

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Alessandra Pezzini

MODELAGEM MATEMÁTICA DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL ALCALINAS A
GLICEROL DIRETO

SÃO CARLOS - SP

2023

Alessandra Pezzini

**MODELAGEM MATEMÁTICA DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL ALCALINAS A
GLICEROL DIRETO**

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

Área de concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos

Orientador: Prof. Dr. Ruy de Sousa Junior

**SÃO CARLOS - SP
2023**



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 Alessandra Pezzini, realizada em 27/02/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Ruy de Sousa Junior (UFSCar)

Prof. Dr. Flavio Colmati Junior (UFG)

Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho (USP)

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

“The Universe doesn’t allow perfection” – Stephen Hawking

Sumário

Agradecimentos	viii
Apoio Financeiro	ix
RESUMO	x
ABSTRACT	xi
Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas.....	xiv
Lista de Símbolos.....	xv
Lista de Abreviações	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo Geral	3
2.2 Objetivos Específicos.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Células a combustível.....	4
3.2 Oxidação do Glicerol em uma DGFC.....	6
3.3 Cinética Eletroquímica	15
3.4 Ajuste de Parâmetros por Regressão Não-Linear com Restrições	17
3.5 Redes Neurais Artificiais	20
3.5.1 Multilayer Perceptron.....	22
3.5.2 Backpropagation	24
3.6 Estado da Arte da Modelagem de DGFC's.....	26
3.7 Potencial de Contribuição do Projeto para o Estado da Arte.....	28
4. METODOLOGIA.....	31
4.1 Modelo Fenomenológico Realístico.....	31
4.1.1 Cálculo do Sobrepotencial Anódico	34
4.1.2 Equações de Restrição e Cálculo da Densidade de Corrente	35
4.1.3 Regressão Não-Linear com Restrições	37
4.1.4 Estudo Estatístico dos Parâmetros	39
4.1.5 Determinação dos Parâmetros de Maior Influência no Modelo	40
4.1.6 Sensibilidade Paramétrica (graficamente).....	41
4.1.7 Influência dos Parâmetros Mais Significativos na Distribuição dos Intermediários Adsorvidos	41
4.1.8 Modelos Mecanísticos Desenvolvidos	42
4.1.8.1 Modelo Fenomenológico a 60 °C.....	42

4.1.8.2	<i>Modelo Fenomenológico Simplificado 1</i>	42
4.1.8.3	<i>Modelo Fenomenológico Simplificado 2</i>	43
4.1.8.4	<i>Modelo Fenomenológico a 90°C</i>	44
4.2	Redes Neurais Artificiais	44
4.2.1	Treinamento, Validação e Teste da Rede Neural	45
4.2.2	Definição do número de neurônios da camada escondida	45
4.2.3	Desempenho da Rede Neural	45
4.2.4	Determinação da Melhor Rede Neural	46
4.2.5	Redes Neurais Desenvolvidas	46
4.2.5.1	<i>Redes Neurais das curvas de polarização do eletrodo Pt/C a 60°C e 90°C</i>	46
4.2.5.2	<i>Rede Neural das curvas de polarizações dos eletrodos PtAg/C e PtAg/MnO_x/C a 60°C e 90°C</i>	47
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1	Modelo Fenomenológico	48
5.1.1	Modelo Fenomenológico a 60°C	48
5.1.1.1	<i>Curva de Polarização</i>	48
5.1.1.2	<i>Distribuição do recobrimento do catalisador</i>	49
5.1.1.3	<i>Estudo estatístico dos parâmetros</i>	50
5.1.1.4	<i>Sensibilidade paramétrica</i>	51
5.1.1.5	<i>Impacto dos parâmetros mais sensíveis na distribuição das frações de cobertura</i>	54
5.1.1.6	<i>Modelos Simplificados 1 e 2</i>	56
5.1.1.6.1	<i>Curvas de Polarização</i>	56
5.1.1.6.2	<i>Distribuição do recobrimento do catalisador</i>	57
5.1.1.6.3	<i>Estudo Estatístico dos Parâmetros</i>	59
5.1.1.6.4	<i>Sensibilidade paramétrica</i>	60
5.1.1.7	<i>Comparação entre o modelo completo a 60°C e modelos simplificados 1 e 2</i>	63
5.1.2	Modelo Fenomenológico a 90°C	65
5.1.2.1	<i>Curvas de Polarização</i>	65
5.1.2.2	<i>Distribuição do recobrimento do catalisador</i>	66
5.1.2.3	<i>Estudo estatístico dos parâmetros</i>	67
5.1.2.4	<i>Sensibilidade paramétrica</i>	68
5.1.3	Comparação entre os modelos fenomenológicos a 60°C e 90°C	70
5.2	Redes Neurais Artificiais	71
5.2.1	Rede Neural – Eletrodo de Pt/C e 60°C	71
5.2.2	Rede Neural – Pt/C Modelo a 90 °C	74
5.2.3	Rede Neural – PtAg/C e PtAg/MnO_x/C a 60 °C e 90 °C	77

6	CONCLUSÃO	81
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	83
	REFERÊNCIAS	84
	ANEXO I. Dados de Garcia et al (2017) e valores de sobrepotenciais calculados	I
	APÊNDICE A. Chutes iniciais e limites inferior e superior para frações de cobertura de todos os modelos fenomenológicos e parâmetros cinéticos dos MFS1 e MFS2	IV
	APÊNDICE B. Valores assumidos para as frações de cobertura	X
	APÊNDICE C. Valores assumidos para os parâmetros cinéticos não sensíveis	XIII

Agradecimentos

Aos meus pais, por sempre terem me apoiado, motivado e dado suporte ao longo de toda a vida. Obrigada por toda paciência e compreensão, vocês são o meu pilar,

Ao Prof. Ruy, por toda a orientação, paciência, aprendizado, auxílio e confiança ao longo de todo o desenvolvimento do projeto, e principalmente por acreditar no meu potencial, quando eu mesma não acreditava.

Às minhas amigas e colegas do grupo de pesquisa, Ana Paula, Carolina e Deborah, por toda a paciência, incentivo e auxílio ao compartilhar conhecimentos de seus trabalhos e contribuir para o enriquecimento do projeto.

Ao meu companheiro e namorado Breno, por todo amor, carinho, preocupação, cuidado e paciência, obrigada por fazer meus dias melhores e estar comigo sempre, nos tempos bons e ruins, fazendo tudo valer a pena.

Aos meus amigos e amigas do PPGEQ-UFSCar e fora dele, por todo apoio, carinho e paciência ao longo dessa jornada, por estarem comigo sempre e me incentivando e motivando a ser alguém melhor. São muitas pessoas queridas, e por esse motivo optei por não citar nomes, para não correr o risco de esquecer alguém.

Ao Prof. Germano e à Profa. Amanda, pelos dados experimentais cedidos para a modelagem feita nesse trabalho.

Apoio Financeiro

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 de Células a Combustível Alcalinas a Glicerol Direto

No contexto ambiental e energético, as células a combustível são dispositivos promissores de conversão de energia limpa, sendo o hidrogênio o combustível mais utilizado. No entanto, seu armazenamento e distribuição impõem algumas dificuldades, além de possuir elevada reatividade. Com base nisso, a utilização de combustíveis líquidos, tais como polióis leves, se mostra uma alternativa viável e promissora, principalmente devido à sua baixa toxicidade e possibilidade de oxidação em baixas temperaturas. A célula a combustível de membrana sólida alcalina (*SAMFC - Solid Alkaline Membrane Fuel Cell*) se mostra uma opção vantajosa na utilização desses álcoois, pois exibem maiores taxas de reação em meio alcalino. Nesse contexto, o glicerol demonstra potencial atratividade, pois sua densidade energética teórica é semelhante à de outros álcoois já mais bem estabelecidos em células a combustível (metanol e etanol), possui alta disponibilidade no mercado, e sua oxidação produz compostos de elevado valor agregado, além de energia. Apesar disso, as células a combustíveis a glicerol direto (*DGFC - Direct Glycerol Fuel Cell*) ainda carecem de melhorias em seu desempenho elétrico, que é afetado pela atividade catalítica dos catalisadores e também por parâmetros operacionais da célula a combustível. Quando considerada uma DGFC alcalina com membrana polimérica, trata-se de SAMFC alimentada com glicerol. Nesse contexto, a modelagem matemática e simulação computacional constituem ferramentas de grande importância para o desenvolvimento de células a combustível. Assim, o objetivo deste trabalho de mestrado é realizar a modelagem cinética da oxidação do glicerol em uma DGFC alcalina, considerando duas abordagens distintas: 1) modelos fenomenológicos realísticos para a oxidação parcial do glicerol em Pt/C, considerando seus intermediários adsorvidos; 2) modelo de redes neurais artificiais (*ANN - Artificial Neural Networks*) para oxidação principalmente em PtAg/C e PtAg/MnO_x/C. Os modelos foram ajustados a dados experimentais já disponíveis para validação e determinação de seus parâmetros, ambos utilizando o software Matlab. Os ajustes dos parâmetros do modelo fenomenológico foram obtidos pela minimização da soma dos erros ao quadrado (*SSE - Sum of Squared Errors*) entre densidade de corrente real e experimental da célula a combustível. Para isto, utilizou-se a função *fmincon* do software Matlab. Também, foi realizada a estimativa do desvio padrão dos parâmetros, além da sensibilidade paramétrica. Já com relação às ANNs, foram utilizados os algoritmos disponíveis no *toolbox* de redes neurais artificiais, do mesmo software (Matlab). Resultados para os modelos fenomenológicos desenvolvidos mostraram excelentes ajustes para a curva de polarização, com valor de RMSE (*Root Mean Squared Error*) da ordem de 0,352 a 0,404 mA/cm², além de frações de cobertura condizentes com a literatura para as espécies adsorvidas. Os parâmetros cinéticos com maior influência na resposta dos modelos foram aqueles associados ao consumo de ácido glicérico e formação do ácido tartrônico, e à adsorção dissociativa da água e formação dos sítios ativos de PtO_{ads}. A sensibilidade paramétrica feita com as constantes cinéticas mais significativas mostra relevante alteração da curva de polarização. Observou-se também o efeito da alteração do valor das constantes cinéticas mais significativas na distribuição das frações de cobertura de todos os intermediários adsorvidos (para manutenção do ajuste do modelo à curva de polarização). Tal avaliação traz grande *insight* a respeito da influência dos parâmetros do modelo no grau de recobrimento do catalisador (e vice-versa). Já com relação aos modelos neurais, foram obtidos ajustes de predição excelentes para todos eles, com valores de RMSE na ordem de 0,008 a 0,014 mA/cm², denotando a possibilidade de representação da interdependência funcional entre variáveis de entrada e a densidade de corrente da célula para casos em que seria muito complexo fazê-lo via modelagem mecanística (isto é, para oxidação em PtAg/C e PtAg/MnO_x/C).

Palavras chave: DGFC; Modelagem matemática; Redes Neurais artificiais;

ABSTRACT

Mathematical Modelling of a Direct Glycerol Alkaline Fuel Cell

In the environmental and energy context, fuel cells are promising devices for the conversion of clean energy, with hydrogen being the most used fuel. However, its storage and distribution impose some difficulties, in addition to having high reactivity. Based on this, the use of liquid fuels, such as light polyols, is a viable and promising alternative, mainly due to their low toxicity and the possibility of oxidation at low temperatures. The solid alkaline membrane fuel cell (SAMFC - Solid Alkaline Membrane Fuel Cell) is an advantageous option in the use of these alcohols, as they exhibit higher reaction rates in alkaline medium. In this context, glycerol demonstrates potential attractiveness, as its theoretical energy density is similar to that of other alcohols that are already well established in fuel cells (methanol and ethanol), it is highly available on the market, and its oxidation produces compounds with high added value, in addition to energy. Despite this, direct glycerol fuel cells (DGFC - Direct Glycerol Fuel Cell) still need to improve their electrical performance, which is affected by the catalytic activity of the catalysts and also by the fuel cell's operational parameters. When considering an alkaline DGFC with a polymeric membrane, it is a SAMFC fed with glycerol. In this context, mathematical modeling and computer simulation are tools of great importance for the development of fuel cells. Thus, the objective of this master's work is to carry out the kinetic modeling of glycerol oxidation in a DGFC, considering two different approaches: 1) realistic phenomenological models for the partial oxidation of glycerol in Pt/C, considering its adsorbed intermediates; 2) model of artificial neural networks (ANN – Artificial Neural Networks) for oxidation mainly in PtAg/C and PtAg/MnOx/C. The models were fitted to experimental data already available for validation and determination of their parameters, both using Matlab software. The adjustments of the parameters of the phenomenological model were obtained by minimizing the sum of squared errors (SSE – Sum of Squared Errors) between the real and experimental current density of the fuel cell. For this, the `fmincon` function of the Matlab software was used. Also, the estimation of the standard deviation of the parameters was performed, in addition to the parametric sensitivity. As for the ANNs, the algorithms available in the artificial neural networks toolbox, from the same software (Matlab) were used. Results for the phenomenological models developed showed excellent fits for the polarization curve, with a RMSE (Root Mean Squared Error) value of the order of 0.352 to 0.404 mA/cm², in addition to coverage fractions consistent with the literature for the adsorbed species. The kinetic parameters with the greatest influence on the response of the models were those associated with the consumption of glyceric acid and the formation of tartronic acid, and with the dissociative adsorption of water and the formation of PtO_{ads} active sites. The parametric sensitivity made with the most significant kinetic constants shows a relevant change in the polarization curve. It was also observed the effect of changing the value of the most significant kinetic constants in the distribution of coverage fractions of all adsorbed intermediates (to maintain the fit of the model to the polarization curve). Such an evaluation brings great insight into the influence of model parameters on the degree of coverage of the catalyst (and vice versa). Regarding the neural models, excellent prediction fits were obtained for all of them, with RMSE values in the order of 0.008 to 0.014 mA/cm², denoting the possibility of representing the functional interdependence between input variables and the density cell current for cases where it would be too complex to do so via mechanistic modeling (i.e., for PtAg/C and PtAg/MnOx/C oxidation).

Keywords: DGFC; Mathematical modeling; Artificial neural networks;

Lista de Figuras

Figura 3.1: Esquema de célula a combustível de hidrogênio.....	4
Figura 3.2: Produção global de biodiesel e glicerol versus Preço do glicerol, onde o ano de 2020 representa uma predição.....	7
Figura 3.3: Oxidação do glicerol em catalisadores de (a) Pt/C; (b) Pt/C com modificação de Bi; (c) Pt/C em solução saturada de Bi.....	10
Figura 3.4: Mecanismo de reação de oxidação do glicerol em meio alcalino.....	12
Figura 3.5: Concentração do glicerol e dos produtos (A), e (B) seletividade dos produtos em meio alcalino, com eletrodo de Pt.	12
Figura 3.6: Funcionamento básico do ajuste de uma rede neural.....	21
Figura 3.7: Estrutura detalhada de uma rede neural artificial	22
Figura 3.8: Procedimento que ocorre nos perceptrons da camada escondida	22
Figura 3.9: Funções de ativação (a) logística e (b) tangencial hiperbólica	23
Figura 3.10: Rede Neural MLP, no processo de treinamento da retropropagação.....	26
Figura 4.1: Esquema de uma SAMFC operando com glicerol.....	31
Figura 4.2: Esquema reacional para a oxidação do glicerol em meio alcalino e eletrodo de Pt, baseado nas Eqs. 4.1 a 4.12, utilizado no presente trabalho.	34
Figura 4.3: Estrutura da rede neural utilizada.	45
Figura 4.4: Demonstração de múltiplas entradas na rede neural.....	47
Figura 5.1: Curva de polarização MF a 60°C, eletrodo de Pt/C.....	49
Figura 5.2: Distribuição das Frações de Cobertura do MF à 60°C, do eletrodo Pt/C.	50
Figura 5.3: Sensibilidade paramétrica das constantes cinéticas, multiplicadas por (a) 1,1, (b) 1,5 e (c) 1,8.....	52
Figura 5.4: Sensibilidade Paramétrica dos coeficientes de transferência do MF a 60°C, eletrodo de Pt/C, multiplicadas por (a) 1,05 e (b) 1,1.	54
Figura 5.5: Efeito de aumentar as constantes cinéticas mais sensíveis (k_2 , k_5 e k_5'): (a) modelo completo; (b) 1,5 vezes; (c) 5 vezes; (d) 10 vezes.	55
Figura 5.6: Ajustes das curvas de polarização para os recobrimentos do catalizador com (a) parâmetros originais; (b) parâmetros sensíveis multiplicados por 1,5; (c) parâmetros sensíveis multiplicados por 5; (10) parâmetros sensíveis multiplicados por 10.....	55
Figura 5.7: Curva de Polarização MFS1 a 60°C e eletrodo de Pt/C.	57
Figura 5.8: Curva de Polarização MFS2 a 60°C e eletrodo de Pt/C.	57
Figura 5.9: Distribuição das frações de cobertura MFS1 a 60°C e eletrodo de Pt/C.	58
Figura 5.10: Distribuição das frações de cobertura MFS2 a 60°C e eletrodo de Pt/C.	59
Figura 5.11: Sensibilidade paramétrica das constantes cinéticas do MFS1 a 60°C e eletrodo de Pt/C.	61
Figura 5.12: Sensibilidade paramétrica das constantes cinéticas do MFS2 a 60°C e eletrodo de Pt/C.	62
Figura 5.13: Sensibilidade Paramétrica dos coeficientes de transferência do MFS1 a 60°C.....	62
Figura 5.14: Sensibilidade Paramétrica dos coeficientes de transferência do MFS2 a 60°C.....	63
Figura 5.15: Curva de Polarização do Modelo Fenomenológico a 90°C e eletrodo de Pt/C.	66
Figura 5.16: Distribuição das frações de cobertura do MF a 90°C e eletrodo de Pt/C.	67
Figura 5.17: Sensibilidade paramétrica das constantes cinéticas do MF a 90°C e eletrodo de Pt/C, multiplicadas por (a) 1,1 vezes e (b) 1,5 vezes,	69
Figura 5.18: Sensibilidade paramétrica dos coeficientes de transferência do MF a 90°C e eletrodo de Pt/C, multiplicados por (a) 1,05 vezes e (b) 1,1 vezes.	69

Figura 5.19: Valores de regressão da ANN com eletrodo de Pt/C e 60°C para (a) treinamento, (b) validação, (c) teste e (d) todos os dados da amostra, entre a saída do modelo (output) e valores experimentais (targets).....	72
Figura 5.20: Resposta da ANN do eletrodo de Pt/C e 60°C.....	73
Figura 5.21: Gráficos auxiliares da ANN com eletrodo de Pt/C e 60°C: (a) Desempenho da ANN no decorrer das iterações e (b) Histograma dos erros nas etapas de treinamento, validação e teste da ANN.	73
Figura 5.22: Valores de regressão da ANN com eletrodo de Pt/C e 90°C para (a) treinamento, (b) validação, (c) teste e (d) todos os dados da amostra, entre a saída do modelo (output) e valores experimentais (targets).....	75
Figura 5.23: Resposta da ANN do eletrodo de Pt/C e 90°C.....	76
Figura 5.24: Gráficos auxiliares da ANN com eletrodo de Pt/C e 90°C: (a) Desempenho da ANN no decorrer das iterações e (b) Histograma dos erros nas etapas de treinamento, validação e teste da ANN.	77
Figura 5.25: Valores de regressão da ANN com eletrodos de PtAg/C e PtAg/MnO _x /C nas temperaturas de 60°C e 90°C para (a) treinamento, (b) validação, (c) teste e (d) todos os dados da amostra, entre a saída do modelo (output) e valores experimentais (targets).....	78
Figura 5.26: Resposta da ANN com os dados dos eletrodos de PtAg/C e PtAg/MnO _x /C nas temperaturas de 60°C e 90°C	79
Figura 5.27: Resposta da ANN para (a) PtAg/C e 60°C, (b) PtAg/C e 90°C, (c) PtAg/MnO _x /C e 60°C e (d) PtAg/MnO _x /C e 90°C.....	79
Figura 5.28: Gráficos auxiliares da ANN com eletrodos de PtAg/C e PtAg/MnO _x /C nas temperaturas de 60°C e 90°C: (a) Desempenho da ANN no decorrer das iterações e (b) Histograma dos erros nas etapas de treinamento, validação e teste da ANN.	80

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Seletividade das espécies advindas da oxidação do glicerol em meio alcalino.....	14
Tabela 4. 1: Constantes utilizadas no modelo.	35
Tabela 4.2: Valores de limites inferior e superior e chutes iniciais dos parâmetros cinéticos do modelo, na temperatura de trabalho de 60°C.	38
Tabela 4.3: Valores de limites inferior e superior e chutes iniciais dos parâmetros cinéticos do modelo, na temperatura de trabalho de 90°C.	39
Tabela 5.1: Valor ajustado e resultados de SE, SD e magnitude de desvio para os parâmetros cinéticos mais significativos do modelo MF a 60°C e eletrodo de Pt/C.	51
Tabela 5.2: Valores ajustados e SE, SD e Magnitude de desvio para MFS1 a 60°C.	59
Tabela 5.3: Valores ajustados e SE, SD e Magnitude de desvio para MFS2 a 60°C.	60
Tabela 5.4: Comparação entre os valores ajustados do MF completo com os MFS1 e MFS2.	64
Tabela 5.5: Comparação entre os valores ajustados e desvio relativo do MF completo com o MFS1 e MFS2 dos parâmetros cinéticos mais sensíveis.	65
Tabela 5.6: Valores ajustados e SE, SD e Magnitude de desvio para o modelo fenomenológico a 90°C e eletrodo de Pt/C.	67
Tabela 5.7: Comparação dos valores ajustados para os MFs completos a 60°C e 90°C.....	70

Lista de Símbolos

E_0 = potencial de circuito aberto (V ou mV)

V_{cel} = potência da célula (V ou mV)

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

F = constante de Faraday (96.845 C/mol \bar{e})

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

T = temperatura absoluta (K)

C_{gli} = Concentração de Glicerol (mol/m³)

i = densidade de corrente (A/m² ou A/cm²)

i_0 = densidade de corrente de troca (A/m² ou A/cm²)

i_L = densidade de corrente limitante (A/m² ou A/cm²)

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

k = constantes cinéticas de reação

α = coeficiente de transferência de carga

θ_i = fração de cobertura da espécie adsorvida i

n = número de elétrons

N = número de dados amostrais

H = matriz hessiana

σ^2 = variância do ruído

w_i = pesos da camada de saída

w_{ij} = pesos da camada escondida

ϕ_i = saída dos perceptrons da camada escondida

y = saída do processo

\hat{y} = saída do modelo

Lista de Abreviações

AFC: Alkaline Fuel Cell
AGE: Ácido Glicérico
ATA: Ácido Tartrônico
AGO: Ácido Glicólico
AFO: Ácido Fórmico
AOX: Ácido Oxálico
ANN: Artificial Neural Network
DAFC: Direct Alcohol Fuel Cell
DEFC: Direct Ethanol Fuel Cell
DG: Degrees of Freedom
DGFC: Direct Glycerol Fuel Cell
DMFC: Direct Methanol Fuel Cell
FC: Fuel Cell
GLD: Gliceraldeído
GLI: Glicerol
HPLC: High-Performance Liquid Chromatography
MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell
MF: Modelo Fenomenológico
MFS1: Modelo Fenomenológico Simplificado 1
MFS2: Modelo Fenomenológico Simplificado 2
MLP: Multilayer Perceptron
MSE: Mean-Squared Error
PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell
PBI: polibenzimidazol
PEMFC: Proton Exchange Membrane Fuel Cell
RMSE: Root-mean-square Error
SAMFC: Solid Alkaline Membrane Fuel Cell
SPEFC: Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell
SOFC: Solid Oxide Fuel Cell
SD: Standard Deviation
SE: Standard Error
SSE: Sum of Squared Errors

1. INTRODUÇÃO

De acordo com uma pesquisa do BP Energy Outlook 2035 (2014), o consumo de energia a nível mundial deve aumentar em 41% até 2035, devido ao aumento populacional e economias emergentes em crescimento. Com o aumento da demanda energética, cada vez mais se tornam necessárias alternativas limpas de conversão de energia (GRONDIN-PEREZ et al., 2014; SAZALI et al., 2020). Nesse contexto, as células a combustível surgem como uma alternativa de conversão de energia química em elétrica (STAMBOULI; TRAVERSA, 2002).

Originalmente, o principal combustível das células é o hidrogênio (LAMY et al., 2002). Contudo, este combustível apresenta problemas relacionados à sua produção, armazenagem e transporte, obstáculos significativos para seu uso em grande escala (GRONDIN-PEREZ et al., 2014). O uso de álcoois como combustíveis alternativos permitem a construção de dispositivos compactos de geração limpa e mais baratos (LAMY et al., 2002), uma vez que estes apresentam energias químicas específicas comparáveis. Conforme o relatório do *The Fuel Cell Industry Review*, somente 0,5 MW dos 2,3 GW de energia gerados por células a combustível advieram de células a combustível a álcool direto (*DAFC – Direct Alcohol Fuel Cell*), prioritariamente de células utilizando metanol como combustível (*DMFC – Direct Methanol Fuel Cell*), demonstrando que há um relevante potencial de crescimento desses dispositivos (E4tech, 2021).

De acordo com Gomes e Tremiliosi-Filho (2011), a oxidação do glicerol em células a combustível possui maior facilidade de manuseio e liberação de mais elétrons na sua oxidação completa, em relação ao hidrogênio. A atratividade do uso do glicerol em células a combustível advém de ser o principal coproduto da produção de biodiesel, onde a oferta de glicerol já ultrapassa a sua demanda tradicional, principalmente devido ao aumento crescente da produção de biodiesel. Dessa forma, é necessário encontrar novas aplicações para esse poliol (GOMES et al., 2012). Além disso, a oxidação do glicerol leva à produção de químicos de interesse e de difícil obtenção, tais como dihidroxiacetona, ácido tartrônico, entre outros (GOMES; TREMILIOSI-FILHO, 2011; KWON; SCHOUTEN; KOPER, 2011).

Conforme Ilie et al (2011), a célula a combustível de membrana sólida alcalina (*SAMFC – Solid Alkaline Membrane Fuel Cell*) apresenta viabilidade no uso desses polióis, sendo uma hibridização da célula a combustível com eletrólito de polímero sólido (*SPEFC- Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell*) com a célula a combustível alcalina (*AFC – Alkaline Fuel Cell*).

Contudo, sabe-se que a célula a combustível a glicerol direto (*DGFC – Direct Glycerol Fuel Cell*) ainda carece de muitas melhorias em seu desempenho elétrico, que é afetado principalmente pela atividade catalítica dos catalisadores e parâmetros operacionais da célula.

Quando considerada uma DGFC alcalina com membrana polimérica, trata-se de SAMFC alimentada com glicerol.

Nesse contexto, a modelagem matemática surge como uma ferramenta de suma importância para o desenvolvimento desses dispositivos, sendo uma alternativa para reduzir o trabalho experimental e facilitar o desenvolvimento de novos dispositivos (LOBATO et al., 2010). Um tipo de abordagem de modelagem amplamente utilizada para células a combustível é a modelagem mecanística, que conforme Sousa Jr e Gonzalez (2005), pode ser descrita por expressões eletroquímicas e de fenômenos de transporte.

No entanto, é demonstrado por vários autores (SIMÕES; BARANTON, COUTANCEAU, 2010; GOMES; TREMILIOSI-FILHO, 2011; KWON; SCHOUTEN, KOPER, 2011) que a reação de oxidação do glicerol em uma DGFC apresenta grande complexidade, devido aos muitos intermediários adsorvidos formados pela oxidação parcial do glicerol. Dessa forma, modelos empíricos podem ser utilizados. A abordagem de redes neurais artificiais se torna muito relevante nesses casos, visto que a rede é capaz de “aprender” o comportamento do sistema a partir dos dados experimentais (MILEWSKI et al., 2019).

A simulação e modelagem de células a combustível a etanol direto (*DEFC – Direct Ethanol Fuel Cell*) já se encontra bem estabelecida na literatura, onde é possível citar o trabalho pioneiro na área de Sousa et al (2008) de um modelo fenomenológico aplicado à modelagem e simulação de DEFC. Outro trabalho de uma DEFC, agora utilizando a ferramenta do CFD, foi o de Maia e Sousa (2016), enquanto dois trabalhos recentes de Oliveira, Colmati e Sousa (2022) e Oliveira et al (2023), utilizaram, além da abordagem mecanística, uma abordagem de Neuro-Fuzzy. No entanto, para simulação da oxidação do glicerol em uma DGFC, a literatura carece de estudos que abordem toda a complexidade dessa reação. O trabalho de Han et al (2014), aborda em sua simulação somente a formação de ácido tartrônico, ao passo que trabalhos de cunho experimental (GOMES; TREMILIOSI-FILHO, 2011; KWON; SCHOUTEN, KOPER, 2011) reportam até seis produtos formados nessa reação. Outra lacuna na literatura de simulação de DGFC se mostra na ausência de um estudo estatístico mais rigoroso dos parâmetros cinéticos desse modelo, além de que nenhum trabalho abordou algum tipo de inteligência computacional aplicado à oxidação do glicerol em células a combustível.

O estudo da modelagem matemática de uma DGFC por meio de modelo fenomenológico e modelo empírico de redes neurais, aliado ao estudo estatístico dos parâmetros do modelo mecanístico, se justifica por meio da contribuição significativa para o acervo de conhecimento acerca dessa reação, preenchendo as lacunas presentes na literatura e alavancando novos estudos e desenvolvimentos na área de células a combustível.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Realizar a modelagem matemática de células a combustível a glicerol direto por meio de equações fenomenológicas e redes neurais artificiais, com foco principal no estudo estatístico e sensibilidade paramétrica do modelo mecanístico, sendo ambas as abordagens de modelagem baseadas em dados experimentais de Garcia et al (2017).

2.2 Objetivos Específicos

Tendo por base o objetivo geral supracitado, os objetivos específicos são:

- a) Baseado nos dados de Garcia et al (2017) e no mecanismo de oxidação parcial proposto por Kwon, Schouten e Kooper (2011) sobre eletrodos de Pt/C, ajustar os parâmetros cinéticos de modelo fenomenológico por meio da função *fmincon* do software Matlab;
- b) Efetuar o estudo estatístico do ajuste dos parâmetros e realizar um estudo da sensibilidade paramétrica;
- c) Obter um modelo de rede neural do tipo perceptron de multicamadas (*MLP – Multilayer Perceptron*) que se ajuste aos dados de Garcia et al (2017), principalmente para oxidação sobre eletrodos PtAg/C e PtAg/MnOx/C.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Células a combustível

As células a combustível são dispositivos que transformam energia química em energia elétrica, calor e produtos diversos, através de reações eletroquímicas (STAMBOULI; TRAVERSA, 2002; SAZALI et al., 2020). Uma célula a combustível apresenta algumas partes básicas: o ânodo, que é alimentado com o combustível e tem carga negativa; o cátodo, onde é alimentado o oxidante (geralmente O_2 do ar), e possui carga positiva; o eletrólito, que divide os dois eletrodos, podendo ser líquido ou sólido e é responsável pela passagem dos íons de um eletrodo a outro; e um circuito externo por onde ocorre o fluxo de elétrons (SAZALI et al., 2020). A Figura 3.1 demonstra o esquema genérico do funcionamento de uma célula a combustível.

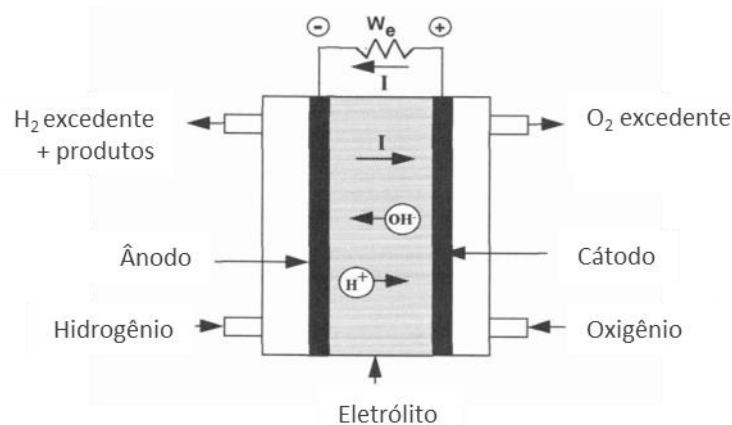


Figura 3.1: Esquema de célula a combustível de hidrogênio. Adaptada de Lamy e Léger (1994).

As células a combustível possuem aplicabilidade no setor de transportes, dispositivos portáteis, distribuição e geração de energia e aplicações estacionárias (WENDT; GOTZ; LINARDI, 2000). Existem várias classificações de células a combustível, sendo as principais descritas a seguir, conforme o U.S. DOE, 2016:

- Célula a Combustível Alcalina (AFC – Alkaline Fuel Cell): Foi um dos primeiros tipos de célula a combustível desenvolvido. O eletrólito é uma base, geralmente hidróxido de potássio. A temperatura de operação é geralmente abaixo de $100^\circ C$, podendo operar em temperaturas superiores, até $200^\circ C$, a depender do tipo de base utilizada. Uma das suas

vantagens é a possibilidade de utilização de metais não-nobres como catalisadores nos eletrodos. É utilizada principalmente em aplicações automotivas, militares e espaciais.

- Célula a combustível de Membrana de Troca de Prótons (*PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell*): O eletrólito utilizado nessa célula a combustível é uma membrana polimérica, como por exemplo o Nafion, que apresenta elevada capacidade de troca de cátions (H^+). A temperatura de operação de uma PEMFC pode geralmente se encontrar abaixo de 120 °C, e sua aplicabilidade abrange principalmente a área de transportes e sistemas portáteis.
- Célula a combustível a Ácido Fosfórico (*PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell*): O eletrólito dessa célula a combustível é o ácido fosfórico, e sua temperatura de operação varia entre 150-200 °C. É utilizada principalmente em unidades estacionárias e na cogeração de energia e calor.
- Célula a combustível de Óxido Sólido (*SOFC – Solid Oxide Fuel Cell*): O eletrólito é composto de um óxido metálico, geralmente zircônia estabilizada, e sua temperatura de trabalho varia de 500-1000 °C. É utilizada principalmente para unidades estacionárias em diversas áreas (residencial, industrial, marinha) e cogeração de energia.
- Célula a combustível de Carbonato Fundido (*MCFC – Molten Carbonate Fuel Cell*): O eletrólito é um carbonato metálico fundido, sendo os metais alcalinos mais utilizados nessa célula a combustível o lítio, o potássio e o sódio. A temperatura de operação varia entre 600-700 °C, e é utilizada principalmente em unidades estacionárias da ordem de centenas de kW e até MW.
- Célula a combustível a Metanol Direto: Sendo a célula a combustível a álcool direto mais estabelecida no mercado e com mais aplicações, utiliza metanol como combustível e o eletrólito é uma membrana de troca de íons, geralmente de prótons. É utilizada principalmente em aplicações portáteis menores e que requerem uma menor potência de trabalho, e sua temperatura de operação é menor que 100 °C.

