fontes de energia mais limpas e eficientes. Além disso, aborda os problemas ambientais recentes na região sul do Brasil, enfatizando a necessidade urgente de soluções inovadoras para mitigar esses impactos e promover um futuro sustentável.

**Capítulo 2:** Este capítulo apresenta a estrutura do trabalho, incluindo a metodologia adotada para a pesquisa e a análise da transição energética em nível global. Discorre sobre suas implicações para o uso de células a combustível, oferecendo uma revisão bibliográfica abrangente que destaca trabalhos científicos relevantes e as tendências atuais na área. A discussão se concentra na importância dessas tecnologias na redução da dependência de combustíveis fósseis e na promoção de sistemas energéticos sustentáveis.

**Capítulo 3:** O foco deste capítulo reside nas equações fundamentais que governam o escoamento em células a combustível. São discutidas as equações de conservação de massa, quantidade de movimento, pressão, espécies e da energia do sistema, além da análise dos sobrepotenciais que afetam o desempenho das células. O capítulo também aborda o modelamento específico dos canais da célula a combustível a etanol direto (DEFC), destacando as interações que influenciam a eficiência do sistema.

**Capítulo 4:** Este capítulo detalha a metodologia numérica aplicada no estudo. São descritos o modelo da malha e as coordenadas do domínio utilizadas, o método escolhido para a discretização das equações e as condições de contorno e iniciais consideradas. Além disso, aborda os métodos numéricos selecionados para resolver as equações governantes, garantindo confiabilidade nos resultados obtidos, o que é essencial para a validação do modelo proposto.

**Capítulo 5:** Este capítulo apresenta os resultados das simulações realizadas, acompanhados de análises detalhadas que exploram os dados obtidos. Também são feitas comparações com resultados experimentais e teóricos previamente conhecidos, permitindo discutir as implicações desses achados para a compreensão do desempenho das células a combustível a etanol direto (DEFC). O capítulo destaca a relevância das simulações para a otimização das tecnologias de células a combustível, evidenciando como os resultados podem guiar futuras pesquisas e aplicações no campo da energia sustentável.

**Capítulo 6:** Por fim, são apresentadas as considerações finais do trabalho, que sintetizam os principais achados e as contribuições do estudo para a área. As limitações identificadas durante a pesquisa são discutidas, juntamente com sugestões para trabalhos futuros que possam ampliar o entendimento e a aplicação das células a combustível. O capítulo destaca também as perspectivas do trabalho no contexto da transição energética, ressaltando sua importância para o avanço das pesquisas em energia sustentável e suas potenciais aplicações em setores diversos, como transporte e geração de energia elétrica.

## 2. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Nas células a combustível, os catalisadores — que são finas camadas localizadas entre a camada difusiva e a membrana — desempenham um papel fundamental nas reações eletrolíticas que ocorrem no ânodo e no cátodo. Cada célula é composta por dois eletrodos, um ânodo e um cátodo, separados por um material conhecido como eletrólito. No processo, o ânodo é alimentado com um combustível líquido que se ioniza, gerando prótons e elétrons. A Figura 2.1 ilustra uma DEFC, destacando os canais de entrada e saída, a camada de difusão e a membrana.

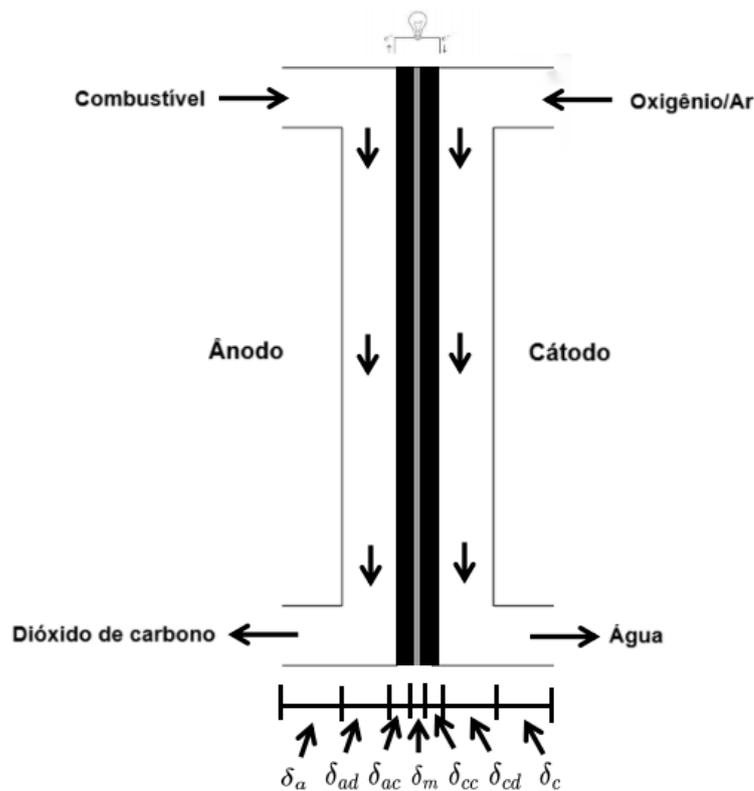


Figura 2.1: Representação bidimensional da DEFC.

Onde:

- $\delta_a$  e  $\delta_c$ : espessuras dos canais de entrada/saída do ânodo e do cátodo, respectivamente;
- $\delta_{ad}$  e  $\delta_{cd}$ : espessuras das camadas de difusão do ânodo e do cátodo, respectivamente;
- $\delta_{ac}$  e  $\delta_{cc}$ : espessuras dos catalisadores no ânodo e no cátodo, respectivamente;
- $\delta_m$ : espessura da membrana.

As células são classificadas de acordo com a escolha do eletrólito e do combustível, os quais determinam as reações no eletrodo e os íons que carregam a corrente que o atravessa. A Tabela 1 (adaptada de [4], [5]) apresenta alguns modelos de células, assim como o eletrólito utilizado, a faixa de temperatura, além das vantagens e desvantagens.

Tabela 2.1: Modelos de Células a Combustível.

Modelo de Célula a Combustível	Eletrólito	Faixa de Temperatura	Vantagens	Desvantagens
PEMFC (Membrana de Troca de Prótons)	Membrana de Polímero Sólido	60-80°C	Alta eficiência energética, baixas emissões de poluentes	Sensibilidade a contaminação por CO, requer catalisadores caros
SOFC (Óxido Sólido)	Eletrólito Cerâmico Sólido	500-1000°C	Operação em altas temperaturas, alta eficiência elétrica	Alto custo inicial, dificuldade de iniciar a operação a frio
MCFC (Carbonato Fundido)	Carbonato Fundido	600-700°C	Alta eficiência em grandes escalas, flexibilidade de combustível	Necessidade de manutenção em alta temperatura, requer materiais resistentes à corrosão
SOEC (Eletrólito de Membrana de Óxido Sólido)	Óxido Sólido	700-1000°C	Capacidade de produzir hidrogênio, integração com energias renováveis	Requer altas temperaturas para operação, complexidade técnica
AFC (Alcalinas)	Hidróxido de Potássio Líquido	60-250°C	Baixo custo de materiais, tolerância a CO <sub>2</sub> no combustível	Baixa eficiência, sensibilidade à contaminação química
DEFC (Direct Ethanol Fuel Cell)	Membrana de Polímero Sólido	70-90°C	Utilização direta de etanol, maior densidade de energia específica	Sensibilidade a impurezas no etanol, necessidade de catalisadores eficientes

## 2.1. Células a Combustível a Etanol Direto (DEFC)

Nas células a combustível a etanol direto (DEFCs), o catalisador facilita as reações eletrolíticas que ocorrem no ânodo e no cátodo. Cada célula é composta por dois eletrodos, separados por um material conhecido como eletrólito. No ânodo, o etanol é utilizado como combustível, ionizando-se e gerando prótons e elétrons. No cátodo, o oxigênio é reduzido, reagindo com os prótons que atravessaram o eletrólito, resultando na formação de água. A Figura 2.2 ilustra as principais espécies químicas envolvidas na geração de energia elétrica em uma DEFC.

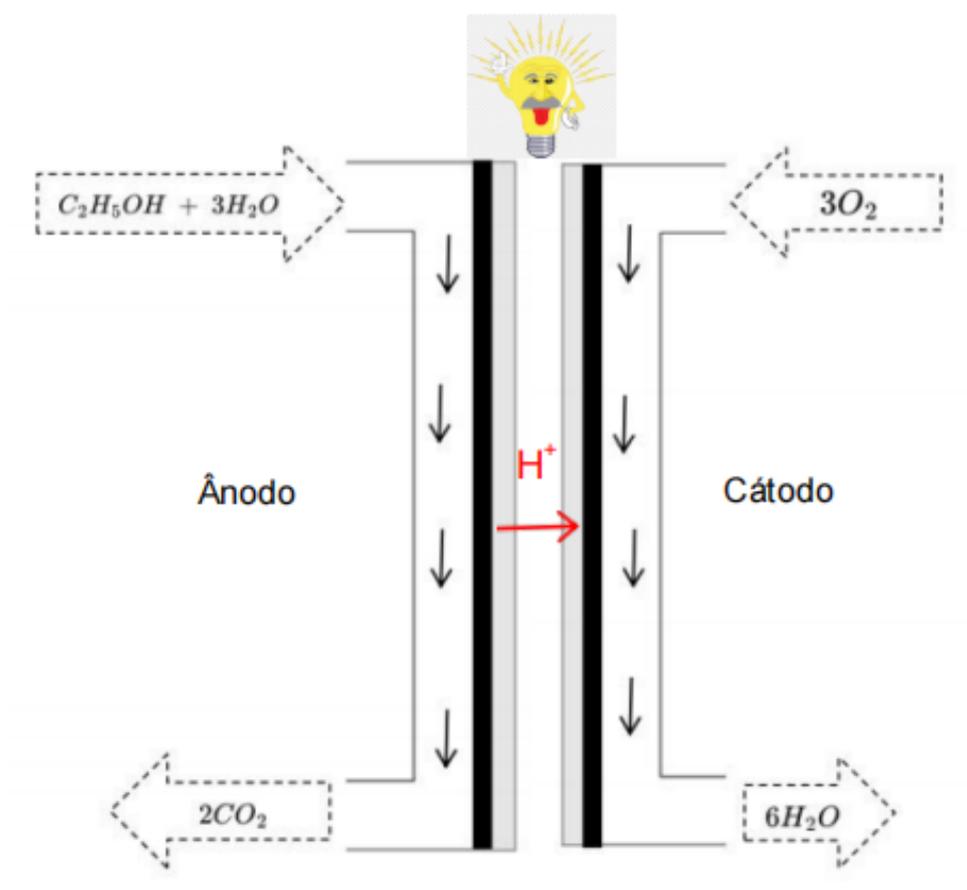
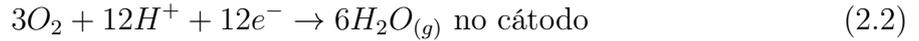
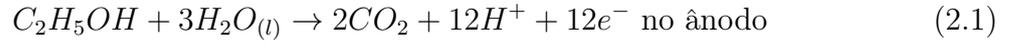


Figura 2.2: Lado do ânodo e cátodo da DEFC.

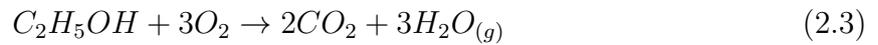
O próton atravessa o eletrólito para chegar ao cátodo enquanto que o elétron é conduzido através do fio elétrico (gerando a corrente elétrica na rede externa) para retornar ao cátodo da célula a combustível. No cátodo, o elétron e o próton reagem com o oxigênio presente no ar, formando água, o único subproduto que é produzido pelas células alimentadas com esse combustível líquido. O conjunto membrana eletrodo é o âmago das células a combustível. As células a combustível a eletrólito polimérico, por exemplo, possuem uma membrana que serve para a troca de íons, sendo eles excelentes condutores elétricos.

Nas células a combustível há perdas que estão relacionadas à reação química, à resistência elétrica nos componentes - que são denominadas de perdas ôhmicas - e as perdas pela concentração química.

As reações eletroquímicas que ocorrem no ânodo e no cátodo são dadas por:



o que corresponde à equação global dada por:



A energia gerada em uma célula a combustível corresponde à variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) das reações de oxidação no ânodo e de redução no cátodo. Sendo assim, no ânodo calcula-se a energia livre de Gibbs usando a equação (2.1) ;



De acordo com [6], em condições normais de temperatura e pressão (temperatura de 298K e pressão de 1atm) a energia livre de Gibbs é de

$$\Delta G_a^0 = -97,44 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (2.5)$$

e para o cátodo nas mesmas condições, temos:

$$\Delta G_c = 6\Delta G_{H_2O} - 3\Delta G_{O_2} \quad (2.6)$$

o que corresponde a uma energia de

$$\Delta G_c^0 = -1422,84 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (2.7)$$

A equação de Nernst modificada permite calcular a força eletromotriz de uma célula para uma determinada concentração de íons. Podemos relacionar a energia livre de Gibbs padrão  $\Delta G^\circ$  com o potencial teórico da célula. A equação mostra que a energia livre de Gibbs está diretamente associada ao potencial teórico da célula. Assim, o potencial teórico  $E_{cel}^0$  é dado por:

$$E_{cel}^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} \quad (2.8)$$

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

Usando as equações (2.5) e (2.8), podemos calcular o potencial teórico da célula nas condições padrão de temperatura e pressão, como mostra a equação (2.9):

$$E_{cel,a}^0 = -\frac{(-97,44 \times 10^3)}{12 \cdot 96487} = 0,084V \quad (2.9)$$

De modo análogo, o potencial para a célula no cátodo é de:

$$E_{cel,c}^0 = -\frac{(-1422,84 \times 10^3)}{12 \cdot 96487} = 1,2289V \quad (2.10)$$

Para determinar o potencial padrão da célula a combustível, podemos usar a relação abaixo; assim, o valor é dado em (2.11).

$$E_{cel}^0 = E_{cel,c}^0 - E_{cel,a}^0 = 1,1449V \quad (2.11)$$

## 2.2. Transição Energética

A transição energética é uma mudança que envolve, não só a geração de energia, mas também o consumo e o reaproveitamento consciente. O conceito parte da migração de matrizes energéticas poluentes para fontes de energia renováveis. A utilização dos recursos naturais tem sido fundamental para o desenvolvimento da nossa sociedade, principalmente no uso da energia elétrica.

A distribuição e o uso de energia geram grandes impactos ao nosso meio ambiente por causa da liberação de substâncias para a atmosfera, pois, sendo assim, comprometem a sobrevivência do ecossistema terrestre. Uma prova disso, ocorreu no RS com enchentes em aproximadamente 90% dos municípios gaúchos e alagamentos em vários pontos da cidade de Porto Alegre, causando transtornos e deixando milhares de famílias desabrigadas.

A COP-27 (27ª Conferência do Clima da Organização das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima) tem como objetivo conter as mudanças climáticas a partir de mecanismos aplicáveis globalmente. A COP27 ocorreu de 6 a 18 de novembro de 2022 em Sharm El-Sheikh, Egito. Ela reuniu líderes mundiais, representantes governamentais, cientistas, ativistas e outras partes interessadas para discutir e negociar ações para combater as mudanças climáticas. O processo de conversão de energia, assim como a distribuição e uso consciente estão relacionados, pois há a necessidade de encontrar soluções para os efeitos negativos da produção.

As questões ambientais têm movimentado o desenvolvimento na área de células a combustíveis, pois esses dispositivos geram energia elétrica combinando combustível com o oxigênio do ar. Assim, podemos dizer que as células a combustível podem no futuro

substituir os motores à combustão interna, bem como as usinas geradoras de energia. Há vários modelos de células a combustíveis, sendo que o funcionamento básico é similar.

### **2.3. Revisão Bibliográfica Sobre Célula a Combustível a Etanol Direto**

A modelagem matemática de células a combustível a etanol direto tem um papel essencial na superação dos desafios operacionais para sua viabilidade comercial em larga escala. Comparada às abordagens experimentais, a modelagem oferece vantagens como menor tempo e recursos necessários, além da capacidade de explorar diversas hipóteses de forma ágil. No entanto, a pesquisa nessa área ainda está em seus estágios iniciais, com a maioria dos estudos focados no entendimento científico dos fenômenos da DEFC Abdullah et al. [7].

Houve avanços significativos na modelagem das DEFCs, com ênfase em diferentes dimensões e aspectos operacionais. Entre eles, vale destacar:

i. Andreadis et al. [8] e [9] propuseram um modelo analítico bidimensional (2D) para avaliar o desempenho de células a combustível a etanol direto (DEFC). O modelo envolveu a solução de equações nas regiões da camada de difusão, do catalisador, e para o cruzamento de etanol através da membrana. Os resultados obtidos indicaram que, conforme a densidade de corrente aumenta, o sobrepotencial catódico permanece constante em zero, enquanto que o sobrepotencial no ânodo cresce até um valor limite. O modelo também sugere que a concentração de etanol no canal do ânodo varia de maneira quase linear. Ainda nesse artigo, outro ponto abordado foi o transporte de massa em uma célula a combustível, composta por um conjunto de membrana-eletrólito PtRu/Nafion115/Pt. A investigação mostrou que, em condições de baixa densidade de corrente e altas concentrações de etanol, o cruzamento de etanol pode prejudicar a operação da DEFC, sendo que a taxa de cruzamento de etanol aumenta de forma quase linear com a concentração de alimentação, atingindo um pico em torno de 10,0 M, e acima dessa concentração o cruzamento de etanol diminui consideravelmente;

ii. Sarris et al. [10] investigaram o escoamento em uma célula a combustível a etanol direto (DEFC), utilizando um modelo tridimensional com ferramentas de fluidodinâmica computacional (CFD). O objetivo foi analisar os perfis de temperatura, pressão, velocidade e concentração das espécies dentro da célula. A CFD permitiu simular o comportamento do fluido, considerando as reações eletroquímicas e os processos de transporte. O modelo representou as distribuições de temperatura e pressão, cruciais para entender seu impacto na eficiência da célula. Além disso, revelou como a distribuição de veloci-

dade e concentrações variam ao longo da célula. As simulações indicaram que o fluxo não uniforme afeta a distribuição de corrente e o desempenho da célula, destacando a importância de um projeto otimizado do sistema de escoamento. O trabalho de Sarris et al. é uma das primeiras aplicações bem-sucedidas de CFD em DEFCs, servindo como referência para estudos posteriores;

iii. Sousa et al. [11] desenvolveram um modelo para investigar os perfis de concentração no ânodo e a adsorção de espécies no eletrodo, considerando comportamentos ideais e realísticos. O objetivo foi caracterizar um modelo para o ânodo de uma célula a combustível a etanol direto, utilizando o software Comsol Multiphysics com o módulo Chemical Engineering. Esse software, baseado no método dos elementos finitos, permite modelar equações diferenciais parciais (PDEs) com precisão. O modelo forneceu detalhes sobre os perfis de concentração e a cobertura das espécies adsorvidas no ânodo, além de determinar a relação sobrepotencial–corrente do ânodo. Para validação, foram usados dados experimentais de uma célula operando com etanol. Considerando um mecanismo realista de oxidação com formação de acetaldeído e ácido acético, os resultados mostraram correntes menores do que em um modelo ideal com oxidação total para  $CO_2$ . As concentrações de acetaldeído e ácido acético no ânodo e no cátodo apresentaram boa concordância com os dados experimentais;

iv. Pramanik e Basu [12] desenvolveram um modelo unidimensional, limitando a capacidade de descrever o comportamento físico-químico da célula. Embora seja menos complexo do que os modelos multidimensionais, ele fornece resultados valiosos sobre o desempenho da célula. O modelo aborda as principais causas de polarização, como ativação, quedas ôhmicas e polarização de concentração, fatores que reduzem a eficiência da conversão de energia. Eles também consideraram a oxidação parcial do etanol, essencial para a compreensão da formação de subprodutos como ácido acético e acetaldeído, avaliando diferentes condições operacionais de concentração de etanol e temperatura;

v. Abdullah et al. [13] destacaram a importância de desenvolver modelos que integrem diversas características operacionais para impulsionar o progresso no desenvolvimento das células a combustível a etanol direto (DEFC). Esses autores enfatizaram que, embora os modelos anteriores tenham contribuído significativamente para a compreensão dos princípios básicos das DEFC, muitos deles falham em imitar o comportamento real das células, especialmente em condições operacionais complexas. Os modelos de DEFC disponíveis, segundo [13], ainda carecem de componentes essenciais como o gerenciamento de fluxo multifásico, a remoção adequada de gases, o gerenciamento eficiente de combustível e água, além de um projeto otimizado do campo de fluxo. Esses elementos são críticos para garantir que o modelo seja capaz de prever com precisão o desempenho da célula em condições reais. Abdullah et al. [13] também ressaltaram que, para avançar a

comercialização dessas células, melhorias nos projetos e materiais das DEFC, bem como a otimização dos processos internos, são necessárias. A falta dessas considerações nos modelos atuais limita sua eficácia na simulação de fenômenos como o acúmulo de subprodutos, que impactam diretamente o rendimento e a eficiência do sistema;

vi. Goel e Basu [14] desenvolveram um modelo matemático unidimensional de estado estacionário para analisar o desempenho das DEFCs. Tal modelo considerou as relações de transferência de massa para o canal de fluxo, a camada de difusão gasosa nos eletrodos e as reações de oxidação do etanol na camada catalisadora do ânodo, bem como a reação de redução do oxigênio no cátodo. O modelo mostrou boa concordância com diversos catalisadores de ânodo, como Pt-Re-Sn/MCN, Pt-Ru/MCN, Pt-Re-Sn/t-MWCNTs e Pt-Re-Sn/C. Os resultados revelaram que um aumento na concentração de etanol, igual ou superior a 2 M, resulta em uma taxa elevada de cruzamento de etanol, gerando correntes parasitas e um potencial misto, o que diminui a densidade de corrente e a potência máxima da célula. No entanto, para concentrações de etanol de 1 M ou menores, os níveis de cruzamento de etanol tendem a diminuir com o aumento da densidade de corrente, o que indicou que para maximizar o desempenho das DEFC e a eficiência faradaica é essencial utilizar uma faixa de densidade de corrente e concentração de etanol que sejam adequadas;

vii. Gomes [15] desenvolveu um modelo tridimensional para DEFCs baseado nas equações de Navier-Stokes, permitindo uma descrição detalhada do campo de velocidade e do transporte de massa. O modelo incorpora as perdas sobrepotenciais e a voltagem de operação da célula. A discretização das equações foi feita pelo método de diferenças finitas, com solução obtida pelo método iterativo de Gauss-Seidel. A integração no tempo foi realizada com o método de Runge-Kutta simplificado de três estágios. Os resultados mostraram boa concordância com dados experimentais, mostrando o comportamento esperado para o campo de velocidade e as frações molares das espécies nas reações de oxidação do etanol e redução do oxigênio. Foi obtida uma solução analítica bidimensional utilizando separação de variáveis e a Transformada de Laplace, que mostrou boa concordância com os dados experimentais;

viii. Souza [16] apresentou um modelo bidimensional para DEFCs, considerando os sobrepotenciais de perdas no ânodo e no cátodo, com o objetivo de entender como as reações de oxidação e redução afetam a voltagem da célula. O modelo inclui fatores como o escoamento, variação da concentração das espécies químicas, temperatura, taxa de passagem de etanol pela membrana e perdas sobrepotenciais nos eletrodos. As simulações numéricas usaram o método de elementos finitos para discretização no espaço e o método de Crank-Nicolson para discretização no tempo. As perdas sobrepotenciais foram calculadas a partir dos parâmetros de velocidade, concentração e temperatura. Os resultados

incluem a análise do escoamento, das variações de concentração, da temperatura, da passagem de etanol pela membrana e da densidade de corrente limitante. O modelo também comparou vazões, porosidades e diferentes configurações de catalisadores, temperaturas e concentrações iniciais, com dados experimentais;

ix. Souza et al. [17] desenvolveram um modelo matemático para uma DEFC que simula o fluxo e a concentração de espécies ao longo do tempo e do espaço, com o objetivo de calcular os sobrepotenciais de perdas. O modelo utilizou o método dos elementos finitos para determinar o fluxo e a concentração em diferentes camadas da célula, incluindo os canais de entrada e saída, a camada de difusão e a camada de catalisador. Também foram considerados os sobrepotenciais no ânodo e no cátodo, além da passagem de etanol pela membrana. A tensão e a densidade de potência foram calculadas em função de diferentes catalisadores, temperaturas e concentrações de etanol, e os resultados demonstraram boa concordância com dados experimentais disponíveis na literatura, especialmente no caso de baixas concentrações de etanol;

x. Souza e De Bortoli [18] propuseram um modelo utilizando o método dos elementos finitos para a discretização espacial e o método de Crank–Nicolson para a discretização temporal. O modelo considerou as perdas sobrepotenciais tanto no ânodo quanto no cátodo, sendo que os resultados numéricos mostraram a convergência do método proposto, além de confirmar a boa correlação com os dados experimentais ao prever a potência em função da densidade de corrente;

xi. Pinheiro et al. [19] sintetizaram e caracterizaram eletrocatalisadores híbridos binários e ternários à base de ligas de paládio e platina com nanorods de céria ( $CeO_2$  NR), suportados em carbono Vulcan, para estudar a reação de redução de oxigênio (ORR) e sua aplicação em células a combustível alcalinas diretas de etanol (ADEFCs). O eletrocatalisador ternário apresentou desempenho superior aos catalisadores comerciais, com maior tensão de circuito aberto (OCV), densidade de corrente máxima e densidade de potência máxima em comparação com o eletrocatalisador comercial Pt/C da Alfa Aesar e outros catalisadores testados. Esse desempenho foi atribuído ao aumento de defeitos estruturais e espécies oxigenadas presentes no eletrocatalisador, conforme indicado pelas análises de FT-IR e Raman. Esses resultados indicam que o eletrocatalisador híbrido ternário é promissor para aplicação como cátodo em ADEFCs, devido à sua superioridade em densidade de potência e corrente máxima em relação aos catalisadores comerciais com a mesma carga de metal nobre;

xii. Hrenet al. [20] desenvolveram membranas de troca aniônica de polissacarídeos (AEMs) contendo quitosana (CS), nanofibrilas de celulose (CNFs) e CNFs quaternizadas com cloreto de poli(dialildimetilamônio) (CNF(P)s) para uso em células a combustível

a etanol direto alcalino (ADEFCS). Essas membranas compostas foram preparadas por fundição de solvente e avaliadas quanto à morfologia, absorção de KOH, taxa de inchaço, permeabilidade ao etanol, propriedades mecânicas, condutividade iônica e desempenho celular. As membranas baseadas em CS com enchimentos de CNF(P) demonstraram desempenho superior em comparação à membrana comercial Fumatech FAA-3-50, com aumentos consideráveis no módulo de Young, resistência à tração, capacidade de troca iônica e condutividade iônica. Nos testes de células a combustível, essas membranas também apresentaram uma melhoria expressiva na densidade de potência, superando a membrana comercial e demonstrando maior densidade de potência máxima em todas as condições testadas, tornando-as promissoras para aplicação em ADEFCS;

xiii. Blanco-Cocom et al. [21] propuseram uma modificação inovadora em um modelo empírico de célula a combustível a metanol direto, adaptando-o para simulações de DEFC em diferentes temperaturas. Esse novo modelo matemático semi-empírico inclui formas paramétricas dependentes da temperatura para reduzir o número de parâmetros a serem estimados. A proposta combina esses modelos com um algoritmo de estimativa de distribuição para identificar a simulação numérica que melhor reproduz os dados experimentais da curva de polarização. O método é validado ao estimar parâmetros que reproduzem dados experimentais de DEFCs em diferentes temperaturas, tanto com dados de literatura quanto com experimentos realizados a 25 °C e 60 °C, utilizando uma solução de 1 M como combustível. Os resultados mostram que o mesmo conjunto de parâmetros pode reproduzir curvas de polarização em diferentes condições, demonstrando a robustez do modelo. Essa abordagem é útil para reduzir a necessidade de experimentação física e testar novos projetos de células a combustível;

xiv. Pickup e Easton [22] avaliaram o potencial DEFCs para fornecer energia sustentável, destacando avanços no desenvolvimento de eletrocatalisadores para a reação de oxidação de etanol (EOR). No entanto, as DEFCs enfrentam desafios como baixa eficiência, produção de subprodutos indesejados (ácido acético e acetaldeído) e limitações na potência de saída, o que restringe seu uso em larga escala.

