

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Diogo de Aguiar Alves

Técnicas de Modelagem Matemática Aplicadas ao Estudo de Células a
Combustível de Etanol Direto

São Carlos

2021

Diogo de Aguiar Alves

**Técnicas de Modelagem Matemática Aplicadas ao Estudo de Células a
Combustível de Etanol Direto**

Trabalho de Graduação apresentado ao
Departamento de Engenharia Química
da Universidade Federal de São Carlos
para obtenção do título de bacharel em
Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Ruy de Sousa Júnior

São Carlos

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Banca Examinadora

Trabalho de Graduação apresentado no dia 29 de junho de 2021 perante a seguinte banca
examinadora:

Orientador: Prof. Dr. Ruy de Sousa Júnior

Convidada: Deborah Stolte Bezerra Lisbôa de Oliveira

Professora da disciplina: Prof^a Dra. Adriana Paula Ferreira Palhares

Agradecimentos

Aos meus pais, Anderson e Daniela, por sempre estarem ao meu lado e me apoiarem em todos os momentos em que precisei, sobretudo naqueles de maior dificuldade.

À minha irmã Beatriz que durante toda a graduação me apoiou e me incentivou a seguir em frente.

À Universidade Federal de São Carlos que me proporcionou ensino de qualidade e condições de permanência ao longo do curso.

À FAPESP pela bolsa de iniciação científica concedida (processo 2018/07498-8).

Ao Prof. Dr. Ruy de Sousa Júnior por toda a paciência e dedicação ao longo da elaboração deste trabalho e de outros em que fui orientado por ele.

Resumo

As células a combustível a álcool direto são uma subcategoria das células de membrana de troca de prótons. Elas vêm ganhando atenção de pesquisadores devido a sua baixa temperatura de operação, estado sólido do eletrólito e boa eficiência comparada a outros tipos de células a combustível. Dentro desse contexto, este trabalho modelou a cinética de células a combustível a etanol direto através de modelos fenomenológicos e empíricos. Primeiramente foram considerados modelos ideais, baseados na cinética de Tafel, representando a oxidação completa do etanol (para ânodos Pt-Sn com diferentes teores de Sn). Tais modelos não se mostraram condizentes com o fenômeno estudado, fato já esperado devido às suas limitações. Posteriormente foram considerados modelos realísticos, levando em conta a formação de subprodutos e menor geração de elétrons. Esse tipo de modelo descreve a oxidação catalítica do etanol por adsorção de espécies e formação de produtos parcialmente oxidados. Estes modelos apresentaram bom ajuste, confirmando a hipótese sobre o grau de liga do Sn nos catalisadores e seu papel na formação de hidroxila durante a reação. Para ânodos Pt₃Sn submetidos a diferentes tratamentos térmicos foi desenvolvido um modelo empírico, baseado numa rede neural artificial, que mapeou a relação potencial/corrente em função da temperatura do tratamento. Este tipo de modelo mostrou-se mais adequado a aplicações práticas como sistemas de controle e predição.

Palavras-chave: Células a combustível; Modelagem matemática; Modelos fenomenológicos; Redes neurais

Abstract

Direct alcohol fuel cells are a subcategory of proton exchange membrane cells. They have been studied by researchers due to their low operating temperature, solid state of the electrolyte and good efficiency compared to other types of fuel cells. Within this context, this work modeled the kinetics of direct ethanol fuel cells through phenomenological and empirical models. Firstly, ideal models were considered, based on Tafel kinetics, representing the complete oxidation of ethanol (for Pt-Sn anodes with different Sn contents). Such models were not consistent with the phenomenon studied, a fact already expected due to their limitations. Later, realistic models were considered, taking into account the formation of by-products and lower generation of electrons. This type of model describes the catalytic oxidation of ethanol by adsorption of species and formation of partially oxidized products. These models showed good fit, confirming the hypothesis about the degree of alloying of Sn in catalysts and its role in hydroxyl formation during the reaction. For Pt₃Sn anodes submitted to different heat treatments, an empirical model was developed, based on an artificial neural network, which mapped the potential/current relationship as a function of the treatment temperature. This type of model has proved to be more suitable for practical applications such as control and prediction systems.

Keywords: Fuel cells; Mathematical modeling; Phenomenological models; Neural networks

Lista de Figuras

Figura 1.2.2 - Comparação entre os modelos realístico, ideal e dados experimentais	16
Figura 1.3.1. Relações potencial/corrente experimentais e neurais para uma célula a combustível Pt-H ₂ /O ₂ -peroxidase	19
Figura 1.4.1 – Curvas de densidade de corrente vs. Potencial da célula com eletrocatalisadores de Pt-Sn preparados usando o MAF, sem terem sido submetidos a nenhum tratamento térmico	21
Figura 1.4.2 - Curvas de densidade de corrente vs. potencial da célula com eletrocatalisadores de Pt-Sn preparados usando o MAF, submetidos a tratamento térmico	22
Figura 4.1.1: Sobrepotencial <i>versus</i> densidade de corrente para a célula Pt ₃ Sn com catalisador comercial	31
Figura 4.2.1: Simulação do modelo ideal à célula Pt ₉ Sn	33
Figura 4.3.1: Curvas sobrepotencial <i>versus</i> densidade de corrente obtidas pelo ajuste do modelo	36
Figura 4.3.2: Frações de cobertura obtidas pelo ajuste do modelo	37
Figura 4.4.1: Camadas e número de neurônios da rede ajustada	39
Figura 4.4.2: rede com 18 neurônios na camada oculta	41
Figura 4.4.3: rede com 3 neurônios na camada oculta	41
Figura 4.4.4: Gráficos de regressão da rede neural obtida	43
Figura 4.4.5: Potencial da célula fornecido pela rede neural <i>versus</i> potencial experimental	44

Lista de Tabelas

Tabela 1.2.1 – Valores dos coeficientes linear e angular da equação de Tafel	13
Tabela 4.1.1: valores das constantes utilizadas para o tratamento de dados	29
Tabela 4.1.2: Potenciais de circuito aberto para cada célula	29
Tabela 4.1.3: tratamento dos dados da célula Pt ₉ Sn	30
Tabela 4.2.1: Parâmetros utilizados no modelo ideal	32
Tabela 4.3.1: limites inferiores e superiores das constantes cinéticas	35
Tabela 4.3.2: Valores das constantes cinéticas obtidos pelo ajuste	38
Tabela 4.4.1: Configuração da rede neural ajustada	42

Sumário

1. Introdução e justificativa	10
1.1 Células a combustível	10
1.2 Cinética de <i>Butler e Volmer</i>	12
1.3 Redes neurais artificiais	16
1.4 Células a combustível de membrana trocadora de prótons	19
1.5 Ferramenta para otimização de funções multivariáveis não lineares	23
1.6 Ferramenta para criação e ajuste de redes neurais artificiais	23
2. Objetivos	25
3. Metodologia	26
4. Resultados	28
4.1 Tratamento dos dados	28
4.2 Modelo Ideal	31
4.3 Modelo Real	33
4.4 Modelo Empírico	38
5. Conclusão	45
6. Referências Bibliográficas	46

1. Introdução e justificativa

1.1 Células a combustível

Células a combustível são dispositivos que realizam a conversão de energia química diretamente em energia elétrica. Esta conversão é feita através de semi-reações (oxidação do combustível no ânodo e redução de um oxidante no cátodo) em dois eletrodos separados por um eletrólito, empregando-se catalisadores apropriados.

Segundo Linardi et al. [1] uma maneira de classificar os diversos tipos de células é de acordo com o eletrólito. Neste tipo de classificação, temos:

PEMFC (do inglês, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) – Possui como eletrólito uma membrana trocadora de prótons. Trabalha na faixa de 20-120 °C.

PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*) – Possui eletrólito de ácido fosfórico. Trabalha na faixa de 160-220 °C.

MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*) – Possui eletrólito de carbonatos fundidos. Trabalha na faixa de 550-660 °C.

SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*) – Possui eletrólito de zircônia. Trabalha na faixa de 850 a 1000 °C.

Dentre os tipos de células citados, a PEMFC é a que vem recebendo mais atenção de pesquisadores e fabricantes nos últimos anos. Atualmente, o combustível mais utilizado em PEMFCs é o hidrogênio, porém os custos de armazenagem e a alta reatividade deste composto desencorajam seu uso para aplicações cotidianas. Além disso, para aplicação automotiva, seria necessário que os postos de combustíveis criassem estruturas para distribuir hidrogênio, já

que atualmente estes trabalham principalmente com gasolina e álcool. Assim, torna-se atraente a possibilidade de estudo e uso de células baseadas em álcool, porém, devido a particularidades desse tipo de sistema, ainda não foi possível chegar numa configuração que seja viável para uso cotidiano.

As células a combustível a álcool direto (do inglês, DAFC) são uma subcategoria das células de membrana de troca de prótons (PEMFC). Elas vêm ganhando atenção de pesquisadores devido a sua baixa temperatura de operação (20-120 °C), estado sólido do eletrólito e boa eficiência comparada a outros tipos de células a combustível. Um fator importante é a viabilidade econômica, pois uma célula requer um combustível que seja viável economicamente. Em termos de preço o metanol é mais competitivo que o etanol, o que o torna um dos combustíveis mais utilizados por pesquisadores em DAFCs. Porém, algumas características do metanol como baixo ponto de ebulição, inflamabilidade e toxicidade para o usuário fazem do etanol uma alternativa melhor, pois ele tem alta densidade de energia teórica e baixa toxicidade. Vale acrescentar que a disponibilidade de etanol é grande, pois este vem de fontes renováveis como a cana de açúcar. Outra vantagem é facilidade de transporte.

No entanto, alguns fatores ainda impedem que as células a combustível a etanol direto (DEFCs) sejam comercializadas em larga escala. O alto custo dos catalisadores baseados em platina é um deles. Um outro problema é atingir oxidação completa do combustível, pois para isso é preciso romper a forte ligação C-C presente na molécula.

Neste contexto, a modelagem matemática dos fenômenos físicos e químicos que ocorrem em uma DEFC é fundamental para que esta tecnologia

seja viabilizada no futuro. Para isso, modelos fenomenológicos e empíricos tornam-se ferramentas úteis para descrever esses processos.

1.2 Cinética de Butler e Volmer

Butler e Volmer relacionaram a densidade de corrente de uma reação eletroquímica ao seu sobrepotencial. Esta equação constitui a base da cinética de reações eletroquímicas, sendo importante no estudo da cinética de oxidação do etanol em DEFCs.

