



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DEBORAH STOLTE BEZERRA LISBÔA DE OLIVEIRA

MODELAGEM MATEMÁTICA APLICADA AO ESTUDO DE CÉLULAS A
COMBUSTÍVEL A ETANOL DIRETO



São Carlos/SP

Março de 2022

DEBORAH STOLTE BEZERRA LISBÔA DE OLIVEIRA

**MODELAGEM MATEMÁTICA APLICADA AO ESTUDO DE CÉLULAS A
COMBUSTÍVEL A ETANOL DIRETO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para obtenção de título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos

Orientador: Prof. Dr. Ruy de Sousa Jr.

São Carlos, SP

Março de 2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Deborah Stolte Bezerra Lisbôa de Oliveira, realizada em 09/03/2022.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Ruy de Sousa Junior (UFSCar)

Prof. Dr. Flavio Colmati Junior (UFG)

Prof. Dr. Antonio Carlos Luperni Horta (UFSCar)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Sumário

| | |
|--|------|
| Agradecimentos | vii |
| Apoio financeiro | viii |
| Resumo | ix |
| Abstract | x |
| Lista de Figuras | xi |
| Lista de Tabelas | xiii |
| Lista de Símbolos | xiv |
| Lista de Abreviações | xv |
| 1. Introdução | 1 |
| 2. Objetivos | 3 |
| 3. Revisão Bibliográfica | 4 |
| 3.1. Células a combustível..... | 4 |
| 3.2. Cinética eletroquímica..... | 6 |
| 3.3. Estatística de Regressão Não-Linear com Restrições..... | 11 |
| 3.4. Lógica <i>Fuzzy</i> | 14 |
| 3.5. Otimização com enxame de partículas – <i>Particle Swarm Optimization</i> (PSO)..... | 28 |
| 3.6. Propriedades dos eletrocatalisadores de Pt-Sn..... | 29 |
| 3.7. Estado da arte..... | 31 |
| 3.7.1 Potencial de Contribuição do Projeto para o Estado da Arte..... | 38 |
| 4. Métodos | 40 |
| 4.1. Modelo Analítico Real..... | 40 |
| 4.2. Modelo Analítico Realístico..... | 40 |
| 4.2.1. Cálculo do sobrepotencial anódico a partir dos dados experimentais..... | 40 |
| 4.2.2. Regressão não-linear e com restrições com a função <i>fmincon</i> | 42 |
| 4.2.3. Cálculo do desvio padrão dos parâmetros..... | 44 |
| 4.2.4. Determinação dos parâmetros mais sensíveis..... | 44 |
| 4.2.5. Determinação dos parâmetros mais sensíveis (graficamente)..... | 46 |

| | |
|---|----|
| 4.2.6. Efeito dos parâmetros mais sensíveis nas distribuições de fração de cobertura..... | 46 |
| 4.2.7. Cálculo dos desvios padrões dos coeficientes de transferência (α 's) | 46 |
| 4.2.8. Cálculo das velocidades de reação em função do sobrepotencial | 47 |
| 4.3. Modelo <i>Fuzzy</i> | 48 |
| 4.3.1. Processamento dos dados experimentais: dados de treinamento e validação e subconjunto de dados de 4 e 5 variáveis de entrada | 48 |
| 4.3.2. Criação do FIS com a função ANFIS | 49 |
| 4.3.2.1. Criação do FIS de 4 variáveis..... | 50 |
| 4.3.2.2. Criação do FIS de 5 variáveis | 51 |
| 4.3.3. Validação e Otimização do FIS | 51 |
| 4.3.3.1. Análise de superfícies de resposta | 51 |
| 4.3.3.2. <i>Particle Swarm Optimization</i> (PSO) – otimização por enxame de partículas | 52 |
| 5. Resultados e Discussão | 54 |
| 5.1. Modelo Ideal | 54 |
| 5.2. Modelo Realístico | 56 |
| 5.2.1. Curvas de Polarização | 56 |
| 5.2.2. Distribuição das frações de cobertura..... | 58 |
| 5.2.3. Sensibilidade paramétrica | 59 |
| 5.2.3.1. Desvios padrões dos parâmetros..... | 60 |
| 5.2.3.2. Visualização gráfica dos efeitos dos parâmetros mais sensíveis..... | 61 |
| 5.2.3.3. Efeito dos parâmetros mais sensíveis na distribuição de frações de cobertura..... | 64 |
| 5.2.3.4. Desvios padrões dos coeficientes de transferência (α 's)..... | 65 |
| 5.2.4. Velocidades de reação em função do sobrepotencial anódico | 66 |
| 5.3. Modelo <i>Fuzzy</i> | 69 |
| 5.3.1. Modelo de 4 variáveis de entrada..... | 69 |
| 5.3.1.1. Funções de Pertinência..... | 69 |
| 5.3.1.2. Comparação entre saídas do modelo e dos dados (treinamento e validação)..... | 70 |

| | |
|---|------------|
| 5.3.1.3. Densidade de corrente em função das 4 variáveis de entrada (treinamento e validação)..... | 71 |
| 5.3.2. Modelo de 5 variáveis de entrada (sub-FIS)..... | 73 |
| 5.3.2.1. Funções de Pertinência..... | 73 |
| 5.3.2.2. Comparação entre saídas do modelo e dos dados (treinamento e validação)..... | 76 |
| 5.3.2.3. Densidade de corrente em função das 5 variáveis de entrada (treinamento e validação)..... | 77 |
| 5.3.3. Validação e Otimização do FIS..... | 79 |
| 5.3.3.1. Análises de superfícies de resposta..... | 79 |
| 5.3.3.2. Otimização com PSO | 85 |
| 6. Conclusão | 87 |
| 7. Recomendações para Trabalhos Futuros | 89 |
| Referências..... | 90 |
| Apêndice A. Chutes iniciais e limites para as frações de cobertura..... | I |
| Apêndice B. Valores ajustados para as constantes e frações de cobertura no ajuste inicial com <i>fmincon</i> | VII |
| Apêndice C. Efeito das constantes de reação mais sensíveis nas distribuições de fração de cobertura..... | XIX |
| Apêndice D. Valores ajustados e desvios para as constantes mais sensíveis e os coeficientes de transferência..... | XXI |

Agradecimentos

À minha família, pelo apoio e motivação ao longo de toda a vida.

Ao Prof. Ruy, pelo auxílio, aprendizado, paciência e confiança ao longo de todo o desenvolvimento do projeto.

Ao Prof. Colmati, pelos dados experimentais cedidos para a modelagem feita neste trabalho.

Apoio financeiro

Agradeço ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis nº 39 (PRH-ANP 39) pela bolsa concedida para realização da pesquisa e demais atividades de desenvolvimento e aprendizado proporcionadas.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.



Resumo

Modelagem Matemática Aplicada ao Estudo de Células a Combustível a Etanol Direto

O mercado de células a combustível atual é dominado pelas células alimentadas com hidrogênio. Entretanto, devido à alta reatividade do hidrogênio, à dificuldade de armazená-lo, e à falta de uma infraestrutura para distribuí-lo, células a hidrogênio podem não ser as mais atrativas para aplicações cotidianas. As células a álcool direto apresentam-se como uma alternativa, pois os álcoois leves (metanol e etanol) podem ser oxidados a baixas temperaturas (90 °C) e são facilmente armazenados e distribuídos por serem líquidos. A célula a metanol direto já está mais estabelecida comercialmente do que a célula a etanol direto (*DEFC – Direct Ethanol Fuel Cell*), porém o etanol possui vantagens sobre o metanol, como: menor toxicidade, maior densidade energética teórica, e maior disponibilidade. Para que a DEFC seja viabilizada técnica e economicamente muitos desafios precisam ser superados, dentre os quais destaca-se a cinética de eletro-oxidação do etanol no ânodo, que é lenta, forma produtos intermediários menos oxidados e reduz a eficiência da célula. O objetivo deste trabalho de mestrado é modelar e simular a cinética de oxidação do etanol em uma DEFC. Três modelos foram considerados e ajustados a dados experimentais previamente coletados: 1) modelo fenomenológico ideal com base na cinética de Tafel e na oxidação completa do etanol para catalisadores de Pt e Sn; 2) modelo fenomenológico realístico para a eletro-oxidação catalítica incompleta do etanol também para diferentes catalisadores de Pt e Sn; e 3) modelo nebuloso (*fuzzy*) para relacionar os efeitos estruturais e eletrônicos do catalisador Pt₃Sn com o desempenho da célula (previsão da densidade de corrente). Todos os modelos foram implementados no *software* MATLAB. O modelo realístico obteve muito bons ajustes para todos os catalisadores estudados com valores baixos de RMSE (*Root Mean Squared Error*), entre 0,22 e 4,21 A/cm², e ainda predizendo as distribuições de cobertura com comportamento de acordo com trabalhos da literatura (base experimental). A estrutura do modelo *fuzzy* também apresentou excelente ajuste aos dados experimentais. A inclusão da intensidade integrada como variável de entrada adicional não afetou os ajustes para as outras variáveis de entrada (tamanho do cristalito, área superficial, presença da fase PtSn e potencial) e, assim, foi possível criar um modelo mais abrangente e relevante que inclui uma propriedade eletrônica do catalisador. As análises de superfície de resposta, corroboradas com a otimização com enxame de partículas, mostraram que para maximizar a densidade de potência o maior efeito vem de se reduzir o tamanho dos cristalitos. Potenciais médios e intensidade integrada média também são favoráveis. Além disso, a presença da fase PtSn em quantidade moderada não chega a ser desfavorável. Com esses valores foi possível prever a otimização da densidade de potência a 24,3 mW/cm², frente ao valor máximo experimental de 19,6 mW/cm².

Palavras-chave: DEFC, lógica *fuzzy*, modelagem matemática fenomenológica

Abstract

Mathematical Modelling Applied to the Study of Direct Ethanol Fuel Cells

The current fuel cell market is dominated by Hydrogen cells. Nevertheless, due to Hydrogen's high reactivity, the difficulty in storage and the lack of infrastructure to distribute it, Hydrogen cells might not be the most attractive ones for everyday applications. Direct alcohol cells stand as an alternative because volatile alcohols (methanol and ethanol) can be oxidized at low temperatures (90 °C) and are easily stored and transported since they are liquids. Direct methanol fuel cells are already more commercially established than direct ethanol fuel cells (DEFC), but ethanol has advantages over methanol, namely: lower toxicity, higher theoretical energy density, and greater availability. For DEFC to become economically and technically viable, many challenges still need to be overcome, in specific, the electro-oxidation kinetics at the cell anode, which proceeds slowly, forms less-oxidized intermediate products and reduces cell efficiency. The objective of this master's project is to model and simulate the ethanol oxidation kinetics in a DEFC. Three models were considered and adjusted to previously collected experimental data: 1) a first-principles ideal model based on Tafel kinetics and complete ethanol oxidation for Pt-Sn catalysts; 2) a realistic first-principles model for the incomplete electro-oxidation of ethanol also for several Pt-Sn catalysts; and 3) a fuzzy model to relate the structural and electronic properties of the Pt₃Sn catalyst to cell performance (i.e., predicting current density). All models were implemented in MATLAB. The realistic model had a very good fit for all catalysts studied, as seen by small RMSE (Root Mean Squared Error) values, ranging from 0,22 to 4,21 A/cm², while also predicting the surface coverage distributions in agreement with previous literature works (experimental basis). The fuzzy model structure also exhibited an excellent fit to experimental data. The addition of the integrated intensity as an input variable did not affect the fitted parameters for the other input variables (crystal size, surface area, presence of PtSn phase and cell potential) and, therefore, it was possible to create a broader and more relevant model that includes an electronic property of the catalyst. Response surface analyses, corroborated by particle swarm optimization, indicated that in order to maximize power density the greatest effect comes from decreasing crystal size. Medium potentials and medium integrated intensity are also favorable. In addition, presence of the PtSn phase in moderate amounts is not unfavorable. With these values it was possible to predict the optimization of the power density value to 24,3 mW/cm², compared to a maximum experimental value of 19,6 mW/cm².

Keywords: DEFC, fuzzy logic, first-principles modelling

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 3.1. Diagrama de uma célula a combustível com eletrólito de membrana de troca de próton (PEMFC) | 5 |
| Figura 3.2. Mecanismo de eletrooxidação do etanol apresentado por Sousa et al. (2008) com base no trabalho de Hitmi et al. (1994) e dos Anjos (2007) | 9 |
| Figura 3.3. Função de pertinência $\mu_{A1}(x)$ | 16 |
| Figura 3.4. Exemplo de variáveis linguísticas e FPs para temperatura da água | 17 |
| Figura 3.5. Exemplo implicação com uma variável de entrada | 19 |
| Figura 3.6. Exemplos do método AND <i>min</i> e <i>prob</i> | 20 |
| Figura 3.7. Exemplo de implicação com métodos <i>min</i> e <i>prob</i> | 21 |
| Figura 3.8. Exemplo defuzzificação pelo método MOM | 23 |
| Figura 3.9. Estrutura de um Sistema de Inferência <i>Fuzzy</i> (FIS) | 24 |
| Figura 3.10. Sistema de inferência <i>fuzzy</i> do tipo Takagi-Sugeno (usado na ANFIS) | 26 |
| Figura 3.11. Diagrama de redes para um sistema de inferência <i>fuzzy</i> do tipo Takagi-Sugeno | 27 |
| Figura 3.12. Mecanismo de eletro-oxidação do etanol considerando a rota proposta por Pittayaporn et al. (2019) | 36 |
| Figura 5.1. Curva de sobrepotencial anódico versus densidade de corrente para o catalisador Pt ₉ Sn com o modelo ideal | 55 |
| Figura 5.2. Curvas de polarização: dados experimentais e ajuste do modelo | 57 |
| Figura 5.3. Distribuições de fração de cobertura: ajuste do modelo | 59 |
| Figura 5.4. Efeito de se aumentar as constantes mais sensíveis na curva de polarização. | 63 |
| Figura 5.5. Efeito de aumentar os k's mais sensíveis (k_4 , k_4' e k_5) em 10 vezes na distribuição das frações de cobertura para o catalisador Pt ₉ Sn | 64 |
| Figura 5.6. Velocidade de reação vs. sobrepotencial anódico para diferentes catalisadores | 68 |
| Figura 5.7. Funções de pertinência ajustadas pela ANFIS para o modelo de 4 variáveis | 69 |
| Figura 5.8. Comparando a saída (densidade de corrente) calculada pelo FIS de 4 variáveis com os valores experimentais para cada ponto experimental | 70 |

| | |
|--|----|
| Figura 5.9. Gráficos da variável de saída (densidade de corrente) versus cada variável de entrada (FIS de 4 variáveis): tamanho do cristalito, área superficial, presença de outras fases PtSn e potencial da célula | 72 |
| Figura 5.10. Funções de pertinência ajustadas pela ANFIS para o modelo de 5 variáveis | 74 |
| Figura 5.11. Comparando a saída (densidade de corrente) calculada pelo FIS de 5 variáveis com os valores experimentais para cada ponto experimental | 76 |
| Figura 5.12. Gráficos da variável de saída (densidade de corrente) versus cada variável de entrada (sub-FIS de 5 variáveis): tamanho do cristalito, área superficial, presença de outras fases PtSn, intensidade integrada e potencial da célula | 78 |
| Figura 5.13. Superfícies de resposta para a densidade de potência a tamanho do cristalito de 5,0 nm e área superficial de 95 m ² /g Pt | 82 |
| Figura 5.14. Superfícies de resposta para a densidade de potência a tamanho do cristalito de 2,5 nm e área superficial de 114 m ² /g Pt | 83 |
| Figura 5.15. Superfícies de resposta para a densidade de potência a tamanho do cristalito de 10,0 nm e área superficial de 38,5 m ² /g Pt | 84 |

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 3.1. Comparação qualitativa das frações de cobertura conforme se aumenta o sobrepotencial anódico (ou a densidade de corrente) | 34 |
| Tabela 4.1. Valores de potencial de circuito aberto da célula (E_0) para diferentes catalisadores | 41 |
| Tabela 4.2. Valores das constantes na equação 4.2 | 42 |
| Tabela 4.3. Valores dos chutes iniciais e limites inferior e superior para as constantes de velocidade de reação | 44 |
| Tabela 4.4. Valores dos chutes iniciais e limites superior e inferior para os coeficientes de transferência | 47 |
| Tabela 5.1. Valor da SSE e RMSE para os ajustes de densidade de corrente com a <i>fmincon</i> para cada catalisador | 56 |
| Tabela 5.2. Valor ajustado e desvio para as constantes mais sensíveis para diferentes catalisadores de Pt e Sn | 61 |
| Tabela 5.3. Valores ajustados e desvios padrões para os constantes mais sensíveis e os coeficientes de transferência para o catalisador Pt ₉ Sn | 66 |
| Tabela 5.4. Valores ajustados para os parâmetros das funções de pertinência de entrada do FIS de 4 variáveis e sub-FIS de 5 variáveis | 75 |
| Tabela 5.5. Valores usados nas superfícies de resposta para o sub-FIS de 5 variáveis | 80 |
| Tabela 5.6. Valores ótimos para o FIS de 5 variáveis com PSO | 86 |

Lista de Símbolos

E_0 = potencial de circuito aberto (em V ou mV)

F = constante de Faraday (96.485 C/mol e^-)

j = densidade de corrente (em A/m² ou A/cm²)

j_0 = densidade de corrente de troca (em A/m² ou A/cm²)

k = constantes de velocidade de reação (chamadas também de constantes de reação ou simplesmente, constantes ao longo do texto)

R = constante dos gases ideais (8,3145 V.C/mol.K)

R_{mem} = resistência ôhmica da membrana (em $\Omega.cm^2$)

T = temperatura absoluta (K)

V_{cell} = potencial da célula (em V ou mV)

α = coeficiente de transferência

η = sobrepotencial (em V ou mV; subscritos indicam: A: anódico, C: catódico)

θ_i = fração de cobertura da espécie adsorvida i

μ = função de pertinência

Lista de Abreviações

AFC: Alkaline Fuel Cell

ANFIS: Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System

DAFC: Direct Alcohol Fuel Cell

DEFC: Direct Ethanol Fuel Cell

DMFC: Direct Methanol Fuel Cell

FIS: Fuzzy Inference System

FP: Função de Pertinência

GS: Grau de Suporte (de uma regra num FIS)

MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell

N/A: não se aplica

PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell

PEMFC: Proton Exchange Membrane Fuel Cell

PSO: Particle Swarm Optimization

RMSE: Root-mean-square Error

RP: Regime Permanente

SD: Standard Deviation

SE: Standard Error

SOFC: Solid Oxide Fuel Cell

SSE: Sum of Squared Errors

1. Introdução

O mercado de células a combustível atual é dominado pelas células alimentadas com hidrogênio. De acordo com *The Fuel Cell Industry Review*, dos 1,3 GW de energia gerados pelas células a combustível em 2020, apenas 0,4 MW foram provenientes de células a combustível a álcool direto (DAFC – *Direct Alcohol Fuel Cells*), mais especificamente de células a metanol direto (DMFC – *Direct Methanol Fuel Cells*); toda a energia restante foi gerada por células a hidrogênio. Não há ainda representatividade comercial das células a etanol direto (DEFC – *Direct Ethanol Fuel Cells*). (E4tech, 2020). Entretanto, devido à alta reatividade do hidrogênio, à dificuldade de armazená-lo por ser um gás a condições ambientes, e à falta de uma infraestrutura para distribuí-lo amplamente, as células a hidrogênio podem não ser as mais atrativas para aplicações cotidianas. Nesse contexto, a DAFC apresenta-se como uma alternativa, pois o metanol e o etanol são líquidos a condições ambientes, o que facilita no armazenamento e distribuição.

Comparando as DAFC's, percebe-se que a DMFC está mais estabelecida do que a DEFC. O metanol é o álcool mais simples, e a ausência da ligação C-C torna-o o álcool com maior razão H/C, o que é bastante interessante para aplicação em células a combustível (Sánchez-Monreal et al., 2017a). Porém, vale ressaltar que o etanol apresenta algumas vantagens sobre o metanol, como: maior densidade energética, menor toxicidade, e maior disponibilidade (Badwal et al., 2015). No cenário brasileiro, destaca-se ainda mais a questão da disponibilidade, já que o Brasil é referência na produção de etanol de cana e é o segundo maior produtor de etanol do mundo (U.S. DOE, 2020).

Entretanto, existem ainda muitos desafios no desenvolvimento da DEFC. A quebra da ligação C-C e a operação a baixas temperaturas nas células com eletrólito de membrana, tornam a eletro-oxidação do etanol lenta, levando à formação de produtos intermediários menos oxidados do que o CO₂ e reduzindo a eficiência da célula (Friedl & Stimming, 2013;

Abdullah et al., 2014). Além disso, a utilização de catalisadores de platina (Pt/C) é outra limitação para a viabilidade da DEFC, e muitos trabalhos têm sido feitos com catalisadores bimetálicos (por exemplo, PtSn/C) e trimetálicos (por exemplo, PtSnNi/C e PtSnCo/C) (Abdullah et al., 2014).

De acordo com Badwal et al. (2015), muitos esforços na área de pesquisa e desenvolvimento ainda serão necessários para superar os desafios e viabilizar a aplicação da DEFC. A eletro-oxidação catalítica do etanol no ânodo é um ponto-chave para o sucesso da DEFC. A modelagem realística desse fenômeno, aliada ao estudo através do modelo *fuzzy* de como aspectos estruturais e eletrônicos do catalisador afetam o desempenho da célula, é importante e pode contribuir com esses esforços.

2. Objetivos

O objetivo deste projeto de mestrado é modelar e simular a cinética de oxidação do etanol numa célula a combustível a etanol direto. Três modelos foram considerados e ajustados a dados experimentais coletados por Colmati (2007):

1) Modelo fenomenológico ideal com base na cinética de Tafel para a oxidação completa do etanol para catalisadores Pt_nSn_m ;

2) Modelo fenomenológico realístico para a oxidação catalítica incompleta do etanol para diferentes catalisadores Pt_nSn_m ; e

3) Modelo empírico nebuloso (modelo *fuzzy*) para captar os efeitos estruturais e eletrônicos do catalisador Pt_3Sn .

Objetivos específicos incluem: para o modelo realístico, realizar os ajustes dos parâmetros no MATLAB com a função *fmincon* e realizar um estudo da sensibilidade paramétrica; para o modelo *fuzzy*, identificar as variáveis de entrada e saída relevantes, implementar o sistema de inferência *fuzzy* (FIS) no MATLAB por meio da função ANFIS, validar e otimizar os valores das variáveis de entrada que maximizem a densidade de potência na DEFC usando análise de superfícies de resposta e *Particle Swarm Optimization* (PSO).

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Células a Combustível

Células a combustível são dispositivos que convertem a energia química de um combustível em energia elétrica através de um par de reações eletroquímicas: reação de oxidação do combustível no ânodo e reação de redução do agente oxidante, geralmente o oxigênio molecular (O_2), no cátodo. Os elétrons passam do ânodo para o cátodo por um circuito externo, e o balanço de carga é mantido pelo movimento de íons no eletrólito. Comumente as células são classificadas com base no tipo de eletrólito utilizado, como listado a seguir (U.S. DOE, 2000):

- *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (PEMFC): o eletrólito é uma membrana polimérica com excelente capacidade para troca de prótons (por exemplo, Nafion). A temperatura de operação varia entre 20-120 °C, o balanço de carga se dá pelo transporte de H^+ , e o catalisador utilizado é à base de platina (Pt).
- *Alkaline Fuel Cell* (AFC): o eletrólito é uma base, comumente hidróxido de potássio. A temperatura de operação varia entre 65-220 °C, a depender da concentração da base utilizada. O balanço de carga se dá pelo transporte de OH^- , e o catalisador utilizado também é à base de platina.
- *Phosphoric Acid Fuel Cell* (PAFC): o eletrólito é ácido fosfórico concentrado ou puro. A temperatura de operação varia entre 150-220 °C, o balanço de carga se dá pelo transporte de H^+ , e o catalisador é à base de platina.
- *Molten Carbonate Fuel Cell* (MCFC): o eletrólito é composto por carbonatos alcalinos fundidos. A temperatura de operação varia de 600-700 °C, o balanço de carga se dá pelo transporte de CO_3^{2-} , e o catalisador utilizado é à base de Níquel (Ni).

- *Solid Oxide Fuel Cell* (SOFC): o eletrólito é um óxido metálico não-poroso, comumente zircônia. A temperatura de operação varia entre 600-1000 °C, o balanço de carga se dá pelo transporte de O²⁻, e o catalisador utilizado é à base de perovskitas.

O hidrogênio é o principal combustível utilizado em células a combustível no momento, porém várias outras substâncias também têm sido estudadas, em específico os álcoois leves, como metanol e etanol, pois podem ser oxidados abaixo de 90 °C (Sánchez-Monreal et al., 2017a). Esses álcoois podem ser usados diretamente como combustível nas células, chamadas de células a combustível a álcool direto (DAFC) ou indiretamente através da reforma do álcool em gás de síntese (H₂ e CO) (Badwal et al., 2015). Nas pesquisas relacionadas às DAFC's, a PEMFC tem sido muito utilizada devido a sua baixa temperatura de operação, eletrólito em estado sólido e boa eficiência comparada aos outros tipos de células (Colmati et al., 2019; Badwal et al., 2015). A Figura 3.1 apresenta um diagrama geral para uma PEMFC.

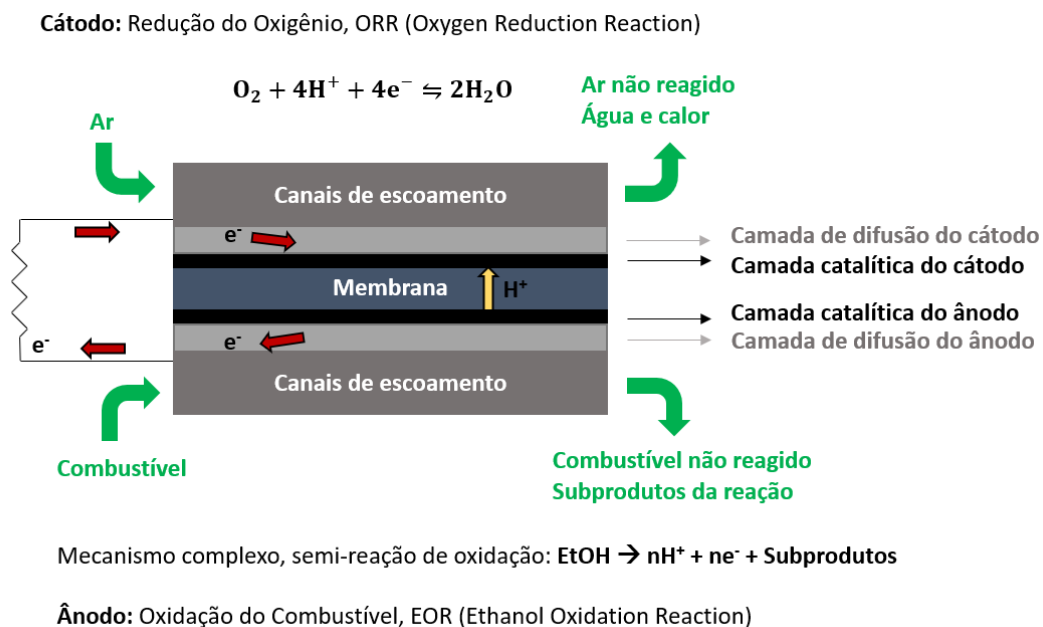


Figura 3.1. Diagrama de uma célula a combustível com eletrólito de membrana de troca de próton (PEMFC)

Em termos de aplicação, as células a combustível podem ser empregadas no setor de transportes, distribuição e geração de energia em larga escala, estacionária (por exemplo, sistemas de cogeração) ou portátil (por exemplo, recarga de celulares e laptops), e em sistemas auxiliares ou de *back-up* de energia (U.S. DOE, 2016). Atualmente, as DAFC's ainda estão mais limitadas a aplicações que exijam menor potência elétrica, devido à cinética mais lenta e às múltiplas reações que levam à oxidação incompleta dos álcoois (Sánchez-Monreal et al., 2017a; Abdullah et al., 2014). Além disso, a célula a combustível a etanol direto (DEFC) ainda é uma tecnologia em desenvolvimento (Badwal et al., 2015; Pittayaporn et al. 2019). Portanto, é importante estudar e compreender os fenômenos físicos e químicos que ocorrem na DEFC para que ela seja uma tecnologia viável e comercial no futuro.

3.2. Cinética Eletroquímica

A cinética das reações eletroquímicas pode ser representada pela equação de Butler-Volmer (Eq. (3.1)), que relaciona a densidade de corrente (j) com o sobrepotencial de ativação (η). O sobrepotencial de ativação é a diferença entre o potencial do eletrodo e o potencial do eletrodo em equilíbrio (reversível).

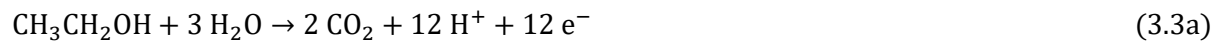
$$j = j_0 \left[\frac{C_R}{C_R^*} \exp\left(\alpha_{Ox} \frac{F\eta}{RT}\right) - \frac{C_O}{C_O^*} \exp\left(-\alpha_{Red} \frac{F\eta}{RT}\right) \right] \quad (3.1)$$

Onde C_R é a concentração da espécie a ser oxidada (agente redutor – R) na superfície catalítica, C_R^* é sua concentração na corrente livre (no seio do fluido), C_O e C_O^* são as respectivas concentrações na superfície e na corrente livre da espécie a ser reduzida (agente oxidante – O); j_0 é a densidade de corrente de troca; α_{Ox} e α_{Red} são os coeficientes de transferência de carga para oxidação e redução, respectivamente; T é a temperatura absoluta de operação; F e R são as constantes de Faraday (96.485 C/mol e^-) e dos gases ideais (8,3145

V.C/mol.K). Comumente, admite-se que a taxa de difusão da corrente livre até a superfície catalítica é muito maior do que a taxa de reação na superfície, de modo que $C_R = C_{R^*}$ e $C_O = C_{O^*}$, e que $\alpha_{Ox} + \alpha_{Red} = 1$ (Sánchez-Monreal et al., 2017a). Desse modo, a Eq. (3.1) pode ser simplificada para a Eq. (3.2), que é forma mais usada da equação de Butler-Volmer.

$$j = j_0 \left[\exp\left(\alpha \frac{F\eta}{RT}\right) - \exp\left(-(1 - \alpha) \frac{F\eta}{RT}\right) \right] \quad (3.2)$$

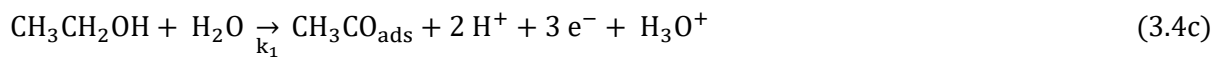
A equação de Tafel é uma aproximação da Eq. (3.2) para os casos limites em que $\eta \gg 0$ (processos anódicos – equilíbrio deslocado para o sentido da oxidação) ou $\eta \ll 0$ (processos catódicos – equilíbrio deslocado para o sentido da redução). Considerando a oxidação completa do etanol, dada pela Eq. (3.3a), Sousa et al. (2008) apresentaram a Eq. (3.3b) para o modelo ideal seguindo a cinética de Tafel.



$$j_{ideal} = j_0 \left(\frac{C_{etanol}}{C_{etanol,ref}} \right)^{0,25} \exp\left(\frac{\alpha_A F \eta}{RT}\right) \quad (3.3b)$$

Onde C_{etanol} é a concentração de etanol, j_0 é a densidade de corrente para uma concentração de etanol de referência ($C_{etanol,ref}$), e α_A é o coeficiente de transferência anódica. O modelo ideal, entretanto, é muito simplista para representar adequadamente a eletro-oxidação do etanol. Um modelo realista mais preciso deve levar em consideração a oxidação incompleta e a formação de produtos intermediários. Friedl & Stimming (2013) mencionaram a formação de três produtos intermediários na oxidação incompleta do etanol: acetaldeído, 1,1-etanodiol, e ácido acético. O mecanismo apresentado por Sousa et al. (2008) com base nos trabalhos de Hitmi et al. (1994) e dos Anjos (2007), e também utilizado por Maia (2016), considera a formação de acetaldeído e ácido acético. Esse mecanismo é mostrado nas reações das Eqs. (3.4a-e) e

ilustrado na Figura 3.2. Mecanismos diferentes, mas que também levam à formação de acetaldeído e ácido acético, foram propostos por Meyer et al. (2011), Sánchez et al. (2016) e Pittayaporn et al. (2019). As expressões para as velocidades de reação correspondentes a cada uma das reações das Eqs. (3.4a-e) estão indicadas nas Eqs. (3.5a-e).



Onde o subscrito *ads* indica uma espécie adsorvida na superfície do catalisador. Nota-se que as reações representadas pelas Eqs. (3.4b) e (3.4e) são de dessorção, e portanto, não são reações eletroquímicas. A Eq. (3.4a) representa a adsorção eletroquímica do etanol como acetaldeído, liberando 2 prótons e 2 elétrons, e a Eq. (3.4b) representa a dessorção desse acetaldeído adsorvido. A Eq. (3.4c) representa a formação do CH₃CO adsorvido, liberando 3 prótons e 3 elétrons. A reação reversível de adsorção eletroquímica da água, resultando em OH adsorvido é ilustrada pela Eq. (3.4d). Por fim, a Eq. (3.4e) considera a dessorção conjunta e reação das espécies CH₃CO e OH adsorvidas, liberando ácido acético.