Apesar disso, as DEFCs têm se consolidado em aplicações comerciais, como sensores de álcool em bafômetros, e o interesse científico está se voltando para a eletrólise do etanol para a produção de hidrogênio verde e produtos químicos. O progresso dessas tecnologias tem sido limitado pela escassez de catalisadores avaliados em células com membrana de troca de prótons e a falta de estudos abrangentes sobre os produtos gerados, incluindo as fases gasosas. A superação desses obstáculos depende do desenvolvimento de catalisadores mais eficientes e de uma melhor compreensão dos mecanismos de reação. No capítulo que segue é apresentado um modelo para célula a combustível a etanol direto.

## 3. MODELO MATEMÁTICO

O desenvolvimento de modelos matemáticos para determinados experimentos traz a necessidade da aplicação de ferramentas adequadas para solução. A modelagem matemática é uma alternativa econômica e poderosa em comparação com experimentos reais, pois permite a quantificação e compreensão detalhada de fenômenos físico-químicos, assim como das características de desempenho dos sistemas, como é o caso das células a combustível a etanol direto (DEFCs).

### 3.1. Equações Modeladoras

As equações para o ânodo e cátodo têm o mesmo formato que são dadas pela continuidade, quantidade de movimento, conservação da espécie e temperatura. Em ambos os lados, a célula a combustível é composta de três partes:

- i. Canais de entrada/saída;
- ii. Camada difusiva;
- iii. Camada catalisadora.

#### 3.1.1. Equação da conservação de massa

A lei de conservação de massa é um princípio fundamental na ciência, pois ela afirma que a massa total de um sistema fechado permanece constante ao longo do tempo, independente das mudanças pelas quais a matéria passará. Isso significa que a matéria não pode ser criada nem destruída, apenas transformada em diferentes formas. Em outras palavras, a quantidade total de massa antes de uma reação química ou processo físico é igual à quantidade total de massa após a conclusão desse processo.

Essa lei é aplicável a uma ampla gama de fenômenos, desde reações químicas até mudanças de fase, sendo essencial para entender o comportamento de alguns sistemas. Assim, ao realizar uma reação química na qual dois ou mais reagentes são combinados para formar produtos, a massa total dos produtos será sempre igual à massa total dos reagentes, desde que não haja perda ou ganho de materiais durante o processo.

Vamos considerar um volume de controle em um espaço tridimensional, pelo qual um fluido está fluindo [23]. Logo, a equação de conservação de massa para esse volume é dada por:

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho dV + \oint_S \rho(\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}) dS = 0 \quad (3.1)$$

Aplicando o teorema da divergência à integral de superfície, obtemos:

$$\oint_S \rho(\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}) dS = \int_V \nabla \cdot (\rho\mathbf{u}) dV \quad (3.2)$$

Após substituir a expressão do teorema da divergência na equação de conservação de massa, temos:

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho dV + \int_V \nabla \cdot (\rho\mathbf{u}) dV = 0 \quad (3.3)$$

De acordo com o princípio da conservação de massa, a massa total dentro do volume de controle deve permanecer constante ao longo do tempo e, assim, a taxa de variação temporal da massa é:

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho dV = 0 \quad (3.4)$$

o que implica em

$$\int_V \nabla \cdot (\rho\mathbf{u}) dV = 0 \quad (3.5)$$

Logo, para um volume arbitrário,

$$\nabla \cdot (\rho\mathbf{u}) = 0 \quad (3.6)$$

e para fluido incompressível, temos:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (3.7)$$

### 3.1.2. Equação da quantidade de movimento

A segunda lei de Newton aplicada a um elemento de fluido dentro do volume de controle [23] diz que as forças que agem sobre o elemento de fluido, incluindo as forças de pressão, viscosas e externas é dada por:

$$\rho \frac{D\mathbf{u}}{Dt} = -\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} + \rho S_u \quad (3.8)$$

Para um fluido incompressível e newtoniano, o tensor de tensão viscosa  $\boldsymbol{\tau}$  é dado por:

$$\boldsymbol{\tau} = -\mu \nabla \mathbf{u} \quad (3.9)$$

e substituindo na equação anterior, temos:

$$\rho \frac{D\mathbf{u}}{Dt} = -\nabla p - \mu \nabla^2 \mathbf{u} + \rho S_u \quad (3.10)$$

Após expandir a derivada material  $\frac{D\mathbf{u}}{Dt}$  e expressar a aceleração convectiva  $\mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u}$  em termos de derivadas parciais e do gradiente de velocidade, temos:

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = -\nabla p - \mu \nabla^2 \mathbf{u} + \rho S_u \quad (3.11)$$

Como há difusão de energia térmica no fluido, podemos adicionar o termo de difusão da energia. Assim, a equação anterior é dada por:

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} + \nabla p - D_\epsilon \mu \nabla^2 \mathbf{u} = \rho S_u \quad (3.12)$$

O termo de correção da porosidade é utilizado em modelos que envolvem o transporte de massa ou energia em meios porosos, como, por exemplo, em eletrodos de células a combustível. A porosidade é a fração do volume do material que é ocupada por espaços vazios, e esses espaços vazios influenciam o fluxo de fluidos e a difusão de espécies químicas através do meio.

A Tabela 3.1 apresenta o termo fonte ( $S_u$ ) e o fator de correção da porosidade ( $D_\epsilon$ ) para os canais de entrada e saída, camada difusiva e camada catalisadora da célula.  $\epsilon$  é a porosidade do meio,  $k$  é a permeabilidade do meio e  $\mu$  é a viscosidade do fluido. Quando a porosidade de um meio é considerada, a difusão ou o transporte de fluidos são diferentes do que seria em um meio completamente aberto. O termo de correção da porosidade ajusta as equações governantes (como as equações de difusão ou de Navier-Stokes) para levar em conta que o fluido ou as espécies químicas estão se movendo através de uma estrutura porosa, e não de um espaço completamente livre. Essa correção pode afetar a resistência ao transporte de massa, a condutividade elétrica e térmica, bem como a eficiência dos

processos de reação em sistemas eletroquímicos, como as células a combustível.

Tabela 3.1: Termo fonte  $S_u$  e fator de correção da porosidade  $D_\epsilon$  no ânodo e no cátodo.

	Canal de entrada e saída	Camada difusiva	Camada catalisadora
$D_\epsilon$	1	$-2,25 \cdot (\frac{1}{\epsilon_{ac,d}} - 1)^2$	$-2,25 \cdot (\frac{1}{\epsilon_{ac,c}} - 1)^2$
$S_u$	0	$-\epsilon_{ac,d} \frac{\mu}{k} u$	$-\epsilon_{ac,c} \frac{\mu}{k} u$

Em modelos eletroquímicos, como em DEFCs, a porosidade dos eletrodos influencia diretamente a distribuição de reagentes e produtos. A presença de poros facilita o transporte de reagentes (como o etanol e o oxigênio) para os locais ativos da reação, mas também pode introduzir resistências que devem ser corrigidas nos cálculos. Esse termo de correção geralmente aparece nas equações de difusão efetiva (como a lei de Fick modificada - vide subseção 3.6.1.) e na relação entre a porosidade e a permeabilidade do meio poroso, influenciando os cálculos de concentração, velocidade e outras propriedades dentro do sistema.

### 3.1.3. Equação para pressão

A equação da pressão é derivada utilizando o Método da Pressão na formulação incompressível [24]. Este método envolve a aplicação das operações nas equações de Navier-Stokes para as componentes  $u$  e  $v$  da velocidade em uma célula a combustível ou em sistemas de dinâmica de fluidos [25, 26], sendo dadas por:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \nu \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) \quad (3.13)$$

e

$$\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} + \nu \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right). \quad (3.14)$$

Ao derivar as equações (3.13) e (3.14) em relação a  $x$  e  $y$ , respectivamente, obtemos:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left( u \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left( v \frac{\partial u}{\partial y} \right) = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \nu \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right). \quad (3.15)$$

e

$$\frac{\partial^2 v}{\partial y \partial t} + \frac{\partial}{\partial y} \left( u \frac{\partial v}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( v \frac{\partial v}{\partial y} \right) = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial^2 p}{\partial y^2} + \nu \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) \quad (3.16)$$

Somando as equações (3.15) e (3.16), temos:

$$\begin{aligned} \nabla^2 p = -\rho \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( u \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( v \frac{\partial v}{\partial y} \right) + 2 \frac{\partial}{\partial y} \left( u \frac{\partial v}{\partial x} \right) \right] \\ - \rho \frac{\partial d}{\partial t} + \rho \nu \left( \frac{\partial^2 d}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 d}{\partial y^2} \right) \end{aligned} \quad (3.17)$$

onde,

$$d = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \quad (3.18)$$

e para  $d = 0$  corresponde à continuidade da equação (3.18).

#### 3.1.4. Equação das espécies

Para o transporte de espécies, podemos escrever a equação como:

$$\rho \frac{\partial X_k}{\partial t} + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla X_k = \rho D_k^{ef} \nabla^2 X_k + S_k, \text{ com } \sum_k X_k = 1 \quad (3.19)$$

onde  $X_k$  é a fração molar da espécie,  $S_k$  é o termo fonte, representado nas Tabelas 3.2 e 3.3, e  $D_k^{ef}$  é o coeficiente de difusão efetivo dado por:

$$D_k^{ef} = D_k \epsilon^{1.5} \quad (3.20)$$

Tabela 3.2: Termo fonte  $S_k$  no ânodo.

Canais	$C_2H_5OH$	$H_2O_{(l)}$	$CO_2$	$CH_3CHO$
Entrada/Saída	0	0	0	0
Camada difusiva	0	0	0	0
Camada catalisadora	$-\frac{M_{C_2H_5OH}}{2F} (j_a + j_{xover}^{psdc})$	$-\frac{M_{H_2O_{(l)}}}{F} j_a$	$\frac{2M_{CO_2}}{7F} j_a$	$\frac{5M_{CH_3CHO}}{14F} j_a$

$j_a$  e  $j_c$  são as densidades de corrente volumétrica de transferência no ânodo e no cátodo, e  $j_{xover}^{psdc}$  é a pseudo densidade de corrente gerada devido à passagem do etanol do ânodo

Tabela 3.3: Termo fonte  $S_k$  no cátodo.

Canais	$O_2$	$H_2O_{(g)}$
Entrada/Saída	0	0
Camada difusiva	0	0
Camada catalisadora	$-\frac{M_{O_2}}{4F}(j_c + j_{xover}^{psdc})$	$\frac{M_{H_2O_{(g)}}}{2F}(j_c + j_{xover}^{psdc})$

para o cátodo.  $M_{C_2H_5OH}$ ,  $M_{H_2O}$ ,  $M_{CO_2}$ ,  $M_{O_2}$  e  $M_{CH_3CHO}$  representam a massa molar do etanol, água, dióxido de carbono, oxigênio e acetaldeído, respectivamente [27], [28], [29].

### 3.1.5. Equação da conservação de energia

A Segunda Lei da Termodinâmica, em sua forma diferencial da equação de entropia, é dada por [23]:

$$T \frac{dS}{dt} = \sigma + \nabla \cdot (\mathbf{q} - \mathbf{J}_e) \quad (3.21)$$

onde  $T$  é a temperatura,  $S$  é a entropia,  $\sigma$  é a taxa de geração de entropia por unidade de volume,  $q$  é o fluxo de calor e  $J_e$  é o fluxo de energia. Para um sistema adiabático ( $q = 0$ ) e sem geração de entropia ( $\sigma = 0$ ), temos a seguinte equação:

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_e = 0 \quad (3.22)$$

Aplicando o Teorema da Divergência à equação (3.22), temos:

$$\int_V \nabla \cdot \mathbf{J}_e dV = \oint_s \mathbf{J}_e \cdot \mathbf{n} ds = 0 \quad (3.23)$$

onde  $V$  é o volume,  $s$  é a superfície do volume de controle e  $n$  é o vetor normal à superfície. Considerando que o fluxo de energia  $J_e$  é composto por um termo de condução de calor e um termo convectivo, a forma diferencial é dada por:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_p \mathbf{u} \cdot \nabla T = k_t \nabla^2 T + S_T \quad (3.24)$$

onde  $\rho$  é a densidade do material,  $c_p$  é o calor específico à pressão constante,  $T$  é a temperatura,  $u$  é a velocidade do fluido,  $k_t$  é a condutividade térmica e  $S_T$  é a fonte ou sumidouro de calor por unidade de volume. A equação de conservação de energia

descreve como a energia interna de um sistema varia no tempo e no espaço devido a diferentes mecanismos de transferência de calor e à presença de fontes de calor internos do sistema. A Tabela 3.4 apresenta o termo fonte nos canais da DEFC, sendo que nas equações de balanço de energia esse termo representa o calor gerado devido à reação exotérmica de oxidação do etanol e das perdas resistivas no sistema.

Tabela 3.4: Termo fonte  $S_T$  no ânodo e no cátodo.

Canais	Ânodo	Cátodo
Entrada/Saída	0	0
Camada difusiva	0	0
Camada catalisadora	$j_a \left( \eta_a - \left[ \frac{\Delta H_a - \Delta G_a}{nF} \right] \right)$	$j_c \left( \eta_c - \left[ \frac{\Delta H_c - \Delta G_c}{nF} \right] \right) + j_{psdc} \frac{E_t}{n}$

Os termos descritos na Tabela 3.4 são apresentados a seguir:

- i.  $\eta_a$  e  $\eta_c$  são as perdas de sobrepotencial no ânodo e no cátodo, respectivamente;
- ii.  $\Delta H_a$  e  $\Delta H_c$  representam a entalpia das reações no sistema do ânodo e cátodo, respectivamente, dadas por:

$$\Delta H_a = 2\Delta H_{CO_2} - 3\Delta H_{H_2O} - \Delta H_{C_2H_5OH} \quad (3.25)$$

$$\Delta H_a = -347,38 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} \quad (3.26)$$

- iii.  $\Delta G_a$  e  $\Delta G_c$  representam a energia livre de Gibbs no ânodo e no cátodo, respectivamente, calculadas de acordo com as equações (2.4) e (2.6);
- iv.  $E_t$  é a tensão termoneutra da DEFC [30].

A tensão termoneutra de uma célula a combustível a etanol direto (DEFC) é a voltagem teórica necessária para que a energia fornecida pela reação de oxidação do etanol cubra tanto a energia elétrica gerada quanto o calor necessário para manter a célula em condições adiabáticas, ou seja, sem troca de calor com o ambiente.

$$E_t = \frac{\Delta H}{nF} = 1,18145V \quad (3.27)$$

A variação de entalpia  $\Delta H$  depende das condições de operação, como a tempera-

tura e a pressão. Em condições padrão, a tensão termoneutra é maior que a voltagem de circuito aberto da célula, pois considera tanto a energia elétrica gerada quanto a energia térmica dissipada na célula.

### 3.2. Passagem do Etanol pela Membrana

Na DEFC, a membrana é um componente fundamental para o processo de geração de energia, pois desempenha várias funções essenciais, como a separação de gases e a facilitação do transporte iônico. A qualidade e a eficiência da membrana impactam diretamente o consumo de combustível e a eficiência energética do sistema.

Por exemplo, em células a combustível com membrana de troca protônica (PEM), a membrana separa o hidrogênio do oxigênio, direcionando os gases adequadamente para seus respectivos eletrodos — hidrogênio para o ânodo e oxigênio para o cátodo — onde ocorrem as reações eletroquímicas necessárias para a conversão de energia. Além disso, a membrana facilita o transporte de íons, como prótons, dependendo do modelo de célula. No caso das células PEM, essa membrana transporta prótons do ânodo para o cátodo, sendo essencial para a conversão de energia química em energia elétrica.

Alguns estudos [31] indicam que o etanol apresenta uma menor taxa de passagem na membrana ( $< 1\%$ ) em comparação com o metanol, devido à sua menor permeabilidade na membrana de *Nafion* e à sua cinética de oxidação mais lenta. A molécula de etanol é maior que a de metanol, o que influencia sua taxa de passagem através da membrana. O fenômeno de *crossover* ocorre quando o combustível, nesse caso o etanol, atravessa a membrana do ânodo para o cátodo sem participar da reação eletroquímica no ânodo. Isso reduz a eficiência da célula, já que o combustível que cruza a membrana não contribui para a geração de energia e pode causar reações indesejadas no cátodo, comprometendo o desempenho do sistema.

A maior massa molar e o tamanho da molécula de etanol, em comparação ao metanol, tornam sua passagem pela membrana mais difícil. Embora o etanol tenha uma difusividade menor que o metanol, ele ainda pode atravessar a membrana, especialmente se a permeabilidade for alta. A menor taxa de *crossover* do etanol é uma vantagem das DEFCs em comparação com células a combustível a metanol direto, que enfrentam maiores problemas de *crossover* devido à menor massa molecular e maior difusividade do metanol.

No entanto, o *crossover* de etanol ainda representa um desafio significativo nas DEFCs, pois mesmo pequenas quantidades de etanol que atravessam a membrana podem comprometer a eficiência do sistema. Por esse motivo, o desenvolvimento de membranas

mais seletivas e com baixa permeabilidade ao etanol é um foco importante de pesquisa para aprimorar o desempenho dessas células. A Tabela 3.5 apresenta duas membranas e suas respectivas espessuras. É importante destacar que a espessura da membrana é essencial nesse estudo, pois as mais espessas podem reduzir o *crossover* de etanol, mas também podem comprometer o transporte de prótons, impactando o desempenho do sistema.

Tabela 3.5: Modelo de membrana e espessura.

Membrana	Espessura ( $\mu m$ )	Referência
<i>Nafion</i> 115	12,7	[32]
<i>Nafion</i> 117	17,78	[33]

A passagem do etanol pela membrana é causada pela presença do fluxo molar nessa região. Quanto maior for a área da membrana, mais consumo de combustível ela terá.

De acordo com [8] e [9] o fluxo molar de combustível, representado por  $N_{EtOH}^m$ , também depende da densidade de corrente e da perda de combustível na membrana, sendo dado por:

$$N_{C_2H_5OH}^m = C_{C_2H_5OH} \frac{e^{\frac{v^m}{k^m}}}{e^{\frac{v^m}{k^m}} - 1} v^m \quad (3.28)$$

i. o coeficiente de transferência de massa do etanol na PEM é dado por:

$$k^m = \frac{D_{C_2H_5OH}^m}{\delta_m} \quad (3.29)$$

ii. a velocidade superficial da água na PEM, pode ser representada da seguinte forma:

$$v^m = \frac{M_{H_2O} N_{H_2O}^m}{\rho_{H_2O}} \quad (3.30)$$

iii. o transporte de água na membrana é expresso por:

$$N_{H_2O}^m = \frac{\lambda_{H_2O} I}{F} \quad (3.31)$$

iv. a densidade de corrente da célula é definida como:

$$J = \int_0^{\delta_{ac}} j dx \quad (3.32)$$

v. a concentração molar de uma determinada espécie pode ser calculada conforme [34]:

$$C_k = \rho \frac{X_k}{M_k} \quad (3.33)$$

onde  $\rho$  é a massa específica,  $X_k$  é fração molar da solução e  $M_k$  é a média da massa molar da solução.

Assim, a pseudo densidade de corrente formada no cátodo devido à passagem de etanol pela membrana é calculada da seguinte forma:

$$J_{xover}^{psdc} = N_{C_2H_5OH}^m nF \quad (3.34)$$

### 3.3. Taxas de Consumo e Produção de Espécies

As taxas de consumo e produção de espécies (mol/s) no ânodo e no cátodo são fundamentais para a operação da DEFC. No ânodo, onde ocorre a oxidação do etanol ( $C_2HOH$ ), as equações que descrevem as taxas de consumo e produção são dadas por:

i. Taxa de consumo de etanol:

$$\dot{n}_{C_2H_5OH} = \frac{I}{2F} \quad (3.35)$$

ii. Taxa de consumo de água:

$$\dot{n}_{H_2O} = \frac{I}{F} \quad (3.36)$$

iii. Taxa de produção de dióxido de carbono:

$$\dot{n}_{CO_2} = \frac{2I}{7F} \quad (3.37)$$

As equações acima refletem a quantidade de cada espécie química envolvida no processo de oxidação do etanol no ânodo, mostrando sua dependência em relação à corrente elétrica que passa na DEFC. No cátodo, onde ocorre a redução do oxigênio ( $O_2$ ), as equações que descrevem as taxas de consumo e produção são semelhantes as do ânodo, sendo dadas por:

iv. Taxa de consumo de oxigênio:

$$\dot{n}_{O_2} = \frac{I}{4F} \quad (3.38)$$

v. Taxa de produção de água (vapor):

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{I}{2F} \quad (3.39)$$

O conjunto dessas equações é essencial para entender o balanço de massa e a eficiência das reações que ocorrem no cátodo durante a operação da DEFC. Logo, as taxas de consumo e produção no ânodo e no cátodo determinam a quantidade de reagentes que serão consumidos e produtos gerados por segundo, o que garante um entendimento para otimizar a operação DEFC e, assim, garantir uma eficiência energética que seja capaz de minimizar a produção de subprodutos indesejados.

### 3.4. Perdas Sobrepotenciais

São perdas de energia que ocorrem em sistemas elétricos devido a resistências elétricas, reações químicas ou outros fenômenos que não contribuem diretamente para a potência útil do sistema. Essas perdas são representadas por quedas de tensão ou potência ao longo dos componentes do sistema.

$$V_{\text{cel}} = E_{\text{cel}}^0 - (\eta_{\text{ativ,a}} + \eta_{\text{ativ,c}} + \eta_{\text{ohm}} + \eta_{\text{con,a}} + \eta_{\text{con,c}}) \quad (3.40)$$

Onde:

- i.  $E_{\text{cel}}^0$  é a potência reversível da DEFC;
- ii.  $\eta_{\text{ativ,a}}$  e  $\eta_{\text{ativ,c}}$  representam as perdas devido à ativação no ânodo e no cátodo, respectivamente;
- iii.  $\eta_{\text{ohm}}$  representa as perdas devido à resistência ôhmica;
- iv.  $\eta_{\text{con,a}}$  e  $\eta_{\text{con,c}}$  representam as perdas devido à concentração no ânodo e no cátodo, respectivamente.

A Figura 3.1 mostra a dependência que a tensão da célula tem em relação às perdas sobrepotenciais. Essas informações são essenciais para avaliar o desempenho das DEFCs, sendo comum utilizar a curva de polarização de voltagem versus densidade de corrente para comparar diferentes células e determinar qual apresenta o melhor rendimento. O comportamento da corrente na célula também é uma característica importante, pois quanto maior a limitação de corrente, melhor tende a ser o desempenho da célula a combustível.