Schmickler [2] deduz a equação para uma reação eletroquímica simples tomando como base uma reação do tipo:



A velocidade da reação é dada pela diferença entre a reação de oxidação e a de redução:

$$v = k_{ox} C_{red} - k_{red} C_{ox} \quad (1.2.2)$$

onde C_{red} e C_{ox} são as concentrações na interface da espécie reduzida e oxidada, respectivamente.

A equação conhecida como equação de Butler e Volmer é obtida ao detalhar as constantes de reação k_{ox} e k_{red} em função da temperatura e da energia livre de gibbs ΔG . Na sequência toma-se ΔG como função do sobrepotencial η e multiplica-se a equação da velocidade de reação pela constante de faraday F para obter a densidade de corrente j . O sobrepotencial de ativação, η , surge devido à formação de cargas na superfície do eletrodo. Ele é uma medida do efeito de polarização nos eletrodos.

A equação final possui a forma:

$$j = j_0 \left(\exp\left(\frac{(1-\beta)F\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\beta F\eta}{RT}\right) \right) \quad (1.2.3)$$

onde β é o coeficiente de simetria (ou de transferência) e seu valor varia entre 0 e 1. j_0 é a densidade de corrente de troca.

As densidades de corrente no ânodo e no cátodo dependem exponencialmente do sobrepotencial. Para altos valores absolutos de η o potencial da reação está muito longe do equilíbrio. Assim, um dos dois termos exponenciais começa a dominar a equação, mostrando que um dos sentidos (oxidação ou redução) é favorecido.

É possível isolar o sobrepotencial na equação de Butler e Volmer e deixá-lo em função da densidade de corrente. A linearização da equação obtida é chamada Equação de Tafel:

$$\eta = a + b \ln(j) \quad (1.2.4)$$

Maia [3] apresenta expressões das constantes a e b para altos valores de η (conforme tabela 1 a seguir).

	a	b
Processos catódicos ($\eta \ll 0$)	$\frac{RT}{\beta F} \ln(j_0)$	$-\frac{RT}{\beta F}$
Processos Anódicos ($\eta \gg 0$)	$-\frac{RT}{(1-\beta)F} \ln(j_0)$	$\frac{RT}{(1-\beta)F}$

Tabela 1.2.1 – Valores dos coeficientes linear e angular da equação de Tafel

Em um sistema eletroquímico, como uma célula a combustível, além do sobrepotencial de ativação pode-se ter também sobrepotencial de queda ôhmica e de concentração.

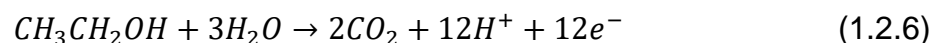
Normalmente, haverá uma resistência oferecida pelo eletrólito que separa o cátodo e o ânodo. Porém, em certas situações ocorre a formação de filmes não condutores sobre a superfície do eletrodo, como camadas de óxidos ou sais insolúveis. A resistência dessas camadas se soma à resistência do eletrólito, no sobrepotencial de queda ôhmica η_{Ω} .

A redução da concentração de espécies na vizinhança imediata do eletrodo, principalmente devido a correntes elevadas ou baixa concentração de alimentação, pode alterar seu potencial. A variação que ocorre nesta situação é chamada de sobrepotencial de concentração η_c .

O potencial da célula, V_{cell} , é obtido subtraindo-se do potencial desta em circuito aberto, E_0 , os sobrepotenciais de ativação, concentração e queda ôhmica:

$$V_{cell} = E_0 - \eta - \eta_c - \eta_{\Omega} \quad (1.2.5)$$

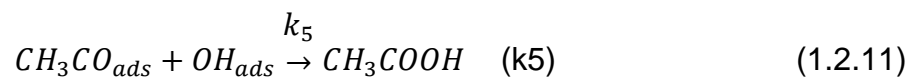
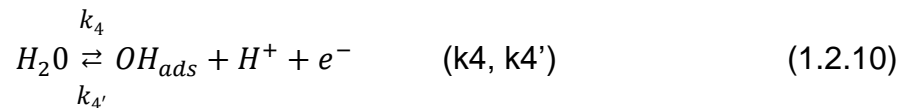
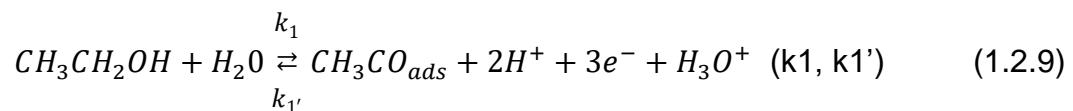
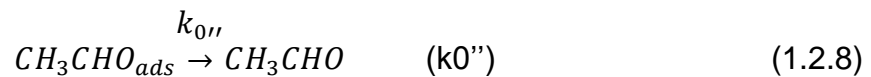
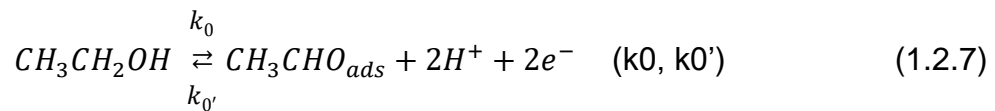
Assumindo o comportamento ideal de uma DEFC, Maia e Sousa [4] utilizam a equação de Tafel para determinar a densidade de corrente na reação de oxidação completa do etanol:



No entanto, como dito anteriormente, uma das dificuldades associadas ao uso de DEFCs é obtenção de oxidação completa devido à dificuldade em quebrar a ligação C-C do etanol. O mecanismo de reação envolvendo a oxidação do

etanol no interior da célula é complexo e envolve diversas etapas com formação de subprodutos [5, 6].

Sousa et al. [7] propõem um mecanismo para oxidação parcial do etanol levando em conta a adsorção no catalisador e a formação de produtos parcialmente oxidados (ácido acético e acetaldeído). As etapas propostas são:



Em 2016, Maia e Sousa [4] utilizaram CFD, dinâmica de fluidos computacional, para estudar fenomenologicamente a eficiência de cinco configurações de canais de escoamento utilizadas em DEFCs: serpentina, dupla serpentina, paralela, interdigitada e grade. Para isso foram considerados dois modelos matemáticos para o processo reacional no ânodo, um levando em conta oxidação completa do etanol e outro analisando a oxidação parcial com formação de subprodutos. A Figura 1.2.1 mostra as relações potencial/corrente

experimental e simuladas, considerando oxidação completa (modelo ideal) e parcial do etanol no ânodo (realístico, chamado de modelo reajustado).

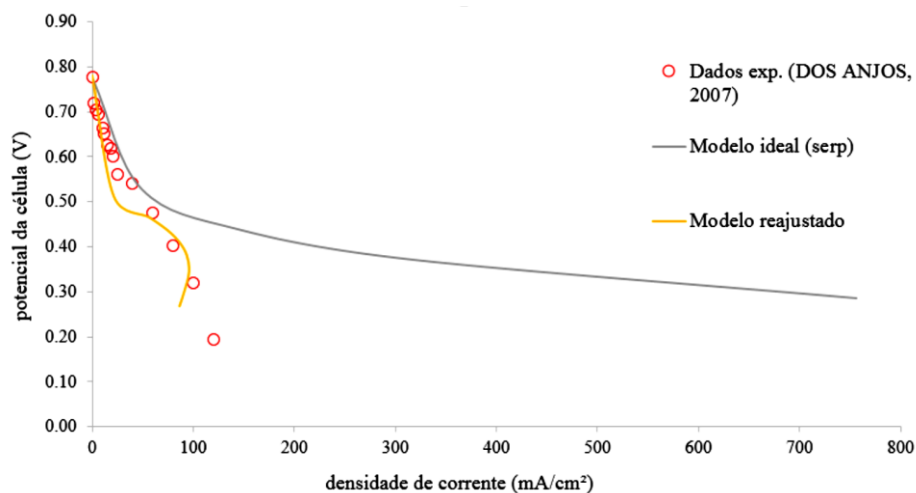


Figura 1.2.2 - Comparação entre os modelos realístico, ideal e dados experimentais de Dos Anjos [8].

Esses modelos foram implementados em geometria tridimensional usando o *software* ANSYS CFX e considerando escoamento laminar nos canais, regime estacionário, comportamentos isotérmico e não isotérmico.

1.3 Redes neurais artificiais

O uso de redes neurais artificiais na criação de modelos empíricos vem crescendo ao longo dos anos em diversas áreas do conhecimento. Tal crescimento deve-se às vantagens atreladas ao uso das redes para a resolução de problemas altamente não lineares e habilidade de melhorar o próprio desempenho ou aprendizado diretamente a partir de exemplos fornecidos.

Uma rede neural imita o funcionamento do cérebro humano. Uma rede neural artificial pode ser definida como: “um sistema de computação constituído de um número de unidades de processamento altamente interconectadas que processa informação pela sua resposta dinâmica a sinais de entrada externos” (Baughman e Liu, [9]). Na rede neural artificial as unidades de processamento são chamadas de neurônios e recebem um estímulo de entrada fornecido pelo usuário. Esses neurônios são interligados através de conexões ponderadas. Após receber o sinal, os neurônios interagem uns com os outros matematicamente, chegando a uma resposta de saída. Da mesma maneira que no cérebro, o usuário não percebe as interações matemáticas que ocorrem no sistema.

O arranjo das conexões entre os neurônios e a forma como os pesos das conexões são ajustados são determinados pela arquitetura e algoritmo de aprendizagem da rede neural. Dentre as diversas arquiteturas possíveis para uma rede, o tipo *feedforward* é um dos mais utilizados. Ele consiste de neurônios agrupados em camadas. Neste caso, os neurônios de uma camada são conectados aos da seguinte, nunca conectados na anterior ou na mesma camada. Assim, o sinal de entrada percorre a rede no sentido da camada de entrada, passando pelas intermediárias, até a de saída. Um exemplo de rede *feedforward* é a *Multilayer Perceptron* (MLP), analisada em detalhes por Sorsa et al [10].

Como dito anteriormente, a forma como os pesos das conexões entre os neurônios é ajustada é determinada pelo algoritmo de aprendizagem. Esta propriedade pode ser dividida em dois grupos principais: aprendizagem supervisionada e não supervisionada.

No processo de aprendizagem supervisionado, dados de entrada (*inputs*) são apresentados à rede para que ela forneça padrões de saída (*outputs*). Os pesos das conexões são ajustados de acordo com a diferença entre o output fornecido pela rede e o desejado. Esta correção é feita conforme uma regra matemática estabelecida pelo programador. Dentre os algoritmos de aprendizagem supervisionada mais utilizados estão a regra do gradiente descendente e o *backpropagation* (Nielsen [11]). No processo de aprendizagem não supervisionado, os *outputs* desejados não precisam ser conhecidos. Durante o processo de treinamento a rede adapta seus pesos de forma a agrupar os *inputs* com padrões semelhantes. As redes ART (*Adaptive Resonance Theory*), Carpenter and Grossberg [12], e *competitive learning algorithm* são exemplos de sistemas com aprendizagem não supervisionada.