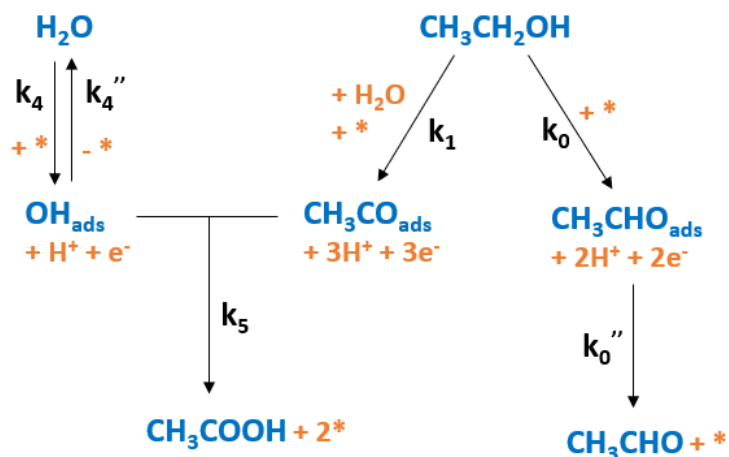


Figura 3.2. Mecanismo de eletrooxidação do etanol apresentado por Sousa et al. (2008) com base nos trabalhos de Hitmi et al. (1994) e dos Anjos (2007). (*) representa sítios ativos.

$$R_0 = k_0 C_{\text{etanol}} \left(1 - \sum \theta_i\right) \exp\left(\alpha_0 \frac{F\eta}{RT}\right) \quad (3.5a)$$

$$R_0'' = k_0'' \theta_{\text{CH}_3\text{CHO}} \quad (3.5b)$$

$$R_1 = k_1 C_{\text{etanol}} \left(1 - \sum \theta_i\right) \exp\left(\alpha_1 \frac{F\eta}{RT}\right) \quad (3.5c)$$

$$R_4 = k_4 \left(1 - \sum \theta_i\right) \exp\left(\alpha_4 \frac{F\eta}{RT}\right) \quad (3.5d1)$$

$$R_4' = k_4' \theta_{\text{OH}} \exp\left(-\left(1 - \alpha_4\right) \frac{F\eta}{RT}\right) \quad (3.5d2)$$

$$R_5 = k_5 \theta_{\text{CH}_3\text{CO}} \theta_{\text{OH}} \quad (3.5e)$$

Onde R representa a velocidade de reação. Para o cálculo da densidade de corrente com base no modelo realístico (j_{real}):

1) escreve-se as expressões para as velocidades de reação para cada reação eletroquímica (Eqs.(3.4a), (3.4c) e (3.4d)) em função das constantes de reação (k_0 , k_1 , k_4 e k_4'), concentrações de reagentes, C_{etanol} e $C_{\text{H}_2\text{O}}$ (esta última considerada constante e incorporada na

constante de reação), e frações de cobertura das espécies adsorvidas ($\theta_{\text{CH}_3\text{CHO}}$, $\theta_{\text{CH}_3\text{CO}}$ e θ_{OH}) de acordo com a aproximação da equação de Butler-Volmer, como mostram as Eqs. (3.5a), (3.5c), (3.5d1) e (3.5d2);

2) soma-se essas velocidades de reação (em mols de reação/ $\text{m}^2\cdot\text{s}$), multiplicando cada uma pelo respectivo coeficiente estequiométrico do número de elétrons (e^-), o que resulta numa quantidade em unidades de mols de $e^-/\text{m}^2\cdot\text{s}$;

3) multiplica-se essa quantidade pela constante de Faraday (em $\text{C}/\text{mol } e^-$) e converte-se $1\text{C}/\text{s} = 1\text{ A}$, chegando na densidade de corrente da Eq. (3.6) em A/m^2 .

$$j_{\text{real}} = F \left[2k_0 C_{\text{etanol}} (1 - \sum \theta_i) \exp\left(\alpha_0 \frac{F\eta}{RT}\right) + 3k_1 C_{\text{etanol}} (1 - \sum \theta_i) \exp\left(\alpha_1 \frac{F\eta}{RT}\right) + k_4 (1 - \sum \theta_i) \exp\left(\alpha_4 \frac{F\eta}{RT}\right) - k'_4 \theta_{\text{OH}} \exp\left(-(1 - \alpha_4) \frac{F\eta}{RT}\right) \right] \quad (3.6)$$

Um balanço nas espécies adsorvidas em regime permanente também compõe o modelo realístico e oferece restrições para o sistema de equações, como mostrado nas Eqs. (3.7a-c). Nota-se que existem na superfície catalítica diferentes tipos de sítios ativos nos quais as espécies podem se adsorver, e cada um deles teria uma constante de reação distinta. Entretanto, como feito por Nordlund e Lindbergh (2002) e Sousa et al. (2008), o mecanismo catalítico será descrito por apenas um grupo de constantes.

$$k_0 C_{\text{etanol}} \left(1 - \sum \theta_i\right) \exp\left(\alpha_0 \frac{F\eta}{RT}\right) - k''_0 \theta_{\text{CH}_3\text{CHO}} = 0 \quad (3.7a)$$

$$k_1 C_{\text{etanol}} \left(1 - \sum \theta_i\right) \exp\left(\alpha_1 \frac{F\eta}{RT}\right) - k_5 \theta_{\text{CH}_3\text{CO}} \theta_{\text{OH}} = 0 \quad (3.7b)$$

$$k_4 \left(1 - \sum \theta_i\right) \exp\left(\alpha_4 \frac{F\eta}{RT}\right) - k'_4 \theta_{\text{OH}} \exp\left(-(1 - \alpha_4) \frac{F\eta}{RT}\right) - k_5 \theta_{\text{CH}_3\text{CO}} \theta_{\text{OH}} = 0 \quad (3.7c)$$

Observa-se que nas equações de balanço dos sítios estão inclusas as velocidades de reação de reações eletroquímicas (com base na cinética de Butler-Volmer) e reações somente de dessorção (3.4b e e). Para estas, a velocidade de reação foi escrita em termos das constantes cinéticas de reação (k_0'' e k_5) e das frações de espécies adsorvidas, com base na lei de ação de massa.

Vale ressaltar que os termos α_A , na Eq. (3.3b), e α_0 , α_1 e α_4 , nas Eqs. (3.5a-e, 3.6 e 3.7a-c), já estão expressos levando em conta o número de elétrons, isto é, eles são $n\alpha$, onde n é o número de elétrons da reação.

3.3. Estatística de Regressão Não-Linear com Restrições

Um sistema não-linear é aquele em que o argumento de saída não pode ser descrito pela combinação linear dos argumentos de entrada, isto é, a soma de cada entrada multiplicada pelo seu respectivo coeficiente de regressão (parâmetro θ_i). Os sistemas não-lineares são muito comuns em problemas de engenharia, porém diferentemente dos sistemas lineares, os quais podem ser descritos pela combinação linear das entradas, são mais complexos e não possuem um valor ótimo único (global) (Nelles, 2001).

A regressão é um processo através do qual se obtém os parâmetros do modelo proposto minimizando-se uma função de perda. A função de perda está relacionada com o resíduo (erro) ao quadrado, ou seja, com a diferença entre o argumento de saída calculado pelo modelo e o real. A função de perda mais comum é a de mínimos quadrado, na qual apenas soma-se todos os resíduos ao quadrado, sendo por isso também conhecida como soma dos erros ao quadrado (SSE – *Sum of Squared Errors*) Eq. (3.8). Essa técnica é caracterizada como aprendizado supervisionado, uma vez que é necessário conhecer para cada conjunto de argumentos de entrada o valor correspondente do argumento de saída (Nelles, 2001).

$$SSE = \sum_i e_i^2 = \sum_i (\hat{y} - y)_i^2 \quad (3.8)$$

Onde e_i é o resíduo (erro) para o dado experimental i , y é um vetor com os valores dos argumentos de saída reais (medidos) e \hat{y} é um vetor com aqueles calculados pelo modelo.

Não existe uma teoria geral para a solução de problemas de regressão não-linear, porém métodos iterativos podem ser usados. A convergência ocorre para um ótimo local a depender dos chutes iniciais fornecidos para os parâmetros. No caso da SSE, alguns métodos que podem ser usados são o de Newton, o de Gauss-Newton e o de Levenberg-Marquardt (Aster et al., 2019). Esses métodos já estão implementados nas funções de regressão de *softwares* como o MATLAB.

De acordo com o desenvolvimento apresentado por Aster et al. (2019) e Nelles (2001), a estatística de regressão não-linear está baseada na matriz de covariância aproximada (Eq. (3.9)).

$$\text{Cov}(\theta^*) \approx s^2 [J(\theta^*)^T J(\theta^*)]^{-1} \quad (3.9)$$

Onde $\text{Cov}(\theta^*)$ é a matriz de covariância aproximada $n \times n$ (n é o número de parâmetros), $J(\theta^*)$ é a matriz $m \times n$ com os Jacobianos do erro em relação aos parâmetros (m é o número de pontos experimentais), $J(\theta^*)^T$ é a matriz transposta de $J(\theta^*)$ ($n \times m$), θ^* é o vetor de tamanho n com os valores dos parâmetros ajustados, s^2 é a variância do argumento de saída, definida pela Eq. (3.10).

$$s^2 = \frac{SSE}{GL} = \frac{SSE}{m + r - n} \quad (3.10)$$

Onde SSE é dada pela Eq. (3.8), GL são os graus de liberdade, m e n são como definidos antes e r é o número de restrições do modelo.

O elemento J_{ij} da matriz $J(\theta^*)$ é definido na Eq. (3.11).

$$J_{ij} = \frac{\partial(\hat{y}(\theta) - y)_i}{\partial\theta_j} = \frac{\partial\hat{y}(\theta)_i}{\partial\theta_j} = \frac{\hat{y}(\theta_j^* + h) - \hat{y}(\theta_j^*)}{h} \quad (3.11)$$

Onde, como antes, y é o argumento de saída medido (constante, não depende dos parâmetros θ 's), \hat{y} é aquele calculado pelo modelo e depende dos θ 's, h é um incremento aplicado ao parâmetro ajustado θ_j^* (mantendo os outros parâmetros constantes nos seus respectivos valores ajustados) para se estimar a primeira derivada, o índice i designa o ponto experimental, e o índice j , o parâmetro. Nota-se que, como o vetor y é constante, cada elemento J_{ij} representa também a sensibilidade local do argumento de saída calculado para o ponto i em relação ao parâmetro j .

Ainda de acordo com Aster et al. (2019) pode-se calcular o erro padrão (SE – *Standard Error*) para cada parâmetro com base na Eq. (3.12). O cálculo do desvio padrão (SD – *Standard Deviation*) dos parâmetros pode ser feito com a Eq. (3.13) (Devore, 2009). Nesse caso, assume-se que um SD está relacionado com um intervalo de confiança bi-caldal de 95%.

$$SE = \sqrt{\text{diag}(\text{Cov}(\theta^*))} \quad (3.12)$$

$$SD = (t - \text{value}) \times SE \quad (3.13)$$

Onde SE e SD são vetores de tamanho n e t -value é um valor padrão calculado em testes estatísticos para uma amostra pequena. Seu valor é tabulado em livros de estatística e depende dos GL, intervalo de confiança e tipo de distribuição (por exemplo, mono-caldal ou bi-caldal) (Devore, 2009). Vale lembrar que como a matriz de covariância é aproximada para regressão não-linear, os valores de SE e SD são também aproximados, e não exatos.

Uma outra relação importante apresentada por Aster et al. (2019) e Nelles (2001) é a da Hessiana, uma matriz $n \times n$ com as segundas derivadas da SSE em relação aos parâmetros. A Hessiana pode ser aproximada pela Eq. (3.14a) e permite reescrever a equação para a matriz de covariância aproximada como mostrado na Eq. (3.14b).

$$H \approx J(\theta^*)^T J(\theta^*) \quad (3.14a)$$

$$\text{Cov}(\theta^*) \approx s^2 H^{-1} \quad (3.14b)$$

Alguns problemas não-lineares podem adicionalmente conter restrições (tanto lineares quanto não-lineares). O trabalho de Lohmann e Bock (1996) propõe um método para o cálculo da matriz de covariância aproximada para um problema não-linear com restrições de igualdade a partir do método de Gauss-Newton. O ponto chave é a necessidade de se incluir as restrições no cálculo dos GL, como indicado na Eq. (3.10).

3.4. Lógica *Fuzzy*

A lógica *fuzzy* está relacionada com os conceitos de incerteza e precisão. Quanto maior a precisão em uma resposta, menor sua incerteza. Como foi dito por Lofti Zadeh, proponente da teoria dos sistemas *fuzzy*, “*we must exploit our tolerance for imprecision*” (Ross, 2010). Isto é, não se deve buscar por soluções exatas, pois isso requereria muito tempo e recursos, mas sim aceitar um grau de incerteza. Essa ideia é ainda mais importante quando se trabalha com sistemas reais complexos, nos quais não existem relações analíticas entre os dados de entrada e os de saída. Nesses sistemas, geralmente não se conhece a relação (equações matemáticas, por exemplo) entre as causas e os efeitos, porém pode-se observar como um grupo de entrada específico resulta em um certo grupo de saída. O diferencial da lógica *fuzzy* está justamente em sua capacidade de lidar com esses sistemas complexos e com relações incertas ou desconhecidas, podendo oferecer de forma qualitativa/semiquantitativa um entendimento sobre essas relações e possibilitando, portanto, que o sistema em questão seja estudado, modelado ou controlado (Ross, 2010).

Simões e Shaw (2007) compararam a lógica *fuzzy* com a forma de pensar humana, isto é, com base em certas condições observadas, toma-se uma ação específica, mesmo que a relação entre as condições e a ação seja vaga e tenha um certo grau de incerteza. As regras heurísticas que conectam as condições à ação são as implicações *fuzzy* e fazem parte do sistema de inferência *fuzzy* (FIS – *Fuzzy Inference System*). Dentro do FIS, as condições compõem o antecedente da regra e a ação representa o consequente.

Antes de detalhar o FIS e, em específico, o FIS do tipo Takagi-Sugeno utilizado pela função ANFIS, serão apresentados alguns conceitos básicos de lógica *fuzzy* que são relevantes para a melhor compreensão da estrutura do FIS. Nota-se que aqui serão discutidos conceitos relacionados a todas as 5 etapas do FIS, mesmo que no caso específico do FIS do tipo Takagi-Sugeno não haja a etapa final de defuzzificação.

Conjuntos fuzzy e funções de pertinência

Na lógica clássica, conjuntos são definidos de maneira absoluta, isto é, um elemento é, ou não é, membro de um conjunto. Na lógica *fuzzy*, por outro lado, o grau de pertinência de um certo elemento em um conjunto é variável de 0 (elemento não é membro do conjunto) a 1 (elemento é totalmente membro do conjunto), podendo assumir valores intermediários. Por exemplo, um elemento com um grau de pertinência de 0,7 a um conjunto A é 70% membro deste conjunto.

As funções de pertinência (FPs) expressam o grau de pertinência dos elementos de uma variável X a um determinado conjunto *fuzzy* A, a depender do valor de X. Geralmente, escreve-se a FP como $\mu_A(X = x)$, ou simplesmente, $\mu_A(x)$, o que pode ser entendido como: “o grau de pertinência do elemento x da variável X no conjunto *fuzzy* A é $\mu_A(x)$.” Dessa forma, as FPs

fuzzificam os valores numéricos da variável X em um valor entre 0 e 1, visto que $\mu_A(x)$ é um valor entre 0 e 1.

O formato da FP pode ser diverso, e muitas funções têm sido usadas, como curvas Gaussianas, triangulares, trapezoidais, além de tipos personalizados a situações específicas (Mathworks, 2020b). A Figura 3.3 apresenta uma função de pertinência $\mu_{A1}(x)$ com formato qualquer. No eixo x , tem-se os valores possíveis para a variável X . No eixo y , tem-se o grau de pertinência de X a $A1$, dependendo do valor assumido por X . $A1$ é o conjunto *fuzzy* associado a uma variável linguística com um certo valor linguístico do sistema (mais sobre isso adiante).

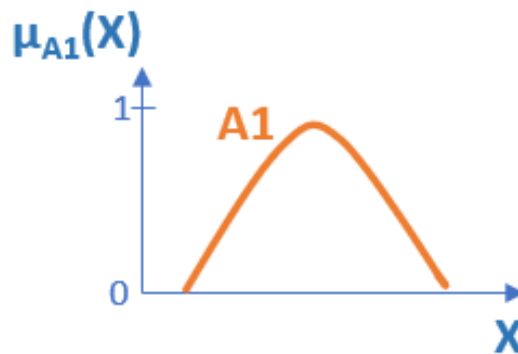


Figura 3.3. Função de pertinência $\mu_{A1}(x)$.

Variáveis linguísticas e valores linguísticos

Dentro da lógica *fuzzy* surge a noção de variáveis linguísticas. Estas são variáveis que podem ser descritas de maneira não-numérica, ou seja, de forma qualitativa (Nelles, 2001). Variáveis comuns em processos químicos podem ser descritas de forma não-numérica, como por exemplo, temperatura, pressão, vazão. Na lógica clássica, diria-se, a temperatura é 50 °C, enquanto que na lógica *fuzzy*, diz-se, a temperatura é alta. Nesse contexto “alta” representa um valor linguístico. Outros valores linguísticos, nesse caso, poderiam ser “baixa” ou “média”. A depender do sistema estudado, o que é “baixa”, “média” ou “alta” pode mudar, assim como

intervalos e graus de pertinência para cada valor. Para um estudo de temperatura de água de banho, pode ser que 50 °C seja considerada uma temperatura alta com alto grau de pertinência, enquanto que para um estudo de controle de caldeiras, 50 °C certamente teria baixo grau de pertinência (ou talvez até um grau 0) no conjunto de “temperatura alta”.

Vale ressaltar que uma variável linguística pode ter mais de um valor linguístico, sendo que cada uma dessas associações entre variável e valor linguísticos tem sua própria FP. Por exemplo, considerando o exemplo de temperatura de banho, e assumindo uma temperatura de 50 °C, como pode ser visto na Figura 3.4, temos que: 50 °C pertence ao conjunto de “temperatura alta” com grau de pertinência de 70%, ao conjunto de “temperatura média” com 20%, e ao conjunto de “temperatura baixa” com 0%, ou seja, está excluído desse conjunto. Os graus de pertinência não necessariamente precisam somar a 100%.

Como vê-se na Figura 3.4, A1 é o conjunto *fuzzy* de “temperatura alta”; A2 é o conjunto *fuzzy* de “temperatura média”; e A3 é o conjunto *fuzzy* de “temperatura baixa.” $\mu_{A1}(T)$, $\mu_{A2}(T)$ e $\mu_{A3}(T)$ representam, respectivamente, as funções de pertinência associadas a cada conjunto *fuzzy*.

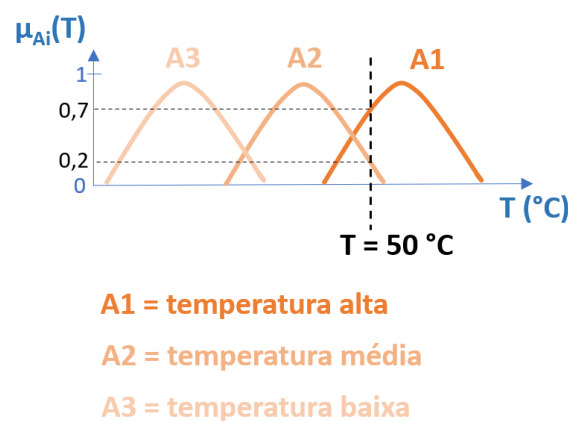


Figura 3.4. Exemplo de variáveis linguísticas e FPs para temperatura da água.

Regras heurísticas fuzzy

Seguindo uma lógica semelhante à forma humana de pensar, dentro da lógica *fuzzy*, as variáveis linguísticas são relacionadas através de regras heurísticas, isto é, regras de tipo *se... então...* Por exemplo, *se a temperatura do banho é alta, então o chuveiro está na potência alta* (regra 1). As variáveis linguísticas podem estar presentes tanto no antecedente das regras (*se...*), quanto no conseqüente das regras (*então...*). As variáveis no antecedente são as variáveis de entrada ou independentes do sistema, enquanto que a(s) variável(is) no conseqüente é(são) a(s) variável(is) de saída ou dependente(s) do sistema. Aqui vale uma ressalva, pois em alguns sistemas *fuzzy*, como o sistema Takagi-Sugeno, a variável de saída não é uma variável linguística, mas sim uma variável numérica, por exemplo, *se a temperatura do banho é alta, então o chuveiro está na potência de 4.500 W*.

No antecedente, informações não exatas sobre as entradas são usadas para se estabelecer o grau de suporte da regra (GS). Seguindo no exemplo de temperatura de água de banho a 50 °C, sabemos que o grau de pertinência de 50 °C ao conjunto “temperatura alta” é de 70% e, nesse caso, como há apenas uma variável no antecedente, o GS da regra 1 também é 70%. Através do processo de implicação, esse grau de suporte é aplicado ao conseqüente da regra. Assumindo o método de implicação *min*, a FP do conseqüente, isto é, “potência alta”, é truncada em 70% (valores maiores do que 70% são substituídos por 70%). Esse exemplo está ilustrado na Figura 3.5.

No caso desse sistema simples de apenas uma regra, o conseqüente é diretamente defuzzificado, isto é, utiliza-se métodos específicos de defuzzificação para transformar a FP truncada resultante em um único valor numérico que expresse qual o valor da potência do chuveiro. Isso será ilustrado graficamente mais adiante.

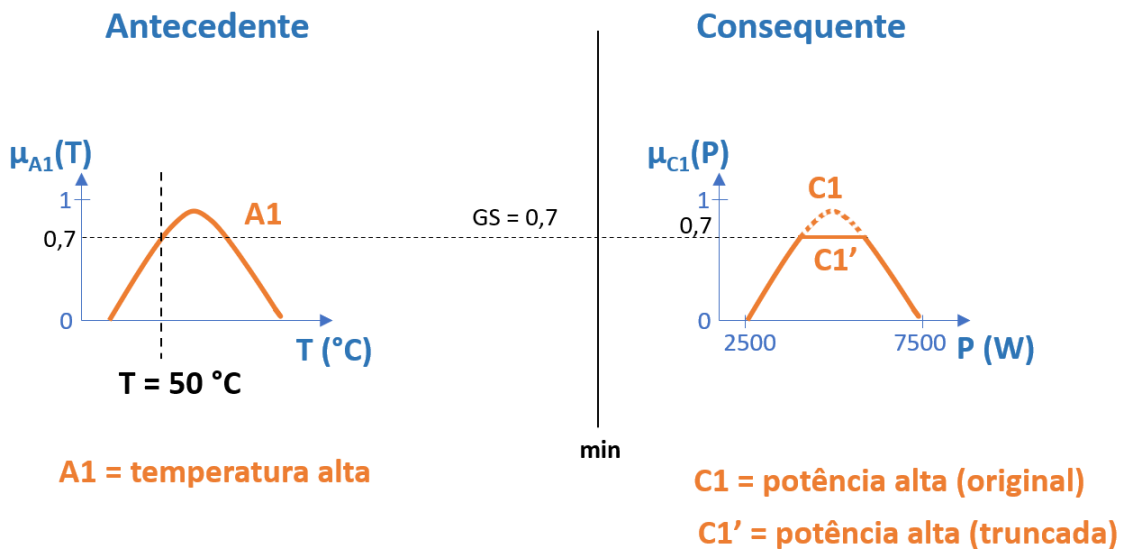


Figura 3.5. Exemplo implicação com uma variável de entrada.

Operadores fuzzy (antecedente)

Regras *fuzzy* muitas vezes possuem mais de uma variável no antecedente e, nesses casos, se faz necessário combinar os valores fuzzificados dessas variáveis de forma a se obter um único valor para o GS da regra. Os operadores *fuzzy* mais comuns são AND e OR. AND é usado quando as duas premissas do antecedente precisam ser “verdadeiras” para a regra ser “verdadeira”, enquanto OR é usado quando apenas uma das premissas precisa ser “verdadeira” para a regra ser “verdadeira”. “Verdadeira” entre aspas, pois não se está falando de verdade no conceito binário, mas sim no sentido de graus de verdade expressos pelo grau de pertinência da variável e grau de suporte da regra.

Para o operador AND, os dois principais métodos são *min* e *prob*. Em *min*, usa-se o menor valor entre os dois valores fuzzificados das variáveis de entrada como o valor do GS da regra. Em *prob*, usa-se o produto dos dois valores fuzzificados das variáveis de entrada como o valor do GS da regra (Mathworks, 2020a, 2020b). Então, para duas variáveis de entrada X e Y, e conjuntos *fuzzy* correspondentes A1 e B1, se considerarmos que $\mu_{A1}(x) = a$ e $\mu_{B1}(y) = b$,

temos que $GS_{\min} = \min(a,b)$ e $GS_{\text{prob}} = a \times b$. Esses dois métodos estão ilustrados na Figura 3.6 para a regra: *se a temperatura do banho é alta e o tempo está frio, então a potência do chuveiro é alta*, considerando que a temperatura da água é, como antes, 50 °C, e do lado de fora, a temperatura é 30 °C.

Para o operador OR, os dois principais métodos são *max* e *probor* (*probabilistic OR*). Em *max*, usa-se o maior valor entre os dois valores fuzzificados das variáveis de entrada como o valor do GS da regra. Em *probor*, usa-se a soma dos dois valores fuzzificados das variáveis de entrada menos o produto desses dois valores como o valor do GS da regra (Mathworks, 2020a, 2020b). Então, para duas variáveis de entrada X e Y, e conjuntos *fuzzy* correspondentes A1 e B1, se considerarmos que $\mu_{A1}(x) = a$ e $\mu_{B1}(y) = b$, temos que $GS_{\max} = \max(a,b)$ e $GS_{\text{probor}} = a + b - a \times b$.

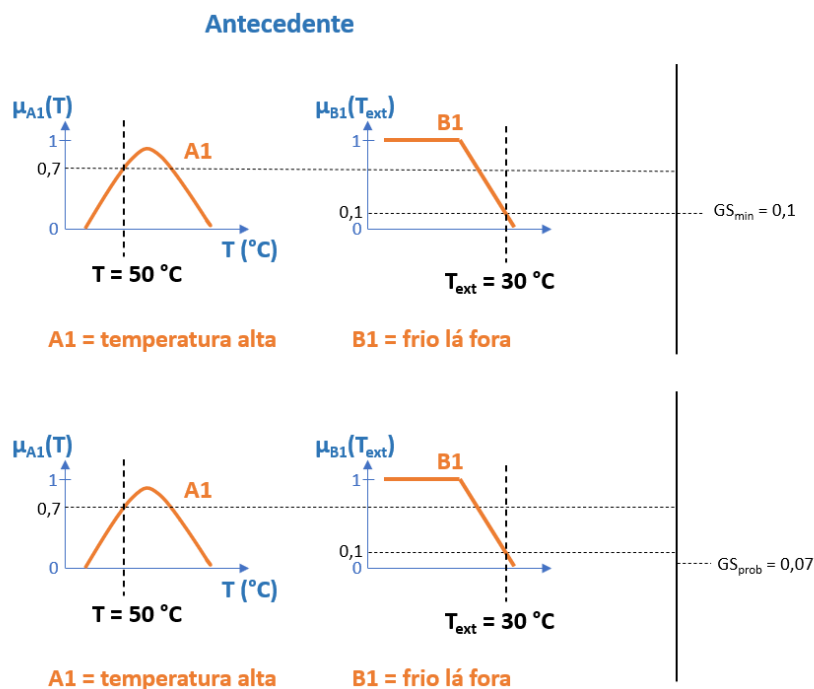


Figura 3.6. Exemplos do método AND *min* e *prob*.

Métodos de implicação

A implicação consiste em aplicar o GS da regra (que é calculado com base no antecedente) ao consequente. Isto é, determina-se o grau de verdade da regra e utiliza-se esse grau como o grau de verdade do consequente. Se o antecedente é verdadeiro a 70%, então o consequente também é verdadeiro a 70%.

Como mencionado antes, o método *min* trunca a FP do consequente no valor do GS. Outro método comum é *prob*, que reduz a escala da FP do consequente por um fator igual ao GS. Esses dois métodos estão ilustrados na Figura 3.7 para a regra: *se a temperatura do banho é alta e o tempo está frio, então a potência do chuveiro é alta*, considerando que a temperatura da água é, como antes, 50 °C, e do lado de fora, a temperatura é 30 °C. O operador AND foi aplicado com o método *min*.

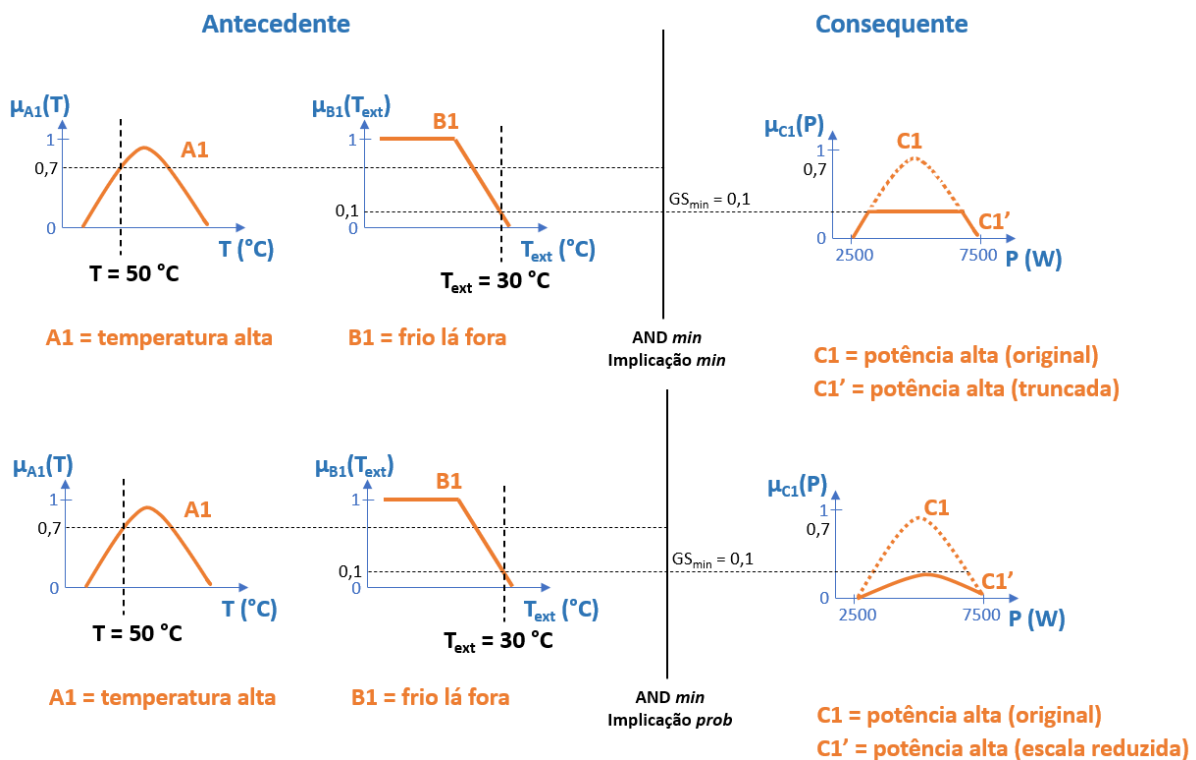


Figura 3.7. Exemplo de implicação com métodos *min* e *prob*.

Métodos de agregação

No caso de sistemas com mais de uma regra é preciso juntar as FPs dos consequentes de cada regra antes de prosseguir para a defuzzificação. Partindo-se das FPs dos consequentes já modificadas pela implicação (ou truncadas ou reduzidas em escala), pode-se aplicar os métodos *max*, *probor* ou *sum*. Em *max*, compara-se os valores das FPs, ponto a ponto, e seleciona-se o maior valor. Em *probor*, para o caso de duas regras apenas, aplica-se a operação $\text{probor}(a,b) = a + b - a \times b$, ponto a ponto, nas FPs. Em *sum*, soma-se, ponto a ponto, os valores das FPs. Essa soma é ponderada, isto é, aplicam-se pesos a cada valor com base no GS da regra (Mathworks, 2020a, 2020b).

Métodos de defuzzificação

Por último, a FP do consequente (no caso de um sistema com uma única regra) ou a FP resultante da agregação (para sistemas com mais de uma regra) é defuzzificada. Métodos tradicionais são centroide, bissetriz, MOM (*mean of maxima*), SOM (*smallest of maxima*) e LOM (*largest of maxima*). O método do centroide dá como valor final para a variável de saída o valor da coordenada no eixo x que representa o centro de gravidade da figura geométrica delineada pela FP resultante, enquanto que o método da bissetriz dá o valor no eixo x que divide essa figura geométrica em duas regiões de mesma área (Mathworks, 2020a, 2020b) Os métodos MOM, SOM e LOM geralmente são usados quando a FP resultante possui áreas de platô e, nesses casos, o valor final é o valor médio, mínimo ou máximo, respectivamente, da coordenada do eixo x dessa região do platô. A Figura 3.8 ilustra o método de defuzzificação MOM para o exemplo anterior de uma regra com operador AND por *min* e implicação por *min*: *se a temperatura do banho é alta e o tempo está frio, então a potência do chuveiro é alta,*

considerando que a temperatura da água é, como antes, 50 °C, e do lado de fora, a temperatura é 30 °C.