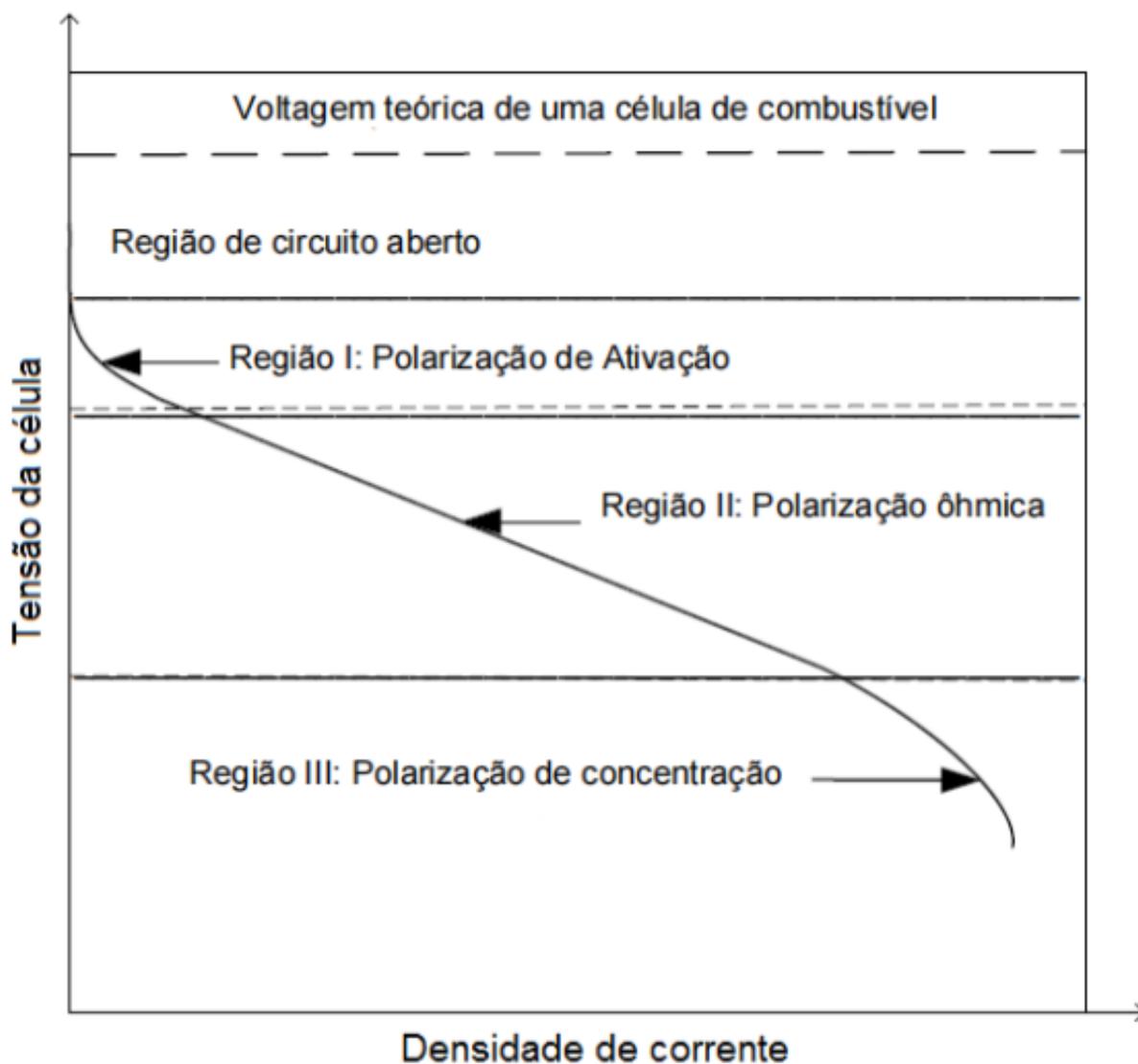


Figura 3.1: Voltagem teórica de uma DEFC.

Fonte: Adaptado da Tese de (Souza, 2018).

A análise da curva de polarização da DEFC revela três regiões distintas, como mostra a Figura 3.1, que influenciam em seu desempenho.

**Região I:** conhecida como região de polarização de ativação, é caracterizada por um declive acentuado em baixas densidades de corrente. Essa região surge devido à necessidade de superar a energia de ativação da reação eletroquímica na superfície do catalisador, onde parte da voltagem produzida é consumida para conduzir essas reações químicas. Além disso, nessa região, embora a voltagem da célula seja elevada, a densidade de corrente é baixa, e essa perda geralmente está relacionada aos catalisadores e à temperatura da célula [35];

**Região II:** é denominada de região de polarização ôhmica e está associada a um declive gradual que atravessa a maior parte da curva de polarização. Essa perda ocorre

devido à resistência ao fluxo de elétrons pelos materiais dos eletrodos, do circuito externo e à resistência ao transporte de prótons através da membrana. As perdas nesta região seguem um comportamento linear, sendo a inclinação principalmente devida às perdas ôhmicas nas camadas dos eletrodos e da membrana [35];

**Região III:** conhecida como região de polarização de concentração, apresenta um declive acentuado em altas densidades de corrente. Isso ocorre principalmente devido a limitações no transporte de massa, onde as taxas das reações eletroquímicas nas camadas catalisadoras são prejudicadas pela falta de reagentes. A concentração dos reagentes sofre alterações na superfície dos eletrodos à medida que o combustível é consumido. Em densidades de corrente muito elevadas, a reação é rápida, resultando no esgotamento dos reagentes na superfície do eletrodo, embora a concentração permaneça constante nos canais e na camada de difusão [35].

A equação de Butler-Volmer descreve a taxa de reação eletroquímica no ânodo e no cátodo de uma DEFC, sendo uma das relações fundamentais em eletroquímica porque descreve como a corrente elétrica em um eletrodo depende do potencial desse eletrodo [36]. A velocidade da reação eletroquímica da eletro-oxidação do etanol no catalisador do ânodo e a velocidade de redução do oxigênio no catalisador do cátodo são descritas utilizando a equação de Butler-Volmer modificada [30], [12] e [37] para uma reação redox reversível [38] <sup>1</sup> e pode ser expressa da seguinte forma:

$$J_a = J_0 \frac{C_{C_2H_5OH}}{C_{C_2H_5OH}^{ref}} \exp\left(\frac{\alpha_a n F}{RT} \eta_a\right), \text{ para o ânodo} \quad (3.41)$$

e

$$J_c + J_{\text{xover}}^{psdc} = J_0 \frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{ref}} \exp\left(\frac{\alpha_c n F}{RT} \eta_c\right), \text{ para o cátodo} \quad (3.42)$$

Tais equações descrevem a relação entre a densidade de corrente e o potencial aplicado em cada eletrodo, levando em conta a transferência de carga e a cinética das reações de oxidação e redução envolvidas. Elas são fundamentais para modelar e entender o comportamento eletroquímico nas DEFCs.

---

<sup>1</sup>... a oxidação é a remoção de elétrons de uma espécie, a redução é a adição de elétrons a uma espécie e que uma reação redox é uma reação em que há transferência de elétrons de uma espécie química para outra.

### 3.4.1. Sobrepotencial de ativação

O sobrepotencial de ativação refere-se à diferença de potencial necessária para iniciar uma reação eletroquímica em uma célula a combustível. Ele influencia diretamente a eficiência da célula, sua capacidade de produção de energia e sua vida útil. Para investigar o sobrepotencial de ativação, são utilizadas diversas formulações e modelos, como os apresentados por [39] e [12]. Esses estudos oferecem resultados valiosos sobre os mecanismos subjacentes ao funcionamento das células a combustível, permitindo o desenvolvimento de estratégias para reduzir perdas e aumentar a eficiência.

A relação entre as perdas de ativação no ânodo e a densidade de corrente foi apresentada por Pramanik e Basu [12], sendo representada por:

$$\eta_{\text{ativ,a}} = \frac{RT}{\alpha_a n F} \ln \left[ \frac{J_a (C_{C_2H_5OH} C_{H_2O})^{-0.25}}{K_{C_2H_5OH}} \right] \quad (3.43)$$

onde  $C_{C_2H_5OH}$  e  $C_{H_2O}$  representam as concentrações molares do etanol e da água, respectivamente, na camada do catalisador e  $K_{C_2H_5OH}$  é um parâmetro global para a oxidação do etanol. Já as perdas devido à ativação no cátodo são frequentemente desconsideradas devido à excelente cinética de redução do oxigênio no eletrodo de platina em comparação à oxidação do etanol em catalisadores à base de platina [40] e [41].

No entanto, este estudo busca analisar as perdas individuais durante a operação da célula a combustível. Para estimar as perdas de ativação no cátodo, utiliza-se a equação de Tafel, que correlaciona a taxa de reação com a sobretensão eletroquímica [42], dada por:

$$\eta_{\text{ativ,c}} = \frac{RT}{\alpha_c n F} \ln \left[ \frac{J_c + J_{\text{xover}}}{J_0} \right] \quad (3.44)$$

### 3.4.2. Perdas ôhmicas

A análise da influência das perdas ôhmicas na voltagem da DEFC tem sido abordada em vários artigos, tais como: [30], [39] e [43]. Essas perdas são modeladas considerando a condutividade iônica da membrana e as perdas na interface eletrodo. A expressão das perdas ôhmicas segue a Lei de Ohm, ou seja, de acordo com [12]:

$$\eta_{\text{ohm}} = J_a \left( \frac{\delta_m}{\sigma_m} + R_b \right) \quad (3.45)$$

onde,

$$\sigma_m = \sigma_m^{\text{ref}} 1268^2 \left( \frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T} \right) \quad (3.46)$$

### 3.4.3. Sobrepotencial de concentração

De acordo com Abdullah et al. [43] e Pramanik e Basu [12], é importante considerar o potencial de concentração na análise das células a combustível, pois há uma limitação na transferência de massa e uma rápida reação na superfície do eletrodo para uma elevada densidade de corrente. Esses fatores podem influenciar significativamente o desempenho e a eficiência das células a combustível. As equações para os sobrepotenciais de concentração, tanto no ânodo quanto no cátodo, são fundamentais para compreender os processos de difusão e reação que ocorrem nessas regiões da célula a combustível. Essas equações fornecem uma descrição matemática dos efeitos da concentração de reagentes e produtos nas taxas de reação e na eficiência da célula.

$$\eta_{\text{con,a}} = \frac{RT}{\alpha_a n F} \ln \left[ \frac{J_a}{J_0(1 + J_a)} \right] \quad (3.47)$$

e

$$\eta_{\text{con,c}} = \frac{RT}{\alpha_c n F} \ln \left[ \frac{J_c + J_{\text{psdc}}^{\text{psdc}}}{J_0(1 - J_c N)} \right] \quad (3.48)$$

A consideração dos sobrepotenciais de concentração é essencial para uma análise completa e precisa do funcionamento das células a combustível, pois esses sobrepotenciais podem afetar diretamente a eficiência e a estabilidade do sistema em operação. Assim, compreender e modelar adequadamente esses sobrepotenciais é fundamental para o desenvolvimento das DEFCs.

Os parâmetros dependentes da temperatura são fundamentais na análise de sistemas físico-químicos, pois a temperatura pode influenciar significativamente as propriedades dos materiais e a cinética das reações. Em reações químicas, a taxa de reação geralmente aumenta com o aumento da temperatura, promovendo uma maior eficiência nas interações moleculares. A Tabela 3.6 apresenta os parâmetros que variam com a temperatura, ressaltando a importância dessa variável no desempenho das células a combustível, onde as condições térmicas podem afetar diretamente a eficiência energética e a taxa de reação.[45].

---

<sup>2</sup>A constante 1268, que aparece na equação de condutividade elétrica, está associada à energia de ativação para a condução iônica em materiais como membranas de troca protônica. Essa constante é frequentemente derivada de estudos empíricos ou ajustada para se adequar a modelos específicos. Para mais detalhes, consulte [44].

Tabela 3.6: Parâmetros que são dependentes da temperatura.

Parâmetro	Unidade	T = 333K	T = 348K	T = 363K	Referência
$\theta$	adimensional	14,1	16,2	20	[12]
$k_{t,a}$	$\frac{W}{cm.k}$	0,002843	0,002835	0,002825	[46]
$c_{p,a}$	$\frac{J}{g.k}$	3,3954	3,5135	3,6507	[46]
$k_{t,c}$	$\frac{W}{cm.k}$	0,029	0,030	0,031	[46]
$c_{p,c}$	$\frac{J}{g.k}$	1,007	1,008	1,009	[46]
$D_{C_2H_5OH}$	$\frac{cm^2}{s}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	[39]
$D_{C_2H_5OH,m}$	$\frac{cm^2}{s}$	$1,02 \cdot 10^{-6}$	$1,31 \cdot 10^{-6}$	$1,76 \cdot 10^{-6}$	[39]
$D_{H_2O}$	$\frac{cm^2}{s}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$	[47]
$D_{O_2}$	$\frac{cm^2}{s}$	$2,6 \cdot 10^{-1}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-1}$	[47]

Além disso, a temperatura é essencial na cinética das reações eletroquímicas que ocorrem dentro da célula a combustível, sendo que alterações na temperatura podem afetar a mobilidade dos íons através da membrana e, conseqüentemente, influenciar a eficiência da conversão de energia. Para uma operação ideal, é necessário ajustar as condições térmicas e de alimentação, garantindo que a célula opere dentro de faixas de temperatura que favoreçam as reações do combustível, melhorando, assim, o desempenho geral do sistema [45]. O controle da temperatura também é essencial para a prevenção da degradação dos materiais utilizados na célula a combustível. Quando a temperatura ultrapassa os limites recomendados, podem ocorrer mudanças nas propriedades físicas e químicas da membrana e dos catalisadores, resultando em uma diminuição da vida útil e da eficiência da célula.

A Tabela 3.7 apresenta outros parâmetros utilizados na simulação, como, por exemplo, massa molar, coeficientes de transferência de massa, concentração das espécies envolvidas, entre outros. Esses parâmetros são fundamentais para uma compreensão abrangente do comportamento térmico e dinâmico das células a combustível em diferentes condições operacionais, permitindo uma análise mais detalhada das interações que afetam a eficiência do sistema. A interação entre esses parâmetros e a temperatura é complexa e merece uma investigação cuidadosa, uma vez que ajustes em um desses fatores podem desencadear alterações significativas nos outros, impactando diretamente o desempenho e a viabilidade das células a combustível.

Tabela 3.7: Parâmetros utilizados no modelo 2D não isotérmico da DEFC.

Parâmetro	Unidade	Valor	Referência
$K_{O_2}$	$cm^2$	$1,76 \times 10^{-7}$	[28]
$K_{H_2O}$	$cm^2$	$1,0 \times 10^{-7}$	[28]
$\mu_{O_2}$	$\frac{g}{cm \cdot s}$	$2,05 \times 10^{-5}$	[28]
$\mu_{H_2O}$	$\frac{g}{cm \cdot s}$	$4,061 \times 10^{-9}$	[39]
$T_{ref}$	$K$	303	[48]
$F$	$\frac{C}{mol}$	96487	[12]
$R$	$\frac{J}{mol \cdot K}$	8,3144	[12]
$\delta_a$	$cm$	1	assumido
$\delta_{ad}$	$cm$	1	[15]
$\delta_{ac}$	$cm$	0,001	[39]
$\delta_{cc}$	$cm$	0,001	[39]
$\delta_{cd}$	$cm$	1	[15]
$\delta_c$	$cm$	1	assumido
$\sigma_m^{ref}$	$\frac{S}{cm}$	0,073	[14]
$R_b$	$\Omega \cdot cm^2$	0,006	[12]
$M_{H_2O}$	$\frac{g}{mol}$	18,01528	[15]
$M_{C_2H_5OH}$	$\frac{g}{mol}$	46,06844	[15]
$M_{O_2}$	$\frac{g}{mol}$	32	[15]
$M_{CO_2}$	$\frac{g}{mol}$	44,01	[15]
$N$	adimensional	$3,857 \times 10^{-13}$	[12]
$\epsilon_{ac,d}$	adimensional	0,65	[39]
$\epsilon_{ac,c}$	adimensional	0,4	[33]
$\alpha_c$	adimensional	0,08	[49]
$D_{CO_2}$	$\frac{cm^2}{s}$	$1,92 \times 10^{-5}$	[47]
$C_{C_2H_5OH}^{ref}$	$\frac{mol}{cm^3}$	0,005	[15]
$C_{O_2}^{ref}$	$\frac{mol}{cm^3}$	$3,289 \times 10^{-7}$	[15]
$K_{C_2H_5OH}$	Coulomb $(mol \text{ cm})^{-0.5} s^{-1}$	1	[12]

A temperatura é essencial na cinética das reações eletroquímicas que ocorrem dentro da célula a combustível. Chen e Zhao [45] também destacam que o aumento

da temperatura pode melhorar a eficiência das reações, pois eleva a taxa de geração de calor, facilitando a oxidação do combustível e a redução do oxigênio. Assim, enquanto a temperatura moderada promove maior atividade do catalisador, as excessivas podem comprometer sua integridade e eficiência. A Tabela 3.8 mostra os parâmetros que são dependentes da temperatura e do catalisador.

Tabela 3.8: Parâmetros dependentes da temperatura e do catalisador.

Temp. (K)	$\alpha_a$	$J_0 \left( \frac{mA}{cm^2} \right)$	Catalisador	Referência
333	0,032	3,0	PtSn/C	[8]
348	0,0475	3,6	PtSn/C	[8]
363	0,0495	4,8	PtSn/C	[8]
348	0,04	0,683	PtRu/C	[8]
363	0,045	0,82	PtRu/C	[8]
373	0,183	4,8	Pt-Re-Sn/t-MWCNT	[14]
373	0,199	4,8	PtReSn/MCN	[14]
373	0,2061	4,8	PtRu/MCN	[14]

Os catalisadores aumentam a taxa de reação sem serem consumidos no processo, diminuindo a energia de ativação necessária para que a reação ocorra mais rapidamente em condições mais brandas, o que economiza energia e recursos. A eficácia de um catalisador pode ser influenciada pela temperatura: enquanto temperaturas moderadas podem otimizar sua atividade, temperaturas excessivas podem levar à degradação do catalisador.

A Tabela 3.9 mostra os parâmetros utilizados na simulação da DEFC, sendo que eles são essenciais para determinar o desempenho e as características de operação da DEFC. A concentração dos reagentes na entrada da célula e as pressões no ânodo e no cátodo influenciam diretamente nas reações eletroquímicas e na eficiência da conversão de energia na célula.

Tabela 3.9: Parâmetros de operação na entrada da DEFC.

Parâmetro	Valor
Concentração de $C_2H_5OH$	0,5 M/1 M/2 M
Concentração de $O_2$	3 M
Pressão no ânodo	1 bar
Pressão no cátodo	2 bar

### 3.5. Equacionamento na DEFC

As equações nos canais de entrada e saída do ânodo e do cátodo da DEFC são fundamentais para modelar o comportamento e o seu desempenho. O equacionamento nessas regiões considera as interações e transformações dos reagentes e produtos durante o seu funcionamento. As equações em diferentes regiões da DEFC são fundamentais para modelar o comportamento e entender as interações entre os reagentes, produtos e os materiais utilizados nos eletrodos e camadas de difusão. Essa modelagem é essencial para entender o desempenho e a eficiência da DEFC.

As Tabelas 3.10 e 3.11 mostram as equações nos canais de entrada e saída, camada de difusão e camada catalisadora da DEFC no ânodo e no cátodo, respectivamente. Essas equações permitem calcular variáveis como a velocidade do fluido, a concentração dos reagentes e a distribuição de temperatura ao longo do sistema. Além disso, elas ajudam a descrever os processos de transporte de massa e calor, que são essenciais para o desempenho da célula.

Tabela 3.10: Equações nos canais de entrada e saída, camada de difusão e camada catalisadora no ânodo da DEFC.

---


$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0$$

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho u \frac{\partial u}{\partial x} + \rho v \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{\partial p}{\partial x} + D_\epsilon \mu \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) + S_u$$

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t} + \rho u \frac{\partial v}{\partial x} + \rho v \frac{\partial v}{\partial y} = -\frac{\partial p}{\partial y} + D_\epsilon \mu \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) + S_v$$

$$\rho \frac{\partial X_{C_2H_5OH}}{\partial t} + \rho u \frac{\partial X_{C_2H_5OH}}{\partial x} + \rho v \frac{\partial X_{C_2H_5OH}}{\partial y} = \rho D_{C_2H_5OH}^{ef} \left( \frac{\partial^2 X_{C_2H_5OH}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 X_{C_2H_5OH}}{\partial y^2} \right) + S_{C_2H_5OH}$$

$$\rho \frac{\partial X_{H_2O(l)}}{\partial t} + \rho u \frac{\partial X_{H_2O(l)}}{\partial x} + \rho v \frac{\partial X_{H_2O(l)}}{\partial y} = \rho D_{H_2O(l)}^{ef} \left( \frac{\partial^2 X_{H_2O(l)}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 X_{H_2O(l)}}{\partial y^2} \right) + S_{H_2O(l)}$$

$$\rho \frac{\partial X_{CO_2}}{\partial t} + \rho u \frac{\partial X_{CO_2}}{\partial x} + \rho v \frac{\partial X_{CO_2}}{\partial y} = \rho D_{CO_2}^{ef} \left( \frac{\partial^2 X_{CO_2}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 X_{CO_2}}{\partial y^2} \right) + S_{CO_2}$$

$$\rho \frac{\partial X_{CH_3CHO}}{\partial t} + \rho u \frac{\partial X_{CH_3CHO}}{\partial x} + \rho v \frac{\partial X_{CH_3CHO}}{\partial y} = \rho D_{CH_3CHO}^{ef} \left( \frac{\partial^2 X_{CH_3CHO}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 X_{CH_3CHO}}{\partial y^2} \right) + S_{CH_3CHO}$$

$$\rho c_{p,a} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_{p,a} u \cdot \nabla T = k_{t,a} \nabla^2 T + S_T$$

$$\rho c_{p,a} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_{p,a} v \cdot \nabla T = k_{t,a} \nabla^2 T + S_T$$


---

Tabela 3.11: Equações nos canais de entrada e saída, camada de difusão e camada catalisadora no cátodo da DEFC.

---


$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0$$

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho u \frac{\partial u}{\partial x} + \rho v \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{\partial p}{\partial x} + D_\epsilon \mu \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) + S_u$$

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t} + \rho u \frac{\partial v}{\partial x} + \rho v \frac{\partial v}{\partial y} = -\frac{\partial p}{\partial y} + D_\epsilon \mu \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) + S_v$$

$$\rho \frac{\partial X_{O_2}}{\partial t} + \rho u \frac{\partial X_{O_2}}{\partial x} + \rho v \frac{\partial X_{O_2}}{\partial y} = \rho D_{O_2}^{ef} \left( \frac{\partial^2 X_{O_2}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 X_{O_2}}{\partial y^2} \right) + S_{O_2}$$

$$\rho \frac{\partial X_{H_2O(g)}}{\partial t} + \rho u \frac{\partial X_{H_2O(g)}}{\partial x} + \rho v \frac{\partial X_{H_2O(g)}}{\partial y} = \rho D_{H_2O}^{ef} \left( \frac{\partial^2 X_{H_2O(g)}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 X_{H_2O(g)}}{\partial y^2} \right) + S_{H_2O(g)}$$

$$\rho c_{p,c} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_{p,c} u \cdot \nabla T = k_{t,c} \nabla^2 T + S_T$$

$$\rho c_{p,c} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_{p,c} v \cdot \nabla T = k_{t,c} \nabla^2 T + S_T$$


---

O termo fonte nas equações de transporte representa a geração ou o consumo de uma quantidade física no sistema, como massa, energia ou espécies químicas. Nas DEFCs, esse termo descreve reações eletroquímicas, geração de calor e transferência de massa. A porosidade é uma propriedade essencial dos materiais porosos usados nas camadas de difusão e catalisadoras, pois influencia o transporte de reagentes e produtos, afetando diretamente a eficiência da célula. As Tabelas 3.12 e 3.13 apresentam os coeficientes de porosidade para os canais de entrada e saída e para as camadas de difusão e catalisadora, além dos termos fonte no ânodo e no cátodo.

Tabela 3.12: Coeficiente de porosidade e termos fontes na DEFC no ânodo.

	Canal de entrada e saída	Camada difusiva	Camada catalisadora
$D_\epsilon$	1	$-2, 25 \cdot \left( \frac{1}{\epsilon_{ac,d}} - 1 \right)^2$	$-2, 25 \cdot \left( \frac{1}{\epsilon_{ac,c}} - 1 \right)^2$
$S_u$	0	$-\epsilon_{ac,d} \frac{\mu}{k} u$	$-\epsilon_{ac,c} \frac{\mu}{k} u$
$S_{C_2H_5OH}$	0	0	$-\frac{M_{C_2H_5OH}}{2F} (j_a + j_{xover})$
$S_{H_2O(l)}$	0	0	$-\frac{M_{H_2O(l)}}{F} j_a$
$S_{CO_2}$	0	0	$\frac{2M_{CO_2}}{7F}$
$S_{CH_3CHO}$	0	0	$\frac{5M_{CH_3CHO}}{14F}$
$S_T$	0	0	$j_a \left( \eta_a - \left[ \frac{\Delta H_a - \Delta G_a}{nF} \right] \right)$

---

Tabela 3.13: Coeficiente de porosidade e termos fontes na DEFC no cátodo.

	Canal de entrada e saída	Camada difusiva	Camada catalisadora
$D_\epsilon$	1	$-2, 25 \cdot (\frac{1}{\epsilon_{cc,d}} - 1)^2$	$-2, 25 \cdot (\frac{1}{\epsilon_{cc,c}} - 1)^2$
$S_u$	0	$-\epsilon_{cc,d} \frac{\mu}{k} u$	$-\epsilon_{cc,c} \frac{\mu}{k} u$
$S_{O_2}$	0	0	$-\frac{M_{O_2}}{4F} (j_c + j_{xover}^{psdc})$
$S_{H_2O(g)}$	0	0	$\frac{M_{H_2O(g)}}{2F} (j_c + j_{xover}^{psdc})$
$S_T$	0	0	$j_c \left( \eta_c - \left[ \frac{\Delta H_c - \Delta G_c}{nF} \right] \right) + j_{xover}^{psdc} \frac{E_t}{n}$

A solução dessas equações exige a consideração de várias condições de contorno e parâmetros físicos, como a difusividade dos componentes da mistura e a condutividade térmica das camadas. Com a modelagem matemática é possível prever o comportamento da DEFC em diferentes condições operacionais, como variações na densidade de corrente e nas concentrações dos reagentes. Com isso, pode-se ajustar as variáveis de operação para melhorar a eficiência do dispositivo.

### 3.6. Equacionamento nas Camadas de Difusão e Catalisadora da DEFC

Na análise de transporte de massa e fluxo de fluidos em meios porosos, duas leis fundamentais são frequentemente aplicadas: a Lei de Fick para difusão e a Lei de Darcy para fluxo de fluido. Ambas são essenciais para descrever fenômenos de transporte em sistemas porosos. De acordo com [50], a combinação dessas leis fornece um modelo abrangente para descrever como substâncias químicas são transportadas e difundidas em meios porosos, levando em consideração tanto os efeitos do gradiente de pressão quanto os gradientes de concentração.

#### 3.6.1. Lei de Fick

Para descrever o processo de transferência de massa dos reagentes para a superfície do catalisador na camada de difusão do ânodo e do cátodo das células a combustível, pode-se empregar a equação de difusão de Fick. Essa equação descreve a taxa de difusão de uma espécie química  $k$  que passa por um meio poroso [51]. Assim, temos:

$$J_k = -D_k \frac{\partial X_k}{\partial x} \quad (3.49)$$

onde  $J_k$  é o fluxo da espécie  $k$ ,  $D_k$  é o coeficiente de difusão da espécie  $k$  e  $X_k$  é a fração molar da concentração  $k$ . A equação de difusão de Fick leva em consideração o gradiente de concentração da espécie difundida, a constante de difusão e a área de transferência de massa disponível.