Dentre as células a combustível, a que apresenta melhor custo-benefício é a PEMFC alimentada com hidrogênio no ânodo, principalmente devido à sua elevada densidade de potência e baixas temperaturas de operação (GRODIN-PEREZ et al., 2014). Cada tipo de célula apresenta uma faixa específica de energia que pode gerar, ou seja, sua capacidade de operação, sendo essa relação resumida no quadro 3.1, por aplicação. Dependendo da aplicação, como é o caso das PEMFC e DMFC, é possível trabalhar em faixas de energia distintas, em

aplicações que requerem pouca potência, como por exemplo os dispositivos portáteis, e também em aplicações que necessitam de muita potência, como é o caso do setor de transportes (E4TECH, 2021). Aqui, cabe lembrar que a depender da configuração do sistema com relação à área dos eletrodos e ao empilhamento das células unitárias, diferentes potências de operação podem ser obtidas.

Quadro 3. 1: Típicas faixas de energia e tipos de células a combustível por aplicação

Aplicações	Portáteis	Estacionárias	Transporte
Potência requerida	1 W – 20 kW	0.5 kW – 2 MW	1 kW – 300 kW
Tipos de FC	PEMFC DMFC SOFC	PEMFC MCFC AFC SOFC PAFC	PEMFC DMFC

Fonte: Adaptado de E4tech (2021).

A SAMFC pode apresentar algumas vantagens em relação à PEMFC, sendo elas: em meios alcalinos, as cinéticas de algumas reações podem ser mais elevadas quando comparadas com meio neutro e ácido. A ativação da reação de oxidação de alguns álcoois, como é o caso do glicerol, é facilitada em meio alcalino (ROQUET et al., 1994; WANG et al., 2003; COUTANCEAU et al., 2006).

3.2 Oxidação do Glicerol em uma DGFC

O glicerol ($C_3H_8O_3$) é o principal coproduto no processo de fabricação do biodiesel, produzido pela reação de transesterificação, em que triglicerídeos reagem com um álcool, geralmente metanol, e é catalisada com uma base forte (CIRIMINNA et al., 2014). É produzido aproximadamente cerca de 1 kg de glicerol para cada 10 kg de biodiesel (GARCIA et al., 2017), e estima-se que a produção mundial de biodiesel atinja cerca de 39 bilhões de litros em 2024 (KONG; AROUA; DAUD, 2016).

A aplicação do glicerol é limitada a indústrias alimentícias (doces e bolos), farmacêuticas e de cosméticos (produtos para pele e cabelo), bem como possui usos na agroindústria. É utilizado também na produção de shampoos e pastas de dente, além de ser

introduzido na produção de ésteres, poli éteres e algumas resinas (BEHR et al., 2008; GOMES et al., 2012; GARCIA et al., 2017). Atualmente, o mercado tradicional do glicerol já não é mais capaz de absorver todo o glicerol produzido, gerando um excedente que deve ser utilizado (GOMES et al., 2012; NASCIMENTO; LINARES, 2014; MONTEIRO et al., 2018).

O acúmulo de glicerol pode se tornar um problema ambiental relevante, e aliado ao seu preço decrescente no mercado (Figura 3.2) e à versatilidade da molécula de glicerol, torna-se urgente encontrar novas aplicabilidades para esse químico, visando reduzir seu excedente no mercado. Um desses processos é a oxidação, que possibilita a geração de energia e cogeração de químicos de elevado valor comercial a partir da molécula de glicerol (GOMES et al., 2012).

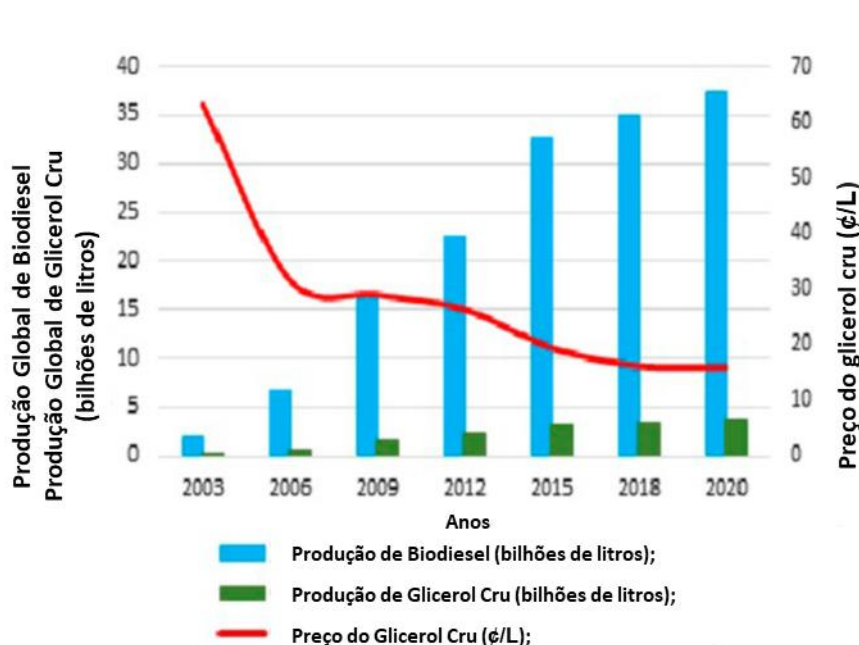


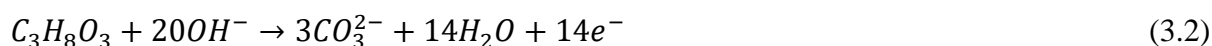
Figura 3.2: Produção global de biodiesel e glicerol *versus* Preço do glicerol, onde o ano de 2020 representa uma predição. Gráfico adaptado de Nomanbhay et al. (2018).

Ainda, a energia específica do glicerol é de 5 kWh kg^{-1} (SIMÕES; BARANTON; COUTANCEAU, 2010), sendo comparável com a de álcoois amplamente utilizados, como o metanol e o etanol, com valores de $6,1 \text{ kWh kg}^{-1}$ e $8,1 \text{ kWh kg}^{-1}$, respectivamente, contra $32,8 \text{ kWh kg}^{-1}$ do hidrogênio (LAMY; LEGER, 1994).

A oxidação da hidroxila primária do glicerol resulta na produção de gliceraldeído, ácido glicérico, ácido glicólico, ácido oxálico, ácido tartrônico, entre outros, enquanto a oxidação da hidroxila secundária leva à formação de dihidroxiacetona e ácido hidroxipirúvico (BIANCHI et al., 2005; BEHR et al., 2008). Todos esses químicos produzidos pela oxidação do glicerol possuem relevante valor agregado, sendo aditivos intermediários de muitos processos. Porém,

sua produção é muito onerosa do ponto de vista econômico, muitos sendo provenientes de processos microbiológicos (BEHR et al., 2008).

A oxidação completa do glicerol à dióxido de carbono (CO_2) (meios neutro e ácido), se encontra na Eq. 3.1. Já em meios alcalinos, a oxidação completa leva à formação do íon carbonato (CO_3^{2-}) (Eq. 3.2) por meio da reação do CO_2 com íon OH^- (SIMÕES; BARANTON; COUTANCEAU, 2010; KWON; SCHOUTEN; KOPER, 2011), e a equação de redução no cátodo é dada pela Eq. 3.3 (ANTOLINI, 2019).



No entanto, é difícil oxidar completamente o glicerol, tanto em meio ácido como em meio alcalino, devido à dificuldade em quebrar as ligações C-C-C, que possuem uma elevada barreira energética (GOMES; TREMILIOSI-FILHO, 2011; ISHIYAMA et al., 2013), além da baixa seletividade e cinética para formação do CO_2 (FERNÁNDEZ; MARTINS; CAMARA, 2012; ISHIYAMA et al., 2013), levando assim a reações paralelas de oxidação parcial. Isso leva à formação de intermediários que são adsorvidos na superfície do catalisador em baixos sobrepotenciais e o envenenam, tendo como exemplo a adsorção de monóxido de carbono (CO) (GOMES; TREMILIOSI-FILHO, 2011).

Um dos problemas enfrentados na oxidação catalítica do glicerol é o controle minucioso da seletividade para determinados produtos (CARRETTIN et al., 2004; BIANCHI et al., 2005). Porém, após inúmeros trabalhos experimentais da literatura, sabe-se que a partir da otimização das condições operacionais (tipo do catalisador e propriedades deste, pH, temperatura, entre outros), é possível direcionar a seletividade da reação para a oxidação da hidroxila primária ou secundária (BIANCHI et al., 2005; BEHR et al., 2008; ZHANG; XIN; LI, 2012; ZHOU; SHEN; PIAO, 2018; HOUACHE; HUGHES; BARANOVA, 2019).

Dentre os catalisadores mais utilizados para oxidação do glicerol presentes na literatura, pode-se citar catalisadores de platina (Pt), paládio (Pd) e ouro (Au), geralmente na concentração do metal entre 10% a 60% (FROTA JR et al., 2017). São metais nobres, sendo que em meio ácido basicamente eletrodos de Pt e Pd são utilizados, uma vez que eletrodos de Au não

apresentam atividade catalítica em pHs baixos (GOMES; TREMILIOSI-FILHO, 2011; KWON; SCHOUTEN; KOPER, 2011).

Apesar de todos os esforços para encontrar novos metais nobres e não nobres que tenham atividade catalítica para essa reação, os eletrodos mais eficientes ainda são os que contêm Pt em sua composição (NASCIMENTO; LINARES, 2014). Uma desvantagem dos catalisadores à base de Pt e Pd é que estes sofrem demasiadamente com o envenenamento do oxidante (O₂) em elevadas pressões parciais (BEHR et al., 2008), ao passo que o eletrodo de Au apresenta maior resistência ao envenenamento pelas espécies formadas na superfície do catalisador (KWON et al., 2011).

De acordo com Behr et al (2008), os eletrodos de Pt se mostram mais seletivos para oxidação da hidroxila primária do glicerol, levando à formação de gliceraldeído e demais compostos oxidados. Esse fator foi comprovado por Garcia, Besson e Gallezot (1995), Gomes e Tremiliosi-Filho (2011) e Kwon, Schouten e Koper (2011).

Conforme estudos de Kimura (1993), Kimura et al (1993), Garcia, Besson e Gallezot (1995), Gallezot (1997), Worz, Brandner e Claus (2010) e Kwon et al (2012), ao adicionar bismuto (Bi) na composição do catalisador, a produção de dihidroxiacetona é favorecida, ou seja, a seletividade para oxidar a hidroxila secundária do glicerol aumenta. Isso ocorre devido ao metal Bi ser responsável pelo bloqueio dos sítios ativos do catalisador de platina que oxidariam a hidroxila primária (KIMURA et al., 1993).

Na Figura 3.3, é possível observar dados do experimento de Kwon et al (2012), onde é visível a alteração da seletividade e maior produção de dihidroxiacetona com o uso de Bi. Além de bloquear os sítios ativos para oxidação primária, os autores observaram que esse fator afetou a formação de monóxido de carbono (CO) adsorvido, que foi obstruída pelo uso de Bi. Porém, ainda de acordo com os autores, o Bi seria desorvido da superfície do catalisador em elevados potenciais de aplicação, e dessa forma a oxidação da hidroxila primária na Pt voltaria a predominar.

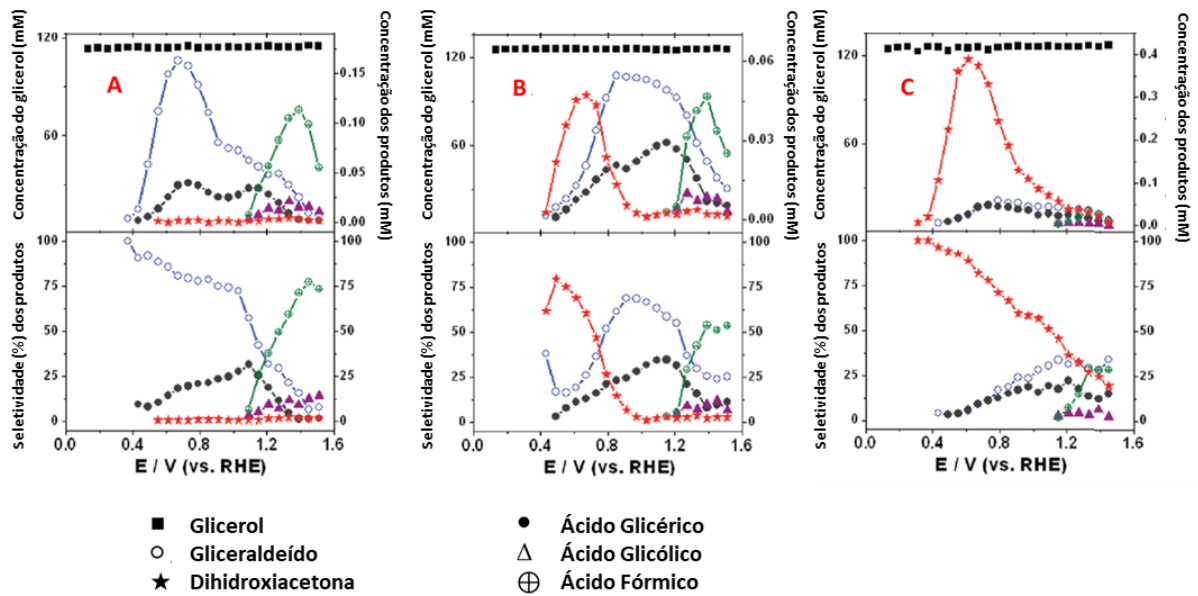


Figura 3.3: Oxidação do glicerol em catalisadores de (a) Pt/C; (b) Pt/C com modificação de Bi; (c) Pt/C em solução saturada de Bi. Adaptada de KWON ET AL. (2012). Copyright © 2012, American Chemical Society.

Ainda, Gomes e Tremiliosi-Filho (2011) encontraram evidências da produção de dihidroxiacetona em meio alcalino utilizando eletrodo de Au. Antolini (2019) afirma ainda que em eletrodos de Au, a oxidação da hidroxila secundária do glicerol é mais observada, além de quebras das ligações C-C, enquanto que eletrodos de Pt e Pd demonstram preferência para oxidar a hidroxila primária do glicerol.

Eletrodos de Au necessitam de maiores potenciais de oxidação, e dessa forma observam-se produtos oxidados da quebra das ligações C-C, tais como ácido oxálico, ácido fórmico e ácido glicólico, além de ácido mesoxálico, produto da oxidação da dihidroxiacetona (GOMES; TREMILOSI-FILHO, 2011; KWON; SCHOUTEN; KOPER, 2011).

Um estudo de Frota Jr, Purgatto e Linares (2014) compara o desempenho de eletrodos de Pt, Pd e Au em diferentes composições e em meio alcalino que apresentaram melhor resultado de densidade de corrente máxima. É possível observar que o potencial de início da oxidação do glicerol nos eletrodos ocorre na ordem Pt<Pd<Au, o que faz sentido, uma vez que eletrodos de Au necessitam de maiores sobrepotenciais para apresentar a devida atividade de oxidação (ANTOLINI, 2019). Ainda nesse estudo de Frota Jr, Purgatto e Linares (2014), os autores fizeram um experimento de longa duração em baixas voltagens e avaliação da seletividade dos produtos formados, onde foi observado que o eletrodo de Pt apresenta melhor

desempenho em baixos potenciais anódicos de aplicação, sendo este o melhor eletrodo para tais condições (FROTA JR; PURGATTO; LINARES, 2014).

Kwon e Koper (2010) realizaram estudos em meio alcalino com eletrodos de Au e Pt, com o intuito de avaliar os produtos da oxidação do glicerol com a combinação de técnicas de voltametria e HPLC. Os autores observaram que no eletrodo de Au, a predominância de produtos é de ácidos glicólico e fórmico, produtos mais oxidados, e ausência de ácido tartrônico, fator também observado no trabalho de Kwon, Schouten e Koper (2011), enquanto que no eletrodo de Pt o produto predominante é ácido glicérico, com quantidades subsequentes de ácidos fórmico e glicólico, e baixa produção de ácidos oxálico e tartrônico.

Outro fator que afeta muito a seletividade dos produtos é o pH. Já é estabelecido por diversos autores que em pHs mais elevados as cinéticas de reação em ambos os eletrodos são facilitadas (ROQUET et al., 1994; WANG et al., 2003; COUTANCEAU et al., 2006; GOMES; TREMILIOSI-FILHO, 2011; KWON; SCHOUTEN; KOPER, 2011). Os estudos de Garcia, Besson e Gallezot (1995) e Gallezot (1997) demonstram que em meios alcalinos, ocorre a oxidação preferencial da hidroxila primária, onde o ácido glicérico foi o principal produto, e a seletividade para produção de dihidroxiacetona aumenta em pHs ácidos, apesar de não ser muito significativa.

Roquet et al (1994) estudaram a oxidação do glicerol em diferentes valores de pH, e encontraram valor superior para a constante cinética em meio alcalino ($3,4 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) em comparação com a constante do meio ácido ($1,2 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$), em potenciais semelhantes. Kwon et al (2011b) sugerem que a primeira desprotonação do álcool ocorre via bases, enquanto a segunda desprotonação depende do tipo de catalisador, e Coutanceau, Baranton e Kouamé (2019) apontam que isso pode explicar as cinéticas mais rápidas em meio alcalino do que em meio ácido.

Em meio alcalino, Roquet et al (1994) observou que a oxidação do glicerol tem início em 0,6 V/RHE, e que nesse mesmo potencial, a superfície de Pt já começa a ser oxidada para PtO_{ads} , que são as entidades ativas da oxidação. Fernández, Martins e Camara (2012) reportaram também que em torno de 0,6 V o glicerol reage com um sítio de PtO_{ads} para formar ácido glicérico, porém em condições ácidas. Gomes e Tremiliosi-Filho (2011) mencionam uma voltagem de início da oxidação do glicerol em torno de 0,5 V, para meios alcalinos e ácidos.

Kwon, Schouten e Koper (2011) delinearam um mecanismo de reação da oxidação do glicerol em meio alcalino, baseado na Figura 3.4, com eletrodos de Au e Pt. Os autores encontraram que o ácido glicérico é o produto principal em meio alcalino, tendo o gliceraldeído

como intermediário, e seletividade baixa para dihidroxiacetona. Ainda, os autores afirmam que tanto a atividade como os produtos formados dependem muito do catalisador e pH, apesar de os caminhos gerais do mecanismo não se alterarem. Conforme visto na Figura 3.5, é possível observar que a produção de dihidroxiacetona é mínima, e que a preferência do eletrodo de platina é a oxidação da hidroxila primária do glicerol.

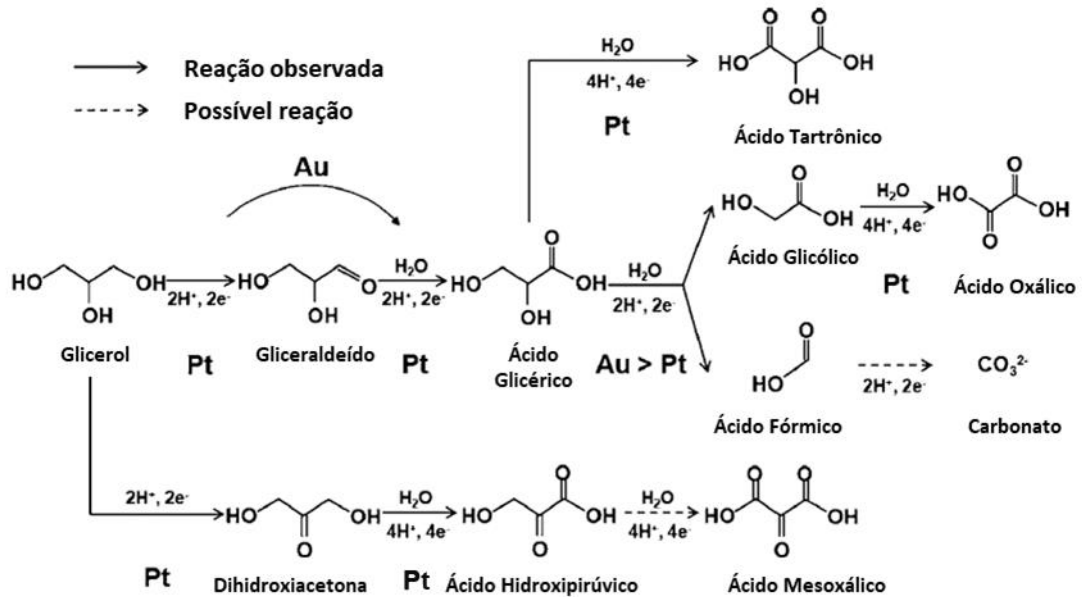


Figura 3.4: Mecanismo de reação de oxidação do glicerol em meio alcalino, adaptado de Kwon, Schouten e Koper (2011).

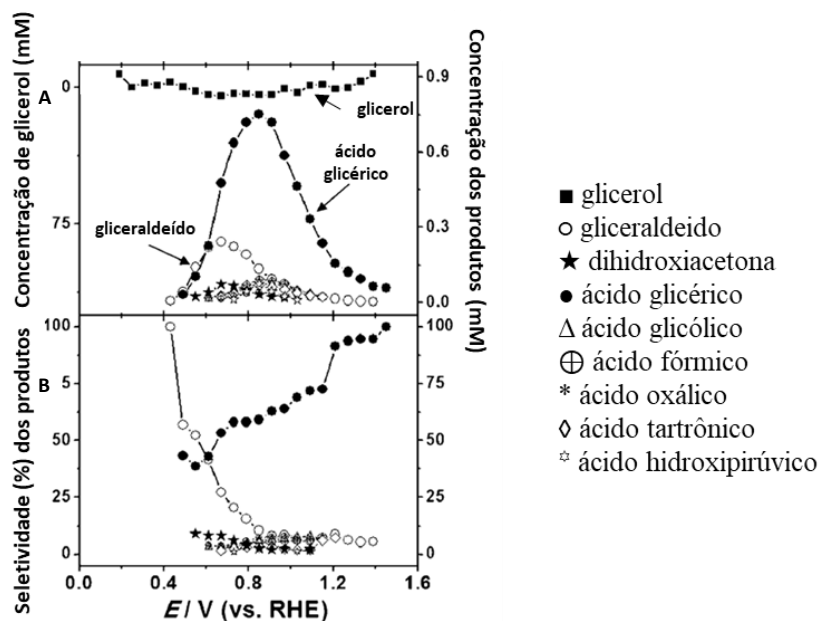


Figura 3.5: Concentração do glicerol e dos produtos (A), e (B) seletividade dos produtos em meio alcalino, com eletrodo de Pt. Figura adaptada de Kwon, Schouten e Koper (2011).

Conforme observado na Figura 3.5a, a concentração de glicerol se mantém praticamente constante ao longo do experimento, e isso se deve principalmente à injeção contínua do combustível na célula, e também retirada contínua para identificação dos compostos por cromatografia gasosa de alto desempenho (*HPLC – High Performace Liquid Chromatography*). Os valores se encontram próximos de 90 mM devido à diluição da amostra com ácido para preservar os compostos instáveis em meio alcalino, e possibilitar sua leitura em HPLC (KWON; KOPER, 2010; KWON; SCHOUTEN; KOPER, 2011).

Utilizando eletrodos de Pt em conjunto com outros metais não nobres (Ru, Ni) e suportados em grafeno nanoestruturado, Zhou, Shen e Piao (2018) encontraram um mecanismo de reação muito semelhante ao de Kwon, Schouten e Koper (2011), onde foi observado que a oxidação primária do glicerol leva ao gliceraldeído, que é instável em meio alcalino, sendo rapidamente oxidado a ácido glicérico, produto abundante em potenciais mais elevados, juntamente com ácidos glicólico, fórmico, oxálico e tartrônico. Houve ausência de dihidroxiacetona, confirmando a afirmação de Kwon, Schouten e Koper (2011) de que eletrodos à base de platina levam à oxidação da hidroxila primária.

Na Tabela 3.1, é possível observar uma compilação das seletividades para os produtos da oxidação do glicerol, exclusivamente em meio alcalino e somente para eletrodos de Pt e baseados em Pt para diversos autores. Vale lembrar que alguns autores não consideram a produção do gliceraldeído, uma vez que este é apenas um intermediário instável em meio alcalino, levado à produção direta de ácido glicérico (KWON; SCHOUTEN; KOPER, 2011; ZHOU; SHEN; PIAO, 2018).

Tabela 3.1: Seletividade das espécies advindas da oxidação do glicerol em meio alcalino.

Condições Experimentais	Seletividade das espécies * (%)							Ref.
	GLD	AGE	AGO	ATA	AOX	AFO	DHA	
Pt, E=0,79 V/RHE, 25°C, 0,1 M glicerol e 0,1 M NaOH	88	1	4	2	4	1	-	Roquet et al (1994) **
Pt/C 1%, 50°C, glicerol 0,3 M e NaOH/gli=4 mol/mol	-	42,4	31,1	5,9	8,2	-	12,4***	Bianchi et al (2005)
Pt/C-A', 50°C, glicerol 0,3 M e NaOH/gli=4 mol/mol	-	50	34,9	10,2	2,8	-	2,1***	Dimitratos et al (2006)
Pt/C, E=0,4 V/RHE, 0,1 M glycerol e 0,1 M NaOH	100	-	-	-	-	-	-	Kwon, Schouten e Koper (2011) **
Pt/C, E=0,8 V/RHE, 0,1 M glycerol e 0,1 M NaOH	18	60	4	5	4	5	4	Kwon, Schouten e Koper, (2011) **
Pt/C, E=0,7 V, 2 M KOH e 1 M glycerol	-	47	16	37	15	-	-	Zhang, Xin e Li (2012)
Pt 60%, E=-0,2 V vs Hg/HgO, 1 mol/L glicerol e 1 mol/L KOH	-	26	1	46	24	4	-	Frota Jr, Purgatto e Linares (2014) **
Pt 20%, DC=50 mA/cm ² , 60°C, 1 mol/L glicerol e 4 mol/L KOH	-	7	1	72	20	-	-	Frota Jr et al (2017) **
Pt/GNS, E=0,2 V vs SCE/V, 0,5 M glycerol e 0,5 M KOH	8	14	66	1	11	-	-	Zhou, Shen e Piao (2018) **
Pt/C 1mg cm ⁻² , E=0,3 V, 2 M KOH	-	45	-	34	5****	-	-	Antolini (2019) **
Pt ₉ Bi ₁ /C, E=0,55V, 20°C, 2 M glycerol e 0,5 M NaOH	80	10	-	6	-	-	4***	Coutanceau, Baranton e Kouamé (2019)
Pt ₉ Bi ₁ /C, E=0,70V, 20°C, 2 M glycerol e 0,5 M NaOH	58	24	-	11	-	-	7***	Coutanceau, Baranton e Kouamé (2019)

* GLD: gliceraldeído; AGE: Ácido glicérico; AGO: ácido glicólico; ATA: ácido tartrônico; AOX: ácido oxálico; AFO: ácido fórmico; DHA: dihidroxiacetona;

**Valores aproximados, observados nos gráficos disponibilizados pelos autores.

***Ao invés da dihidroxiacetona, o composto é o ácido hidropirúvico, que advém da DHA.

**** Ao invés de ácido oxálico, o composto é o ácido mesoxálico.

Fonte: Próprio autor, 2021.

Já sobre a produção de monóxido e dióxido de carbono, Fernández, Martins e Camara (2012) realizaram medições com FTIR *in situ*, e observaram que CO se forma no eletrodo em potenciais baixos (0,25 V), e o sinal aumenta até 0,7 V, que é o potencial em que CO₂ começa a ser produzido. Em potenciais acima de 1,1 V, a produção de CO₂ é muito acelerada, e não é

mais observado sinal algum de CO. Tendo por base os estudos de Gomes e Tremiliosi-Filho (2011), que também realizaram experimentos com FTIR *in situ*, pode-se sugerir que o CO₂ não precisa necessariamente do CO pré-formado para ser produzido, mas pode ser então formado a partir de uma rota que produz ácido tartrônico. Fernández, Martins e Camara (2012) sugeriram haver dois caminhos distintos para formação do CO₂. O primeiro seria em baixos potenciais, onde a formação do CO₂ dependeria diretamente da formação de CO, e num segundo momento, em potenciais mais altos de aplicação, ocorreria por meio da quebra das ligações C-C do glicerol.

A produção de CO em baixos potenciais ocorre por meio da dissociação do glicerol no eletrodo, ao passo que a adsorção não-dissociativa levaria à produção de gliceraldeído por meio da reação de desidrogenação (FERNÁNDEZ; MARTINS; CAMARA, 2012). De acordo com Iwasita e Xia (1996), quanto maiores os potenciais, mais forte é a ligação H₂O-eletródo, e com isso, Fernández, Martins e Camara (2012) afirmam que em potenciais elevados, o glicerol não pode mais ser adsorvido na superfície do eletrodo, interagindo assim com os sítios PtO já adsorvidos, uma vez que a cobertura da superfície com espécies oxigenadas aumenta proporcionalmente ao aumento do potencial. Os autores ainda afirmam que o crescimento da cobertura do eletrodo na forma de PtO_{ads} promove a produção de ácido tartrônico e espécies mais oxidadas, uma vez que o glicerol interage com o sítio PtO_{ads} e pode ser duplamente atacado, como já demonstrado por Roquet et al (1994). Ainda, Fernández, Martins e Camara (2012) encontraram evidências de que em potenciais acima de 1,1 V, todos os carbonos da cadeia do glicerol interagem com a espécie oxidada PtO_{ads}, acelerando a produção de CO₂ e explicando a produção do mesmo a partir do carbono central da molécula.

3.3 Cinética Eletroquímica

A equação de Butler-Volmer é amplamente utilizada em estudos eletroquímicos, pois descreve a relação entre a densidade de corrente e potencial do eletrodo (DICKINSON; WAIN, 2020). Essa equação demonstra a densidade de corrente resultante de uma reação redox, que contabiliza as contribuições dos processos de oxidação e redução separadamente, e onde cada contribuição é balanceada pelo adimensional denominado de coeficiente de transferência (DICKINSON; HINDS, 2019). A equação de Butler-Volmer em função das concentrações dos agentes redutores e oxidantes na superfície catalítica e na corrente livre, bem como em função dos sobrepotenciais se encontra na Eq. 3.4.

$$i = i_0 \left[\frac{C_R}{C_{R_ref}} \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \frac{C_O}{C_{O_ref}} \exp\left(\frac{-(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) \right] \quad (3.4)$$

Onde os termos i e i_0 representam respectivamente a densidade de corrente e a densidade de corrente de troca, este último sendo definido quando as contribuições das reações de oxidação e redução se equivalem, e a transferência de corrente é nula; C_R é a concentração da espécie redutora, e analogamente, C_{R_ref} é a concentração da espécie redutora de referência; C_O é a concentração da espécie oxidante, e da mesma forma, C_{O_ref} é a concentração da espécie oxidante de referência; F e R são respectivamente as constantes de Faraday e dos gases, T é a temperatura absoluta do sistema; α é o coeficiente de transferência de carga; n é o número de elétrons transferidos na reação; η é o sobrepotencial de ativação do sistema, ou seja, é a diferença de potencial requerida, acima do potencial de equilíbrio, para superar a energia de ativação da reação da célula para produzir uma corrente específica (VETTER, 1967; DICKINSON; HINDS, 2019). O primeiro exponencial se refere à contribuição da oxidação, e o segundo termo à contribuição da redução.

O coeficiente de transferência de carga (α) representa a fração da energia potencial eletrostática (isto é, a fração do potencial interfacial) que afeta a velocidade de uma reação em um eletrodo. Em uma célula a combustível, é a fração do sobrepotencial que afeta a densidade de corrente. Um íon que se encontra na região interfacial está sujeito ao potencial interfacial e parte do campo elétrico interfacial realiza trabalho sobre o íon (afetando seu comportamento em relação à barreira de energia para a reação e, conseqüentemente, a velocidade da reação), e é justamente o coeficiente de transferência que quantifica essa fração do trabalho realizado sobre o íon na região interfacial.

Conforme Sánchez-Monreal, Vera e García Salaberri (2017), a taxa de difusão das espécies da corrente livre até a superfície é muito maior do que a taxa de reação, então a Equação 3.4 pode ser simplificada de modo que $C_R=C_{R_ref}$ e $C_O=C_{O_ref}$, chegando à equação de Butler-Volmer na forma mais utilizada e geral, disposta na Eq. 3.5, conforme demonstrado por Vetter (1967).

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) \right] \quad (3.5)$$

Para os casos limites em que se tem equilíbrio deslocado para a oxidação ou equilíbrio deslocado para a redução, é possível fazer uma aproximação da Eq. 3.5, que é a equação de

Tafel (Eq. 3.6). Observa-se que nessas condições há uma relação linear entre os sobrepotenciais e o logaritmo da densidade de corrente i , e onde as constantes a e b são dependentes das condições experimentais do sistema (VETTER, 1967; NEWMAN; THOMAS-ALYEA, 2004).

$$\eta = a + b \ln i \quad (3.6)$$

Conforme Chen et al (2014), a Eq. 3.7 evidencia o cálculo do potencial da célula (V_{cel}), E_0 é o potencial de circuito aberto, R_m é a resistência de contato da membrana. Ainda, o termo de sobrepotencial de concentração (η_{conc}) é importante ser adicionado na equação, e se torna cada vez mais importante quanto maior a viscosidade do líquido. Esse termo é calculado com base na corrente limitante, conforme demonstrado na Eq. 3.8.

$$V_{cel} = E_0 - |\eta_A| - |\eta_C| - R_m i - \eta_{conc} \quad (3.7)$$

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{i_L}{i_L - i} \right) \quad (3.8)$$

3.4 Ajuste de Parâmetros por Regressão Não-Linear com Restrições

Sistemas não-lineares são muito comuns em problemas de engenharia, e dentre as suas principais características, é possível citar a existência de muitos ótimos locais, ausência de solução analítica e necessidade de um método iterativo para sua solução. Um modelo não-linear é aquele que não pode ser descrito pela combinação linear dos parâmetros de entrada, sendo assim chamados de parâmetros não-lineares (NELLES, 2001).

A modelagem de sistemas reais permite analisar o processo e ampliar o conhecimento sobre seus mecanismos intrínsecos. O ajuste do modelo é feito por meio da otimização dos valores dos parâmetros, onde o objetivo principal é aproximar o resultado do modelo $\hat{y}(i)$ da variável medida de saída do processo $y(i)$, por meio do ajuste dos n -parâmetros θ do modelo, contidos no vetor $\underline{\theta}$ (NELLES, 2001).