Redes neurais de aprendizagem supervisionada vêm sendo cada vez mais utilizadas como modelos empíricos na simulação de DEFCs. Lobato et al. [13] utilizaram uma rede do tipo *multilayer perceptron* para simular o funcionamento de célula combustível com membrana trocadora de prótons, concluindo que este tipo de rede é o mais indicado para esse tipo de aplicação. Uma aplicação diferenciada das redes neurais foi feita pelo mesmo autor [14]. Nesse caso a rede forneceu os outputs de potencial e tortuosidade através dos inputs de características da camada difusora utilizada. Também foi desenvolvida a aplicação inversa onde a rede foi capaz de fornecer características da camada difusora da célula com base na tortuosidade e potencial fornecidos.

Em 2006, Sousa et al. [15] realizaram simulações do desempenho de um cátodo Platina-ar, uma célula $Pt - H_2 / H_2O_2 - peroxidase$ e uma célula $Pt - H_2 / O_2 - peroxidase$. Para o cátodo, foi desenvolvido um modelo

fenomenológico baseado em balanço materiais, lei de Fick e cinética de Tafel. Para as outras duas células foram desenvolvidos modelos semi-empíricos e empíricos, e como estes tipos de modelos são baseados em dados, foram realizados alguns experimentos para gerar dados utilizados na modelagem. Para a célula $Pt - H_2 / H_2O_2 - peroxidase$, o modelo semi-mecanístico utilizou como base a cinética clássica de Michaelis-Menten, já que esta é uma célula a combustível bioquímica. Para o sistema $Pt - H_2 / O_2 - peroxidase$, devido ao pouco conhecimento teórico sobre este tipo de célula, foram utilizados (com sucesso) modelos empíricos baseados em rede neural artificial para mapear as relações potencial/corrente da célula, conforme ilustrado na Figura 1.3.1.

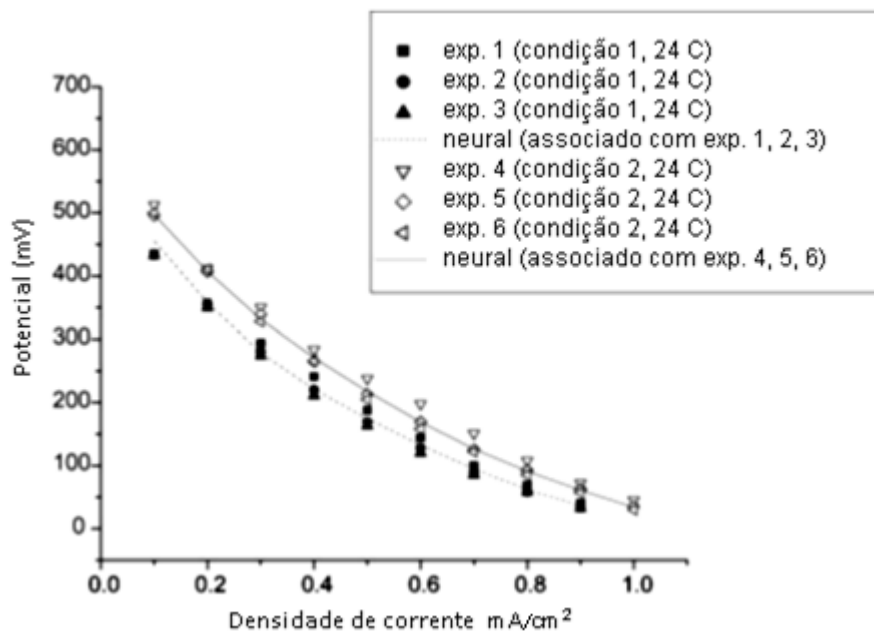


Figura 1.3.1. Relações potencial/corrente experimentais e neurais para uma célula a combustível Pt-H₂/O₂-peroxidase.

1.4 Um estudo experimental de células a combustível de membrana trocadora de prótons alimentada com etanol direto e catalisadores anódicos de Pt-Sn

Colmati [16] estudou eletrocatalisadores de Pt-Sn suportados em carbono de elevada área superficial preparados por redução química de precursores metálicos em solução, usando como agente redutor o ácido fórmico (MAF). Esse método mostrou-se muito eficiente, sendo possível obter tanto catalisadores com baixos teores de Sn (razão atômica Pt:Sn de 9:1) como com altos teores de Sn (razão atômica Pt:Sn de 1:3). Entretanto, apesar de ser o Sn reduzido e ancorado sobre o substrato de carbono, apenas parte deste Sn é inserido na rede cristalina da Pt sendo necessário um tratamento térmico em atmosfera redutora para aumentar o grau de liga. Foram realizados tratamentos térmicos entre 100 e 500 °C.

Os resultados dos experimentos de Colmati realizados em uma célula a combustível tipo PEM alimentada com etanol no ânodo e 3 atm de O₂ no cátodo são apresentados nas Figuras 1.4.1 e 1.4.2, e podem servir como base experimental em um estudo de modelagem e simulação. Os experimentos foram realizados em modo galvanostático, aplicando-se a corrente e registrando-se o potencial da célula. Neste sistema, o potencial da célula não é referente a um eletrodo de referência, mas sim em relação ao cátodo. Assim, o potencial da célula (E) resultante é a diferença entre os potenciais do ânodo (U_a) e cátodo (U_c), $E = U_a - U_c$. A Figura 1.4.1 mostra as curvas obtidas na célula a combustível com os eletrocatalisadores de Pt-Sn preparados usando o MAF, sem terem sido submetidos a nenhum tratamento térmico.

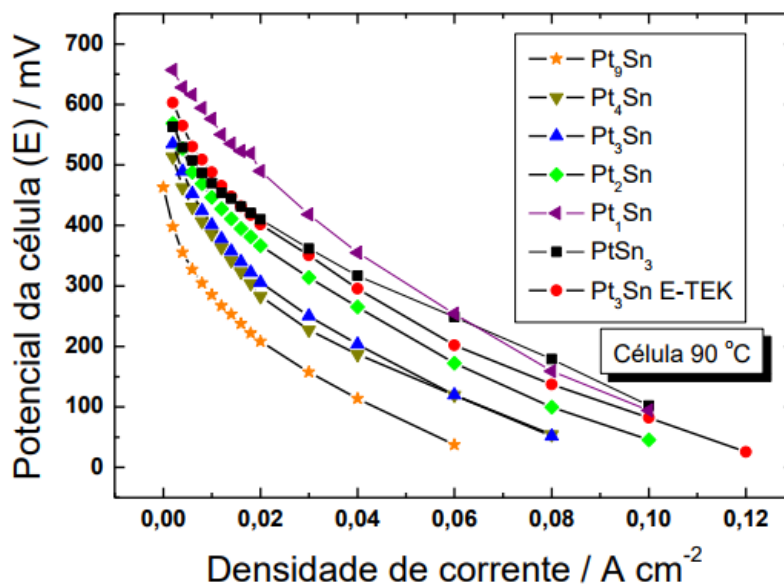


Figura 1.4.1 – Curvas de densidade de corrente vs. Potencial da célula. Ânodo Pt-Sn com diferentes teores de Sn, cátodo Pt/C E-TEK. Ânodo alimentado com solução de 1 mol L^{-1} de etanol e cátodo alimentado com 3 atm de O_2 puro. Carga dos eletrodos de 1 mg Pt cm^{-2} .

Nota-se a partir da Figura 1.4.1 que com o aumento do teor de Sn no catalisador o desempenho da célula a combustível melhora. Entretanto, na relação 3:1, o material comercial E-TEK ainda fornece um melhor desempenho para o sistema, o que pode ser devido ao baixo grau de liga dos materiais preparados pelo MAF.

Mantendo a relação Pt:Sn em 3 para 1, que é a mesma razão do catalisador comercial fornecido pela E-TEK, foram realizados tratamentos térmicos a 100, 200, 300, 400 e 500 °C, por uma hora em atmosfera de H_2 . O resultado obtido na célula a combustível com esses catalisadores é apresentado na Figura 1.4.2.

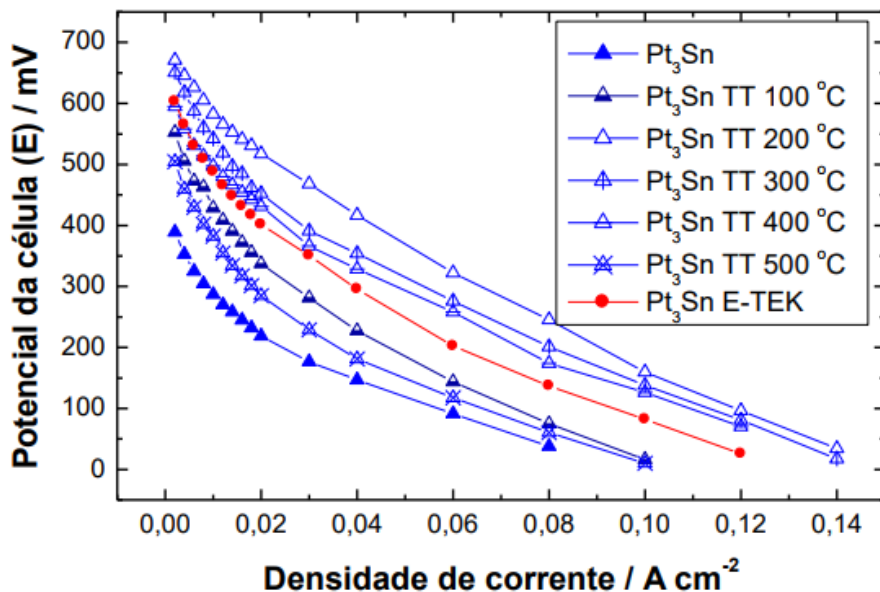


Figura 1.4.2 - Curvas de densidade de corrente vs. potencial da célula. Ânodo Pt₃Sn submetido ao tratamento térmico em atmosfera redutora de H₂ em diferentes temperaturas, cátodo Pt/C E-TEK. Ânodo alimentado com solução de 1 mol L⁻¹ de etanol e cátodo alimentado com 3 atm de O₂. Carga dos eletrodos de 1 mg Pt cm⁻².