No caso do oxigênio, que é um dos reagentes comuns nas células a combustível, a difusão desse gás até a superfície do catalisador é um processo crítico para a eficiência e o desempenho da célula. A equação de difusão de Fick pode ser complementada por outras equações que levam em consideração fatores como a resistência da camada de difusão, reações eletroquímicas na interface e sobrepotenciais de concentração, proporcionando uma descrição mais completa e precisa do processo de difusão e transferência de massa na célula a combustível.

### 3.6.2. Lei de Darcy

Conforme [50], a Lei de Darcy é uma simplificação das equações de Navier-Stokes que podemos deduzir se considerarmos o fluxo que passa em meios porosos. Assim, as equações de Navier-Stokes para um fluido incompressível e isotérmico são dadas por:

$$\rho \left( \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \right) = -\nabla P + \mu \nabla^2 \mathbf{u} + \mathbf{F} \quad (3.50)$$

Vamos considerar as seguintes condições:

i. **Fluxo estacionário:** para o fluxo estacionário, temos que:

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = 0 \quad (3.51)$$

ii. **Fluxo laminar e de baixa velocidade:** podemos desconsiderar o termo de inércia;

$$\mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = 0 \quad (3.52)$$

iii. **Forças de corpo:** Inicialmente, desconsideramos as forças de corpo  $\mathbf{F}$ . Logo, podemos representar a equação de Navier-Stokes da seguinte forma:

$$\mu \nabla^2 \mathbf{u} - \nabla P = 0 \quad (3.53)$$

Com isso, temos que para fluxos em meios porosos, a velocidade  $u$  do fluido é

pequena, e é dominada pela fricção com as paredes dos poros. Logo, o fluxo em meios porosos é proporcional ao gradiente de pressão, sendo que essa relação é caracterizada pela permeabilidade do meio  $k$ , que descreve a facilidade com que o fluido atravessa o meio.

A equação de Darcy pode ser derivada a partir da equação de Navier-Stokes, considerando o fluxo em meios porosos. Para fluxos lentos em meios porosos, a relação entre a velocidade do fluido e o gradiente de pressão é dada por:

$$\mathbf{u} = -\frac{k}{\mu}\nabla P \quad (3.54)$$

onde  $k$  é a permeabilidade do meio e  $\mu$  é a viscosidade do fluido. Essa equação é uma simplificação da equação de Navier-Stokes para o caso de fluxo laminar e estacionário em meios porosos, e é amplamente utilizada para descrever o transporte de fluido através de materiais porosos, como no caso de reatores catalíticos ou em processos de filtração.

Para um fluxo unidimensional em um tubo capilar de raio  $r$  e comprimento  $L$ , a equação de Hagen-Poiseuille descreve o fluxo do fluido e é dada por:

$$\mathbf{u} = -\frac{r^2}{8L\mu}\nabla P \quad (3.55)$$

e para  $k$  conforme a equação (3.56) temos a relação referente à equação (3.54).

$$k = \frac{r^2}{8L} \quad (3.56)$$

A equação (3.55) é válida para um fluido incompressível e isotérmico em um tubo cilíndrico, onde o fluxo é laminar e o gradiente de pressão é o principal fator determinante da velocidade do fluido. Comparando essa equação com a equação de Darcy, podemos observar que o comportamento do fluxo em meios porosos é similar ao fluxo em tubos capilares, sendo a permeabilidade do meio poroso análoga ao raio do tubo capilar. A equação de Darcy é uma aplicação da equação de Hagen-Poiseuille em meios porosos.

## 4. PROCEDIMENTOS NUMÉRICOS

Este capítulo discutirá a aplicação de métodos numéricos para a resolução de problemas bidimensionais, como o método das diferenças finitas, o método de Gauss-Seidel e o método de Runge-Kutta simplificado. Inicialmente, o conjunto de equações do modelo bidimensional é discretizado utilizando o método das diferenças finitas. Em seguida, aplica-se o método iterativo de Gauss-Seidel para obter uma solução aproximada. Por fim, com o objetivo de aprimorar a eficiência computacional e a convergência da solução, utiliza-se o método de Runge-Kutta simplificado para a integração temporal. Vale destacar que tanto o método iterativo de Gauss-Seidel quanto o de Runge-Kutta simplificado são empregados para a integração temporal. O domínio é discretizado em células para realizar os cálculos. Existem várias técnicas de discretização espacial, como o método das diferenças finitas, que permitem a solução numérica de equações diferenciais parciais de forma eficiente.

### 4.1. Obtenção da Malha Computacional

A obtenção da malha computacional bidimensional para simulação numérica é um passo importante na modelagem de sistemas físicos. A malha é uma representação discretizada da geometria do problema [52], dividindo o domínio em células. Existem várias técnicas para gerar malhas computacionais, como refinamento adaptativo e geração estruturada. No caso específico de um modelo bidimensional para células a combustível, a malha deve capturar com precisão a geometria da célula, incluindo os eletrodos (ânodo e cátodo), membrana e canais de entrada e saída. A malha utilizada neste estudo é uniforme, garantindo uma discretização regular em todo o domínio.

A Figura 4.1 apresenta a malha obtida para simulação da DEFC, sendo que após a obtenção da malha, são aplicadas as condições iniciais e de contorno e inicializadas as propriedades físicas e químicas necessárias para a simulação. Isso permite a resolução das equações governantes do modelo, como as equações de conservação de massa, energia e espécies químicas, utilizando métodos numéricos como o método de diferenças finitas. A malha computacional bidimensional é essencial para obter resultados confiáveis na simulação de células a combustível, auxiliando no desenvolvimento desses sistemas para aplicações práticas.

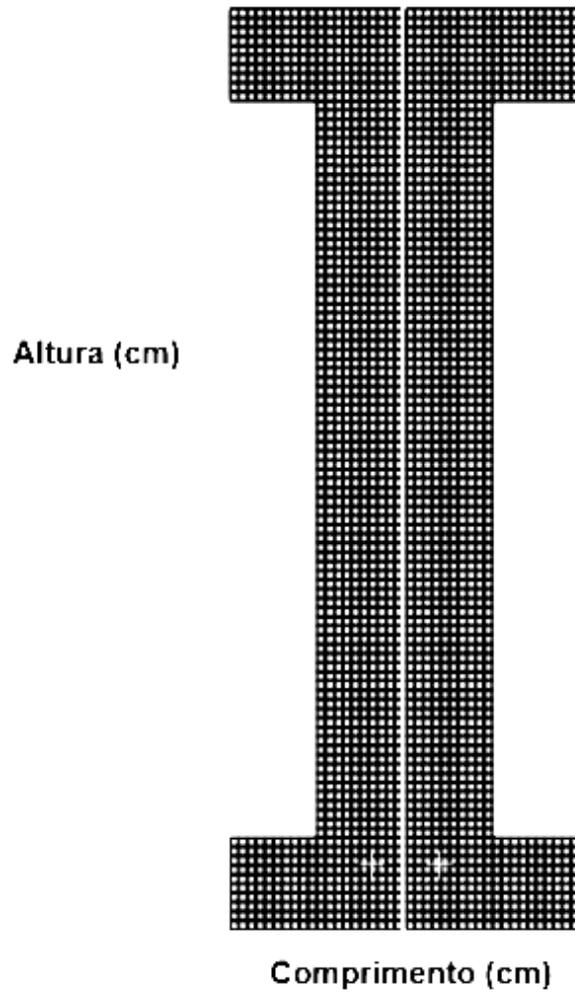


Figura 4.1: Malha bidimensional da DEFC.

## 4.2. Método de Diferenças Finitas

A discretização de uma equação diferencial é a transformação em uma equação numérica equivalente. O método de diferenças finitas é frequentemente escolhido para esse fim, especialmente em dinâmica de fluidos, onde a intenção é lidar com não-linearidades dos modelos matemáticos e com o acoplamento de equações resolvidas separadamente. O método das diferenças finitas substitui as derivadas de ordem  $n$  nas equações governantes por fórmulas de diferenças finitas. Isso transforma as equações diferenciais em equações algébricas, o que permite que sejam satisfeitas em todos os pontos de uma malha. Tal abordagem resulta em um sistema de equações que, quando resolvido, fornece uma solução aproximada.

A discretização das equações diferenciais utilizando o método de diferenças finitas envolve não apenas a transformação das derivadas em equações algébricas, mas também

a definição das condições de contorno, que representam o comportamento das variáveis nas fronteiras do domínio. Essas condições são fundamentais para a correta solução do problema numérico, pois influenciam diretamente os valores calculados nas regiões internas da malha. No contexto de problemas de dinâmica de fluidos e transporte de massa, como em células de combustível, as condições de contorno podem ser de diversos tipos, incluindo as de Dirichlet, Neumann ou de fluxo.

Em uma abordagem típica de diferenças finitas, essas condições são aplicadas nas bordas da malha para estimar o comportamento das variáveis nos pontos fronteiros, geralmente utilizando aproximações de diferenças finitas. Por exemplo, em uma condição de contorno de Dirichlet, os valores das variáveis na borda são conhecidos e diretamente usados na formulação das equações. Já em condições de contorno de Neumann, pode-se definir a derivada normal da variável na borda, o que permite determinar os valores de acordo com a variação das variáveis no interior do domínio.

Além disso, quando os valores das variáveis não são conhecidos nas fronteiras, podemos recorrer à extrapolação utilizando os valores das células adjacentes. Um exemplo de extrapolação para calcular uma variável no ponto  $(1, j)$  é dado pela equação (4.1):

$$\phi_{1,j} = 0,75\phi_{2,j} + 0,25\phi_{3,j} \quad (4.1)$$

A extrapolação representada na equação (4.1) é uma aproximação de primeira ordem, sendo numericamente estável, e é frequentemente usada para garantir que as condições de contorno sejam atendidas de forma adequada. As condições de contorno são essenciais para garantir que as soluções numéricas sejam consistentes com as condições físicas do problema, assegurando a convergência e a precisão do modelo.

As aproximações de diferenças finitas são fundamentadas na expansão em série de Taylor de uma função. No caso unidimensional da primeira derivada, por exemplo, existem diferentes maneiras de aproximar. Na aproximação por diferenças finitas progressivas, utilizamos um ponto à frente para obter a derivada, conforme descrito em Burden e Faires [53]. A abordagem citada é detalhada por Quarteroni et al. [54], que também discutem outras variantes de diferenças finitas, como as aproximações regressivas e centrais.

Dada a expansão em série de Taylor, temos:

$$f(x) = f(a) + f'(a)(x - a) + \frac{f''(a)}{2!}(x - a)^2 + \dots + \frac{f^{(n)}(a)}{n!}(x - a)^n + R_n(x) \quad (4.2)$$

onde  $R_n(x)$  é o erro da expansão de Taylor que é da ordem de  $(x - a)^{n+1}$ . Assim, a

expansão da série de Taylor até a segunda derivada é:

$$f(x) = f(a) + f'(a)(x - a) + \frac{f''(a)}{2!}(x - a)^2 + R_2(x) \quad (4.3)$$

Seja  $x = a + \Delta x$ . Assim,

$$f(a + \Delta x) = f(a) + f'(a)(\Delta x) + \frac{f''(a)}{2!}(\Delta x)^2 + R_2(a + \Delta x) \quad (4.4)$$

Seja, agora,  $x = a - \Delta x$ . Logo,

$$f(a - \Delta x) = f(a) - f'(a)(\Delta x) + \frac{f''(a)}{2!}(\Delta x)^2 + R_2(a - \Delta x) \quad (4.5)$$

Subtraindo as equações (4.4) e (4.5), temos:

$$f(a + \Delta x) - f(a - \Delta x) = 2f'(a)\Delta x + O(\Delta x^2) \quad (4.6)$$

Logo, a diferença finita centrada de segunda ordem para a primeira derivada é representada por:

$$f'(a) \approx \frac{f(a + \Delta x) - f(a - \Delta x)}{2\Delta x} \quad (4.7)$$

Agora, vamos prosseguir com a diferença finita centrada de segunda ordem para segunda derivada a partir da expansão da série de Taylor de segunda ordem de  $f(x)$  em torno do ponto  $a$ . Assim, temos:

$$f(a + \Delta x) = f(a) + f'(a)(\Delta x) + \frac{f''(a)}{2!}(\Delta x)^2 + \frac{f'''(a)}{3!}(\Delta x)^3 + R_3(a + \Delta x) \quad (4.8)$$

e

$$f(a - \Delta x) = f(a) - f'(a)(\Delta x) + \frac{f''(a)}{2!}(\Delta x)^2 - \frac{f'''(a)}{3!}(\Delta x)^3 + R_3(a - \Delta x) \quad (4.9)$$

Somando as equações (4.8) e (4.9) e dividindo por  $\Delta x^2$ , temos:

$$f''(a) \approx \frac{f(a + \Delta x) - 2f(a) + f(a - \Delta x)}{\Delta x^2} \quad (4.10)$$

#### 4.2.1. Aplicação das condições iniciais e de contorno

O modelo matemático proposto para a DEFC é bidimensional e requer a definição de condições iniciais e de contorno. Essas condições são especificadas para uma célula com dimensões de 10 cm de altura e 2 cm de comprimento, tanto para o lado do ânodo quanto para o lado do cátodo, abrangendo desde o início dos canais de entrada e saída até a camada difusiva. A Figura 4.2 ilustra como as condições de contorno foram estabelecidas

na simulação da DEFC.

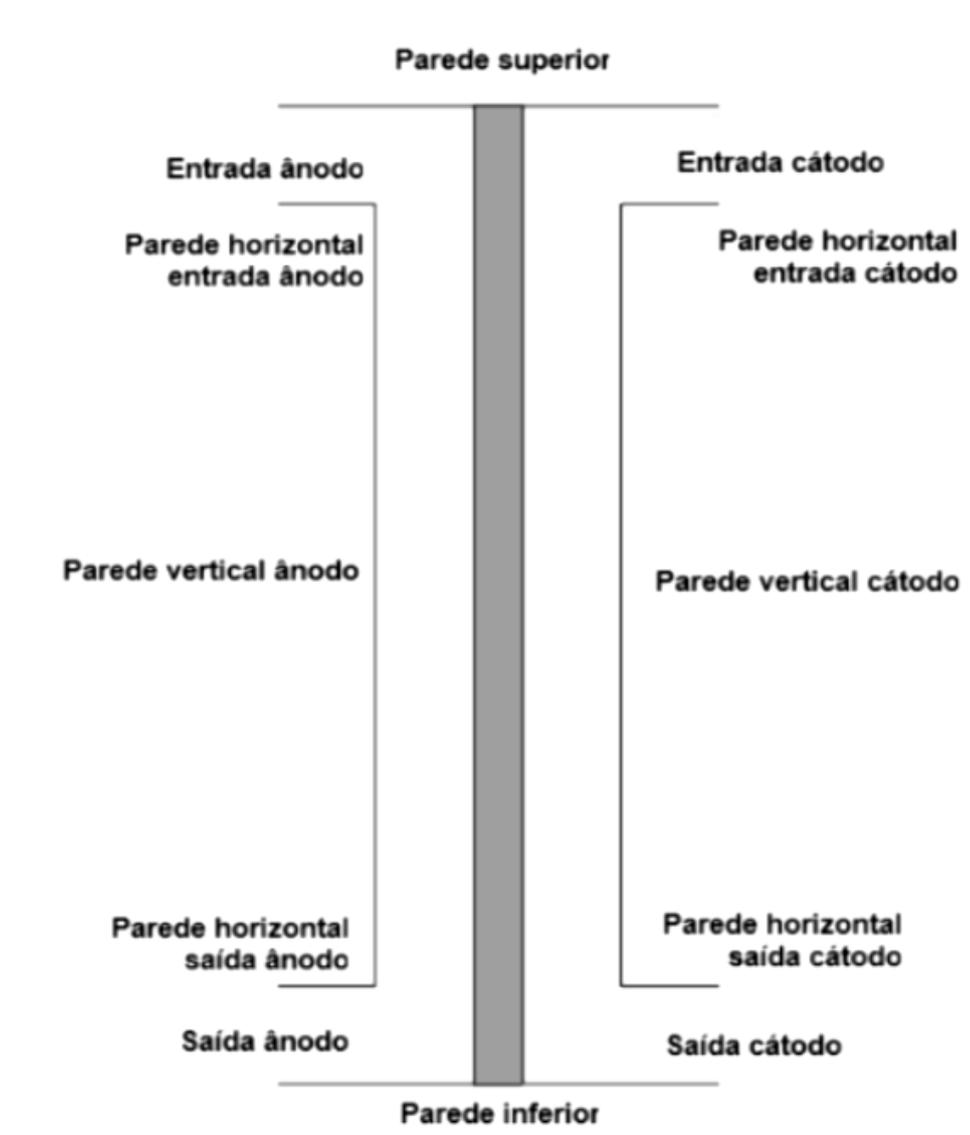


Figura 4.2: Condições iniciais e de contorno da DEFC.

A Tabela 4.1 apresenta as condições de contorno para as paredes horizontais do ânodo. Nessas condições, as velocidades  $u$  e  $v$  são nulas, e os fluxos de frações molares de etanol, água, dióxido de carbono e de temperatura também são zero, sendo representados por derivadas nulas. Já a Tabela 4.2 descreve as condições para as paredes horizontais do cátodo, onde as velocidades também são nulas, assim como os fluxos de frações molares de oxigênio e água e o fluxo de temperatura, assegurando fluxo zero em todas as variáveis.

Tabela 4.1: Condições de contorno na parte superior do ânodo e do cátodo.

Parâmetro	Valor
$u$	0
$v$	0
$\frac{\partial p}{\partial y}$	0
$\frac{\partial X_{EtOH}}{\partial y}$	0
$\frac{\partial X_{H_2O}}{\partial y}$	0
$\frac{\partial X_{O_2}}{\partial y}$	0
$\frac{\partial X_{CO_2}}{\partial y}$	0
$\frac{\partial T}{\partial y}$	0

Tabela 4.2: Condições de contorno na parte inferior do ânodo e do cátodo.

Parâmetro	Valor
$u$	0
$v$	0
$\frac{\partial p}{\partial y}$	0
$\frac{\partial X_{EtOH}}{\partial y}$	0
$\frac{\partial X_{H_2O}}{\partial y}$	0
$\frac{\partial X_{O_2}}{\partial y}$	0
$\frac{\partial X_{CO_2}}{\partial y}$	0
$\frac{\partial T}{\partial y}$	0

A Tabela 4.3 aborda as condições para as paredes verticais do ânodo, com velocidades e gradientes normais nulos para as frações molares e a temperatura. De maneira semelhante, a Tabela 4.4 descreve as condições para as paredes verticais do cátodo, com todas as variáveis apresentando condições de velocidades nulas e gradientes nulos.

Tabela 4.3: Condições de contorno paredes horizontais de entrada e saída do ânodo.

Parâmetro	Valor
$u$	0
$v$	0
$\frac{\partial p}{\partial y}$	0
$\frac{\partial X_{EtOH}}{\partial y}$	0
$\frac{\partial X_{H_2O}}{\partial y}$	0
$\frac{\partial X_{CO_2}}{\partial y}$	0
$\frac{\partial T}{\partial y}$	0

Tabela 4.4: Condições de contorno paredes horizontais de entrada e saída do cátodo.

Parâmetro	Valor
$u$	0
$v$	0
$\frac{\partial p}{\partial y}$	0
$\frac{\partial X_{O_2}}{\partial y}$	0
$\frac{\partial X_{H_2O}}{\partial y}$	0
$\frac{\partial T}{\partial y}$	0

As Tabelas 4.5 e 4.6 descrevem as condições de contorno para as paredes verticais do ânodo e do cátodo, respectivamente. No ânodo, as velocidades  $u$  e  $v$  são nulas, e os gradientes das frações molares de etanol, água, dióxido de carbono, bem como da temperatura, também são nulos, caracterizando fluxo zero dessas variáveis. No cátodo, as velocidades  $u$  e  $v$  são igualmente nulas, e os gradientes das frações molares de oxigênio, água e da temperatura também são nulos, garantindo fluxo zero nas paredes verticais.

Tabela 4.5: Paredes verticais do ânodo.

Parâmetro	Valor
$u$	0
$v$	0
$\frac{\partial p}{\partial y}$	0
$\frac{\partial X_{EtOH}}{\partial y}$	0
$\frac{\partial X_{H_2O}}{\partial y}$	0
$\frac{\partial X_{CO_2}}{\partial y}$	0
$\frac{\partial T}{\partial y}$	0

Tabela 4.6: Paredes verticais do cátodo.

Parâmetro	Valor
$u$	0
$v$	0
$\frac{\partial p}{\partial y}$	0
$\frac{\partial X_{O_2}}{\partial y}$	0
$\frac{\partial X_{H_2O}}{\partial y}$	0
$\frac{\partial T}{\partial y}$	0

A Tabela 4.7 descreve as condições de contorno na entrada do ânodo. São especificados os valores iniciais para a velocidade na direção principal, as frações molares de etanol, água e dióxido de carbono, além da temperatura inicial. O gradiente de pressão é considerado nulo, garantindo que o fluxo seja bem definido ao ingressar no sistema. A Tabela 4.8 apresenta as condições de contorno na saída do ânodo. Assume-se um fluxo totalmente desenvolvido, caracterizado por gradientes nulos das variáveis principais na direção do fluxo. A pressão é mantida constante, assegurando a continuidade das condições de contorno e facilitando a transição para a região subsequente.

Tabela 4.7: Condições de contorno na entrada do ânodo.

Parâmetro	Valor
$u$	0,0004 cm/s
$v$	0
$X_{EtOH}$	0,25
$X_{H_2O}$	0,75
$X_{CO_2}$	0
$\frac{\partial p}{\partial x}$	0
$T$	$T_0$

Tabela 4.8: Condições de contorno na saída do ânodo.

Parâmetro	Valor
$\frac{\partial u}{\partial x}$	0
$\frac{\partial v}{\partial x}$	0
$\frac{\partial X_{EtOH}}{\partial x}$	0
$\frac{\partial X_{H_2O}}{\partial x}$	0
$\frac{\partial X_{CO_2}}{\partial x}$	0
$p$	1 bar
$\frac{\partial T}{\partial x}$	0

Por fim, as Tabelas 4.9 e 4.10 descrevem as condições iniciais para o cátodo, respectivamente. Nessa região, são especificados os valores iniciais das velocidades, das frações molares de cada espécie, da temperatura e da pressão, garantindo um estado inicial consistente com a simulação.

Tabela 4.9: Condições de contorno na entrada do cátodo.

Parâmetro	Valor
$u$	0,03 cm/s
$v$	0
$X_{O_2}$	0,21
$X_{H_2O}$	0
$\frac{\partial p}{\partial x}$	0
$T$	$T_0$

Tabela 4.10: Condições de contorno na saída do cátodo.

Parâmetro	Valor
$\frac{\partial u}{\partial x}$	0
$\frac{\partial v}{\partial x}$	0
$\frac{\partial X_{O_2}}{\partial x}$	0
$\frac{\partial X_{H_2O}}{\partial x}$	0
$p$	2 bar
$\frac{\partial T}{\partial x}$	0

Além da geração da malha computacional, outro aspecto importante da modelagem numérica é a escolha das condições de contorno, pois elas definem o comportamento do sistema nas fronteiras do domínio e têm grande impacto na precisão e estabilidade da simulação. Para o modelo bidimensional da célula a combustível, as condições de contorno foram escolhidas com base na física do problema e nas características esperadas do sistema. No caso dos eletrodos (ânodo e cátodo), é razoável assumir que a velocidade normal da superfície é nula, ou seja, não há fluxo de fluido através das superfícies, uma vez que elas representam as camadas dos materiais sólidos. Para os canais de entrada e saída, as condições de contorno refletem os perfis de velocidade e pressão conhecidos, com condições de entrada de fluxo e saída a pressão constante. Essas escolhas são específicas porque envolvem uma representação realista das condições físicas encontradas na célula a combustível, permitindo simulações que são tanto numericamente afetadas quanto fisicamente consistentes.

### 4.3. Integração no Tempo

Integração no tempo, de acordo com Butcher [55] e LeVeque [56], refere-se ao processo de resolver equações diferenciais que descrevem a evolução de um sistema ao longo do tempo; e isso é essencial na resolução de muitos problemas em algumas áreas da engenharia que envolvem dinâmica de fluidos, simulação de sistemas físicos, entre outros. O método de integração no tempo de Runge-Kutta simplificado calcula a solução de uma equação diferencial ao avançar incrementando no tempo.

A escolha de um método de integração no tempo, de acordo com Hairer et al. [57] depende da natureza do problema a ser resolvido, da precisão desejada e das restrições computacionais. Em geral, métodos mais sofisticados, como Runge-Kutta de ordem mais alta, são preferidos para problemas que exigem alta precisão, enquanto métodos mais sim-

ples, como o Método de Euler, podem ser suficientes para simulações rápidas e problemas menos complexos.

#### 4.3.1. Método de Gauss-Seidel iterativo

O método de Gauss-Seidel iterativo é uma técnica numérica utilizada para resolver sistemas de equações lineares, especialmente aqueles que surgem na discretização de equações diferenciais parciais. Ele é empregado em problemas de mecânica dos fluidos e outros campos da física computacional.

O método de Gauss-Seidel [58] é usado para resolver sistemas lineares da forma

$$Ax = b \quad (4.11)$$

onde  $A$  é uma matriz de coeficientes reais,  $x$  é o vetor de incógnitas e  $b$  é o vetor de termos independentes. A matriz  $A$  pode ser decomposta em três partes: uma matriz triangular inferior  $L$ , uma matriz triangular superior  $U$  e  $D$  uma matriz diagonal principal de  $A$ . Assim, temos:

$$A = D + L + U \quad (4.12)$$

e

$$x^{(k+1)} = -(D + L)^{-1}Ux^{(k)} + (D + L)^{-1}b \quad (4.13)$$

sendo  $x_i^{(k+1)}$  e  $b_i$  estimativas para a componente  $i$  do vetor  $x$ ,  $a_{ij}$  os elementos da matriz  $A$ . Então:

$$x_i^{(k+1)} = \frac{1}{a_{ii}} \left( b_i - \sum_{j=1}^{i-1} a_{ij}x_j^{(k+1)} - \sum_{j=i+1}^n a_{ij}x_j^{(k)} \right) \quad (4.14)$$

Note que o método de Gauss-Seidel pode convergir sem a necessidade de técnicas de relaxação. Embora o uso de relaxações, como SOR (Successive Over-Relaxation) e SUR (Successive Under-Relaxation), possa acelerar a convergência em certos casos, o método de Gauss-Seidel é capaz de convergir por si só, dependendo das propriedades da matriz do sistema (como a diagonal dominante). A aceleração do método via relaxação é dada por:

$$x^{(k+1)} = (1 - w)x^{(k)} + w\hat{x}^{(k+1)} \quad (4.15)$$

onde  $\hat{x}^{k+1}$  é obtido na iteração de Gauss-Seidel em  $(k + 1)$ , sendo  $w$  o parâmetro de relaxação.