O principal procedimento para adequar um modelo aos dados experimentais, em especial para dados cinéticos, é o método da soma dos mínimos quadrados (BOEKEL, 1996; NELLES, 2001). Esse método busca encontrar valores para os parâmetros θ do modelo por meio de regressão, de forma que os valores desses parâmetros minimizem o valor da função objetivo $I(\theta)$, que se encontra na Eq. 3.9. Essa função objetivo se relaciona com o resíduo (e),

e é dado pela Eq. 3.10, e quanto menor for esse resíduo, mais próximas as saídas do processo e modelo se encontram, e consequentemente, menor o valor da função objetivo $I(\theta)$ (NELLES, 2001).

$$I(\underline{\theta}) = \frac{1}{2} \underline{e}^T \underline{e} \rightarrow \min \underline{\theta} \quad \text{ou} \quad SSE = \sum_{i=1}^N e^2 \quad (3.9)$$

$$\underline{e} = (\underline{y} - \underline{\hat{y}}) \quad (3.10)$$

Essa função a ser minimizada é sujeita a restrições de igualdade e/ou desigualdade. Essas restrições são as equações que vão restringir a área de procura do valor ótimo local, e podem ser lineares ou não-lineares. Outros fatores que vão definir o valor desse ponto ótimo são os chutes iniciais e os limites inferiores e superiores de cada parâmetro.

A matriz Hessiana (H) é uma matriz quadrada que contém as informações da derivada de segunda ordem da função objetivo (SSE) em relação aos parâmetros, e apresenta relevante importância para a precisão dos parâmetros a serem ajustados, sendo obtida conforme a Eq. 3.11 para modelos lineares.

$$\underline{H} = \frac{\partial^2 I(\underline{\theta})}{\partial \underline{\theta}^2} = \underline{X}^T \underline{X} \quad (3.11)$$

Onde X é a derivada do erro e em relação aos parâmetros θ , representando a sensibilidade com respeito aos mesmos.

Na solução de sistemas não-lineares, torna-se necessária a utilização de métodos iterativos, e no caso da utilização da SSE para esses modelos não-lineares, podem ser os de Gauss-Newton e o método de Levenberg-Marquardt. Esses métodos se baseiam no baixo custo computacional de aproximar o valor da matriz Hessiana pelo produto da jacobiana da função objetivo (NELLES, 2001).

O método mais popular de resolução de problemas de otimização não-lineares com restrições é o SQP (*Sequential Quadratic Programming*). O objetivo principal é dividir o problema principal em subproblemas locais que podem ser resolvidos com maior facilidade e menor custo computacional, por meio da solução das equações de Karush-Kuhn-Tucker (KKT),

que por sua vez se baseiam na derivada de primeira ordem do Lagrangeano, levando em consideração as restrições de igualdade e desigualdade (MATHWORKS, 2022).

Os parâmetros de um modelo podem ser calculados com diferentes precisões, e dessa forma é de suma importância calcular os aspectos estatísticos dos parâmetros, tais como a variância e desvio padrão. As variâncias dos parâmetros podem ser calculadas por meio da matriz variância-covariância (CVR) (Eq. 3.12) (NELLES, 2001).

$$CVR = \begin{bmatrix} E \{ (\hat{\theta}_1 - E\{\hat{\theta}_1\})(\hat{\theta}_1 - E\{\hat{\theta}_1\})^T \} & \dots & E \{ (\hat{\theta}_1 - E\{\hat{\theta}_1\})(\hat{\theta}_n - E\{\hat{\theta}_n\})^T \} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ E \{ (\hat{\theta}_n - E\{\hat{\theta}_n\})(\hat{\theta}_1 - E\{\hat{\theta}_1\})^T \} & \dots & E \{ (\hat{\theta}_n - E\{\hat{\theta}_n\})(\hat{\theta}_n - E\{\hat{\theta}_n\})^T \} \end{bmatrix} \quad (3.12)$$

Onde E se refere à esperança matemática.

Fazendo os ajustes e considerações necessários, e levando em conta o ruído, o cálculo da matriz covariância pode ser aproximado conforme a Eq. 3.13, obtendo-se assim a correlação dessa matriz com a Hessiana e variância do ruído (NELLES, 2001). Assume-se que os parâmetros da matriz não são correlacionados entre si, e dessa forma o valor absoluto da diagonal da matriz variância-covariância é a própria variância ($CVR(i, i)$), sendo que os demais valores correspondem à covariância entre dois parâmetros. O erro padrão (*SE – Standard Error*) é dado pela raiz quadrada da variância (Eq. 3.14), e o desvio padrão (*SD – Standard Deviation*) é demonstrado na Eq. 3.15, e se relaciona com um intervalo de confiança bi-caldal de 95% (PINTO, 2008).

$$CVR(\hat{\theta}) \approx \sigma^2 (\underline{X}^T \underline{X})^{-1} \approx \sigma^2 \underline{H}^{-1} \quad (3.13)$$

$$SE = \sqrt{CVR(i, i)} \quad (3.14)$$

$$SD = t_{value} SE \quad (3.15)$$

SD e SE são vetores de tamanho np (sendo np o número de parâmetros), e t_{value} é o valor estatístico de *t de student*, sendo um valor padrão tabelado que depende do tamanho amostral, tipo de distribuição, intervalo de confiança e graus de liberdade (*DG – Degrees of Freedom*).

Modelos eficientes são obtidos quando os regressores apresentam valores maiores e a variância do ruído for menor. A sensibilidade dos parâmetros pode ser estimada pela derivada

parcial do erro em relação a determinado parâmetro. Quanto mais sensível for o erro em relação aos parâmetros, menor será o valor da variância (NELLES, 2001).

Visto que a Equação 3.13 foi ajustada em termos de ruído, é necessária uma alternativa para quando o ruído dos dados é desconhecido. Dessa forma, a variância pode ser estimada a partir dos resíduos, conforme demonstrada na Eq. 3.16, onde o denominador representa o número de graus de liberdade para problemas com restrições (r), considerando o número de parâmetros (np) e tamanho amostral (N) e o termo σ^2 representa a variância do ruído (NELLES, 2001).

$$\sigma^2 = \frac{\underline{e}^T \underline{e}}{N - np + r} = \frac{SSE}{N - np + r} \quad (3.16)$$

Outras duas métricas muito importantes para o estudo estatístico é o MSE (*Mean-square error*), que mede a média do erro ao quadrado entre o valor experimental e o do modelo (ou seja, a média da SSE) e o RMSE (*Root-mean-square error*), que representa a raiz quadrada do erro médio ao quadrado, que também pode ser entendida como a raiz quadrada do MSE. O cálculo do MSE se encontra na Eq. 3.17 e o RMSE se encontra na Eq. 3.18.

$$MSE = \frac{1}{N} \sum (y - \hat{y})^2 = \frac{1}{N} SSE \quad (3.17)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum (y - \hat{y})^2} = \sqrt{\frac{1}{N} SSE} = \sqrt{MSE} \quad (3.18)$$

3.5 Redes Neurais Artificiais

As redes neurais artificiais (*ANN – Artificial Neural Network*) são inspiradas no sistema nervoso biológico, onde existe uma relação em paralelo entre os neurônios, e são essas relações que determinam o funcionamento da rede. Essa rede pode ser treinada para descrever um determinado processo ou função por meio do ajuste dos valores das conexões entre os neurônios, também chamados de pesos (*weights*, w_i). A rede neural é ajustada até que a resposta da rede neural (*output*) descreva corretamente os valores esperados (*targets*) (BEALE; HAGAN; DEMUTH, 2010). Esse comportamento do treinamento é observado na Figura 3.6.

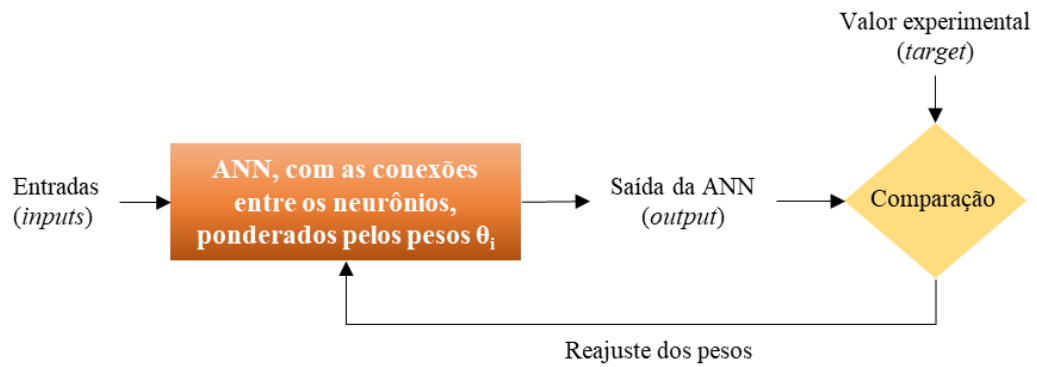


Figura 3.6: Funcionamento básico do ajuste de uma rede neural. Acervo Pessoal.

As ANNs são modelos que podem gerar uma resposta para uma entrada de dados experimentais, e são excepcionais para casos não-lineares e onde as relações e dependências do modelo não são conhecidas. A rede passa por duas etapas: a primeira é de treinamento com os dados experimentais, onde a rede “aprende” o comportamento do processo; após, já com a rede treinada, é possível fazer novas simulações e interpolações com dados que não foram testados experimentalmente (MILEWSKI et al., 2019).

Durante a etapa de treinamento, pode ocorrer o fenômeno de *overfitting*, que decorre do treinamento demasiado da rede neural, e dessa forma não é recomendado reproduzir, interpolar e generalizar resultados com essa rede. Por esse motivo, é interessante manter a rede neural o mais simples possível, para evitar esse problema (MILEWSKI et al., 2019).

A estrutura mais detalhada de uma ANN pode ser observada na Figura 3.7. A entrada consiste em p neurônios de entrada (u_i), formando a camada de entrada; A camada do meio é denominada de camada escondida, que contém uma função de base e M neurônios; O neurônio de saída compõe a camada de saída, podendo haver mais de um. Este último apresenta uma função de soma linear de todas as contribuições dos neurônios da camada escondida referentes a essa saída, multiplicadas por seus pesos de saída ($\theta_i^{(1)} = w_i$), que são parâmetros lineares (NELLES, 2001).

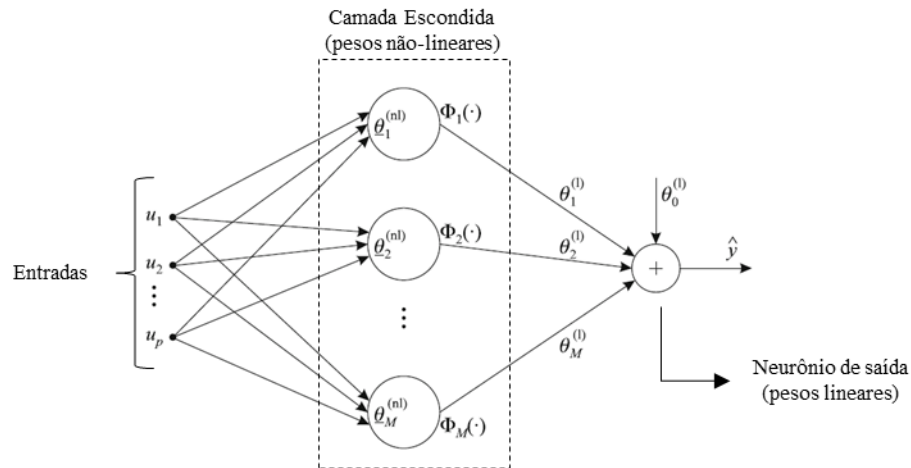


Figura 3.7: Estrutura detalhada de uma rede neural artificial, adaptada de Nelles (2020).

O neurônio de saída é composto geralmente pela combinação linear dos sinais dos neurônios da camada escondida, com a adição de um bias ($\theta_0^{(l)}$), cujo valor geralmente é 1. O neurônio de saída determina a escala da resposta e o ponto de operação da rede neural (NELLES, 2001).

3.5.1 Multilayer Perceptron

Uma das redes neurais mais comuns e de maior aplicação é a de Perceptron de Multicamadas (*MLP – Multilayer Perceptron*), que é uma rede *feedforward* e que utiliza o algoritmo *backpropagation* para o treinamento da rede e ajuste dos pesos. Sua utilização se ampliou significativamente com os trabalhos de Rumelhart, Hinton e Willians em 1986.

O perceptron se refere ao neurônio da camada escondida, onde uma função de ativação não-linear $g(x)$ avalia os sinais das entradas ponderados pelos seus respectivos pesos (mais um bias), conforme a Figura 3.8 (NELLES, 2001).

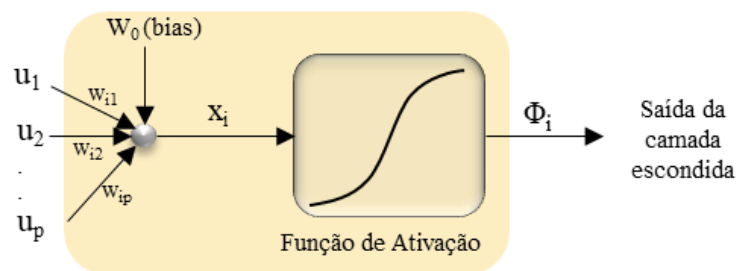


Figura 3.8: Procedimento que ocorre nos perceptrons da camada escondida. Acervo pessoal.

A função de ativação é geralmente de saturação, podendo ser do tipo logística ou do tipo tangente hiperbólica, que possuem as formas presentes na Figura 3.9. As equações referentes às funções de ativação logística e tangente hiperbólica se encontram, respectivamente, nas Eqs. 3.19 e 3.20 (NELLES, 2001).

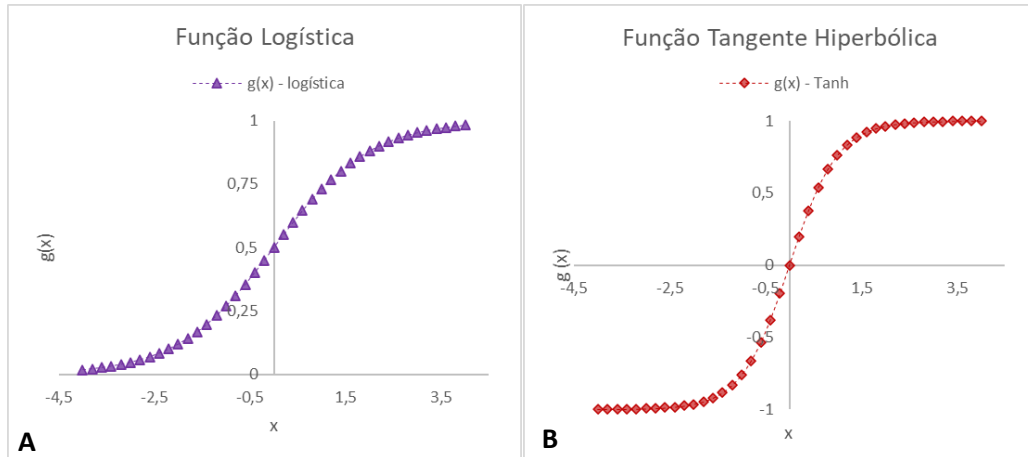


Figura 3.9: Funções de ativação (a) logística e (b) tangencial hiperbólica. Acervo pessoal.

$$g(x) = \text{logistic}(x) = \frac{1}{1 + \exp(-x)} \quad (3.19)$$

$$g(x) = \text{tanh}(x) = \frac{1 - \exp(-2x)}{1 + \exp(-2x)} \quad (3.20)$$

Ambas as funções podem ser transformadas uma na outra, conforme a Eq. 3.21.

$$\text{tanh}(x) = \frac{1 - \exp(-2x)}{1 + \exp(-2x)} = \frac{2}{1 + \exp(-2x)} + \frac{-1 - \exp(-2x)}{1 + \exp(-2x)} = 2\text{logistic}(2x) - 1 \quad (3.21)$$

Ainda, as derivadas das funções logística e tangente hiperbólica podem ser expressas em função de suas saídas, conforme as Eqs. 3.22 e 3.23, sendo que são necessárias para qualquer método de otimização com base no gradiente das equações, normalmente utilizado no treinamento da rede neural do tipo MLP. O termo ϕ_i denomina a saída dos i perceptrons, após as entradas (cada qual com seu devido peso θ_{ij}) terem sido transformadas pela função de transferência.

$$\frac{d\Phi_i}{dx} = \frac{d \text{logistic}(x)}{dx} = \Phi_i(1 - \Phi_i) \quad (3.22)$$

$$\frac{d\Phi_i}{dx} = \frac{d \text{tanh}(x)}{dx} = 1 - \Phi_i^2 \quad (3.23)$$

A rede neural MLP possui a capacidade de ser uma ferramenta de aproximação universal, o que significa que qualquer função suave pode ser aproximada por uma rede MLP, e o grau de exatidão dessa aproximação depende do número escolhido de neurônios da camada escondida. Geralmente, o aumento de perceptrons melhora a acurácia do resultado da rede neural, mas somente até um ponto. Existem outros aproximadores universais, como por exemplo modelos Fuzzy e polinômios, porém a atratividade da MLP nesse aspecto se dá pela saída desse modelo ser a combinação de funções uni-dimensionais, no caso as funções de ativação, em contraste com todos os outros modelos.

Na Eq. 3.24 está presente a resposta do modelo de uma MLP em sua formulação de base, para uma camada escondida com n perceptrons ligados a um neurônio de saída, e com entradas definidas. Os parâmetros w_i e w_{ij} se referem respectivamente aos pesos ou parâmetros da camada de saída e da camada escondida, M é o número total de parâmetros da rede neural, e p é o número de entradas u_i .

$$\hat{y} = \sum_{i=0}^M w_i \Phi_i \left(\sum_{j=0}^p w_{ij} u_j \right), \Phi_0 = 1 \text{ e } u_0 = 1 \quad (3.24)$$

Existem dois tipos de parâmetros ou pesos nessa rede neural, que são os parâmetros não-lineares dos perceptrons, que determinam a direção, posição e inclinação da função de ativação, e os parâmetros lineares da camada de saída, que apenas fazem o escalonamento dos sinais advindos das camadas escondidas.

3.5.2 Backpropagation

O treinamento de uma rede neural MLP é feito pela otimização dos pesos dessa rede, e para isso é muito utilizado o algoritmo da retropropagação (*Backpropagation*). Esse método foi desenvolvido por Werbos em 1974, e revisitado por Rumelhart, Hinton e Willians em 1986, e se baseia na computação dos gradientes (derivadas de primeira ordem) dos pesos da camada

escondida da MLP, por meio da regra da cadeia. A retropropagação resolve o problema de atribuição de valores aos pesos, ou seja, qual a parcela que será atribuída a cada peso de cada perceptron da camada escondida. Por meio do valor do peso da saída, o erro é retropropagado na rede, e os pesos da camada escondida são assim otimizados iterativamente, e é dessa lógica que surgiu o nome do algoritmo (NELLES, 2001).

Conforme o desenvolvimento de Nelles (2001), o algoritmo da retropropagação começa com as derivadas de primeira ordem da resposta do modelo em relação aos pesos da camada de saída, conforme a Eq. 3.25.

$$\frac{\partial \hat{y}}{\partial w_i} = \Phi_i, \quad \Phi_0 = 1 \quad (3.25)$$

Após, são efetuadas as derivadas dos pesos da camada escondida (Eq. 3.26), e para isso, podem ser utilizadas as Eqs. 3.27 e 3.28 que demonstram respectivamente as derivadas das funções de ativação logística e tangencial hiperbólica, e por fim demonstrando que essas derivadas da resposta do modelo em relação aos pesos da camada escondida dependem não somente das funções de ativação, mas também dos pesos da camada de saída e das entradas. A Figura 3.10 demonstra um esquema da rede MLP no processo de treinamento, de forma detalhada, onde após a computação dos gradientes, a ANN é novamente testada e validada, e comparam-se os targets com a resposta da rede neural, e se o valor do erro ainda for relevante, é feita nova iteração, até que a alteração do valor de erro seja insignificante.

$$\frac{\partial \hat{y}}{\partial w_{ij}} = w_i \frac{d g(x)}{dx} u_j, \quad u_0 = 1 \quad (3.26)$$

$$\frac{\partial \hat{y}}{\partial w_{ij}} = w_i [\Phi_i (1 - \Phi_i)] u_j, \quad u_0 = 1 \quad (3.27)$$

$$\frac{\partial \hat{y}}{\partial w_{ij}} = w_i (1 - \Phi_i^2) u_j, \quad u_0 = 1 \quad (3.28)$$

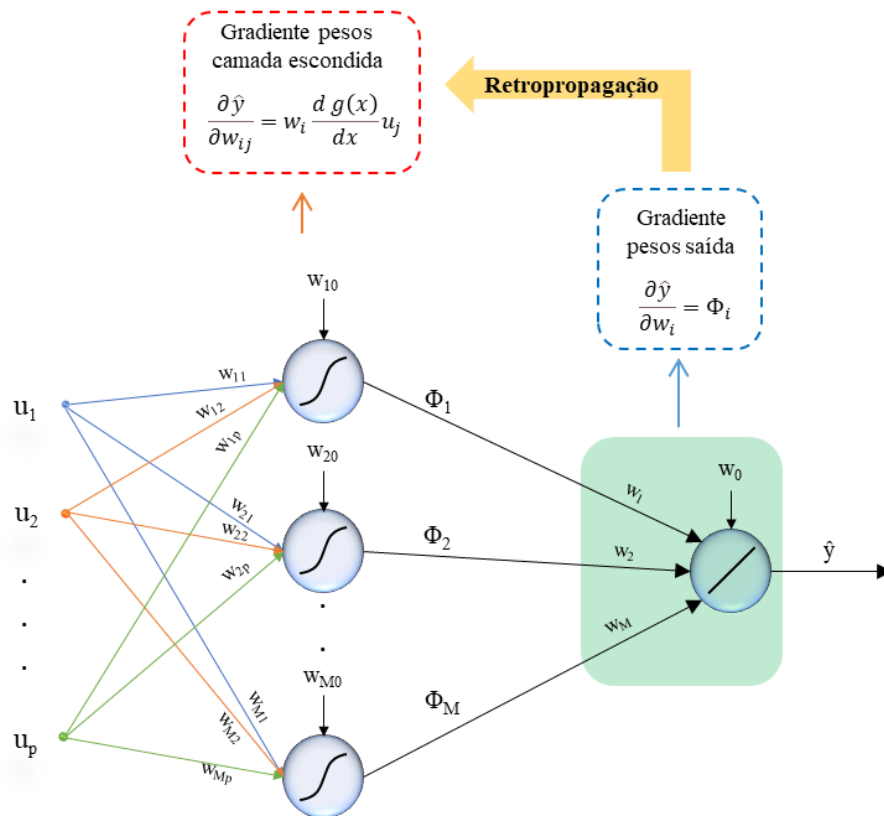


Figura 3.10: Rede Neural MLP, no processo de treinamento da retropropagação. Acervo Pessoal.

3.6 Estado da Arte da Modelagem de DGFC's

No período de agosto de 2021 a julho de 2022 foram feitas pesquisas em várias bases de dados (CAPES, Scopus, Web of Science e Google Scholar), com as palavras-chave no título Model* AND (DGFC OR Direct glycerol fuel cell). Foram retornados vários artigos que não eram referentes à DGFC, com exceção do trabalho de Han et al (2014), que apareceu em primeiro em todas as pesquisas de todas as bases de dados, e foi o único que abordou a modelagem de DGFC alcalina pelas equações eletroquímicas de Butler-Volmer. Com exceção desse trabalho, tem-se conhecimento de outros poucos artigos referentes à modelagem de DGFC por meio de outros modelos mais simples. Vale ressaltar que nenhum artigo encontrado nessas bases de dados engloba a complexidade do presente trabalho, e também nenhum destes trabalhos foi desenvolvido nas mesmas condições abordadas na modelagem aqui apresentada.

Demirel et al (2007) realizaram a parte experimental da oxidação de uma DGFC alcalina em um eletrodo de ouro suportado em carbono (Au/C), e também sua simulação. O modelo cinético mecanístico proposto foi baseado no mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, considerando que não há limitação de transferência de massa. Os parâmetros do modelo foram calculados por meio da regressão não-linear com base no algoritmo de Levenberg-Marquardt e

utilizando o software MODEST. Os parâmetros de estudo foram principalmente as energias de ativação, as ordens de reação, as constantes de adsorção e as constantes cinéticas. Foram também calculados os valores de erro padrão para cada um desses parâmetros, bem como o erro padrão relativo. Os produtos adsorvidos mais relevantes encontrados pelos autores foram o ácido glicérico e ácido tartrônico, além do combustível glicerol.

Worz, Brandner e Claus (2010) investigaram a formação de dihidroxiacetona em um catalisador bimetálico de Pt-Bi/C, bem como a desativação dos sítios ativos (do Bi) do catalisador em presença de ácido glicérico, advindo da formação do gliceraldeído por meio da oxidação da hidroxila primária do glicerol. A modelagem fenomenológica foi baseada apenas em equações diferenciais parciais simples de velocidade de reação, sem limitações referentes ao transporte de massa, e em função do tempo de reação. Os únicos produtos considerados foram a dihidroxiacetona, gliceraldeído e ácido glicérico. Os parâmetros do modelo foram principalmente as energias de ativação e demais constantes cinéticas, cujos valores foram encontrados por meio do uso de um algoritmo amortecido de Gauss-Newton, e a função objetivo a ser minimizada foi a do residual total relativo, ou seja, em relação à quantidade amostral. Foram demonstrados esses valores otimizados dos parâmetros apenas para o modelo que considerou dois tipos de sítios ativos, onde foram também calculados os intervalos de confiança para cada um dos parâmetros.

Mais recentemente, o trabalho de Han et al (2014) demonstrou a modelagem mecanística uni-dimensional de uma DGFC utilizando membrana de troca aniônica e catalisador de Au/C, operando sob condições de regime permanente e dinâmicas. Foi considerado apenas um produto majoritário dessa reação, que foi o ácido tartrônico, e o modelo cinético foi baseado nas equações de Butler-Volmer. Além das equações cinéticas, também foram levadas em consideração equações de transporte de massa e voltagem da célula. A solução numérica foi feita por meio de um pacote de software comercial, o COMSOL Multiphysics®, utilizando o método dos elementos finitos. Para a simulação numérica em regime permanente, foram feitas as curvas de polarização e de curva de potência, bem como os valores absolutos de sobrepotencial anódico e catódico, e as curvas simuladas foram precisas em descrever os dados experimentais. Também para esse modelo, foram estimadas as perdas de voltagem anódicas, catódicas e ôhmicas, onde observou-se que em baixas densidades de corrente, o sobrepotencial catódico de ativação é o responsável pelas maiores perdas de voltagem, enquanto que nas regiões de média e alta densidade de corrente, o sobrepotencial anódico é o principal fator de perda de voltagem na célula a combustível.

Já para a parte de redes neurais, foi feita uma pesquisa em todas as bases de dados supracitadas, com as palavras chave no título Model* AND (DGFC OR Direct glycerol fuel cell) AND Neural Network. Não foi encontrado nenhum artigo de abordagem de rede neurais à DGFC, somente referentes a outras células a combustível.

Lobato et al (2009) avaliaram a influência da temperatura em uma PEMFC operando com membrana de PBI em um faixa de temperatura de 100-175°C. Foram estudados três tipos de redes neurais: MLP, GFN (Generalized Feedforward Network) e JEN (Jordan and Elman Network). Foram utilizadas três entradas e três saídas. A rede neural que apresentou melhor desempenho em comparação com os dados experimentais foi a MLP, com 6 perceptrons em uma única camada oculta, e a melhor temperatura de trabalho da célula a combustível foi 150°C.

Outro trabalho de Lobato et al (2010) descreve o uso de redes neurais para prever a influência da camada de difusão de gás em uma PEMFC operando com uma membrana PBI. As saídas dessa rede neural foram tortuosidade e potência, e as entradas foram definidas a partir de muitas propriedades que descrevem uma camada de difusão de gás, dentre elas porosidade e permeabilidade ao ar. Foram testadas quatro ANNs, entre elas a MLP. Foi feita também a modelagem inversa da célula a combustível, para descobrir as condições de entrada. A rede neural de melhor desempenho foi a MLP, uma rede *feedforward* com apenas uma camada escondida, com erro de 1% na validação da rede, que se mostrou bastante precisa para descrever o sistema.

O trabalho de Grondin-Perez aborda a modelagem mecânica em comparação com um modelo de rede neural de uma PEMFC, baseado em um sistema piloto de uma única célula a combustível, operando com hidrogênio. A modelagem fenomenológica foi feita em parte com base em um modelo eletroquímico estático, que buscou prever a voltagem da célula com base nas equações de Nernst e Tafel. Já o restante da modelagem fenomenológica foi baseado em equações de transporte de massa no ânodo e no cátodo, principalmente. A rede neural, por sua vez, foi composta de 3 entradas, 3 perceptrons em uma única camada escondida e 1 saída, e a conclusão final foi que as ANNs descreveram melhor os dados experimentais quando comparadas com o modelo fenomenológico.

3.7 Potencial de Contribuição do Projeto para o Estado da Arte

Conforme já observado, existem lacunas a serem preenchidas no que diz respeito à literatura de DGFC. Quando considerada uma DGFC alcalina com membrana polimérica, trata-se de SAMFC alimentada com glicerol. Neste projeto de mestrado, propõe-se o estudo da

simulação da cinética de oxidação parcial do glicerol em uma célula a combustível alcalina (SAMFC), por meio de uma abordagem mecanística que leva em consideração o recobrimento dos intermediários adsorvidos no eletrodo, em regime permanente, incluindo a avaliação estatística dos parâmetros cinéticos do modelo, tais como as constantes cinéticas e coeficientes de transferência. Outra abordagem de modelagem desenvolvida é a de redes neurais artificiais. Foram utilizados os dados experimentais de Garcia et al (2017) para ambos os modelos.

No caso do modelo fenomenológico, existem algumas contribuições de suma importância para o estado da arte das DGFC:

- Fornecimento de um modelo mais complexo e abrangente, que contém vários produtos intermediários da oxidação parcial do glicerol em uma FC, permitindo que modelos mais simplificados sejam obtidos a partir dele. Um modelo mais geral, que possui todo um *background* teórico muito sólido e que descreve com bastante precisão o comportamento reacional é imprescindível.
- O estudo estatístico dos parâmetros cinéticos do modelo proporciona o conhecimento necessário sobre quais parâmetros específicos apresentam uma influência significativa no comportamento da curva de polarização e na distribuição dos muitos intermediários adsorvidos produzidos nessa reação, podendo assim ser precisamente determinados pelo método de ajuste de parâmetros (visto se tratarem daqueles que apresentam menores valores de desvio padrão). Ainda, fornece informação sobre quais desses parâmetros não possuem influência alguma e devem ser considerados como assumidos, uma vez que seus valores não podem ser precisamente determinados.
- Finalmente, a demonstração de possíveis variações nos perfis de distribuição dos intermediários adsorvidos conforme se altera os valores dos parâmetros de maior influência pode demonstrar a interdependência entre os parâmetros do modelo e o grau de recobrimento do catalisador (sendo assim possível avaliar possíveis alterações na quantidade efetivamente obtida de determinado produto).

Possuir um modelo fenomenológico abrangente e com parâmetros cinéticos bem definidos e amparados pelo estudo estatístico confere uma robustez ao modelo proposto no sentido de descrever os comportamento experimental e os possíveis mecanismos reacionais, modelo esse que pode ser utilizado posteriormente na ampliação da abrangência do estudo (isto é, incluindo aspectos fluidodinâmicos e de transferência de massa mais específicos presentes em uma célula a combustível), abrindo portas para novos desenvolvimentos.

Já para a abordagem de redes neurais, não existe ainda na literatura nenhum trabalho que aborde esse tipo de inteligência artificial aplicado à DGFC, e o presente trabalho tem por

objetivo preencher também essa lacuna, demonstrando a importância de um modelo de caixa preta aplicado a sistemas complexos. A adoção de ambos os tipos de modelagem permite ainda a avaliação da capacidade de predição de cada abordagem de modelagem.

4. METODOLOGIA

Foi feita a modelagem cinética de uma célula a combustível a glicerol direto, por meio da abordagem fenomenológica, utilizando equações fundamentais de cinética eletroquímica, e por modelo de caixa preta, utilizando redes neurais artificiais. A modelagem por ambos os tipos de abordagem teve como base os dados experimentais do trabalho de Garcia et al (2017).

A célula a combustível utilizada pelos autores foi do tipo alcalina, utilizando membrana transportadora de ânions, do tipo PBI (polibenzimidazol), dopada com KOH (Hidróxido de Potássio). A alimentação do ânodo foi composta de 1 M de glicerol + 4 M KOH a 1 ml/min e a alimentação do cátodo foi de O_2 (oxigênio) a 30 ml/min. Os tipos de catalisador utilizados pelos autores foram de Pt/C, PtAg/C e PtAg/MnO_x/C. Um esquema de uma SAMFC semelhante à utilizada pelos autores se encontra na Figura 4.1.

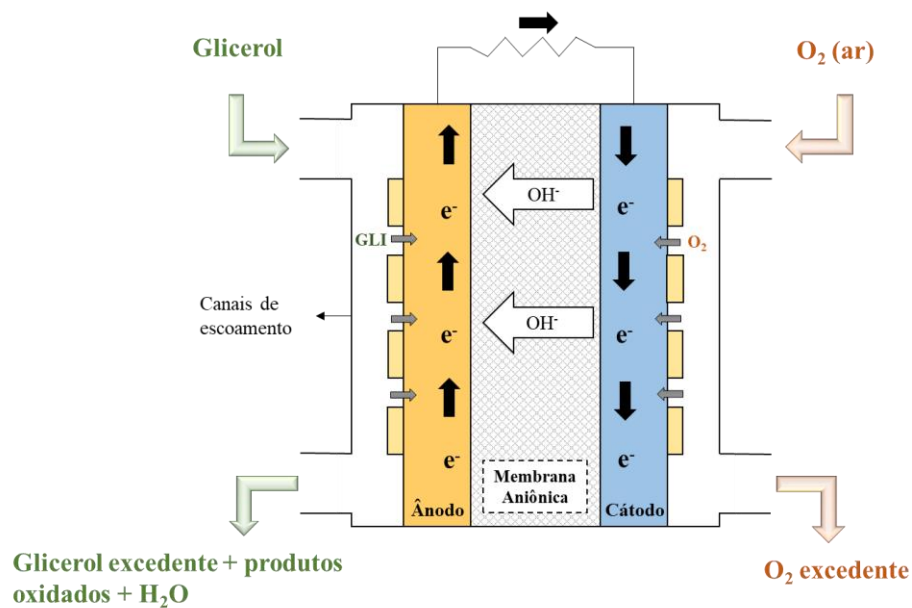


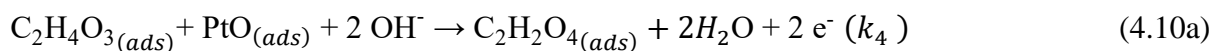
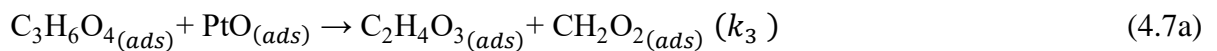
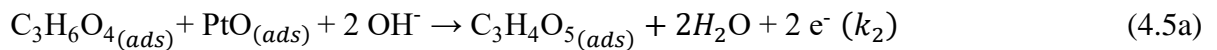
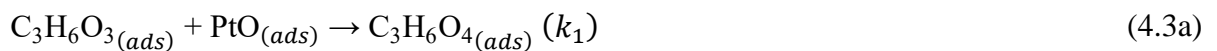
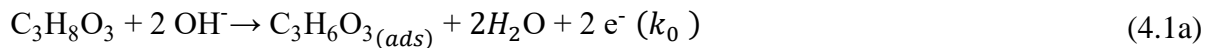
Figura 4.1: Esquema de uma SAMFC operando com glicerol. Acervo Pessoal.