Nota-se um melhor desempenho da célula a combustível com o catalisador de Pt₃Sn tratado termicamente a 200 °C, que pode ser explicado pelo efeito da formação de liga entre os metais Pt e Sn, sem modificar a estrutura fcc da platina [16]. Pode-se notar também a não-linearidade da relação entre o comportamento potencial/corrente da célula com a temperatura do tratamento térmico, passível de modelagem empírica por rede neural.

1.5 Ferramenta para otimização de funções multivariáveis não lineares

O *software* MATLAB possui em sua biblioteca de funções uma ferramenta chamada `fmincon` [17] usada para buscar pontos de mínimo de funções multivariáveis não lineares sujeitas a diversos tipos de restrições, podendo estas serem de igualdade ou não. Tal operação pode ser feita inserindo nas entradas da função as especificações de função objetivo, restrições matemáticas e opções adicionais, conforme a chamada do código mostrada abaixo:

$$x = \text{fmincon}(\text{fun}, x0, A, b, Aeq, beq, lb, ub, \text{nonlcon}, \text{options})$$

Onde `fun` é a especificação da função objetivo a ser minimizada. `x0` é um vetor com valores iniciais das variáveis da função objetivo. `A` e `b` são especificações de desigualdades lineares da forma $A \cdot x \leq b$. `Aeq` e `beq` são especificações de igualdades lineares da forma $Aeq \cdot x = beq$. Os vetores `lb` e `ub` restringem as variáveis independentes a um intervalo de forma que $lb \leq x \leq ub$. `Nonlcon` impõe à função restrições de desigualdades não lineares do tipo $c(x) \leq 0$ ou igualdades não lineares da forma $ceq(x) = 0$. Com a entrada `options` é possível especificar o tipo de algoritmo utilizado, observar o processo iterativo ou outros tipos de especificações disponíveis na ferramenta.

1.6 Ferramenta para criação e ajuste de redes neurais artificiais

Redes neurais artificiais podem ser criadas utilizando o *toolbox* disponível no *software* MATLAB [18]. A ferramenta pode ser utilizada através da interface gráfica de usuário (GUI), linhas de comandos básicos, customização ou modificação das funções básicas do *toolbox*.

A primeira opção é mais indicada para usuários com pouco conhecimento do *software* ou sobre a teoria das redes neurais artificiais. Esta opção permite acesso rápido à criação de redes, além de uma interface simples e intuitiva. No entanto, oferece menos opções de customização de parâmetros.

As outras duas opções oferecem alto grau de especificação de parâmetros e flexibilidade. No entanto, exigem do usuário conhecimento prévio da sintaxe do MATLAB e conhecimentos avançados sobre redes neurais.

Quando não há necessidade de especificações especiais para a rede (como conexões arbitrárias ou algoritmos não disponíveis no *toolbox*) uma opção interessante é partir da interface gráfica de usuário e utilizar a opção de geração de *scripts* para modificar ou adicionar parâmetros de ajuste (como divisão dos dados disponíveis, número de neurônios, etc). O *software* permite a criação de redes para ajuste de funções, reconhecimento de padrões ou agrupamento de dados.

2. Objetivos

Modelar e simular a cinética de células a combustível a etanol direto (DEFC) através de dois tipos de modelos matemáticos:

- ✓ Modelos teóricos, para ânodos Pt-Sn com diferentes teores de Sn, baseados na cinética de Tafel para a oxidação completa do etanol e, também (principalmente), na adsorção no catalisador e formação de produtos parcialmente oxidados.
- ✓ Modelo empírico, baseado numa rede neural artificial que ajuste a relação potencial/corrente da célula em função da temperatura do tratamento térmico (um único modelo, “funcional” para todas as temperaturas), para ânodos Pt₃Sn submetidos a diferentes tratamentos térmicos.

3. Metodologia

Primeiramente, foram desenvolvidos modelos que supõem comportamento ideal, somente como referência. Neste caso, o modelo assume que durante o funcionamento da célula ocorre a oxidação completa do combustível, ou seja, que ocorre a quebra da ligação C-C da molécula de etanol. Tal processo é descrito pela equação (1.2.6), na qual a molécula de etanol é transformada em CO_2 e H_2O , gerando 12 elétrons.

Posteriormente foram desenvolvidos modelos realísticos, onde ocorre a oxidação parcial do etanol. Neste caso, leva-se em conta que a ligação C-C da molécula é difícil de ser quebrada, portanto a oxidação do combustível não será da forma como descrita na equação (1.2.6). Os modelos descrevem a oxidação catalítica do etanol por adsorção de espécies no catalisador. A molécula de etanol gera subprodutos como ácido acético e acetaldeído e não produz a mesma quantidade de elétrons que na oxidação total. O mecanismo catalítico é descrito pelo grupo de constantes das etapas de reação mostradas nas equações 1.2.7 a 1.2.11. Estimou-se os valores dessas constantes bem como as frações de cobertura dos intermediários adsorvidos. As frações de cobertura (θ 's) foram estimadas através da realização de balanços de massa para as espécies adsorvidas. Os valores das constantes de reação foram estimados através da resolução, no *software* MATLAB, do sistema não-linear formado pelos balanços materiais das espécies adsorvidas (equações 3.1 a 3.3), e comparação aos dados experimentais de potencial/corrente (já que com os valores das frações de cobertura, para distintos valores de sobrepotencial anódico, é possível calcular a densidade de corrente, através da equação 3.4).

$$\Gamma \frac{d\theta_{CH_3CHO}}{dt} = k0 * C_{etanol} * (1 - \Sigma\theta) * \exp\left(\frac{0,5F\eta}{RT}\right) - k0' * \theta_{CH_3CHO} * \exp\left(-\frac{1,5F\eta}{RT}\right) - k0'' * \theta_{CH_3CHO} = 0 \quad (3.1)$$

$$\Gamma \frac{d\theta_{CH_3CO}}{dt} = k1 * C_{etanol} * (1 - \Sigma\theta) * \exp\left(\frac{\alpha_1 F\eta}{RT}\right) - k1' * \theta_{CH_3CO} * \exp\left(-\frac{(3-\alpha_1)F\eta}{RT}\right) - k5 * \theta_{OH} * \theta_{CH_3CO} = 0 \quad (3.2)$$

$$\Gamma \frac{d\theta_{OH}}{dt} = k4 * (1 - \Sigma\theta) * \exp\left(\frac{0,5F\eta}{RT}\right) - k4' * \theta_{OH} * \exp\left(-\frac{0,5F\eta}{RT}\right) - k5 * \theta_{OH} * \theta_{CH_3CO} = 0 \quad (3.3)$$

$$j_{real} = 2F \left(k0 * C_{etanol} * (1 - \Sigma\theta) * \exp\left(\frac{0,5F\eta}{RT}\right) \right) + 3F \left(k1 * C_{etanol} * (1 - \Sigma\theta) * \exp\left(\frac{\alpha_1 F\eta}{RT}\right) \right) + F \left(k4 * (1 - \Sigma\theta) * \exp\left(\frac{0,5F\eta}{RT}\right) \right) \quad (3.4)$$

Importante dizer que os valores das constantes de reação determinados por Maia e Sousa [4] serviram como referência. Fez-se uso de uma ferramenta de otimização (no *software* Matlab, função *fmincon*) para a minimização do somatório do erro quadrático entre as predições do modelo (dadas pela equação 3.4) e os dados experimentais para a densidade de corrente, sujeita às condições impostas pelas equações 3.1 a 3.3.

O modelo empírico foi desenvolvido através do *toolbox* de redes neurais artificiais do *software* MATLAB. Utilizou-se o guia de interface de usuário (GUI) para gerar códigos que posteriormente tiveram seus parâmetros modificados. Foi utilizado um vetor 2x80, composto por pares de densidade de corrente e temperatura de tratamento, como *input* e um vetor 1x80, composto pelos respectivos potenciais, como *output*. Para chegar a uma configuração de rede satisfatória variou-se o número de neurônios na camada oculta.

4. Resultados

4.1 Tratamento dos dados

Simulou-se o modelo ideal e ajustou-se o modelo realístico, a serem detalhados, considerando-se os dados obtidos por Colmati [16] em ensaios com DEFC. No entanto, os dados disponíveis estavam na forma de curvas Potencial da célula (V_{cell}) *versus* densidade de corrente (J). Como se desejava comparar os modelos a curvas na forma densidade de corrente *versus* sobrepotencial anódico, utilizou-se a equação 4.1.1 para obter o sobrepotencial anódico, η_A , a partir do potencial da célula:

$$\eta_A = E_0 - V_{CELL} - \eta_C - R_{mem}J \quad (4.1.1)$$

Nesta equação o sobrepotencial do cátodo, η_C , é calculado pela equação 4.1.2:

$$\eta_C = \frac{RT}{\alpha_C F} \ln \left(\frac{j_{CO_2,ref}}{j_{CO_2}} \right) \quad (4.1.2)$$

É necessário, ainda, obter o valor da resistência da membrana utilizada nos experimentos de Colmati [16] para que se consiga calcular o sobrepotencial por perdas ôhmicas, $R_{mem}J$. Song et al [19] testou o desempenho de células a combustível a etanol direto com conjuntos eletrodos-membrana (MEAs) preparados sob diferentes métodos. Com o método convencional, obteve-se o valor de $0,289 \Omega cm^2$ para a resistência da membrana Nafion 115. Em publicações anteriores ([20], [21], [22], [23]) e no artigo em que este trabalho se baseia [16] a membrana utilizada foi justamente do tipo trocadora de prótons Nafion 115. O valor obtido por Song et al [19] não está distante daquele obtido por Sousa et al [7] e posteriormente utilizado por Maia [3], que foi de $0,286 \Omega cm^2$.

Assim utilizou-se a resistência obtida por Song para o cálculo do sobrepotencial por perdas ôhmicas.

A tabela 4.1.1 apresenta os valores utilizados nas equações.

Nome	Símbolo	Valor	Fonte
Constante da eq. de Tafel (CO ₂)	$jCO_{2,ref}$	0,0064 A m mol ⁻¹	SOUSA et al.
Coefficiente de transferência do cátodo	α_c	2	SOUSA et al.
Resistência da membrana	R _{mem}	2, 89.10 ⁻⁵ Ω m ²	SONG et al.
Concentração de O ₂ no cátodo	C _{O₂}	68,87 mol m ⁻³	MAIA
Constante de Faraday	F	96485,34 A s mol ⁻¹	-
Constante Universal dos gases	R	8,314 V C K ⁻¹ mol ⁻¹	-

Tabela 4.1.1: valores das constantes utilizadas para o tratamento de dados.