Segundo Cunha [59], o parâmetro de relaxação é classificado da seguinte maneira:

- i. se  $0 < w < 1$ , o método utilizado é de sub-relaxação sucessiva (SUR);

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

O método utilizado para a solução numérica das equações foi o de sub-relaxação sucessiva (SUR), amplamente empregado em problemas de discretização de equações diferenciais parciais. Este método é eficaz para resolver sistemas lineares de grandes dimensões e é especialmente útil em casos nos quais a convergência do método direto é difícil de alcançar. No caso deste estudo, o valor de relaxamento foi ajustado para  $w = 0,97$ , o que proporcionou uma convergência estável e eficiente. O uso de um fator de relaxamento próximo de 1 permite uma boa taxa de convergência, sem comprometer a estabilidade numérica da solução [52].

#### 4.3.2. Método Runge-Kutta simplificado

O Método de Runge-Kutta Simplificado foi proposto por Jameson [60] para resolver as equações de Euler usando o Método de Volumes Finitos, destacando-se por executar pouquíssimas operações em comparação com outros métodos. O método oferece a alternativa de escolher coeficientes para alcançar soluções temporais. O Método de Runge-Kutta Simplificado de três estágios é aplicado a equação diferencial ordinária tal que:

$$\frac{\partial}{\partial t} \vec{W}_{i,j} + \vec{R}_{i,j} = 0 \quad (4.16)$$

$$\vec{W}_{i,j}^{(0)} = \vec{W}_{i,j}^{(n)} \quad (4.17)$$

$$\vec{W}_{i,j}^{(k)} = \vec{W}_{i,j}^{(0)} - \alpha_k \Delta t \vec{R}_{i,j}^{(k-1)} \quad (4.18)$$

$$\vec{W}_{i,j}^{(n+1)} = \vec{W}_{i,j}^{(k)}, \quad k = 1, 2, 3 \quad (4.19)$$

Na equação (4.16), a variável  $\vec{W}$  é atualizada iterativamente com base no método de Runge-Kutta simplificado. O processo inicia com  $\vec{W}_{i,j}^{(0)} = \vec{W}_{i,j}^{(n)}$ , e a atualização é feita subtraindo o termo  $\alpha_k \Delta t \vec{R}_{i,j}^{(k-1)}$ , onde:

- $\alpha_k$  é o coeficiente do estágio  $k$ ;
- $\Delta t$  é o passo de tempo;
- $\vec{R}_{i,j}^{(k-1)}$  é o resíduo do estágio anterior.

A solução final  $\vec{W}_{i,j}^{(n+1)}$  é obtida após completar os estágios, e o método de Runge-Kutta simplificado equilibra estabilidade e eficiência, sendo amplamente usado em simulações numéricas de equações diferenciais parciais.

Para estender a região de estabilidade, utiliza-se mais de dois estágios, como mostra a Tabela 4.11. O método de múltiplos estágios permite maior precisão na simulação de fenômenos complexos, pois divide o processo em várias etapas, cada uma com seu próprio intervalo de tempo e parâmetros ajustados. Com isso, é possível melhorar a estabilidade numérica da solução, permitindo que a simulação seja realizada por um período mais longo sem que ocorra instabilidade numérica. Além disso, a utilização desse método requer menos memória computacional [61], já que os cálculos são realizados de forma incremental, sem a necessidade de armazenar grandes quantidades de dados ao longo de toda a simulação.

No entanto, para o caso de 5 estágios, o método não convergiu. Isso ocorreu porque o processo de cálculo não conseguiu sair do estado inicial, permanecendo em zero. Esse comportamento pode ser atribuído à configuração dos estágios ou a um passo de tempo grande, que impediu a propagação inicial das variáveis do sistema. Além disso, o aumento no número de estágios pode ter levado a uma superposição de condições que anulam a evolução natural do modelo. Como resultado, a não convergência da solução.

Tabela 4.11: Coeficientes do Método de Runge-Kutta simplificado de ordem 2.

3 estágios	4 estágios	5 estágios
$\alpha_1 = \frac{1}{2}$	$\alpha_1 = \frac{1}{4}$	$\alpha_1 = \frac{1}{4}$
$\alpha_2 = \frac{1}{2}$	$\alpha_2 = \frac{1}{3}$	$\alpha_2 = \frac{1}{6}$
$\alpha_3 = 1$	$\alpha_3 = \frac{1}{2}$	$\alpha_3 = \frac{3}{8}$
	$\alpha_4 = 1$	$\alpha_4 = \frac{1}{2}$
		$\alpha_5 = 1$

#### 4.4. Fluxograma do Código Computacional

A escolha da linguagem FORTRAN 90 para a implementação do algoritmo foi feita devido à sua adequação para problemas numéricos que envolvem uma grande quantidade de cálculos. O procedimento de solução pode ser descrito conforme a Figura 4.3, e foi desenvolvido em um notebook com processador i5 e 4 GB de memória RAM.

É importante perceber que o tempo necessário para cada processo nos estágios

3 e 4 mostra variações, enquanto a fração molar de etanol apresenta apenas pequenas mudanças conforme o estágio de Runge-Kutta simplificado. Além disso, os erros percentuais calculados para cada estágio em relação à fração molar de etanol do estágio 2 ( $0.37449 \times 10^{-1}$ ) são mínimos, indicando que os resultados obtidos são precisos. Os erros percentuais para os estágios 3 e 4 foram de 0.000% e 0.107%, respectivamente, o que reforça a confiabilidade dos dados.

Após esses cálculos, aplicam-se as condições de contorno para as velocidades, concentrações das espécies e a temperatura. Essas condições são fundamentais para garantir a estabilidade das simulações, assegurando que os resultados representem adequadamente o comportamento físico-químico do sistema analisado. Como critério de parada para as simulações, a fração molar de etanol é considerada zero quando atinge uma densidade de corrente limitante (vide subseção 5.2.1.), visto que, nesse estado, a presença do etanol no sistema se torna irrelevante e não influencia a densidade de corrente.

A Figura 4.3 mostra o fluxograma do código computacional desenvolvido em FORTRAN 90. O algoritmo inicia atribuindo valores às variáveis e construindo a malha no sistema cartesiano. Em seguida, são definidas as condições iniciais e inicia-se o cálculo iterativo, onde são obtidas as componentes do vetor velocidade, além de calcular as espécies e a temperatura utilizando o método Runge-Kutta simplificado.

O cálculo iterativo para a pressão utilizou a equação de Poisson com o método de Gauss-Seidel, seguido pela aplicação das condições de contorno. Após, atualizam-se as velocidades, espécies e temperatura, analisando a convergência do processo. Caso haja convergência, os arquivos de dados são gerados para possibilitar a visualização das imagens. Essa implementação foi complementada pela leitura e geração de figuras em Python, aproveitando a eficiência do FORTRAN 90 para cálculos numéricos e a versatilidade do Python para manipulação de dados e visualização.

Outro ponto fundamental do modelo é a definição do passo temporal, inicialmente adotado como  $10^{-3}$ s. Posteriormente, o código foi aprimorado para utilizar um passo de tempo de  $10^{-1}$ s, o que resultou em uma redução significativa no tempo de execução das simulações, sem causar grandes perdas na fração molar de etanol. Essa modificação demonstra a eficiência do modelo, equilibrando precisão e custo computacional.

Adicionalmente, foi determinada a melhor faixa de operação da célula, que ocorre em torno de uma densidade de corrente de  $250 \text{ mA/cm}^2$ . Essa condição foi identificada como ideal para maximizar a eficiência do sistema, mantendo um equilíbrio entre o consumo de reagentes, geração de produtos e dissipação de calor. A análise desses parâmetros fornece diretrizes valiosas para o uso prático da célula e para o desenvolvimento e melhorias.

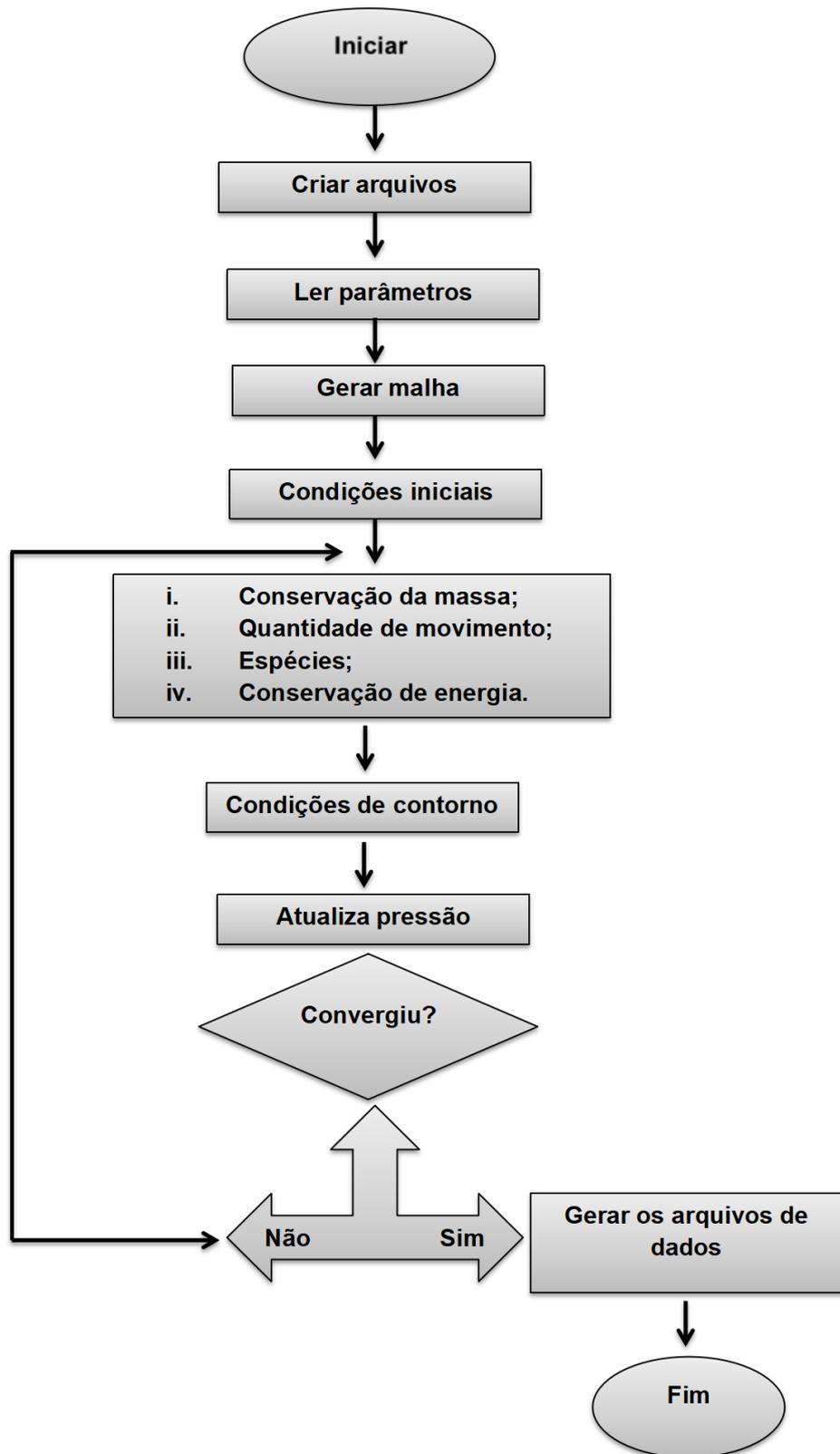


Figura 4.3: Fluxograma do código computacional desenvolvido em Fortran 90.

## 5. RESULTADOS NUMÉRICOS

Neste capítulo é apresentado um detalhamento da voltagem teórica reversível de uma célula a combustível, que representa o limite máximo que pode ser alcançado em condições ideais. No entanto, a voltagem real é reduzida por perdas sobrepotenciais, atribuídas a fenômenos como as perdas por ativação, relacionadas à energia necessária para iniciar as reações eletroquímicas na superfície dos eletrodos; as perdas ôhmicas, decorrentes da resistência do eletrólito e dos materiais dos eletrodos à passagem da corrente elétrica; e as perdas por concentração, que ocorrem devido à diferença de concentração de espécies químicas entre a camada do catalisador e a membrana, impactando a taxa de reações e, conseqüentemente, as propriedades eletroquímicas da célula. Os resultados numéricos obtidos permitem avaliar o impacto dessas perdas na eficiência total do sistema, proporcionando uma análise dos fatores que limitam o desempenho da célula a combustível.

### 5.1. Escoamento na Célula a Combustível

As equações que descrevem os fenômenos nos diferentes componentes da DEFC são fundamentais para entender as interações entre os reagentes, produtos e os materiais utilizados nos eletrodos e camadas de difusão. Essa modelagem detalhada é essencial para otimizar o desempenho e a eficiência energética das células a combustível. Ao integrar essas diversas leis e equações, obtemos uma compreensão mais precisa dos processos que governam o funcionamento da DEFC.

A simulação do escoamento do fluido na DEFC é fundamental para observar o comportamento da velocidade no ânodo e no cátodo, pois ela é uma variável considerada nas equações diferenciais parciais que modelam as frações molares das espécies químicas e da temperatura. A Figura 5.1 ilustra as isolinhas de velocidade (cm/s) para a mistura de etanol e água no lado do ânodo e para a mistura de oxigênio (ar) e água (vapor) no cátodo. O escoamento nas regiões de entrada e saída e nas outras camadas da célula é laminar, apresentando um perfil parabólico. Essa característica garante uma distribuição uniforme dos reagentes, minimizando as perdas de carga e aumentando a eficiência das reações eletroquímicas. A análise do perfil de velocidade também permite identificar áreas onde podem ocorrer acúmulos indesejados de reagentes, o que poderia impactar o desempenho da célula. Além disso, o entendimento do escoamento ajuda na escolha de materiais e geometrias adequadas para as células.

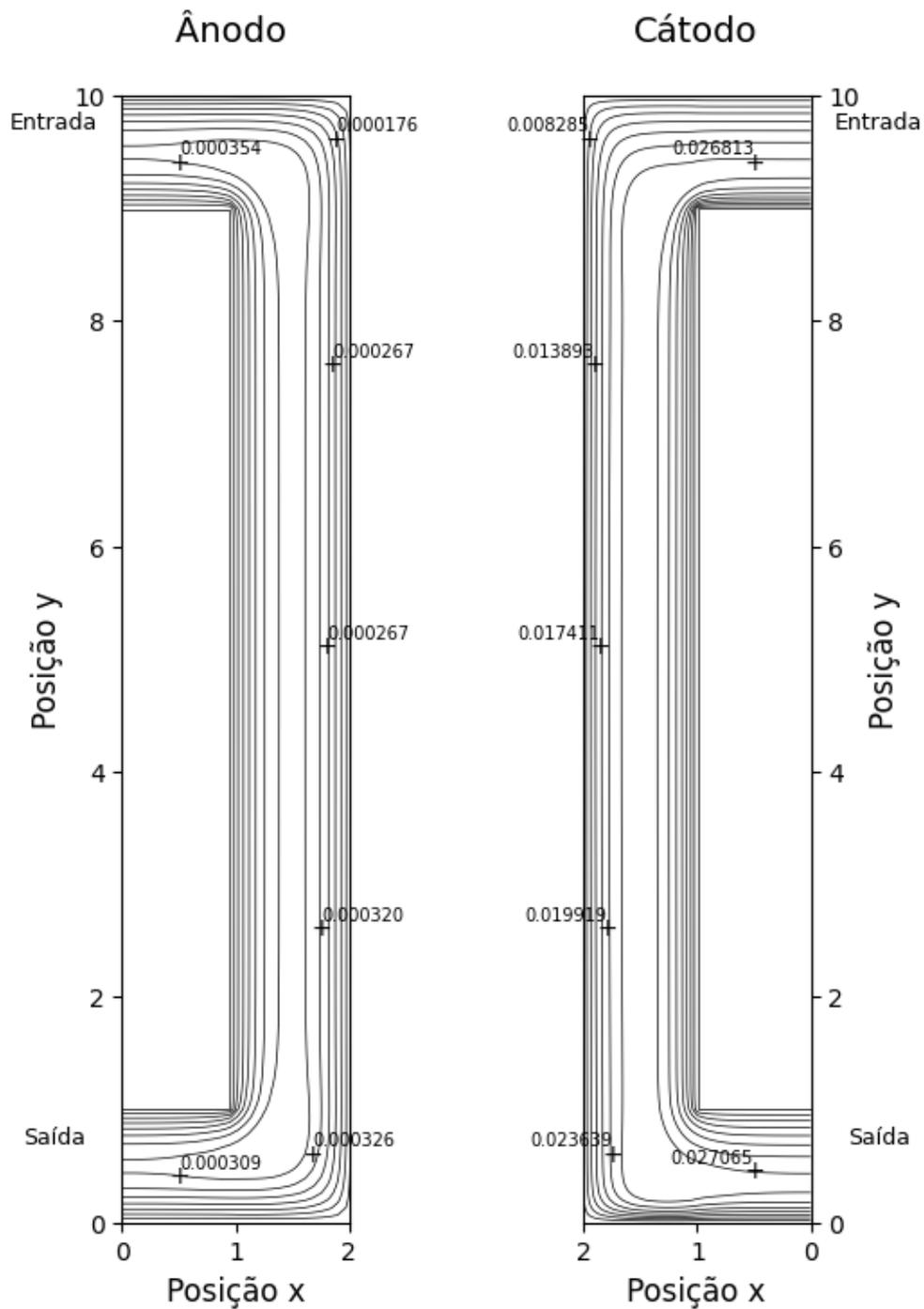


Figura 5.1: Isolinhas de velocidade no ânodo e no cátodo da DEFC.

No escoamento nos canais de entrada do ânodo e do cátodo o perfil é parabólico dado por  $u = 0.1 * U_{in} \left[ 1 - \left( \frac{y(j)-5}{5} \right)^2 \right]$ . Na camada de difusão há a presença de fibras inativas de carbono, sendo que o fluxo nessa região é governado pela Lei de Darcy para escoamentos em meios porosos. A Figura 5.2 mostra o perfil de velocidade no ânodo e no cátodo localizados em  $y = 5\text{cm}$ , sendo que podemos observar que ele deixa de ser parabólico devido à influência da geometria localizada nas regiões que tendem a uma curvatura acentuada.

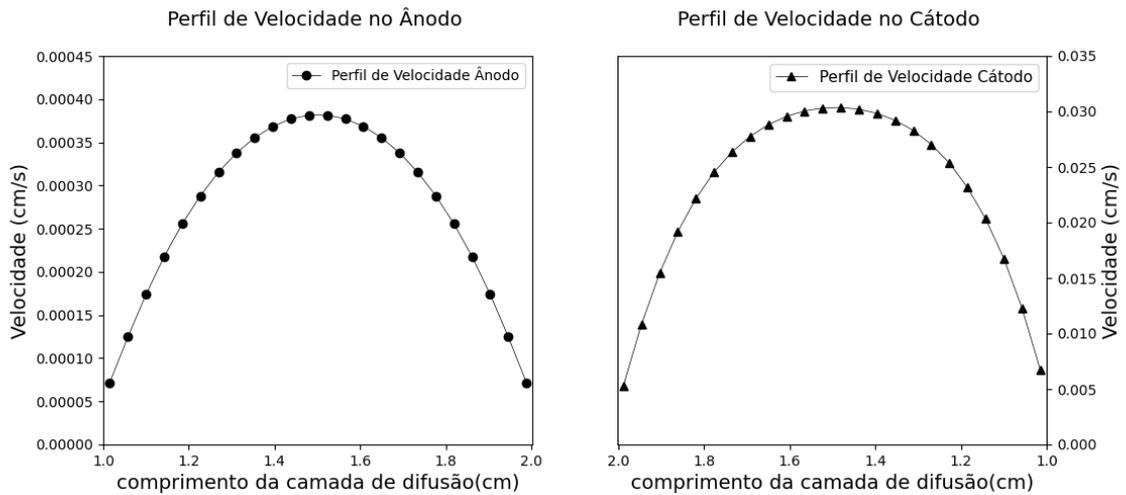


Figura 5.2: Perfil de velocidade no ânodo e no cátodo da DEFC.

## 5.2. Distribuição das Espécies no Interior da Célula

A distribuição das espécies no interior da DEFC é um aspecto importante para o seu funcionamento e desempenho, pois dentro dela ocorrem várias reações e processos que envolvem as espécies químicas. Isso inclui o etanol, que é o combustível principal, reagindo com as espécies reativas de oxigênio, além de produtos secundários como o acetaldeído e o dióxido de carbono. As DEFCs possuem camadas distintas: ânodo, camada catalisadora, membrana e cátodo, e cada uma desempenha um papel específico no processo de conversão de energia química em elétrica. A distribuição das espécies químicas nessas camadas afeta diretamente a eficiência e o desempenho da célula.

A camada de difusão no ânodo e no cátodo é fundamental para o entendimento das DEFCs, pois facilita o transporte de reagentes e produtos entre a fonte de combustível e os locais de reação. Uma distribuição uniforme nas camadas de difusão é essencial para garantir uma taxa adequada de reações eletroquímicas, evitando a formação de gradientes de concentração. Esses gradientes podem resultar em polarizações, o que reduz a eficiência energética e o desempenho da célula.

### 5.2.1. Resultados no lado do ânodo

O modelo matemático bidimensional não isotérmico desenvolvido descreve o transporte das espécies no ânodo e no cátodo. A mistura de etanol e água, que serve como combustível, flui pelos canais de entrada até a camada de difusão, onde alcança a superfície do catalisador, permitindo que ocorram as reações eletroquímicas. O modelo também possibilita a análise da variação da fração molar de etanol e água na camada de

difusão do ânodo sob diferentes densidades de corrente.

Para isso, primeiro foi necessário obter a concentração de etanol em função da densidade de corrente com objetivo de aproximar a simulação de acordo com os dados experimentais de [39], que obtiveram uma densidade de corrente limitante de  $384 \text{ mAcm}^{-2}$  para concentração de etanol de  $0,5\text{M}$ . A Figura 5.3 apresenta o comportamento dessa concentração de densidade de corrente no catalisador anódico de PtSn/C, temperatura de  $363\text{K}$  no ânodo e no cátodo, concentração de etanol  $0,5\text{M}$  e densidade de corrente variando de  $0$  a  $380 \text{ mAcm}^{-2}$ .

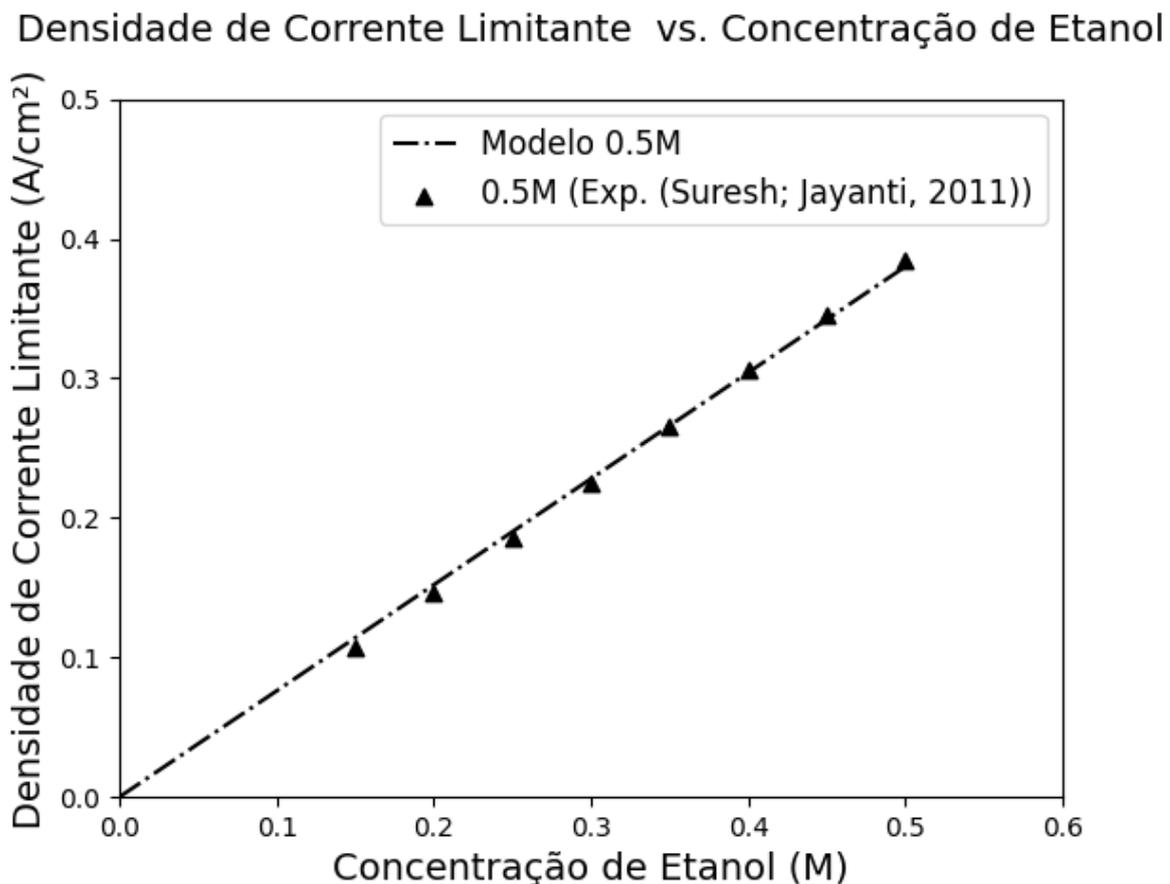


Figura 5.3: Densidade de corrente limitante vs. concentração de etanol.

A densidade de corrente limitante [39] é um conceito fundamental em sistemas eletroquímicos, como células a combustível, representando o ponto em que a taxa de transporte de reagentes para a superfície eletroquímica não consegue mais acompanhar a demanda imposta pela reação eletroquímica, o que resulta em uma situação onde a corrente elétrica não aumenta, mesmo que a voltagem aplicada à célula aumente. Esse fenômeno ocorre quando a concentração de um dos reagentes na interface do eletrólito atinge baixas concentrações, limitando a reação por difusão ou transporte de massa.