4.1 Modelo Fenomenológico Realístico

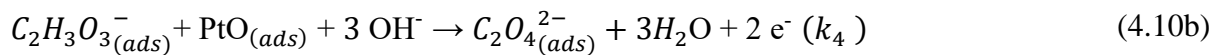
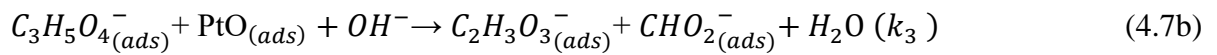
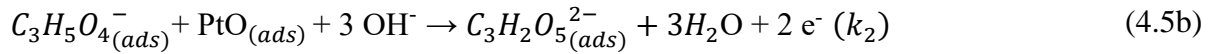
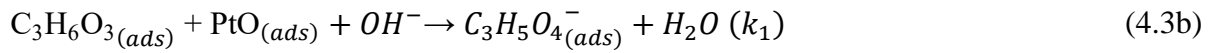
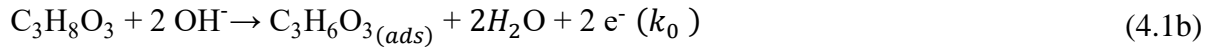
O modelo fenomenológico foi baseado principalmente no mecanismo proposto por Kwon, Schouten e Koper (2011), na Figura 3.4 e que foi suportado por Zhou, Shen e Piao (2018), que não admitem oxidação completa a CO_2 , mas sim, reações de oxidação parcial com intermediários adsorvidos. O caminho de reação para a oxidação da hidroxila secundária do glicerol foi negligenciado, uma vez que conforme a Figura 3.5, em meios alcalinos e eletrodo

de Pt, a oxidação para o gliceraldeído e demais produtos é favorecida, fator que é amplamente definido na literatura.

Para a modelagem fenomenológica realística, foi escolhido realizar a modelagem somente em eletrodo de Pt/C, uma vez que os demais eletrodos compostos acarretariam na necessidade de uma compreensão e uma descrição ainda mais complexas. Isso, por sua vez, certamente teria como consequência o surgimento de um número muito elevado de parâmetros (superparametrização). Para esses casos, foi adotada a abordagem de redes neurais, cuja metodologia é descrita na seção 4.2. Será considerada a formação de gliceraldeído (GLD), ácido glicérico (AGE), ácido glicólico (AGO), ácido tartrônico (ATA), ácido fórmico (AFO) e ácido oxálico (AOX). Nas Eqs. 4.1a a 4.12a, se encontram as etapas cinéticas consideradas para o modelo fenomenológico.



Vale ressaltar que para o caso de meio alcalino, na realidade são produzidos os sais dos ácidos supracitados, e as equações para esse caso se encontram nas Eqs. 4.1b até 4.12b. Apenas a primeira oxidação se mantém a mesma (glicerol gerando gliceraldeído), e todas as subsequentes formam então os sais referentes (glicerato, tartronato, glicolato, formiato, oxalato). A reação da adsorção dissociativa da água também se mantém a mesma.



No entanto, da mesma forma que é demonstrado em vários trabalhos, inclusive Kwon, Schouten e Koper (2011), será considerada a formação dos ácidos para a modelagem, uma vez que essa consideração não invalida nada que seja referente ao modelo, pois pode-se observar que as equações químicas referentes à formação dos sais (Eqs. 4.1b-4.12b) são semelhantes às que consideram a formação dos ácidos (Eqs. 4.1a-4.12a), mantendo a mesma liberação de elétrons em ambas as condições. Na Figura 4.2 se encontra um esquema que engloba todas as reações de 4.1a até 4.12a, demonstrando o mecanismo que foi então considerado para o modelo de trabalho.

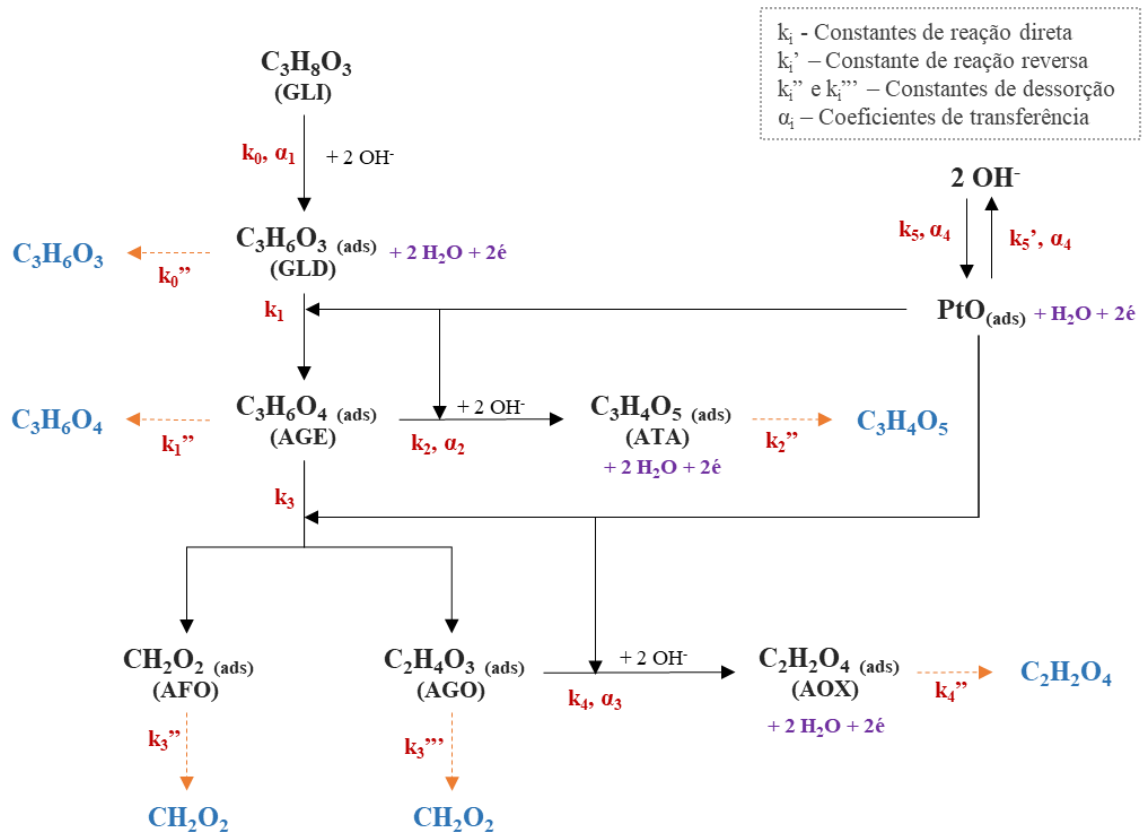


Figura 4.2: Esquema reacional para a oxidação do glicerol em meio alcalino e eletrodo de Pt, baseado nas Eqs. 4.1a a 4.12a, utilizado no presente trabalho. Acervo Pessoal.

4.1.1 Cálculo do Sobrepotencial Anódico

Os dados de Garcia et al (2017) obtidos experimentalmente se encontram no formato de potencial da célula (V_{cel}) versus densidade de corrente (i), e se encontram na Tabela I (para temperatura de $60^\circ C$) e Tabela II (para temperatura de $90^\circ C$) do Anexo I. No entanto, o modelo fenomenológico se encontra em função do sobrepotencial anódico η_A , e para isso é necessário encontrar esse valor, por meio da Eq. 3.7, que leva em consideração o valor real medido do potencial da célula (V_{cel}), o valor real medido de densidade de corrente (i), o valor de potencial de circuito aberto (E_0), que foi ajustado ao modelo ideal pelo grupo de pesquisa, o sobrepotencial de concentração (η_{conc}), calculado pela Eq. 3.8, cuja corrente limitante foi assumida com base em extrapolação dos dados experimentais (e descreve bem o comportamento da curva), a resistência da membrana ao transporte de íons (R_{mem}) e o sobrepotencial catódico (η_C) que conforme Sousa et al. (2008) é calculado por meio da Eq. 4.13.

$$|\eta_c| = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left[\left| \left(\frac{i_c}{i_0} \right) \left(\frac{C_{O_2,ref}}{C_{O_2}} \right) \right| \right] \quad (4.13)$$

Na Tabela 4.1, se encontram os valores utilizados das constantes da Eq. 4.13 e também para os cálculos das equações de restrição do modelo e da densidade de corrente.

Tabela 4. 1: Constantes utilizadas no modelo.

Constante	Valor	Referência
R (V.C/(mol.K))	8,314	-
F (C / mol)	96485,3	-
C _{GLI} (mol/m ³)	1000	HAN et al (2014)
C _{O2} /C _{O2,ref}	1	HAN et al (2014)
i _{0_c} (A/m ²)	0,31	HAN et al (2014)
R _{mem} (Ω.m ²)	2,85×10 ⁻⁵	SOUSA et al (2008)
α _c	0,66	Assumido
i _{lim 60°C} (A/m ²)	1400	Assumido
i _{lim 90°C} (A/m ²)	3100	Assumido
E ₀ (V)	1,05	ajustado ao modelo ideal

Fonte: Acervo Pessoal.

4.1.2 Equações de Restrição e Cálculo da Densidade de Corrente

As equações de restrição do modelo advêm do balanço de massa em regime permanente de todos os intermediários adsorvidos que recobrem o eletrodo (Eqs. 4.14 a 4.20), totalizando sete equações de restrição de igualdade. Essas equações se baseiam nas equações de reações parciais 4.1 a 4.12, e os termos que contêm troca de elétrons (oxidação ou redução) possuem termos que se baseiam na equação de Butler-Volmer (Eq. 3.5). Também estão englobados os termos de dessorção dos intermediários adsorvidos no catalisador.

$$\Gamma \frac{d\theta_{GLD}}{dt} = k_0 C_{GLI} \left(1 - \sum \theta \right) e^{\left(\frac{\alpha_1 F}{RT} \eta \right)} - k_0'' \theta_{GLD} - k_1 \theta_{GLD} \theta_{PtO} \quad (4.14)$$

$$\Gamma \frac{d\theta_{AGE}}{dt} = k_1 \theta_{GLD} \theta_{PtO} - k_1'' \theta_{AGE} - k_2 \theta_{AGE} \theta_{PtO} e^{\left(\frac{\alpha_2 F}{RT} \eta \right)} - k_3 \theta_{AGE} \theta_{PtO} \quad (4.15)$$

$$\Gamma \frac{d\theta_{ATA}}{dt} = k_2 \theta_{AGE} \theta_{PtO} e^{\left(\frac{\alpha_2 F}{RT} \eta \right)} - k_2'' \theta_{ATA} \quad (4.16)$$

$$\Gamma \frac{d\theta_{AGO}}{dt} = k_3 \theta_{AGE} \theta_{PtO} - k_3'' \theta_{AGO} - k_4 \theta_{AGO} \theta_{PtO} e^{\left(\frac{\alpha_3 F}{RT} \eta\right)} \quad (4.17)$$

$$\frac{\Gamma d\theta_{AFO}}{dt} = k_3 \theta_{AGE} \theta_{PtO} - k_3''' \theta_{AFO} \quad (4.18)$$

$$\frac{\Gamma d\theta_{AOX}}{dt} = k_4 \theta_{AGO} \theta_{PtO} e^{\left(\frac{\alpha_3 F}{RT} \eta\right)} - k_4'' \theta_{AOX} \quad (4.19)$$

$$\begin{aligned} \Gamma \frac{d\theta_{PtO}}{dt} = & -k_1 \theta_{GLD} \theta_{PtO} - k_2 \theta_{AGE} \theta_{PtO} e^{\left(\frac{\alpha_2 F}{RT} \eta\right)} - k_3 \theta_{AGE} \theta_{PtO} - k_4 \theta_{AGO} \theta_{PtO} e^{\left(\frac{\alpha_3 F}{RT} \eta\right)} \\ & + k_5 \left(1 - \sum \theta\right) e^{\left(\frac{\alpha_4 F}{RT} \eta\right)} - k_5' \theta_{PtO} e^{\left(\frac{-(2-\alpha_4) F}{RT} \eta\right)} \end{aligned} \quad (4.20)$$

Pode-se observar que as equações foram escritas em função das treze constantes cinéticas de reação (k 's), pelas frações dos intermediários adsorvidos (θ_i) e quatro coeficientes de transferência (α_i), os quais vale ressaltar que já levam em consideração o número de elétrons trocados na reação, sendo então n vezes o coeficiente de transferência. As constantes cinéticas estão na unidade de mol/(m².s), com exceção de k_0 , que está na unidade de m/s, e os coeficientes de transferência e frações de cobertura são adimensionais

A restrição de desigualdade é designada por $\sum \theta_i \leq 1$, ou seja, em cada ponto de dado experimental, a soma de todas as frações das espécies adsorvidas não pode ser maior do que 1, conforme a lei da conservação de massa. Porém, essa restrição de desigualdade não possuiu necessidade de implementação na programação, uma vez que os balanços de massa em regime permanente já garantiram que essa restrição de desigualdade fosse respeitada.

Para o cálculo da densidade de corrente (i_{cal}), é feito um somatório de todos os termos que contém troca de elétrons (advindos das Eqs. 4.14 a 4.20), e multiplicados pelo número de elétrons que são trocados na devida reação e pela constante de Faraday. Como todas as reações trocam sempre 2 elétrons, a equação de cálculo da densidade de corrente é a demonstrada na Eq. 4.21, cuja unidade é dada em A/m².

$$\begin{aligned} i_{cal} = 2F \left(& k_0 C_{GLI} \left(1 - \sum \theta\right) e^{\left(\frac{\alpha_1 F}{RT} \eta_A\right)} + k_2 \theta_{AGE} \theta_{PtO} e^{\left(\frac{\alpha_2 F}{RT} \eta_A\right)} + k_4 \theta_{AGO} \theta_{PtO} e^{\left(\frac{\alpha_3 F}{RT} \eta_A\right)} \right. \\ & \left. + k_5 \left(1 - \sum \theta\right) e^{\left(\frac{\alpha_4 F}{RT} \eta_A\right)} - k_5' \theta_{PtO} e^{\left(\frac{-(2-\alpha_4) F}{RT} \eta_A\right)} \right) \end{aligned} \quad (4.21)$$

4.1.3 Regressão Não-Linear com Restrições

Para a simulação do modelo fenomenológico, será utilizada a função *fmincon* do software Matlab, que é uma função que encontra o valor mínimo para uma função por meio do processo de regressão, através da minimização da soma dos erros ao quadrado (SSE) entre densidade de corrente experimental (i_{exp}), obtida de Garcia et al (2017) e densidade de corrente calculada (i_{cal}), pela Eq. 4.21. Essa função admite a presença de restrições de igualdade e desigualdade. A Eq. 4.22 demonstra a sintaxe da função *fmincon*.

$$[x, SSE, Hessian] = \text{fmincon}(@function, x_0, A, b, A_{eq}, b_{eq}, lb, ub, @nonlcon, options) \quad (4.22)$$

Os argumentos de saída do modelo são: x , que são os valores ajustados de cada parâmetro; SSE, a soma dos erros ao quadrado no final da otimização; Hessian é a matriz quadrada Hessiana $p \times p$, sendo p o número de parâmetros. As entradas do algoritmo são: *function* é a função a ser minimizada, nesse caso a Eq. 4.21 do cálculo da densidade de corrente; x_0 é um vetor com os chutes iniciais para cada parâmetro; A , b , A_{eq} e b_{eq} são vetores e matrizes referentes às restrições de desigualdade e igualdade, respectivamente; lb e ub denotam os limites inferiores e superiores, respectivamente (do inglês: *lb=lower boundary e ub=upper boundary*); *nonlcon* representa o conjunto das restrições não lineares, de igualdade (Equações 4.14 a 4.20) e desigualdade (lembrando que não foi necessário implementar a condição $\sum \theta_i \leq 1$ no algoritmo, uma vez que os balanços de massa em regime permanente já garantem que ela seja respeitada); e *options* representa mais opções para o algoritmo, como por exemplo o número de iterações, tipo de algoritmo de otimização utilizado, que no caso foi o SQP (*Sequential Quadratic Programming*). No cálculo da matriz covariância aproximada, foi utilizada a matriz Hessiana retornada pela função *fmincon*, a qual se baseia na derivada de segunda ordem do Lagrangeano, sendo utilizada como aproximação de $X^T X$ (Eqs. 3.11 e 3.13).

Inicialmente, o primeiro passo da otimização é ajustar a curva de polarização aos dados experimentais, ou seja, ajustar a curva de sobrepotencial anódico (η_A) versus densidade de corrente (i). O ajuste foi realizado e analisado ponto a ponto, de modo que o valor calculado de densidade de corrente resultante fosse o mais próximo possível do valor experimental. Com o valor da SSE resultante, pode ser calculado o valor de RMSE pela Eq. 3.18 e a variância do ruído dos dados experimentais pela Eq. 3.16. As constantes cinéticas e coeficientes de transferência mantêm seus limites inferiores e superiores e chutes iniciais constantes nessa etapa.

Os valores de chutes iniciais e limites inferiores e superiores para as frações de cobertura tiveram como referência inicial a curva de seletividade encontrada por Kwon, Schouten e Koper (2011) (Figura 3.4). Já para os parâmetros cinéticos, foram previamente encontrados pelo grupo de pesquisa, por meio de tentativa e erro, de modo a satisfazer as restrições e encontrar um bom ajuste da curva de polarização. Nas Tabelas 4.2 e 4.3, se encontram os valores dos limites inferior e superior e chutes iniciais para os parâmetros cinéticos, nas temperaturas de 60°C e 90°C, respectivamente. No Apêndice A, se encontram esses valores para as frações de cobertura (mais especificamente: na Tabelas A.1 para 60°C e na Tabela A.4 para 90°C).

Tabela 4.2: Valores de limites inferior e superior e chutes iniciais dos parâmetros cinéticos do modelo, na temperatura de trabalho de 60°C.

Parâmetro	Unidade	x_0	lb	ub
k_0	m/s	$3,40 \times 10^{-9}$	$3,40 \times 10^{-9}$	$3,40 \times 10^{-7}$
k_0''	mol/(m ² .s)	$3,40 \times 10^{-8}$	$3,40 \times 10^{-8}$	$3,40 \times 10^{-6}$
k_1	mol/(m ² .s)	$6,80 \times 10^{-6}$	$6,80 \times 10^{-7}$	$6,80 \times 10^{-6}$
k_1''	mol/(m ² .s)	$6,80 \times 10^{-7}$	$6,80 \times 10^{-7}$	$6,80 \times 10^{-6}$
k_2	mol/(m ² .s)	$1,85 \times 10^{-3}$	$1,65 \times 10^{-3}$	$2,05 \times 10^{-3}$
k_2''	mol/(m ² .s)	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$4,00 \times 10^{-2}$
k_3	mol/(m ² .s)	$2,00 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^{-3}$
k_3''	mol/(m ² .s)	$2,00 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^{-3}$
k_3'''	mol/m ² .s	$2,00 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^{-3}$
k_4	mol/(m ² .s)	$2,00 \times 10^{-4}$	$1,50 \times 10^{-4}$	$2,50 \times 10^{-4}$
k_4''	mol/(m ² .s)	$4,00 \times 10^{-4}$	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-3}$
k_5	mol/(m ² .s)	$2,00 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^{-2}$
k_5'	mol/(m ² .s)	1,00	$1,00 \times 10^{-2}$	1,00
α_1	-	0,41	0,40	0,55
α_2	-	0,37	0,26	0,50
α_3	-	0,40	0,30	0,50
α_4	-	1,50	1,50	2,00

Fonte: Acervo Pessoal.

Tabela 4.3: Valores de limites inferior e superior e chutes iniciais dos parâmetros cinéticos do modelo, na temperatura de trabalho de 90°C.

Parâmetro	Unidade	x_0	lb	ub
k_0	m/s	$3,40 \times 10^{-8}$	$3,40 \times 10^{-9}$	$3,40 \times 10^{-7}$
k_0''	mol/(m ² .s)	$3,40 \times 10^{-7}$	$3,40 \times 10^{-8}$	$3,40 \times 10^{-6}$
k_1	mol/(m ² .s)	$6,80 \times 10^{-8}$	$6,80 \times 10^{-8}$	$6,80 \times 10^{-6}$
k_1''	mol/(m ² .s)	$6,80 \times 10^{-6}$	$6,80 \times 10^{-7}$	$6,80 \times 10^{-5}$
k_2	mol/(m ² .s)	$4,50 \times 10^{-3}$	$4,50 \times 10^{-3}$	$4,80 \times 10^{-3}$
k_2''	mol/(m ² .s)	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$4,00 \times 10^{-2}$
k_3	mol/(m ² .s)	$2,00 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^{-2}$
k_3''	mol/(m ² .s)	$2,00 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^{-2}$
k_3'''	mol/(m ² .s)	$2,00 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^{-2}$
k_4	mol/(m ² .s)	$2,00 \times 10^{-4}$	$1,50 \times 10^{-4}$	$2,50 \times 10^{-4}$
k_4''	mol/(m ² .s)	$4,00 \times 10^{-4}$	$4,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-3}$
k_5	mol/(m ² .s)	$2,00 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^{-1}$
k_5'	mol/(m ² .s)	$1,00 \times 10^{-1}$	$1,00 \times 10^{-2}$	$1,00 \times 10^1$
α_1	-	0,44	0,44	0,90
α_2	-	0,45	0,40	0,70
α_3	-	0,45	0,45	0,70
α_4	-	1,75	1,75	2,50

Fonte: Acervo Pessoal

4.1.4 Estudo Estatístico dos Parâmetros

Após finalizado o processo de regressão e ajuste dos parâmetros do modelo, a função *fmincon* retorna o valor final do SSE, ou seja, a soma dos erros ao quadrado entre os dados experimentais e os valores calculados de densidade de corrente. Quanto menor esse valor, mais próxima está a resposta do modelo do valor experimental. Calculando o valor dos graus de liberdade, é possível calcular a variância do ruído, conforme mostra a Eq. 3.16.

Conforme visto na seção 4.1.3, um dos argumentos de saída da função *fmincon* é a matriz Hessiana, utilizada para o cálculo da matriz aproximada da covariância (Eq. 3.13), e a partir dessa matriz e do valor da variância do ruído, é possível calcular os valores de SE e SD por meio das Eqs. 3.14 e 3.15.

4.1.5 Determinação dos Parâmetros de Maior Influência no Modelo

Para o ajuste inicial, foram considerados como parâmetros ajustáveis as frações de todos os intermediários adsorvidos (menos as frações de seis intermediários adsorvidos que foram devidamente fixadas como sendo zero em $\eta_A=0$ V), as constantes cinéticas e os coeficientes de transferência, totalizando 95 parâmetros ajustáveis iniciais, conforme a equação $7 \times N + 13 + 4 - 6$, sendo N o número de pontos experimentais utilizados, e foram calculados os erros e desvios padrões para todos esses parâmetros. Para o caso base a 60 °C, por exemplo, as equações de restrição disponíveis para o procedimento de ajuste foram 84 (oriundas das 7 equações de restrição aplicadas a cada um dos 12 sobrepotenciais), mais 12 medidas experimentais sobre a densidade de corrente. Assim, havia mais informações (restrições e pontos experimentais) do que parâmetros a serem ajustados.

Uma vez que após o ajuste da curva de polarização os valores das frações de cobertura variaram dentro de uma faixa de busca estreita e os parâmetros cinéticos se encontram com elevados valores de SD, conforme esperado de um modelo com muitos parâmetros, o primeiro passo para determinar quais são os parâmetros mais sensíveis do modelo é fixar os valores assumidos das frações de cobertura para os ajustes seguintes, deixando como parâmetros ajustáveis somente as constantes cinéticas e os coeficientes de transferência. Vale ressaltar que os valores de SD e SE se referem somente ao erro na estimativa dos parâmetros no que diz respeito à sensibilidade paramétrica do modelo e à variância do ruído.

Para determinar os parâmetros mais sensíveis, foi utilizado o método do *subset selection* no modo *backward elimination* com *stepwise selection*, que funciona da seguinte forma: após um ajuste inicial com todos os parâmetros, o parâmetro a ser fixado é escolhido com base em um valor estatístico (é desse fator que advém o nome *stepwise selection*), no caso o valor de SD relativo, ou seja, o valor de SD dividido pelo valor ajustado do parâmetro, e vão sendo fixados os parâmetros um a um, até que reste somente os mais sensíveis na sequência de ajustes, por isso o nome *backward elimination* (NELLES, 2001). O código é alterado conforme segue:

- a) Mantêm-se constantes as frações de cobertura para todos os ajustes;
- b) Após o ajuste, identificação de qual parâmetro possui o maior valor de SD relativo, sendo este parâmetro então fixado, pois ele apresenta um elevado valor de erro em relação ao valor ajustado, indicando que esse parâmetro não é sensível e, portanto, seu valor não pode ser afirmado, apenas assumido;
- c) Mantém-se constante esse parâmetro não-sensível, e é então realizado um novo ajuste, identificando qual o parâmetro que possui menor sensibilidade nesse novo ajuste pelo

valor da magnitude de desvio. Esse processo vai se repetindo até que restem somente três ou quatro parâmetros mais sensíveis.

Vale ressaltar que a cada parâmetro fixado, é necessário ajustar o valor dos graus de liberdade, uma vez que existem menos parâmetros ajustáveis. Também é possível remover as restrições que não possuem mais valores ajustáveis. De modo geral, isso foi sempre favorável do ponto de vista da otimização paramétrica, no sentido de se ter um maior número de graus de liberdade (associado à diminuição do número de parâmetros ajustáveis). Esses fatores foram levados em consideração a cada ajuste e o código foi alterado conforme necessário.

Após cada processo de ajuste dos parâmetros, o programa deve retornar uma mensagem dizendo que as restrições foram satisfeitas, e que o mínimo local foi encontrado e a otimização foi completada. Porém, pode ocorrer de o processo de ajuste dos parâmetros finalizar em uma área não-factível de procura do valor ótimo, que significa que as restrições não foram satisfeitas, e pode ocorrer por muitos motivos. Um dos motivos mais observados é devido a problemas numéricos, onde um parâmetro muito sensível pode estar alterando seu valor na vigésima casa decimal. Dessa forma, para evitar tal problema, deve-se deixar o devido parâmetro como ajustável no programa, podendo ser uma fração de cobertura ou um parâmetro cinético.

4.1.6 Sensibilidade Paramétrica (graficamente)

Após selecionar os parâmetros mais sensíveis, é possível observar o impacto de cada um desses parâmetros na curva de polarização e a ordem de sensibilidade graficamente, por meio da equação da densidade de corrente calculada (Eq. 4.21). Nessa etapa não é utilizada a função *fmincon*, pois não é necessário ajustar nenhum parâmetro, e todas as constantes já se encontram definidas.

Um parâmetro sensível por vez é multiplicado por fatores de 1,1, 1,5 e 1,8 vezes o valor ajustado, e foi então observado o comportamento da curva de polarização com esse valor aumentado de cada parâmetro mais significativo, em comparação com a curva original. Avaliou-se a sensibilidade paramétrica para as constantes cinéticas e coeficientes de transferência em separado.

4.1.7 Influência dos Parâmetros Mais Significativos na Distribuição dos Intermediários Adsorvidos

Foi efetuado o seguinte procedimento para verificação do impacto das constantes cinéticas mais sensíveis na distribuição das frações de cobertura:

- a) Os parâmetros cinéticos tiveram seus valores fixados, sendo as constantes cinéticas mais sensíveis multiplicadas por fatores de 1,5, 5 e 10, e os demais parâmetros fixados nos seus valores originais, inclusive os coeficientes de transferência;
- b) Foi feito um novo ajuste da curva de polarização aos dados experimentais (que foi alterada do valor original ao se multiplicar as constantes mais sensíveis), alterando-se somente os valores de limites inferiores e superiores e chutes iniciais das frações de cobertura a cada rodada do algoritmo para minimizar o valor da SSE;
- c) Esse procedimento foi feito para cada fator de multiplicação, e por fim comparou-se as distribuições das frações de cobertura obtidas.

4.1.8 Modelos Mecanísticos Desenvolvidos

O principal modelo mecanístico desenvolvido foi o de oxidação do glicerol em uma DGFC alcalina em eletrodo de Pt/C, com temperatura de trabalho de 60°C. Desse modelo completo, foram obtidos outros dois modelos mais simplificados, onde foram retirados produtos de reação com base nos parâmetros mais sensíveis e maior recobrimento do catalisador. Posteriormente, foi desenvolvido também um modelo de simulação para a mesma reação de oxidação do glicerol em uma DGFC alcalina e eletrodo de Pt/C, agora com temperatura de trabalho de 90°C.

4.1.8.1 Modelo Fenomenológico a 60 °C

O modelo fenomenológico completo a 60 °C foi implementado conforme as seções 4.1.1 a 4.1.7.

4.1.8.2 Modelo Fenomenológico Simplificado 1

Para esse modelo, foi proposto retirar apenas um produto, com base no grau de recobrimento do catalisador e sensibilidade dos parâmetros do modelo completo. Desse modo, foi necessário alterar o código da seguinte forma: foram deletados do programa os termos dos parâmetros cinéticos e as equações de restrições referentes ao balanço de massa do produto desconsiderado da reação, e por fim foram feitas as devidas alterações na função objetivo e

estrutura da função *fmincon*. Com isso, a curva de polarização foi novamente ajustada ponto a ponto para os dados experimentais, alterando-se os chutes iniciais e limites inferior e superior das frações de cobertura apenas. O intervalo para os parâmetros cinéticos foi mantido constante.

Após isso, as frações de cobertura foram fixadas, e com isso realizou-se o mesmo procedimento das seções 4.1.1 até 4.1.4. Para definir quais parâmetros foram os mais sensíveis desse novo modelo, foi feito um método mais simplificado que o descrito na seção 4.1.5, porém com uma base do método do *stepwise selection*. Foram avaliados todos os valores de SD e SE dos parâmetros (após obter um intervalo em que todos os parâmetros estivessem no domínio real), e com base no valor da magnitude de desvio, foram observados quais eram os parâmetros mais sensíveis, ou seja, com menor magnitude de desvio. Foi feita a sensibilidade paramétrica conforme a seção 4.1.6 com esses parâmetros observados como mais significativos, para as constantes cinéticas e para os coeficientes de transferência.

Os valores dos chutes iniciais e limites inferiores e superiores das frações de cobertura e dos parâmetros cinéticos se encontram no Apêndice A, nas Tabelas A.2 e A.5, respectivamente.

4.1.8.3 Modelo Fenomenológico Simplificado 2

Já para o modelo simplificado 2, foi proposto retirar mais de um produto, novamente com base no grau de recobrimento do catalisador e sensibilidade dos parâmetros do modelo completo. Assim, foi realizado o mesmo procedimento da seção 4.1.8.2, onde foi necessário alterar o código para deletar do programa os termos dos parâmetros cinéticos e as equações de restrições referentes aos balanços de massa dos produtos desconsiderados da reação, e por fim alterou-se devidamente a função objetivo e estrutura da função *fmincon*. Após isso, a curva de polarização foi novamente ajustada ponto a ponto para os dados experimentais, alterando-se os chutes iniciais e limites inferior e superior das frações de cobertura apenas. O intervalo para os parâmetros cinéticos foi mantido constante.

Após isso, foi realizado o mesmo procedimento do modelo simplificado 1, mantendo a completude das seções 4.1.1 até 4.1.4. Após, as frações de cobertura foram fixadas, e para definir quais são os parâmetros mais significativos do modelo, seguiu-se o mesmo procedimento descrito para o modelo fenomenológico simplificado 1. Por fim, foi feita a sensibilidade paramétrica conforme a seção 4.1.6, para as constantes cinéticas e para os coeficientes de transferência mais significativos. Os valores dos chutes iniciais e limites

inferiores e superiores das frações de cobertura e dos parâmetros cinéticos se encontram no Apêndice A, nas Tabelas A.3 a A.6, respectivamente.

4.1.8.4 Modelo Fenomenológico a 90°C

Foram efetuadas as etapas descritas nas seções 4.1.1 a 4.1.4, onde foi necessário alterar os limites inferiores e superiores tanto das frações de cobertura como dos parâmetros cinéticos, para que fosse possível o ajuste da curva de polarização aos novos dados experimentais de potencial da célula (V_{cel}) e densidade de corrente (i), conforme mostrado na Tabela II do Anexo I. Foram mantidos todos os produtos considerados no modelo a 60°C.

Após isso, as frações de cobertura foram fixadas, e foi efetuado um procedimento mais simplificado que o descrito na seção 4.1.5, porém com a mesma ideia do *stepwise selection*. Foram avaliados todos os valores de SD e SE dos parâmetros (após ser obtido um intervalo em que todos os valores ajustados dos parâmetros estivessem no domínio real), e com base no valor da magnitude de desvio, foram observados quais eram os parâmetros mais sensíveis. Somente os quatro parâmetros cinéticos mais sensíveis foram mantidos como parâmetros ajustáveis e o restante dos parâmetros não-sensíveis foram fixados com os valores ajustados pela regressão. Com isso, foram obtidos os valores finais de SD e SE para os parâmetros mais significativos desse modelo. Foi feita a sensibilidade paramétrica conforme a seção 4.1.6, para as constantes cinéticas e para os coeficientes de transferência.

4.2 Redes Neurais Artificiais

As redes neurais foram aplicadas utilizando o *toolbox* de redes neurais do software Matlab, onde foram alimentados os devidos dados experimentais de entrada (*inputs*) e saída (*targets*) de cada respectiva rede, conforme instruído por Beale, Hagan e Demuth (2010). Foi utilizada uma das quatro interfaces gráficas do usuário (GUIs – *Graphical User Interfaces*), no modo ajuste da função (*function fitting*), que como o próprio nome indica, realizou o ajuste da rede neural aos dados, de modo que foi possível predizer os resultados.