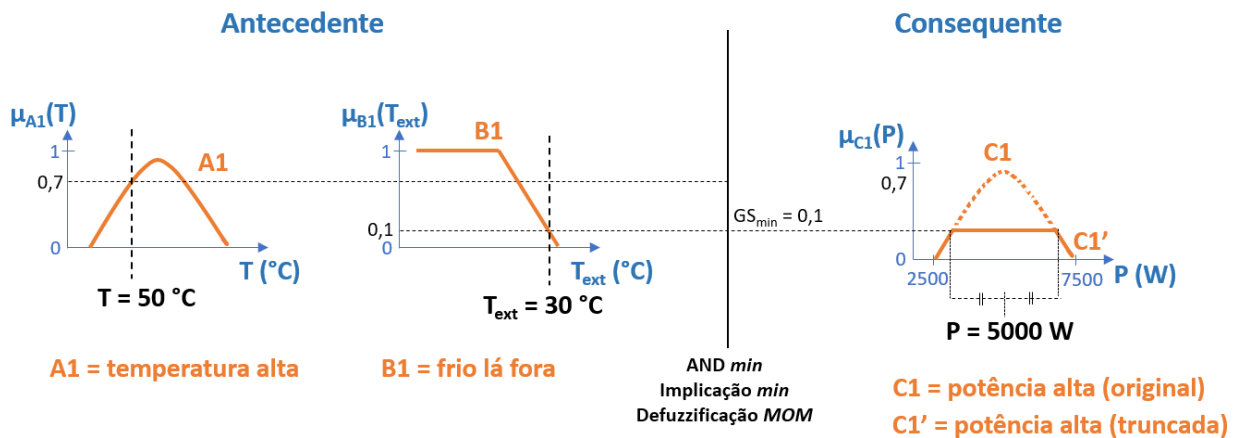


Figura 3.8. Exemplo *defuzzificação* pelo método MOM.

Em resumo, o FIS tradicional consiste em cinco partes, descritas como segue (Mathworks Inc, 2018, 2020a, 2020b) e mostrado também na Figura 3.9.

1) fuzzificação dos dados de entrada “exatos” através de funções de pertinência (FP), sendo-lhes atribuído um grau de pertinência entre 0 e 1. No MATLAB existem 11 tipos de FP, dentre elas distribuições Gaussianas, triangulares, trapezoidais, funções lineares por parte e polinomiais de 2ª e 3ª ordem;

2) aplicação dos operadores *fuzzy* aos dados de entrada fuzzificados para obter um único valor para o antecedente de cada regra. Esses operadores podem ser do tipo AND ou OR, e há duas funções no MATLAB para cada (*min* e *prob* para AND, e *max* e *probor* para OR), sendo possível também criar seus próprios métodos. Esses operadores são utilizados quando o antecedente da regra depende de mais de uma variável de entrada e é necessário combinar o valor fuzzificado de cada uma delas, obtendo um único valor entre 0 e 1, conhecido como o grau de suporte da regra (GS);

- 3) aplicação do método de implicação, no qual regras do tipo *se ..., então ...*, relacionam para cada antecedente um consequente. Isto é, se o antecedente de uma regra k é verdade com um certo grau de suporte GS_k , então o consequente também é verdade com esse mesmo grau GS_k . No MATLAB há dois métodos *built-in* (*min* e *prob*). No método *min*, a implicação se faz truncando a FP da saída no valor do GS_k do antecedente, enquanto que no método *prob*, a FP da saída é reduzida em escala por um fator igual ao GS_k do antecedente;
- 4) aplicação de métodos de agregação para combinar os consequentes de cada regra em um único conjunto de saída fuzzificado. Existem três métodos *built-in* no MATLAB (*max*, *probor* e *sum*); e
- 5) defuzzificação do conjunto de saída, sendo que os métodos *built-in* no MATLAB são: centroide, bissetriz, MOM (*mean of maxima*), SOM (*smallest of maxima*) e LOM (*largest of maxima*). O método do centroide é o mais comum.



Figura 3.9. Estrutura de um Sistema de Inferência *Fuzzy* (FIS). * = métodos usados em sistemas do tipo Takagi-Sugeno.

O sistema *fuzzy* pode ser aliado às redes neurais formando sistemas *fuzzy*-neurais, também chamados de sistemas *neurofuzzy*. A vantagem desses sistemas é que as funções de pertinência e as regras de implicação são geradas pelo próprio sistema com base no treinamento e aprendizado das redes neurais artificiais (Simões e Shaw, 2007). Para tanto é necessário fornecer dados de treinamento para a rede. Dados de validação também podem ser fornecidos para se verificar quão bem o FIS treinado prediz os valores de saída desses dados. A base de

dados de validação deve ser representativa dos dados de treinamento usados, mas distinta dessa base de dados de treinamento (Mathworks Inc., 2018).

A estrutura do sistema *fuzzy* pode ser o tradicional, isto é, baseado em regras heurísticas que relacionam entradas *fuzzy* com saídas *fuzzy*, ou paramétrico, no qual as entradas são *fuzzy*, mas a saída é uma função linear das variáveis de entrada. Este último é um sistema do tipo Sugeno, que se caracteriza por ser híbrido, uma vez que inclui tanto aspectos *fuzzy* quanto relações matemáticas (Simões e Shaw, 2007). Os sistemas tradicionais geralmente são usados quando conhecimento ou experiência prévios permitem que regras heurísticas sejam formuladas *a priori*, enquanto que sistemas do tipo Sugeno geralmente se aplicam a modelagem e análise de dados em que as regras são determinadas e os parâmetros das FPs são ajustados no treinamento com as redes neurais (Mathworks, Inc., 2018).

Em *softwares* comerciais, como o MATLAB, os sistemas neurofuzzy já estão presentes e compõe um sistema de inferência neurofuzzy adaptativo do tipo Takagi-Sugeno (ANFIS – *Adaptive Neuro Fuzzy Inference System*). Estes sistemas apresentam também a vantagem de não necessitar da última etapa de defuzzificação e de a etapa de agregação pelo método do *sum* ser feita através de uma média ponderada, o que simplifica e facilita os cálculos (Mathworks Inc., 2018). Os pesos usados no cálculo do valor de saída agregado são computados pelo método AND com base nos valores fuzzificados das variáveis de entrada para cada regra. Um exemplo de um FIS do tipo Takagi-Sugeno está ilustrado na Figura 3.10 para um sistema com 2 regras, 2 variáveis de entrada (X e Y) e 1 variável de saída (z). Nesse exemplo, assim como na função ANFIS do MATLAB, o operador AND é usado no antecedente das regras.

Outra maneira de se visualizar um FIS do tipo Takagi-Sugeno é através de diagramas de redes, de forma semelhante a representações de redes neurais. Isto é mostrado na Figura 3.11, para um sistema equivalente àquele da Figura 3.10. Observa-se que ANFIS corresponde a um

sistema com 5 camadas. Na primeira camada ocorre a fuzzificação das variáveis de entrada através das funções de pertinência (μ_{A1} , μ_{A2} , μ_{B1} e μ_{B2}). Na camada 2, aplica-se o operador *fuzzy* AND no antecedente de cada regra, calculando-se o grau de suporte da regra (ou seu peso, w_1 e w_2). O operador AND é aplicado multiplicando-se os valores fuzzificados das entradas. A terceira camada é a camada de normalização, isto é, nela se calculam os pesos normalizados (\bar{w}_1 e \bar{w}_2) como mostrado na Eq. (3.15). Isto é feito para que a saída final seja uma média ponderada das saídas de cada regra. Na quarta camada, ocorre o processo de implicação *fuzzy*, sendo gerado a partir dos valores não-fuzzificados das entradas (x e y) e dos pesos normalizados (\bar{w}_1 e \bar{w}_2) de cada regra, a saída de cada regra (z_1 e z_2) já ponderada ($z_1 * \bar{w}_1$ e $z_2 * \bar{w}_2$). Na quinta e última camada, tem-se a agregação das saídas de cada regra pela soma, resultando em um único valor de saída, z (Eq. (3.16)). As equações 3.15 e 3.16 foram escritas para o sistema exemplo com duas regras, mas podem ser facilmente expandidas para sistemas com n regras.

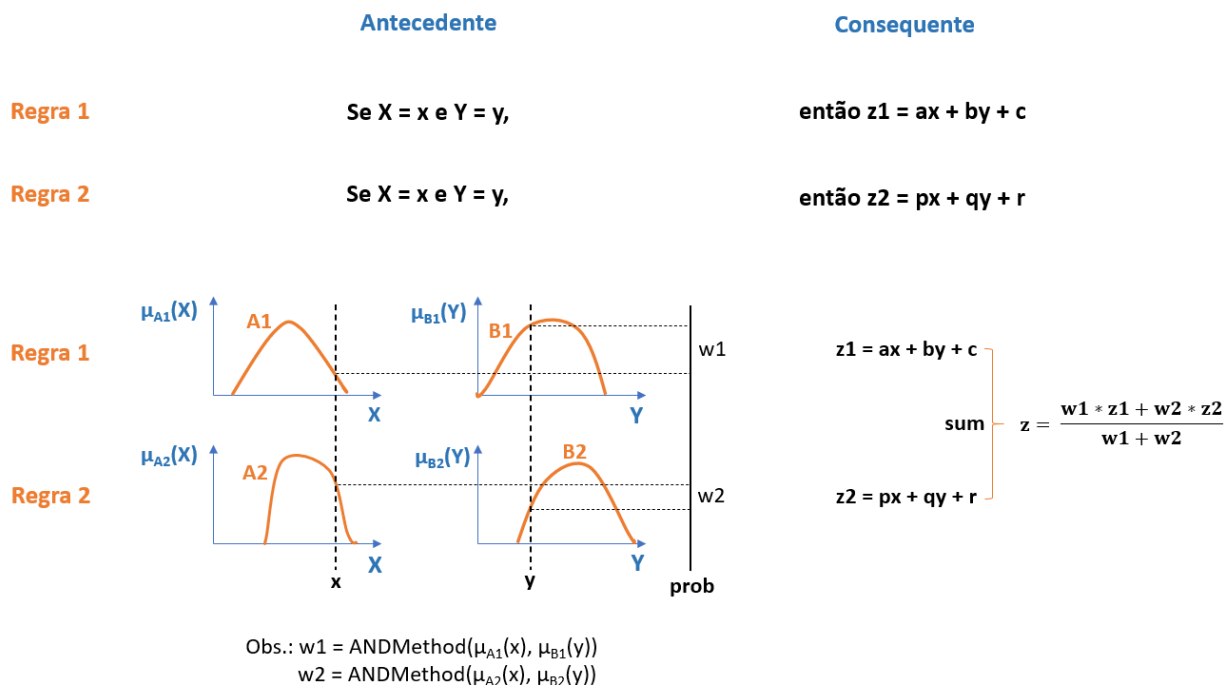


Figura 3.10. Sistema de inferência *fuzzy* do tipo Takagi-Sugeno (usado na ANFIS). A1, A2, B1 e B2 são os conjuntos *fuzzy* das funções de pertinência (FPs) (μ_{A1} , μ_{A2} , μ_{B1} e μ_{B2}); w_1 e w_2 são os pesos de cada regra; X e Y as variáveis de entrada; z a função de saída; a , b , c , p , q e r são os coeficientes lineares dos consequentes de cada regra. Diagrama adaptado e refeito de Jang (1991).

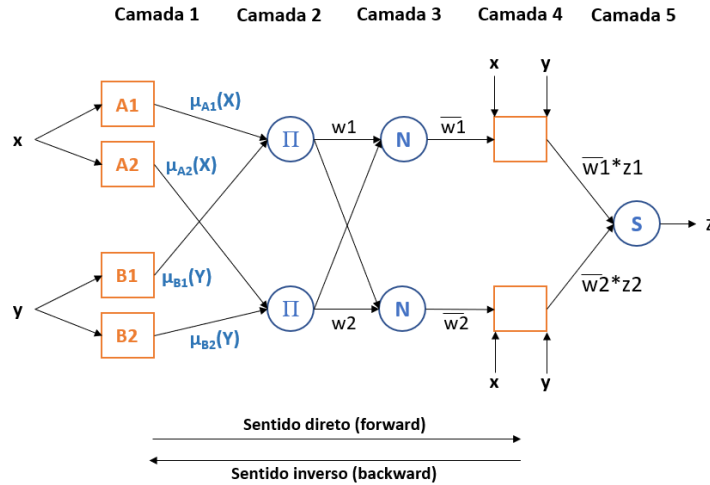


Figura 3.11. Diagrama de redes para um sistema de inferência *fuzzy* do tipo Takagi-Sugeno.

De acordo com Rezazadeh et al. (2012), os parâmetros adaptativos da rede estão presentes nas camadas 1 e 4. Na camada 1 estão os parâmetros do antecedente, isto é, os parâmetros das funções de pertinência, enquanto que na camada 4 estão os parâmetros do consequente (a, b, c, p, q e r da Figura 3.10). No algoritmo da ANFIS, o processo de ajuste desses parâmetros se dá em dois passos. Primeiro, se mantém os parâmetros do antecedente constantes e se ajusta os parâmetros do consequente pelo método dos mínimos quadrados (*least squares*). Este é o passo no sentido direto, ou *forward*. Em seguida, no segundo passo, que segue no sentido inverso (*backward*), mantém-se os parâmetros do consequente constantes no valor ajustado no primeiro passo, e se ajusta os parâmetros do antecedente pelo método do gradiente descendente (Rezazadeh et al., 2012). Após uma época de treinamento (2 passos para todos os dados no *dataset*), tem-se o valor do modelo para a saída, que é então comparado ao valor experimental. O número de épocas de treinamento é especificado *a priori*, sendo necessário observar métricas como o RMSE para verificar se um bom ajuste foi alcançado.

$$\bar{w}_1 = \frac{w_1}{w_1 + w_2} \text{ e } \bar{w}_2 = \frac{w_2}{w_1 + w_2} \quad (3.15)$$

$$z = z_1 * \bar{w}_1 + z_2 * \bar{w}_2 = \frac{z_1 * w_1 + z_2 * w_2}{w_1 + w_2} \quad (3.16)$$

3.5. Otimização com enxame de partículas – *Particle Swarm Optimization* (PSO)

A otimização por *Particle Swarm Optimization* (PSO) é um método meta-heurístico que separa o espaço de busca das variáveis de entrada em um conjunto inicial de soluções (*particles*) e atualiza essas soluções ao longo do algoritmo (Ghasemi et al., 2020). Cada partícula está restrita aos limites superior e inferior definidos para as variáveis de entrada e busca chegar ao seu valor ótimo (mínimo). No geral, todas as partículas (*swarm*) tentam chegar ao valor ótimo global. A posição da partícula é um vetor com os valores das variáveis de entrada representadas pela partícula. A atualização da posição de cada partícula se dá com base na posição atual e na velocidade da partícula como mostra a Eq. (3.17). A velocidade da partícula é calculada pela Eq. (3.18) (Mathworks Inc., 2021a).

$$x_i^{k+1} = x_i^k + v_i^{k+1} \quad (3.17)$$

$$v_i^{k+1} = w \times v_i^k + y_1 \times u_1 \times (p_i^k - x_i^k) + y_2 \times u_2 \times (g^k - x_i^k) \quad (3.18)$$

Onde x_i^{k+1} é a posição atualizada da partícula i (um vetor de tamanho n , onde n é o número de variáveis de entrada ou independentes); x_i^k é a posição prévia da partícula i ; v_i^{k+1} é a velocidade atualizada da partícula i ; w é a inércia da partícula; v_i^k é a velocidade prévia da partícula i ; y_1 e y_2 são pesos de ajuste próprio (da partícula i) e social (do *swarm* de partículas), respectivamente; u_1 e u_2 são vetores de tamanho n com números randômicos uniformemente distribuídos entre 0 e 1; p_i^k é a posição ótima da partícula i até o momento; g^k é a posição ótima do *swarm* de partículas até o momento.

O algoritmo consiste em calcular o valor da função de interesse em cada posição x para todas as partículas do *swarm*. Se o valor da função para uma partícula i em determinada iteração

k for menor do que $f(p_i^k)$ encontrado até o momento, esta nova posição é usada e atualiza o valor de p_i^k . O mesmo ocorre para g^k , se $f(x_i^k)$ encontrado para qualquer partícula for menor do que $f(g^k)$, essa posição x_i^k é atualizada como a nova melhor posição do *swarm* (Mathworks Inc., 2021a).

Este método de otimização pode ser usado em conjunto com sistemas de inferência *fuzzy* para se encontrar os valores ótimos das variáveis de entrada do FIS, como foi feito por Ghasemi et al. (2021).

3.6. Propriedades dos eletrocatalisadores de Pt-Sn

O modelo *fuzzy* desenvolvido neste trabalho relaciona propriedades do catalisador Pt₃Sn com a densidade de corrente desenvolvida pela DEFC. As propriedades que foram consideradas foram identificadas com base no estudo de Colmati et al. (2019). Como propriedades estruturais do catalisador, considerou-se o tamanho do cristalito, a área superficial e a presença de fase Pt-Sn. Como medida da propriedade eletrônica do catalisador, considerou-se a intensidade integrada associada à borda L_{III} da Pt. Uma breve revisão sobre essas propriedades estruturais e eletrônica será feita.

A Pt pura não é o melhor eletro-catalisador para a oxidação do etanol porque é rapidamente envenenada por espécies fortemente adsorvidas (Colmati et al., 2007). A adição de espécies oxofílicas, isto é, que formam óxidos facilmente, como Ru e Sn, por exemplo, tem sido feita como um método de aumentar a atividade eletrocatalítica do catalisador (Calvillo et al., 2018), pois oferece sítios de O na vizinhança dos sítios de Pt para a reação de resíduos etanólicos adsorvidos no catalisador, liberando assim os sítios de Pt (Colmati et al., 2008). Entretanto, esta adição leva à produção de espécies menos oxidadas, como ácido acético e acetaldeído

(Calvillo et al., 2018). Por isso, busca-se melhorar a atividade dos catalisadores bimetálicos, e uma dessas maneiras é através do tratamento térmico.

O tratamento térmico em atmosfera redutora de H_2 melhora o desempenho dos eletrocatalisadores pela eliminação de impurezas na superfície do catalisador e pela redução da Pt e de óxidos de Sn (SnO_x) presentes no material não tratado (Colmati et al., 2007). Sn metálico (Sn^0) é formado pela redução de SnO_x e, em seguida, reage com a solução sólida de Pt-Sn (Colmati et al., 2007). Portanto, este tratamento ocasiona a maior incorporação de Sn na estrutura FCC da Pt (aumenta o grau de liga) e a formação de novas fases (por exemplo, PtSn hexagonal) (Colmati et al., 2019). O parâmetro de rede da estrutura FCC da Pt é uma quantidade que indica o grau de incorporação do Sn na Pt, e aumenta conforme mais Sn é dissolvido na liga de Pt-Sn pois o átomo de Sn é maior que o de Pt (Colmati et al., 2007). Em vários trabalhos, foi encontrado que o parâmetro de rede aumenta com a temperatura de tratamento térmico (Colmati et al., 2007, 2008, 2019).

O aumento da temperatura do tratamento térmico também leva ao aumento do tamanho dos cristalitos e à maior formação da fase hexagonal PtSn (muito embora a fase cúbica Pt_3Sn seja formada predominantemente). Colmati et al. (2007) identificaram que a fase Pt_3Sn exibe maior atividade catalítica para a oxidação do etanol do que a fase PtSn. Quando a temperatura de tratamento foi acima do ponto de fusão do Sn, cristalitos de tamanhos anormalmente grandes se formaram devido à aglomeração de partículas de Sn metálicas (Colmati et al., 2007).

Se os cristalitos forem considerados esféricos, então a área superficial é inversamente relacionada ao seu tamanho, e como as reações eletroquímicas ocorrem na superfície, é desejável maximizar a área superficial, ou seja, obter cristalitos menores (Colmati et al., 2019).

A intensidade integrada está associada à ocupação da banda 5d dos átomos de Pt e, portanto, é uma quantidade relacionada às características eletrônicas do catalisador. Já que os fenômenos

de adsorção em eletro-catálise envolvem transferência de elétrons (como nas Eqs. (3.4a, c-d), por exemplo), é importante investigar os efeitos decorrentes da estrutura eletrônica do catalisador em sua atividade catalítica (Sousa et al., 2007). No caso, a intensidade integrada é diretamente proporcional à vacância da banda 5d, isto é, quanto maior seu valor, maior a vacância e, portanto, menor seu preenchimento com elétrons. Sousa et al. (2007) encontraram que a incorporação de Sn à estrutura da Pt causa o preenchimento parcial da banda 5d em relação à Pt pura, ou seja, o Sn “doa” densidade eletrônica para a Pt, como explicado por Mukerjee et al. (1999). Em outras palavras, a intensidade integrada para um catalisador de Pt-Sn é menor do que a da Pt pura. A adição de Sn afeta as propriedades e melhora a atividade do catalisador não apenas por possibilitar o mecanismo bifuncional, mas também por alterar a estrutura eletrônica da platina (Sousa et al., 2007).

3.7. Estado da Arte da Modelagem de DEFC's

A modelagem de células a combustível pode ser feita seguindo-se diferentes abordagens. Como sumarizado por Abdullah et al. (2014), o modelo matemático pode ser adimensional, uni-, bi-, ou tri-dimensional (1D, 2D ou 3D); em regime permanente (RP) ou transiente; analítico, semi-empírico, ou empírico; pode representar toda a célula, um *stack* de células, ou apenas uma única camada da célula (camadas de difusão, catalíticas de cada eletrodo e eletrólito, por exemplo); e pode considerar fenômenos eletro-químicos, fluido dinâmicos e térmicos.

Uma pesquisa na base de dados de periódicos da CAPES realizada em setembro de 2021 com as palavras chaves (no título) - Model* E (DEFC OU Direct ethanol fuel cell*) – retornou 41 artigos científicos, dentre os quais selecionou-se os mais relevantes com base na leitura do título e *abstract*, cujos principais resultados são brevemente descritos abaixo.

Ressalta-se que nenhum artigo com modelos empíricos ou semiempíricos foi encontrado na base de dados da CAPES. Também se pesquisou no Scopus, Web of Science e no Google Scholar com as palavras chaves (no tópico – título, *abstract* e *keywords*): Model* E (DEFC OU Direct ethanol fuel cell*) E Fuzzy, mas nenhum artigo foi encontrado com esses modelos para a DEFC. Portanto, alguns trabalhos que foram realizados com outras células a combustível são apresentados como referência.

Um modelo analítico foi desenvolvido com dinâmica dos fluidos computacional (CFD) por Sousa et al. (2008) para as camadas anódicas da DEFC em RP e 2D. Curvas dos perfis de concentração na célula, fração de cobertura e polarização no ânodo foram obtidas. O modelo proposto pelos autores previu que a fração de cobertura de CH_3CO é elevada a baixos sobrepotenciais e reduz rapidamente a um sobrepotencial de 0,4 V, enquanto que a do OH aumenta drasticamente a partir de 0,4V. A fração do CH_3CHO aumenta levemente com o sobrepotencial até 0,4V e depois decresce. O modelo foi validado com dados experimentais de concentração de acetaldeído e ácido acético no ânodo para o catalisador $\text{Pt}_{0,85}\text{Sn}_{0,8}\text{W}_{0,7}/\text{C}$ e obteve boa concordância. Posteriormente, Maia e Sousa (2016) usaram esse mesmo modelo e o expandiram, estudando diferentes configurações de canais de escoamento anódicos em RP e 3D e também considerando o balanço de energia. Maia e Sousa reajustaram os valores de alguns dos parâmetros (como as constantes de reação) de modo que houve uma redução na cobertura de OH em relação ao modelo original de Sousa et al. (2008).

Pittayaporn et al. (2019) também propuseram um modelo analítico com CFD para o conjunto ânodo-membrana-cátodo em regime transiente e 1D. O catalisador do ânodo foi de platina e estanho. Os autores usaram inicialmente parâmetros cinéticos (as constantes de reação) da literatura para chegar nos valores do potencial em RP e depois reajustaram as constantes de reação para a resposta dinâmica em duas densidades de corrente (10 e 30 mA/cm^2). Pittayaporn et al. também estudaram o efeito das constantes de reação na resposta,

aumentando o valor de cada uma em uma ordem de magnitude. Com isso eles determinaram que a constante com maior efeito foi a da reação de oxidação do acetaldeído adsorvido formando acetil adsorvido, seguida pela da reação de acetil e OH adsorvidos formando ácido acético, e a da adsorção da água. Ressalta-se que o modelo cinético utilizado pelos autores apresenta algumas diferenças em relação àquele usado neste trabalho.

Meyer et al. (2011) propuseram um modelo 1D, que incluía as camadas de difusão e catalíticas no ânodo e cátodo e a membrana, em RP, e considerando os fenômenos eletroquímicos e de transporte de massa. Os autores obtiveram dados experimentais (catalisador PtRu no ânodo) para a curva de polarização para concentrações variáveis de etanol e ajustaram valores das constantes de reação. Quanto menor a concentração de etanol, maior o sobrepotencial anódico. No ânodo, a fração de cobertura do CH_3CO aumentou com o sobrepotencial, diferentemente do que se observa em catalisadores de estanho e platina, e foi bem superior à cobertura de OH.

O trabalho de Sánchez-Monreal et al. (2017b) propôs um modelo analítico 1D para as camadas anódicas da DEFC em RP usando um algoritmo genético multiobjetivo para ajustes das constantes de velocidade de reação. Os autores usaram dados experimentais disponíveis na literatura de sobrepotencial anódico e seletividade de acetaldeído, ácido acético e CO_2 versus densidade de corrente para catalisadores PtRu e PtSn para realizar esses ajustes.

Vale ressaltar que os trabalhos mencionados acima de Sousa et al. (2008) e Maia e Sousa (2016), Meyer et al. (2011), Sánchez-Monreal et al. (2017b), e Pittayaporn et al. (2019) usaram dados experimentais de potencial versus densidade de corrente, para ajustar e validar os parâmetros de seus modelos. Além disso, também foram utilizadas pelos autores, como referência, informações de concentração ou seletividade dos produtos da oxidação do etanol no ânodo em função da densidade de corrente. De posse dos parâmetros ajustados, os autores

dos referidos trabalhos puderam calcular as frações de cobertura das espécies adsorvidas em função da densidade de corrente. Neste projeto de mestrado, o modelo realístico terá como parâmetros as constantes de reação e as frações de cobertura. Portanto, para que os valores dos chutes iniciais e, posteriormente, os valores preditos pelo modelo para as frações de cobertura sejam realísticos, isto é, estejam de acordo com o que se observa experimentalmente no ânodo da célula, os resultados dos trabalhos mencionados acima serão usados como base. Para tanto, o comportamento dessas distribuições de fração de cobertura dos quatro trabalhos foi comparado de forma qualitativa. Para cada espécie adsorvida (EtOH, CH₃CO, CH₃CHO, CO, CH₃ e OH) foi considerado se a fração de cobertura aumenta ou diminui conforme se aumenta o sobrepotencial anódico (ou a densidade de corrente) e os resultados dessa comparação estão descritos na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Comparação qualitativa das frações de cobertura conforme se aumenta o sobrepotencial anódico (ou a densidade de corrente)

| Trabalho (catalisador) | Espécie absorvida | | | | | |
|---|-----------------------------------|---|---------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------|
| | EtOH | CH ₃ CO | CH ₃ CHO | CO | CH ₃ | OH |
| Meyer et al. (2011) (Pt-Ru) | N/A* | Aumenta | N/A* | Diminui (mas é desprezível) | Não tem um padrão | Diminui |
| Sánchez- Monreal et al. (2017b) (Pt-Sn/Pt- Ru) | Diminui (mas é desprezível) | Aumenta | N/A* | Diminui | Diminui (mas é desprezível) | Aumenta |
| Pittayaporn et al. (2019) (Pt-Sn) | Diminui (mas é desprezível) | Aumenta pouco a baixas DC | Diminui | N/A* | N/A* | Aumenta |
| Sousa et al. (2008) e Maia e Sousa (2016) (Pt-Sn) | N/A* | Praticamente constante a baixas DC | Aumenta | N/A* | N/A* | Aumenta |

*N/A = não se aplica

Com base nessa comparação, algumas observações podem ser feitas:

- 1) Para modelos que consideram a adsorção de etanol (como no trabalho de Sánchez-Monreal et al. (2017b) e Pittayaporn et al. (2019)), a fração de cobertura de etanol diminui com o aumento da densidade de corrente, porém ela é desprezível;
- 2) Para a adsorção de CH_3CO , em termos de magnitude, os valores de Sousa et al. (2008) estão próximos dos de Pittayaporn et al. (2019) e ambos são mais elevados do que os valores de Meyer et al. (2011) e Sánchez-Monreal et al. (2017b), estes dois últimos aumentando com o aumento da densidade de corrente [veja Figura 8B do trabalho de Pittayaporn et al. (2019)];
- 3) Os dois trabalhos que consideraram a adsorção de CH_3CHO obtiveram tendências diferentes em relação à distribuição das frações de cobertura em função da densidade de corrente;
- 4) Adsorção de CO reduz com o aumento da densidade de corrente, porém é desprezível;
- 5) Adsorção de CH_3 não apresentou um padrão no trabalho de Meyer et al. (2011) e foi desprezível para Sánchez-Monreal et al. (2017b);
- 6) Para OH adsorvido, a maioria dos trabalhos obteve que a fração de cobertura dessa espécie aumenta com o aumento da densidade de corrente.

De acordo com Pittayaporn et al. (2019), as diferenças de comportamento das distribuições entre os modelos se devem aos mecanismos de reação propostos por cada modelo (e, em alguns casos, do próprio catalisador). Desse modo, para este trabalho de mestrado, optou-se por seguir o comportamento das distribuições de Sousa et al. (2008) e Maia e Sousa (2016), pois utilizou-se o mecanismo apresentado por eles e, além disso, porque houve, no geral, boa correspondência entre o comportamento das distribuições de Sousa et al. (2008) e Maia e Sousa (2016) e o do trabalho de Pittayaporn et al. (2019) para catalisadores de Pt e Sn.

A Figura 3.12 traz o mecanismo de reação usado por Pittayaporn et al. (2019) para ilustrar as diferenças no comportamento das distribuições de fração de cobertura. Pode-se observar, em comparação com a Figura 3.2 para o mecanismo proposto com base nos trabalhos de Hitmi et al. (1994) e dos Anjos (2007), que os dois mecanismos são parcialmente coincidentes e complementares. Percebe-se, por exemplo, que no mecanismo de Pittayaporn et al. (2019) o acetaldeído adsorvido adicionalmente é um intermediário para a produção de CH_3CO adsorvido, o que poderia explicar porque, de acordo com o modelo dos referidos autores, a fração de acetaldeído adsorvido reduz com o aumento de potencial.

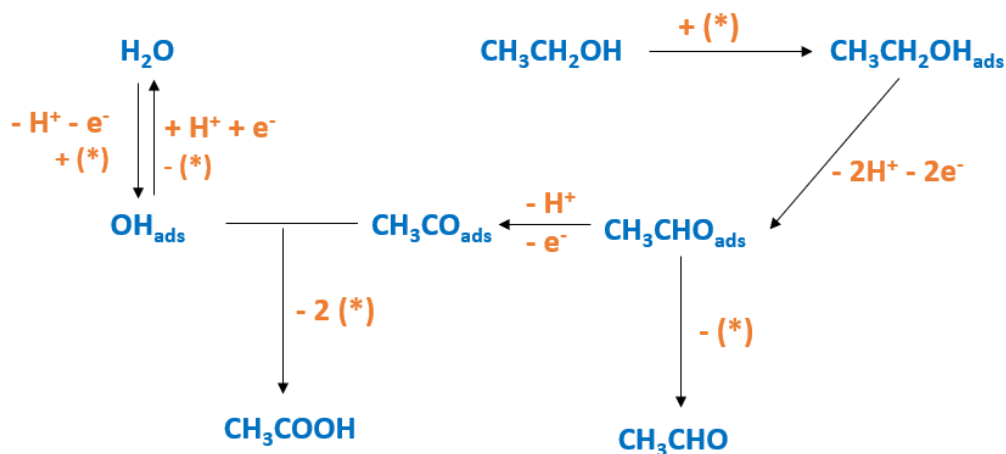


Figura 3.12. Mecanismo de eletro-oxidação do etanol considerando a rota proposta por Pittayaporn et al. (2019).

A aplicação de modelos empíricos (como modelos *fuzzy* e de redes neurais) e semiempíricos à modelagem cinética da DEFC ainda não são encontrados na literatura. Trabalhos com PEMFC's foram realizados por Sousa et al. (2006), Al-Baghdadi (2005), Lee et al. (2004) e Argyropoulos et al. (2002). Sousa et al. (2006) propuseram um modelo semiempírico com base na cinética de Michaelis-Menten e um modelo empírico com redes neurais artificiais para uma célula a combustível bioquímica a hidrogênio, com a redução de H_2O_2 ou O_2 pela enzima peroxidase no cátodo. Al-Baghdadi (2005) propôs um modelo com quatro coeficientes semiempíricos derivados a partir do modelo analítico para a célula a hidrogênio. Argyropoulos

et al. (2002) avaliaram vários modelos empíricos para a DMFC, sendo eles extensões da equação da cinética de Tafel. Lee et al. (2004) realizaram o treinamento de uma rede neural artificial com base em dados experimentais para uma PEMFC a hidrogênio, avaliando o efeito de diversos parâmetros do processo.