No contexto de uma DEFC, o esgotamento dos reagentes, como no caso do etanol

no ânodo, na superfície do eletrodo leva à densidade de corrente limitante. À medida que a corrente aumenta, a taxa de consumo dos reagentes na superfície do catalisador também se intensifica. Eventualmente, a fração molar de etanol pode se aproximar de zero próximo à superfície, indicando que praticamente todo o reagente disponível foi consumido pela reação. No artigo de Suresh e Jayanti [39], a densidade de corrente limitante para 0.25M foi de 174 mA/cm<sup>2</sup> e para 0.5M foi de 384 mA/cm<sup>2</sup>, evidenciando que a simulação apresenta boa concordância.

Conforme o etanol é consumido ao longo do canal, a redução em sua fração molar impacta na eficiência do processo eletroquímico, especialmente nas regiões mais distantes da entrada, onde a disponibilidade do combustível é menor. A queda na fração molar ao se aproximar da camada do catalisador evidencia a importância do transporte de massa no desempenho da célula, uma vez que a difusão limitada pode comprometer a distribuição uniforme do etanol.

Os gradientes ao longo do canal podem influenciar outros parâmetros operacionais, como a temperatura e a distribuição de espécies reativas. O aumento da densidade de corrente nas regiões iniciais resulta em maior geração de calor [62], o que pode intensificar o transporte de massa devido à convecção térmica. Assim, o equilíbrio entre os fluxos de reagentes e a dissipação de calor torna-se um fator fundamental em sistemas práticos de células a combustível.

As Figuras 5.4 e 5.5 comparam as frações molares de etanol e água na superfície do catalisador em função da densidade de corrente. Enquanto a concentração de etanol permanece elevada na maior parte da camada de difusão devido ao baixo consumo nas reações de oxidação [35, 16], a água apresenta uma diminuição mais significativa em sua concentração, resultado de uma maior taxa de consumo nas reações eletroquímicas. Tais resultados indicam que a camada de difusão limita a transferência de massa até o catalisador.

Conforme a densidade de corrente aumenta para níveis intermediários [63], a fração molar de etanol na camada de difusão começa a apresentar um decaimento mais acentuado próximo à superfície do catalisador. Com o aumento da densidade de corrente, as reações de oxidação do etanol se intensificam, resultando em um maior consumo de combustível.

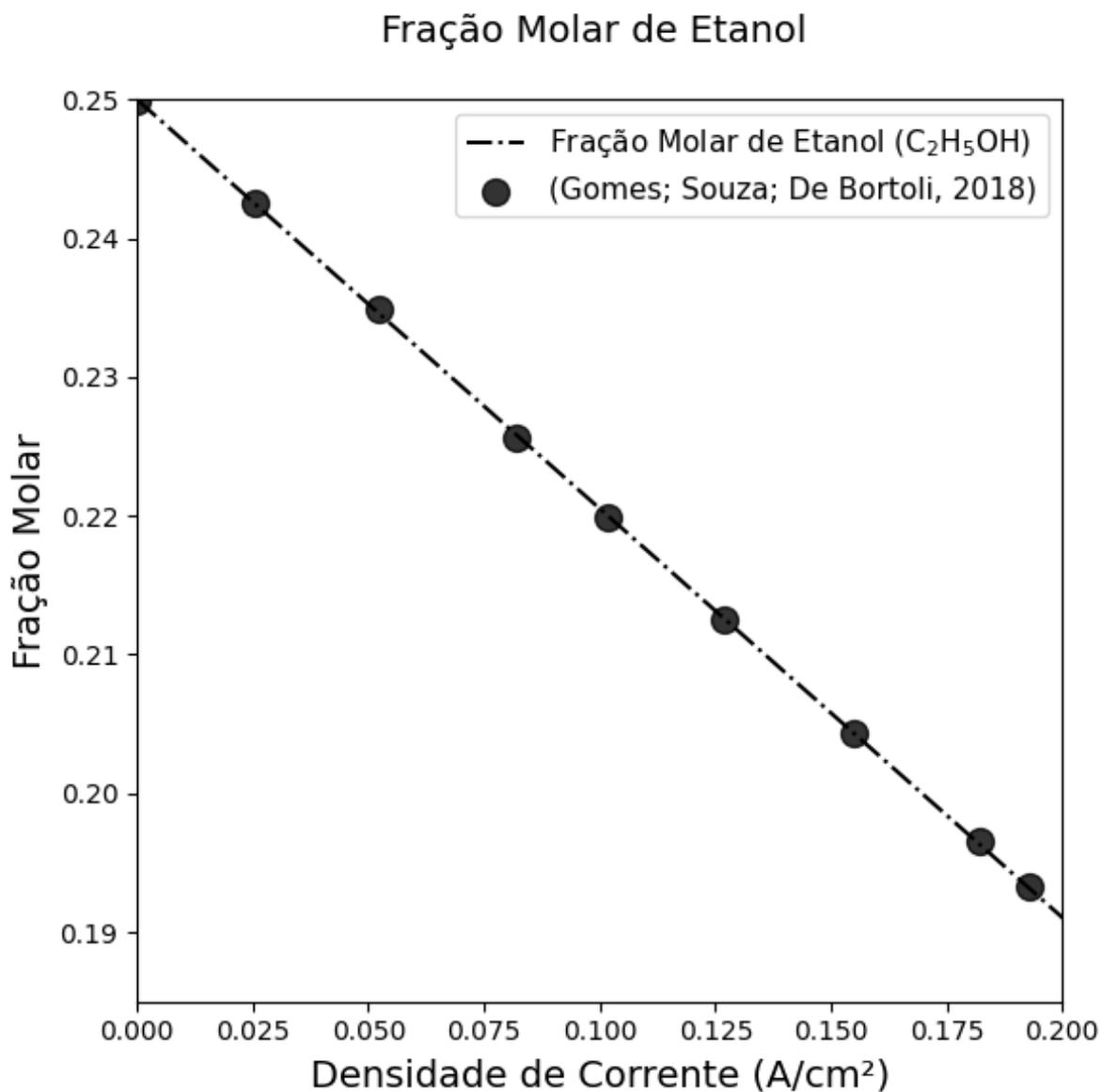


Figura 5.4: Fração molar de etanol no catalisador anódico para  $T_0 = 363K$ .

Inicialmente, as frações molares de etanol e água permanecem constantes ao longo dos canais de entrada, começando a diminuir à medida que se aproximam da camada catalisadora devido às reações de oxidação do etanol no ânodo [35, 16, 15]. Esse processo resulta em um aumento nas frações molares de dióxido de carbono e acetaldeído, como mostrado na Figura 5.6, indicando a formação desses subprodutos à medida que o etanol é consumido.

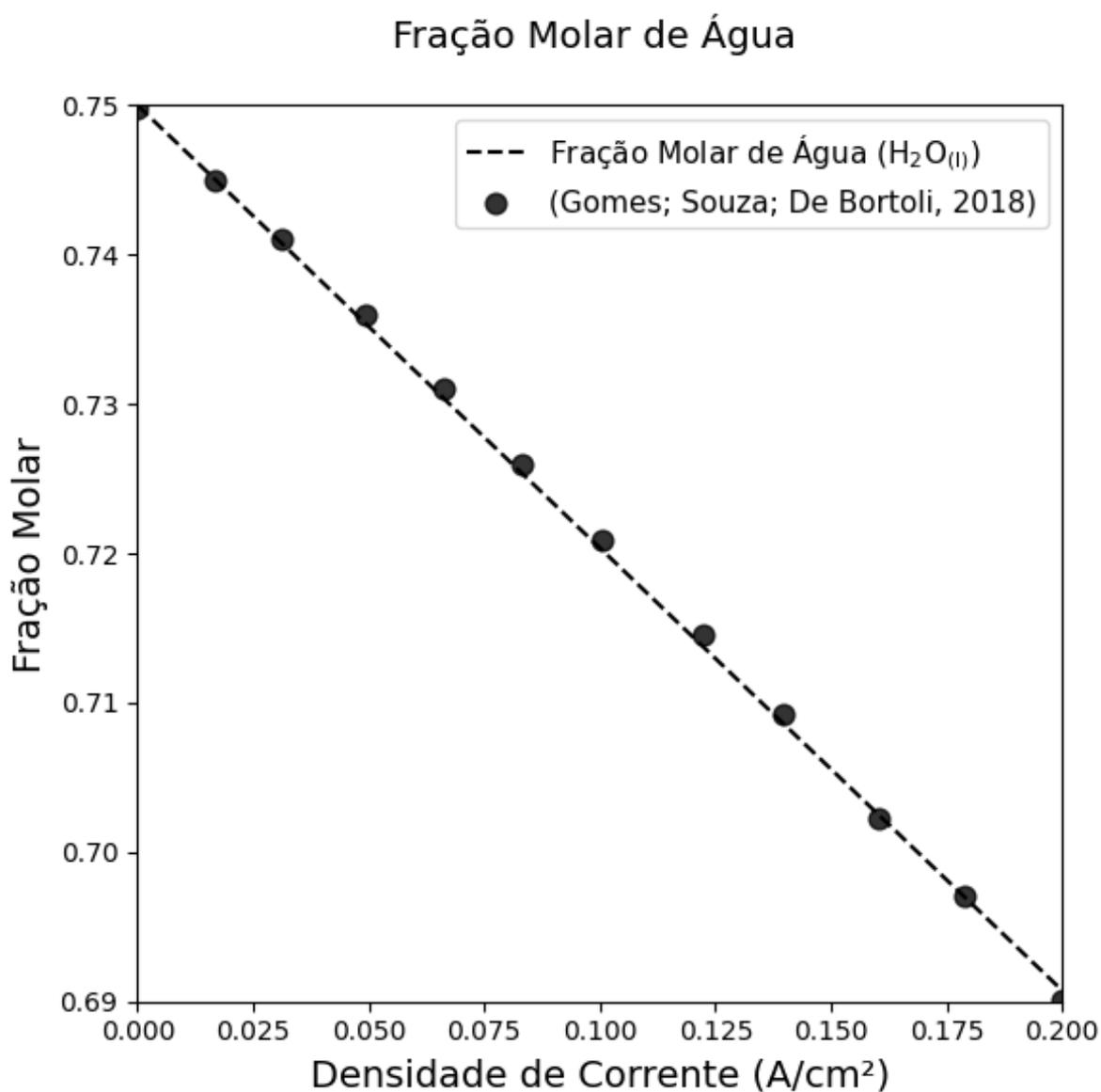


Figura 5.5: Fração molar de água no catalisador anódico para  $T_0 = 363K$ .

O modelo desenvolvido pode ser aplicado a diferentes mecanismos de eletrooxidação do etanol, como o proposto por Pramanik e Basu [12], que descrevem a formação de acetaldeído e dióxido de carbono. Esse comportamento é característico da oxidação parcial do etanol, principalmente em regiões de maior densidade de corrente, onde a reação é influenciada pela disponibilidade de reagentes.

A Figura 5.6 apresenta as frações molares das espécies na superfície do catalisador com densidade de corrente variando de 0 a  $200mAcm^{-2}$ , o que reforça a aplicação do modelo para compreender a dinâmica da formação de subprodutos intermediários, como o acetaldeído e dióxido de carbono.

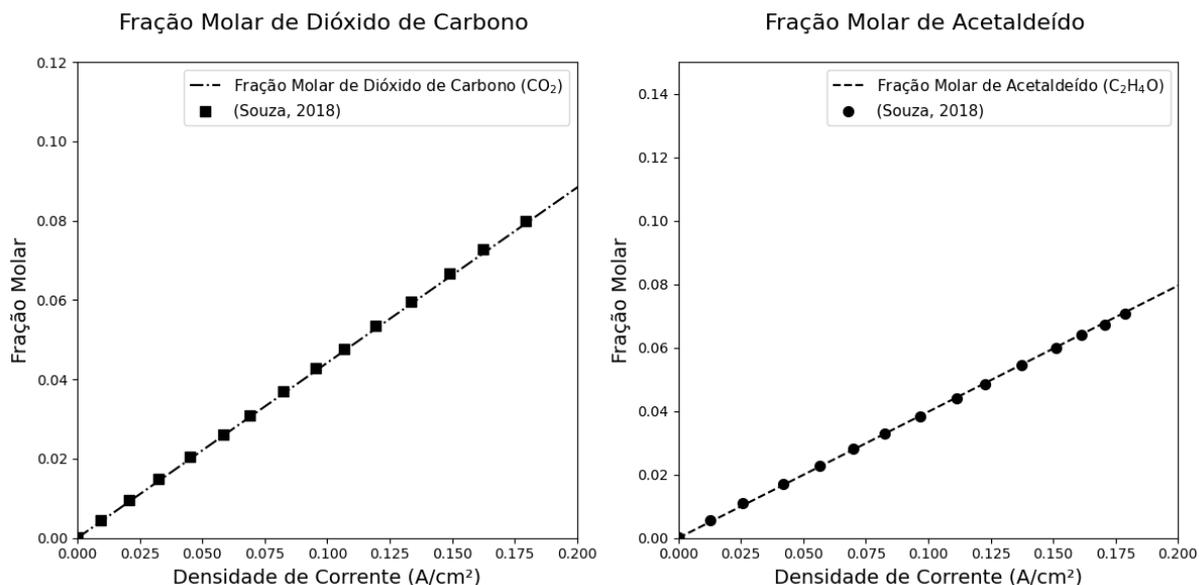


Figura 5.6: Formação de dióxido de carbono e acetaldeído na camada do catalisador anódico para  $T_0 = 363K$ .

Os resultados apresentados são fundamentados no conjunto de reações estabelecidas para o cálculo das perdas sobrepotenciais. Os dados obtidos para a oxidação do etanol e a presença de água na superfície do catalisador do ânodo, usando essas reações, mostram-se consistentes com os resultados obtidos anteriormente em outros estudos que utilizaram um conjunto de reações semelhante, como, por exemplo, os estudos de [15, 35, 49, 16, 18, 17]. O cálculo das perdas sobrepotenciais na célula a combustível a etanol foi realizado de forma eficiente, considerando que as reações de oxidação do etanol eram rapidamente atingidas ao equilíbrio. A cinética de oxidação foi modelada usando a equação de Butler-Volmer, enquanto o transporte de etanol foi tratado com um modelo de difusão simplificado, que considera o transporte de etanol para o ânodo sem a necessidade de simular individualmente a dinâmica de cada molécula. A equação de difusão utilizada foi a lei de Fick (3.49), que descreve o fluxo de etanol com base no gradiente de concentração.

### 5.2.2. Efeito *crossover*

A passagem de etanol pela membrana, também conhecida como efeito *crossover*, pode levar a uma perda significativa no desempenho da DEFC, o que resulta na redução da tensão, e, assim, em sua eficiência conforme Suresh e Jayanti [39]. Assim, é importante investigar e quantificar tal fenômeno para o estudo, pois essa variável é um componente importante na equação que modela a fração molar das espécies e nas perdas sobrepotenciais.

A Figura 5.7 mostra a comparação de quatro concentrações de etanol para ana-

lisar se o modelo não isotérmico proposto a temperatura de 348 K corresponde com os dados experimentais de Goel e Basu [14]. Como esperado, à medida que a concentração de etanol aumenta resulta em uma taxa de passagem mais elevada, e isso se deve à quantidade de etanol presente na camada do catalisador. O modelo não isotérmico proposto apresentou boa concordância com os dados experimentais.

### Efeito *Crossover* do Etanol

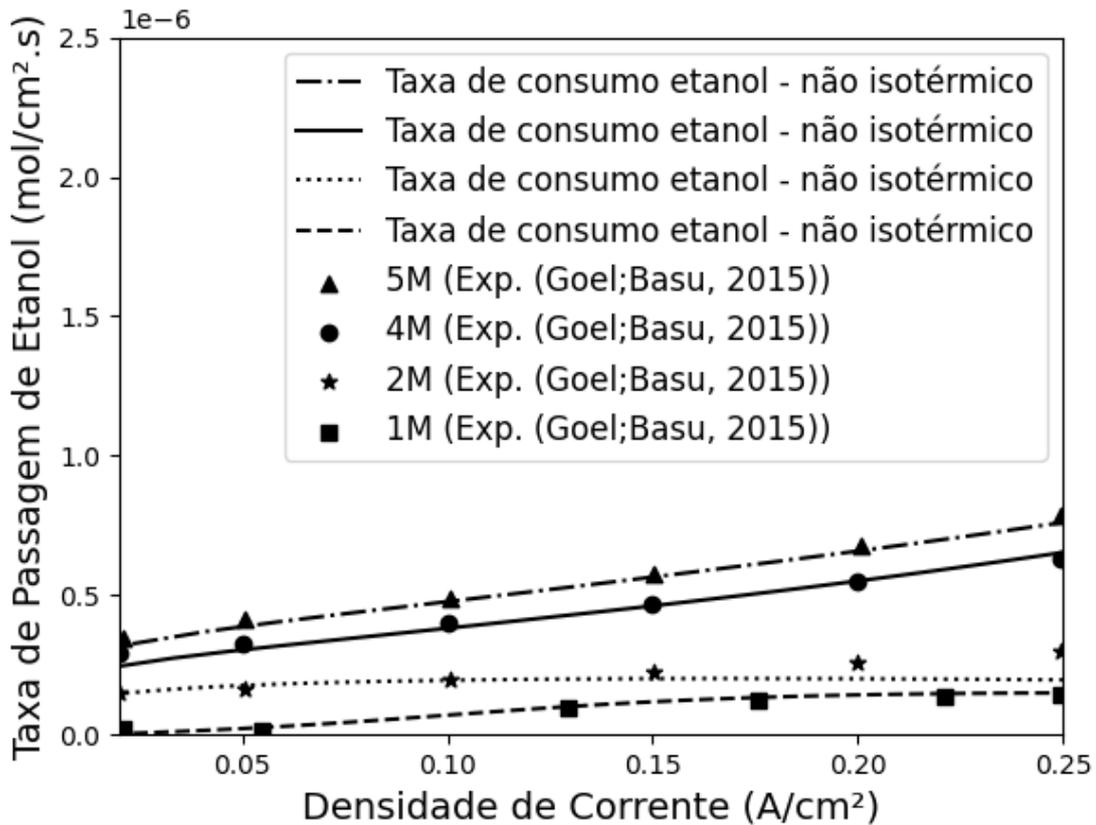


Figura 5.7: Passagem de etanol na membrana para concentrações de 1M, 2M, 4M e 5M para  $T_0 = 348K$ .

#### 5.2.3. Resultados no lado do cátodo

O modelo leva em consideração o transporte de massa através da camada de difusão no cátodo, onde a concentração de oxigênio diminui à medida que a densidade de corrente aumenta, devido ao maior consumo nas reações de redução. Esse comportamento é evidenciado na Figura 5.8, que mostra a fração molar de oxigênio na superfície do catalisador. Em condições de baixa densidade de corrente, a fração molar de oxigênio na camada de difusão do cátodo permanece relativamente alta e constante ao longo dos canais de entrada, começando a diminuir apenas próximo à superfície do catalisador.

A taxa de consumo de oxigênio pelas reações de redução é baixa, permitindo que

a concentração de oxigênio se mantenha elevada na maior parte da camada de difusão. Com o aumento da densidade de corrente para níveis médios, a fração molar de oxigênio na camada de difusão começa a apresentar uma queda significativa próximo à superfície do catalisador.

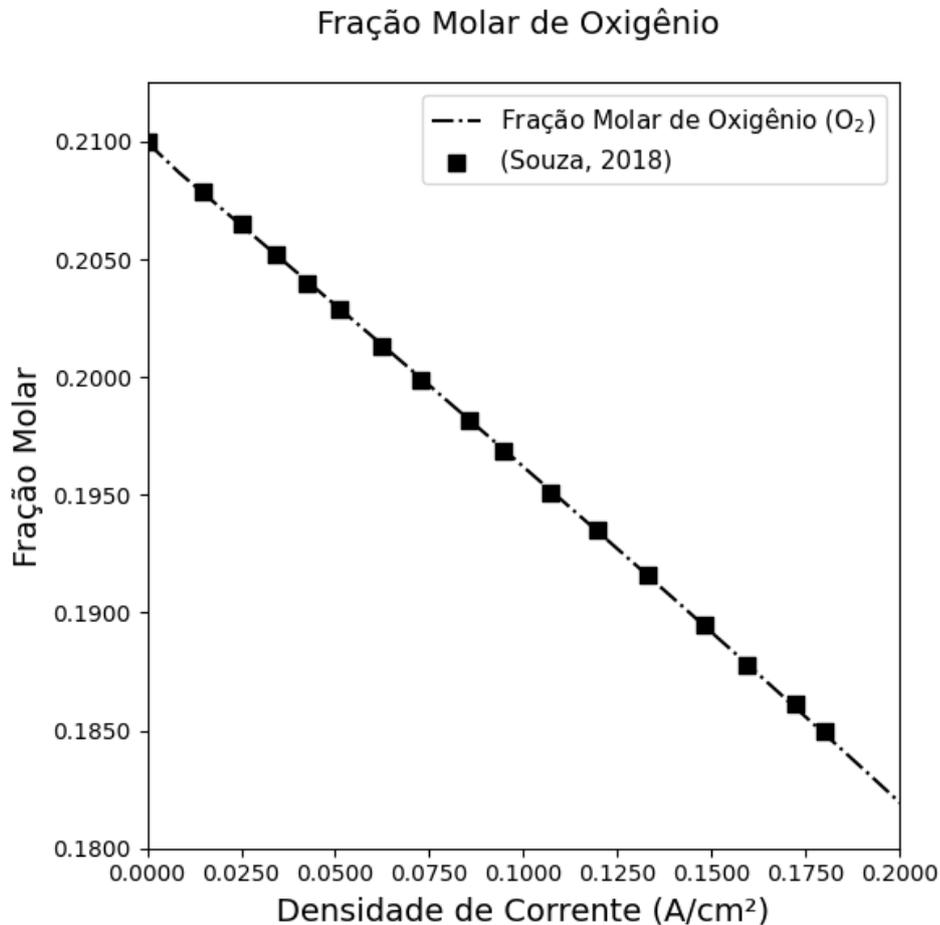


Figura 5.8: Fração molar de Oxigênio na superfície do catalisador catódico para  $T_0 = 363K$ .

O aumento da densidade de corrente intensifica as reações de redução do oxigênio, resultando em um consumo mais rápido desse reagente. Esse comportamento é acompanhado por uma queda progressiva na fração molar de oxigênio, que se torna mais acentuada à medida que o oxidante se aproxima da superfície do catalisador. Tal dinâmica é explicada pelo aumento na demanda de oxigênio, que gera um gradiente de concentração significativo ao longo da camada de difusão, evidenciando as limitações no transporte de massa dentro da célula [64].

Em condições de alta densidade de corrente, a taxa de reação eletroquímica pode ultrapassar a taxa de difusão do oxidante, o que leva a uma queda ainda mais acentuada na fração molar de oxigênio. Como ilustrado na Figura 5.9, o consumo intensivo de oxigênio gera calor adicional, promovendo a formação de vapor d'água e impactando diretamente

tanto a umidade quanto a condutividade da membrana. Esses efeitos contribuem para uma polarização de concentração significativa, comprometendo o desempenho do sistema e limitando a eficiência da célula a combustível. Dessa forma, o sistema pode atingir um ponto crítico, onde o transporte de oxigênio e o controle da formação de vapor d'água e de calor se tornam fatores limitantes para o processo [45].

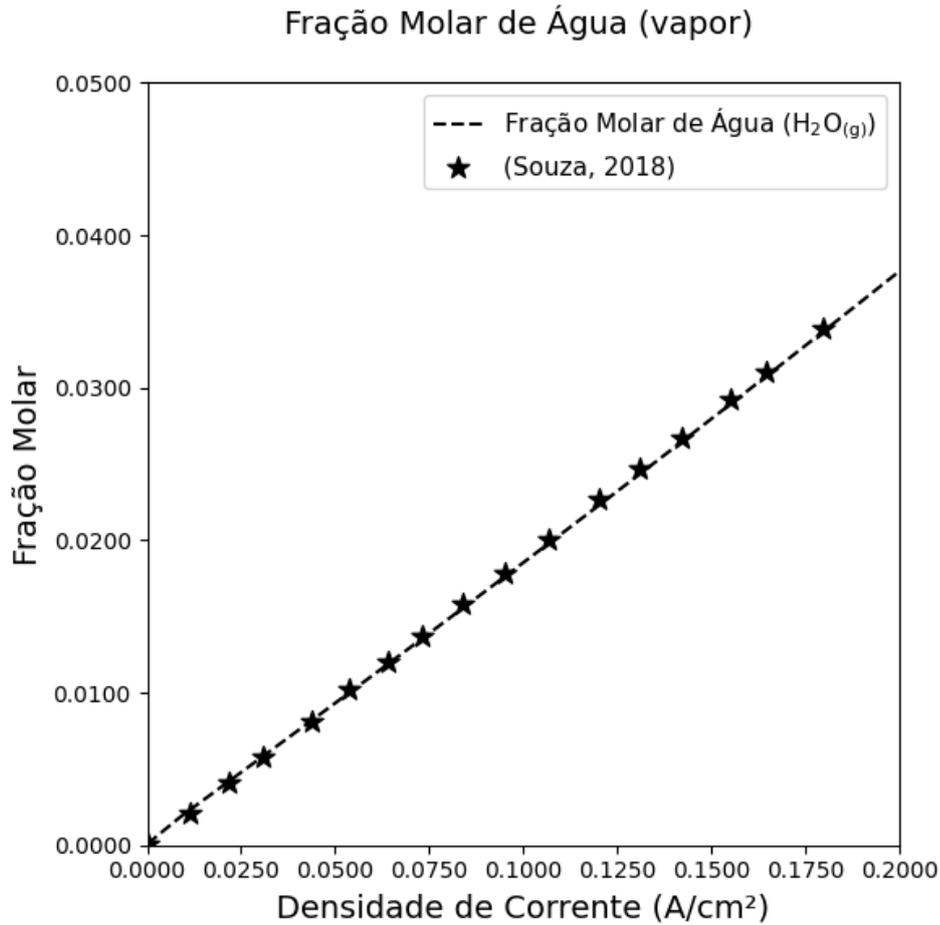


Figura 5.9: Fração molar de vapor d'água ( $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ ) na superfície do catalisador catódico para  $T_0 = 363\text{K}$ .