As redes neurais têm a estrutura demonstrada na Figura 4.3, com determinado número de entradas, perceptrons da camada escondida (somente uma camada escondida para todas as redes desenvolvidas), que serão escolhidos conforme o desempenho da rede neural, e uma saída. Trata-se de uma rede *feedforward*, cujos neurônios da camada escondida possuem uma função sigmóide e os neurônios da camada de saída são lineares.

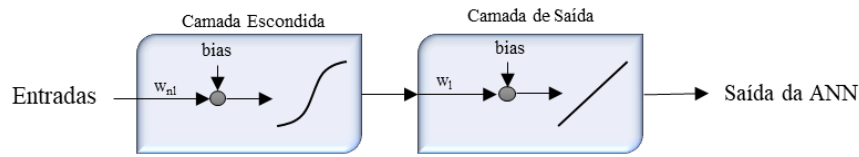


Figura 4.3: Estrutura da rede neural utilizada. Acervo Pessoal.

4.2.1 Treinamento, Validação e Teste da Rede Neural

Após introduzir na rede neural as entradas e a saída, é possível escolher a quantidade de amostras que será utilizada para o treinamento da rede, e posteriormente para validação e teste. O treinamento é feito por meio do algoritmo do Levenberg-Marquardt *backpropagation*, que é o próprio algoritmo da retropropagação, porém mais amplo no sentido de que Levenberg-Marquardt engloba a busca pelo gradiente descendente acoplada ao método de Gauss-Newton. As quantidades de 70% da amostragem para o treinamento, e 15% para validação e teste são sugeridas por Beale, Hagan e Demuth (2010), porém dependendo do tamanho amostral, é possível ajustar esses valores para cada perfil de trabalho. Vale ressaltar que as amostras são escolhidas randomicamente pelo próprio algoritmo a cada treinamento da rede neural.

4.2.2 Definição do número de neurônios da camada escondida

Foi definido o número de neurônios por meio da avaliação do desempenho da rede neural. Quando o treinamento não é satisfatório, deve-se aumentar o número de neurônios até que não seja observada melhora significativa no desempenho da rede neural. Por outro lado, se a resposta da rede começa a apresentar *overfitting* (baixo desempenho da etapa de teste da rede neural), o número de neurônios deve ser reduzido, até que se encontre um valor ótimo, que apresente bons resultados de desempenho e uma resposta condizente.

4.2.3 Desempenho da Rede Neural

Após a rede ser criada, seu desempenho é avaliado de diversas maneiras. O principal resultado é dado em termos do MSE (*Mean Squared Error*) entre a saída da rede neural (*output*) e o valor experimental (*target*) (Eq. 3.17), e quanto menor esse valor, melhor o resultado, pois menor é a diferença entre a resposta da rede neural e o valor experimental.

Avalia-se também o resultado da rede neural por meio dos valores e gráficos de regressão entre as saídas da rede e os *targets*. Quanto mais próximo de um for esse valor, significa que a rede neural está descrevendo os valores experimentais com maior precisão. Tanto os resultados de MSE como R são obtidos para as etapas de treinamento, validação e teste da rede neural. É importante que nos gráficos de regressão, não somente a linha de tendência como os próprios valores amostrais (experimentais *versus* neurais) estejam em uma diagonal (45° entre os eixos da abcissa e da ordenada para os *targets* e saídas), ou muito próximos a ela.

Existem gráficos adicionais que auxiliam na verificação do desempenho da rede neural obtida. Um deles é o histograma de erro das amostras de treinamento, validação e teste, onde é possível identificar possíveis valores amostrais *outliers*, que a rede não irá descrever. Há também o gráfico do desempenho da rede ao longo das iterações (treinamento, validação e teste), onde é possível observar o melhor valor para a validação e em qual iteração ela ocorreu.

4.2.4 Determinação da Melhor Rede Neural

Após definir o número ótimo de perceptrons, foram adicionalmente testadas várias ANNs, devido ao caráter randômico da escolha da amostragem, e os resultados salvos para posterior avaliação e reprodução dos mesmos. A melhor rede foi escolhida com base na melhor desempenho e valores de regressão em termos de treinamento, validação e teste, e também na resposta da rede neural em comparação com os dados amostrais.

4.2.5 Redes Neurais Desenvolvidas

Foram construídas três redes neurais, sendo detalhadas a seguir.

4.2.5.1 Redes Neurais das curvas de polarização do eletrodo Pt/C a 60°C e 90°C

Essas duas redes neurais mais simplificadas incorporam apenas uma entrada (potencial da célula) e uma saída (densidade de corrente), sendo que essa variável é denominada de *targets* da rede neural, desenvolvendo-se uma ANN para a temperatura de 60°C e outra para a temperatura de 90°C, do eletrodo de Pt/C. Os dados utilizados para essas redes se encontram no Anexo I, nas Tabelas I e II. O procedimento de escolha de número ótimo de neurônios até a escolha da melhor rede foi feito conforme as seções 4.4.1 a 4.4.4. Cabe ressaltar que a

caracterização de modelo neurais para eletrodo Pt/C foi realizada apenas com o objetivo de ser feita uma avaliação inicial da modelagem neural, uma vez que para este eletrodo o foco está na abordagem mecanística. Para esses casos, as amostras foram divididas em 50% para treinamento, 25% para validação e 25% para teste, devido ao baixo número amostral.

4.2.5.2 Rede Neural das curvas de polarizações dos eletrodos PtAg/C e PtAg/MnO_x/C a 60°C e 90°C

Já para essa rede, foram englobados dados de dois catalisadores diferentes dos tratados nos modelos fenomenológicos, que são os eletrodos de PtAg/C e PtAg/MnO_x/C, também estudados por Garcia et al (2017) em ambas as temperaturas de 60°C e 90°C. Os dados para essa rede foram obtidos do artigo dos autores e se encontram no Anexo I, nas Tabelas III e IV.

A camada de entrada foi composta por 3 entradas: potencial da célula (V_{cel}), temperatura e presença de MnO_x do catalisador, sinalizado por valores de zero (ausência) e um (presença), conforme mostra o exemplo da Figura 4.4, onde os conjuntos de dados são colocados lado a lado (nas colunas), e cada entrada corresponde a uma linha da matriz. A própria rede neural infere onde começa e termina cada conjunto de dados. A saída foi novamente a densidade de corrente (i) medida na célula. O procedimento de escolha de número ótimo de neurônios até a escolha da melhor rede foi feito conforme descrito anteriormente. Para esse caso, foi possível seguir a recomendação de Beale, Hagan e Demuth (2010) sobre a distribuição das amostras de 70% treinamento, 15% validação e 15% teste.

V_{cel} → 1	0.6000	0.5500	0.5000	0.4500	0.4000	0.3500	0.3000	0.2500	0.2000	0.1500	0.1000
Temp → 2	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
MnO _x → 3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Figura 4.4: Demonstração de múltiplas entradas na rede neural.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir, os resultados obtidos para os modelos fenomenológicos e de redes neurais desenvolvidos. Salienta-se que nos gráficos apresentados nessa seção, o separador decimal é o ponto (.), devido às configurações do *software* Matlab. No entanto, no decorrer do texto e tabelas, o separador decimal volta a ser a vírgula (padrão brasileiro).

5.1 Modelo Fenomenológico

Cada modelo fenomenológico foi tratado em uma seção distinta de forma completa, com exceção dos modelos fenomenológicos simplificados, que foram demonstrados na mesma seção, uma vez que estes advêm do modelo fenomenológico completo a 60°C.

5.1.1 Modelo Fenomenológico a 60°C

A seguir, são demonstrados os resultados obtidos para o modelo fenomenológico completo a 60°C, do eletrodo Pt/C.

5.1.1.1 Curva de Polarização

A curva de polarização para o MF (modelo fenomenológico) com eletrodo de Pt/C à 60°C é mostrada na Figura 5.1. É possível observar que o ajuste do modelo (vermelho) aos dados experimentais (preto) foi muito preciso, comprovado estatisticamente pelo SSE e RMSE, cujos valores são 192,03 (A/m²)² e 4,00 A/m², respectivamente. O RMSE fornece um indicativo da variabilidade da resposta do modelo e, portanto, uma vez que o valor do RMSE é muito pequeno quando comparado à faixa de trabalho do modelo (0-1357 A/m²), pode-se afirmar que o modelo proposto é muito fiel para predizer os dados.

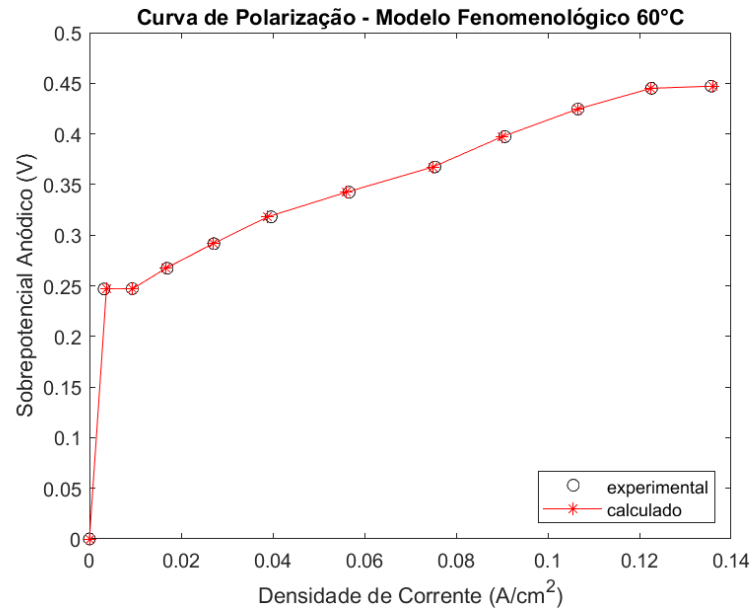


Figura 5.1: Curva de polarização MF a 60°C, eletrodo de Pt/C.

5.1.1.2 Distribuição do recobrimento do catalisador

A Figura 5.2 demonstra a distribuição obtida para as frações de cobertura dos intermediários adsorvidos no catalisador, ajustados por meio da função *fmincon*. Após o ajuste da curva de polarização, pode-se afirmar que a distribuição dos intermediários adsorvidos se encontra de acordo com a literatura, tendo seguido o comportamento de seletividade dos produtos demonstrado na Figura 3.5 (que é diretamente relacionada ao recobrimento). Os valores ajustados para os compostos adsorvidos se encontram na Tabela B.1 do Apêndice B. Vale salientar que com o transcorrer do processo de ajuste, as frações de cobertura tiveram seus limites inferior e superior variados e fixados, em muitos dos casos, em valores que implicaram, ao final, em faixas relativamente estreitas. Dessa forma, acaba sendo coerente considerar, ao fim e ao cabo, que as frações de cobertura tenderam a valores assumidos (e não ajustáveis dentro de faixas amplas para sua determinação). Deve-se salientar, no entanto, que os valores finais para as frações de cobertura derivaram da busca criteriosa realizada durante o transcorrer do processo de ajuste, tendo por base (fidedigna) de comparação as próprias informações de seletividade reportadas na literatura (conforme mencionado).

O gliceraldeído é o intermediário instável, advindo da primeira oxidação do glicerol, e é rapidamente consumido para a formação de ácido glicérico ao passo que se aumenta o sobrepotencial. O ácido glicérico é o intermediário adsorvido de maior predominância, e sua seletividade se mantém elevada, mesmo ao ser consumido para formação do ácido tartrônico. As frações deste último e dos demais ácidos considerados (glicólico, fórmico e oxálico), bem

como a fração de PtO_{ads} , são bem baixas em menores sobrepotenciais, se mantendo geralmente abaixo do valor de 0,1.

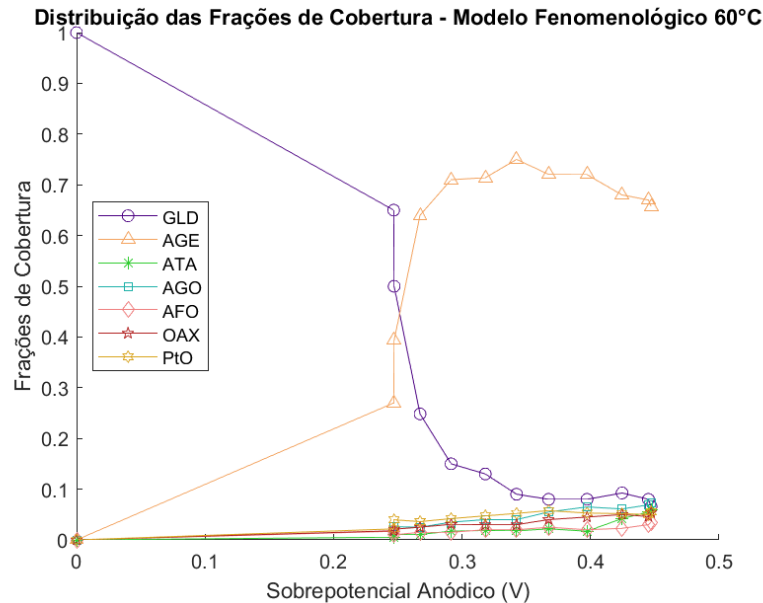


Figura 5.2: Distribuição das Frações de Cobertura do MF à 60°C, do eletrodo Pt/C.

5.1.1.3 Estudo estatístico dos parâmetros

Conforme descrito na seção da metodologia, para os ajustes demonstrados nas Figuras 5.1 e 5.2, todos os parâmetros (frações de recobrimento, constantes cinéticas e coeficientes de transferência) foram incluídos no ajuste com a função *fmincon*. Para realizar o estudo estatístico dos parâmetros cinéticos, em um novo processo de ajuste, foram fixados os valores das frações de cobertura (pelos motivos já discutidos), com exceção da fração do PtO_{ads} , pois devido a questões numéricas usuais de erro de arredondamento, ao fixar essa fração (junto com todas as demais), a convergência da otimização tendia para uma região que não satisfazia as restrições (*unfeasible area*). Deixar essa fração variando não influenciou nos resultados da parametrização, tendo sido apenas um recurso para solucionar a questão numérica (e, na prática, não houve alteração significativa dos valores dessa fração ao longo das simulações). Na Tabela 5.1 se encontram os valores ajustados para os parâmetros cinéticos de maior impacto no modelo, ou seja, os parâmetros mais sensíveis, que apresentaram os menores valores de SE, SD e magnitude de desvio (já considerando as frações de cobertura como parâmetros fixos, assumidos).

Tabela 5.1: Valor ajustado e resultados de SE, SD e magnitude de desvio para os parâmetros cinéticos mais significativos do modelo MF a 60°C e eletrodo de Pt/C.

Parâmetro	Unidade	Valor	SE	SD	Magnitude do desvio
k_2	mol/(m ² .s)	$1,65 \times 10^{-3}$	$7,47 \times 10^{-6}$	$1,53 \times 10^{-5}$	$9,24 \times 10^{-3}$
k_5	mol/(m ² .s)	$2,00 \times 10^{-4}$	$7,64 \times 10^{-9}$	$1,56 \times 10^{-8}$	$7,80 \times 10^{-5}$
k_5'	mol/(m ² .s)	1,00	$1,05 \times 10^{-2}$	$2,14 \times 10^{-2}$	$2,14 \times 10^{-2}$
α_2	-	0,26	$7,84 \times 10^{-4}$	$1,60 \times 10^{-3}$	$6,16 \times 10^{-3}$
α_4	-	1,50	$3,05 \times 10^{-6}$	$6,23 \times 10^{-6}$	$4,16 \times 10^{-6}$

Fonte: Próprio autor.

A constante cinética k_2 e o coeficiente de transferência α_2 estão associados ao consumo de ácido glicérico e formação do ácido tartrônico, ao passo que as constantes cinéticas k_5 e k_5' e o coeficiente de transferência α_4 estão relacionados à adsorção dissociativa da água e formação dos sítios ativos de PtO_{ads}, nas direções de reação direta e reversa. Ainda, vale atentar que os valores dos coeficientes de transferência de carga foram factíveis do ponto de vista eletroquímico, pois esses coeficientes (que em geral apresentam valores entre 0 e 1) já se encontram multiplicados pelo número de elétrons trocados (que para todas as reações do modelo é 2 elétrons) e, dessa forma, se encontram dentro do intervalo permitido, entre 0 e 2.

Os parâmetros de menor sensibilidade foram fixados, e seus respectivos valores se encontram na Tabela C.1 do Apêndice C. Esses parâmetros não apresentam impacto significativo no modelo, demonstrando que seu valor pode variar bastante, e mesmo assim não apresentar impacto algum na resposta do modelo. Por esse motivo, os valores desses parâmetros não sensíveis são demonstrados apenas como valores assumidos.

5.1.1.4 Sensibilidade paramétrica

Na Figura 5.3a-c se encontram os gráficos dos testes de sensibilidade paramétrica, onde as constantes cinéticas mais sensíveis foram aumentadas ao serem multiplicadas por 3 diferentes fatores (1,1; 1,5; 1,8), uma por vez, e foi observado seu impacto no resultado do modelo, ao serem comparadas com a curva original da resposta do modelo (asterisco preto) e dados experimentais (vermelho). A constante cinética k_5 foi a mais sensível, seguida por k_2 e por fim k_5' , com quase uma ordem de grandeza de diferença, com base nos valores de magnitude de desvio. A constante k_4 foi uma das constantes não significativas, e foi incluída na demonstração gráfica para comprovar que não apresentaria influência na resposta do modelo, o que de fato ocorreu.

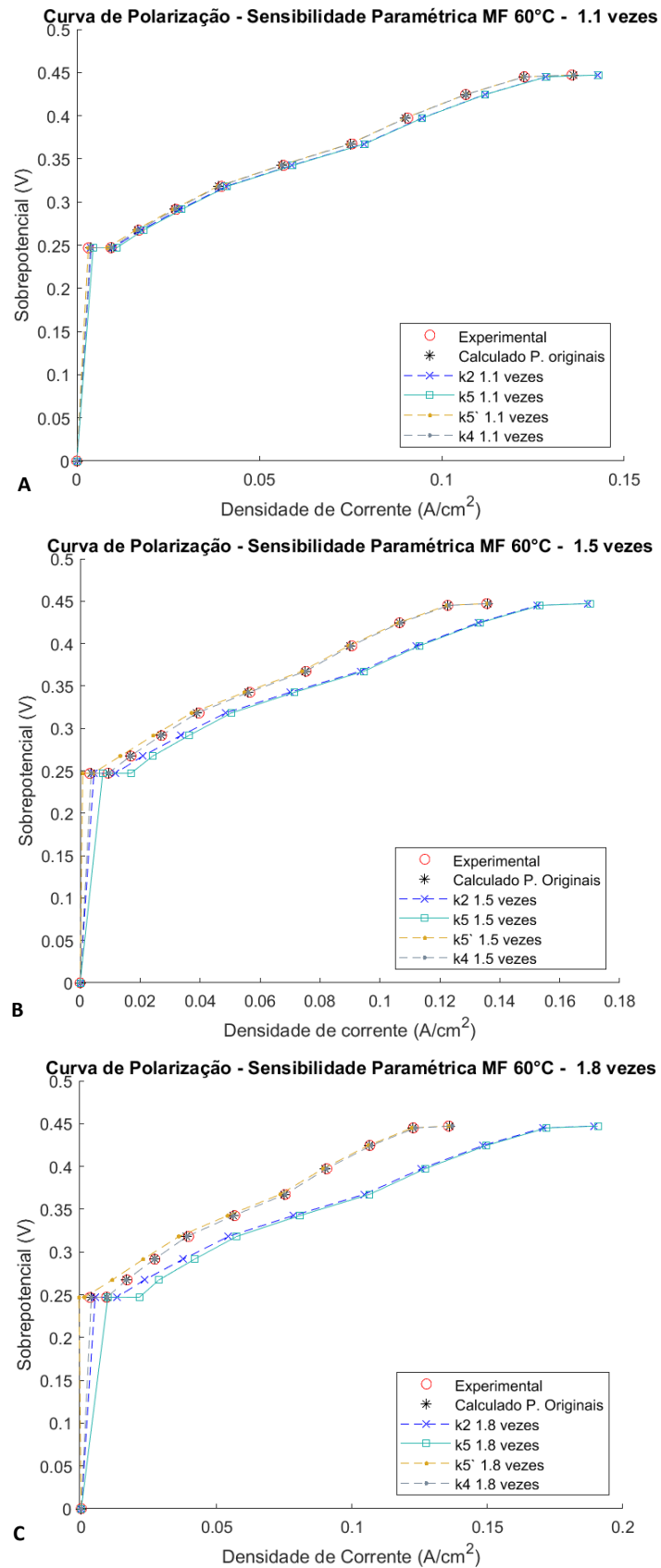


Figura 5.3: Sensibilidade paramétrica das constantes cinéticas, multiplicadas por (a) 1,1, (b) 1,5 e (c) 1,8.

Observa-se que as curvas referentes à resposta do MF com as constantes aumentadas k_2 e k_5 permanecem praticamente paralelas uma à outra, e só vão se diferenciando muito moderadamente conforme o fator de multiplicação é aumentado. Isso ocorreu porque ambas as reações são de oxidação e liberam dois elétrons cada, então era esperado que elas tivessem impacto semelhante na resposta do modelo. No entanto, é possível afirmar que o método gráfico está confirmando a ordem de sensibilidade encontrada pelos valores de SD e magnitude de desvio, uma vez que a curva de polarização com o valor do k_5 aumentado foi a que se mostrou ligeiramente mais sensível à alteração do valor do parâmetro.

As constantes k_2 e k_5 se referem às reações de oxidação, e ao aumentar o valor desses parâmetros, a resposta do modelo indica um maior valor de densidade de corrente para o mesmo valor de sobrepotencial, e o contrário também é verdadeiro, para o mesmo valor de densidade de corrente, uma redução no valor de sobrepotencial. Isso é justificado pelo fato de que aumentar o valor dessas constantes aumentaria a taxa de reação, o que liberaria mais elétrons e conseqüentemente, aumentaria a densidade de corrente. Já para a constante k_5' , que se refere à uma reação de redução, o aumento dessa constante cinética causa um aumento no sobrepotencial para um mesmo valor de densidade de corrente, e vice-versa. Comportamento similar também foi observado por Oliveira, Colmati e Sousa (2022), que trabalharam com oxidação de etanol em células a combustível.

Para fins comparativos, foi também efetuada a sensibilidade paramétrica com os coeficientes de transferência, que se encontra na Figura 5.4a-b. De modo a garantir a boa visualização do gráfico, só foi aumentado até 1,1 vezes os coeficientes de transferência. Todos eles foram incluídos no teste de sensibilidade paramétrica, uma vez que são poucos. Com base nos valores de magnitude de desvio da Tabela 5.1, observa-se novamente a comprovação gráfica da ordem de sensibilidade desses parâmetros cinéticos, dessa vez muito mais pronunciada, onde o α_4 foi o coeficiente de maior impacto no modelo, seguido do α_2 . Já α_1 e α_3 não mostraram sensibilidade, conforme esperado.

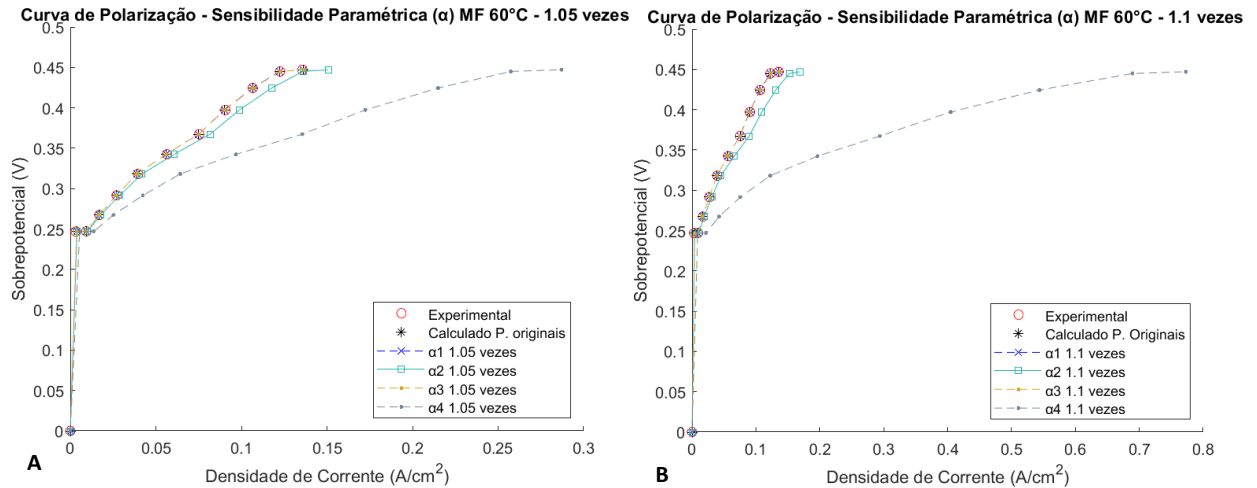


Figura 5.4: Sensibilidade Paramétrica dos coeficientes de transferência do MF a 60°C, eletrodo de Pt/C, multiplicadas por (a) 1,05 e (b) 1,1.

O aumento de α_2 e α_4 resultou novamente em um aumento da densidade de corrente para um mesmo valor de sobrepotencial, principalmente α_4 .

5.1.1.5 Impacto dos parâmetros mais sensíveis na distribuição das frações de cobertura

A Figura 5.5a-d evidencia a comparação entre a distribuição das frações de cobertura do MF completo a 60°C e outras três distribuições, onde houve um reajuste das curvas devido ao aumento das constantes cinéticas mais sensíveis por fatores de 1,5, 5 e 10 vezes. A alteração nas seletividades pode ser explicada da seguinte forma: uma vez que o aumento das constantes teria a tendência de aumentar as taxas de reação, aumentar-se-ia também a resposta da densidade de corrente. Assim, ao reajustar as curvas de polarização aos dados experimentais é necessário que o recobrimento se altere para compensar a tendência de aumento da densidade de corrente do modelo, ou seja, que a seletividade dos intermediários em geral diminua. Para isso ocorrer, a seletividade do intermediário instável gliceraldeído deve aumentar, e principalmente o recobrimento do PtO_{ads} deve diminuir, uma vez que ele é o responsável pelos sítios de reação de formação dos compostos.

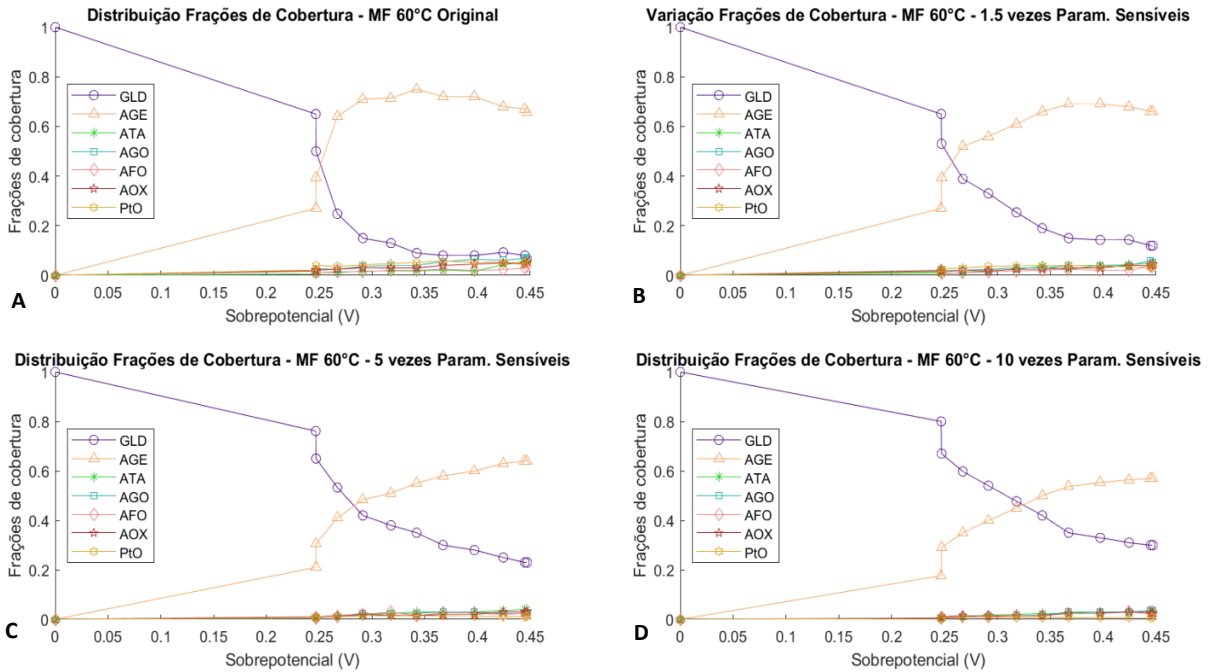


Figura 5.5: Efeito de aumentar as constantes cinéticas mais sensíveis (k_2 , k_5 e k_5'): (a) modelo completo; (b) 1,5 vezes; (c) 5 vezes; (d) 10 vezes.

Já a Figura 5.6a-d demonstra os ajustes das curvas de polarização para cada uma das distribuições das frações de cobertura da Figura 5.5. Por meio destas figuras, constata-se que a resposta do modelo para todos os diferentes recobrimentos descreveu muito bem os dados experimentais, e os valores de SSE foram da mesma ordem de grandeza do MF completo.

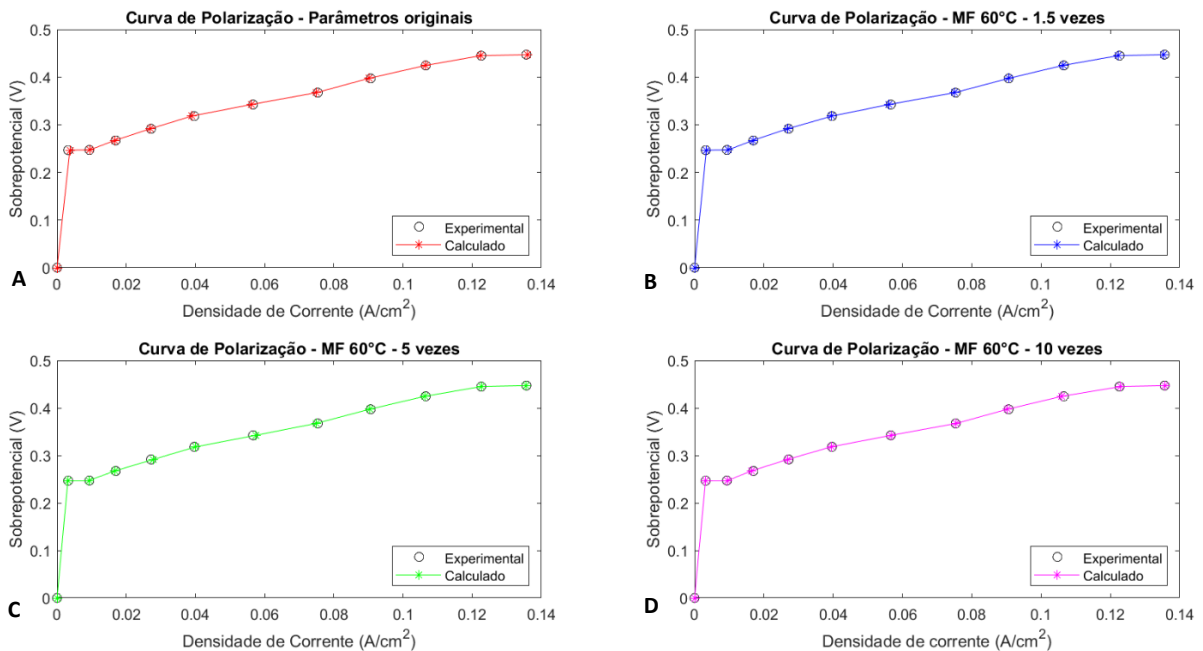


Figura 5.6: Ajustes das curvas de polarização para os recobrimentos do catalizador com (a) parâmetros originais; (b) parâmetros sensíveis multiplicados por 1,5; (c) parâmetros sensíveis multiplicados por 5; (10) parâmetros sensíveis multiplicados por 10.

5.1.1.6 Modelos Simplificados 1 e 2

A seguir se encontram os resultados dos modelos fenomenológicos simplificados 1 e 2, onde foram retirados produtos de reação, tornando assim o modelo mais simples. Para o modelo fenomenológico simplificado 1 (MFS1), foi removido o ácido oxálico (AOX). Essa decisão foi tomada de acordo com quais compostos não poderiam ser removidos da reação, como os produtos de maior recobrimento do catalisador (gliceraldeído e ácido glicérico), e os compostos formados pelas constantes cinéticas mais sensíveis (k_2 , formando ácido tartrônico, e k_5 e k_5' , responsáveis pela formação dos sítios ativos PtO_{ads}). Restaram os produtos formados nas reações referentes às constantes cinéticas k_3 e k_4 . No MFS1, optou-se por remover apenas um produto, e por isso foi escolhido o ácido oxálico, uma vez que há codependência entre os produtos dessas duas reações (o ácido oxálico é produzido pela oxidação do ácido glicólico). Com a remoção de k_4 , remove-se também a constante de dessorção k_4'' e o coeficiente de transferência α_3 da simulação, reduzindo o número de parâmetros cinéticos de dezessete para catorze.

Já para o modelo fenomenológico simplificado 2 (MFS2), a escolha dos produtos a serem removidos também ocorreu conforme citado, mas dessa vez removendo os compostos resultantes das reações referentes às constantes cinéticas k_3 e k_4 , retirando da reação então o ácido glicólico, o ácido fórmico e o ácido oxálico. Com isso, remove-se também as constantes de dessorção k_3'' , k_3''' e k_4'' , além do coeficiente de transferência α_3 , reduzindo o número de parâmetros cinéticos ajustáveis de dezessete para onze. Vale lembrar que a reação de formação do ácido glicólico e ácido fórmico não libera elétrons, e por isso não há um coeficiente de transferência a ela associada.

5.1.1.6.1 Curvas de Polarização

Na Figura 5.7, se encontra a curva de polarização referente ao MFS1, enquanto na Figura 5.8 é mostrada a curva de polarização do MFS2. Os valores de SSE e RMSE para o MFS1 foram $149,10 (A/m^2)^2$ e $3,52 A/m^2$, respectivamente, e com base nesses valores e na curva de polarização, é possível afirmar que o ajuste do modelo aos dados experimentais foi excelente. Para o MFS2, os valores de SSE e RMSE foram $195,81 (A/m^2)^2$ e $4,04 A/m^2$, respectivamente, e novamente é possível observar um ótimo ajuste da curva de polarização. Ainda, a baixa variabilidade da resposta do modelo é corroborada pelo RMSE de ambos os

modelos, que foi muito pequeno em comparação com a faixa de trabalho da célula (0-1357 A/m²).