Os valores de potencial de circuito aberto para cada célula são mostrados na tabela 4.1.2.

	<i>Pt₉Sn</i>	<i>Pt₃Sn</i>	<i>Pt₃Sn comercial</i>
E0 mV	463	534,5	603

Tabela 4.1.2: Potenciais de circuito aberto para cada célula. Fonte:autor.

Para o material PtSn, não estava disponível, nos dados de Colmati [16], o valor de E0 da respectiva célula, de modo a mesma foi então desconsiderada para a sequência do trabalho. Os cálculos referentes ao tratamento dos dados foram efetuados para todas as demais células com o auxílio de uma planilha no Excel. A tabela 4.1.3 mostra o resultado do tratamento de dados para a célula *Pt₉Sn*.

<i>Pt₉Sn</i>					
J	VCELL	RmemJ	η_c	E0	η_A
A/cm ²	mV	V	V	mV	V
0	463,00	0		463,00	0
0,002	397,67	0,000578	0,059689	463,00	0,005066
0,004	355,33	0,001156	0,070534	463,00	0,035976
0,006	327,33	0,001734	0,076878	463,00	0,057055
0,008	304,67	0,002312	0,081379	463,00	0,074642
0,010	285,33	0,002890	0,084871	463,00	0,089906
0,012	267,33	0,003468	0,087723	463,00	0,104476
0,014	253,00	0,004046	0,090135	463,00	0,115819
0,016	237,67	0,004624	0,092224	463,00	0,128485
0,018	221,67	0,005202	0,094067	463,00	0,142064
0,020	208,33	0,005780	0,095716	463,00	0,153171
0,030	157,67	0,008670	0,102059	463,00	0,194604
0,040	113,67	0,011560	0,106561	463,00	0,231213
0,060	037,33	0,017340	0,112905	463,00	0,295422

Tabela 4.1.3: tratamento dos dados da célula *Pt₉Sn*.

O tratamento de dados gerou curvas no formato sobrepotencial anódico em função da densidade de corrente, para cada célula. A figura 4.1.1 mostra (ilustrativamente) a curva gerada para a célula *Pt₃Sn* com catalisador comercial E-TEK:

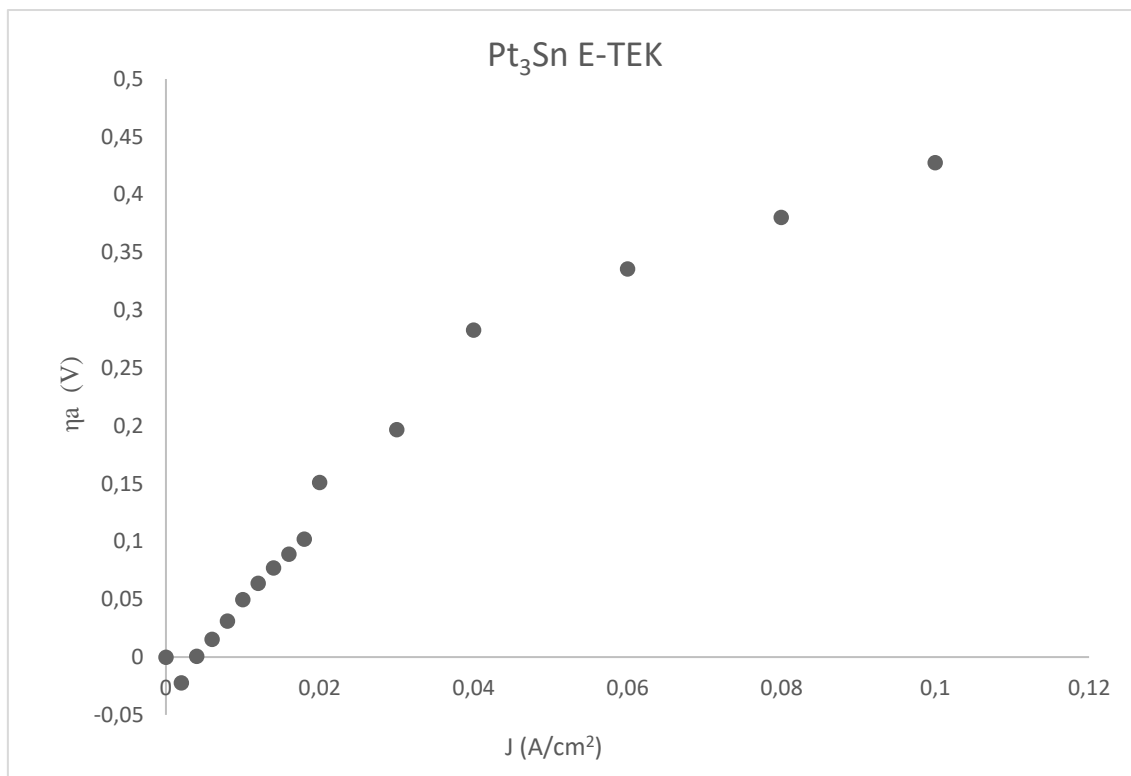


Figura 4.1.1: Sobrepotencial versus densidade de corrente para a célula Pt_3Sn com catalisador comercial.

A partir do gráfico pode-se observar um ponto onde o sobrepotencial anódico é negativo. Valores negativos não foram considerados ao selecionar os pontos para a modelagem matemática. Para a modelagem também foram excluídos alguns outros pontos que se afastavam da tendência geral das curvas.

4.2 Modelo ideal

Como um exercício inicial foi simulado o modelo ideal à célula Pt_3Sn . Este modelo considera oxidação completa do etanol resultando na quebra da molécula em CO_2 e elétrons, de acordo com a equação 1.2.6.

A densidade de corrente para este modelo é função da concentração local de etanol e do sobrepotencial no ânodo:

$$J_{ideal} = J_0 \left(\frac{C_{etanol}}{C_{etanol,ref}} \right)^{0,25} \exp\left(\frac{\alpha_A F \eta_A}{RT}\right) \quad (4.2.1)$$

Na tabela 4.2.1 são mostrados os valores dos parâmetros utilizados no modelo ideal:

Nome	Símbolo	Valor	Fonte
Concentração referência (etanol)	$C_{etanol,ref}$	500 mol m ⁻³	SOUSA et al.
Coeficiente de transferência do ânodo	α_A	0,48	SOUSA et al.
Concentração de etanol	C_{etanol}	1000 mol m ⁻³	Colmati
Temperatura da célula	T	90 °C	Colmati

Tabela 4.2.1: Parâmetros utilizados no modelo ideal.

A figura 4.2.1 mostra a resposta do modelo ideal em comparação aos pontos experimentais da célula Pt_9Sn .

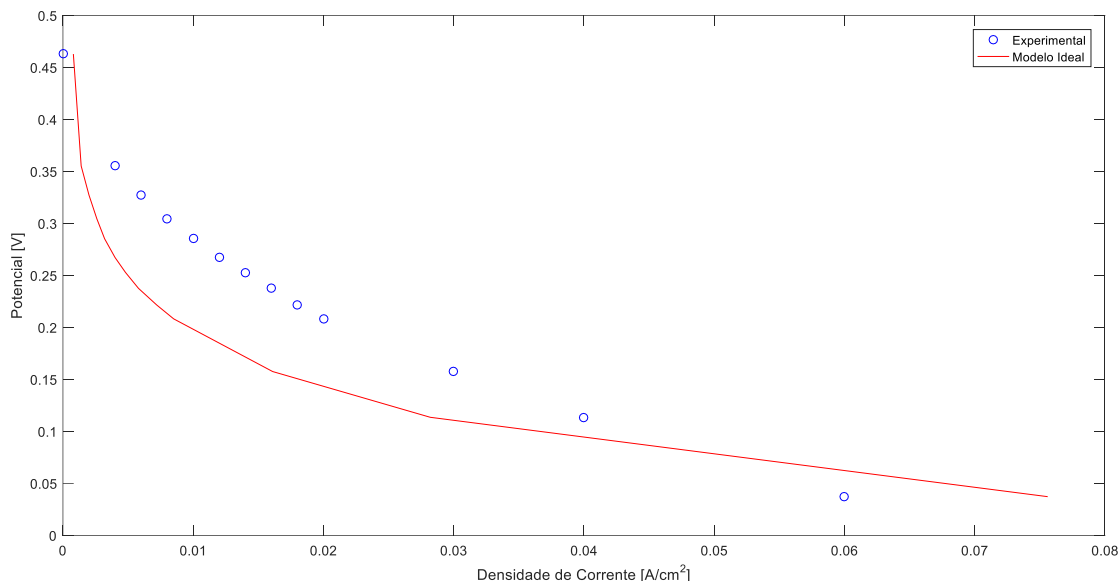


Figura 4.2.1: Simulação do modelo ideal à célula Pt9Sn. Fonte: autor.

Como esperado pode-se observar que o modelo ideal não representou o fenômeno de maneira satisfatória, mesmo estando relativamente próximo dos pontos experimentais. A oxidação completa não ocorre devido à dificuldade em quebrar a ligação C-C existente na molécula de etanol.

4.3 Modelo Real

Considerando as etapas do modelo cinético proposto por Sousa et al. [7], apresentado nas equações 1.2.7 a 1.2.11, foi ajustado a dados de Colmati [16] um modelo realístico que descreve a oxidação catalítica do etanol através da adsorção de espécies na superfície do catalisador, com formação de subprodutos como ácido acético e acetaldeído. Vale salientar que, conforme discutido por Sousa et al. [7], catalisadores binários e ternários baseados em Pt apresentam diferentes sítios ativos disponíveis para adsorção. Como diferentes

sítios ativos apresentam diferentes constantes cinéticas seriam necessárias muitas informações para diferenciá-los, assim os autores optaram por descrever a reação por um único grupo de constantes, já apresentadas nas equações 1.2.7 a 1.2.11.

Neste modelo a densidade de corrente é calculada a partir das constantes cinéticas das reações e das frações de cobertura das espécies adsorvidas (conforme equação 3.4). Para células com maior teor de estanho o consumo de OH_{ads} na equação 1.2.10 pode tornar-se muito relevante para o ajuste das correntes. Assim, pode ser considerado adicionalmente na equação 3.4 um termo que leva em conta este fato:

$$J_{\text{real}} = 2F(k_0 * C_{\text{etanol}} * (1 - \Sigma\theta) * \exp\left(\frac{0,5F\eta}{RT}\right)) + 3F(k_1 * C_{\text{etanol}} * (1 - \Sigma\theta) * \exp\left(\frac{\alpha_1 F\eta}{RT}\right)) + F(k_4 * (1 - \Sigma\theta) * \exp\left(\frac{0,5F\eta}{RT}\right)) - F * k'_4 * \theta_{\text{OH}} * \exp\left(-\frac{0,5F\eta}{RT}\right) \quad (4.3.1)$$

Matematicamente há para cada célula um grupo de constantes cinéticas (k_0 , k_0' , k_0'' , k_1 , k_1' , k_4 , k_4' e k_5) e para cada ponto (densidade de corrente, sobrepotencial) há três frações de cobertura ($\theta_{\text{CH}_3\text{CO}}$, $\theta_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ e θ_{OH}).