Em condições de alta densidade de corrente, a fração molar de oxigênio na camada de difusão do cátodo diminui significativamente ao longo do percurso até a superfície do catalisador [35, 16]. A alta densidade de corrente promove uma taxa de reação eletroquímica muito elevada, resultando em um rápido consumo de oxigênio. Consequentemente, a fração molar de oxigênio próxima à superfície do catalisador é drasticamente reduzida, podendo atingir valores muito baixos ou quase nulos dependendo da intensidade da corrente aplicada.

A análise da fração molar de oxigênio na camada de difusão do cátodo sob diferentes densidades de corrente revela uma correlação direta entre a densidade de corrente e

o consumo de oxigênio. À medida que a densidade de corrente aumenta, a taxa de reações de redução também cresce, levando a uma redução mais acentuada na fração molar de oxigênio próximo à superfície do catalisador. Este comportamento mostra a importância de controlar a densidade de corrente para otimizar o consumo de oxidante e a eficiência das reações eletroquímicas na célula a combustível.

### 5.3. Temperatura e Aquecimento da DEFC

Os gradientes de temperatura mais elevados favorecem os processos químicos e, em contrapartida, podem diminuir a durabilidade da DEFC e dos seus componentes. Logo, cada DEFC é projetada para operar dentro de uma faixa de temperatura específica, de modo a não comprometer sua eficiência energética e aumentar sua longevidade. O gerenciamento térmico é fundamental para garantir que a célula opere em condições ideais, evitando superaquecimentos que possam danificar a membrana e os catalisadores. Além disso, a escolha de materiais e a dissipação de calor influenciam diretamente o desempenho geral.

As células a combustível, tais como a PEM, geralmente operam entre 333 K e 363 K, de acordo com Souza [16]. O comportamento térmico da célula a combustível a etanol direto (DEFC) é fundamental para a eficiência e a conservação do sistema eletroquímico. A temperatura tem um impacto na reatividade química e na condução iônica da membrana, o que influencia diretamente a eficiência da célula. De acordo com a Figura 5.10, quanto maior for a densidade de corrente, maior será a variação de temperatura. Esse aumento é causado pelo calor gerado pelas reações eletroquímicas e pela resistência interna da DEFC. A variação térmica precisa ser controlada para evitar falhas no desempenho da DEFC, já que o aquecimento excessivo pode degradar os materiais e afetar a operação a longo prazo.

A Figura 5.10 também mostra o aquecimento da DEFC em relação à densidade de corrente, sendo que o aumento do gradiente de temperatura favorece a reatividade química do combustível, melhorando a condutividade da membrana e otimizando o desempenho da DEFC. Quando a temperatura aumenta, a mobilidade iônica na membrana se torna mais eficiente, permitindo que a célula opere com maior eficiência. No entanto, para densidades de corrente acima de  $0,15 \text{ A/cm}^2$ , o modelo não captura adequadamente a variação no aquecimento. Para temperaturas baixas (da ordem de 273 K), a atividade química é reduzida, resultando em uma diminuição da taxa de reação e na eficiência da DEFC, o que prejudica a condutividade da membrana e torna a operação mais ineficiente.

### Aquecimento vs. Densidade de Corrente

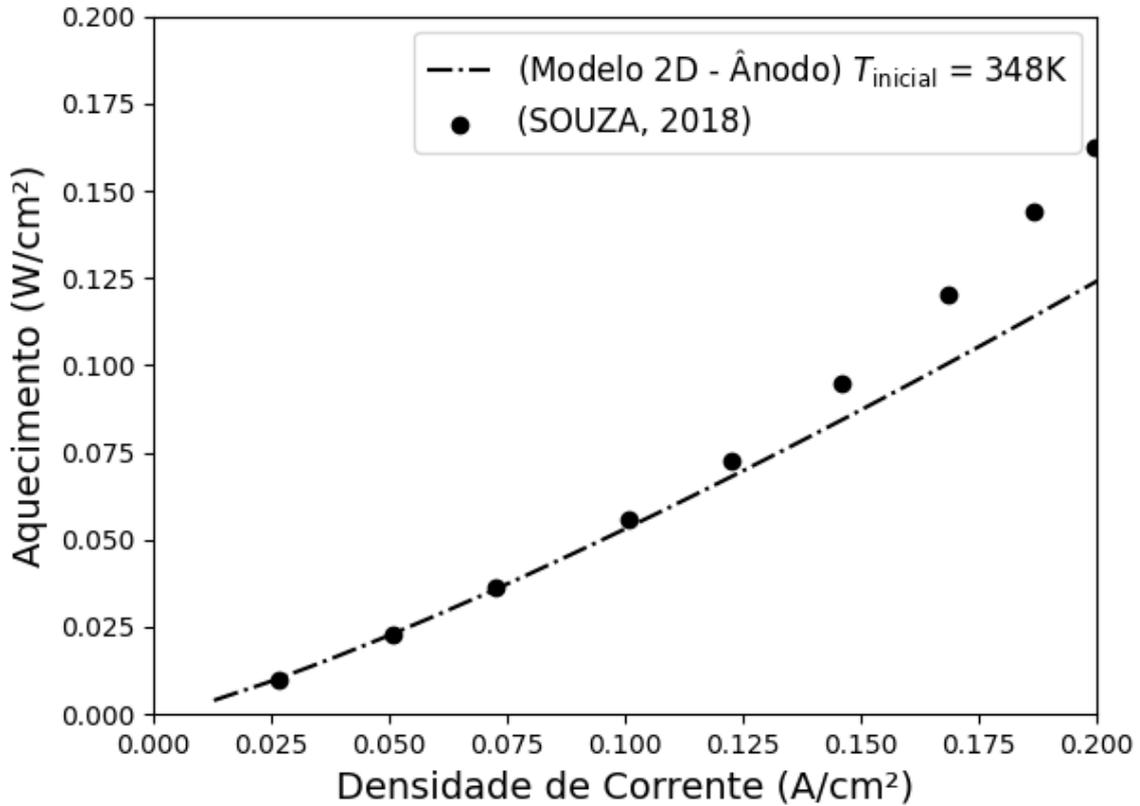


Figura 5.10: Aquecimento da célula no ânodo e cátodo em relação à densidade de corrente para  $T_0 = 348K$ .

As Figuras 5.11 e 5.12 mostram a variação de temperatura para diferentes densidades de corrente ao longo da camada ativa no ânodo e no cátodo, respectivamente. Nota-se que, à medida que a densidade de corrente aumenta, a temperatura também se eleva, tanto no ânodo quanto no cátodo. Esse comportamento reflete as reações exotérmicas que ocorrem durante a operação da célula, onde o aumento da densidade de corrente intensifica essas reações, resultando em um maior aquecimento.

O aumento na densidade de corrente resulta em reações de oxidação mais rápidas, gerando mais calor [62] e, conseqüentemente, aquecendo a DEFC. Esse comportamento é fundamental e deve ser considerado nas perdas sobrepotenciais, que também são influenciadas pela variação da temperatura. As variações térmicas influenciam diretamente as perdas por resistência ôhmica, ativação e concentração, impactando o desempenho da DEFC. Além disso, a temperatura elevada pode afetar a estabilidade dos materiais utilizados, como os catalisadores e a membrana. É essencial o controle térmico para garantir que a DEFC opere dentro de uma faixa de temperatura ideal, evitando perdas de eficiência e danos aos componentes. A análise térmica permite identificar pontos críticos onde o controle de temperatura é mais necessário.

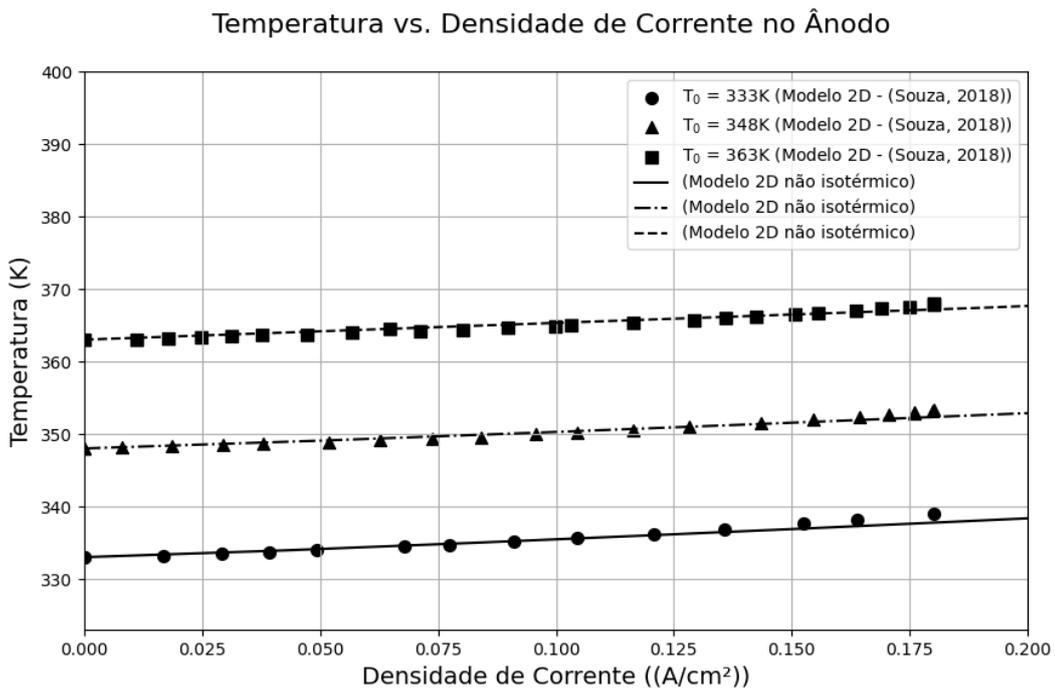


Figura 5.11: Temperatura da mistura de etanol e água na camada do catalisador anódico para temperaturas iniciais de 333K, 348K e 363K.

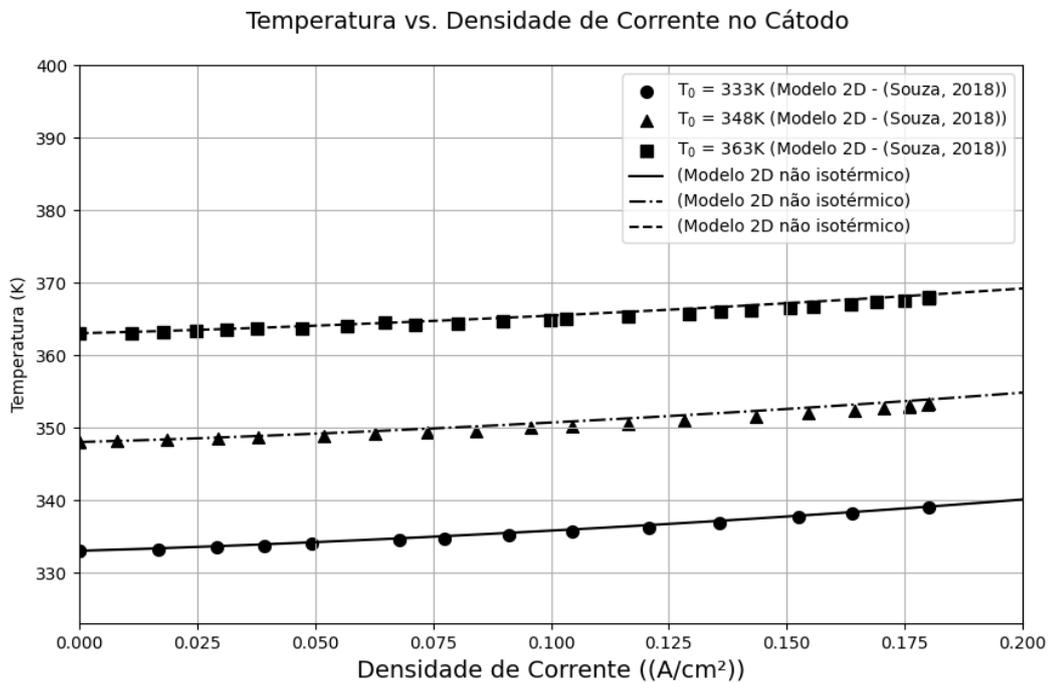


Figura 5.12: Temperatura da mistura de etanol e água na camada do catalisador catódico para temperaturas iniciais de 333K, 348K e 363K.

Compreender como a variação da temperatura impacta a densidade de corrente é essencial para estabilizar o desempenho da DEFC. Um controle térmico eficaz pode

aprimorar a eficiência da célula, reduzir perdas e prolongar sua vida útil, promovendo uma operação mais estável e confiável. Os catalisadores presentes nas células eletroquímicas, além de promoverem as reações químicas necessárias, são sensíveis à temperatura de operação, o que pode influenciar diretamente sua eficiência. Com variações de temperatura, a taxa de reação também é afetada, impactando o desempenho geral da célula e sua capacidade de geração de energia de forma otimizada [65, 45].

#### 5.4. Curva de Polarização

O modelo também abrange a simulação detalhada das reações químicas e dos fenômenos de transporte, nos quais o consumo de etanol no ânodo e de oxigênio no cátodo são elementos cruciais para avaliar o desempenho da DEFC. Esse consumo é especialmente significativo, pois o uso eficiente dos reagentes assegura uma produção mais estável de eletricidade e diminui a geração de subprodutos indesejados. O modelo considera o gradiente de temperatura ao longo da membrana, que pode variar consideravelmente devido aos processos exotérmicos das reações e às trocas térmicas com o ambiente. O gradiente de temperatura é fundamental, pois influencia diretamente a cinética das reações e, consequentemente, a eficiência de conversão de energia, tornando o gerenciamento térmico essencial para a estabilidade e eficiência da célula [65, 45, 66].

A consideração de uma análise térmica detalhada permite identificar melhores faixas de operação, ajustando o balanceamento de água e reduzindo o efeito do *crossover* de etanol, que prejudica a eficiência e pode acelerar a degradação da célula [12, 14]. Além disso, o controle do gradiente térmico contribui para uma distribuição de temperatura mais uniforme, o que pode proteger a estrutura da membrana e impactar positivamente o desempenho. Essa abordagem favorece uma operação mais estável da DEFC, com um aproveitamento energético aprimorado e aumento da durabilidade do sistema. O controle térmico também possibilita uma resposta otimizada a flutuações de carga, melhorando a estabilidade e a capacidade de adaptação do sistema em condições variadas de operação [45].

A Figura 5.13 apresenta a simulação de uma DEFC operando a uma temperatura inicial de 348 K, comparando os resultados numéricos com os dados experimentais de [14]. A voltagem real da célula - voltagem de operação - é determinada pela voltagem teórica reversível menos as perdas sobrepotenciais, que incluem as perdas de ativação, perdas ôhmicas e perdas por concentração. A equação (3.34) é fundamental para a compreensão do desempenho de células eletroquímicas em diversas aplicações.

### Modelo não isotérmico $T_0 = 348K$

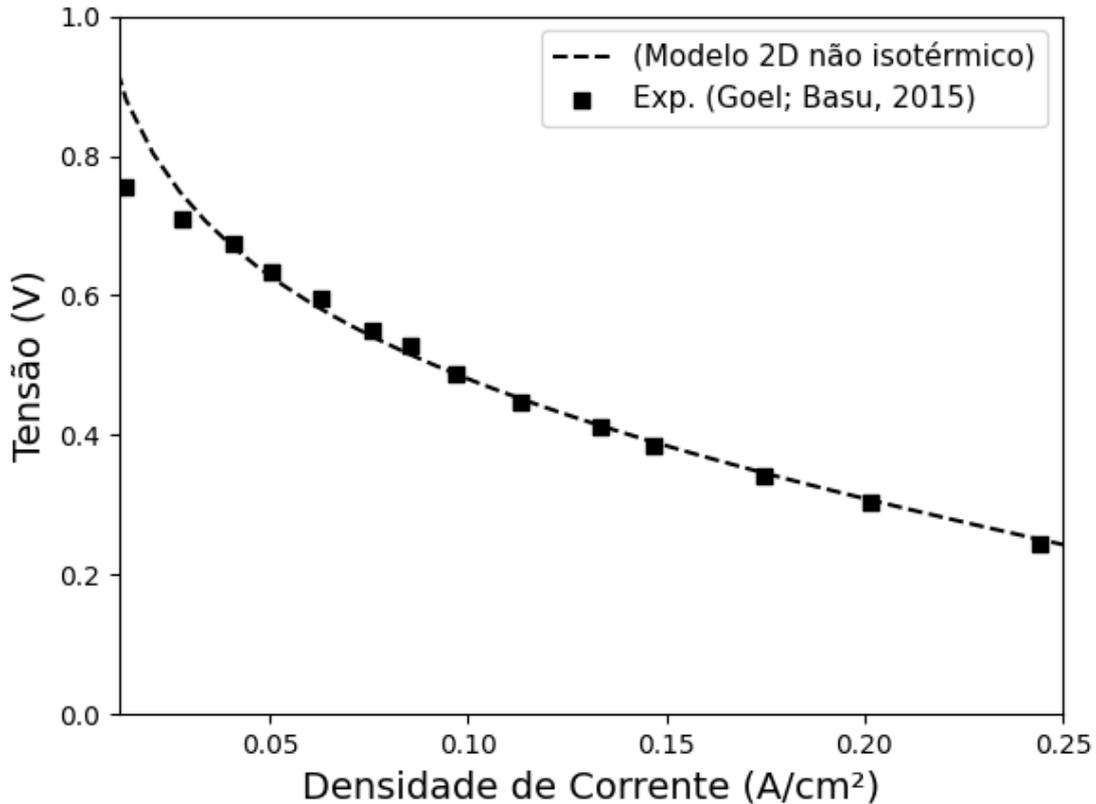


Figura 5.13: Gráfico da tensão vs. densidade de corrente para  $T_0 = 348K$ .

Nota-se boa concordância entre as curvas para densidades de corrente maiores que  $0.03 \text{ Acm}^{-2}$ , o que valida o modelo empregado para a previsão do desempenho da DEFC. Além disso, essa compatibilidade reforça a adequação dos parâmetros de simulação ao cenário experimental e a eficácia do modelo em prever o comportamento da célula. O código desenvolvido para o modelo considera a redução total da fração molar de etanol e parcial das frações molares da água e do oxigênio, bem como os gradientes de temperatura presentes no sistema.

## 5.5. Influência da Membrana na Potência da DEFC

A passagem de etanol pela membrana causa uma redução no potencial do cátodo e, com isso, há uma diminuição na eficiência da DEFC devido à presença do combustível no cátodo [63]. Existe, ainda, o potencial de envenenamento do catalisador catódico, o que resulta na não utilização de parte do combustível. Yuso et al. [67] descrevem as membranas de troca de prótons e de troca alcalina utilizadas em DEFCs, com foco nos problemas atuais e nos avanços das membranas para essas células. Apresentam, ainda, as especificações e desempenhos das membranas aplicadas nas DEFCs, fornecendo uma visão

abrangente sobre as alternativas tecnológicas para melhorar o desempenho e a eficiência dessas células a combustível.

A corrente depende da voltagem, da resistência e das perdas sobrepotenciais. Assim,

$$i = \frac{V}{R} \quad (5.1)$$

O gradiente de concentração da água na membrana governa o mecanismo de difusão, dado por:

$$N_{H_2O} = D_{H_2O} \frac{dC_{H_2O}}{dx} \quad (5.2)$$

onde  $dx$  está relacionado à espessura da membrana.

As membranas mais finas apresentam menores perdas de resistência; a passagem de combustível diminui com o aumento da espessura [68]. Assim, quanto mais espessa for a membrana, maior será a resistência ao fluxo de combustível, o que pode resultar em uma diminuição da eficiência da célula. Embora uma membrana mais espessa possa gerar um maior gradiente de concentração, a passagem de combustível não necessariamente aumenta, pois uma espessura excessiva pode aumentar a resistência à difusão. Outros fatores também influenciam as perdas de sobrepotencial causadas pela membrana. Em geral, um aumento no consumo de combustível pode levar a um aumento na potência da célula, desde que as perdas não se tornem excessivas.

$$P = iV \quad (5.3)$$

Entretanto, uma membrana mais espessa pode aumentar a resistência elétrica, reduzindo a eficiência do sistema, o que pode impactar a difusão de gases, afetando o desempenho da célula. A espessura da membrana afeta diretamente o transporte de espécies químicas, como o etanol e o oxigênio, na DEFC. Membranas mais finas tendem a melhorar o transporte de íons, o que reduz a resistência ôhmica [68]. No entanto, essa redução na espessura pode resultar em um aumento nas perdas por permeação do combustível, pois membranas mais finas podem permitir que moléculas do combustível atravessem a estrutura da membrana mais facilmente [65], levando a uma maior quantidade de etanol que pode escapar para o lado do cátodo, o que também pode ocasionar na presença de  $CO_2$  no cátodo, como apresentado por Suresh e Jayanti [39], o que não contribui para a geração de energia. Isso pode resultar em uma diminuição na eficiência geral da célula, uma vez que o combustível não é utilizado de maneira eficaz.

Os resultados obtidos, representados na Figura 5.14, comparam o desempenho da DEFC para as membranas *Nafion 115* e *Nafion 117*, observando a relação entre a potência

e a densidade de corrente. As análises indicam que a membrana *Nafion 117*, embora mais espessa, demonstra um desempenho superior em comparação à *Nafion 115*, especialmente em altas densidades de corrente. Isso se deve à sua capacidade de suportar maior carga iônica e resistência a vazamentos de combustível, além de permitir maior retenção de água, o que é essencial para manter a condutividade iônica e minimizar as perdas por permeação. Adicionalmente, para possibilitar uma comparação mais robusta com a literatura, foram empregados dois modelos distintos de catalisadores para cada membrana, o que permitiu uma avaliação sobre o impacto dos catalisadores no desempenho da DEFC. Essa abordagem facilitou a análise do comportamento das membranas em combinação com diferentes catalisadores, promovendo a validação dos modelos e possibilitando a comparação com dados experimentais disponíveis na literatura.

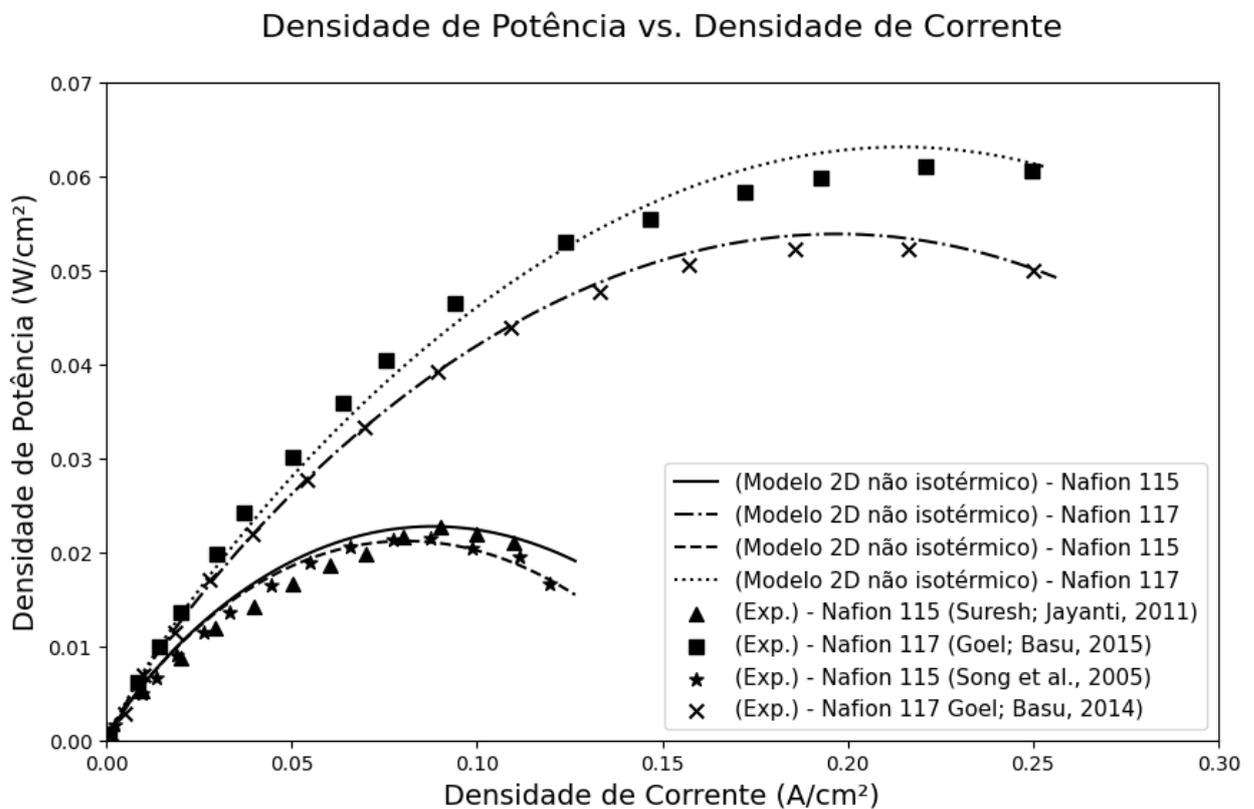


Figura 5.14: Substituição da membrana para verificar a densidade de potência da DEFC para  $T_0 = 363K$ .

Embora a *Nafion 115* apresente vantagens em termos de resistência ôhmica e menores perdas de resistência, sua passagem de combustível diminui com o aumento da espessura. O crescimento de poros e buracos nas membranas [68] pode ocorrer devido à degradação química e mecânica, resultando em maior permeabilidade, o que pode comprometer seu desempenho. Essas informações corroboram a importância da escolha da membrana no desempenho das células a combustível, especialmente no que diz respeito

à *Nafion 117*, que apresenta um desempenho superior à *Nafion 115* em várias condições operacionais [66]. A comparação entre as duas membranas evidencia que, apesar das finas apresentarem menor resistência, a *Nafion117* se destaca por melhorar a eficiência geral da célula. Assim, as diferenças nas propriedades físicas e químicas dessas membranas impactam diretamente na eficiência e viabilidade das DEFCs em aplicações práticas [14, 69].