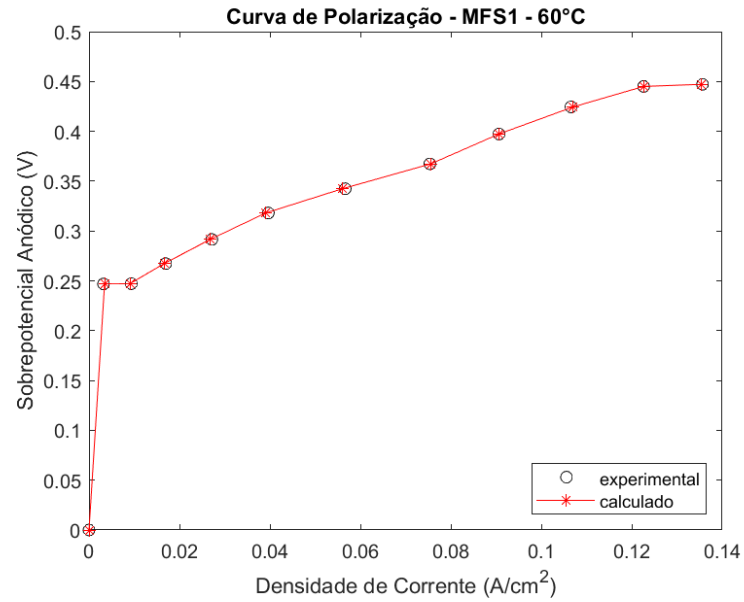


Figura 5.7: Curva de Polarização MFS1 a 60°C e eletrodo de Pt/C.

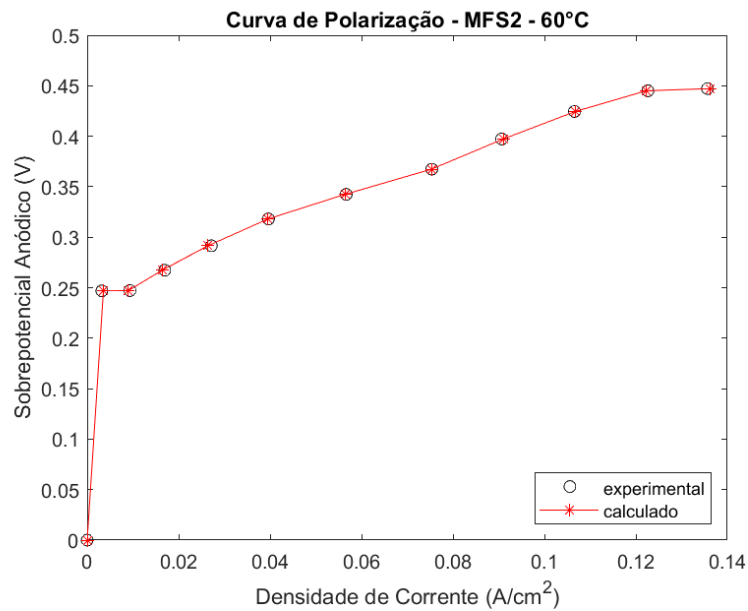


Figura 5.8: Curva de Polarização MFS2 a 60°C e eletrodo de Pt/C.

5.1.1.6.2 Distribuição do recobrimento do catalisador

Nas Figuras 5.9 e 5.10 se encontram os gráficos de distribuição do recobrimento do catalisador para o MFS1 e MFS2, respectivamente, ajustados por meio da função *fmincon*, e removendo os produtos conforme detalhado na seção 5.1.1.6. É possível observar que ambas as distribuições das frações de cobertura seguiram a lógica de formação dos compostos demonstrada na literatura, conforme a Figura 3.5. Para o MFS1, a distribuição permaneceu muito semelhante à do modelo completo, o que se justifica pelo fato de que a retirada de apenas um produto não influenciou significativamente na distribuição dos demais compostos, uma vez que a fração do ácido oxálico não ultrapassou a fração de 0,1 no modelo completo. Os valores das frações de cobertura, inicialmente consideradas como parâmetros ajustáveis, se encontram no Apêndice B, na Tabela B.2.

Já para o MFS2, a distribuição do recobrimento foi diferente do modelo completo, porém seguindo a mesma lógica de formação dos produtos. A remoção de três produtos impactou de forma significativa nessa distribuição, e observa-se que a fração de ácido tatrônico aumentou de forma mais significativa, e que a fração dos sítios ativos PtO_{ads} se mantém praticamente constante para elevados sobrepotenciais. Os valores finais das frações de cobertura se encontram na Tabela B.3, no Apêndice B.

De forma semelhante ao modelo completo, as frações de cobertura possuíram limites inferiores e superiores muito próximos, e por esse motivo, na sequência, seus valores foram considerados assumidos, fixados (conforme detalhadamente discutido na seção 5.1.1.2).

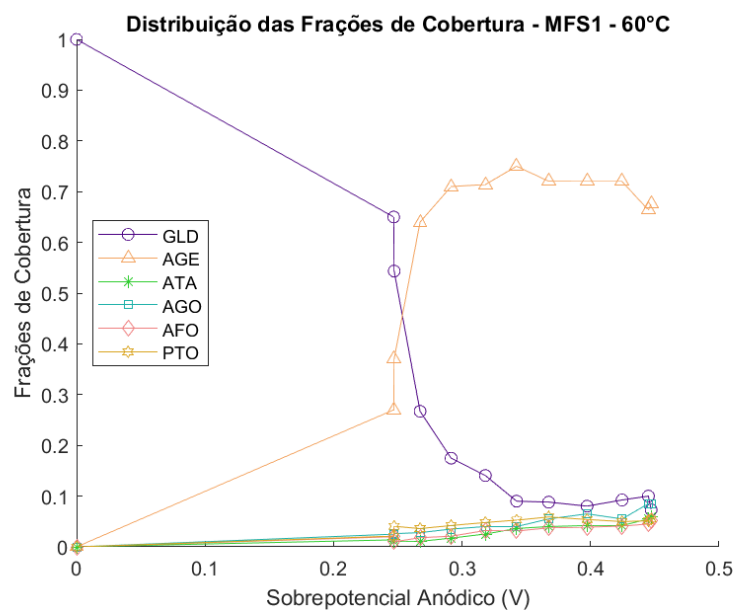


Figura 5.9: Distribuição das frações de cobertura MFS1 a 60°C e eletrodo de Pt/C.

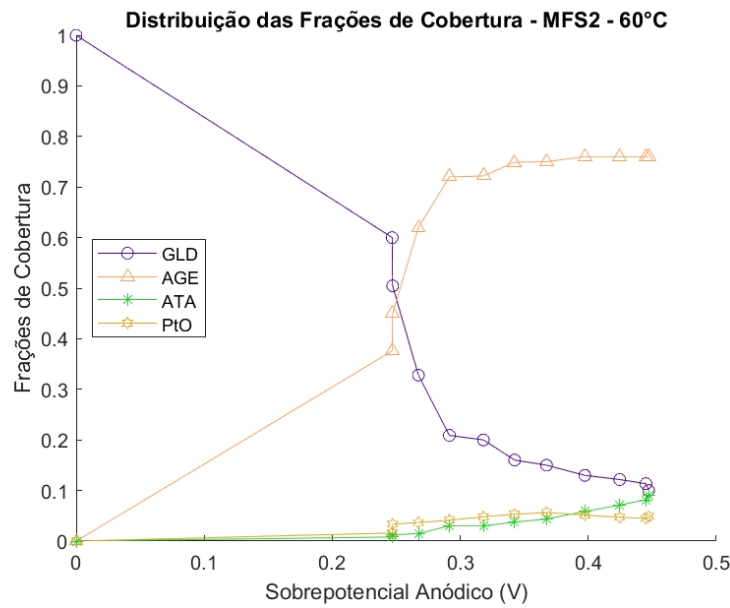


Figura 5.10: Distribuição das frações de cobertura MFS2 a 60°C e eletrodo de Pt/C.

5.1.1.6.3 Estudo Estatístico dos Parâmetros

De forma similar ao que foi considerado para o modelo fenomenológico completo a 60°C, todos os parâmetros foram incluídos no ajuste inicial, sendo que para o estudo estatístico dos parâmetros, fixou-se as frações de recobrimento (tratadas, portanto, como parâmetros assumidos). Foi apenas necessário deixar a fração do PtO_{ads} como parâmetro ajustável, devido a questões numéricas (já discutidas na seção 5.1.1.3). As Tabelas 5.2 e 5.3 possuem os valores de SE, SD e magnitude de desvio para as constantes mais sensíveis dos modelos MFS1 e MFS2, respectivamente.

Tabela 5.2: Valores ajustados e SE, SD e Magnitude de desvio para MFS1 a 60°C.

Parâmetro	Unidade	Valor	SE	SD	Magnitude de desvio
k_2	$\text{mol}/(\text{m}^2.\text{s})$	$1,65 \times 10^{-3}$	$1,52 \times 10^{-10}$	$3,10 \times 10^{-10}$	$1,88 \times 10^{-7}$
k_5	$\text{mol}/(\text{m}^2.\text{s})$	$2,00 \times 10^{-4}$	$1,05 \times 10^{-11}$	$2,14 \times 10^{-11}$	$1,07 \times 10^{-7}$
k_5'	$\text{mol}/(\text{m}^2.\text{s})$	1,00	$1,40 \times 10^{-7}$	$2,86 \times 10^{-7}$	$2,86 \times 10^{-7}$
α_2	-	0,26	$3,53 \times 10^{-9}$	$7,20 \times 10^{-9}$	$2,77 \times 10^{-8}$
α_4	-	1,49	$4,17 \times 10^{-9}$	$8,52 \times 10^{-9}$	$5,72 \times 10^{-9}$

Fonte: Próprio autor.

Tabela 5.3: Valores ajustados e SE, SD e Magnitude de desvio para MFS2 a 60°C.

Parâmetro	Unidade	Valor	SE	SD	Magnitude de desvio
k_2	mol/(m ² .s)	$1,65 \times 10^{-3}$	$1,46 \times 10^{-8}$	$2,97 \times 10^{-8}$	$1,80 \times 10^{-5}$
k_2''	mol/(m ² .s)	$3,88 \times 10^{-2}$	$3,56 \times 10^{-7}$	$7,27 \times 10^{-7}$	$1,87 \times 10^{-5}$
k_5	mol/(m ² .s)	$2,00 \times 10^{-4}$	$4,89 \times 10^{-12}$	$1,00 \times 10^{-12}$	$5,00 \times 10^{-8}$
k_5'	mol/(m ² .s)	0,25	$6,14 \times 10^{-4}$	$1,25 \times 10^{-4}$	$5,03 \times 10^{-3}$
α_2	-	0,26	$1,76 \times 10^{-8}$	$3,59 \times 10^{-8}$	$1,38 \times 10^{-7}$
α_4	-	1,54	$2,35 \times 10^{-9}$	$4,79 \times 10^{-9}$	$3,11 \times 10^{-9}$

Fonte: Próprio autor.

Constata-se que para ambos os modelos simplificados, as constantes mais significativas foram as mesmas do modelo completo, possuindo apenas diferentes valores de desvio (o que já era esperado, pois foram removidos apenas os produtos referentes às reações dos parâmetros de menor impacto). Até mesmo os valores ajustados se mantiveram semelhantes, sendo que somente o coeficiente de transferência α_4 apresentou leve variação, de modo a se ajustar novamente a corrente aos dados experimentais.

É importante dizer que para o MFS1, a constante k_2'' (dessorção do ácido tartrônico) já mostrou indicativos de que sua sensibilidade poderia se tornar mais relevante, e no MFS2 a magnitude de desvio dessa constante de fato já se mostra menos proeminente (maior sensibilidade). Há de se notar, no entanto, que esse parâmetro não compõe a equação de densidade de corrente (Eq. 4.21), e dessa forma, sua alteração não impacta diretamente a curva de polarização. Entretanto, vale lembrar que o cálculo dos valores estatísticos utiliza a matriz Hessiana, cuja estimativa é diretamente retornada pela função *fmincon* do Matlab. Tal estimativa (via *fmincon* do Matlab) é, a rigor, a Hessiana do Lagrangeano associado ao problema de otimização com restrições, que engloba, além da função objetivo (densidade de corrente/curva de polarização), suas equações específicas para as restrições (balanços de conservação das espécies adsorvidas). Dessa forma, o aumento da sensibilidade de k_2'' nos modelos simplificados se mostra como um efeito indireto, como resultado da estimativa da Hessiana pelo Lagrangeano.

Os demais valores de parâmetros para ambos os modelos se encontram nas Tabelas C.2 e C.3, do Apêndice C.

5.1.1.6.4 Sensibilidade paramétrica

A sensibilidade paramétrica para as constantes cinéticas se encontra nas Figuras 5.11 e 5.12 para o MFS1 e MFS2, respectivamente. A curva de cada uma das constantes cinéticas mais sensíveis foi multiplicada por um fator de 1,5, para uma melhor visualização, e comparou-se essa curva com a curva original da resposta do modelo e dados experimentais. Da mesma forma que o modelo fenomenológico completo, foi novamente observada graficamente a sensibilidade do modelo aos parâmetros mais sensíveis, respeitando-se a ordem de sensibilidade estabelecida pela magnitude de desvio.

As curvas referentes ao aumento de k_2 e k_5 se mostram novamente muito semelhantes, e o aumento de k_5' não causou tanto impacto como foi apresentado no caso do modelo fenomenológico completo. A constante cinética k_5' foi a terceira mais sensível novamente em ambos os modelos, MFS1 e MFS2, e como seu valor aumentado não demonstrou impacto significativo na curva de polarização, não foi demonstrado o comportamento para outras constantes. Conforme esperado, as curvas referentes ao aumento de k_2 e k_5 denotam um claro aumento na taxa de reação, por meio do aumento da densidade de corrente, e a curva referente à constante cinética k_5' demonstra um aumento do sobrepotencial para uma mesma densidade de corrente.

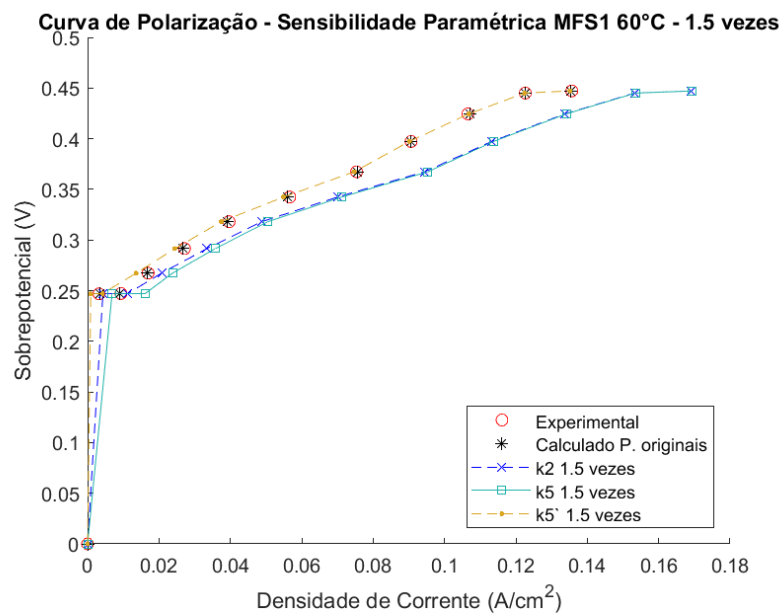


Figura 5.11: Sensibilidade paramétrica das constantes cinéticas do MFS1 a 60°C e eletrodo de Pt/C.

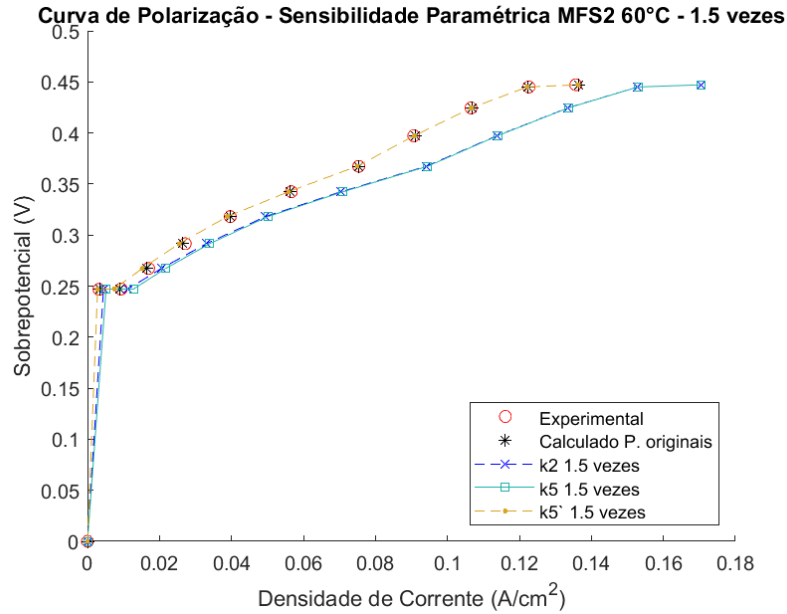


Figura 5.12: Sensibilidade paramétrica das constantes cinéticas do MFS2 a 60°C e eletrodo de Pt/C.

Também foi estudada a sensibilidade paramétrica dos coeficientes de transferência para ambos os modelos, e conforme os resultados da Tabela 5.2, o coeficiente de transferência mais sensível foi o α_4 , seguido do α_2 , comportamento que também foi constatado no modelo fenomenológico completo, e essa ordem de sensibilidade foi novamente observada graficamente para ambos os modelos, MFS1 e MFS2. Foi escolhido o fator de multiplicação desses parâmetros de 1,05 para melhor visualização das curvas. Novamente, o coeficiente de transferência α_1 foi o que apresentou menor impacto na resposta do modelo.

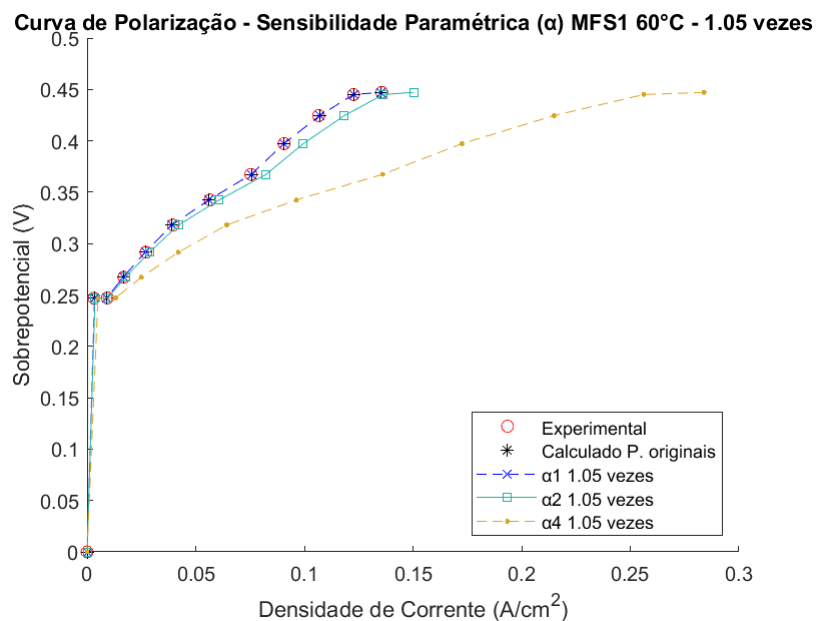


Figura 5.13: Sensibilidade Paramétrica dos coeficientes de transferência do MFS1 a 60°C.

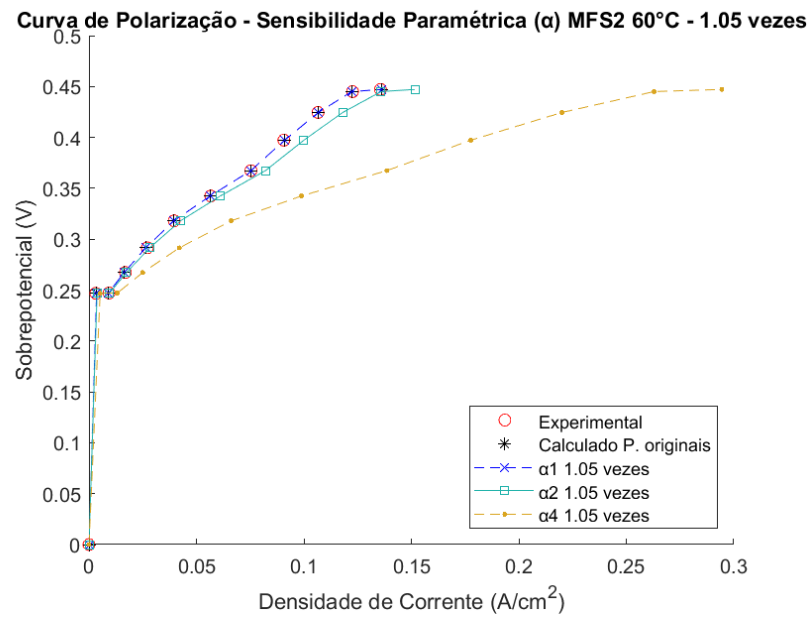


Figura 5.14: Sensibilidade Paramétrica dos coeficientes de transferência do MFS2 a 60°C.

5.1.1.7 Comparação entre o modelo completo a 60°C e modelos simplificados 1 e 2

Na Tabela 5.4 se encontram os valores ajustados finais para cada modelo, MF completo, MFS1 e MFS2. Por meio da comparação desses valores para cada parâmetro cinético, é possível afirmar que a grande maioria dos parâmetros não sofreu alteração em seu valor ajustado de um modelo para o outro, principalmente as constantes cinéticas mais sensíveis, k_2 e k_5 . A constante k_5' , por sua vez, apresentou uma redução em seu valor ajustado no MFS2, e ao diminuir a parcela da reação de redução, desloca-se a reação para a direção do PtO_{ads} . O coeficiente de transferência α_2 se manteve constante, e α_4 apresentou alterações pouco significativas em seu valor nos modelos MFS1 e MFS2, de modo a ajustar a resposta do modelo às novas hipóteses (geração de menos produtos pela oxidação do glicerol).

Tabela 5.4: Comparação entre os valores ajustados do MF completo com os MFS1 e MFS2.

Parâmetro	Unidade	MF Completo	MFS1	MFS2
k_0	m/s	$3,40 \times 10^{-9}$	$3,40 \times 10^{-7}$	$3,40 \times 10^{-7}$
k_0''	mol/(m ² .s)	$3,40 \times 10^{-8}$	$3,40 \times 10^{-8}$	$3,40 \times 10^{-8}$
k_1	mol/(m ² .s)	$6,80 \times 10^{-6}$	$6,80 \times 10^{-6}$	$6,80 \times 10^{-6}$
k_1''	mol/(m ² .s)	$6,80 \times 10^{-7}$	$6,80 \times 10^{-7}$	$6,80 \times 10^{-7}$
k_2	mol/(m ² .s)	$1,65 \times 10^{-3}$	$1,65 \times 10^{-3}$	$1,65 \times 10^{-3}$
k_2''	mol/(m ² .s)	$4,00 \times 10^{-2}$	$4,00 \times 10^{-2}$	$3,88 \times 10^{-2}$
k_3	mol/(m ² .s)	$2,00 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^{-4}$	-
k_3''	mol/(m ² .s)	$2,00 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^{-4}$	-
k_3'''	mol/(m ² .s)	$3,08 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^{-4}$	-
k_4	mol/(m ² .s)	$1,50 \times 10^{-4}$	-	-
k_4''	mol/(m ² .s)	$7,29 \times 10^{-4}$	-	-
k_5	mol/(m ² .s)	$2,00 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^{-4}$
k_5'	mol/(m ² .s)	1,00	1,00	0,25
α_1	-	0,55	0,55	0,55
α_2	-	0,26	0,26	0,26
α_3	-	0,30	-	-
α_4	-	1,50	1,49	1,54

Fonte: Próprio autor.

Na Tabela 5.5 se encontram os valores do desvio relativo (magnitude de desvio) para os parâmetros cinéticos mais significativos dos modelos MF completo, MFS1 e MFS2. De modo comparativo, é possível afirmar que, em geral, a magnitude de desvio de praticamente todos os parâmetros diminuiu para os MFS1 e MFS2 em relação ao MF completo. Esse comportamento já era esperado, uma vez que ao reduzir o número de parâmetros ajustáveis em decorrência da remoção de produtos, espera-se encontrar valores menores de desvios para os parâmetros restantes no ajuste.

Tabela 5.5: Comparação entre os valores ajustados e desvio relativo do MF completo com o MFS1 e MFS2 dos parâmetros cinéticos mais sensíveis.

Parâmetro	MF Completo		MFS1		MFS2	
	Valor	Magnitude de desvio	Valor	Magnitude de desvio	Valor	Magnitude de desvio
k_2	$1,65 \times 10^{-3}$	$9,24 \times 10^{-3}$	$1,65 \times 10^{-3}$	$1,88 \times 10^{-7}$	$1,65 \times 10^{-3}$	$1,80 \times 10^{-5}$
k_5	$2,00 \times 10^{-4}$	$7,80 \times 10^{-5}$	$2,00 \times 10^{-4}$	$1,07 \times 10^{-7}$	$2,00 \times 10^{-4}$	$5,00 \times 10^{-8}$
k_5'	1,00	$2,14 \times 10^{-2}$	1,00	$2,86 \times 10^{-7}$	0,25	$5,03 \times 10^{-3}$
α_2	0,26	$6,16 \times 10^{-3}$	0,26	$2,77 \times 10^{-8}$	0,26	$1,38 \times 10^{-7}$
α_4	1,50	$4,16 \times 10^{-6}$	1,49	$5,72 \times 10^{-9}$	1,54	$3,11 \times 10^{-9}$

Fonte: Próprio autor.

Esses modelos simplificados MFS1 e MFS2 demonstram o quão versátil é o modelo fenomenológico completo proposto para o tipo de eletrodo mais comum, o Pt/C, e a temperaturas não tão elevadas, de 60°C, onde a remoção de um ou mais produtos não afetou a capacidade de ajuste dos modelos aos dados experimentais, mostrando que é possível se obter excelentes modelos mais simplificados a partir de um modelo mais completo e geral.

5.1.2 Modelo Fenomenológico a 90°C

A seguir, os resultados do MF a 90°C para o eletrodo de Pt/C

5.1.2.1 Curvas de Polarização

A curva de polarização do MF completo a 90°C e eletrodo de Pt/C se encontra na Figura 5.15. Os valores de SSE do ajuste e de RMSE foram, respectivamente, 166,44 (A/m²)² e 3,60 A/m². Com base nesses valores, pode-se afirmar que o modelo proposto está descrevendo muito bem os dados experimentais, e com baixa variabilidade na resposta do modelo, uma vez que o valor de RMSE é muito pequeno em comparação com a faixa de trabalho da célula a 90°C (0-2982 A/m²).

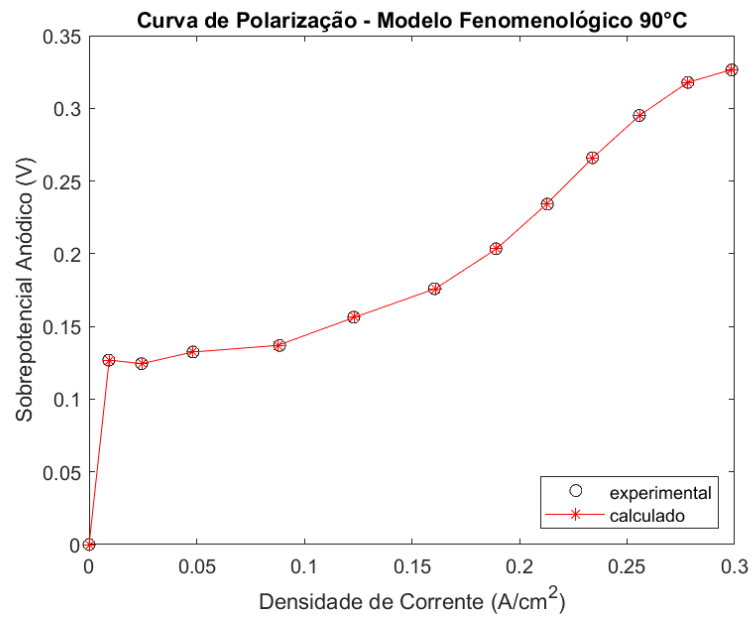


Figura 5.15: Curva de Polarização do Modelo Fenomenológico a 90°C e eletrodo de Pt/C.

5.1.2.2 Distribuição do recobrimento do catalisador

A distribuição das frações dos intermediários adsorvidos para o modelo fenomenológico completo a 90°C e eletrodo de Pt/C se encontra na Figura 5.16. Da mesma forma que para os modelos fenomenológicos completo e simplificados 1 e 2 a 60°C, a distribuição dos intermediários seguiu o comportamento observado na literatura. O ácido glicérico é o composto de maior predominância em médios e elevados sobrepotenciais, juntamente com frações menores dos demais compostos, incluindo o gliceraldeído, cuja seletividade decresce rapidamente à medida que é consumido. As frações dos demais compostos se manteve principalmente abaixo de 0,1, com exceção da fração de recobrimento do PtO_{ads} , que se mostrou um pouco mais elevada em valores médios de sobrepotenciais, e depois reduziu levemente para a mesma ordem de grandeza das demais frações.

Similarmente ao MF completo à 60°C, com o transcorrer do processo de ajuste de parâmetros, as frações de cobertura convergiram em faixas relativamente estreitas no que se refere à definição dos seus limites inferiores e superiores, e por esse motivo, na sequência, seus valores foram considerados fixos, assumidos (conforme detalhadamente discutido na seção 5.1.1.2). Esses valores se encontram na Tabela B.4 do Apêndice B.

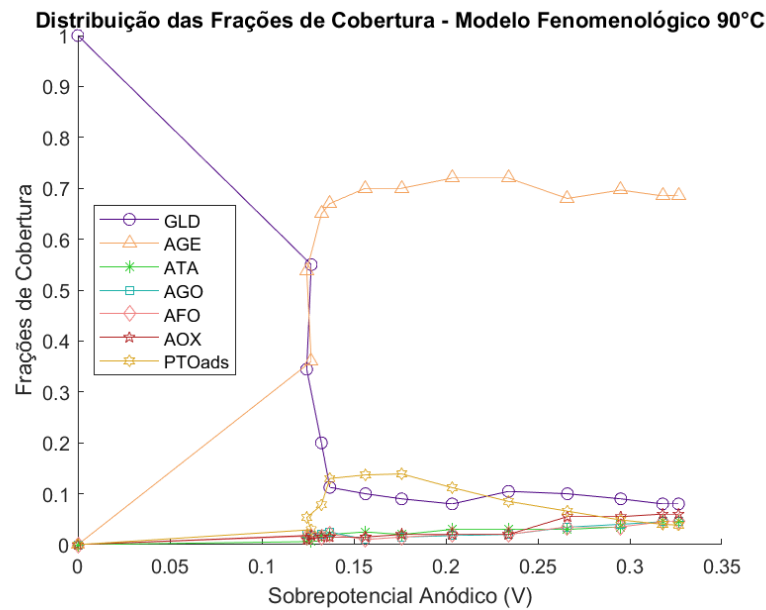


Figura 5.16: Distribuição das frações de cobertura do MF a 90°C e eletrodo de Pt/C.

5.1.2.3 Estudo estatístico dos parâmetros

Da mesma forma que para os modelos fenomenológicos anteriores, o ajuste inicial desse modelo incluiu todas as frações dos intermediários e parâmetros cinéticos como variáveis ajustáveis, e ao realizar o estudo estatístico, foram fixadas as frações de cobertura. Nesse caso, diferentemente dos modelos anteriores, mas também devido a questões numéricas, foi necessário deixar a fração de cobertura do ácido glicérico como parâmetro ajustável. Os valores ajustados para os parâmetros cinéticos mais sensíveis se encontram na Tabela 5.6, juntamente com os respectivos valores de SE, SD e magnitude do desvio. Os demais valores assumidos para os parâmetros não sensíveis se encontram na Tabela C.4 do Apêndice C.

Tabela 5.6: Valores ajustados e SE, SD e Magnitude de desvio para o modelo fenomenológico a 90°C e eletrodo de Pt/C.

Parâmetro	Unidade	Valor	SE	SD	Magnitude de desvio
k_2	mol/(m ² .s)	$4,50 \times 10^{-3}$	$1,15 \times 10^{-6}$	$2,35 \times 10^{-6}$	$5,23 \times 10^{-4}$
k_5	mol/(m ² .s)	$2,00 \times 10^{-4}$	$1,53 \times 10^{-10}$	$3,12 \times 10^{-10}$	$1,56 \times 10^{-6}$
k_5'	mol/(m ² .s)	$1,00 \times 10^{-2}$	$3,56 \times 10^{-6}$	$7,27 \times 10^{-6}$	$7,25 \times 10^{-4}$
α_2	-	0,40	$1,89 \times 10^{-5}$	$3,85 \times 10^{-5}$	$9,64 \times 10^{-5}$
α_4	-	1,75	$1,65 \times 10^{-7}$	$3,38 \times 10^{-7}$	$1,93 \times 10^{-7}$

Fonte: Próprio autor

Semelhantemente aos modelos fenomenológicos anteriormente tratados, os parâmetros cinéticos identificados como possuindo maior impacto no modelo foram k_2 e α_2 , relacionados ao consumo de ácido glicérico e produção de ácido tartrônico, e k_5 , k_5' e α_4 , associados à formação dos sítios ativos PtO_{ads} por meio da adsorção dissociativa da água. A ordem de sensibilidade encontrada também foi similar, sendo k_5 a constante cinética mais sensível, seguido de k_2 e k_5' , e para os coeficientes de transferência o mais sensível foi o α_4 , seguido de α_2 , e vale observar que o α_4 foi o parâmetro mais sensível em todos os modelos fenomenológicos até aqui tratados. Mesmo não utilizando o método completo do *subset selection*, foi possível obter os valores desses parâmetros e seus desvios, e que comprovaram que independente do aumento de temperatura do processo, os mesmos parâmetros se mantiveram como mais significativos do modelo.

5.1.2.4 Sensibilidade paramétrica

Na Figura 5.17a-b é demonstrado graficamente o efeito da sensibilidade paramétrica para o modelo fenomenológico a 90°C e eletrodo de Pt/C. Similarmente aos modelos fenomenológicos anteriores, foi novamente comprovado que o modelo proposto é sim sensível aos parâmetros encontrados como sendo os mais significativos, e como esperado, as curvas de polarização resultantes do aumento de k_2 e k_5 pelos fatores de 1,1 e 1,5 ficaram paralelas uma à outra, pelo mesmo motivo já citado na seção 5.1.1.4, de que ambas as reações de oxidação associadas a essas constantes liberam dois elétrons cada. Mesmo assim, observa-se que é respeitada a ordem de sensibilidade das constantes cinéticas, uma vez que ao aumentar o fator de multiplicação, a curva resultante do aumento do k_5 denota um leve acréscimo na densidade de corrente, embora não muito significativo.