Em específico, a utilização de sistemas de inferência *fuzzy* em outras células a combustível foi pesquisada. Na base de dados do Scopus, foi realizada uma busca em setembro de 2021 com as seguintes palavras chave: Model* (no título) E Fuel cell* (no tópico) E (Fuzzy inference system) (no tópico). Obteve-se 95 resultados, 60 artigos e 35 anais. A partir da leitura do título e/ou abstract, notou-se que muitos artigos tratavam da utilização de modelos neurofuzzy para otimizar e controlar sistemas de energia ou operação de veículos/bicicletas elétricas, ou para relacionar parâmetros operacionais e da geometria da célula com a potência desenvolvida pela mesma.

Por exemplo, Amirinejad et al. (2013) utilizaram ANFIS para prever curvas de polarização e de potência-corrente para células a hidrogênio do tipo PEMFC. Os argumentos de entrada do FIS foram a temperatura de entrada do gás e a densidade de corrente; o potencial da célula foi o argumento de saída. Os autores mencionaram que os resultados da ANFIS tiveram alta concordância com os dados experimentais, com valores de $R^2 = 0,99$. Bons ajustes para modelos ANFIS de PEMFCs a hidrogênio também foram obtidos por Rezazadeh et al. (2012), que consideraram 6 variáveis de entrada (pressão no cátodo, potencial da célula, espessura da membrana, coeficiente de transferência do ânodo, umidade relativa na entrada do ânodo e do cátodo), a densidade de corrente como a variável de saída e funções de pertinência do tipo Gaussiana e obtiveram uma RSME de 0,02301, e por Wilberforce e Olabi (2020), que consideraram as pressões e vazões de hidrogênio e oxigênio como argumentos de entrada, a corrente e potencial (uma variável por vez) como argumentos de saída, duas FPs por variável de entrada e obtiveram R^2 superiores a 0,99.

Ghasemi et al. (2021) estudaram a modelagem com ANFIS de células a combustível microbianas e, posteriormente, a otimização desse modelo com PSO para maximizar a potência da célula e a remoção de DQO (demanda química de oxigênio). Para tanto, os autores utilizaram o efluente de produção de óleo de palma como matéria orgânica para oxidação no ânodo (a cultura de bactérias que promoveu a degradação estava já presente no próprio efluente) e um cátodo com redução de oxigênio em catalisador de Pt sobre nanotubos de carbono. Para o modelo neurofuzzy, os autores consideraram 3 variáveis de entrada: o grau de sulfonação da membrana de troca de prótons, o grau de aeração do meio no ânodo e a carga de Pt no catalisador do cátodo. Dois argumentos de saída foram considerados (um por vez), a densidade de potência da célula e o grau de remoção de DQO, e FPs do tipo Gaussiana foram usadas. Valores de R^2 de 0,989 e 0,982 foram obtidos por Ghasemi et al. (2021) para os FIS's gerados para a densidade de potência e remoção de DQO, respectivamente. Em seguida, os autores usaram PSO com objetivo único, isto é, maximizando a potência e remoção de DQO individualmente, e com objetivo múltiplo, maximizando as duas variáveis simultaneamente, para obter os valores ótimos das 3 variáveis de entrada. Os FIS's gerados anteriormente foram usados em conjunto com o algoritmo de PSO para realizar a otimização.

3.7.1. Potencial de Contribuição do Projeto para o Estado da Arte

Para o presente projeto de mestrado, pretende-se avaliar em específico a cinética de eletro-oxidação catalítica do etanol e, portanto, considerou-se um modelo fenomenológico adimensional em RP. Dados experimentais de Colmati (2007) serviram de base para validação e determinação de parâmetros de interesse do modelo, como constantes de velocidade de reação. Uma análise de sensibilidade dos parâmetros para reajuste do modelo fixando os valores dos parâmetros menos sensíveis é de grande importância. Busca-se assim obter

melhores ajustes para as constantes de reação, modelando mais adequadamente a cinética catalítica. Além disso, um modelo empírico nebuloso (modelo *fuzzy*) também pode ser muito relevante para estudar os efeitos de aspectos estruturais e eletrônicos do catalisador no desempenho da célula.

O potencial de contribuição para o estado da arte deste projeto de mestrado está no tratamento estatístico dado aos parâmetros do modelo analítico, permitindo não apenas a modelagem mais adequada da cinética catalítica de oxidação do etanol, mas também a determinação das constantes de reação mais relevantes, seus valores e incertezas. Conforme a modelagem de DEFCs avança e passa a incluir outros aspectos, como considerações fluidodinâmicas e de transporte de massa e calor nos canais de escoamento e através da membrana, é importante que a cinética de oxidação esteja bem compreendida e com parâmetros bem definidos.

Para o modelo *fuzzy*, com base na pesquisa nas bases de dados da CAPES, Scopus e Google Scholar, não foram encontrados trabalhos com a aplicação de sistemas de inferência *fuzzy* para a modelagem de DEFCs e, portanto, este trabalho pode contribuir com a primeira aplicação. Para modelos *neurofuzzy* em outras células a combustíveis, os trabalhos encontrados utilizam o FIS para relacionar o desempenho da célula a condições de operação (temperatura, pressão, vazão ou umidade relativa), a elementos geométricos da célula (espessura da membrana), ou a propriedades da membrana (grau de sulfonação), enquanto que neste trabalho o FIS é utilizado para relacionar o desempenho com as propriedades do catalisador. Desta forma, o FIS desenvolvido pode ser utilizado para se prever valores ótimos para as propriedades do catalisador que maximizem o desempenho e assim poderiam mover os esforços laboratoriais no sentido de produzir catalisadores que possuam essas propriedades.

4. Métodos

Abaixo estão descritos os métodos por modelo.

4.1. Modelo Analítico Ideal

Trata-se de um modelo fenomenológico com base na Eq. (3.3b), no qual a variável de saída (dependente) é a densidade de corrente e a variável de entrada (independente) é o sobrepotencial anódico. Tem-se como parâmetros do modelo a densidade de corrente de troca (j_0) e o coeficiente de transferência anódico (α_A).

Os dados experimentais de Colmati (2007) foram ajustados à Eq. (3.3b) para o catalisador Pt₉Sn. Utilizou-se tanto os valores dados para os parâmetros α_A e j_0 de Sousa et al. (2008), como também se usou a *fmincon* para ajustar esses parâmetros.

4.2. Modelo Analítico Realístico

Trata-se de um modelo fenomenológico com base na Eq. (3.6), no qual a variável de saída é a densidade de corrente e a variável de entrada é o sobrepotencial anódico, sendo que essas variáveis estão sujeitas às restrições das Eqs. (3.7a-c). Tem-se como parâmetros do modelo as constantes de velocidade de reação, os coeficientes de transferência para as reações indicadas nas Eqs. (3.4a-e) e as frações de cobertura das espécies adsorvidas (CH₃CHO, CH₃CO e OH).

4.2.1. Cálculo do sobrepotencial anódico a partir dos dados experimentais

Os dados experimentais de Colmati (2007) estão na forma de potencial de célula versus densidade de corrente. Entretanto, as equações do modelo estão em função do sobrepotencial anódico (η_A ou simplesmente indicado como η em algumas equações). Por isso, foi necessário

calcular η_A a partir do potencial medido da célula (V_{cell}) como mostrado na Eq. (4.1). Onde E_0 é o potencial de circuito aberto da célula (potencial a uma densidade de corrente de 0 mA/cm²), η_C é o sobrepotencial catódico, R_{mem} é a resistência da membrana e j é a densidade de corrente medida.

$$\eta_A = E_0 - V_{\text{cell}} - \eta_C - R_{\text{mem}}j \quad (4.1)$$

O valor de E_0 foi obtido ou dos dados de Colmati (2007) (quando disponível) ou através de tentativa e erro, achando o menor valor que resultasse em um valor positivo para η_A , como listado na Tabela 4.1. O valor de R_{mem} (= 0,289 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) foi retirado de Song et al. (2005), e foi bem próximo do valor utilizado por Maia e Sousa (2016) de 0,285 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. A Eq. (4.2) indica a expressão para estimar o valor de η_C (Sousa et al., 2008).

Tabela 4.1. Valores de potencial de circuito aberto da célula (E_0) para diferentes catalisadores

| Catalisador | E_0 (mV) |
|--------------------|------------------------------|
| Pt ₉ Sn | 463 |
| Pt ₄ Sn | 580 |
| Pt ₃ Sn | 600 |
| Pt ₂ Sn | 635 |
| PtSn ₃ | 640 |
| ETEK | 675 |

$$\eta_C = \frac{RT}{\alpha_C F} \ln \left(\frac{j/C_{O_2}}{j_0/C_{O_{2\text{ref}}}} \right) \quad (4.2)$$

Os valores das constantes na Eq. (4.2) foram retirados de Sousa et al. (2008) e Maia e Sousa (2016) e estão listados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Valores das constantes na equação 4.2

| Constante | Valor | Unidade |
|------------------|------------|--------------------|
| j_0/C_{O_2ref} | 0,0064 | A.m/mol |
| α_c | 2 (=4*0,5) | N/A |
| R | 8,3145 | V.C/mol.K |
| F | 96485,34 | C/mol |
| C_{O_2} | 68,87 | mol/m ³ |

4.2.2. Regressão não-linear e com restrições com a função *fmincon*

O ajuste dos parâmetros (as constantes cinéticas e as frações de cobertura) foi feito pela minimização da soma dos erros ao quadrado (SSE), entre j_{real} (Eq. (3.6)) e $j_{experimental}$ (obtido de Colmati (2007)) para cada valor experimental do sobrepotencial de ativação anódico. Para a resolução desse sistema de equações não-lineares, foi utilizada a função *fmincon* do software MATLAB. A equação (4.3) representa a sintaxe da função *fmincon*.

$$[x, SSE, Hess] = \text{fmincon}(@fun, x_0, A, b, A_{eq}, b_{eq}, lb, ub, nonlcon, opt) \quad (4.3)$$

Onde os argumentos de saída são: x , que é um vetor com os valores ajustados dos parâmetros; SSE, que é o valor da soma dos erros ao quadrado; e Hess que é a matriz Hessiana usada pela *fmincon*. Os argumentos de entrada da *fmincon* são: *fun*, que é a função a ser

minimizada, neste caso é a Eq. (3.6), e foi implementado como um *function file* separado ; x_0 , que é um vetor com os valores dos chutes iniciais dos parâmetros; A , b , A_{eq} e b_{eq} , que são matrizes e vetores usados para se especificar as restrições lineares de desigualdade e igualdade, respectivamente (lembrando que no sistema em questão há restrições lineares de desigualdade, dadas pelo fato de que a soma das frações de cobertura para cada ponto experimental deve ser igual ou inferior a 1: $\sum_i \theta_i \leq 1$); lb e ub são vetores que representam, respectivamente, os limites inferior e superior dos parâmetros; *nonlcon* representa o conjunto de restrições não-lineares (Eqs. (3.7a-c)) e também foi implementado como um *function file*; e *opt* representa opções adicionais do algoritmo, como o método de otimização, número máximo de iterações, etc (MathWorks Inc., 2020c). Importante salientar que as frações de cobertura precisam ser ajustadas para cada ponto, enquanto que as constantes de reação assumem um valor único para todos os pontos.

A Tabela 4.3 traz os valores de chutes iniciais e limites superior e inferior para as constantes de reação com base em Sousa et al. (2008) e Maia e Sousa (2016). Os chutes iniciais foram modificados por tentativa e erro com base nos novos valores ajustados conforme se rodava o código, visando atingir bons ajustes para a curva de polarização (feito visualmente e através do valor da SSE). Para as frações de cobertura, os chutes iniciais foram selecionados com base no comportamento geral das curvas de distribuição das frações apresentadas por Maia e Sousa (2016) e nos valores ajustados por Sousa et al. (2008) a dados de dos Anjos (2007) para o catalisador Pt-Sn-W. Os limites inferior e superior foram inicialmente estabelecidos entre 0 e 1, e restringidos ainda mais por tentativa e erro para alcançar convergência no algoritmo. As Tabelas no Apêndice A mostram os valores finais utilizados para o chute inicial e limites superior e inferior para os parâmetros no modelo ajustado para cada catalisador.

Tabela 4.3. Valores dos chutes iniciais e limites inferior e superior para as constantes de velocidade de reação

| Constante | Unidade | Chute Inicial | Limite Inferior | Limite Superior |
|-----------|-----------------------|---------------|-----------------|-----------------|
| k_0 | m/s | 2E-5 | 2E-7 | 2E-3 |
| k_0'' | mol/m ² .s | 0,01 | 0,0001 | 1 |
| k_1 | m/s | 7E-8 | 7E-10 | 7E-6 |
| k_4 | mol/m ² .s | 2E-3 | 2E-5 | 2E-2 |
| k_4' | mol/m ² .s | 1 | 0,01 | 10 |
| k_5 | mol/m ² .s | 4E-3 | 4E-5 | 4E-1 |

4.2.3. Cálculo do desvio padrão dos parâmetros

Após o ajuste do modelo realístico, a sensibilidade dos parâmetros foi estimada através do cálculo da matriz de covariância aproximada (Eq. (3.9)), com os métodos apresentados por Aster et al. (2019) e Nelles (2001). Um dos argumentos de saída da função *fmincon* é a matriz Hessiana, e ela foi utilizada para se estimar o erro padrão dos parâmetros do problema.

4.2.4. Determinação dos parâmetros mais sensíveis

Inicialmente foi feito o ajuste do modelo tendo como parâmetros ajustáveis as frações de cobertura das 3 espécies adsorvidas (CH₃CO, CH₃CHO e OH) e as 6 constantes de velocidade de reação (k_0 , k_0'' , k_1 , k_4 , k_4' , k_5) e calculando-se os desvios padrões de cada um desses parâmetros. No total, para cada catalisador considerado (Pt₉Sn, Pt₄Sn, Pt₃Sn, Pt₂Sn, PtSn₃ e comercial ETEK), foram considerados no início (3*m + 6) parâmetros ajustáveis, onde

m é o número de pontos experimentais disponíveis para o catalisador em questão. De posse dos valores ajustados e dos desvios, observou-se que os desvios das frações de cobertura eram muito altos (conforme já era esperado para um problema com elevado número de parâmetros ajustáveis). Dessa forma, as estimativas obtidas para as frações de cobertura foram mantidas constantes nos ajustes seguintes. Nota-se aqui que foi assumido que o erro na estimativa dos parâmetros (medido pelo desvio padrão) está relacionado apenas à sensibilidade paramétrica, ou seja, desprezou-se os efeitos randômicos de medição e experimentais durante a coleta de dados na variação dos valores ajustados.

Para determinar a sensibilidade das constantes de reação, alterou-se o código da seguinte forma: 1) fixou-se os valores das frações de cobertura; 2) com base no desvio padrão da primeira tentativa, identificou-se quais constantes de reação eram mais sensíveis (menor desvio padrão); 3) iniciou-se o procedimento reajustando apenas a constante mais sensível do passo 2) e mantendo as demais constantes nos valores anteriormente ajustados; 4) prosseguiu-se dessa maneira acrescentando sucessivamente as outras constantes na ordem de maior sensibilidade até chegar a um ponto em que os valores dos desvios eram muito grandes, indicando que a constante adicional acrescentada não era significativamente sensível. É importante ressaltar que ao considerar apenas uma, duas ou três constantes como parâmetros ajustáveis, muda-se também o número de restrições não-lineares do modelo (as equações 3.7a-c), pois em alguns casos uma ou duas das restrições já estavam definidas e atingidas pois todas as variáveis da equação estavam especificadas. Isso altera também os graus de liberdade do sistema e foi levado em consideração ao se alterar o código.

4.2.5. Determinação dos parâmetros mais sensíveis (graficamente)

Graficamente é possível visualizar a ordem de sensibilidade das constantes ao utilizar-se a Eq. (3.6) para computar a densidade de corrente a partir do sobrepotencial e dos valores ajustados previamente para os parâmetros, mudando-se apenas o valor ajustado para cada constante uma por vez. O valor ajustado para as constantes foi aumentado em 1,1 a 1,5 vezes, observando-se que as restrições ainda fossem alcançadas (dentro de uma tolerância) e valores factíveis, isto é, positivos para a densidade de corrente fossem calculados de acordo com a Eq. (3.6).

4.2.6. Efeito dos parâmetros mais sensíveis nas distribuições de fração de cobertura

Para averiguar o impacto do valor das constantes de reação mais sensíveis nas distribuições de fração de cobertura, alterou-se o código original da seguinte forma: 1) fixou-se os valores das constantes de reação (as menos sensíveis nos seus valores originais e as mais sensíveis nos seus valores originais aumentados em até 10 vezes); e 2) rodou-se o algoritmo da *fmincon* buscando minimizar a SSE mudando apenas as frações de cobertura.

4.2.7. Cálculo dos desvios padrões dos coeficientes de transferência (α 's)

Os coeficientes de transferência são outros parâmetros de interesse e inicialmente foram assumidos constantes com base nos valores de Maia e Sousa (2016), como mostra a Tabela 4.4. Posteriormente, alterou-se o código de modo que todos os parâmetros foram fixados e apenas as constantes de reação mais sensíveis identificadas em 4.2.4 e os três coeficientes de transferências foram reajustados com *fmincon*. Sabe-se que os coeficientes de transferência

variam entre 0 e 1 (Sánchez-Monreal et al., 2017a). Porém, como já mencionado ao final da seção 3.2, os termos α_0 , α_1 e α_4 representam o coeficiente de transferência vezes o número de elétrons da reação, e portanto, nesse caso, os alfas variam de 0 a n, onde n é o número de elétrons da reação em questão. Os limites superior e inferior para os alfas também estão listados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Valores dos chutes iniciais e limites superior e inferior para os coeficientes de transferência.

| Parâmetro | Chute Inicial | Limite Inferior | Limite Superior |
|------------|---------------|-----------------|-----------------|
| α_0 | 0,5 | 0 | 2 |
| α_1 | 0,65 | 0 | 3 |
| α_4 | 0,5 | 0 | 1 |

4.2.8. Cálculo das velocidades de reação em função do sobrepotencial

Para se poder traçar relações entre qual reação fornece mais ou menos elétrons para a densidade de corrente a depender do sobrepotencial, as Eqs. (3.5a-e) foram usadas para se computar o valor da velocidade de reação para cada reação das Eqs. (3.4a-e) em função do sobrepotencial anódico. Isto foi feito após se ajustarem os valores dos parâmetros como foi descrito anteriormente.

4.3. Modelo *Fuzzy*

Além do modelo fenomenológico, um modelo *fuzzy* foi desenvolvido para captar os efeitos das propriedades do catalisador no desempenho da célula, ou seja, relacionar esses aspectos estruturais e eletrônicos e o potencial medido com a densidade de corrente medida da célula. O trabalho de Colmati et al. (2019) apresenta dados experimentais de aspectos estruturais e eletrônicos do catalisador Pt₃Sn/C, e, dentre eles, as seguintes propriedades de interesse foram identificadas: tamanho do cristalito, área superficial, presença de outra fase PtSn e intensidade integrada. Como as relações que governam os efeitos da estrutura do catalisador na cinética da reação são altamente complexas e não totalmente compreendidas, o modelo *fuzzy* pode ser muito útil para modelagem e previsão (Ross, 2010). Esse modelo pode descrever de forma qualitativa/semiquantitativa as relações entre os efeitos estruturais e eletrônicos do catalisador e o desempenho da célula, através do processo de inferência *fuzzy*.

4.3.1. *Processamento dos dados experimentais: dados de treinamento e validação e subconjunto de dados de 4 e 5 variáveis de entrada*

Os dados experimentais são do trabalho de Colmati et al. (2019) e continham no total 110 pontos experimentais para catalisadores Pt₃Sn como preparado, com tratamento térmico a 100, 200, 300, 400 e 500 °C e comercial ETEK. O tratamento térmico possibilitou alterar as propriedades do catalisador e, assim, verificar o efeito das mesmas na densidade de corrente desenvolvida pela célula. Dos 110 pontos experimentais apenas 47 continham dados para a intensidade integrada. Desta maneira, os dados foram divididos como segue:

- Dados totais (110 pontos experimentais) para compor o conjunto completo de dados para o FIS de 4 variáveis de entrada (tamanho do cristalito, área superficial, presença de outra fase PtSn e potencial); 96 pontos foram usados para treinamento e 14 para validação;

- Dados parciais (47 pontos experimentais) para compor o subconjunto parcial de dados para o FIS de 5 variáveis de entrada (tamanho do cristalito, área superficial, presença de outra fase PtSn., intensidade integrada e potencial); 41 pontos foram usados para treinamento e 7 para validação.

Para o FIS de 4 variáveis, 13% dos dados foram para validação, e para o FIS de 5 variáveis, foram 15%. Estes valores estão de acordo com outros encontrados na literatura. Rezazadeh et al. (2012), por exemplo, usaram 20% dos dados para validação. Foi importante fazer inclusão dos dados referentes à intensidade integrada através do subconjunto de 5 variáveis pois esta é uma propriedade eletrônica do catalisador, enquanto que as outras propriedades consideradas são estruturais.

4.3.2. Criação do FIS com a função ANFIS

O ajuste dos parâmetros do modelo *fuzzy* no MATLAB foi realizado através da função ANFIS, que gera um FIS do tipo Takagi-Sugeno e afina os parâmetros do sistema com base nos dados de treinamento fornecidos em formato matricial (no caso de FIS do tipo Sugeno, os antecedentes são conjuntos *fuzzy*, mas os consequentes são funções das variáveis independentes). O algoritmo de treinamento usa uma combinação dos métodos do mínimo quadrado e do gradiente descendente. Além disso, foi possível especificar opções adicionais de treinamento, como uma estrutura FIS inicial para afinamento, dados de validação para prevenir sobre-ajuste, dentre outros (MathWorks Inc., 2020d). A equação 4.4 mostra a sintaxe da função ANFIS.

$$[\text{fis1}, \text{trnError}, \text{ss}, \text{fis2}, \text{chkError}] = \text{anfis}(\text{trnData}, \text{opt}) \quad (4.4)$$

Os argumentos de saída da ANFIS são: *fis1*, o FIS gerado quando o erro dos dados de treino é mínimo; *trnError*, um vetor com os valores dos erros de treino por época de treinamento; *ss*, rastreador do tamanho do passo por época de treinamento; *fis2*, o FIS gerado quando o erro nos dados de validação é mínimo; e *chkError*, um vetor com os valores do erro nos dados de validação por época de treinamento. E os argumentos de entrada da função são: *trnData*, uma matriz com os dados de treino (sendo as variáveis de entrada nas primeiras colunas e a variável de saída na última coluna); e *opt*, que representa opções adicionais, como métodos, FIS inicial, adicionar dados de validação, especificar o número de épocas de treinamento, dentre outros (Mathworks Inc., 2020d).

Para gerar o FIS inicial foi usada a função *genfis*, na qual se especificou três funções de pertinência do tipo Gaussiana por variável de entrada. Isso foi feito para se evitar um número excessivo de regras e parâmetros *fuzzy*, o que pode causar *overfitting* e deixar o sistema muito pesado para rodar. A função do tipo Gaussiana foi escolhida por ter apenas dois parâmetros ajustáveis (c_i , a média da distribuição da FP e σ_i , o desvio padrão da distribuição). A equação (4.5) representa uma FP do tipo Gaussiana para uma variável de entrada X e regra i (Rezazadeh et al., 2012).

$$\mu_{Ai}(x) = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x - c_i}{\sigma_i}\right)^2} \quad (4.5)$$

4.3.2.1. Criação do FIS de 4 variáveis

Para a criação do FIS de 4 variáveis, considerou-se todos os pontos experimentais disponíveis e o método como descrito acima na seção 4.3.2.

4.3.2.2. Criação do sub-FIS de 5 variáveis

Para a criação do sub-FIS de 5 variáveis foram considerados apenas os pontos experimentais que continham dados para a intensidade integrada. Além disso, foram usados os valores ajustados para os parâmetros das FPs do FIS de 4 variáveis. Isto é, para as 4 variáveis que pertencem tanto ao FIS de 4 variáveis quanto ao sub-FIS de 5 variáveis, espera-se que o ajuste das FPs seja semelhante nos dois casos (FIS e sub-FIS) e que elas não sejam sensíveis à adição de uma nova variável (a intensidade integrada). Com isso, para a criação do FIS inicial do sub-FIS, usou-se para as 4 variáveis em comum (tamanho do cristalito, área superficial, presença de outra fase PtSn e potencial) os valores dos parâmetros como ajustados para o FIS completo de 4 variáveis. Para a intensidade integrada, as FPs para o FIS inicial foram geradas pela função *genfis*.

4.3.3. Validação e Otimização do FIS

4.3.3.1. Análise de superfícies de resposta

Para validar o desempenho do FIS criado e também realizar uma otimização das condições experimentais, isto é, de variáveis que poderiam ser alteradas referentes a propriedades do catalisador e condição de operação da célula a combustível (o potencial aplicado), foi feita uma análise de superfícies de resposta. Essas análises são empregadas em estudos com modelagem *neuro-fuzzy* para não apenas observar pontos de ótimo como também para avaliar possíveis comportamentos e relações entre as variáveis de entrada e como isso afeta a variável de saída de interesse, como feito por Torres (2021) e Chaibakhsh et al. (2011).

Para a implementação das superfícies utiliza-se o FIS para gerar valores de densidade de corrente (variável de saída) em função das variáveis de entrada, sendo que se mantém os valores de quase todas as variáveis de entrada constantes, exceto duas (isto é, análise do efeito das variáveis de entrada duas a duas). Pode-se então plotar gráficos em três dimensões da variável de saída em função das duas variáveis de entrada que foram variadas e alterar em diferentes rodadas as duas variáveis não-constantes. Alternativamente, ao invés de se usar diretamente a variável de saída do FIS (densidade de corrente) como métrica de desempenho da célula, pode-se usar a densidade de potência, que é obtida multiplicando-se a densidade de corrente pelo potencial da célula.

Os valores usados tanto para as variáveis mantidas constantes, quanto para os intervalos de variação para as variáveis que foram variadas foram obtidos observando-se os dados experimentais de Colmati et al. (2019) e fazendo uso das funções de pertinência ajustadas pelo FIS. Com isso, foi possível estabelecer quais valores de cada uma das variáveis de entrada estariam nas proximidades da máxima densidade de potência observada nos dados experimentais, e verificar (“recuperar”) a classificação desses valores em “Alto”, “Médio” ou “Baixo” usando as FPs. Os intervalos de variação foram estabelecidos considerando os valores nas proximidades da máxima densidade de potência observada como centro e expandindo para valores superiores e inferiores com base no parâmetro σ das FPs, que representa o desvio das curvas de pertinência.

4.3.3.2. *Particle Swarm Optimization (PSO) – otimização por enxame de partículas*

A PSO foi feita no *software* MATLAB, no qual o algoritmo é implementado através da função *particleswarm*, cuja sintaxe está descrita na Eq. (4.6).

$$[x, fval] = \text{particleswarm}(\text{fun}, \text{nvars}, \text{lb}, \text{ub}, \text{options}) \quad (4.6)$$

Onde x é o vetor com os valores ótimos das variáveis de entrada; $fval$ é o valor mínimo encontrado para a variável de saída; fun é a função a ser minimizada; $nvars$ é a dimensão (número de variáveis de entrada) de fun ; lb é um vetor com os limites inferiores das variáveis de entrada; ub é um vetor com os limites superiores das variáveis de entrada; e $options$ representa opções adicionais, como o número de iterações, os valores de y_1 e y_2 , tamanho do *swarm* (enxame), etc. (Mathworks Inc., 2021b).

No caso do sistema a ser otimizado neste trabalho, há duas considerações a fazer: 1) fun será implementada em um *function file* separado, pois nela será necessário fazer uso do FIS gerado em 4.3.2, que foi salvo como um arquivo *.fis*; 2) como deseja-se maximizar a densidade de corrente, será usada o negativo dela em fun , pois o algoritmo busca o mínimo da função.

5. Resultados e Discussão

Observações: 1) nos gráficos mostrados nesta seção o ponto (.) indica a separação decimal, ao invés da vírgula, devido à configuração do *software* MATLAB utilizado. Ao longo do texto e nas tabelas, entretanto, o decimal é representado como de costume com uma vírgula; 2) a notação E-x usado ao longo desta seção representa $\times 10^{-x}$. Por exemplo, 2,2E-2 representa $2,2 \times 10^{-2}$.

5.1. Modelo Ideal

Usando o modelo descrito pela Eq. (3.3b) e os valores dos parâmetros dados por Sousa et al. (2008), obteve-se o gráfico de sobrepotencial mostrado na Figura 5.1a. Os pontos experimentais foram calculados com base nos dados de Colmati (2007). Na Figura 5.1b, tem-se o ajuste obtido pela *fmincon* para os valores de α e j_0 . Observa-se que o modelo não tem um ajuste muito bom aos dados, como esperava-se por não considerar o mecanismo mais complexo de reação. Entretanto, o modelo ideal foi considerado inicialmente para se testar a utilização e sintaxe da *fmincon* em um modelo mais simples.

A Figura 5.1c é semelhante à Figura 5.1b e apenas plota os mesmos resultados em formato de curva de polarização (gráfico de sobrepotencial anódico versus densidade de corrente). Pode-se observar que o modelo ideal com base na equação Tafel não consegue se ajustar bem a baixos sobrepotenciais (abaixo de 0,1 V), o que leva a um descolamento da curva do modelo em relação aos dados experimentais. Como se sabe, a equação de Tafel não capta bem o comportamento da curva de polarização a sobrepotenciais abaixo de 50-100 mV (Zoski, 2007), o que novamente faz com que já se esperasse que o modelo ideal não fosse se ajustar bem aos dados experimentais.

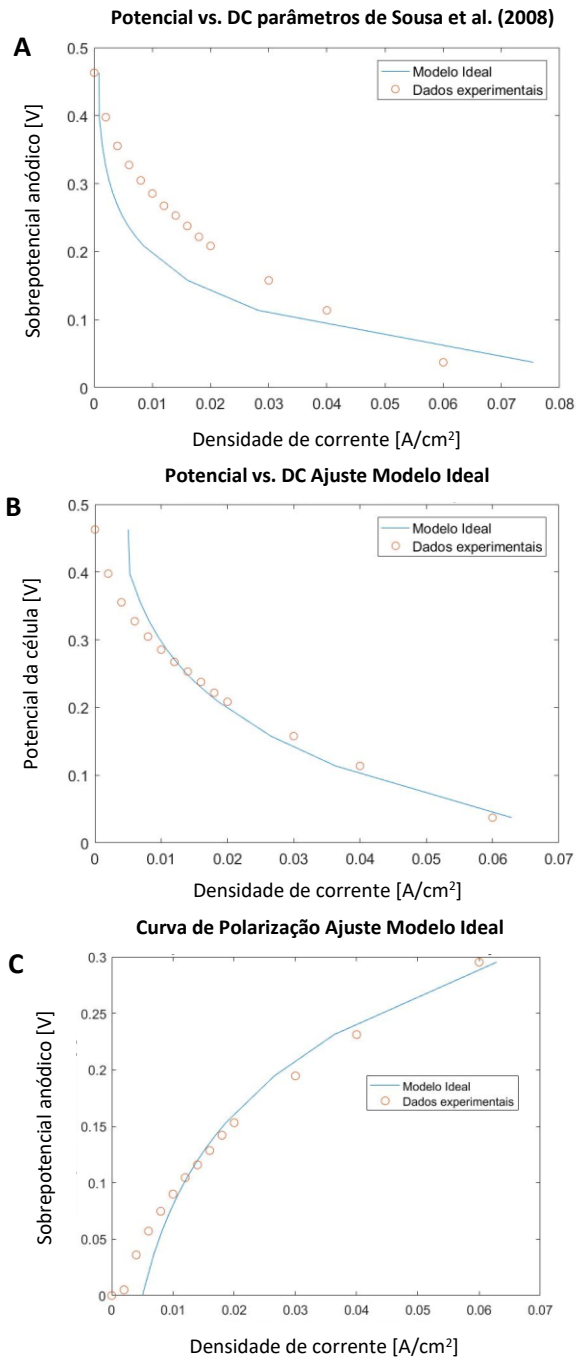


Figura 5.1. Curvas de potencial da célula versus densidade de corrente para o catalisador Pt₉Sn com o modelo ideal. (a) $\alpha = 0,48$ e $j_0 = 6,833 \times 10^{-4}$ A/cm² (de Sousa et al., 2008); (b) $\alpha = 0,27$ e $j_0 = 4,2 \times 10^{-3}$ A/cm² (regressão com *fmincon*); (c) sobrepotencial anódico versus densidade de corrente para os parâmetros ajustados em (b).

5.2. Modelo Realístico

5.2.1. Curvas de Polarização

As curvas de polarização obtidas para os 6 catalisadores considerados são mostradas nas Figuras 5.2a-f. Visualmente, nota-se um excelente ajuste entre o modelo (linha azul) e os dados experimentais (pontos vermelhos). O RMSE (*Root-mean-square error*) para cada ajuste está listado na Tabela 5.1 junto com o valor da SSE.