A Figura 5.15 mostra a comparação da tensão para duas concentrações de etanol, a uma temperatura inicial de 373K e utilizando a membrana *Nafion 117*, conforme a Tabela 3.5. No estudo de [12], foi utilizada uma membrana de espessura de 0.00145 cm, significativamente menor que a *Nafion 117*. Essa diferença na espessura impacta diretamente na taxa de *crossover* de etanol, uma vez que membranas mais finas, como a empregada por [12], tendem a apresentar um efeito de *crossover* maior, o que pode comprometer a conversão de energia e a eficiência da célula a combustível. Em contraste, a *Nafion 117*, com sua maior espessura, contribui para uma menor taxa de *crossover*, permitindo uma retenção mais eficaz do etanol e, conseqüentemente, um desempenho superior em diversas condições operacionais [66].

### Tensão vs. Densidade de Corrente

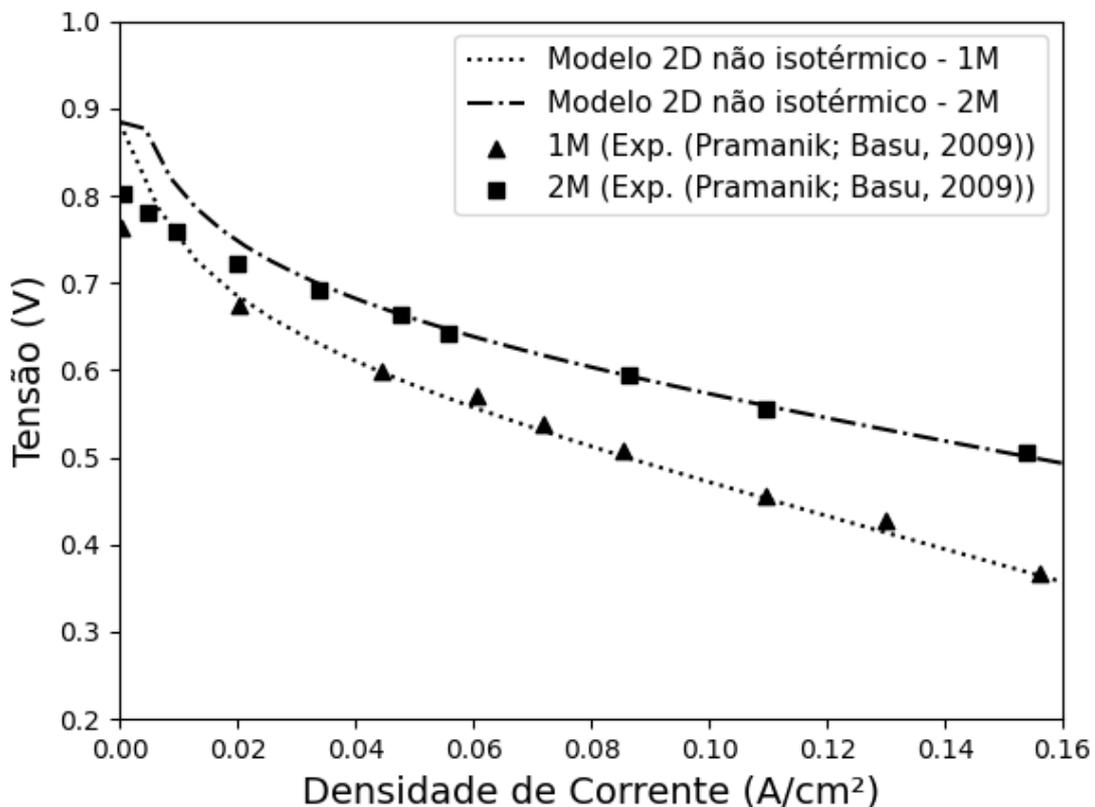


Figura 5.15: Comparação da tensão em relação à densidade de corrente para duas concentrações de etanol para  $T_0 = 373K$ .

## 6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

### 6.1. Conclusões

Neste trabalho, desenvolveu-se um modelo bidimensional não isotérmico para células a combustível a etanol direto (DEFC), que descreve o fluxo interno da célula, a resistência ao transporte de massa, as perdas sobrepotenciais e a voltagem de operação. Utilizando as equações de Navier-Stokes como base, o modelo permite calcular o fluxo nas diferentes camadas da célula e a fração molar das principais espécies envolvidas na oxidação do etanol no ânodo e na redução do oxigênio no cátodo.

O modelo acopla equações para calcular as perdas sobrepotenciais decorrentes da ativação, resistência ôhmica e concentração, fatores que influenciam o desempenho da célula durante sua operação. Essas equações consideram a variação da concentração das espécies químicas na superfície do catalisador, obtidas a partir do modelo bidimensional, para estimar as perdas e calcular a tensão de operação da célula a partir das condições iniciais estabelecidas.

As equações modeladoras foram discretizadas utilizando o método de diferenças finitas. Para a integração, podem ser empregados tanto o método iterativo de Gauss-Seidel quanto o método de Runge-Kutta simplificado de três estágios, ambos adequados para diferentes contextos. Os resultados obtidos apresentaram boa concordância com dados experimentais disponíveis na literatura, abrangendo diferentes descobertas e diversas temperaturas de operação. As frações molares das espécies químicas exibiram comportamentos consistentes com os estudos anteriores, apesar da quantidade limitada de referências sobre o tema. No ânodo, o etanol reage na superfície do específico, formando as principais espécies envolvidas na sua oxidação, enquanto, no cátodo, o oxigênio reage para produzir vapor de água.

Em ambos os casos, tanto para o ânodo quanto para o cátodo, foram utilizados os mesmos passos de tempo ao longo da simulação. Durante a execução do código em Fortran, foram implementados ajustes que permitiram a ampliação desses passos de tempo sem comprometer a precisão dos resultados. Esse aumento gradual nos passos de tempo foi cuidadosamente testado, garantindo que a simulação continuasse estável e que a convergência das soluções numéricas fosse mantida, sem introduzir erros significativos nas variáveis físicas calculadas. A flexibilidade do código em Fortran permitiu ajustar os parâmetros de tempo de maneira eficiente, otimizando o desempenho computacional enquanto preservava a qualidade da simulação.

No entanto, o modelo desenvolvido apresenta algumas limitações, como a simplificação das reações químicas, que pode não capturar completamente a complexidade das interações entre os componentes do sistema. Além disso, a simulação assume condições ideais de operação que podem não refletir variáveis reais, como controle da temperatura e da umidade da membrana. Outra limitação é a consideração de um único modelo de membrana e sua uniformidade. Para o modelo bidimensional não isotérmico mencionado, membranas menos espessas aumentam o gradiente de temperatura, resultando em superaquecimento da célula, o que prejudica seu desempenho e afeta a durabilidade do sistema. Essas limitações devem ser consideradas ao interpretar os resultados da simulação, pois podem impactar a validade das previsões sobre o desempenho da DEFC.

O desempenho de uma DEFC é um equilíbrio entre a escolha da membrana, a tensão operacional, a temperatura de operação e a potência gerada. Melhorias em aspectos como a redução do *crossover* de etanol ou a escolha de membranas com melhores propriedades de condução de prótons podem aumentar a eficiência e a potência da DEFC. Uma membrana com alta condutividade iônica e baixa permeabilidade ao etanol é essencial para minimizar o efeito do *crossover*, que pode resultar em perdas de eficiência. Além disso, o modelo desenvolvido é aplicável a diferentes concentrações de etanol, permitindo a análise do impacto da concentração na conversão de energia da DEFC.

Este estudo contribui para o entendimento do desempenho das DEFCs, destacando o potencial para aplicações futuras em sistemas de energia limpa e sustentável. Uma das principais contribuições foi a análise do impacto da membrana e da temperatura de operação, pois temperaturas mais elevadas aumentam a eficiência da condução de prótons através da membrana e podem intensificar o *crossover* de etanol.

O estudo também explorou como a combinação de membranas e o controle da temperatura de operação melhoram o desempenho da DEFC, aumentando a potência e reduzindo as perdas sobrepotenciais. Ademais, abre caminhos para a integração das DEFCs em sistemas energéticos mais amplos, como veículos elétricos e fontes estacionárias, promovendo uma transição energética mais sustentável. Assim, este trabalho não apenas colabora para novos avanços no entendimento das DEFCs, mas também sugere direções futuras para otimizações tecnológicas visando sua aplicação.

## 6.2. Perspectivas

Ao desenvolver modelos bidimensionais e tridimensionais mais avançados, podemos compreender melhor o escoamento e os fenômenos de transporte dentro da DEFC. Experimentos para validar os resultados obtidos por meio de simulações computacionais

garantem maior confiabilidade nos modelos propostos. A incorporação de nanopartículas nas reações eletroquímicas e na estrutura dos catalisadores também merece atenção, pois essas partículas podem influenciar significativamente a eficiência e a dinâmica da reação. Tal lacuna no conhecimento aponta para a necessidade urgente de investigar as complexidades das equações matemáticas do escoamento e as interações entre nanopartículas e reações eletroquímicas.

Investigar estratégias para mitigar as perdas e melhorar a eficiência energética da DEFC, considerando diferentes condições de operação, é essencial para melhorar o seu desempenho. A escolha da membrana é um fator importante nesse processo, uma vez que membranas com alta condutividade iônica e baixa permeabilidade ao etanol minimizam o *crossover* de combustível, reduzindo as perdas internas e melhorando a eficiência geral. Avaliar novas tecnologias de membranas que apresentem melhor resistência ao *crossover* e maior durabilidade é fundamental para o desenvolvimento de DEFCs mais eficientes.

A integração da DEFC em sistemas mais amplos de energia, como veículos elétricos e fontes estacionárias, abre oportunidades para promover uma transição sustentável para a energia limpa. O uso de membranas de alta performance pode aumentar significativamente a viabilidade da DEFC em tais aplicações, contribuindo para a redução de emissões e sustentabilidade. Essas perspectivas representam áreas promissoras para futuras pesquisas e desenvolvimentos na área de DEFC, impulsionando avanços importantes tanto na eficiência quanto na aplicação dessa tecnologia.

Além dos avanços na nanotecnologia e na modelagem tridimensional, a aplicação de técnicas matemáticas avançadas, como métodos numéricos e algoritmos de otimização, são essenciais para o desenvolvimento e aprimoramento das DEFCs. Futuros trabalhos podem explorar a implementação de métodos mais eficientes, levando em consideração variáveis como a geometria da célula, a distribuição de temperatura e a dinâmica dos fluidos. O uso de simulações computacionais baseadas em algoritmos pode permitir a identificação de condições operacionais ideais de configurações de membranas e catalisadores que minimizem as perdas sobrepotenciais. A interseção entre matemática aplicada e engenharia química não apenas proporcionaria uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos, mas também pode levar a soluções inovadoras que impulsionariam a eficiência e a viabilidade das DEFCs em aplicações práticas.

Em geral, a escassez de modelos tridimensionais para DEFC se deve ao alto custo e complexidade associados à modelagem de geometrias tridimensionais, especialmente em termos de domínios e estruturas físicas como as encontradas na DEFC. Apesar dos modelos bidimensionais conseguirem capturar parte do comportamento físico do combustível no interior da célula, o transporte de massa nas diferentes camadas da DEFC é estritamente

tridimensional devido às mudanças na direção do fluxo. Assim, modelos tridimensionais são essenciais para o projeto e otimização das condições de operação e propriedades estruturais, embora sejam complexos e exigentes em termos computacionais, o que os torna menos ideais para implementação em algoritmos de otimização.

Um futuro trabalho pode se concentrar em desenvolver um modelo matemático abrangente que integre esses aspectos, utilizando ferramentas de simulação para prever o desempenho das DEFCs sob diferentes condições operacionais. A análise de variáveis relevantes e a identificação de parâmetros críticos que afetam sua eficiência contribuem para a fundamentação teórica e prática. Além disso, a pesquisa pode explorar a aplicação de nanotecnologia no desenvolvimento de catalisadores e membranas, visando melhorar as propriedades de condução e reduzir o *crossover* de etanol, além de possibilitar a criação de estruturas mais eficientes e duráveis. A investigação das interações entre nanopartículas e reações eletroquímicas, bem como a modelagem matemática desses processos, é fundamental para melhorar o desempenho e a viabilidade das DEFCs em aplicações práticas.

O desempenho de uma DEFC é um equilíbrio entre a escolha da membrana, a tensão operacional, a temperatura de operação e a potência gerada. Melhorias em um desses aspectos, como a redução do *crossover* de etanol ou a escolha de membranas com melhores propriedades de condução de prótons, tendem a melhorar o potencial e aumentar a eficiência. Uma membrana com alta condutividade iônica e baixa permeabilidade ao etanol é essencial para minimizar o efeito do *crossover* de etanol. O estudo da nanotecnologia tem se mostrado promissor no desenvolvimento de membranas e catalisadores mais eficientes. Uma futura pesquisa de doutorado pode focar no aprofundamento desses aspectos, explorando novas abordagens para o desenvolvimento de membranas e catalisadores, visando otimizar a eficiência e explorar novas possibilidades para sua aplicação em sistemas de energia sustentável.

A conscientização sobre os impactos das emissões de carbono visa diretamente a qualidade de vida e a natureza local. Além disso, a criação de incentivos fiscais para empresas que adotam práticas sustentáveis e utilizam energias renováveis pode impulsionar a transição para uma economia mais limpa. A educação ambiental também desempenha um papel importante, sendo necessário implementar programas educacionais nas escolas e comunidades para criar uma cultura de preservação e uso responsável dos recursos naturais.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D. Blank. The context of climate changes and its victims. *Mercator*, 14: 157–172, 2015.
- [2] S. Gentil, S. G. Jacinto Jr., S. Quintella, I. Conde, J. Castro and J. Leitinho. Células a combustível: possibilidades e limitações. *Research, Society and Development*, 11, 2022.
- [3] I. A. Silva. Hidrogênio: combustível do futuro. *Ensaio e Ciência: C. Biológicas, Agrárias e da Saúde*, 20, 2: 122–126, 2016.
- [4] S. Basu. *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*. Springer, 2007.
- [5] H. Wendt, M. Götz and M. Linardi. Tecnologia de células a combustível. *Química Nova*, 23: 538–546, 2000.
- [6] M. Chase, J. L. Curnutt, A. Hu, H. Prophet, A. Syverud and L. Walker. JANAF Thermochemical Tables, 1974 Supplement. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 3, 2: 311–480, 1974.
- [7] M. S. Abdullah, S. K. Kamarudin, M. Ismail and Z. Yaakob. Overview of mathematical modeling on direct ethanol fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 33: 634–641, 2014.
- [8] G. Andreadis, S. Song and P. Tsiakaras. Direct ethanol fuel cell anode simulation model. *Journal of Power Sources*, 157, 2: 657–665, 2006.
- [9] G. Andreadis and P. Tsiakaras. Ethanol crossover and direct ethanol PEM fuel cell performance modeling and experimental validation. *Chemical Engineering Science*, 61, 22: 7497–7508, 2006.
- [10] I. Sarris, P. Tsiakaras, S. Song and N. Vlachos. A three-dimensional CFD model of direct ethanol fuel cells: Anode flow bed analysis. *Solid State Ionics*, 177, 19: 2133–2138, 2006.
- [11] R. Sousa, D. M. dos Anjos, G. Tremiliosi Filho, E. R. Gonzalez, C. Coutanceau, E. Sibert, J.M. Léger and K. B. Kokoh. Modeling and simulation of the anode in direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 180, 1: 283–293, 2008.
- [12] H. Pramanik and S. Basu. Modeling and experimental validation of overpotentials of a direct ethanol fuel cell. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 49, 7: 635–642, 2010.
- [13] S. Abdullah, S.K. Kamarudin, U.A. Hasran, M.S. Masdar and W.R.W. Daud. Modeling and simulation of a direct ethanol fuel cell: An overview. *Journal of Power Sources*, 262: 401–406, 2014.

- [14] J. Goel and S. Basu. Mathematical modeling and experimental validation of direct ethanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 41: 14405–14415, 2015.
- [15] R.S. Gomes and A.L. De Bortoli. A three-dimensional mathematical model for the anode of a direct ethanol fuel cell. *Applied Energy*, 183: 1292–1301, 2016.
- [16] M. M. Souza. Modelagem e Simulação Via Elementos Finitos de uma Célula a Combustível a Etanol Direto. Escola de Engenharia. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018.
- [17] M.M. De Souza, R.S. Gomes and A.L. De Bortoli. A model for direct ethanol fuel cells considering variations in the concentration of the species. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 29: 13475–13488, 2018.
- [18] M.M. De Souza and A.L. De Bortoli. Stability and convergence of the numerical solution for the species equation of a model for PEMFCs. *Computers & Mathematics with Applications*, 77, 4: 1197–1215, 2019.
- [19] V. S. Pinheiro, F. M. Souza, T. C. Gentil, A. N. Nascimento, L. S. Parreira, M. I. Sairre, B. L. Batista and M. C. Santos. Pd-Pt nanoparticles combined with ceria nanorods for application in oxygen reduction reactions in alkaline direct ethanol fuel cell cathodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 899: 163361, 2022.
- [20] M. Hren, M. Roschger, V. Hacker, B. Genorio, D. Fakin and S. Gorgieva. High performance chitosan/nanocellulose-based composite membrane for alkaline direct ethanol fuel cells. *International Journal of Biological Macromolecules*, 253: 127693, 2023.
- [21] L. Blanco-Cocom, S. Botello-Rionda, L. C. Ordoñez and S. I. Valdez. Parameter estimation for empirical and semi-empirical models in a direct ethanol fuel cell. *Energy Reports*, 10: 451–459, 2023.
- [22] P.G. Pickup and E.B. Easton. Electrocatalysts for the oxidation of ethanol in proton exchange membrane fuel cells, electrolysis cells, and sensors. *Current Opinion in Electrochemistry*, 47: 101553, 2024.
- [23] W. F. Hughes and J. A. Brighton. *Dinâmica dos Fluidos*. Coleção Schaum. McGraw-Hill, 1974.
- [24] P. M. Gresho and R. L. Sani. On pressure boundary conditions for the incompressible Navier-Stokes equations. *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, 7, 10: 1111–1145, 1987.

- [25] P. L. Cunha. Alguns Aspectos Numéricos e Teóricos das Equações de Navier-Stokes na Modelagem do Escoamento em torno de um Vórtice. Instituto de Matemática, Programa de Pós-Graduação em Matemática Aplicada. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.
- [26] G. V. Kerchiner. Um Modelo Simplificado para Estudo da Ventilação Mecânica de Pacientes. Instituto de Matemática e Estatística, Programa de Pós-Graduação em Matemática Aplicada. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2022.
- [27] W. Liu and C.Y. Wang. Three-dimensional simulations of liquid feed direct methanol fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 154, 3: B352–B361, 2007.
- [28] J. Ge and H. Liu. A three-dimensional mathematical model for liquid-fed direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 160, 1: 413–421, 2006.
- [29] A. D. Le and B. Zhou. A general model of proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 182, 1: 197–222, 2008.
- [30] G.M. Andreadis, A.K.M. Podias and P.E. Tsiakaras. The effect of the parasitic current on the Direct Ethanol PEM Fuel Cell Operation. *Journal of Power Sources*, 181, 2: 214–227, 2008.
- [31] T. Lopes, E. Antolini and E. Gonzalez. Carbon supported Pt-Pd alloy as an ethanol tolerant oxygen reduction electrocatalyst for direct ethanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 20: 5563–5570, 2008.
- [32] B. Jiang, L. Wu, L. Yu, X. Qiu and J. Xi. A comparative study of Nafion series membranes for vanadium redox flow batteries. *Journal of Membrane Science*, 510: 18–26, 2016.
- [33] D. Kareemulla and S. Jayanti. Comprehensive one-dimensional, semi-analytical, mathematical model for liquid-feed polymer electrolyte membrane direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 188, 2: 367–378, 2009.
- [34] P. Atkins, L. Jones and L. Laverman. *Chemical Principles*. W. H. Freeman, 2012.
- [35] R. S. Gomes. Obtenção de um Modelo Tridimensional para Células de Combustível a Etanol Direto. Instituto de Matemática. Tese (Doutorado em Matemática Aplicada). Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2017.
- [36] A. J. Bard, L. R. Faulkner, J. Leddy and C. G. Zoski. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Vol. 2. Wiley New York, 1980.
- [37] F. Colmati, E. Antolini and E. R. Gonzalez. Effect of temperature on the mechanism of ethanol oxidation on carbon supported Pt, Pt-Ru and Pt-3Sn electrocatalysts. *Journal of Power Sources*, 157, 1: 98–103, 2006.

- [38] P. Atkins and J. De Paula. *Físico-química, volume 1*. Trad. por Edilson Clemente da Silva, Márcio José Estillac de Mello Cardoso and Oswaldo Esteves Barcia. 10<sup>a</sup> ed. Tradução de: Physical Chemistry. Rio de Janeiro: LTC, 2018.
- [39] N. S. Suresh and S. Jayanti. Cross-over and performance modeling of liquid-feed Polymer Electrolyte Membrane Direct Ethanol Fuel Cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 22: 14648–14658, 2011.
- [40] Y. Takasu, T. Iwazaki, W. Sugimoto and Y. Murakami. Size effects of platinum particles on the electro-oxidation of methanol in an aqueous solution of HClO<sub>4</sub>. *Electrochemistry Communications*, 2, 9: 671–674, 2000.
- [41] L.G.R.A. Santos, C.H.F. Oliveira, I.R. Moraes and E.A. Ticianelli. Oxygen reduction reaction in acid medium on Pt–Ni/C prepared by a microemulsion method. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 596, 2: 141–148, 2006.
- [42] Z. N. Farhat. Modeling of catalyst layer microstructural refinement and catalyst utilization in a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, 138, 1: 68–78, 2004.
- [43] S. Abdullah, S.K. Kamarudin, U.A. Hasran, M.S. Masdar and W.R.W. Daud. Development of a conceptual design model of a direct ethanol fuel cell (DEFC). *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 35: 11943–11948, 2015.
- [44] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski and S. Gottesfeld. Polymer Electrolyte Fuel Cell Model. *Journal of the Electrochemical Society*, 138, 8: 2334–2342, 1991.
- [45] R. Chen and T.S. Zhao. Mathematical modeling of a passive-feed DMFC with heat transfer effect. *Journal of Power Sources*, 152: 122–130, 2005.
- [46] A. Faghri and Y. Zhang. *Transport Phenomena in Multiphase Systems*. Elsevier, 1-1030, 2006.
- [47] E. Cussler. *Diffusion*. Cambridge Series in Chemical Engineering. [S.l.]: Cambridge University Press, 1997.
- [48] L. Xing, X. Liu, T. Alaje, R. Kumar, M. Mamlouk and K. Scott. A two-phase flow and non-isothermal agglomerate model for a proton exchange membrane (PEM) fuel cell. *Energy*, 73: 618–634, 2014.
- [49] R.S. Gomes, M.M. De Souza and A.L. De Bortoli. Modeling and simulation of a direct ethanol fuel cell considering overpotential losses and variation of principal species concentration. *Chemical Engineering Research and Design*, 136: 371–384, 2018.
- [50] R.B. Bird, W.E. Stewart and E.N. Lightfoot. *Transport Phenomena*. Transport Phenomena v. 1. Wiley, 2006.
- [51] E.L. Cussler. *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*. Cambridge Series in Chemical Engineering. Cambridge University Press, 2009.

- [52] W.F. Ames. *Numerical Methods for Partial Differential Equations*. Applications of mathematics series. Academic Press, 1977.
- [53] R.L. Burden and J.D. Faires. *Numerical Analysis*. Cengage Learning, 2010.
- [54] A. Quarteroni, R. Sacco and F. Saleri. *Numerical Mathematics*. Texts in Applied Mathematics. Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [55] J.C. Butcher. *Numerical Methods for Ordinary Differential Equations*. Wiley, 2008.
- [56] R.J. LeVeque. *Finite Difference Methods for Ordinary and Partial Differential Equations: Steady-State and Time-Dependent Problems*. Other Titles in Applied Mathematics. Society for Industrial e Applied Mathematics, 2007.
- [57] E. Hairer, S.P. Nørsett and G. Wanner. *Solving Ordinary Differential Equations I: Nonstiff Problems*. Springer Series in Computational Mathematics. Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [58] G. H. Meyer. *The Time-Discrete Method of Lines for Options and Bonds: A PDE Approach*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2015.
- [59] M. C. C. Cunha. *Métodos Numéricos*. 2. ed. rev. e ampl. Livro-texto. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2000.
- [60] A. Jameson. Numerical solution of the Euler equations for compressible inviscid fluids. *Numerical methods for the Euler equations of fluid dynamics*. 1985.
- [61] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky and W. T. Vetterling. *Numerical Recipes*. Cambridge: Cambridge University Press, 1990.
- [62] J. Zou, Y. He, Z. Miao and X. Li. Non-isothermal modeling of direct methanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 13: 7206–7216, 2010.
- [63] D. D. James and P. G. Pickup. Effects of crossover on product yields measured for direct ethanol fuel cells. *Electrochimica Acta*, 55, 11: 3824–3829, 2010.
- [64] K.T. Jeng, S.F. Lee, G.F. Tsai and C.H. Wang. Oxygen mass transfer in PEM fuel cell gas diffusion layers. *Journal of Power Sources*, 138, 1: 41–50, 2004.
- [65] V.B. Oliveira, D.S. Falcão, C.M. Rangel and A.M.F.R. Pinto. Heat and mass transfer effects in a direct methanol fuel cell: A 1D model. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 14: 3818–3828, 2008.
- [66] S. Rousseau, C. Coutanceau, C. Lamy and J.M. Léger. Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes. *Journal of Power Sources*, 158, 1: 18–24, 2006.

- [67] M.V.M. Yuso, M. T. Cuberes, V. Romero, L. Neves, I. Coelho, J. G. Crespo, E.R. Castellón and J. Benavente. Modification of a Nafion membrane by n-dodecyltrimethylammonium cation inclusion for potential application in DMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 8: 4023–4029, 2014.
- [68] A.L. De Bortoli. Flow simulation in direct ethanol fuel cells using multifunctional anode catalysts. *Journal of Power Sources*, 560: 232675, 2023.
- [69] S. Song, W. Zhou, J. Tian, R. Cai, G. Sun, Q. Xin, S. Kontou and P. Tsiakaras. Ethanol crossover phenomena and its influence on the performance of DEFC. *Journal of Power Sources*, 145, 2: 266–271, 2005.
- [70] J. Goel and S. Basu. Effect of Support Materials on the Performance of Direct Ethanol Fuel Cell Anode Catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 28: 15956–15966, 2014.