O ajuste do modelo foi feito minimizando o somatório do erro quadrático entre a densidade de corrente fornecida pelo modelo e densidade de corrente experimental para cada ponto:

$$(J_{\text{modelo}} - J_{\text{experimental}})^2 \quad (4.3.2)$$

Foi utilizada a função `fmincon` do *software* MATLAB para ajuste do modelo:

$$x = \text{fmincon}(\text{objfun}, x_0, A, b, A_{\text{eq}}, b_{\text{eq}}, lb, ub, \text{nonlcon}, \text{options}) \quad (4.3.3)$$

Tal função é composta pelo chute inicial, x_0 , função objetivo, objfun, onde se encontra a função erro quadrático, função de restrições, nonlcon, onde se encontram os balanços de massa das frações de cobertura, limites inferiores e superiores, lb e ub. Os demais argumentos da função não foram utilizados neste trabalho.

O valor do parâmetro α_1 utilizado neste modelo foi de 0,65 (conforme Maia [3]). Seguindo os resultados obtidos por Sousa et al [7] as constantes cinéticas k_0 e k_1 foram mantidas iguais a zero em todos os ajustes. As demais constantes tiveram limites inferiores e superiores, argumentos da função fmincon já apresentada, definidos conforme mostrado na tabela 4.3.1:

Limites	k_0	k_1	k_4	k_5	k_0''	k_4'
Inferior	$4 \cdot 10^{-7}$	$14 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	0.0001	0.01
Superior	$4 \cdot 10^{-3}$	$14 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-1}$	1	10

Tabela 4.3.1: limites inferiores e superiores das constantes cinéticas.

Os limites dos parâmetros do modelo, constantes cinéticas e frações de cobertura, foram definidos de forma a permitir que estes pudessem variar com a maior liberdade possível. Assim, tais limites não tiveram tanta influência no ajuste, sendo utilizados apenas para impedir que os parâmetros assumissem valores inactiváveis. Fixados os outros argumentos da função fmincon, funções de restrição, função objetivo e chutes iniciais, procedeu-se com os ajustes conforme já explicado, obtendo-se os seguintes resultados para as densidades de corrente:

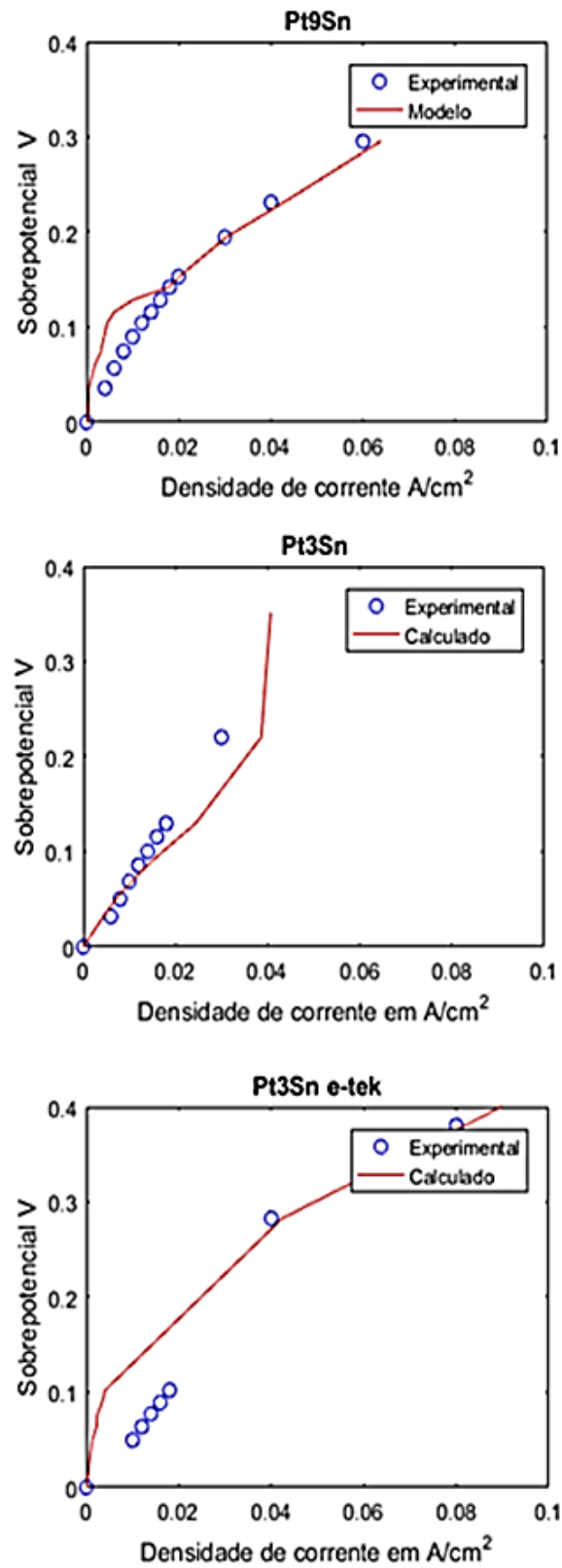


Figura 4.3.1: Curvas sobrepotencial *versus* densidade de corrente obtidas pelo ajuste do modelo.

Através da minimização do erro quadrático foram obtidas curvas teóricas próximas das experimentais.

Obtiveram-se também as frações de cobertura dos intermediários adsorvidos, considerando os respectivos balanços de massa anteriormente apresentados:

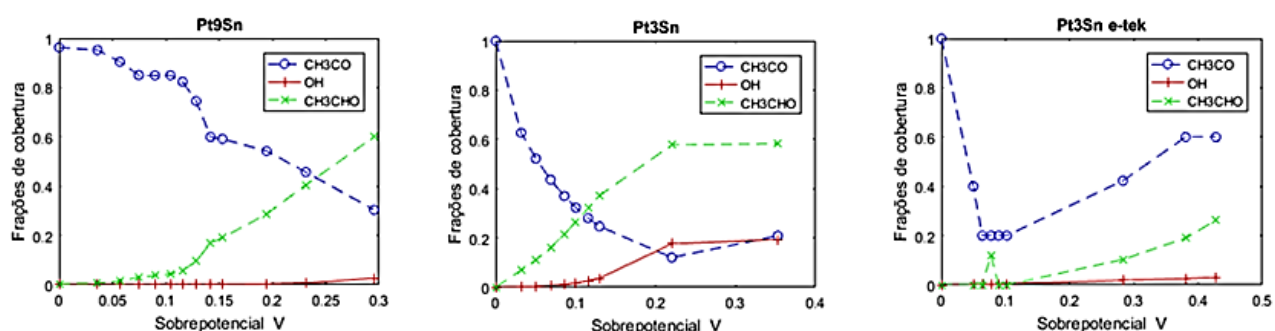


Figura 4.3.2: Frações de cobertura obtidas pelo ajuste do modelo.

Segundo as etapas de reação da oxidação catalítica do etanol, equações 1.2.7 a 1.2.11, propostas por Sousa et al [7], nota-se diminuição da quantidade de CH_3CO adsorvido e aumento dos intermediários CH_3CHO e OH.

Na célula Pt_9Sn observa-se valores muito próximos de zero para as frações de cobertura da hidroxila (OH). Com o aumento do teor de estanho ocorre também aumento da formação de OH. Colmati [16] argumenta que o Sn que forma liga com a Pt aumenta a atividade catalítica do catalisador enquanto que o Sn não ligado auxilia na formação de hidroxila na superfície do catalisador,

podendo auxiliar na oxidação de intermediários adsorvidos. Portanto, a tendência de frações de cobertura de OH crescentes podem ser associada à ocorrência de Sn não ligado nos catalisadores. Mas, por outro lado, vale lembrar que o modelo não leva em conta a presença de diferentes sítios disponíveis para adsorção nos catalisadores, podendo ocorrer competição (matemática) entre os intermediários pelos sítios (de modo que em altíssimos sobrepotenciais um grande aumento de OH_{ads} diminuiria o desempenho calculado para a célula).

Na tabela 4.3.2 são mostrados os valores obtidos para as constantes cinéticas por célula:

Célula	k_0	k_0'	k_1	k_4	k_1'	k_5	k_0''	k_4'
Pt9Sn	$4,00 \cdot 10^{-7}$	0	$1,40 \cdot 10^{-9}$	$2,00 \cdot 10^{-5}$	0	$4,0 \cdot 10^{-5}$	0,0053	0,6768
Pt3Sn	$2,22 \cdot 10^{-7}$	0	$2,07 \cdot 10^{-9}$	$2,41 \cdot 10^{-5}$	0	$2,4 \cdot 10^{-3}$	0,0033	0,0100
Pt3Sn E-TEK	$2,00 \cdot 10^{-5}$	0	$7,00 \cdot 10^{-8}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$	0	$4,0 \cdot 10^{-1}$	0,0100	1,0000

Tabela 4.3.2: Valores das constantes cinéticas obtidos pelo ajuste.

4.4 Modelo empírico

Mantendo-se a proporção Pt/Sn em 3:1, Colmati [16] realizou tratamento térmico dos catalisadores preparados pelo MAF nas temperaturas de 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C e 500 °C. Através de testes foram obtidos dados de corrente e temperatura de tratamento *versus* potencial, e então foi ajustado um modelo empírico, baseado numa rede neural artificial do tipo *multilayer perceptron*, [9] para fornecer o potencial da célula tomando um par (densidade de corrente, temperatura do tratamento) como entrada.