Tabela 5.1. Valor da SSE e RMSE para os ajustes de densidade de corrente com a *fmincon* para cada catalisador

| | Pt ₉ Sn | Pt ₄ Sn | Pt ₃ Sn | Pt ₂ Sn | PtSn ₃ | ETEK |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|-------|
| SSE [A/m ²] ² | 0,6779 | 265,94 | 244,9 | 7,95 | 88,79 | 70,40 |
| RMSE [A/m ²] | 0,22 | 4,21 | 4,04 | 0,71 | 2,36 | 2,04 |

O RMSE para os seis catalisadores estudados varia de 0,22 a 4,21 A/m² e representa a raiz quadrada da variância dos resíduos (erros), isto é, tem a mesma unidade da variável independente (densidade de corrente). Considerando que a magnitude dos valores de densidade de corrente varia de 0 a 1200 A/m² (0 a 0,12 A/cm²), temos que os valores obtidos para o RMSE são baixos relativos a esses valores. Isto confirma o bom ajuste observado visualmente pelas curvas de polarização para o modelo realístico proposto.

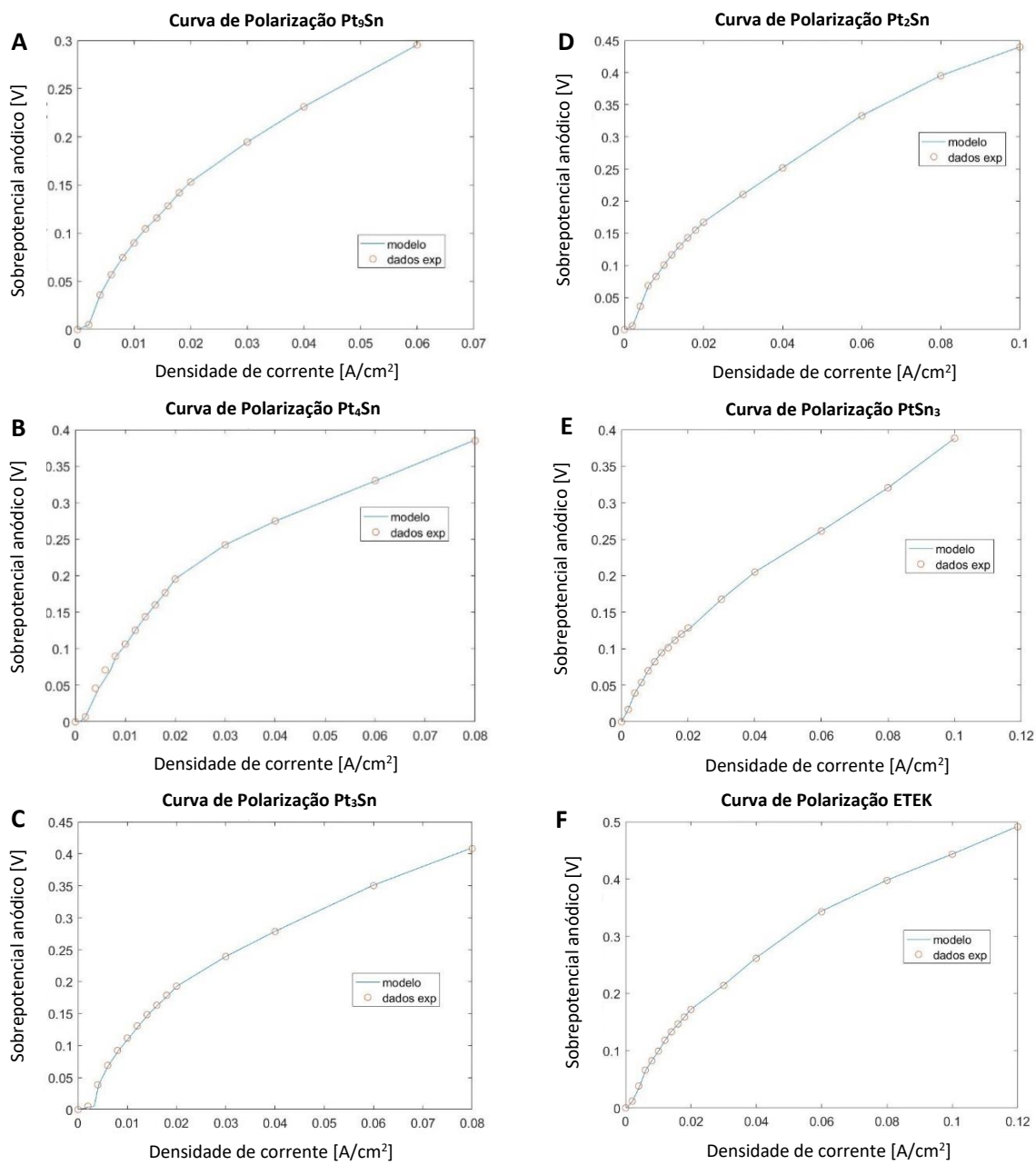


Figura 5.2. Curvas de polarização: dados experimentais e ajuste do modelo. (a) Pt₉Sn; (b) Pt₄Sn; (c) Pt₃Sn; (d) Pt₂Sn; (e) PtSn₃; (f) ETEK.

5.2.2. *Distribuição de frações de cobertura*

As Figuras 5.3a-f trazem as curvas de distribuição das frações de cobertura obtidas para cada catalisador. É importante mencionar que as linhas não indicam regressão ou ajuste; são apenas para facilitar a visualização dos pontos (“guia aos olhos”), os quais representam os valores ajustados pela *fmincon* para a fração de cobertura de cada espécie adsorvida para cada valor de sobrepotencial medido. Os valores numéricos das frações podem ser vistos nas Tabelas do Apêndice B. Como era de se esperar, em se tratando de um ajuste inicial com elevado número de parâmetros ajustáveis, os desvios encontrados foram altos.

Como descrito na seção de métodos, o comportamento das distribuições foi mantido através das restrições nos limites superior e inferior dentro do observado na literatura. Observa-se que o comportamento é semelhante para todos os catalisadores Pt-Sn: a fração de CH_3CO adsorvido é alta a baixos sobrepotenciais e diminui conforme se aumenta o sobrepotencial, enquanto que as frações de OH e acetaldeído (CH_3CHO) adsorvidos são desprezíveis a baixos sobrepotenciais e aumentam com o sobrepotencial, porém o aumento é mais pronunciado para o acetaldeído.

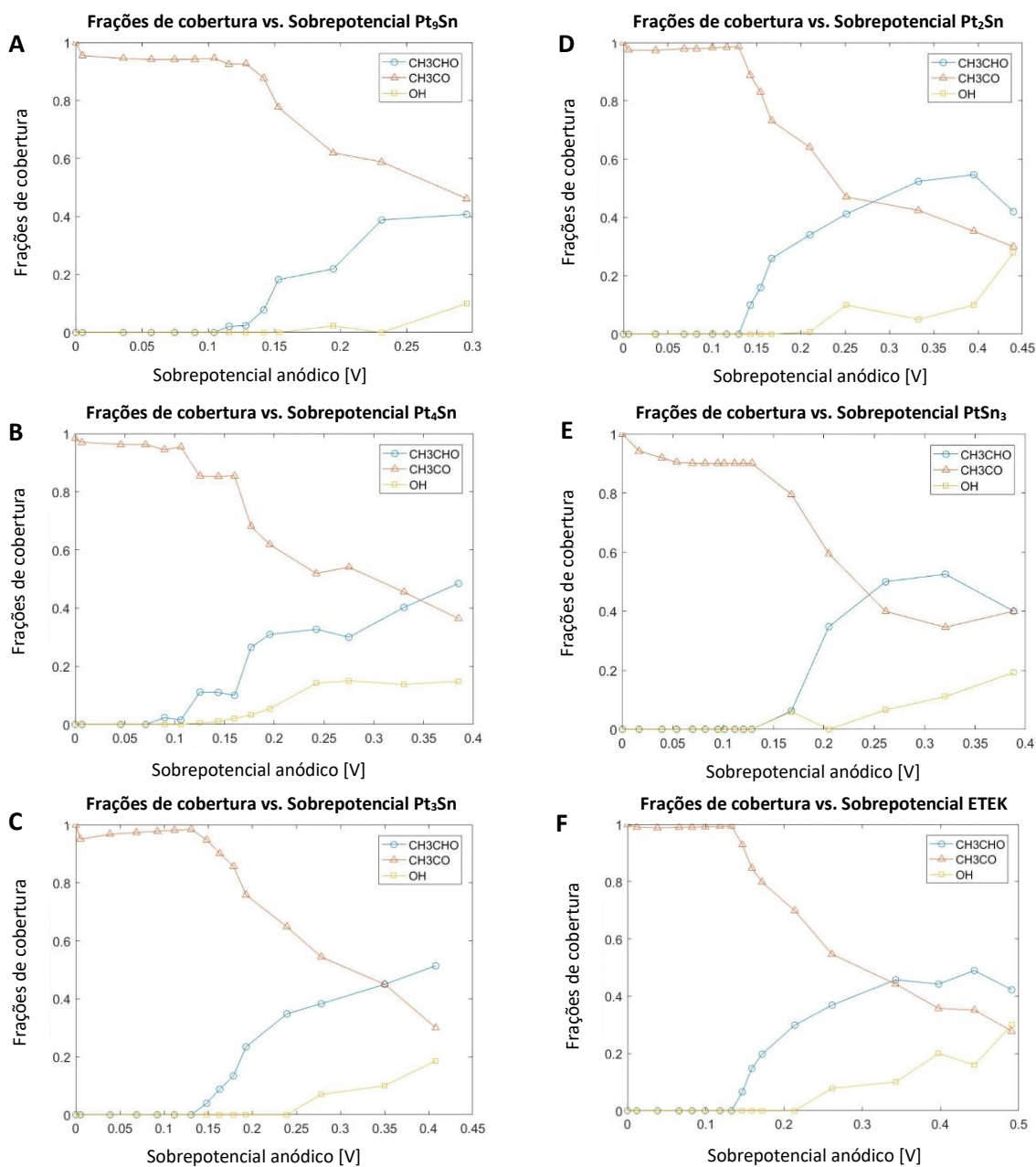


Figura 5.3. Distribuições de fração de cobertura: ajuste do modelo. (a) Pt₉Sn; (b) Pt₄Sn; (c) Pt₃Sn; (d) Pt₂Sn; (e) PtSn₃; (f) ETEK.

5.2.3. Sensibilidade paramétrica

No ajuste inicial, todos os parâmetros (frações de cobertura e constantes de velocidade de reação) foram incluídos e ajustados. Os valores ajustados para todos os parâmetros nesse primeiro ajuste estão listados nas Tabelas do Apêndice B. Vale ressaltar que, para os ajustes

seguintes, os valores usados para as frações de cobertura foram os valores ajustados nesse primeiro ajuste (mostrados nas Tabelas do Apêndice B). Para as constantes de reação, os valores e desvios obtidos para as mais sensíveis estão listados na Tabela 5.2 da seção 5.2.3.1, enquanto que para as demais constantes, seus valores foram fixados naqueles mostrados nas Tabelas do Apêndice B.

Considerou-se que um parâmetro mais sensível tem maior impacto no resultado do modelo e apresenta menor desvio padrão. Um parâmetro insensível ou pouco sensível, por outro lado, não afeta muito o modelo (seu valor pode variar bastante), e, portanto, tem um desvio padrão maior.

5.2.3.1. Desvios padrões dos parâmetros

A Tabela 5.2 mostra os valores ajustados, desvios padrões e magnitude de desvio (= desvio padrão/ valor ajustado) para as constantes mais sensíveis de cada catalisador considerado.

Como pode-se notar pela tabela, considerando todos os catalisadores, as constantes mais sensíveis foram k_1 , k_4 , e k_4' . Estas constantes estão associadas às reações de formação do CH_3CO adsorvido, e adsorção dissociativa da água (direta e reversa), respectivamente. Pittayaporn et al. (2019) também encontraram que k_4 estava, justamente, entre as constantes mais sensíveis para catalisadores de Pt e Sn.

Tabela 5.2. Valor ajustado e desvio para as constantes mais sensíveis para diferentes catalisadores de Pt e Sn

| Catalisador | Constante | Unidade | Valor Ajustado | Desvio Padrão | Magnitude do Desvio |
|--------------------|------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| Pt ₉ Sn | k ₄ | mol/m ² .s | 2,17×10 ⁻⁴ | 7,15×10 ⁻⁵ | 0,33 |
| | k ₄ ' | mol/m ² .s | 10,0 | 0,272 | 0,027 |
| Pt ₄ Sn | k ₄ | mol/m ² .s | 0,0059 | 2,21×10 ⁻⁵ | 0,0037 |
| | k ₄ ' | mol/m ² .s | 0,211 | 0,0088 | 0,042 |
| Pt ₃ Sn | k ₁ | m/s | 1,45×10 ⁻⁶ | 2,87×10 ⁻⁸ | 0,02 |
| | k ₄ | mol/m ² .s | 0,0014 | 2,55×10 ⁻⁴ | 0,18 |
| Pt ₂ Sn | k ₁ | m/s | 2,11×10 ⁻⁶ | 1,04×10 ⁻⁷ | 0,049 |
| | k ₄ ' | mol/m ² .s | 10,0 | 0,858 | 0,086 |
| PtSn ₃ | k ₄ | mol/m ² .s | 2,34×10 ⁻³ | 3,98×10 ⁻⁶ | 0,0017 |
| | k ₄ ' | mol/m ² .s | 4,80×10 ⁻² | 0,0056 | 0,12 |
| ETEK | k ₁ | m/s | 2,91×10 ⁻⁶ | 3,01×10 ⁻⁷ | 0,10 |
| | k ₄ ' | mol/m ² .s | 10,0 | 2,47 | 0,25 |

Os catalisadores Pt₉Sn, Pt₄Sn e PtSn₃ apresentaram as mesmas duas constantes como parâmetros mais sensíveis: k₄, k₄'.

5.2.3.2. Visualização gráfica dos efeitos dos parâmetros mais sensíveis

Nas Figuras 5.4a-f, a curva de polarização para os catalisadores está apresentada para diferentes cenários: os pontos experimentais, o ajuste com *fmincon* (como ilustrado nas Figuras 5.2a-f), e o cálculo com todos os parâmetros nos seus valores ajustados, exceto cada uma das constantes mais sensível, as quais foram aumentadas uma por vez. Ressalta-se que, para todos

os catalisadores, a constante k_5 (relativa à dessorção do ácido acético) foi o terceiro parâmetro mais sensível após as duas primeiras constantes listadas na Tabela 5.2. Porém, esse parâmetro foi bem menos sensível do que os outros dois, apresentando desvios de magnitudes maiores e, por isso, não foi incluído na Tabela. Nas Figuras 5.4a-f, entretanto, este parâmetro foi considerado para efeitos de comparação com os dois parâmetros mais sensíveis.

Para o catalisador Pt_9Sn , observa-se na Figura 5.4a que aumentar o valor de k_5 quase não tem efeito na curva de polarização relativo ao ajuste original (linha amarela), enquanto que aumentar k_4' (o parâmetro mais sensível) teve o maior desvio (curva verde), seguido por k_4 , o segundo parâmetro mais sensível (curva azul). Isso corrobora a ordem de sensibilidade das constantes com base no cálculo do desvio padrão, como mostra a Tabela 5.2. Comparando a magnitude dos desvios padrões dos parâmetros apresentados nas Tabela 5.2 com os desvios vistos nas Figuras 5.4a-f, pode-se ver que para todos os catalisadores o método visual está de acordo com o resultado de ordem de sensibilidade obtido com base nos cálculos de desvio padrão dos parâmetros.

As constantes k_1 e k_4 , ambas representando reações de oxidação (liberam elétrons), tiveram o efeito de reduzir o sobrepotencial (para uma mesma densidade de corrente) quando seus valores foram aumentados, ou seja, para um mesmo sobrepotencial, aumentar essas constantes aumenta a densidade de corrente desenvolvida pela célula. Isto faz sentido se considerarmos que um valor maior para essas constantes significa que a reação correspondente ocorre a uma taxa maior, liberando mais elétrons e ampliando, portanto, a densidade de corrente. Para k_4' , que representa uma reação de redução (consome elétrons), o oposto é observado: um aumento nessa constante causa um aumento do sobrepotencial a uma DC constante, ou uma redução da DC a sobrepotencial constante.

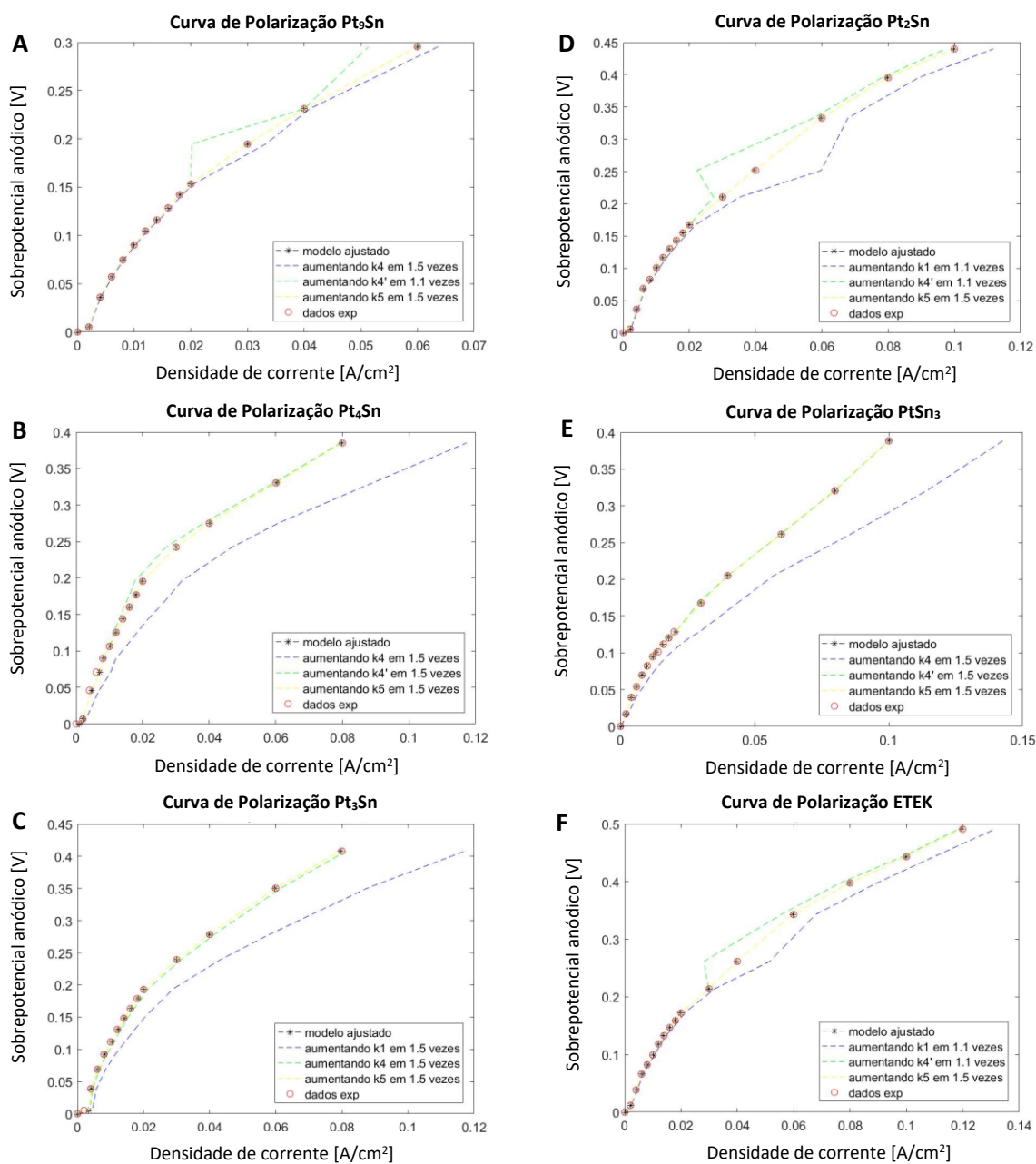


Figura 5.4. Efeito de se aumentar as constantes mais sensíveis na curva de polarização. (a) Pt₉Sn; (b) Pt₄Sn; (c) Pt₃Sn; (d) Pt₂Sn; (e) PtSn₃; (f) ETEK.

Pode-se observar nas Figuras 5.4a-f alguns “degraus” nas curvas de polarização obtidas quando se aumentou o valor das constantes mais sensíveis (as curvas azul, verde e amarela). Isso se deve ao fato de que as curvas das frações de cobertura não são lisas, refletindo nos comportamentos (“degraus”) observados nas curvas de polarização.

5.2.3.3. Efeito dos parâmetros mais sensíveis na distribuição de frações de cobertura

A Figura 5.5 traz uma comparação entre as distribuições de fração de cobertura para o modelo original (ver Figura 5.3a) e para um reajuste aumentando-se os valores das constantes mais sensíveis para o catalisador Pt₉Sn. Pode-se ver que, no geral, as frações de cobertura de CH₃CO e CH₃CHO aumentaram e de OH reduziram quando os valores das constantes foram aumentados.

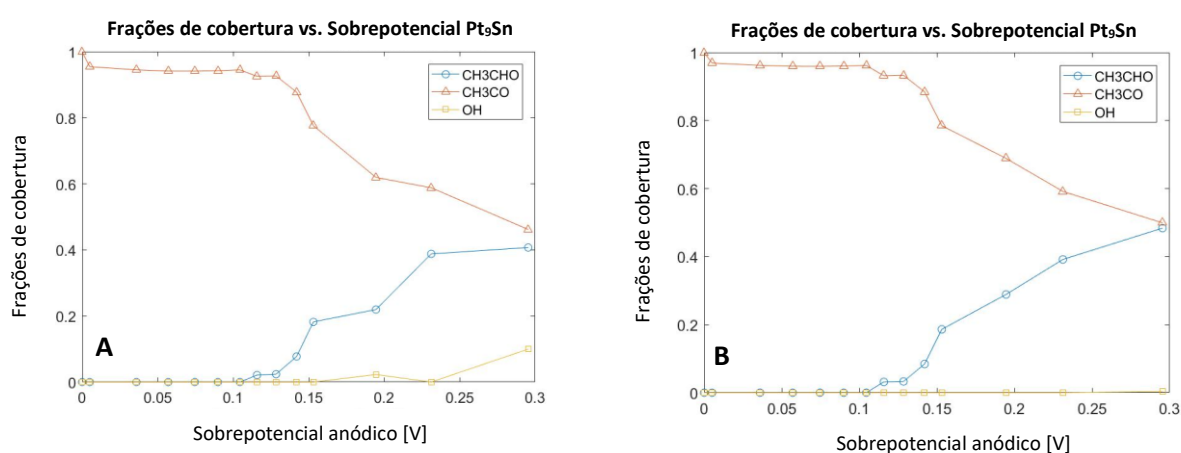


Figura 5.5. Efeito de aumentar os k 's mais sensíveis (k_4 , k_4' e k_5) em 10 vezes na distribuição das frações de cobertura para o catalisador Pt₉Sn: (a) valores ajustados mostrados na Tabela 5.2; (b) valores aumentados em 10 vezes.

As Figuras no Apêndice C mostram essa mesma comparação para os demais catalisadores. No geral, se observou o mesmo comportamento, as frações de OH adsorvido diminuem, e as de CH₃CO e aldeído aumentam, muito embora esse aumento seja bastante moderado.

Pittayaporn et al. (2019) encontraram para um catalisador Pt₃Sn a 0,03 A/cm² (um sobrepotencial aproximado de 0,2 V) que a fração de OH reduziu consideravelmente de 0,7 para 0,2 (lembrando que o modelo destes autores considera adsorção de OH em um sítio ativo distinto, por isso o valor da fração é maior), a de CH₃CHO aumentou de 0,15 para 0,45, e a de CH₃CO reduziu de 0,85 para 0,52 quando a constante equivalente à k_5 foi aumentada em 10

vezes de $1,8 \times 10^{-4}$ para $1,8 \times 10^{-3}$ mol/s.m². Para o catalisador Pt₉Sn (Figura 5.5), por comparação, a um sobrepotencial de 0,2 V, as frações mudaram de ~ 0,01 a zero, de 0,23 a 0,3, e de 0,61 a 0,67, para OH, CH₃CHO e CH₃CO, respectivamente. Para OH e CH₃CHO, qualitativamente, o comportamento observado na Figura 5.5 e nas Figuras do Apêndice C foi semelhante ao do trabalho de Pittayaporn et al. Porém, um comportamento oposto foi observado para a fração de CH₃CO, o que pode ser explicado pela diferença entre os mecanismos de reação utilizados pelos autores e neste projeto de mestrado.

5.2.3.4. *Desvios padrões dos coeficientes de transferência (α 's)*

Os valores ajustados e desvios padrões para as constantes mais sensíveis e os coeficientes de transferência estão listados na Tabela 5.3 para o catalisador Pt₉Sn. Os valores para os demais catalisadores estão nas Tabelas do Apêndice D.

Comparando os valores ajustados e desvios para as constantes para o catalisador Pt₉Sn da Tabela 5.2 com os valores da Tabela 5.3, observa-se que incluir os coeficientes de transferência como parâmetros variáveis do modelo não afetou a ordem de sensibilidade das constantes, e tão pouco afetou o valor ajustado para as duas constantes mais sensíveis (k_4 e k_4'). Nota-se também que no caso do catalisador Pt₉Sn, os alfas são parâmetros sensíveis do modelo, tão sensíveis ou até mais sensíveis do que k_4 e k_4' . Os valores ajustados para os alfas estão, dentro da margem do desvio, dentro dos valores originalmente usados nos outros ajustes (valores esses de Maia e Sousa (2016) da Tabela 4.4).

Tabela 5.3. Valores ajustados e desvios padrões para os constantes mais sensíveis e os coeficientes de transferência para o catalisador Pt₉Sn

| Parâmetro | Unidade | Valor ajustado | Desvio padrão | Magnitude do desvio |
|------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|---------------------|
| k ₄ | mol/m ² .s | 2,36×10 ⁻⁴ | 2,117×10 ⁻⁵ | 0,090 |
| k ₄ ' | mol/m ² .s | 9,8760 | 0,1606 | 0,016 |
| α ₀ | N/A | 0,4981 | 0,0015 | 0,0030 |
| α ₁ | N/A | 0,7061 | 0,0415 | 0,059 |
| α ₄ | N/A | 0,5019 | 0,0022 | 0,0044 |

Para os demais catalisadores, como exposto nas Tabelas do Apêndice D, a inclusão dos alfas como parâmetros ajustáveis não alterou significativamente os valores ajustados para as constantes mais sensíveis (comparar com os valores na Tabela 5.2 com aqueles do Apêndice D), porém, para Pt₃Sn, Pt₂Sn e ETEK, afetou a ordem de sensibilidade das constantes. A magnitude dos desvios, em geral, foi bem maior, o que ocorre quando se tem mais parâmetros ajustáveis em um modelo. Para todos os demais catalisadores, com exceção do Pt₄Sn, os valores reajustados para os alfas ficaram próximos aos valores originais. Para o Pt₄Sn, os valores de α₀ e α₄ foram próximos dos valores de Maia e Sousa (2016), apenas o de α₁ ficou um pouco mais distante: 0,5 ± 0,1 versus o original de 0,65.

5.2.4. *Velocidades de reação em função do sobrepotencial anódico*

Para fins de observar a contribuição de cada reação, em termos de elétrons liberados ou consumidos, para a densidade de corrente desenvolvida em função do sobrepotencial anódico, foram feitos gráficos de velocidade de reação em função do sobrepotencial, como mostram as

Figuras 5.6a-f para diferentes catalisadores de Pt e Sn. Apenas as reações que apresentaram as constantes de reação mais sensíveis (como listadas na Tabela 5.2) foram consideradas, pois são as reações com menor grau de incerteza associado. Ressalta-se que a velocidade de reação é uma quantidade tida como positiva, mas que no caso da velocidade de reação R_4' (relativa à reação de dessorção do OH adsorvido), ela envolve o consumo de elétrons, portanto essa reação tende a desfavorecer a produção de corrente.

Percebe-se que R_4' exibe velocidade de reação mais elevada para os catalisadores Pt₉Sn, Pt₂Sn e ETEK (Figuras 5.6a, d e f). Entretanto, para Pt₂Sn e ETEK, o desfavorecimento devido ao consumo de elétrons de R_4' é contrabalanceado por R_1 , a qual libera 3 mols de e⁻ por mol-equivalente de reação (Eq.(3.4c)). O catalisador Pt₉Sn foi, dentro os seis catalisadores estudados, aquele que apresentou pior desempenho (Colmati, 2007), fato esse que pode ser relacionado ao desfavorecimento por R_4' (equilíbrio da reação de adsorção da água deslocado no sentido reverso).

Para os catalisadores nos quais R_4 é uma das reações mais sensível (Figuras 5.6a, b, c e e), a velocidade de reação de R_4 aumenta com o sobrepotencial anódico. Como os diferentes tipos de reações que podem ocorrer na eletro-oxidação do etanol são dependentes do sobrepotencial aplicado, é importante mencionar que a prevalência de R_4 a sobrepotenciais mais elevados está de acordo com o que se observa eletroquimicamente (Hitmi et al., 1994; dos Anjos, 2007). O catalisador de melhor desempenho foi o PtSn₃ (Colmati, 2007), e com base na Figura 5.6e, pode-se ver que a geração de corrente está associada com maior certeza à reação de adsorção dissociativa da água (R_4), contando também com baixo desfavorecimento pela reação reversa (R_4').

Nota-se nas Figuras 5.6 que algumas curvas apresentam grandes oscilações, e estas ocorrem pelo fato de as distribuições de fração de cobertura não serem lisas (Figuras 5.3a-f).

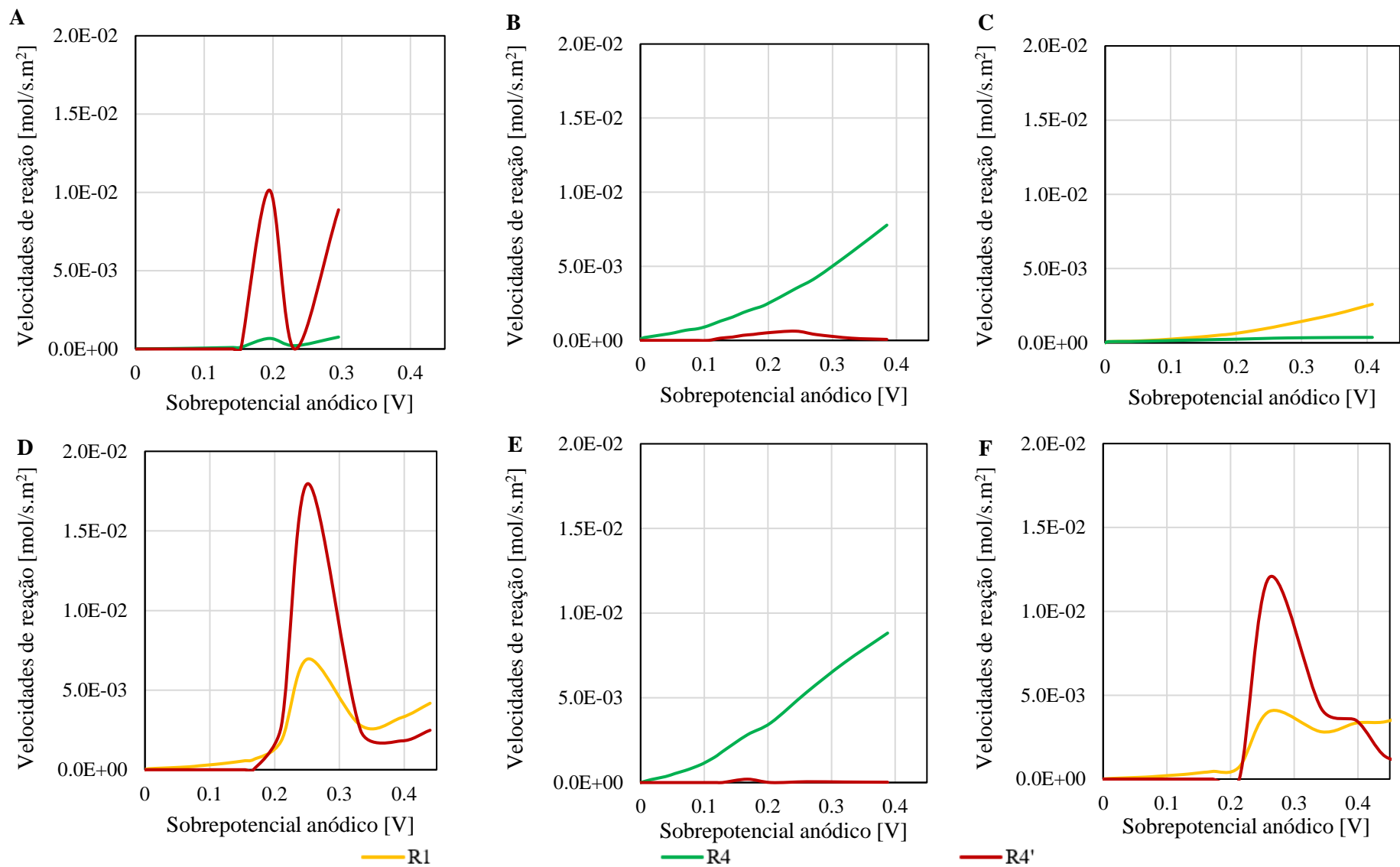


Figura 5.6. Velocidade de reação vs. sobrepotencial anódico para diferentes catalisadores: A) Pt₉Sn; B) Pt₄Sn; C) Pt₃Sn; D) Pt₂Sn; E) PtSn₃; F) ETEK.