Como foi observado nos modelos fenomenológicos anteriores, e também evidenciado por Oliveira, Colmati e Sousa (2022), as curvas de polarização resultantes do incremento no valor de k_2 e k_5 estão de acordo com a teoria, uma vez que é observado o aumento da taxa de reação, por meio do maior valor de densidade de corrente para um mesmo sobrepotencial, e vice-versa. Da mesma forma, para a curva de polarização com o incremento em k_5' , houve um leve acréscimo no sobrepotencial para um mesmo valor de densidade de corrente.

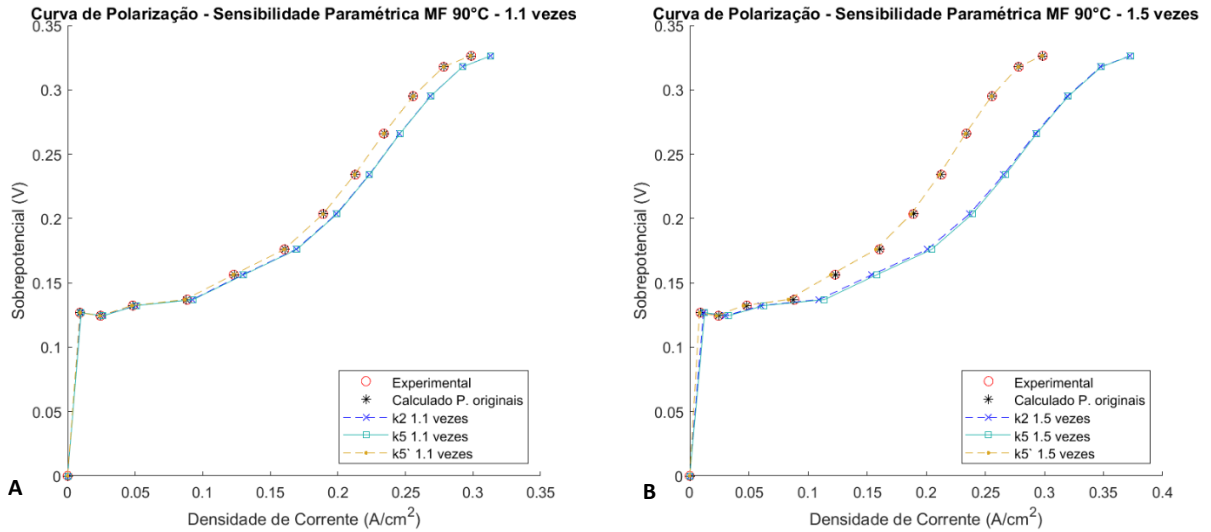


Figura 5.17: Sensibilidade paramétrica das constantes cinéticas do MF a 90°C e eletrodo de Pt/C, multiplicadas por (a) 1,1 vezes e (b) 1,5 vezes,

Da mesma forma que os modelos anteriores, foi efetuada a sensibilidade paramétrica para os coeficientes de transferência, e a apresentação gráfica é mostrada na Figura 5.18, onde todos os quatro coeficientes de transferência do modelo foram multiplicados por fatores de 1,05 e 1,1, para uma melhor visibilidade das curvas. Constata-se novamente que foi respeitada a ordem de sensibilidade demonstrada pelos resultados de magnitude dos desvios na Tabela 5.6, onde o coeficiente de transferência α_4 foi o mais sensível, seguido do α_2 . Novamente, α_1 e α_3 não mostraram sensibilidade, conforme esperado.

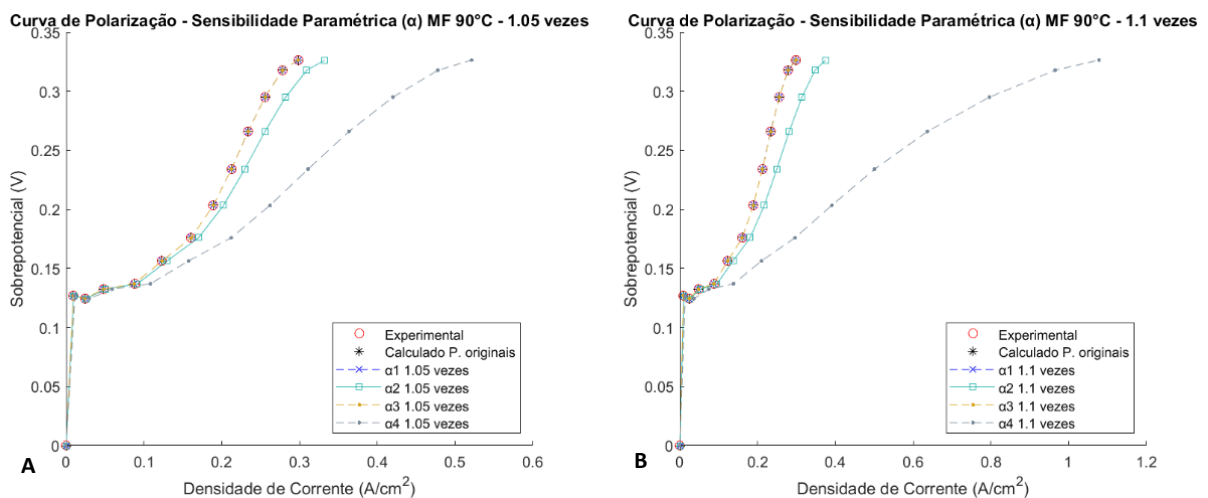


Figura 5.18: Sensibilidade paramétrica dos coeficientes de transferência do MF a 90°C e eletrodo de Pt/C, multiplicados por (a) 1,05 vezes e (b) 1,1 vezes.

5.1.3 Comparação entre os modelos fenomenológicos a 60°C e 90°C

Com o intuito de comparar os valores ajustados dos parâmetros cinéticos dos modelos fenomenológicos completos a 60°C e 90°C, os mesmos estão sumarizados na Tabela 5.7. Com o aumento da temperatura de trabalho da célula a combustível, ocorre o aumento da taxa de reação, e era de fato esperado que alguns desses parâmetros apresentassem um acréscimo em seu valor. Para os parâmetros que não apresentam impacto no modelo, pode-se afirmar que no geral, se mantiveram com os mesmos valores, com exceção de k_3''' e k_4'' , que tiveram seus valores levemente reduzido. Todavia, como seus valores são apenas assumidos e não influenciam na resposta do modelo, essa alteração não possui importância. Dentre os parâmetros mais sensíveis, k_2 , α_2 e α_4 apresentaram um incremento significativo, o que garantiu o ajuste excelente do modelo, sendo que a constante cinética k_2 foi a que mais sofreu alteração. Já a constante cinética k_5 manteve seu valor, ao passo que a constante k_5' teve seu valor reduzido, e isso é um fator de muita relevância, pois desloca o equilíbrio da reação para a reação direta (de oxidação) e formação do sítio ativo do PtO_{ads} .

Tabela 5.7: Comparação dos valores ajustados para os MFs completos a 60°C e 90°C.

Parâmetros	Unidade	60 °C	90 °C
k_0	m/s	$3,40 \times 10^{-9}$	$3,40 \times 10^{-9}$
k_0''	mol/(m ² .s)	$3,40 \times 10^{-8}$	$3,40 \times 10^{-8}$
k_1	mol/(m ² .s)	$6,80 \times 10^{-6}$	$6,80 \times 10^{-6}$
k_1''	mol/(m ² .s)	$6,80 \times 10^{-7}$	$6,80 \times 10^{-7}$
k_2	mol/(m ² .s)	$1,65 \times 10^{-3}$	$4,50 \times 10^{-3}$
k_2''	mol/(m ² .s)	$4,00 \times 10^{-2}$	$4,00 \times 10^{-2}$
k_3	mol/(m ² .s)	$2,00 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^{-4}$
k_3''	mol/(m ² .s)	$2,00 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^{-4}$
k_3'''	mol/(m ² .s)	$3,08 \times 10^{-4}$	$2,56 \times 10^{-4}$
k_4	mol/(m ² .s)	$1,50 \times 10^{-4}$	$1,50 \times 10^{-4}$
k_4''	mol/(m ² .s)	$7,29 \times 10^{-4}$	$3,70 \times 10^{-4}$
k_5	mol/(m ² .s)	$2,00 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^{-4}$
k_5'	mol/(m ² .s)	1,00	$1,00 \times 10^{-2}$
α_1	-	0,55	0,44
α_2	-	0,26	0,40
α_3	-	0,30	0,45
α_4	-	1,50	1,75

Fonte: Próprio autor.

Pode-se afirmar que independente da condição de temperatura, o modelo fenomenológico proposto é capaz de descrever muito bem os dados experimentais, sendo necessário somente alterar os limites inferior e superior dos parâmetros cinéticos e frações de cobertura, para que seja alcançado o ajuste da curva de polarização. Além disso, o modelo proposto considera a produção de muitos compostos a partir da oxidação do glicerol em uma DGFC alcalina, e o recobrimento do catalisador em todos os modelos estudados se mostrou em conformidade com a literatura.

5.2 Redes Neurais Artificiais

As redes neurais demonstradas no presente trabalho foram desenvolvidas conforme descrito nas seções 4.4.1 ao 4.4.5 da metodologia, e a seguir, se encontram os resultados em seções específicas para cada uma delas.

5.2.1 Rede Neural – Eletrodo de Pt/C e 60°C

Diferentemente do modelo fenomenológico, as redes neurais foram treinadas diretamente com o potencial da célula *versus* densidade de corrente, ao invés do sobrepotencial. Para a rede neural do Pt/C e 60°C, a configuração ótima foi de 1 neurônio em uma única camada oculta, uma vez que é um sistema com relação funcional muito simples, com apenas uma entrada e uma saída. A utilização de dois perceptrons não apresentou melhora no desempenho da rede, e com a utilização de três neurônios já foi observado *overfitting* da resposta da rede neural (oscilação da resposta da ANN, acompanhando a tendência do ruído).

Os valores de MSE para o treinamento, validação e teste da rede neural foram, respectivamente, $3,46 \times 10^{-8}$ (A/cm²)², $2,66 \times 10^{-7}$ (A/cm²)² e $4,24 \times 10^{-6}$ (A/cm²)². O desempenho da rede como um todo é feito com uma média ponderada, e foi de $1,24 \times 10^{-6}$ (A/cm²)². O valor do RMSE para essa rede é de 0,11 A/m².

Na Figura 5.19a-d, se encontram os gráficos de regressão para todas essas etapas, além da regressão de todos os dados experimentais. É possível afirmar pelos valores de regressão e MSE que a resposta do modelo da ANN (*output*) está descrevendo com muita precisão os dados experimentais (*targets*).

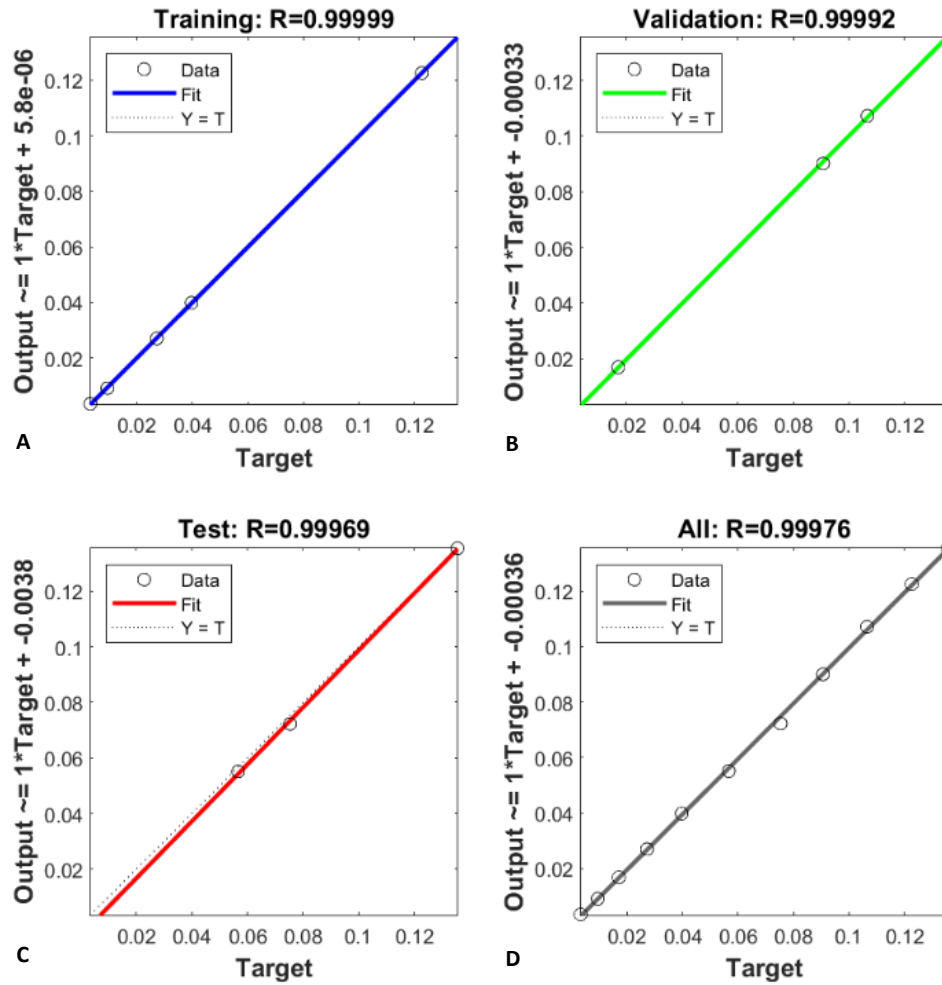


Figura 5.19: Valores de regressão da ANN com eletrodo de Pt/C e 60°C para (a) treinamento, (b) validação, (c) teste e (d) todos os dados da amostra, entre a saída do modelo (output) e valores experimentais (targets).

Na Figura 5.20 é possível observar a resposta da rede neural (azul) em comparação com os dados experimentais (preto). Com base na apresentação gráfica, e nos valores de MSE e regressão obtidos, pode-se observar o quão bem a rede neural desenvolvida para esta condição está predizendo os dados experimentais, utilizando apenas um neurônio na camada escondida.

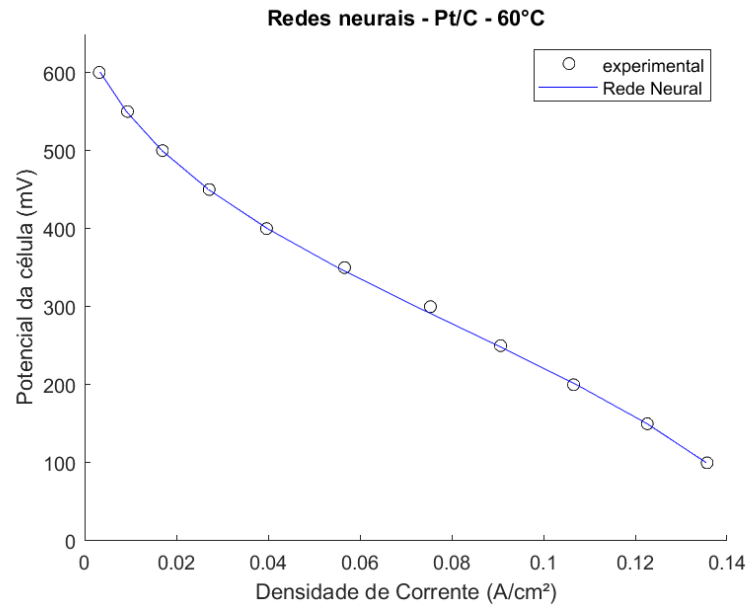


Figura 5.20: Resposta da ANN do eletrodo de Pt/C e 60°C.

Ainda, tem-se os gráficos auxiliares da Figura 5.21a-b, onde a Figura 5.21a demonstra os valores de desempenho para as etapas de treinamento, validação e teste no decorrer das iterações. O processo de ajuste da rede foi finalizado com vinte e uma iterações, sendo que o melhor desempenho da validação foi na 15ª iteração. Já por meio do gráfico do histograma do erro dessas etapas (Figura 5.21b), é possível afirmar que os menores valores de erro se mantiveram na etapa de treinamento e validação, enquanto a etapa de teste demonstrou valores um pouco maiores de erro em comparação com as outras etapas (o que já era esperado).

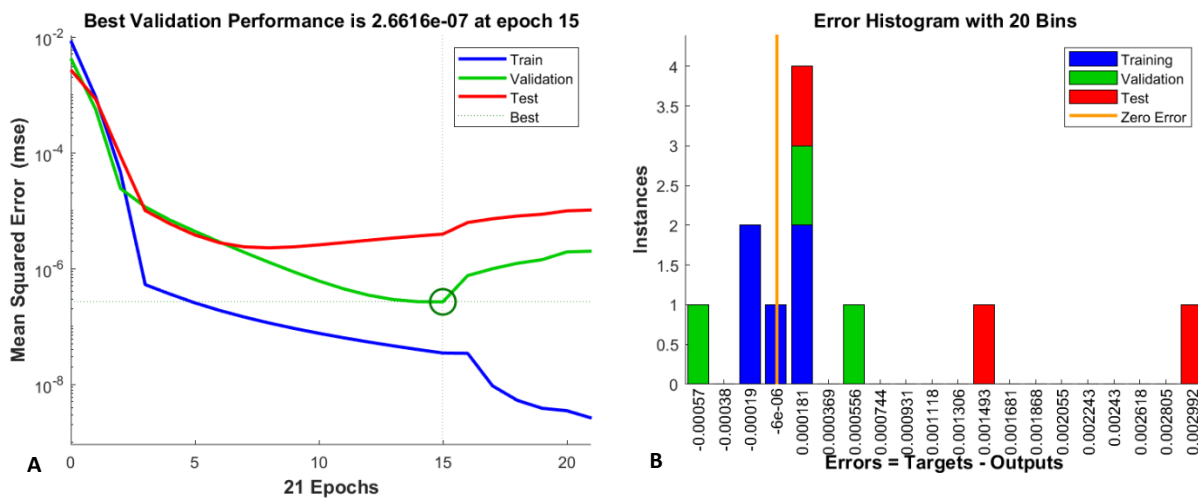


Figura 5.21: Gráficos auxiliares da ANN com eletrodo de Pt/C e 60°C: (a) Desempenho da ANN no decorrer das iterações e (b) Histograma dos erros nas etapas de treinamento, validação e teste da ANN.

5.2.2 Rede Neural – Pt/C Modelo a 90 °C

A rede neural para o eletrodo de Pt/C e temperatura de 90°C ficou com um número ótimo de 2 neurônios em uma única camada escondida. Novamente, essa rede neural ficou com poucos perceptrons, e isso se deve ao fato de ser, novamente, um sistema com relação funcional muito simples. Houve uma melhora no desempenho da rede ao aumentar de um perceptron para dois, porém com três neurônios não houve melhora significativa, e ao adicionar o quarto neurônio, foi observado um *overfitting* na resposta do modelo da rede neural.

Os valores de MSE para o treinamento, validação e teste da ANN foram, respectivamente, $9,63 \times 10^{-17}$ (A/cm²)², $7,08 \times 10^{-7}$ (A/cm²)², $7,33 \times 10^{-6}$ (A/cm²)², e o desempenho como um todo para a rede foi de $2,01 \times 10^{-6}$ (A/cm²)². O valor de RMSE para a rede foi de 0,14 A/m².

Na Figura 5.22a-d se encontram os gráficos de regressão dessas etapas, e no gráfico (d) se encontra a regressão geral de todo o conjunto de amostras. Pode-se afirmar que a ANN desenvolvida ajustou as saídas da rede aos *targets* com elevada precisão, uma vez que os valores de regressão tanto do treinamento como da validação foram iguais a 1, indicando um mapeamento perfeito. Já para a etapa de teste, foi de aproximadamente 0,9998 e do conjunto global de 0,9999, os quais são também ótimos resultados.

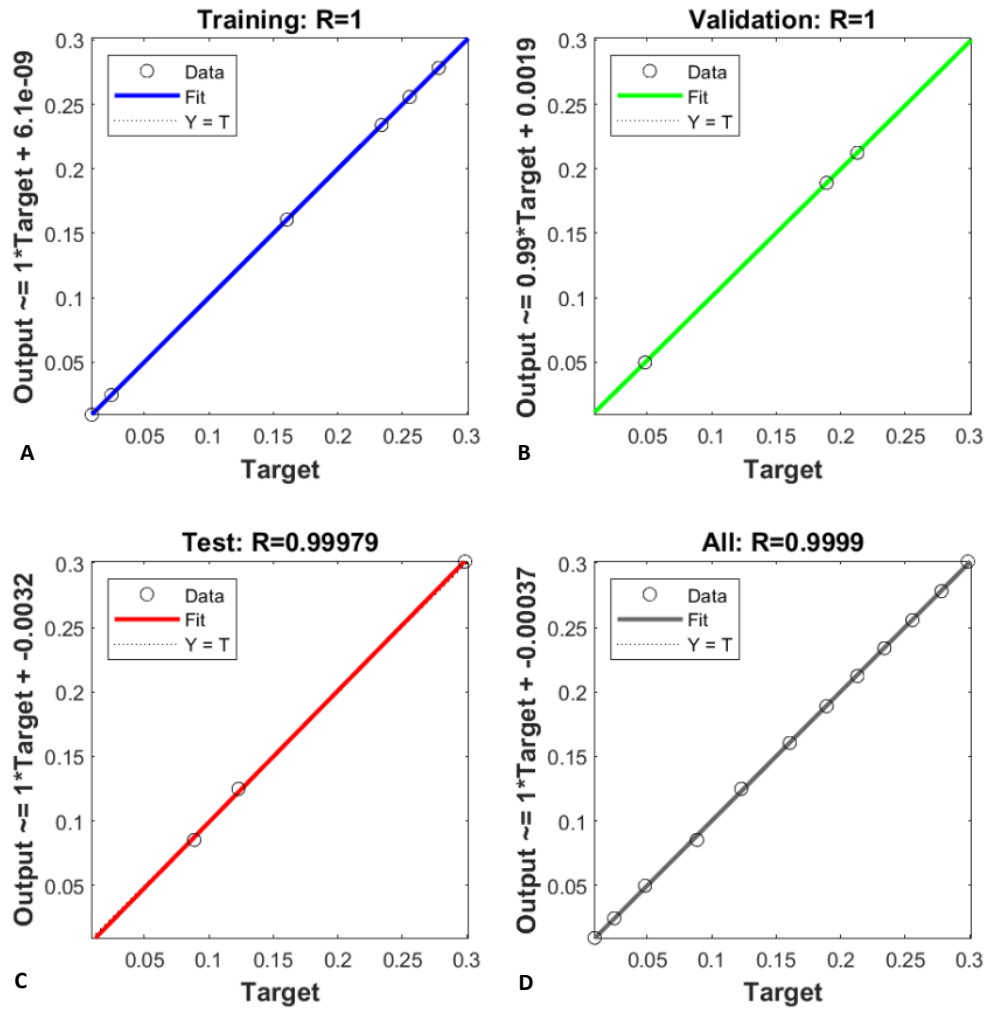


Figura 5.22: Valores de regressão da ANN com eletrodo de Pt/C e 90°C para (a) treinamento, (b) validação, (c) teste e (d) todos os dados da amostra, entre a saída do modelo (output) e valores experimentais (targets).

A Figura 5.23 traz graficamente a resposta da ANN a 90°C (azul) em comparação com os dados experimentais (preto). Por meio da figura e dos valores de MSE e regressão, confirma-se o quão precisamente a rede neural desenvolvida está predizendo os *targets*. Pode-se atestar a eficiência das ANNs em se ajustar aos dados experimentais, mesmo sem a necessidade de equacionamentos complexos e conhecimento acerca dos mecanismos, como foi visto nos modelos fenomenológicos desenvolvidos.

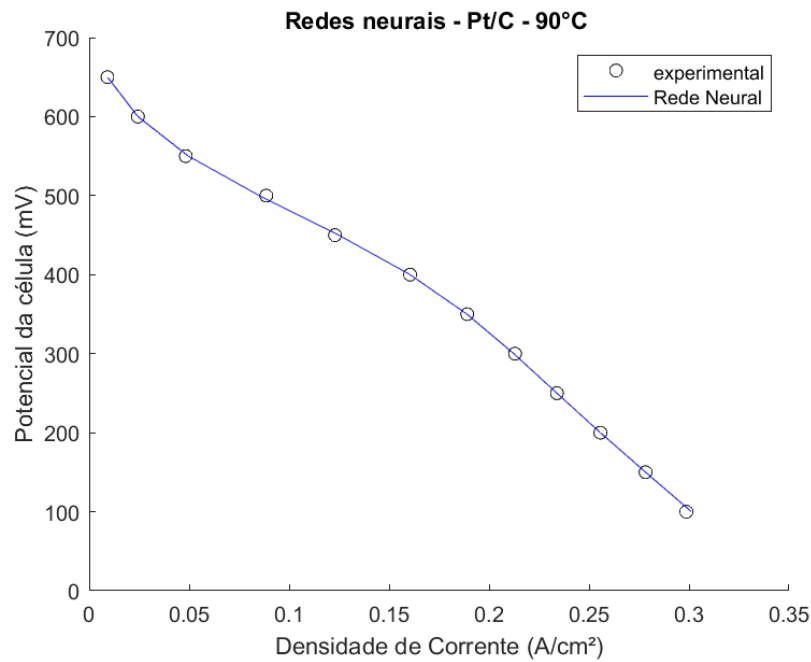


Figura 5.23: Resposta da ANN do eletrodo de Pt/C e 90°C.

Na Figura 5.24a-b, se encontram os gráficos auxiliares para essa rede neural desenvolvida. Na Figura 5.24a se encontra o desempenho das etapas de treinamento, validação e teste ao longo das iterações. Foram um total de sessenta e duas iterações, onde o melhor MSE para a validação ocorreu na última iteração. Já a Figura 5.24b traz o histograma dos erros, e pode-se observar que os menores valores se concentram no treinamento principalmente (conforme observado no gráfico de desempenho), sendo que os dados utilizados para validação também se encontram com baixos valores de erro. Já as amostras do teste possuem valores levemente superiores de erro, porém da mesma ordem de grandeza, e estão seguindo a distribuição.

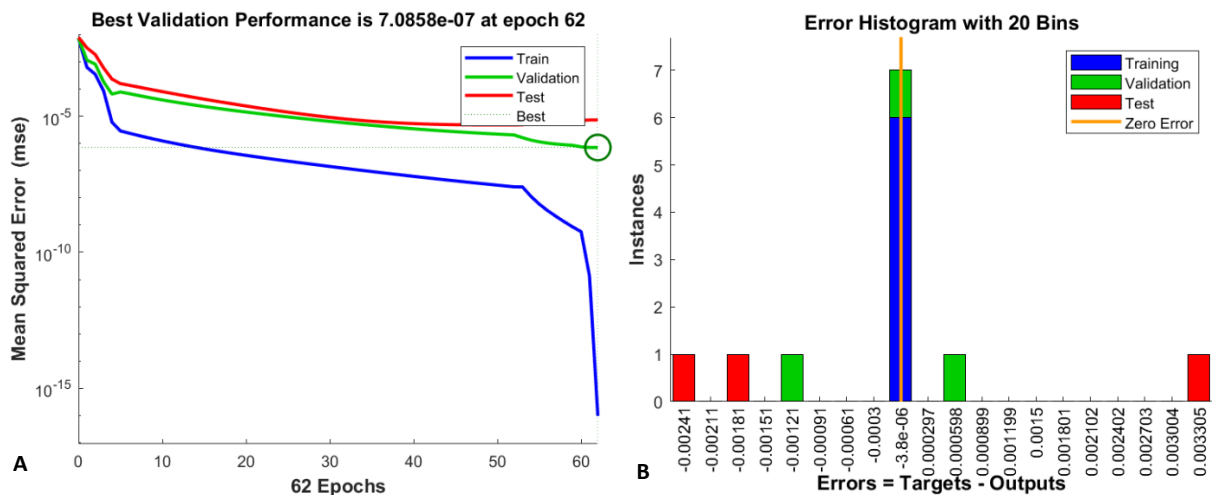


Figura 5.24: Gráficos auxiliares da ANN com eletrodo de Pt/C e 90°C: (a) Desempenho da ANN no decorrer das iterações e (b) Histograma dos erros nas etapas de treinamento, validação e teste da ANN.

5.2.3 Rede Neural – PtAg/C e PtAg/MnO_x/C a 60 °C e 90 °C

Para a rede neural contemplando os dados das reações com eletrodos PtAg/C e PtAg/MnO_x/C nas temperaturas de 60°C e 90°C, o número ótimo de perceptrons encontrados foi de 6 neurônios em uma única camada escondida. Acima desse número, não foi observada melhora no desempenho, e acima de 10 neurônios houve até certa piora nos valores de regressão e MSE, e por esse motivo, esse foi o número otimizado final de neurônios dessa rede. Não foi observado *overfitting* nessa ANN, porém estima-se que se fosse aumentado ainda mais o número de perceptrons, isso poderia ocorrer. Esse número mais elevado de neurônios se deve principalmente à relação funcional mais complexa (do que nos casos anteriores de aplicação das redes neurais), evidenciada pelo maior número de entradas envolvidas.

Na Figura 5.25a-d se encontram os valores de regressão das etapas de treinamento, validação e teste da rede, bem como a regressão de todos os valores amostrais. Os valores de MSE para o treinamento, validação e teste foram, respectivamente, $4,04 \times 10^{-7}$ (A/cm²)², $1,40 \times 10^{-6}$ (A/cm²)² e $1,11 \times 10^{-6}$ (A/cm²)², e o desempenho global da ANN foi de $6,47 \times 10^{-7}$ (A/cm²)². O valor de RMSE da rede foi de 0,08 A/m².

Por meio dos valores de regressão entre as saídas da rede e os *targets*, pode-se afirmar que a rede neural está predizendo os valores experimentais de modo excepcional, uma vez que a relação foi perfeita para o treinamento, e muito próxima de um para as etapas de validação e teste.

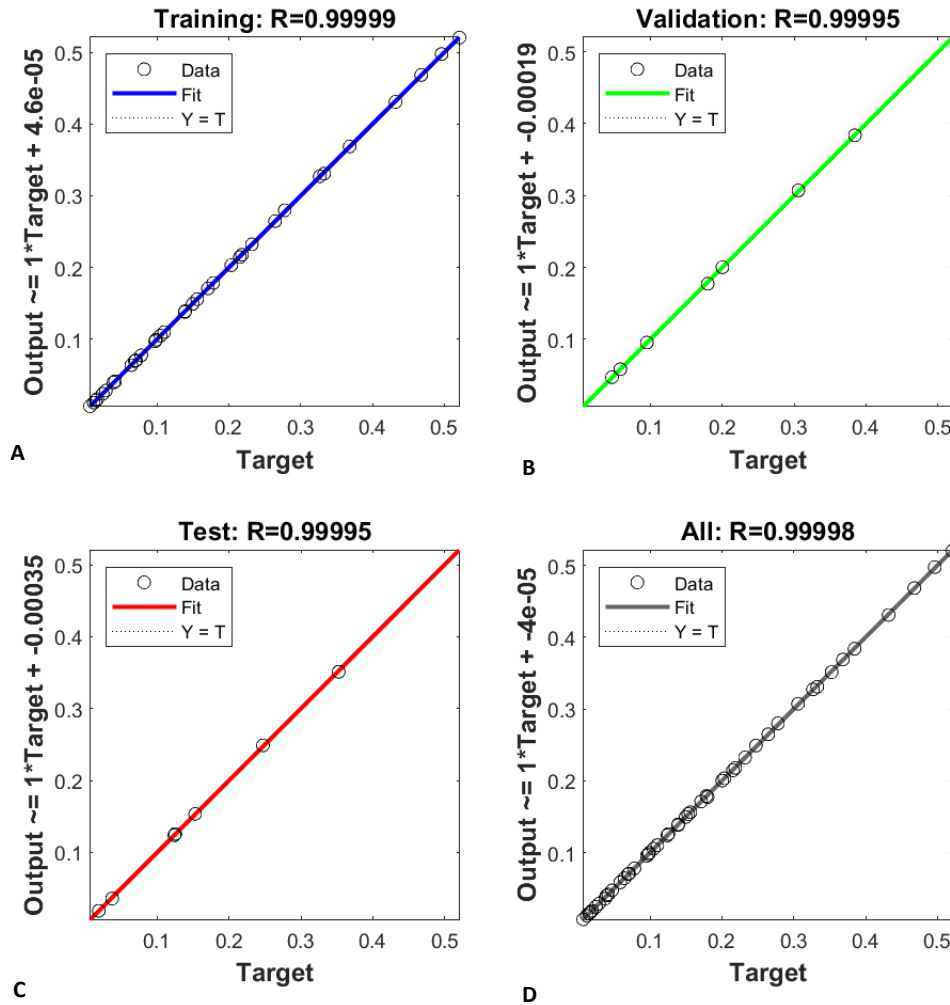


Figura 5.25: Valores de regressão da ANN com eletrodos de PtAg/C e PtAg/MnO_x/C nas temperaturas de 60°C e 90°C para (a) treinamento, (b) validação, (c) teste e (d) todos os dados da amostra, entre a saída do modelo (output) e valores experimentais (targets).

Nas Figuras 5.26 e 5.27a-d, se encontram as respostas do modelo de rede neural em comparação com os dados experimentais, em um gráfico somente e cada curva separadamente. Isso foi feito para uma melhor visualização, uma vez que no gráfico completo, alguns pontos de redes distintas ficaram levemente sobrepostos. Por meio dessas figuras e dos valores de regressão e MSE, é possível atestar mais uma vez o quão precisamente a rede neural está predizendo os dados, para todas as respostas das quatro condições.

A utilização de redes neurais para prever o comportamento das reações de oxidação em uma célula a combustível que utiliza eletrodos mais complexos é de vital importância, uma vez que caracteriza a possibilidade de representação da dependência funcional entre o potencial da célula e densidade de corrente para esses casos em que seria praticamente inviável (neste momento) propor modelos mecânicos que descrevessem acuradamente os mecanismos envolvidos. Até mesmo o eletrodo bimetálico PtAg/C já apresentaria maior complexidade no

mecanismo em comparação com o eletrodo de Pt/C, pela presença da prata, e a complexidade só aumenta quando a oxidação é realizada no eletrodo de PtAg/MnO_x/C. Para esses casos, em que os mecanismos seriam muito complexos, as ANNs surgem como uma solução para a predição das relações funcionais entre as variáveis envolvidas.