Neste trabalho foram utilizados 80 pontos na forma (densidade de corrente, temperatura de tratamento, potencial) para ajuste. Dessa forma a entrada do modelo constitui um vetor 2×80 , formado por pares de dados de corrente e respectiva temperatura de tratamento. A saída gerada pela rede, bem como a saída experimental, constitui um vetor 1×80 formado pelos potenciais correspondentes a cada par de dados do vetor de entrada. A arquitetura da rede é composta por duas camadas, sendo 10 neurônios na camada oculta e 1 na camada de saída. Conforme ilustrado no diagrama abaixo:

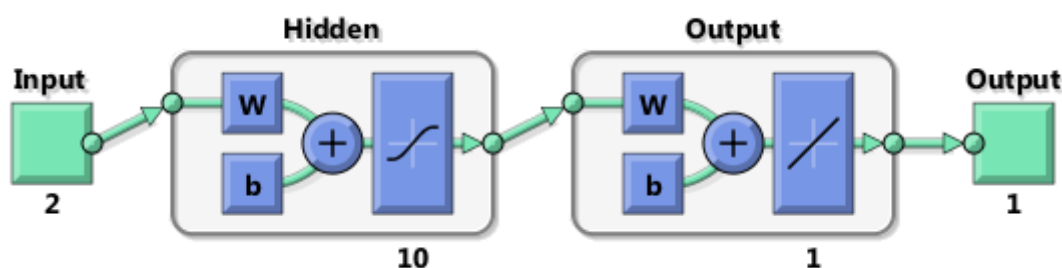


Figura 4.4.1: Camadas e número de neurônios da rede ajustada.

Diversos fatores influenciam o ajuste de uma rede neural [18]. Dentre esses fatores destacam-se o método de treinamento, o número de neurônios na camada oculta e a razão de divisão dos dados. Todos os três fatores foram investigados a fim de se obter uma configuração que fornecesse o melhor ajuste para a rede.

Com relação ao algoritmo de treinamento, Beale et al. [18] citam o método Levenberg-Marquardt como o mais rápido do *toolbox* de redes e o mais adequado para ajuste de funções. Os autores ressaltam também que o método se torna ineficiente com redes muito robustas, pois requer mais memória e acaba aumentando o tempo computacional. Como o número de pontos disponíveis não constitui uma rede muito grande, o algoritmo Levenberg-Marquardt foi o utilizado.

Os dados são divididos em três séries: treinamento, validação e teste [18]. As proporções em que estes são divididos e o modo como os dados são selecionados podem ser customizados conforme seja interessante. Neste trabalho optou-se pela seleção aleatória dos dados (*net.divideFcn = 'dividerand'*) e as proporções foram 75% para treinamento, 15% para validação e 15% para teste. Tal configuração é tida como padrão no ajuste de funções por redes neurais [24].

O fator com maior impacto na *performance* da rede é o número de neurônios na camada oculta [24]. Tal parâmetro deve ser proporcional à complexidade do problema [24], estando relacionada com a quantidade de dados usada para ajuste. Em um bom ajuste espera-se que os valores dos parâmetros R^2 das etapas de treinamento, validação, teste sejam similares e o mais próximos possível de 1. Um baixo número de neurônios leva a uma *performance* ruim com valores de R^2 longe do valor ideal. Já um número excessivo de neurônios faz com que os pesos da rede fiquem bem ajustados aos dados de treinamento, mas não sejam capazes de prever os dados de validação e teste, levando a R^2 diferentes em ordem de grandeza, com a fase de treinamento apresentando valores próximos a 1 e as demais fases apresentando valores baixos. Tal fenômeno é conhecido como *overfitting* [18].

A fim de ilustrar a influência do número de neurônios na *performance* da rede ajustou-se aos dados duas redes com 3 e 18 neurônios:

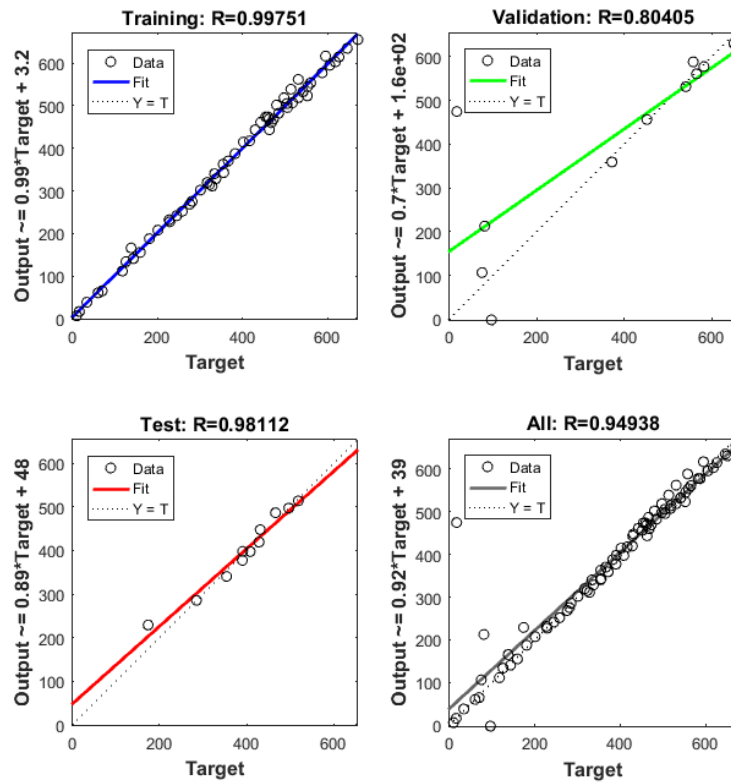


Figura 4.4.2: rede com 18 neurônios na camada oculta.

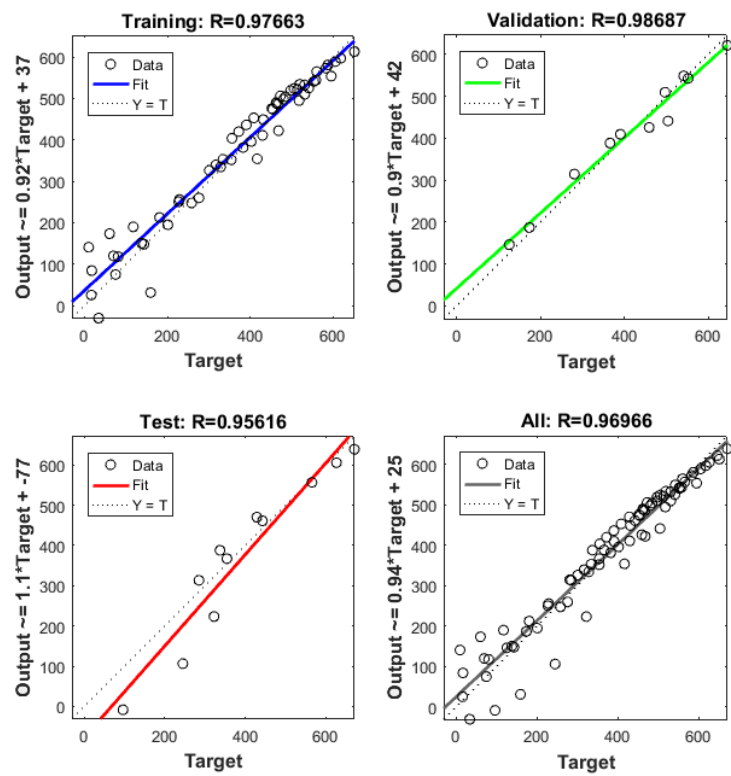


Figura 4.4.3: rede com 3 neurônios na camada oculta.

Nos casos acima o número de neurônios foi levado ao limite, sendo 3 uma quantidade insuficiente para ajustar os dados e 18 um número excessivo, causando *overfitting*. Fixados os outros parâmetros e definidos estes valores como limites inferior e superior, respectivamente, variou-se o número de neurônios de forma a se obter uma rede que melhor representasse o sistema modelado. A tabela 4.4.1 mostra a configuração final da rede obtida:

Parâmetro	Configuração
Algoritmo de treino	Levenberg-Marquardt (lm)
Número de neurônios camada oculta	10
Tipo de divisão dos dados	Dividerand
Proporção dados para treino	75/100
Proporção dados para validação	15/100
Proporção dados para teste	15/100
<i>Performance</i>	<i>mean squared error - mse</i>

Tabela 4.4.1: Configuração da rede neural ajustada.

Pode-se observar a qualidade do ajuste pelo gráfico da regressão, onde os valores de R^2 para as etapas de treinamento, validação e teste são da mesma ordem de grandeza e próximos de 1.

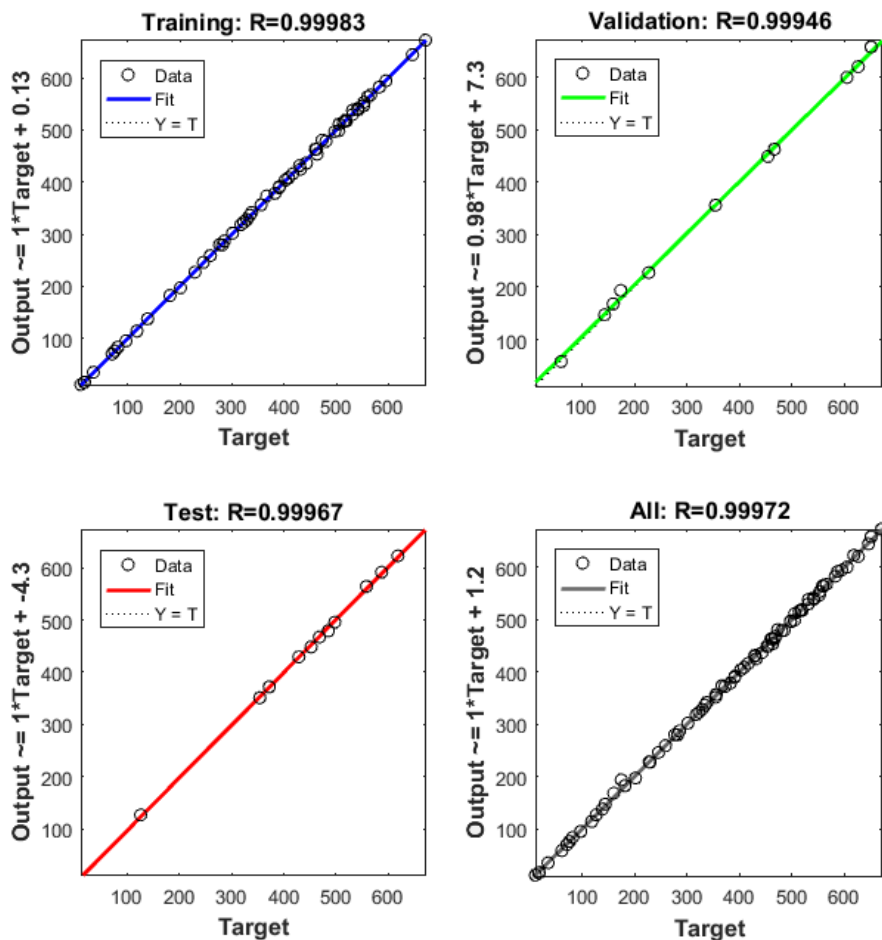


Figura 4.4.4: Gráficos de regressão da rede neural obtida.