5.3. Modelo *Fuzzy*

5.3.1. Modelo de 4 variáveis de entrada

Para este FIS foram consideradas 4 variáveis de entrada – tamanho do cristalito, área superficial, presença de outra fase PtSn e potencial – com 3 funções de pertinência por variável de entrada. Isso resultou em $3^4 = 81$ regras *fuzzy*, já que as regras se dão por combinação entre as FPs de entrada. O tempo de processamento foi de menos de 1 minuto e o RMSE mínimo durante o treinamento foi de $5,94 \times 10^{-4}$ A/cm².

5.3.1.1. Funções de Pertinência

As funções de pertinência ajustadas pela ANFIS para as variáveis de entrada estão mostradas na Figura 5.7. Os valores dos parâmetros das FPs estão na Tabela 5.4 (que aparece mais adiante, na seção 5.3.2.1).

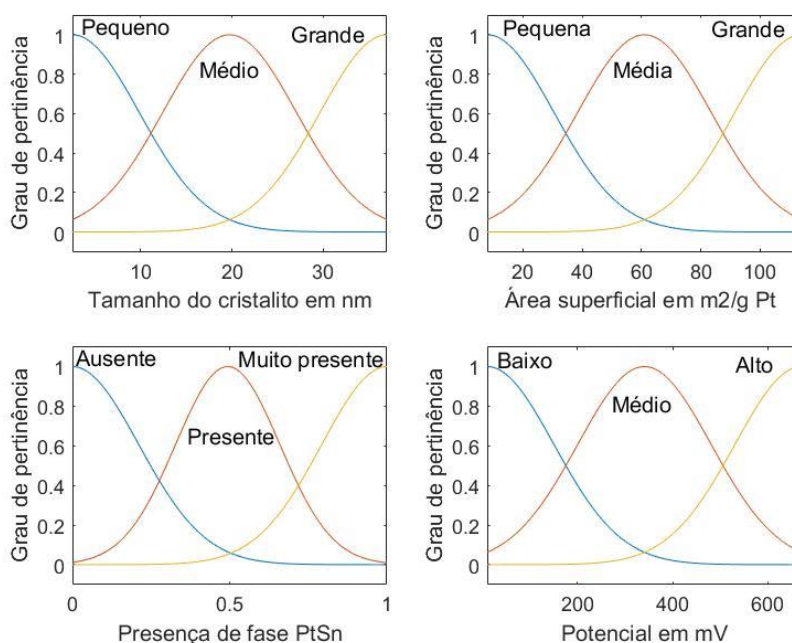


Figura 5.7. Funções de pertinência ajustadas pela ANFIS para o modelo de 4 variáveis.

5.3.1.2. Comparação entre saídas do modelo e dos dados (treinamento e validação)

As Figuras 5.8a-b trazem, respectivamente, gráficos com o valor de saída calculado pelo FIS de 4 variáveis versus o valor experimental para a densidade de corrente, ambos em A/cm^2 , para os dados de treinamento e validação.

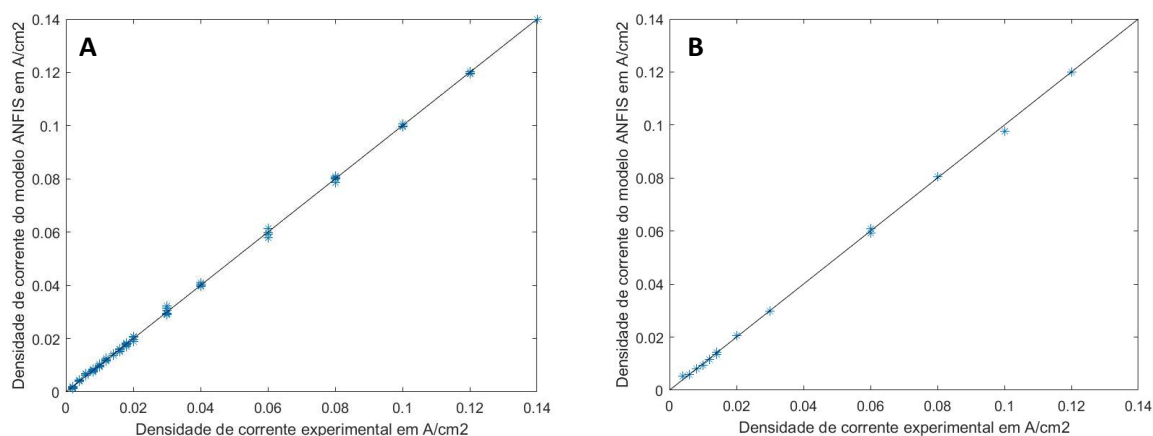


Figura 5.8. Comparando a saída (densidade de corrente em A/cm^2) calculada pelo FIS de 4 variáveis com os valores experimentais para cada ponto experimental para: (a) os dados de treinamento e (b) dados de validação.

Observa-se que o valor mínimo de RMSE durante o treinamento ($5,94 \times 10^{-4} A/cm^2$) é bastante pequeno quando comparado com a magnitude da variável de saída, que varia de 0 a $0,14 A/cm^2$. Isso confirma um ajuste muito bom para os dados de treinamento, assim como se vê pelo gráfico na Figura 5.8a. Vê-se também que o ajuste para os dados de validação (Figura 5.8b) também foi muito bom, com RMSE mínimo de validação de $8,40 \times 10^{-4} A/cm^2$, indicando que o FIS de 4 variáveis consegue se adaptar bem a novos valores de entrada, ou seja, não houve *overfitting* do sistema. Vale lembrar que a função ANFIS dá como ajuste final para os parâmetros do FIS gerado os valores obtidos na época em que se teve o erro mínimo nos dados de validação.

5.3.1.3. *Densidade de corrente em função das 4 variáveis de entrada*
(*treinamento e validação*)

Nas Figuras 5.9a-b estão plotados os valores calculados usando-se o FIS de 4 variáveis para a densidade de corrente e seus correspondentes valores experimentais versus cada uma das variáveis de entrada para os dados de treinamento e validação, respectivamente. O excelente ajuste para todas as variáveis de entrada mostra que a estrutura do FIS gerado conseguiu captar o impacto de cada uma delas na densidade de corrente.

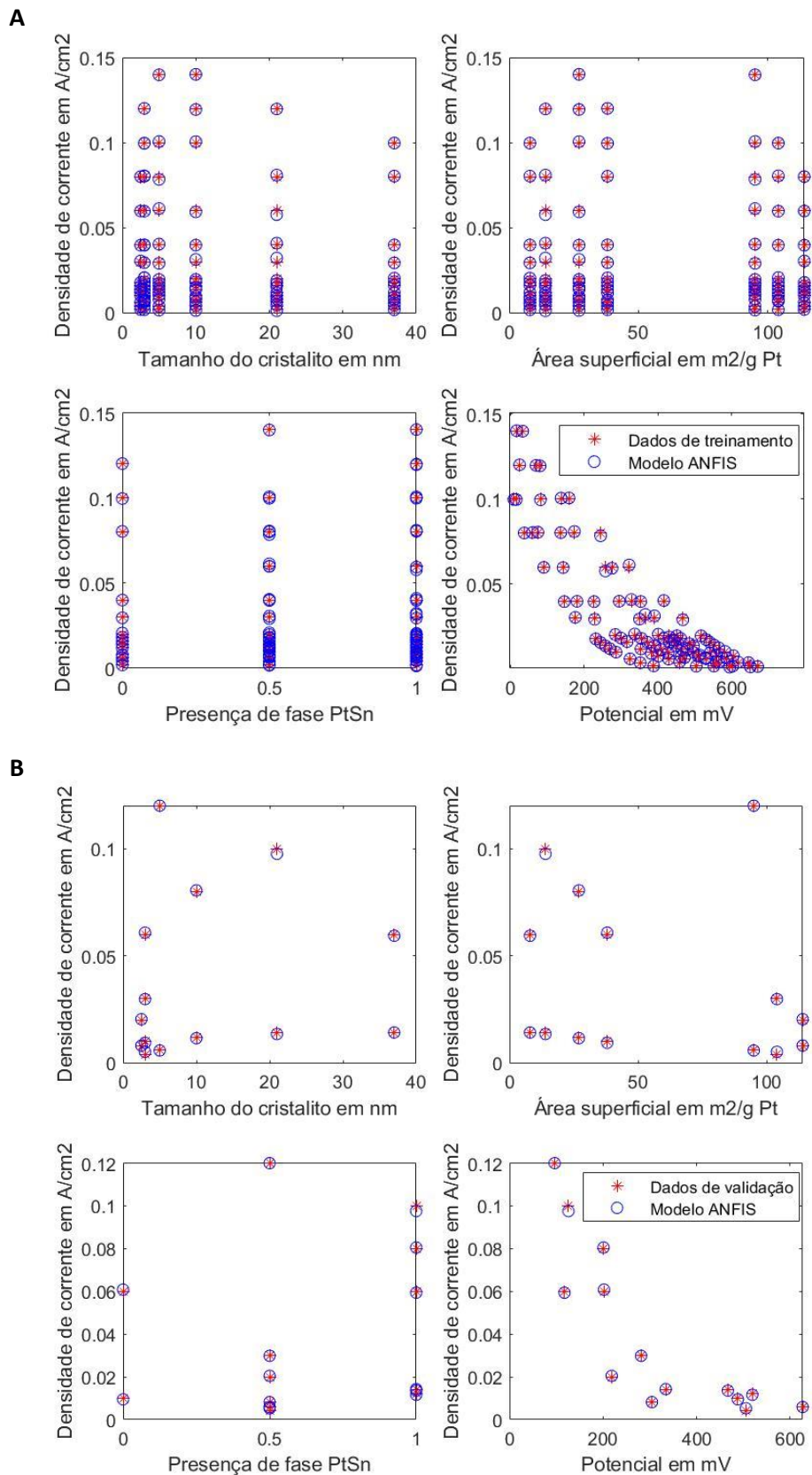


Figura 5.9. Gráficos da variável de saída (densidade de corrente) versus cada variável de entrada (FIS de 4 variáveis): tamanho do cristalito, área superficial, presença de outras fases PtSn e potencial da célula para: (a) dados de treinamento e (b) dados de validação.

5.3.2. *Modelo de 5 variáveis de entrada (sub-FIS)*

Para este FIS foram consideradas 5 variáveis de entrada – tamanho do cristalito, área superficial, presença de outra fase PtSn, intensidade integrada e potencial – com 3 funções de pertinência por variável de entrada. Isso resultou em $3^5 = 243$ regras *fuzzy*, já que as regras se dão por combinação entre as FPs de entrada. O tempo de processamento foi de por volta de 3:30 minutos e o RMSE mínimo durante o treinamento foi de $2,72 \times 10^{-4}$ A/cm².

5.3.2.1. *Funções de Pertinência*

As funções de pertinência ajustadas pela ANFIS com o sub-FIS de 5 variáveis para as variáveis de entrada estão mostradas na Figura 5.10. Os valores dos parâmetros das FPs estão na Tabela 5.4, junto com os valores para o FIS de 4 variáveis. Ao se observar as FPs da Figura 5.10 deve-se atentar para o fato de que as escalas no eixo x são diferentes daquelas da Figura 5.7 para o FIS de 4 variáveis, pois as funções para tamanho de cristalito, área superficial, presença de outra fase PtSn e potencial para o FIS de 4 variáveis e o de 5 variáveis são basicamente as mesmas. Inclusive, lendo-se os valores ajustados para os parâmetros das FPs da Tabela 5.4, pode-se ver mais claramente que os valores ajustados para sigma e mu (os dois parâmetros de uma FP do tipo Gaussiana) foram bastante próximos para o FIS de 4 variáveis e o sub-FIS de 5 variáveis. Isto indica que a adição da intensidade integrada como variável de entrada não alterou o ajuste para as outras 4 variáveis consideradas anteriormente. Portanto, todas as variáveis são relevantes para a estrutura do FIS.

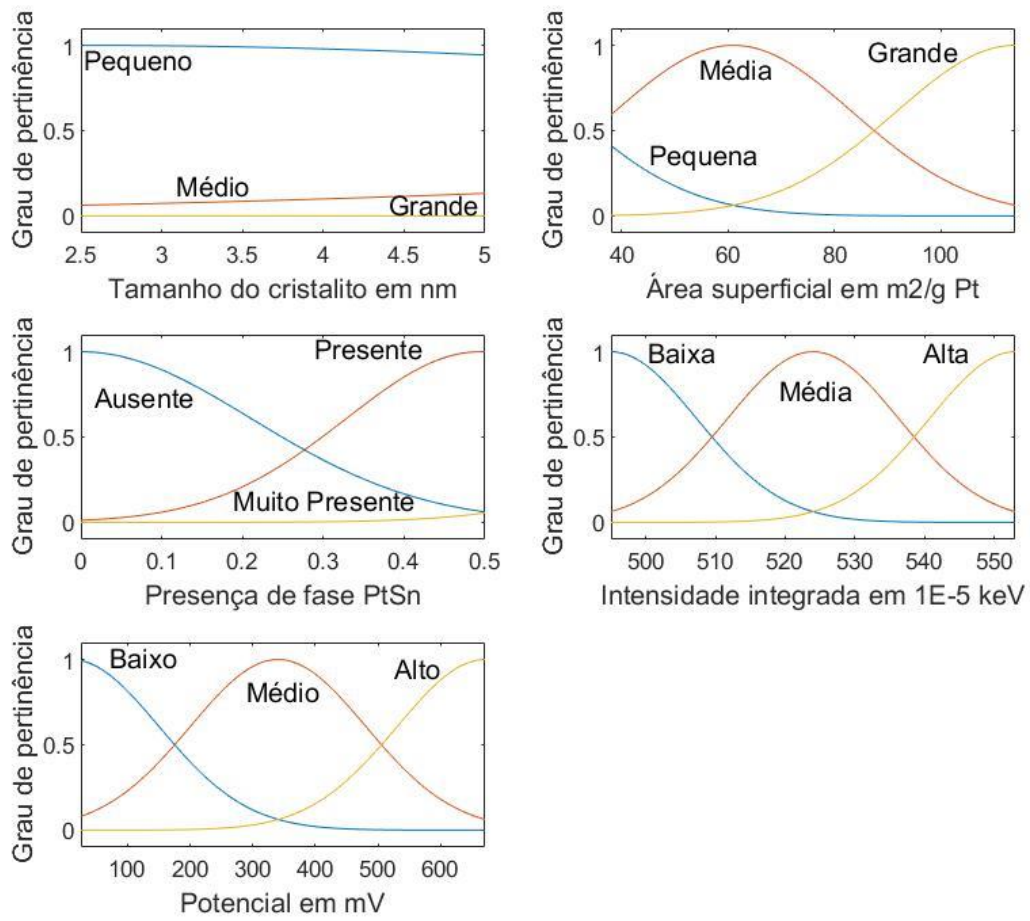


Figura 5.10. Funções de pertinência ajustadas pela ANFIS para o modelo de 5 variáveis.

Tabela 5.4. Valores ajustados para os parâmetros das funções de pertinência de entrada do FIS de 4 variáveis e sub-FIS de 5 variáveis

| Variável de entrada | Função de Pertinência | FIS de 4 variáveis | | Sub-FIS de 5 variáveis | |
|--|-----------------------|--------------------|-------|------------------------|-------|
| | | sigma | mu | sigma | mu |
| Tamanho do cristalito (nm) | <i>Pequeno</i> | 7,326 | 2,5 | 7,326 | 2,5 |
| | <i>Médio</i> | 7,334 | 19,75 | 7,336 | 19,75 |
| | <i>Grande</i> | 7,325 | 37 | 7,325 | 37 |
| Área superficial (m ² /g Pt) | <i>Pequena</i> | 22,51 | 8 | 22,51 | 8 |
| | <i>Média</i> | 22,51 | 61 | 22,51 | 61 |
| | <i>Grande</i> | 22,51 | 114 | 22,51 | 114 |
| Presença de fase PtSn (Sem unidade) | <i>Ausente</i> | 0,211 | 0,000 | 0,231 | 0,008 |
| | <i>Presente</i> | 0,166 | 0,494 | 0,181 | 0,488 |
| | <i>Muito presente</i> | 0,209 | 1,002 | 0,228 | 0,995 |
| Intensidade integrada (10 ⁻⁵ keV) | <i>Baixa</i> | N/A | N/A | 12,32 | 495 |
| | <i>Média</i> | N/A | N/A | 12,32 | 524 |
| | <i>Alta</i> | N/A | N/A | 12,32 | 553 |
| Potencial (mV) | <i>Baixo</i> | 140,4 | 10,0 | 140,4 | 10,0 |
| | <i>Médio</i> | 140,4 | 340,5 | 140,4 | 340,5 |
| | <i>Alto</i> | 140,4 | 671 | 140,4 | 671 |

5.3.2.2. Comparação entre saídas do modelo e dos dados (treinamento e validação)

As Figuras 5.11a-b trazem, respectivamente, gráficos com o valor de saída calculado pelo sub-FIS de 5 variáveis versus o valor experimental para a densidade de corrente, ambos em A/cm^2 , para os dados de treinamento e validação. Nota-se que, assim como no FIS de 4 variáveis, o sub-FIS também obteve excelentes ajustes, tanto para os dados de treinamento quanto os de validação. O RMSE mínimo de treinamento foi $2,72 \times 10^{-4} A/cm^2$, e o de validação foi $1,50 \times 10^{-3} A/cm^2$, mostrando o bom ajuste e indicando que a estrutura do sub-FIS consegue se adaptar e obter bons resultados com novos valores de entrada.

Além disso, o bom ajuste da estrutura do sub-FIS de 5 variáveis demonstra que foi possível incluir com sucesso o efeito da intensidade integrada, uma variável importante pois considera as propriedades eletrônicas do catalisador, sem afetar as outras variáveis de entrada e mesmo com menos dados experimentais disponíveis para esta variável.

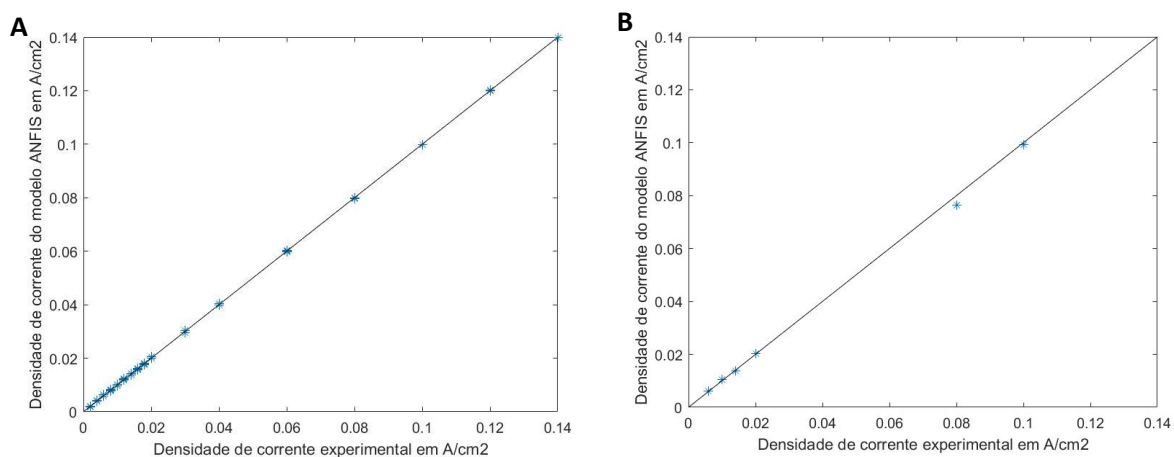


Figura 5.11. Comparando a saída (densidade de corrente em A/cm^2) calculada pelo FIS de 5 variáveis com os valores experimentais para cada ponto experimental para: (a) os dados de treinamento e (b) dados de validação.

5.3.2.3. *Densidade de corrente em função das 5 variáveis de entrada*
(*treinamento e validação*)

Nas Figuras 5.12a-b estão plotados os valores calculados usando-se o FIS de 5 variáveis para a densidade de corrente e seus correspondentes valores experimentais versus cada uma das variáveis de entrada para os dados de treinamento e validação, respectivamente. Aqui observa-se também excelentes ajustes entre dados e o modelo do sub-FIS de 5 variáveis para todas as variáveis de entrada, mostrando que a estrutura do sub-FIS obteve sucesso em captar o efeito de cada uma das entradas na densidade de corrente.

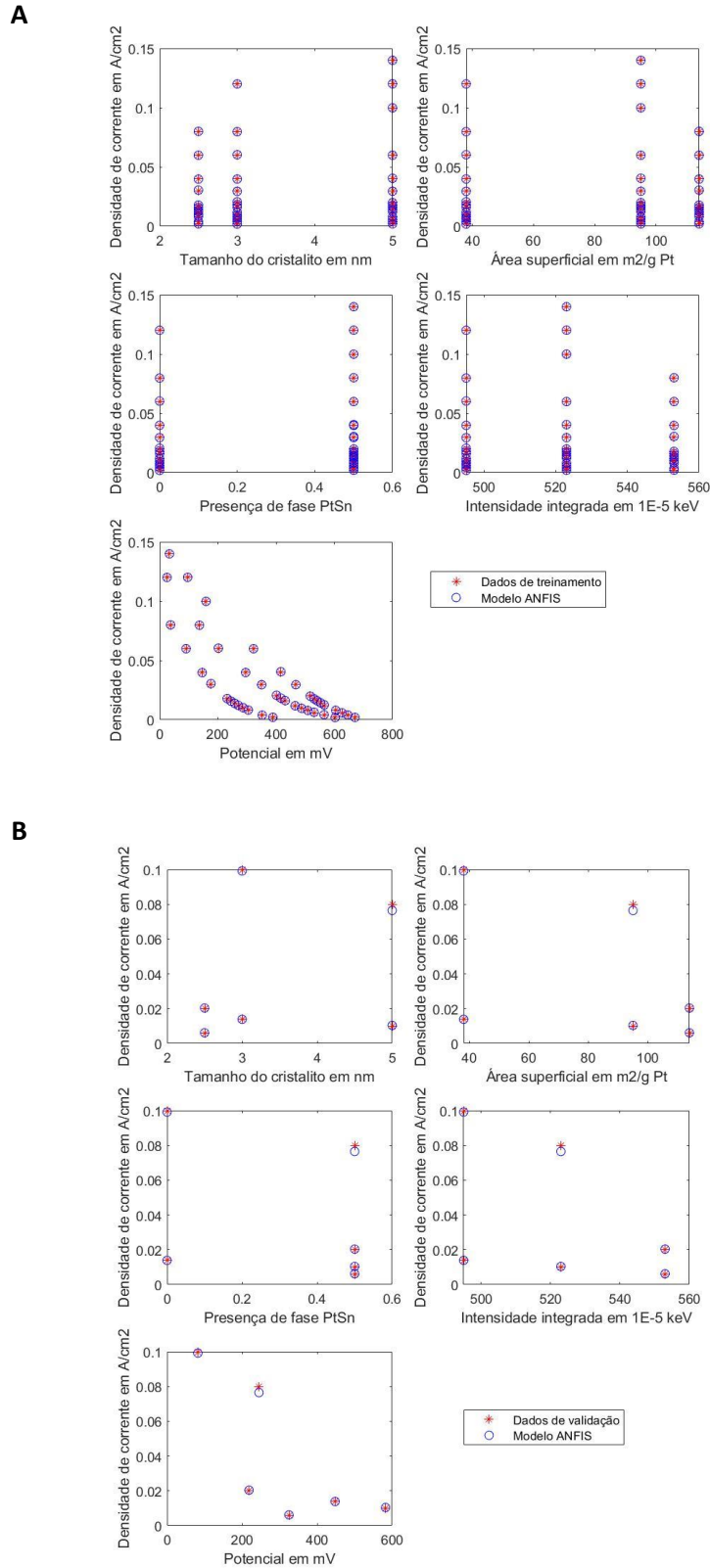


Figura 5.12. Gráficos da variável de saída (densidade de corrente) versus cada variável de entrada (sub-FIS de 5 variáveis): tamanho do cristalito, área superficial, presença de outra fase PtSn, intensidade integrada e potencial da célula para: (a) dados de treinamento e (b) dados de validação.

5.3.3. *Validação e Otimização do FIS*

5.3.3.1. *Análises de superfícies de resposta*

As Figuras 5.13a-c, 5.14a-c e 5.15a-c mostram as superfícies de resposta obtidas analisando-se as 5 variáveis de entrada (tamanho do cristalito, área superficial, presença da fase PtSn, intensidade integrada e potencial) duas a duas, isto é, variando o valor de duas delas enquanto se mantém os valores das três restantes constantes. Os valores usados para as variáveis de entrada tanto em seus valores fixos, quanto para o intervalo de variação estão listados na Tabela 5.5. Essa tabela também traz o valor linguístico associado a esses valores numéricos com base nas funções de pertinência da Figura 5.10 do sub-FIS com 5 variáveis. Observa-se que em alguns gráficos o intervalo foi expandido quando se notava uma tendência de platô em uma das direções. Vale um comentário a respeito do valor linguístico para a variável presença de fase PtSn. Como listado na Tabela 5.4, os valores linguísticos são “ausente”, “presente” e “muito presente”. A distinção entre presente e muito presente deu-se com base nas análises do trabalho de Colmati et al. (2019).

As variáveis tamanho do cristalito e área superficial são correlacionadas, pois conforme uma aumenta, a outra reduz. Portanto, análises que levassem em consideração a variação de uma delas enquanto a outra estava fixa, deveriam levar em conta que em termos realísticos, não seria possível atingir uma mudança muito grande em uma variável se a outra permanece constante. Por isso, optou-se por não variar essas duas variáveis junto com as outras. Ao invés disso, variou-se as outras três variáveis (presença de fase PtSn, intensidade integrada e potencial) duas a duas, a diferentes valores fixos de tamanho do cristalito e área superficial que fossem fisicamente possíveis. Com base no valor médio e intervalos mostrados na Tabela 5.5, testou-se 3 condições de tamanho do cristalito e área superficial: 5,0 nm e 95 m²/g Pt; 2,5 nm

e 114 m²/g Pt; e 10,0 nm e 38,5 m²/g Pt. As Figuras 5.13a-c, 5.14a-c e 5.15a-c refletem, respectivamente, cada uma dessas 3 condições.

Tabela 5.5. Valores usados nas superfícies de resposta para o sub-FIS de 5 variáveis

| Variável de entrada | Unidade | Valor médio (valor, se fixo) | Intervalo | Valor linguístico |
|-----------------------|----------------------|------------------------------|------------|-------------------|
| Tamanho do cristalito | nm | 5,0 | 2,5 – 10,0 | Baixo |
| Área superficial | m ² /g Pt | 95 | 38,5 – 114 | Média-grande |
| Presença de fase PtSn | Sem unidade | 0,5 | 0,0 – 0,7 | Presente |
| Intensidade integrada | 10 ⁻⁵ keV | 523 | 495 – 553 | Média |
| Potencial | mV | 245 | 200 – 480 | Médio |

Como referência para a interpretação das Figuras 5.13a-c, 5.14a-c e 5.15a-c, deve-se ter em mente que o valor máximo obtido experimentalmente no trabalho de Colmati et al. (2019) para a densidade de potência foi de 19,6 mW/cm² para tamanho do cristalito de 5,0 nm e área superficial de 95 m²/g Pt. Nota-se nas Figuras 5.13a-c (para tamanho de cristalito de 5,0 nm) que os pontos de máximo alcançados geralmente ocorrem com um valor da densidade de potência por volta de 19-20 mW/cm² e a valores de potencial de ~ 250 mV, presença de fase PtSn de 0,5 e intensidade integrada de ~ 525×10⁻⁵ keV, que são bem próximos aos valores ótimos experimentais. Dessa forma, tem-se uma validação do FIS de 5 variáveis, pois como

mostram as superfícies, os pontos de densidade de potência máxima foram encontrados em condições semelhantes às experimentais de Colmati et al. (2019).

Quando se reduz o tamanho do cristalito a 2,5 nm (e aumenta-se a área superficial a 114 m²/g Pt), como mostrado nas Figuras 5.14a-c, observa-se um aumento nos valores de densidade de potência, com picos que se aproximam de 25 mW/cm². Isso seria esperado, pois um aumento na área superficial proporciona maior área para reação. O formato das superfícies de resposta não muda consideravelmente em relação aos das Figuras 5.13a-c e os valores ótimos das variáveis se mantêm semelhantes, com 0,5 para a presença da fase PtSn e ~525-530×10⁻⁵ keV para a intensidade integrada. Apenas o potencial mudou um pouco, com valor ótimo um pouco acima de 300 mV.

O oposto ocorre quando se aumenta o tamanho do cristalito a 10,0 nm (e reduz-se a área superficial): a densidade de potência cai a valores por volta de 4-5 mW/cm², como vê-se nas Figuras 5.15a-c. O formato das superfícies de resposta se mantém semelhante ao dos outros dois casos, exceto para a curva em função da intensidade integrada e presença da fase PtSn (Figura 5.15a), a qual apresenta dois picos: um de 5 mW/cm² a intensidade integrada de 525×10⁻⁵ keV e presença de PtSn a 0,5, de forma parecida com os outros dois casos; e outro de 8 mW/cm² a baixa intensidade integrada e com fase PtSn ausente. De acordo com Colmati et al. (2007), a fase PtSn exibe menor atividade catalítica para a oxidação do etanol. Portanto, se esperaria que quanto menos dela estivesse presente, melhor seria o desempenho da célula (maior densidade de potência). No caso de cristalito de tamanho 10,0 nm, pode-se observar a melhora na densidade de potência com a diminuição da presença da fase PtSn. Entretanto, essa melhora não chega a superar o efeito de se ter um cristalito menor (maior área superficial), indicando que as variáveis área superficial e tamanho do cristalito têm um efeito maior no desempenho da célula do que a presença da fase PtSn.

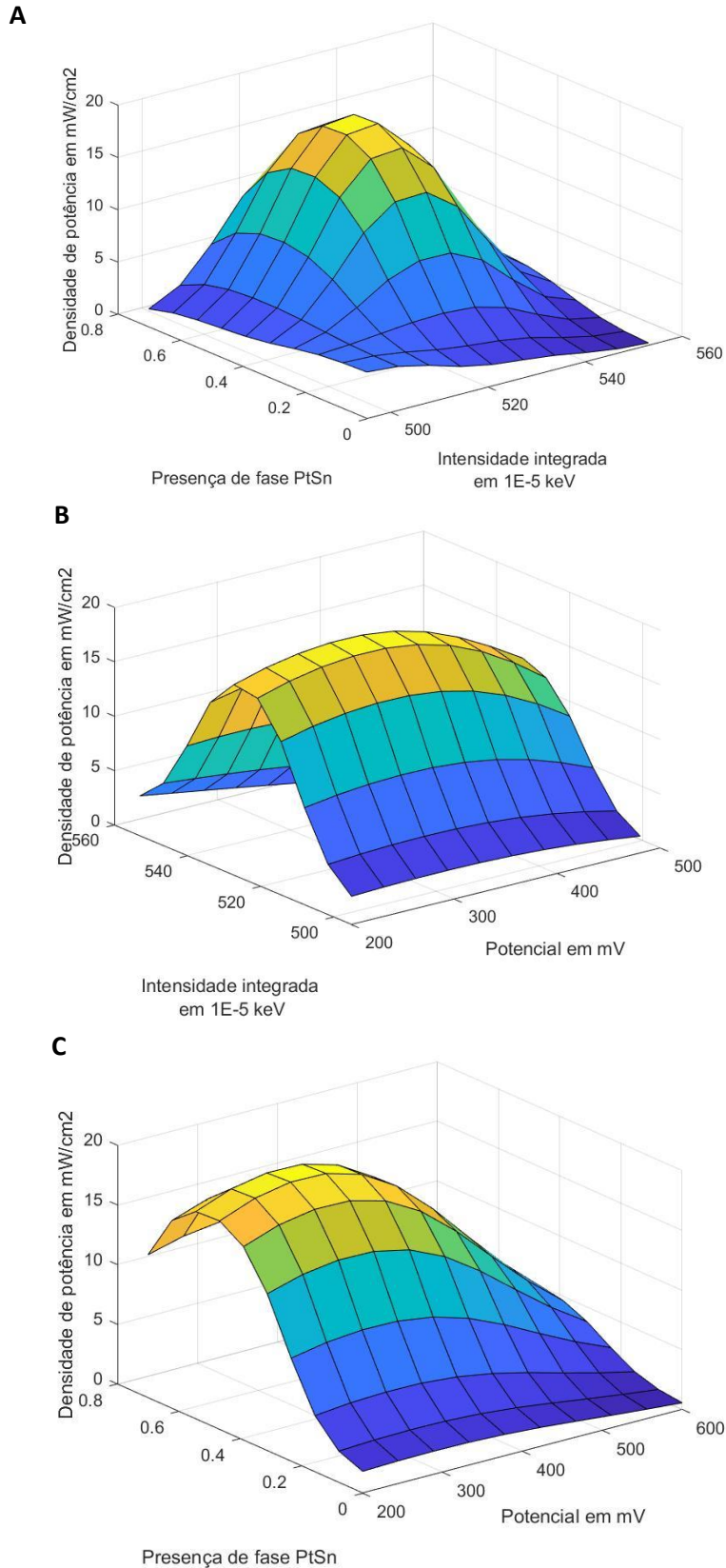


Figura 5.13. Superfícies de resposta para a densidade de potência a tamanho do cristalito de 5,0 nm e área superficial de 95 m²/g Pt, variando: (a) presença de fase PtSn e intensidade integrada; (b) intensidade integrada e potencial (c) presença de fase PtSn e potencial.

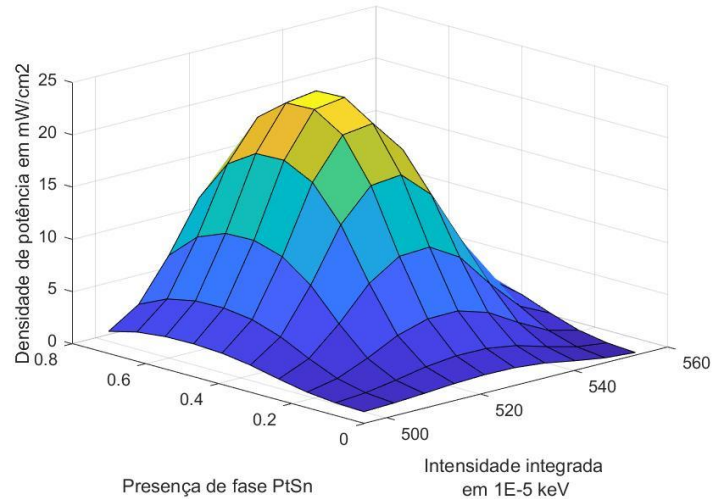
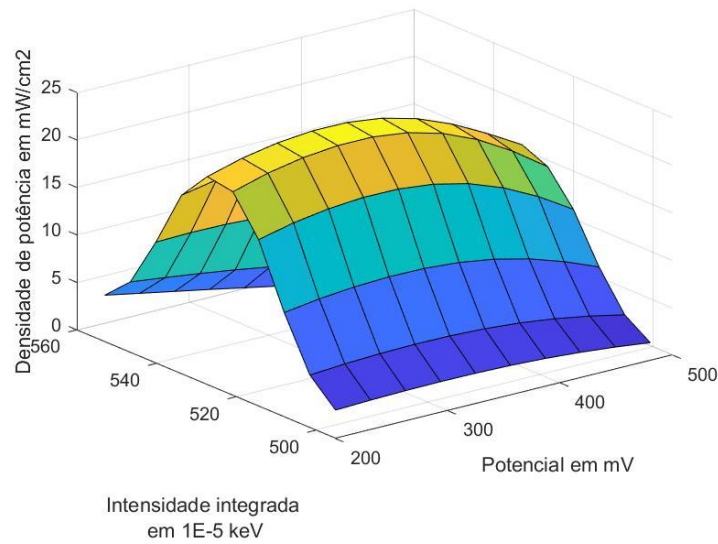
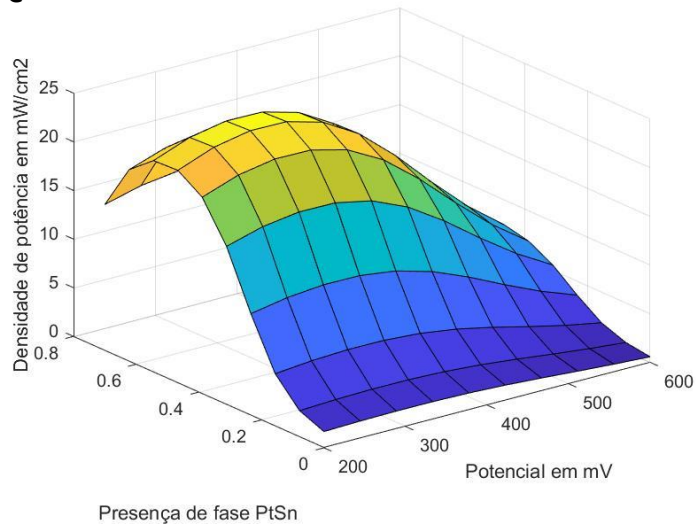
A**B****C**

Figura 5.14. Superfícies de resposta para a densidade de potência a tamanho do cristalito de 2,5 nm e área superficial de 114 m²/g Pt, variando: (a) presença de fase PtSn e intensidade integrada; (b) intensidade integrada e potencial (c) presença de fase PtSn e potencial.

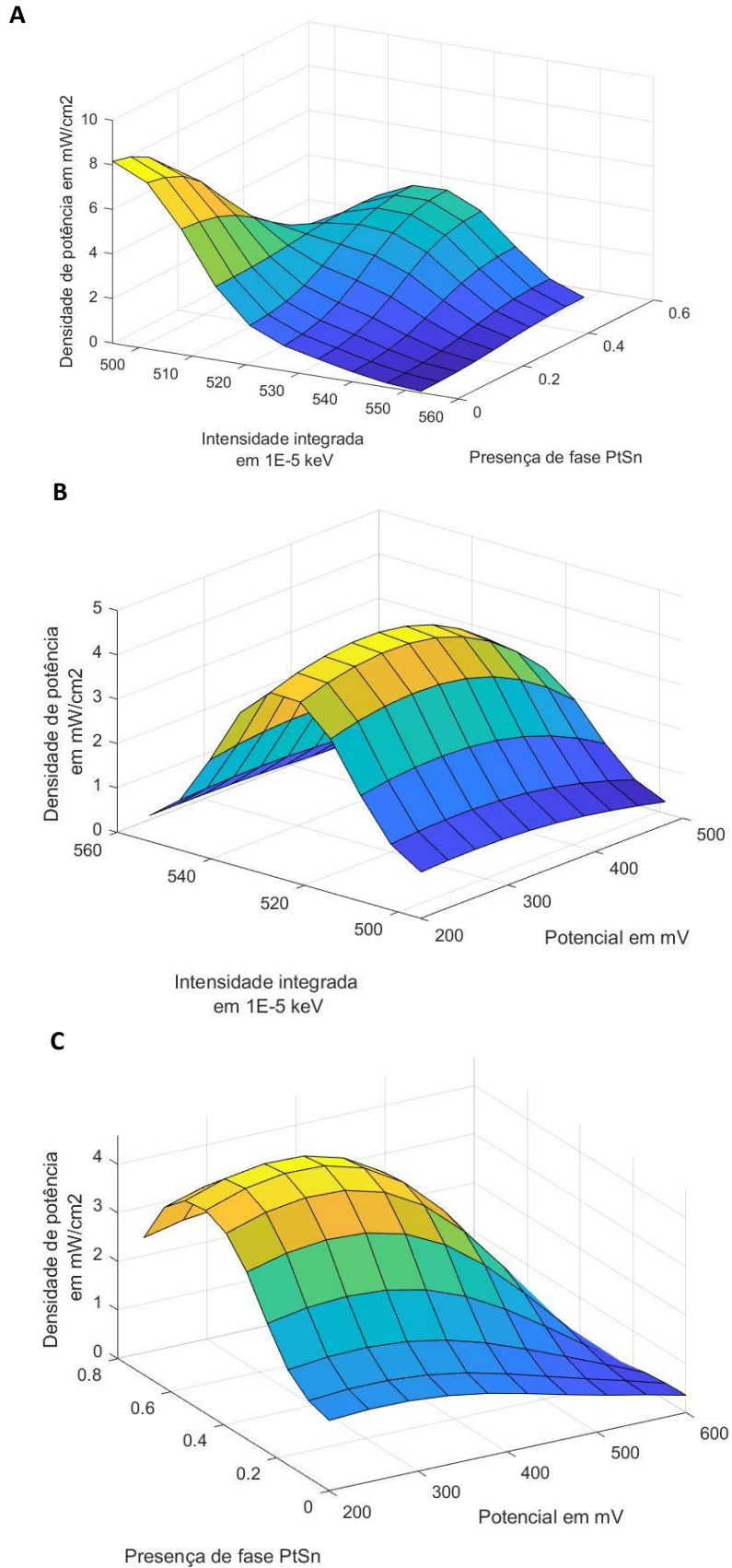


Figura 5.15. Superfícies de resposta para a densidade de potência a tamanho do cristalito de 10,0 nm e área superficial de 38,5 m²/g Pt, variando: (a) presença de fase PtSn e intensidade integrada; (b) intensidade integrada e potencial (c) presença de fase PtSn e potencial.

A intensidade integrada teve, no geral, valores ótimos de 525×10^{-5} keV. Já o potencial teve valores ótimos no intervalo de 250-320 mV, sendo que a uma área superficial maior, de $114 \text{ m}^2/\text{g Pt}$, e tamanho de cristalito de 2,5 nm (e intensidade integrada entre 520 e 530×10^{-5} keV e presença de fase PtSn de 0,5), um potencial de ~ 310 -320 mV proporciona uma densidade de potência de quase $25 \text{ mW}/\text{cm}^2$.

5.3.3.2. Otimização com PSO

Uma otimização com *Particle Swarm* (enxame de partículas) também foi feita para o FIS de 5 variáveis. A Tabela 5.6 traz os valores ótimos encontrados quando o espaço de busca foi limitado pelos intervalos listados na Tabela 5.5. Diferentemente do método de análise por superfície de resposta, no qual se varia as variáveis de entrada duas a duas, na PSO é possível variar todas as variáveis simultaneamente em um hiperespaço dimensional. Os resultados obtidos com PSO corroboram o que se observou nas superfícies de resposta: que a densidade de potência máxima de $24,3 \text{ mW}/\text{cm}^2$ é alcançada quando se tem um cristalito de menor tamanho (2,5 nm), correspondendo a uma área superficial maior ($114 \text{ m}^2/\text{g Pt}$), um potencial de 309 mV, intensidade integrada de 525×10^{-5} keV, e presença de fase PtSn de 0,5.

Tabela 5.6. Valores ótimos para o FIS de 5 variáveis com PSO

| Variável | Unidade | Valor |
|-----------------------|----------------------|-------|
| Tamanho do cristalito | nm | 2,5 |
| Área superficial | m ² /g Pt | 114 |
| Presença de fase PtSn | Sem unidade | 0,5 |
| Intensidade integrada | 10 ⁻⁵ keV | 524,7 |
| Potencial | mV | 308,8 |
| Densidade de potência | mW/cm ² | 24,33 |

6. Conclusão

O modelo realístico obteve muito bons ajustes para todos os catalisadores estudados com valores baixos de RMSE e ainda predizendo as distribuições de cobertura com comportamento de acordo com trabalhos da literatura (base experimental).

As constantes de reação mais sensíveis foram k_1 , k_4 e k_4' , relacionadas, respectivamente, à reação de formação do CH_3CO adsorvido, adsorção dissociativa da água (direta) e dessorção de OH (inversa). Os catalisadores Pt_9Sn , Pt_4Sn e PtSn_3 tiveram as mesmas constantes mais sensíveis (k_4 e k_4').

Um aumento no valor de k_1 e k_4 leva à redução do potencial por estas constantes estarem relacionadas a reações que liberam elétrons, e o oposto é observado quando se aumenta o valor de k_4' , que é associado a uma reação que consome elétrons.

Ao se reajustar o modelo com valores aumentados para as constantes mais sensíveis, observou-se uma redução na fração de cobertura de OH e um aumento nas frações de CH_3CO e acetaldeído. A inclusão dos coeficientes de transferência de carga como parâmetros ajustáveis do modelo não alterou significativamente o valor ajustado anteriormente para as constantes mais sensíveis e, no geral, não alterou a ordem de sensibilidade dessas constantes. Também foi possível observar que os valores reajustados para os coeficientes de transferência não foram muito diferentes daqueles usados como valores fixos nos ajustes iniciais.

Com a análise das velocidades de reação foi possível identificar que o deslocamento do equilíbrio da reação de adsorção dissociativa da água no sentido reverso desfavorece a eletro-oxidação do etanol em Pt_9Sn , Pt_2Sn e ETEK, sendo tal fator contrabalanceado pela formação de CH_3CO adsorvido, reação que libera 3 elétrons, para Pt_2Sn e ETEK. A adsorção dissociativa da água apresenta velocidade de reação crescente com o sobrepotencial, de acordo com o que se observa eletroquimicamente.

As estruturas dos FIS de 4 e 5 variáveis apresentaram excelentes ajustes aos dados experimentais. A inclusão da intensidade integrada como variável de entrada adicional não afetou os ajustes para as outras variáveis de entrada e, assim, foi possível criar um modelo mais abrangente e relevante que inclui uma propriedade eletrônica do catalisador.

As análises de superfícies de resposta, corroboradas com a otimização com enxame de partículas, mostraram que para maximizar a densidade de potência o maior efeito vem de se reduzir o tamanho dos cristalitos (aumentando, portanto, a área superficial). Potenciais médios e intensidade integrada média também são favoráveis. Além disso, a presença da fase PtSn em quantidade moderada não chega a ser desfavorável. Com esses valores foi possível prever a otimização da densidade de potência a $24,3 \text{ mW/cm}^2$, frente ao valor máximo experimental de $19,6 \text{ mW/cm}^2$.

7. Recomendações para trabalhos futuros

Para trabalhos futuros, sugere-se usar o modelo cinético realístico em estudos/modelos mais complexos das células, isto é, modelos que incluam aspectos de transferência de massa/calor e outras camadas da célula. Com seus parâmetros já bem definidos, a parte cinética do modelo já está bem consolidada.

Neste trabalho, foi considerado que o efeito da correlação entre os parâmetros do modelo realístico não era significativo, o que foi observado na prática enquanto se executava o algoritmo da *fmincon* para os ajustes em que os valores das frações de cobertura já haviam sido fixados. Entretanto, pode-se pensar em realizar uma análise complementar mais formal do efeito da correlação entre esses parâmetros, em especial no caso de ajuste que inclua as frações de cobertura como parâmetros ajustáveis.

Adicionalmente, modelos intermediários entre o modelo ideal e o modelo realístico propostos neste trabalho podem ser estudados. Tais modelos poderiam investigar se o uso da equação de Tafel junto com a hipótese de oxidação incompleta a ácido acético ou acetaldeído apresentariam bons ajustes aos dados experimentais.

Em relação ao modelo *fuzzy*, pode-se usar os valores ótimos previstos para propriedades do catalisador de platina e estanho e potencial que maximizam a densidade de potência da célula como base para que catalisadores com essas propriedades sejam confeccionados e testados em laboratório.

Referências

- Abdullah, S., Kamarudin, S. K., Hasran, U. A., Masdar, M. S., Daud, W. R. W. (2014). Modeling and simulation of a direct ethanol fuel cell: An overview. *Journal of Power Sources*, 262, pp. 401-6. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.105
- Al-Baghdadi, M. A. R. S. (2005). Modelling of proton exchange membrane fuel cell performance based on semi-empirical equations. *Renewable Energy*, 30, pp. 1587-99. DOI:10.1016/j.renene.2004.11.015
- Amirinejad, M., Tavajohi-Hasankiadeh, N., Madaeni, S. S., Navarra, M. A., Rafiee, E., Scrosati, B. (2013). Adaptive neuro-fuzzy inference system and artificial neural network modeling of proton exchange membrane fuel cells based on nanocomposite and recast Nafion membranes. *International Journal of Energy Research*, 37, p. 347-357. DOI: 10.1002/er.1929
- Argyropoulos, P., Scott, K., Shukla, A. K., Jackson, C. (2002). Empirical Model Equations for the Direct Methanol Fuel Cell. *Fuel Cells*, 2 (2), pp. 78 – 82.
- Aster, R. C., Borchers, B., Thurber, C. H. (2019). Parameter Estimation and Inverse Problems. Elsevier.
- Badwal, S. P. S., Giddey, S., Kulkarni, A., Goel, J., Basu, S. (2015). Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications – A comprehensive review. *Applied Energy*, 145, pp. 80-103. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.02.002
- Calvillo, L., De Leo, L. M., Thompson, S. J., Price, S. W. T., Calvo, E. J., Russell, A. E. (2018). In situ determination of the nanostructure effects on the activity, stability and selectivity of Pt-Sn ethanol oxidation catalysts. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 819, p. 136-144. DOI: 10.1016/j.jelechem.2017.09.060
- Chaibakhsh, A., Chaibakhsh, N., Abdul Rahman, M. B. (2011). Application of Fuzzy Modeling and Optimization in Enzymatic Esterification Process. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 2(6), pp. 408-415.
- Colmati Jr., F. (2007). Estudo de catalisadores de Pt-Sn para o ânodo da célula a combustível de membrana trocadora de prótons alimentada com etanol direto. Universidade de São Paulo – Tese de Doutorado.

- Colmati, F., Antolini, E., Gonzalez E. R. (2007). Ethanol oxidation on a carbon-supported Pt₇₅Sn₂₅ electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment. *Applied Catalysis B: Environment*, 73, p. 106-115. DOI: 10.1016/j.apcatb.2006.06.013
- Colmati, F., Antolini, E., Gonzalez, E. R. (2008). Effect of thermal treatment on phase composition and ethanol oxidation activity of a carbon supported Pt₅₀Sn₅₀ alloy catalyst. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 12, p. 591-599. DOI: 10.1007/s10008-007-0416-z
- Colmati, F., Magalhães, M. M., Sousa Jr., R., Ciapina, E. G., Gonzalez, E. R. (2019). Direct Ethanol Fuel Cells: The influence of structural and electronic effects on Pt-Sn/C electrocatalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, pp. 28812-20. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.09.056
- Devore, J. L. (2009). Probability and Statistics for Engineering and the Sciences (9 Ed.). Cengage Learning: Australia, Brazil, Mexico, Singapore, United Kingdom, Unites States.
- dos Anjos, D. M. (2007). Preparação, caracterização e estudo eletroquímico de ligas de Pt/M e Pt/M/M1 (M, M1 = Mo, Sn, Ru, Os e W) para eletrooxidação de etanol com aplicações em DEFC. Universidade de São Paulo – Tese de Doutorado.
- E4tech (2020). The Fuel Cell Industry Review. <https://www.FuelCellIndustryReview.com> Acesso em Fevereiro de 2022.
- Friedl, J., Stimming, U. (2013). Model catalyst studies on hydrogen and ethanol oxidation for fuel cells. *Electrochimica Acta*, 101, pp.41-58. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.12.130
- Ghasemi, M., Nassef, A. M., Al-Dhaifallah, M., Rezk, H. (2021). Performance improvement of microbial fuel cell through artificial intelligence. *International Journal of Energy Research*, 45, p. 342-354. DOI: 10.1002/er.5484
- Hitmi, H., Belgsir, E. M., Leger, J.-M., Lamy, C., Lezna, R. O. (1994). *Electrochimica Acta*, 39, p. 407.
- Jang, J-S. R. (1991). Fuzzy Modeling Using Generalized Neural Networks and Kalman Filter Algorithm. AAI-91 Proceedings, 762-767.

- Kamarudin, M. Z. F., Kamarudin, S. K., Masdar, M. S., Daud, W. R. W. (2013). Review: Direct ethanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, pp. 9438-53. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.07.059
- Lee, W-Y., Park, G-G., Yang, T-H., Yoon, Y-G, Kim, C-S. (2004). Empirical modeling of polymer electrolyte membrane fuel cell performance using artificial neural networks. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, pp. 961-66. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2003.01.002
- Lohmann, T., Boch, H. G. (1996). A Computationally Convenient Statistical Analysis of the Solution of Constrained Least-Squares Problems. Fakultät für Mathematik, Technische Universität München.
- Nelles, O. (2001). *Nonlinear System Identification – From Classical Approaches to Neural Networks and Fuzzy Models*, 1^a Ed. Springer-Verlag.
- Maia, L. K. K. (2016). Modelagem e simulação de células a combustível de etanol direto. Universidade Federal de São Carlos – Dissertação de Mestrado.
- Maia, L. K. K., Sousa Jr., R. (2016). Three-dimensional CFD modeling of direct ethanol fuel cells: evaluation of anodic flow field structures. *Journal of Applied Electrochemistry*, 47, pp. 25-37. DOI: 10.1007/s10800-016-1013-6
- Mathworks Inc. (2018). Fuzzy Logic Toolbox™ User’s Guide R2018a.
- MathWorks Inc. (2020a). Fuzzy Inference Process. <https://www.mathworks.com/help/fuzzy/fuzzy-inference-process.html#FP350> Acesso em Setembro de 2020.
- MathWorks Inc. (2020b). Foundations of Fuzzy Logic. <https://www.mathworks.com/help/fuzzy/foundations-of-fuzzy-logic.html> Acesso em Setembro de 2020.
- MathWorks Inc. (2020c). Documentação da função *fmincon*. <https://www.mathworks.com/help/optim/ug/fmincon.html#busog7r-3> Acesso em Setembro de 2020.
- MathWorks Inc. (2020d). Documentação da função *ANFIS*. https://www.mathworks.com/help/fuzzy/anfis.html?s_tid=srchtitle Acesso em Setembro de 2020.

- MathWorks Inc. (2021a). Particle Swarm Optimization Algorithm. <https://www.mathworks.com/help/gads/particle-swarm-optimization-algorithm.html> Acesso em Setembro de 2021.
- MathWorks Inc. (2021b). Documentação da função particleswarm. <https://www.mathworks.com/help/gads/particleswarm.html#budidgf-options> Acesso em Setembro de 2021.
- Meyer, M., Melke, J, Gerteisen, D. (2011). Modelling and simulation of a direct ethanol fuel cell considering multistep electrochemical reactions, transport processes and mixed potentials. *Electrochimica Acta*, 56, pp. 4299-307. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.01.070
- Mukerjee, S., McBreen, J. (1999). An in Situ X-Ray Absorption Spectroscopy Investigation of the Effect of Sn Addition to Carbon-Supported Pt Electrocatalysts: Part I. *Journal of the Electrochemical Society*, 146 (2), p. 600-606.
- Nordlund, J., Lindbergh, G. (2002). A model for the porous direct methanol fuel cell anode. *Journal of the Electrochemical Society*, 149(9), pp. A1107-13. DOI: 10.1149/1.1494824
- Pittayaporn, N., Therdthianwong, A., Therdthianwong, S., Songprakorp, R. (2019). Dynamic modeling of direct ethanol fuel cells upon electrical load change. *International Journal of Energy Research*, 43, 2615-34. DOI: 10.1002/er.4289
- Rezazadeh, S., Mehrabi, M., Pashae, T., Mirzaee, I. (2012). Using adaptive neuro-fuzzy inference system (ANFIS) for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) performance modeling. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 26 (11), p. 3701-3709. DOI: 10.1007/s12206-012-0844-2
- Ross, T. J. (2010). Fuzzy Logic With Engineering Applications, 3^a Ed. John Wiley & Sons.
- Sánchez-Monreal, J., García-Salaberri, P. A., Vera, M. (2016). Mathematical Modeling of Direct Ethanol Fuel Cells Using a Multi-Step Chemical Kinetic Mechanism. *ECS Trans.*, 72(25), pp. 1-16.
- Sánchez-Monreal, J., García-Salaberri, P. A., Vera, M. (2017b). 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, pp. 341-55. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.07.069

- Sánchez-Monreal, J., Vera, M., García-Salaberri, P. A. (2017a). Fundamentals of Electrochemistry with Application to Direct Alcohol Fuel Cell Modeling. *IntechOpen*. DOI: 10.5772/intechopen.71635
- Simões, M. G. e Shaw, I. S. (2007). Controle e Modelagem Fuzzy. 2ª Ed., Blucher/FAPESP.
- Song S., Wang, G., Zhou, W., Zhao, X., Sun, G., Xin, Q., Kontou, S., Tsiakaras, P. (2005). The effect of the MEA preparation procedure on both ethanol crossover and DEFC performance. *Journal of Power Sources*, 140 (1), p. 103-110. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.08.011
- Sousa Jr., R., Colmati, F., Gonzalez, E. R. (2006). Modeling techniques applied to the study of gas diffusion electrodes and proton exchange membrane biochemical fuel cells. *Journal of Power Sources*, 161, pp. 183-90. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.03.094
- Sousa Jr., R., Colmati, F., Ciapina, E. G., Gonzalez, E. R. (2007). Na analysis of X-ray absorption spectra in the XANES region of platinum-based electrocatalysts for low-temperature fuel cells. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11, p. 1549-1557. DOI: 10.1007/s10008-007-0345-9
- Sousa Jr., R., Anjos, D. M., Tremiliosi-Filho, G., Gonzalez, E. R., Coutanceau, C., Sibert, E., Léger, J.-M., Kokoh, K. B. (2008). Modeling and simulation of the anode in direct ethanol fuels cells. *Journal of Power Sources*, 180, pp. 283-93. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.01.058
- Torres, A. C. L. (2021). Modelagem matemática para sínteses enzimáticas de biossurfactantes catalisadas por lipases imobilizadas. Universidade Federal de São Carlos – Tese de Doutorado.
- U.S. Department of Energy (2000). Fuel Cell Handbook. 5ª ed.
- U.S. Department of Energy (2016). Fuel Cell Technologies Office Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/downloads/fuel-cell-technologies-office-multi-year-research-development-and-22> Acesso em Setembro de 2020.
- U.S. Department of Energy (2020). Alternative Fuels Data Center. Maps and Data – Global Ethanol Production. <https://afdc.energy.gov/data/10331> Acesso em Fevereiro de 2022.

Wilberforce, T., Olabi, A. G. (2020). Performance Prediction of Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) Using Adaptive Neuro Inference System (ANFIS). *Sustainability*, 12, p. 4952. DOI: 10.3390/su12124952

Zoski, C. G. (2007). Handbook of Electrochemistry. 1st Ed., Elsevier.

Apêndice A. Chutes iniciais e limites para as frações de cobertura

Neste apêndice se encontram as tabelas com os valores finais de chutes iniciais e limites superior e inferior para as frações de cobertura do modelo para cada catalisador. Esses foram os valores usados para se obter os ajustes mostrados nas Figuras 5.2a-f e 5.3a-f. Os valores de chute inicial e limites para as constantes de reação foram mostradas na Tabela 4.3.

Tabela A.1. Chutes iniciais e limites superior e inferior para as frações de cobertura para o catalisador Pt₉Sn

| $\theta_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ | | | $\theta_{\text{CH}_3\text{CO}}$ | | | θ_{OH} | | |
|----------------------------------|-----|-----|---------------------------------|-----|-----|----------------------|-----|-----|
| X0 | Xub | Xlb | X0 | Xub | Xlb | X0 | Xub | Xlb |
| 0 | 0 | 0 | 0,99 | 0,9 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0,99 | 0,9 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0,99 | 0,9 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0,99 | 0,9 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0,99 | 0,9 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0,99 | 0,9 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0,99 | 0,9 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 0,1 | 0 | 0,1 | 0,99 | 0,9 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 0,1 | 0 | 0,1 | 0,99 | 0,9 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 0,1 | 0 | 0,1 | 0,99 | 0,8 | 0,9 | 0 | 0 | 0 |
| 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,6 | 0,6 | 0,8 | 0 | 0 | 0 |
| 0,2 | 0,2 | 0,3 | 0,6 | 0,6 | 0,7 | 0 | 0 | 0,1 |
| 0,3 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,5 | 0,6 | 0,1 | 0 | 0,1 |
| 0,4 | 0,3 | 0,5 | 0,5 | 0,4 | 0,5 | 0,1 | 0 | 0,1 |

Tabela A.2. Chutes iniciais e limites superior e inferior para as frações de cobertura para o catalisador Pt₄Sn

| θ_{CH_3CHO} | | | θ_{CH_3CO} | | | θ_{OH} | | |
|--------------------|------|------|-------------------|------|------|---------------|------|-----|
| X0 | Xub | Xlb | X0 | Xub | Xlb | X0 | Xub | Xlb |
| 0 | 0 | 0 | 0,99 | 1 | 0,90 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0,99 | 1 | 0,90 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0,99 | 1 | 0,90 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0,99 | 1 | 0,90 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0,10 | 0 | 0,99 | 1 | 0,90 | 0 | 0 | 0 |
| 0,025 | 0,10 | 0 | 0,98 | 1 | 0,90 | 0 | 0 | 0 |
| 0,025 | 0,20 | 0,10 | 0,98 | 1 | 0,80 | 0 | 0,10 | 0 |
| 0,12 | 0,20 | 0,10 | 0,88 | 0,90 | 0,80 | 0 | 0,10 | 0 |
| 0,12 | 0,30 | 0,10 | 0,87 | 0,90 | 0,70 | 0 | 0,10 | 0 |
| 0,16 | 0,40 | 0,20 | 0,80 | 0,80 | 0,60 | 0 | 0,10 | 0 |
| 0,20 | 0,40 | 0,20 | 0,70 | 0,70 | 0,50 | 0 | 0,10 | 0 |
| 0,28 | 0,50 | 0,30 | 0,60 | 0,60 | 0,40 | 0 | 0,20 | 0 |
| 0,34 | 0,50 | 0,30 | 0,45 | 0,60 | 0,30 | 0 | 0,20 | 0 |
| 0,43 | 0,60 | 0,40 | 0,40 | 0,50 | 0,20 | 0,10 | 0,20 | 0 |
| 0,45 | 0,60 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,20 | 0,10 | 0,20 | 0 |

Tabela A.3. Chutes iniciais e limites superior e inferior para as frações de cobertura para o catalisador Pt₃Sn

| θ_{CH_3CHO} | | | θ_{CH_3CO} | | | θ_{OH} | | |
|--------------------|------|------|-------------------|------|------|---------------|-----|------|
| X0 | Xub | Xlb | X0 | Xub | Xlb | X0 | Xub | Xlb |
| 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0,98 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0,99 | 1 | 0,95 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0,98 | 1 | 0,9 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0,97 | 1 | 0,9 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0,97 | 1 | 0,9 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0,96 | 1 | 0,9 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0,96 | 1 | 0,9 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0,1 | 0 | 0,96 | 1 | 0,9 | 0 | 0 | 0 |
| 0,1 | 0,2 | 0 | 0,95 | 0,95 | 0,85 | 0 | 0 | 0 |
| 0,1 | 0,2 | 0,1 | 0,9 | 0,9 | 0,85 | 0 | 0 | 0 |
| 0,2 | 0,3 | 0,2 | 0,8 | 0,9 | 0,7 | 0 | 0 | 0 |
| 0,3 | 0,4 | 0,3 | 0,6 | 0,7 | 0,6 | 0 | 0,1 | 0 |
| 0,4 | 0,5 | 0,3 | 0,5 | 0,6 | 0,5 | 0,1 | 0,1 | 0,05 |
| 0,4 | 0,5 | 0,4 | 0,4 | 0,5 | 0,4 | 0,1 | 0,2 | 0,1 |
| 0,5 | 0,55 | 0,45 | 0,3 | 0,4 | 0,3 | 0,1 | 0,3 | 0,1 |

Tabela A.4. Chutes iniciais e limites superior e inferior para as frações de cobertura para o catalisador Pt₂Sn

| θ_{CH_3CHO} | | | θ_{CH_3CO} | | | θ_{OH} | | |
|--------------------|------|------|-------------------|------|-----|---------------|-----|------|
| X0 | Xub | Xlb | X0 | Xub | Xlb | X0 | Xub | Xlb |
| 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0,9 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0,99 | 1 | 0,9 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0,98 | 1 | 0,9 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0,98 | 1 | 0,9 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0,98 | 1 | 0,9 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0,98 | 1 | 0,9 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0,98 | 1 | 0,9 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0,98 | 1 | 0,9 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0,1 | 0,1 | 0,9 | 1 | 0,8 | 0 | 0 | 0 |
| 0,1 | 0,2 | 0,1 | 0,81 | 0,9 | 0,7 | 0 | 0 | 0 |
| 0,2 | 0,3 | 0,2 | 0,72 | 0,8 | 0,6 | 0 | 0 | 0 |
| 0,3 | 0,4 | 0,3 | 0,6 | 0,7 | 0,6 | 0 | 0,1 | 0 |
| 0,4 | 0,45 | 0,3 | 0,5 | 0,5 | 0,4 | 0,1 | 0,1 | 0 |
| 0,5 | 0,55 | 0,4 | 0,4 | 0,45 | 0,4 | 0,1 | 0,2 | 0,05 |
| 0,5 | 0,6 | 0,5 | 0,4 | 0,4 | 0,3 | 0,2 | 0,2 | 0,1 |
| 0,5 | 0,5 | 0,42 | 0,3 | 0,4 | 0,3 | 0,2 | 0,3 | 0,1 |

Tabela A.5. Chutes iniciais e limites superior e inferior para as frações de cobertura para o catalisador PtSn₃

| θ_{CH_3CHO} | | | θ_{CH_3CO} | | | θ_{OH} | | |
|--------------------|-----|-----|-------------------|-----|-----|---------------|-----|-----|
| X0 | Xub | Xlb | X0 | Xub | Xlb | X0 | Xub | Xlb |
| 0 | 0 | 0 | 0,99 | 0,9 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0,99 | 0,9 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0,99 | 0,9 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0,99 | 0,9 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0,99 | 0,9 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0,99 | 0,9 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0,99 | 0,9 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0,99 | 0,9 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 0,1 | 0 | 0,1 | 0,99 | 0,9 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 0,1 | 0 | 0,1 | 0,99 | 0,9 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 0,1 | 0 | 0,1 | 0,99 | 0,8 | 0,9 | 0 | 0 | 0 |
| 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,6 | 0,6 | 0,8 | 0 | 0 | 0 |
| 0,2 | 0,2 | 0,3 | 0,6 | 0,6 | 0,7 | 0 | 0 | 0,1 |
| 0,3 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,5 | 0,6 | 0,1 | 0 | 0,1 |
| 0,4 | 0,3 | 0,5 | 0,5 | 0,4 | 0,5 | 0,1 | 0 | 0,1 |

Tabela A.6. Chutes iniciais e limites superior e inferior para as frações de cobertura para o catalisador ETEK

| θ_{CH_3CHO} | | | θ_{CH_3CO} | | | θ_{OH} | | |
|--------------------|-----|-----|-------------------|-----|-----|---------------|-----|-----|
| X0 | Xub | Xlb | X0 | Xub | Xlb | X0 | Xub | Xlb |
| 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0,9 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0,99 | 1 | 0,9 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0,98 | 1 | 0,9 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0,98 | 1 | 0,9 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0,98 | 1 | 0,9 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0,97 | 1 | 0,9 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0,96 | 1 | 0,9 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0,1 | 0 | 0,96 | 1 | 0,9 | 0 | 0 | 0 |
| 0,1 | 0,1 | 0 | 0,9 | 1 | 0,8 | 0 | 0 | 0 |
| 0,2 | 0,2 | 0,1 | 0,8 | 0,9 | 0,8 | 0 | 0 | 0 |
| 0,2 | 0,2 | 0,1 | 0,7 | 0,8 | 0,7 | 0 | 0 | 0 |
| 0,3 | 0,3 | 0,2 | 0,6 | 0,7 | 0,5 | 0 | 0 | 0 |
| 0,4 | 0,4 | 0,3 | 0,6 | 0,6 | 0,4 | 0,1 | 0,1 | 0 |
| 0,4 | 0,5 | 0,4 | 0,4 | 0,5 | 0,3 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| 0,45 | 0,5 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,3 | 0,1 | 0,2 | 0,1 |
| 0,5 | 0,6 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,3 | 0,2 | 0,2 | 0,1 |
| 0,5 | 0,6 | 0,4 | 0,3 | 0,3 | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 0,2 |

Apêndice B. Valores ajustados para as constantes e frações de cobertura no ajuste inicial com *fmincon*

Este Apêndice mostra os valores de ajuste e desvio padrão para as constantes de reação e as frações de cobertura para o primeiro ajuste realizado. Neste primeiro ajuste todos os parâmetros do modelo (constantes e frações de cobertura) foram ajustados, sendo que posteriormente, os valores dos parâmetros menos sensíveis foram fixados nesses valores estimados e rodou-se o algoritmo novamente apenas com os parâmetros mais sensíveis (para obter novo ajuste e desvio mais específicos ao se reduzir o número de parâmetros no modelo). “Imag” representa que o valor obtido para o desvio padrão foi um número imaginário, o que não tem significância física. Isto ocorreu para poucos valores das frações de cobertura.