Compararam-se os potenciais fornecidos pela rede com os dados de Colmati [16] a fim de verificar se o ajuste do modelo de fato era satisfatório. Plotou-se potenciais experimentais e os fornecidos pelo modelo no gráfico 4.4.5:

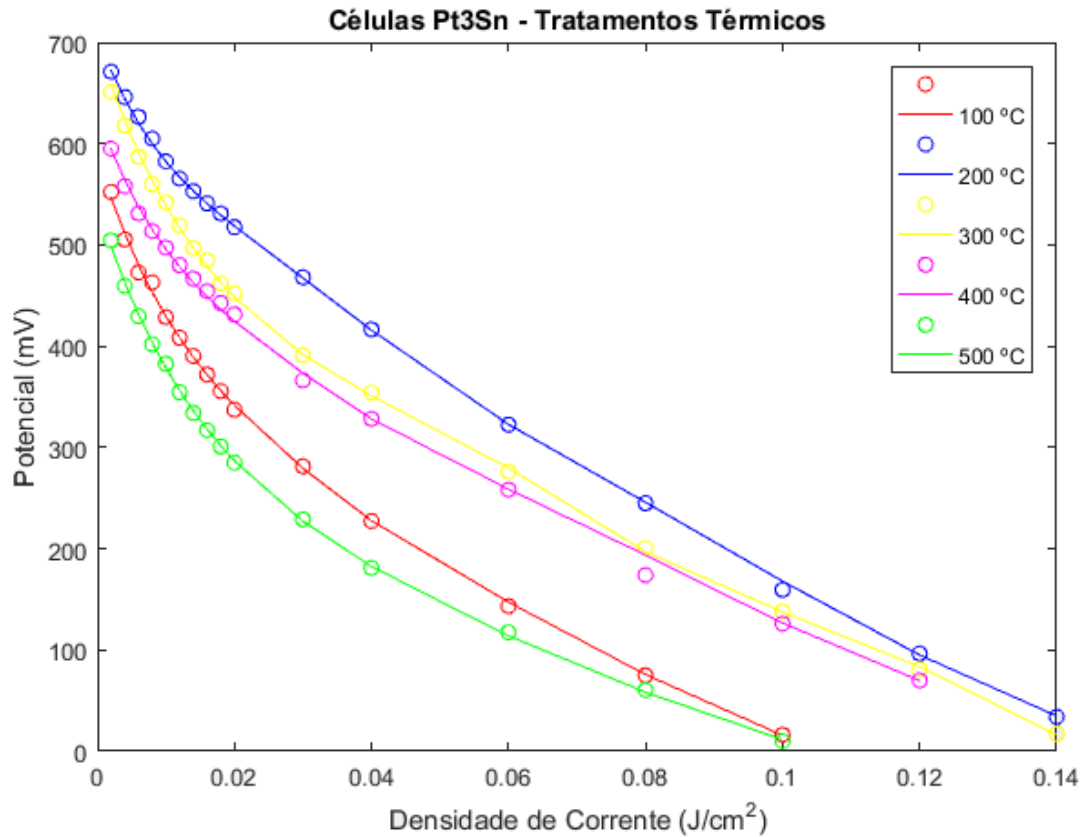


Figura 4.4.5: Potencial fornecido pela rede *versus* potencial experimental.

Pode-se observar que os valores de potencial fornecidos pela rede e os experimentais são muito próximos em praticamente todos os pontos. Utilizando dados semelhantes aos deste trabalho, Shaogung et al. [24] ajustaram uma rede para fornecer o potencial da célula com base na temperatura e densidade de corrente obtendo resultados similares. Apesar da boa capacidade de ajuste, o modelo não fornece informações acerca do fenômeno ocorrendo no sistema, assim recomenda-se o uso deste tipo de ferramenta em aplicações voltadas ao uso prático como sistemas de controle ou em conjunto com modelos físicos formando modelos híbridos [24].

5. Conclusão

Observa-se que o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes é um dos maiores desafios relacionados a tornar DEFCs acessíveis à população. Especialmente pelo fato de a ligação C-C ser de difícil rompimento, o ajuste de modelos fenomenológicos é uma importante ferramenta para compreender melhor os fenômenos que ocorrem neste tipo de dispositivo. No entanto, quanto mais detalhado for o modelo mais difícil se torna seu ajuste, fazendo-se necessário o uso de técnicas computacionais mais refinadas. Ainda assim, tais modelos possuem limitações conceituais, desprezando certos fenômenos que ocorrem. No caso do modelo utilizado neste trabalho, os sítios de adsorção não são diferenciados, mas tal consideração não afetou a qualidade dos ajustes obtidos. Com o ajuste das frações de cobertura confirmou-se a hipótese sobre o grau de liga do Sn nos catalisadores e seu papel na formação de hidroxila durante a reação.

Modelos empíricos são conhecidos pelo seu bom ajuste aos sistemas estudados. Porém, quando se deseja compreender melhor os fenômenos inerentes ao sistema, esse tipo de modelo é menos adequado já que com ele não se pode obter tais informações. A rede neural artificial ajustada apresentou potenciais muito próximos dos obtidos experimentalmente, o que a torna mais indicada para aplicações práticas como sistemas de controle e predição.

6. Referências bibliográficas

1. Linardi, M.; Wendt, H.; Götz, M.; Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN/CNEN-SP, 1999.
2. Schmikler, Wolfgang; Interfacial Electrochemistry. Oxford Univ., 1996.
3. Maia, L. K. K.; Modelagem e Simulação de Células a Combustível de Etanol Direto. São Carlos, UFSCar 2016.
4. Maia, L. K. K.; Sousa, R. Jr.; Three-dimensional CFD modeling of direct ethanol fuel cells: evaluation of anodic flow field structures. Journal of Applied Electrochem, 2017.
- 5 Meyer, Marco; Melke, Julia; Gerteisen, Dietmar. Modelling and simulation of a direct ethanol fuel cell considering multistep electrochemical reactions, transport processes and mixed potentials. Electrochimica Acta 56 (2011) 4299–4307.
- 6 Sanchez-Monreal, Juan; García-Salaberri , Pablo A.; Vera, Marcos. A genetically optimized kinetic model for ethanol electro-oxidation on Pt-based binary catalysts used in direct ethanol fuel cells. Journal of Power Sources 363 (2017) 341-355.
- 7 Sousa, R.; Marques, D.; Tremiliosi, F.; Gonzalez, E. R.; Coutanceau, C.; Sibert, E.; Leger J.M.; Kokoh, K.B.; Modeling and simulation of the anode in direct ethanol fuel cells. Journal of Power Sources, 2008.
- 8 Dos Anjos, D. M.; Preparação, caracterização e estudo eletroquímico de ligas Pt/M e Pt/M/M1 para eletrooxidação de etanol com aplicações em DEFC. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

- 9 Baughman, D. R.; Liu, Y. A.; Neural Networks in bioprocessing and chemical engineering. Department of chemical engineering, Virginia Polytechnic Institute and State University Blacksburg. USA, 1995.
- 10 Sorsa, Timo; Koivo, N. Heikki; Koivisto, Hannu; Neural Network in Process Fault Diagnosis. IEE transactions on systems, man, and cibernetics, Finland, 1991.
- 11 Nielsen, Robert H.; Theory of the backpropagation neural network. Neural network for perception. Elsevier, 1992.
- 12 Carpenter, Gail A.; Grossberg, Stephen; The ART of adaptative Pattern recognition by a self-organizing neural network. Boston University, 1998.
- 13 Lobato Justo; Canizares, Pablo; Rodrigo, Manuel A.; Linares , José J.; Ciprian-George Piuleac b, Silvia Curteanu. The neural networks based modeling of a polybenzimidazole-based polymer electrolyte membrane fuel cell: Effect of temperature. Journal of Power Sources 192 (2009) 190–194.
- 14 Lobato Justo; Canizares, Pablo; Rodrigo, Manuel A.; Linares, José J.; Ciprian-George Piuleac, Silvia Curteanu. Direct and inverse neural networks modelling applied to study the influence of the gas diffusion layer properties on PBI-based PEM fuel cells. International journal of hydrogen energy 35 (2010) 7889-7897.
- 15 Sousa, R. Jr.; Colmati, F.; González, E. R.; Modeling Techniques Applied to the Study of Gas Diffusion electrodes and Proton Exchange Membranes Biochemical Fuel Cells. Journal of Power Sources, 2006.

- 16 Colmati Jr, Flavio; Estudo de catalisadores de Pt-Sn para o ânodo da célula a combustível de membrana trocadora de prótons alimentada com etanol direto. Tese de Doutorado. USP São Carlos, 2007.
- 17 <https://www.mathworks.com/help/optim/ug/fmincon.html>
- 18 Beale, H Mark; Hagan T. Martin; Demuth, B. Howard. Neural Network Toolbos user guide. 2010, MathWorks
- 19 Song, S. et al. The effect of the MEA preparation procedure on both ethanol crossover and DEFC performance. Journal of Power Sources, v. 140, n. 1, p. 103–110, jan. 2005a.
- 20 Lopes, T.; Antolini E.; Colmati F.; Gonzalez E. R.; Carbon supported Pt–Co (3:1) alloy as improved cathode electrocatalyst for direct ethanol fuel cells. Journal of Power Sources 164 111–114, 2007.
- 21 Colmati, F.; Antolini E.; Gonzales E. R.; Preparation, structural characterization and activity for ethanol oxidation of carbon supported ternary Pt–Sn–Rh catalysts. Journal of Alloys and Compounds 456 264–270, 2008.
- 22 Antolini E.; Colmati F; Gonzalez E. R.; Ethanol oxidation on carbon supported (PtSn) alloy/SnO₂ and (PtSnPd)alloy/SnO₂ catalysts with a fixed Pt/SnO₂ atomic ratio: Effect of the alloy phase characteristics. Journal of Power Sources 193 555–561, 2009.
- 23 Rocha, T.; Ibanhi F.; Colmati, F.; Limares J. L.; Paganin V. A.; Gonzalez E. R.; Nb as an influential element for increasing the CO tolerance of PEMFC catalysts. Journal Appl Electrochem 43:817–827, 2013..
- 24 Shaoduan, Ou; Achenie E. K. Luke; A hybrid neural network model for PEM fuel cells. Journal of Power Sources 140 (2005) 319–330.