Tabela B.1. Valores ajustados e desvio para as constantes de reação para o catalisador Pt₉Sn

| Parâmetro | Unidade | Valor ajustado | SD | Desvio (theta variando) |
|-----------|-----------------------|----------------|----------|-------------------------|
| k0 | m/s | 2,00E-06 | 2,35E-03 | ±1.175 |
| k0'' | mol/m ² .s | 0,0172 | 70,8 | ±4.116 |
| k1 | m/s | 7,00E-9 | 3,64E-04 | ±52.000 |
| k4 | mol/m ² .s | 2,16E-04 | 0,618 | ±2.861 |
| k4' | mol/m ² .s | 9,9999 | 513,48 | ±51,3 |
| k5 | mol/m ² .s | 4,26E-03 | 0,465 | ±109 |

Tabela B.2. Valores ajustados e desvio para as frações de cobertura para o catalisador Pt₉Sn

| $\theta_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ | | $\theta_{\text{CH}_3\text{CO}}$ | | θ_{OH} | |
|----------------------------------|---------------|---------------------------------|---------------|----------------------|---------------|
| Valor ajustado | Desvio padrão | Valor ajustado | Desvio padrão | Valor ajustado | Desvio padrão |
| 0 | 0,36 | 1,000 | 52,82 | 0 | 0,36 |
| 0 | 0,36 | 0,954 | 731,81 | 0 | 0,36 |
| 0 | 0,36 | 0,945 | 268,48 | 0 | 0,36 |
| 0 | 0,36 | 0,941 | 193,42 | 0 | 0,36 |
| 0 | 0,36 | 0,941 | 77,33 | 0 | 0,36 |
| 0 | 0,36 | 0,942 | 57,19 | 0 | 0,36 |
| 0 | 0,36 | 0,945 | 39,10 | 0 | 0,36 |
| 0,021 | 20,04 | 0,925 | 13,97 | 0 | 0,36 |
| 0,024 | 8,30 | 0,926 | 14,25 | 0 | 0,36 |
| 0,077 | 5,05 | 0,877 | 5,05 | 0 | 0,36 |
| 0,182 | 4,85 | 0,776 | 22,57 | 0 | 0,36 |
| 0,219 | 351,53 | 0,619 | 351,53 | 0,023 | 133,35 |
| 0,388 | 5,63 | 0,588 | 5,63 | 0,000 | 5,11 |
| 0,407 | 20,37 | 0,462 | 13,00 | 0,100 | 26,79 |

Tabela B.3. Valores ajustados e desvio para as constantes de reação para o catalisador Pt₄Sn

| Parâmetro | Unidade | Valor ajustado | Desvio padrão | Desvio |
|------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|---------------|
| k ₀ | m/s | 2,09E-7 | 0,0467 | 222.400 |
| k _{0''} | mol/m ² .s | 0,084 | 6,6491 | 79,16 |
| k ₁ | m/s | 3,44E-9 | 0,0052 | 1.500.000 |
| k ₄ | mol/m ² .s | 0,0058 | 9,1746 | 1.581 |
| k _{4'} | mol/m ² .s | 0,2034 | 175,11 | 861 |
| k ₅ | mol/m ² .s | 0,0042 | 6,6427 | 1.582 |

Tabela B.4. Valores ajustados e desvio para as frações de cobertura para o catalisador Pt₄Sn

| $\theta_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ | | $\theta_{\text{CH}_3\text{CO}}$ | | θ_{OH} | |
|----------------------------------|---------------|---------------------------------|---------------|----------------------|---------------|
| Valor ajustado | Desvio padrão | Valor ajustado | Desvio padrão | Valor ajustado | Desvio padrão |
| 0 | 6,642733 | 0,984889 | 7,005568 | 0 | 6,642733 |
| 0 | 6,642733 | 0,970235 | 1079,428 | 0 | 6,642733 |
| 0 | 6,642733 | 0,962859 | 1047,003 | 0 | 6,642733 |
| 0 | 6,642734 | 0,962546 | 1000,264 | 0 | 6,642733 |
| 0,0232842 | 13,6211 | 0,944784 | 882,5358 | 0 | 6,642735 |
| 0,0152997 | 9,516701 | 0,953974 | 278,62 | 0 | 6,642734 |
| 0,1111069 | 20,3652 | 0,853638 | 6,66193 | 0,005321 | 8,748077 |
| 0,110057 | 216,1808 | 0,852697 | 7,023293 | 0,010496 | 11,74638 |
| 0,1000002 | 135,5356 | 0,854469 | 12,92291 | 0,020954 | 11,68268 |
| 0,2653619 | 242,6191 | 0,681011 | 383,2731 | 0,032234 | 13,19689 |
| 0,309633 | 743,6226 | 0,618386 | 1230,421 | 0,054031 | 18,75609 |
| 0,326966 | 2524,708 | 0,518992 | 837,6796 | 0,141704 | 9,227722 |
| 0,3000011 | 423,8285 | 0,541013 | 51,24692 | 0,150062 | 7,527291 |
| 0,402353 | 1636,848 | 0,454826 | 15,79458 | 0,137647 | 232,3578 |
| 0,4848804 | 20,38568 | 0,363942 | 3,704497 | 0,148365 | 7,138546 |

Tabela B.5. Valores ajustados e desvio para as constantes de reação para o catalisador Pt₃Sn

| Parâmetro | Unidade | Valor ajustado | Desvio padrão | Desvio |
|------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|---------------|
| k0 | m/s | 2,87E-7 | 0,0026 | 9.059 |
| k0'' | mol/m ² .s | 1,00 | 8,60E+3 | 8.600 |
| k1 | m/s | 1,47E-6 | 7,61E-4 | 518 |
| k4 | mol/m ² .s | 8,32E-4 | 5,1315 | 6.170 |
| k4' | mol/m ² .s | 0,01 | 1,64E+3 | 164.000 |
| k5 | mol/m ² .s | 0,0954 | 99,6391 | 1.044 |

Tabela B.6. Valores ajustados e desvio para as frações de cobertura para o catalisador Pt₃Sn

| $\theta_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ | | $\theta_{\text{CH}_3\text{CO}}$ | | θ_{OH} | |
|----------------------------------|---------------|---------------------------------|---------------|----------------------|---------------|
| Valor ajustado | Desvio padrão | Valor ajustado | Desvio padrão | Valor ajustado | Desvio padrão |
| 0 | 5,466026 | 0,999645 | 6,62889 | 0 | 5,64322 |
| 0 | 5,462178 | 0,950004 | 145,807 | 0 | 1,725086 |
| 0 | 5,462193 | 0,966934 | 194,843 | 0 | 0,122552 |
| 0 | 5,462476 | 0,973001 | 40,6831 | 0 | 3,066982 |
| 0 | 5,462372 | 0,977267 | 18,4618 | 0 | 2,52386 |
| 0 | 5,49581 | 0,98067 | 16,4348 | 0 | 5,539377 |
| 0 | 5,708255 | 0,984154 | 2,82595 | 0 | 5,680464 |
| 0,039216 | 7,548029 | 0,947885 | 5,05383 | 0 | 5,522432 |
| 0,087935 | 8,327656 | 0,901158 | 4,78982 | 0 | 5,142445 |
| 0,133959 | Imag | 0,856996 | Imag | 0 | 7,223826 |
| 0,234136 | 4,746006 | 0,758412 | 5,45233 | 0 | 4,736234 |
| 0,34781 | 4,044433 | 0,647808 | 3,78917 | 4,03E-07 | Imag |
| 0,383089 | 25,68091 | 0,54384 | 9,90303 | 0,07041 | 34,66751 |
| 0,449573 | 2,517369 | 0,449508 | 6,78811 | 0,1 | 6,94812 |
| 0,513635 | 11,55302 | 0,300329 | 30,3452 | 0,18566 | Imag |

Tabela B.7. Valores ajustados e desvio para as constantes de reação para o catalisador Pt₂Sn

| Parâmetro | Unidade | Valor ajustado | Desvio padrão | Desvio |
|------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|---------------|
| k ₀ | m/s | 6,10E-07 | 0,001003 | ±1.644 |
| k _{0''} | mol/m ² .s | 0,023356 | 19,98645 | ±855,7 |
| k ₁ | m/s | 2,11E-06 | 0,000128 | ±60,7 |
| k ₄ | mol/m ² .s | 2,00E-05 | 0,050603 | ±2.530 |
| k _{4'} | mol/m ² .s | 9,999962 | 2.043,249 | ±204,3 |
| k ₅ | mol/m ² .s | 0,056732 | 7,068857 | ±124,6 |

Tabela B.8. Valores ajustados e desvio para as frações de cobertura para o catalisador Pt₂Sn

| $\theta_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ | | $\theta_{\text{CH}_3\text{CO}}$ | | θ_{OH} | |
|----------------------------------|---------------|---------------------------------|---------------|----------------------|---------------|
| Valor ajustado | Desvio padrão | Valor ajustado | Desvio padrão | Valor ajustado | Desvio padrão |
| 0 | 0,8986048 | 0,9985861 | 6,2989315 | 0 | 0,896553 |
| 0 | 0,8986936 | 0,9741252 | 992,25131 | 0 | 0,8629817 |
| 0 | 0,8986938 | 0,9733706 | 324,60113 | 0 | 0,9208169 |
| 0 | 0,898685 | 0,9788546 | 83,502893 | 0 | 0,7551046 |
| 0 | 0,8986991 | 0,9792311 | 58,243292 | 0 | 0,908166 |
| 0 | 0,8986791 | 0,9819084 | 31,971711 | 0 | 0,8778927 |
| 0 | 0,8981781 | 0,9842927 | 13,268292 | 0 | 0,6348372 |
| 0 | 0,8970114 | 0,9861338 | 7,3071079 | 0 | 0,5663211 |
| 0,1 | 0,8986747 | 0,8877964 | 8,0760593 | 0 | 0,8988717 |
| 0,1595955 | 1,7239207 | 0,8295804 | 4,5502603 | 0 | 0,907395 |
| 0,2595149 | 1,362206 | 0,7311555 | 3,0717013 | 0 | 0,9022713 |
| 0,3406291 | 22,906097 | 0,6406332 | 22,89941 | 0,0078451 | 27,773131 |
| 0,4120863 | 2,6248153 | 0,4701847 | 1,3339143 | 0,0999995 | 2,0041372 |
| 0,5238137 | 10,309929 | 0,4247036 | 2,2785173 | 0,0501714 | 10,175017 |
| 0,5466689 | Imag | 0,3529085 | Imag | 0,1000008 | Imag |
| 0,4200006 | 1,2901994 | 0,3000003 | 1,5899799 | 0,2797862 | Imag |

Tabela B.9. Valores ajustados e desvio para as constantes de reação para o catalisador PtSn₃

| Parâmetro | Unidade | Valor ajustado | Desvio padrão | Desvio |
|------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|---------------|
| k0 | m/s | 2,00E-07 | 0,001522 | ±7.610 |
| k0'' | mol/m ² .s | 0,001887 | 6.149,403 | ±3.259.000 |
| k1 | m/s | 7,00E-10 | 2,81E-05 | ±40.143 |
| k4 | mol/m ² .s | 0,002342 | 3,029046 | ±1.293 |
| k4' | mol/m ² .s | 0,04805 | 303,2507 | ±6.311 |
| k5 | mol/m ² .s | 0,399978 | 535,841 | ±1.340 |

Tabela B.10. Valores ajustados e desvio para as frações de cobertura para o catalisador PtSn₃

| $\theta_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ | | $\theta_{\text{CH}_3\text{CO}}$ | | θ_{OH} | |
|----------------------------------|---------------|---------------------------------|---------------|----------------------|---------------|
| Valor ajustado | Desvio padrão | Valor ajustado | Desvio padrão | Valor ajustado | Desvio padrão |
| 0 | 3,799385 | 0,999998 | 119,6544 | 0 | 3,789183 |
| 0 | 3,799361 | 0,942192 | Imag | 0 | Imag |
| 0 | 3,799385 | 0,919405 | 135,7593 | 0 | Imag |
| 0 | 3,799376 | 0,90423 | 193,0377 | 0 | 2,13716 |
| 0 | 3,799339 | 0,900995 | 106,2813 | 0 | 2,527197 |
| 0 | 3,7992 | 0,9 | 58,85979 | 0 | 3,069868 |
| 0 | 3,799218 | 0,900408 | 11,08663 | 0 | 3,869354 |
| 0 | 3,799162 | 0,9 | 31,95252 | 0 | 2,370772 |
| 0 | 3,799136 | 0,9 | 25,77099 | 0 | 3,53667 |
| 0 | 3,799491 | 0,900495 | 42,01526 | 0 | 3,771017 |
| 0 | 3,886257 | 0,9 | 4,195099 | 0 | Imag |
| 0,062002 | Imag | 0,79573 | Imag | 0,05979 | 75,76216 |
| 0,34746 | Imag | 0,595322 | Imag | 7,20E-05 | 78,0871 |
| 0,5 | 250,1573 | 0,39921 | 186,7167 | 0,065716 | Imag |
| 0,525469 | 189,2954 | 0,345593 | 186,1417 | 0,11087 | 105,7094 |
| 0,4 | 151,4022 | 0,4 | Imag | 0,192372 | 150,8522 |

Tabela B.11. Valores ajustados e desvio para as constantes de reação para o catalisador ETEK

| Parâmetro | Unidade | Valor ajustado | Desvio padrão | Desvio |
|------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|---------------|
| k0 | m/s | 3,86E-06 | 0,000763 | ±197,7 |
| k0'' | mol/m ² .s | 0,028486 | 6,39947 | ±224,7 |
| k1 | m/s | 2,92E-06 | 0,000199 | ±68,2 |
| k4 | mol/m ² .s | 0,002456 | 1,61442 | ±657,3 |
| k4' | mol/m ² .s | 9,999851 | 2.506,741 | ±250,7 |
| k5 | mol/m ² .s | 0,204475 | 6,818325 | ±33,3 |

Tabela B.12. Valores ajustados e desvio para as frações de cobertura para o catalisador ETEK

| $\theta_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ | | $\theta_{\text{CH}_3\text{CO}}$ | | θ_{OH} | |
|----------------------------------|---------------|---------------------------------|---------------|----------------------|---------------|
| Valor ajustado | Desvio padrão | Valor ajustado | Desvio padrão | Valor ajustado | Desvio padrão |
| 0 | 2,659451 | 0,998572 | 4,822035 | 0 | 1,809398 |
| 0 | 2,648539 | 0,990658 | 371,5717 | 0 | 1,229899 |
| 0 | 2,648491 | 0,988224 | 92,23859 | 0 | 0,617816 |
| 0 | 2,648422 | 0,989997 | 91,24257 | 0 | 1,55309 |
| 0 | 2,647135 | 0,990404 | 5,069868 | 0 | 0,204259 |
| 0 | 2,643126 | 0,991184 | 16,01533 | 0 | 0,85774 |
| 0 | 2,641454 | 0,9926 | 17,00893 | 0 | 1,634457 |
| 1,99E-07 | 10,67495 | 0,993568 | 13,49618 | 0 | 2,113144 |
| 0,0658 | 3,563034 | 0,928434 | 5,627006 | 0 | 1,848042 |
| 0,14751 | 3,968597 | 0,847376 | 5,386503 | 0 | 2,628771 |
| 0,197682 | 2,606236 | 0,797932 | 3,070669 | 0 | 1,743549 |
| 0,298924 | 2,268888 | 0,698132 | 2,883085 | 0 | 2,375776 |
| 0,369017 | 2,292438 | 0,546495 | 2,666919 | 7,84E-02 | 3,665492 |
| 0,457237 | 2,489392 | 0,44198 | 3,25771 | 0,1 | 2,558426 |
| 0,442191 | 2,833025 | 0,357513 | 2,327543 | 0,199998 | 2,550052 |
| 0,489442 | 2,203953 | 0,351226 | 1,876022 | 0,159214 | Imag |
| 0,422177 | Imag | 0,277771 | Imag | 0,3 | 0,746973 |

Apêndice C. Efeito das constantes de reação mais sensíveis nas distribuições de fração de cobertura

Neste Apêndice estão as Figuras com a comparação entre as distribuições de fração de cobertura com o ajuste original e com reajuste aumentando-se os valores das constantes mais sensíveis para os catalisadores Pt_4Sn , Pt_3Sn , Pt_2Sn , $PtSn_3$ e ETEK. A Figura 5.8 no texto principal mostrada essa comparação para o catalisador Pt_9Sn .

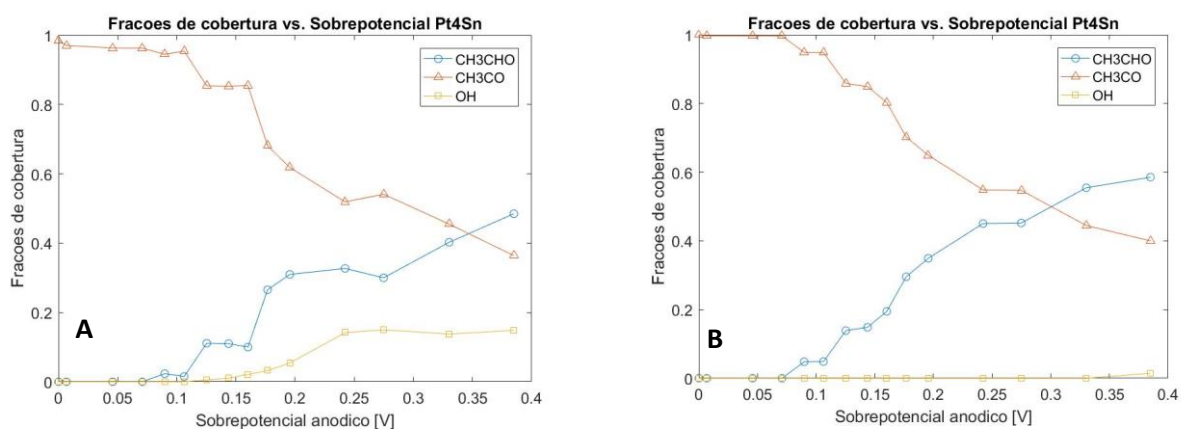


Figura C.1. Efeito de aumentar os k 's mais sensíveis (k_4 , k_4' e k_5) em 10 vezes na distribuição das frações de cobertura para o catalisador Pt_4Sn : (a) valores ajustados mostrados na Tabela 5.3; (b) valores aumentados em 10 vezes.

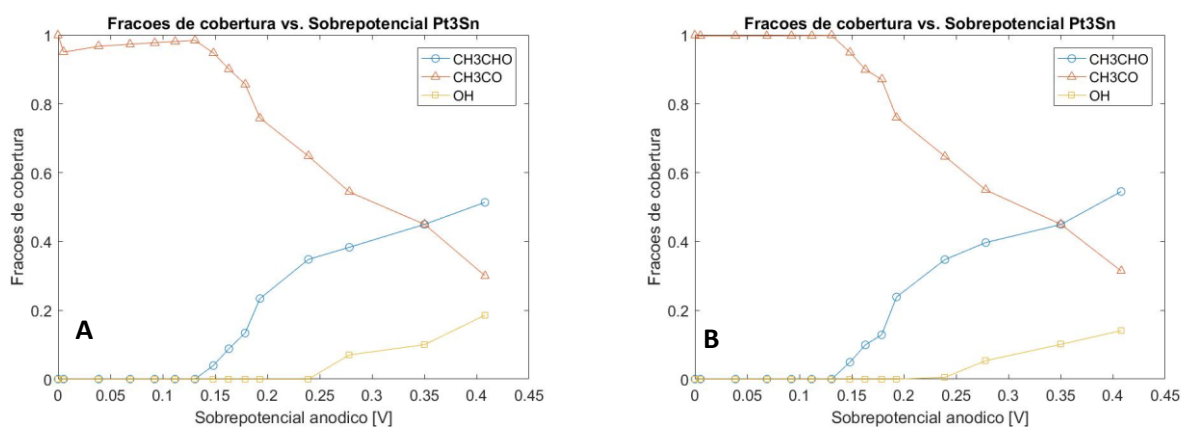


Figura C.2. Efeito de aumentar os k 's mais sensíveis (k_1 , k_4 e k_5) em 10 vezes na distribuição das frações de cobertura para o catalisador Pt_3Sn : (a) valores ajustados mostrados na Tabela 5.4; (b) valores aumentados em 10 vezes.

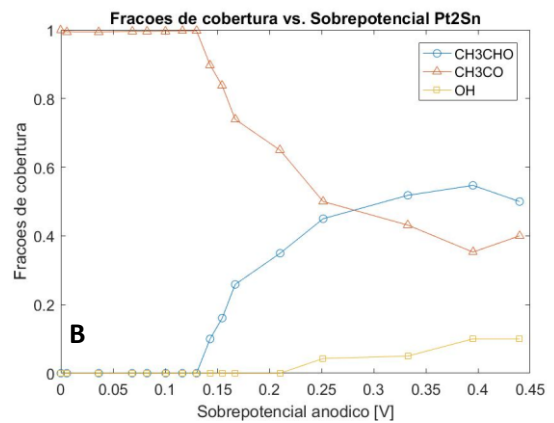
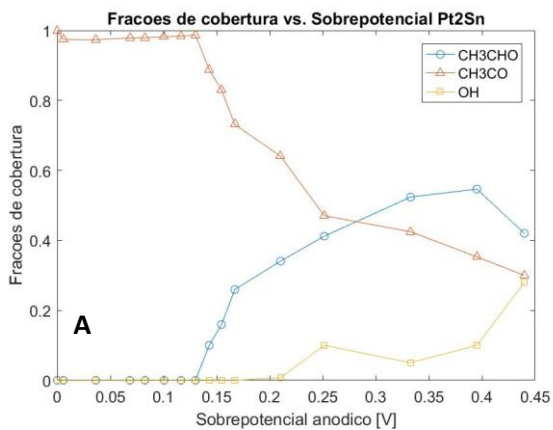


Figura C.3. Efeito de aumentar os k 's mais sensíveis (k_1 , k_4' em 5 vezes e k_5 em 10 vezes) na distribuição das frações de cobertura para o catalisador Pt₂Sn: (a) valores ajustados mostrados na Tabela 5.5; (b) valores aumentados.

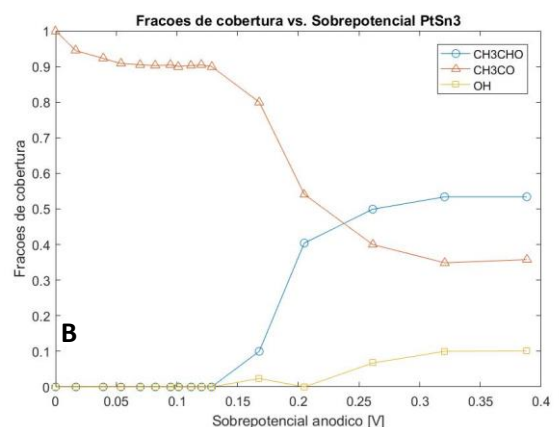
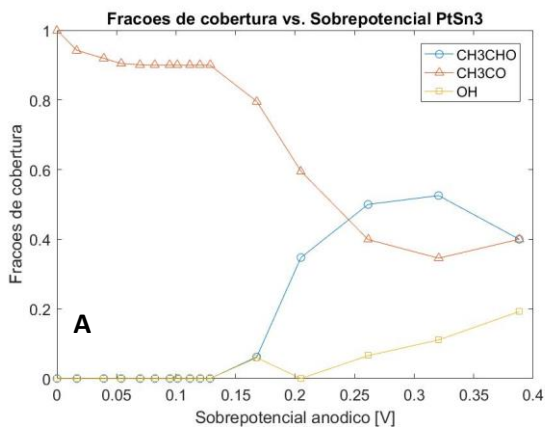


Figura C.4. Efeito de aumentar os k 's mais sensíveis (k_4 , k_4' em 5% e k_5 em 10 vezes) na distribuição das frações de cobertura para o catalisador PtSn₃: (a) valores ajustados mostrados na Tabela 5.6; (b) valores aumentados. Obs. k_4 e k_4' eram muito sensíveis e não foi possível alcançar bons ajustes aumentam muito seus valores originais.

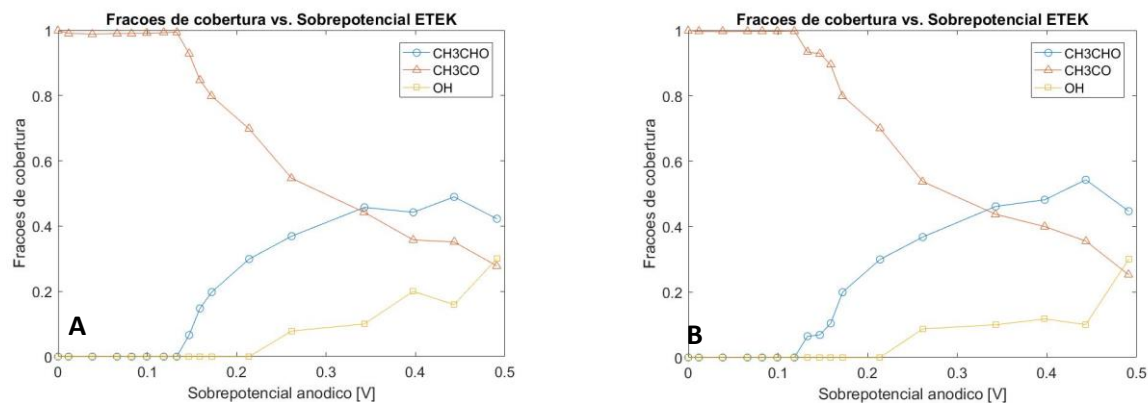


Figura C.5. Efeito de aumentar os k 's mais sensíveis (k_1 , k_4' em 5 vezes e k_5 em 10 vezes) em 10 vezes na distribuição das frações de cobertura para o catalisador ETEK: (a) valores ajustados mostrados na Tabela 5.7; (b) valores aumentados.

Nota-se que o comportamento das distribuições quando as constantes mais sensíveis foram alteradas foram semelhantes aos do catalisador Pt₉Sn, isto é, a fração de cobertura do OH adsorvido diminuiu, e as do CH₃CO e CH₃CHO, em geral, aumentaram. A exceção foi para o catalisador PtSn₃, para o qual a fração de CH₃CO a um sobrepotencial de ~ 0,4 V diminuiu.

Apêndice D. Valores ajustados e desvios para as constantes mais sensíveis e os coeficientes de transferência

Neste Apêndice estão as tabelas com os valores ajustados e desvios para as constantes de reação mais sensíveis e coeficientes de transferência para os catalisadores Pt₄Sn, Pt₃Sn, Pt₂Sn, PtSn₃ e ETEK. A Tabela 5.8 no texto principal mostrada essa comparação para o catalisador Pt₉Sn.

Tabela D.1. Valores ajustados e desvios padrões para os constantes mais sensíveis e os coeficientes de transferência para o catalisador Pt₄Sn

| Parâmetro | Unidade | Valor ajustado | Desvio padrão | Magnitude do desvio |
|------------------|-----------------------|----------------|---------------|---------------------|
| k ₄ | mol/m ² .s | 5,51E-3 | 7,11E-5 | 0,013 |
| k ₄ ' | mol/m ² .s | 0,1673 | 0,0108 | 0,065 |
| k ₅ | mol/m ² .s | 0,3175 | 683,0243 | 2.151 |
| α ₀ | N/A | 0,4803 | 0,0723 | 0,15 |
| α ₁ | N/A | 0,4804 | 0,1228 | 0,26 |
| α ₄ | N/A | 0,5071 | 0,0038 | 0,0075 |

Tabela D.2. Valores ajustados e desvios padrões para os constantes mais sensíveis e os coeficientes de transferência para o catalisador Pt₃Sn

| Parâmetro | Unidade | Valor ajustado | Desvio padrão | Magnitude do desvio |
|------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------------|
| k ₁ | m/s | 1,38E-5 | 0,1805 | 13.100 |
| k ₄ | mol/m ² .s | 0,0014 | 157,3360 | 112.400 |
| k ₅ | mol/m ² .s | 0,3991 | 66,2376 | 165 |
| α ₀ | N/A | 0,5445 | 5,31E+4 | 97.520 |
| α ₁ | N/A | 0,6532 | 6,69E+3 | 10.240 |
| α ₄ | N/A | 0,5062 | 9,05E+4 | 178.800 |

Tabela D.3. Valores ajustados e desvios padrões para os constantes mais sensíveis e os coeficientes de transferência para o catalisador Pt₂Sn

| Parâmetro | Unidade | Valor ajustado | Desvio padrão | Magnitude do desvio |
|------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------------|
| k ₁ | m/s | 2,107E-6 | 0,0150 | 7.120 |
| k ₄ | mol/m ² .s | 9,9999 | 0,7932 | 0,079 |
| k ₅ | mol/m ² .s | 0,0570 | 7,73E+3 | 135.600 |
| α ₀ | N/A | 0,5004 | 1,12E+4 | 22.400 |
| α ₁ | N/A | 0,6503 | 237,55 | 365,3 |
| α ₄ | N/A | 0,4999 | 15,06 | 30,1 |

Tabela D.4. Valores ajustados e desvios padrões para os constantes mais sensíveis e os coeficientes de transferência para o catalisador PtSn₃

| Parâmetro | Unidade | Valor ajustado | Desvio padrão | Magnitude do desvio |
|------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------------|
| k ₄ | mol/m ² .s | 0,002351 | 0,8002 | 340,4 |
| k ₄ ' | mol/m ² .s | 0,0482 | 1,15E+3 | 23.860 |
| k ₅ | mol/m ² .s | 0,3512 | 2,34E+4 | 66.630 |
| α ₀ | N/A | 0,4939 | 2,51E+4 | 50.820 |
| α ₁ | N/A | 0,6962 | 1,69E+4 | 24.280 |
| α ₄ | N/A | 0,5004 | 4,10E+3 | 8.200 |

Tabela D.5. Valores ajustados e desvios padrões para os constantes mais sensíveis e os coeficientes de transferência para o catalisador ETEK

| Parâmetro | Unidade | Valor ajustado | Desvio padrão | Magnitude do desvio |
|------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------------|
| k ₁ | m/s | 2,908E-6 | 0,0984 | 33.840 |
| k ₄ ' | mol/m ² .s | 9,9998 | 6,0547 | 0,61 |
| k ₅ | mol/m ² .s | 0,2102 | 3,51E+3 | 16.700 |
| α ₀ | N/A | 0,5004 | 1,49E+4 | 29.780 |
| α ₁ | N/A | 0,6503 | 926,86 | 1.425 |
| α ₄ | N/A | 0,4998 | 750,19 | 1.500 |