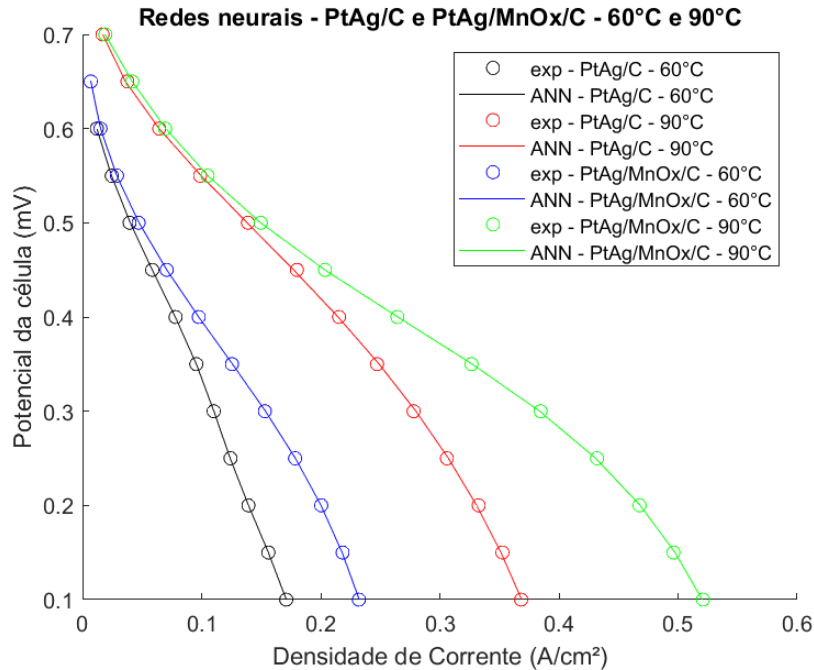


Figura 5.26: Resposta da ANN com os dados dos eletrodos de PtAg/C e PtAg/MnO_x/C nas temperaturas de 60°C e 90°C

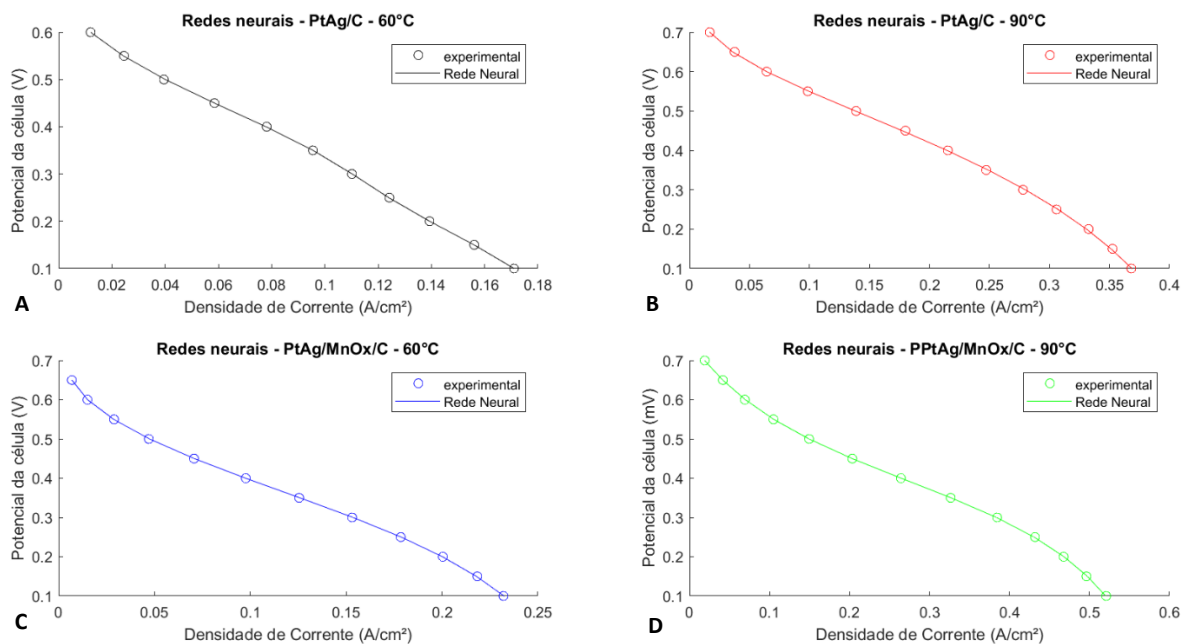


Figura 5.27: Resposta da ANN para (a) PtAg/C e 60°C, (b) PtAg/C e 90°C, (c) PtAg/MnO_x/C e 60°C e (d) PtAg/MnO_x/C e 90°C

Na Figura 5.28a se encontra o desempenho da ANN ao longo das iterações, com um total de 158 iterações, onde o melhor valor de MSE para a validação foi na 152ª iteração. Pode-se observar que o valor de MSE foi sempre decrescente para a etapa de treinamento, ao passo que o MSE do teste começou a aumentar perto da iteração em que houve o melhor desempenho da validação. Já com base na Figura 5.28b, o histograma dos erros demonstra que os menores valores de erro se encontram principalmente na etapa de treinamento.

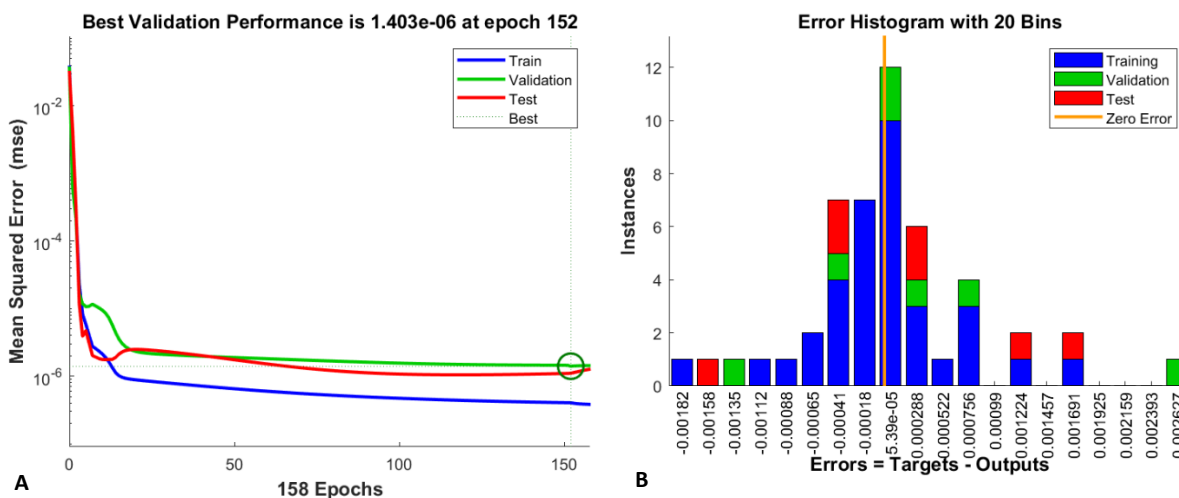


Figura 5.28: Gráficos auxiliares da ANN com eletrodos de PtAg/C e PtAg/MnO_x/C nas temperaturas de 60°C e 90°C: (a) Desempenho da ANN no decorrer das iterações e (b) Histograma dos erros nas etapas de treinamento, validação e teste da ANN.

De maneira geral, atesta-se a eficiência das redes neurais para descrever processos de oxidação de uma DGFC, possuindo muita relevância em mecanismos mais complexos, que ainda não podem ser completamente descritos por modelos mecânicos, como foi o caso dos eletrodos de PtAg/C e PtAg/MnO_x/C.

6 CONCLUSÃO

O modelo mecanístico proposto se mostra muito robusto para descrever o mecanismo e os dados experimentais, e foram obtidos muito bons ajustes para todos os modelos fenomenológicos desenvolvidos, com valores baixos de RMSE e descrevendo o recobrimento do catalisador conforme é demonstrado na literatura experimental das DGFC.

Os parâmetros cinéticos que apresentaram maior impacto na resposta do modelo foram k_2 , k_5 , k_5' , α_2 e α_4 , sendo que k_2 e α_2 se referem à reação de consumo de ácido glicérico e formação do ácido tartrônico, e k_5 , k_5' e α_4 dizem respeito às reações de adsorção dissociativa da água e formação do sítio ativo PtO_{ads} (direta) e dessorção de OH (reversa). Todos os modelos fenomenológicos desenvolvidos apresentaram os mesmos parâmetros cinéticos como sendo os mais sensíveis.

Por meio da sensibilidade paramétrica, pode-se aferir que o aumento nas constantes cinéticas k_2 e k_5 ocasiona uma redução do sobrepotencial, e um conseqüente aumento da densidade de corrente, uma vez que se relacionam a reações de oxidação (liberam elétrons). O oposto ocorre ao se aumentar o valor da constante k_5' , que é associada a uma reação de redução (consomem elétrons).

O reajuste do modelo com os valores das constantes cinéticas mais sensíveis aumentadas demonstrou a tendência do aumento da fração de cobertura do gliceraldeído e redução de todas as demais. As mudanças no perfil dos intermediários adsorvidos conforme se alteram os valores dos parâmetros de maior impacto fornece um *insight* adicional sobre a influência dos parâmetros do modelo no grau de recobrimento do catalisador (e vice-versa). Cabe-se ressaltar, no entanto, que o comportamento geral (qualitativo) das frações de cobertura se manteve basicamente o mesmo, e coerente com a literatura.

É possível atestar o quão versátil é o modelo mecanístico completo aqui proposto para um eletrodo simples de Pt/C, onde a remoção de um ou mais produtos nos MFS1 e MFS2 não afetou o ajuste do modelo, mostrando assim que é possível se obter excelentes modelos mais simplificados a partir de um modelo mais completo e geral.

Com o aumento da temperatura do modelo fenomenológico, algumas constantes tiveram seu valor alterado, em específico os parâmetros mais significativos, onde k_2 , α_2 e α_4 tiveram seus valores aumentados, k_5 se manteve e k_5' teve seu valor reduzido, o que traduz o deslocamento do equilíbrio no sentido da formação dos sítios PtO_{ads} . As demais constantes não sensíveis se mantiveram no geral (e de forma coerente) com o mesmo valor.

As redes neurais desenvolvidas demonstraram um ótimo ajuste aos dados experimentais para todos os sistemas desenvolvidos, fator corroborado pelos valores de desempenho da rede e de regressão. Esses modelos são de suma importância na predição do comportamento de mecanismos cuja complexidade ainda não pode ser descrita por modelos fenomenológicos de maneira viável, como é o caso dos eletrodos de PtAg/C e PtAg/MnO_x/C estudados no presente trabalho. Dessa forma, as redes neurais artificiais denotam a possibilidade de representação da interdependência funcional entre variáveis de entrada e a densidade de corrente da célula, para casos em que seria demasiado complexo fazê-lo via modelagem mecânica.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Uma vez que a etapa cinética já se mostra bem consolidada, uma alternativa é utilizar o modelo cinético realístico já proposto em modelos mais complexos, que englobem aspectos de transferência de massa e/ou calor, além de outras camadas da célula, por meio de uma abordagem de modelagem de CFD.

Para os modelos com eletrodos mais complexos (PtAg/C e PtAg/MnOx/C), sugere-se futuramente realizar uma modelagem mecanística e simulação de forma mais simplificada, desconsiderando a existência de dois ou mais sítios ativos de reação, ou seja, considerando apenas um sítio ativo “médio” de reação, e avaliar se essa abordagem descreve de forma satisfatória o comportamento dessas células a combustível.

Outra sugestão é aplicar a abordagem de redes neurais para a predição da distribuição das frações de cobertura para o caso do eletrodo de Pt/C, a partir dos valores de sobrepotencial e parâmetros cinéticos mais significativos já encontrados, tanto para o modelo completo como para modelos mais simplificados, uma vez que seria possível observar a eventual alteração dessa distribuição ao ser alterada alguma dessas constantes de maior impacto.

Ainda com relação aos modelos de caixa preta, sugere-se aplicar a abordagem *fuzzy* à uma célula a combustível a glicerol direto, uma vez que um estudo assim ainda não existe na literatura.

Por fim, sugere-se também a modelagem e simulação de uma célula a combustível microbiológica, que permite a simultânea produção de eletricidade e degradação de resíduos orgânicos ao mesmo tempo, por meio da fermentação dos microrganismos. Diversos substratos podem ser utilizados, tais como glicose e xilose, e uma alternativa a esses açúcares é a utilização do excedente de glicerol como substrato/combustível, advindo do processo de fabricação do biodiesel. Existem vários estudos experimentais na literatura sobre a fermentação de glicerol, e de seu uso como substrato nas células a combustíveis microbiológicas, porém até o momento não foi feito um trabalho de modelagem e simulação para esse processo.

REFERÊNCIAS

ANTOLINI, Ermete. Glycerol Electro-Oxidation in Alkaline Media and Alkaline Direct Glycerol Fuel Cells. *Catalysts*, v. 9, n. 12, p. 980, 2019. DOI:10.3390/catal9120980.

BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and applications**. 2. ed. New York & Chichester & Weinheim & Brisbane & Singapore & Toronto: John Wiley & Sons, Inc., 2001.

BEALE, Mark Hudson; HAGAN, Martin T.; DEMUTH, Howard B. **Neural Network Toolbox™: User's guide**. 7. ed. Mathworks, 2010. Disponível em: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.220.1640&rep=rep1&type=pdf>. Acesso em: 20 out. 2021.

BEHR, Arno; EILTING, Jens; IRAWADI, Ken; LESCHINSKI, Julia; LINDNER, Falk. Improved utilisation of renewable resources: new important derivatives of glycerol. **Green Chem.**, v. 10, n. 1, p. 13-30, 2008. DOI: 10.1039/b710561d.

BIANCHI, Claudia L.; CANTON, Patrizia; DIMITRATOS, Nikolaos; PORTA, Francesca; PRATI, Laura. Selective oxidation of glycerol with oxygen using mono and bimetallic catalysts based on Au, Pd and Pt metals. **Catalysis Today**, v. 102-103, p. 203-212, 2005. DOI: 10.1016/j.cattod.2005.02.003.

BOEKEL, M.A.J.s. Statistical Aspects of Kinetic Modeling for Food Science Problems. **Journal Of Food Science**, v. 61, n. 3, p. 477-486, 1996. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1996.tb13138.x>.

BP Energy Outlook 2035. **Energy Outlook 2035**. 2014. Disponível em: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/energy-outlook/bp-energy-outlook-2014.pdf>. Acesso em: 21 set. 2021

CARRETTIN, Silvio; MCMORN, Paul; JOHNSTON, P.; GRIFFIN, Ken; KIELY, Christopher J.; ATTARD, Gary A.; HUTCHINGS, Graham J. Oxidation of Glycerol Using Supported Gold Catalysts. **Topics In Catalysis**, v. 27, n. 1-4, p. 131-136, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1023/B:TOCA.0000013547.35106.0d>.

CHEN, Jen-Yu; HSIEH, Chin-Lung; HSU, Ning-Yih; CHOU, Yi-Sin; CHEN, Yong-Song. Determining the Limiting Current Density of Vanadium Redox Flow Batteries. **Energies**, v. 7, n. 9, p. 5863-5873, 5 set. 2014. DOI: 10.3390/en7095863.

CIRIMINNA, Rosaria; DELLA PINA, Cristina; ROSSI, Michele; PAGLIARO, Mario. Understanding the glycerol market. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 116, n. 10, p. 1432-1439, 2014. DOI: 10.1002/ejlt.201400229.

COUTANCEAU, C.; DEMARCONNAY, L.; LAMY, C.; LÉGER, J.-M.. Development of electrocatalysts for solid alkaline fuel cell (SAFC). **Journal of Power Sources**, v. 156, n. 1, p. 14-19, 2006. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.08.035.

COUTANCEAU, Christophe; BARANTON, Stève; KOUAMÉ, Roméo S. Bitty. Selective Electrooxidation of Glycerol into Value-Added Chemicals: a short overview. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, n. 100, p. 1-15, 2019. DOI: 10.3389/fchem.2019.00100.

DEMIREL, S.; LUCAS, M.; WÄRNÅ, J.; SALMI, T.; MURZIN, D.; CLAUS, P.. Reaction kinetics and modelling of the gold catalysed glycerol oxidation. **Topics in Catalysis**, v. 44, n. 1-2, p. 299-305, jun. 2007. DOI: 10.1007/s11244-007-0303-y.

DICKINSON, Edmund J. F.; HINDS, Gareth. The Butler-Volmer Equation for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC) Electrode Kinetics: a critical discussion. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 166, n. 4, p. F221-F231, 2019. DOI: 10.1149/2.0361904jes

DICKINSON, Edmund J.F.; WAIN, Andrew J. The Butler-Volmer equation in electrochemical theory: origins, value, and practical application. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 872, p. 114145, p. 1-15, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114145>

DIMITRATOS, N.; MESSI, C.; PORTA, F.; PRATI, L.; VILLA, A. Investigation on the behaviour of Pt(0)/carbon and Pt(0), Au(0)/carbon catalysts employed in the oxidation of glycerol with molecular oxygen in water. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 256, n. 1-2, p. 21-28, 2006. DOI: doi:10.1016/j.molcata.2006.04.019.

E4TECH (2021). **The Fuel Cell Industry Review**. Disponível em: <https://fuelcellindustryreview.com>. Acesso em: 02 mai. 2022.

FERNÁNDEZ, Pablo S.; MARTINS, María E.; CAMARA, Giuseppe A. New insights about the electro-oxidation of glycerol on platinum nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes. **Electrochimica Acta**, v. 66, p. 180-187, 2012. DOI: doi:10.1016/j.electacta.2012.01.069

FROTA, Elcio Ferreira; BARROS, Vanine V. Silva de; ARAÚJO, Brenda R.s. de; PURGATTO, Ângelo Gonzaga; LINARES, José J. Pt/C containing different platinum loadings for use as electrocatalysts in alkaline PBI-based direct glycerol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 36, p. 23095-23106, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.125>

FROTA JUNIOR, Elcio; PURGATTO, Angelo; LINARES, Jose Joaquin. Pt/c, au/c and pd/c catalysts for alkaline-based direct glycerol fuel cells. **Chemical Engineering Transactions**, v. 41, p. 253-258, 2014. DOI: 10.3303/CET1441043.

GALLEZOT, Pierre. Selective oxidation with air on metal catalysts. **Catalysis Today**, v. 37, n. 4, p. 405-418, 1997. DOI: GALLEZOT, Pierre. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(97\)00024-2](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(97)00024-2).

GARCIA, Amanda C.; FERREIRA, Eduardo B.; BARROS, Vanine V. Silva de; LINARES, Jose J.; TREMILIOSI-FILHO, Germano. PtAg/MnO_x/C as a promising electrocatalyst for glycerol electro-oxidation in alkaline medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 793, p. 188-196, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.11.053>.

GARCIA, Régis; BESSON, Michèle; GALLEZOT, Pierre. Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals. **Applied Catalysis A: General**, v. 127, n. 1-2, p. 165-176, 1995. DOI: [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00048-8](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00048-8).

GOMES, Janaina Fernandes; PAULA, Fernanda Batista Castelo de; GASPAROTTO, Luiz Henrique S.; TREMILIOSI-FILHO, Germano. The influence of the Pt crystalline surface orientation on the glycerol electro-oxidation in acidic media. **Electrochimica Acta**, v. 76, p. 88-93, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.144>.

GOMES, Janaina Fernandes; TREMILIOSI-FILHO, Germano. Spectroscopic Studies of the Glycerol Electro-Oxidation on Polycrystalline Au and Pt Surfaces in Acidic and Alkaline Media. **Electrocatalysis**, v. 2, n. 2, p. 96-105, 2011. DOI: 10.1007/s12678-011-0039-0.

GRONDIN-PEREZ, Brigitte; ROCHE, Sébastien; LEBRETON, Carole; BENNE, Michel; DAMOUR, Cédric; KADJO, Jean-Jacques Amangoua. Mechanistic Model versus Artificial Neural Network Model of a Single-Cell PEMFC. **Engineering**, v. 06, n. 08, p. 418-426, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.4236/eng.2014.68044>

HAN, Xiaotong; CHADDERDON, David J.; QI, Ji; XIN, Le; LI, Wenzhen; ZHOU, Wen. Numerical analysis of anion-exchange membrane direct glycerol fuel cells under steady state and dynamic operations. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 34, p. 19767-19779, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.144>

HOUACHE, Mohamed S. E.; HUGHES, Kara; BARANOVA, Elena A. Study on catalyst selection for electrochemical valorization of glycerol. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 3, n. 8, p. 1892-1915, 2019. DOI: 10.1039/c9se00108e.

ILIE, A.; SIMOES, M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C.; MARTEMIANOV, S. Influence of operational parameters and of catalytic materials on electrical desempenho of Direct Glycerol Solid Alkaline Membrane Fuel Cells. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 4965-4971, 2011. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.02.003.

ISHIYAMA, Keisuke; KOSAKA, Fumihiko; SHIMADA, Iori; OSHIMA, Yoshito; OTOMO, Junichiro. Glycerol electro-oxidation on a carbon-supported platinum catalyst at intermediate temperatures. **Journal of Power Sources**, v. 225, p. 141-149, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.10.035>

IWASITA, Teresa; XIA, Xinghua. Adsorption of water at Pt(111) electrode in HClO₄ solutions: The potential of zero charge. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 411, s/n, p. 95-102. 1996. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(96\)04576-7](https://doi.org/10.1016/0022-0728(96)04576-7).

KIMURA, Hiroshi. Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst by using a fixed bed reactor. **Applied Catalysis A: General**, v. 105, n. 2, p. 147-158, 1993. DOI: [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(93\)80245-L](https://doi.org/10.1016/0926-860X(93)80245-L).

KIMURA, Hiroshi; TSUTO, Keiichi; WAKISAKA, Tatsushi; KAZUMI, Yuji; INAYA, Yuko. Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 96, n. 2, p. 217-228, 1993. DOI: [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(90\)80011-3](https://doi.org/10.1016/0926-860X(90)80011-3).

KONG, Pei San; AROUA, Mohamed Kheireddine; DAUD, Wan Mohd Ashri Wan. Conversion of crude and pure glycerol into derivatives: a feasibility evaluation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 63, p. 533-555, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.054>

KWON, Youngkook; BIRDJA, Yuvraj; SPANOS, Ioannis; RODRIGUEZ, Paramaconi; KOPER, Marc T. M. Highly Selective Electro-Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone on Platinum in the Presence of Bismuth. **Acs Catalysis**, v. 2, n. 5, p. 759-764, 2012. DOI: dx.doi.org/10.1021/cs200599g.

KWON, Youngkook; LAI, Stanley C. S.; RODRIGUEZ, Paramaconi; KOPER, Marc T. M. Electrocatalytic Oxidation of Alcohols on Gold in Alkaline Media: base or gold catalysis?. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 18, p. 6914-6917, 2011. DOI: dx.doi.org/10.1021/ja200976j.

KWON, Youngkook; SCHOUTEN, Klaas Jan P.; KOPER, Marc T. M. Mechanism of the Catalytic Oxidation of Glycerol on Polycrystalline Gold and Platinum Electrodes. **Chemcatchem**, v. 3, p. 1176-1185, 2011. DOI: 10.1002/cctc.201100023.

KWON, Youngkook; KOPER, Marc T. M.. Combining Voltammetry with HPLC: application to electro-oxidation of glycerol. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 13, p. 5420-5424, 1 jun. 2010. DOI: 10.1021/ac101058t.

LAMY, C.; LEGER, J. M. Les piles à combustible: application au véhicule électrique. **Le Journal de Physique IV**, v. 04, n. 1, p. C1-253 - C1-281, jan. 1994. DOI: <https://doi.org/10.1051/jp4:1994119>

LAMY, Claude; LIMA, Alexandre; LERHUN, Véronique; DELIME, Fabien; COUTANCEAU, Christophe; LÉGER, Jean-Michel. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). **Journal of Power Sources**, v. 105, n. 2, p. 283-296, 2002. DOI: 10.1016/S0378-7753(01)00954-5.

LOBATO, Justo; CAÑIZARES, Pablo; RODRIGO, Manuel A.; PIULEAC, Ciprian-George; CURTEANU, Silvia; LINARES, José J. Direct and inverse neural networks modelling applied to study the influence of the gas diffusion layer properties on PBI-based PEM fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 15, p. 7889-7897, 2010. DOI: doi:10.1016/j.ijhydene.2010.05.065.

LOBATO, Justo; CAÑIZARES, Pablo; RODRIGO, Manuel A.; LINARES, José J.; PIULEAC, Ciprian-George; CURTEANU, Silvia. The neural networks based modeling of a polybenzimidazole-based polymer electrolyte membrane fuel cell: effect of temperature. **Journal of Power Sources**, v. 192, n. 1, p. 190-194, jul. 2009. DOI: doi:10.1016/j.jpowsour.2009.01.079.

MAIA, Leonardo K. K.; SOUSA, Ruy de. Three-dimensional CFD modeling of direct ethanol fuel cells: evaluation of anodic flow field structures. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 47, n. 1, p. 25-37, 18 out. 2016. DOI: 10.1007/s10800-016-1013-6.

MATHWORKS. **Constrained Nonlinear Algorithms**. Help Center. 2022. Disponível em: <https://www.mathworks.com/help/optim/ug/constrained-nonlinear-optimization-algorithms.html#brnox01>. Acesso em: 05 ago. 2022

MATHWORKS. **Hessian Output**. Help Center, 2021. Disponível em: https://www.mathworks.com/help/optim/ug/hessian.html?searchHighlight=fmincon%20hessian&s_tid=srchtitle_fmincon%20hessian_2. Acesso em: 20 out. 2021.

MILEWSKI, Jarosław; SZCZISNIAK, Arkadiusz; SZABŁOWSKI, Łukasz; DYBIŃSKI, Olaf; MILLER, Andrzej. Artificial neural network model of molten carbonate fuel cells: Validation on experimental data. **International Journal of Energy Research**, v. 43, p. 6740-6761, 2019. DOI: 10.1002/er.4608.

MONTEIRO, Marcos Roberto; KUGELMEIER, Cristie Luis; PINHEIRO, Rafael Sanaiotte; BATALHA, Mario Otávio; CÉSAR, Aldara da Silva. Glycerol from biodiesel production: technological paths for sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 88, p. 109-122, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.02.019>.

NASCIMENTO, Ana P.; LINARES, José J. Desempenho of a Direct Glycerol Fuel Cell using KOH Doped Polybenzimidazole as Electrolyte. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 3, p. 509-516, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20140018>.

NELLES, Oliver. **Nonlinear System Identification: From classical approaches to neural networks and fuzzy models**. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001.

NELLES, Oliver. **Nonlinear System Identification: From classical approaches to neural networks, fuzzy models, and gaussian processes**. 2. ed. New York: Springer Nature Switzerland AG, 2020.

NEWMAN, John; THOMAS-ALYEA, Karen E. **Electrochemical Systems**. 3. ed. New Jersey: John Wiley & Sons Inc, 2004.

NOMANBHAY, Saifuddin; HUSSEIN, Refal; ONG, Mei Yin. Sustainability of biodiesel production in Malaysia by production of bio-oil from crude glycerol using microwave pyrolysis: a review. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v. 11, n. 2, p. 135-157, 14 mar. 2018. DOI: 10.1080/17518253.2018.1444795.

OLIVEIRA, Deborah S. B. L. de; COLMATI, Flavio; SOUSA, Ruy de. Reaction Kinetics-Based Modeling and Parameter Sensitivity Analysis of Direct Ethanol Fuel Cells. **Energies**, v. 15, n. 23, p. 9143, 2 dez. 2022. MDPI AG. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/en15239143>.

OLIVEIRA, Deborah S. B. L.; COLMATI, Flavio; GONZALEZ, Ernesto R.; SOUSA Jr., Ruy de. Neurofuzzy modelling on the influence of Pt–Sn catalyst properties in direct ethanol fuel cells performance: Fuzzy inference system generation and cell power density optimization. **International Journal of Hydrogen Energy**, in press, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.137>.

PINTO, Gilson Alexandre. **Biorefinaria de Soro de Queijo: Engenharia de Bioprocessos e Sistemas Aplicada à Transformação de um Resíduo Poluente em Produtos com Valor Agregado**. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação

em Engenharia Química, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

ROQUET, L.; BELGSIR, E.M.; LÉGER, J.-M.; LAMY, C. Kinetics and mechanisms of the electrocatalytic oxidation of glycerol as investigated by chromatographic analysis of the reaction products: potential and pH effects. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 16, p. 2387-2394, 1994. DOI: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)E0190-Y](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)E0190-Y).

SÁNCHEZ-MONREAL, Juan; VERA, Marcos; GARCÍA-SALABERRI, Pablo A. Fundamentals of Electrochemistry with Application to Direct Alcohol Fuel Cell Modeling. **IntechOpen**, chapter 7, p. 121-154. 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.71635>.

SAZALI, Norazlianie; SALLEH, Wan Norharyati Wan; JAMALUDIN, Ahmad Shahir; RAZALI, Mohd Nizar Mhd. New Perspectives on Fuel Cell Technology: a brief review. **Membranes**, v. 10, n. 5, p. 99, 2020. DOI: 10.3390/membranes10050099.

SIMÕES, Mário; BARANTON, Stève; COUTANCEAU, Christophe. Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for an application in alkaline fuel cells for chemicals and energy cogeneration. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 93, n. 3-4, p. 354-362, 2010. DOI: 10.1016/j.apcatb.2009.10.008.

SOUSA, Ruy; ANJOS, Daniela Marques dos; TREMILIOSI-FILHO, Germano; GONZALEZ, Ernesto Rafael; COUTANCEAU, Christophe; SIBERT, Eric; LÉGER, Jean-Michel; KOKOH, Kouakou Boniface. Modeling and simulation of the anode in direct ethanol fuels cells. **Journal of Power Sources**, v. 180, n. 1, p. 283-293, 2008. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.01.058

SOUSA, Ruy; GONZALEZ, Ernesto R. Mathematical modeling of polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 147, n. 1-2, p. 32-45, 2005. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.191

STAMBOULI, A Boudghene; TRAVERSA, E. Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 6, n. 3, p. 295-304, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(01\)00015-6](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(01)00015-6).

U.S. Department of Energy (2016). **Fuel Cell Technologies Office Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan**. Disponível em: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/articles/hydrogen-and-fuel-cell-technologies-office-multi-year-research-development>. Acesso em: 04 jun. 2022.

VETTER, Klaus J. **Electrochemical Kinetics**: theoretical and experimental aspects. New York & London: Academic Press Inc, 1967.

WANG, Yang; LI, Li; HU, Ling; ZHUANG, Lin; LU, Juntao; XU, Boqing. A feasibility analysis for alkaline membrane direct methanol fuel cell: thermodynamic disadvantages versus kinetic advantages. **Electrochemistry Communications**, v. 5, n. 8, p. 662-666, 2003. DOI: 10.1016/S1388-2481(03)00148-6.

WENDT, Hartmut; GOTZ, Michael; LINARDI, Marcelo. Tecnologia das Células a Combustível. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422000000400018>

WORZ, N.; BRANDNER, A.; CLAUS, P. Platinum–Bismuth-Catalyzed Oxidation of Glycerol: kinetics and the origin of selective deactivation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 2, p. 1164-1172, 2009. DOI: 10.1021/jp909412h.

ZHANG, Zhiyong; XIN, Le; LI, Wenzhen. Electrocatalytic oxidation of glycerol on Pt/C in anion-exchange membrane fuel cell: cogeneration of electricity and valuable chemicals. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 119-120, p. 40-48, 2012. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.02.009

ZHOU, Yongfang; SHEN, Yi; PIAO, Jinhua. Sustainable Conversion of Glycerol into Value-Added Chemicals by Selective Electro-Oxidation on Pt-Based Catalysts. **Chemelectrochem**, v. 5, n. 13, p. 1636-1643, 2018. DOI: 10.1002/celec.201800309.

ANEXO I. Dados de Garcia et al (2017) e valores de sobrepotenciais calculados

Este anexo contém os dados que foram fornecidos por Garcia et al. (2017) de potencial (V) e densidade de corrente (i) da célula, que foram medidos pelos autores para os eletrodos de Pt/C, PtAg/C e PtAg/MnOx/C para as temperaturas de 60 °C e 90 °C, e os valores calculados de sobrepotencial anódico e catódico para o eletrodo de Pt/C em ambas as temperaturas.

Tabela I: Valores medidos de potencial e densidade de corrente da célula a combustível, e valores calculados de sobrepotencial anódico e catódico, para eletrodo de Pt/C a 60°C.

V_{cel} (V)*	i (A/m ²)*	η_A (V)**	$ \eta_C $ (V)**
1,05	0,00	0,00	0,00
0,6	32,00	0,25	0,20
0,55	93,50	0,25	0,25
0,5	169,75	0,27	0,27
0,45	271,63	0,29	0,29
0,4	396,55	0,32	0,31
0,35	566,55	0,34	0,33
0,3	753,63	0,37	0,34
0,25	906,55	0,40	0,35
0,2	1065,64	0,42	0,35
0,15	1226,36	0,45	0,36
0,1	1356,54	0,45	0,36

*Dados de Garcia et al (2017);

**Valores calculados no presente trabalho.

Fonte: Dados de Garcia et al (2017).

Tabela II: Valores medidos de potencial e densidade de corrente da célula a combustível, e valores calculados de sobrepotencial anódico e catódico, para eletrodo de Pt/C a 90°C.

V_{cel} (V)*	i (A/m ²)*	η_A (V)**	$ \eta_C $ (V)**
1,05	0,00	0,00	0,00
0,65	91,4	0,13	0,27
0,6	243,7	0,12	0,32
0,55	483,1	0,13	0,35
0,5	885,7	0,14	0,38
0,45	1229,5	0,16	0,39
0,4	1604,8	0,18	0,41
0,35	1890,5	0,20	0,41
0,3	2129,8	0,23	0,42
0,25	2339,3	0,27	0,42
0,2	2556,9	0,30	0,43
0,15	2782,6	0,32	0,43
0,1	2986,6	0,33	0,43

*Dados de Garcia et al (2017);

**Valores calculados no presente trabalho.

Fonte: Dados de Garcia et al (2017).

Tabela III: Valores medidos de potencial da célula e densidade de corrente para o eletrodo de PtAg/C, nas temperaturas de 60°C e 90°C.

V_{cel} (V)	i (A/m ²) – 60 °C	i (A/m ²) – 90 °C
0,70	-	169
0,65	-	377
0,60	120	644
0,55	246	987
0,50	395	1.389
0,45	585	1.800
0,40	781	2.153
0,35	955	2.473
0,30	1.102	2.780
0,25	1.242	3.059
0,20	1.393	3.326
0,15	1.561	3.525
0,10	1.710	3.682

Fonte: Dados de Garcia et al (2017).

Tabela IV: Valores medidos de potencial da célula e densidade de corrente para o eletrodo de PtAg/MnOx/C, nas temperaturas de 60°C e 90°C.

V_{cel} (V)	i (A/m ²) – 60°C	i (A/m ²) – 90°C
0,70	-	191
0,65	69	418
0,60	150	693
0,55	289	1.050
0,50	471	1.496
0,45	707	2.036
0,40	976	2.644
0,35	1.255	3.265
0,30	1.531	3.846
0,25	1.785	4.320
0,20	2.004	4.677
0,15	2.184	4.962
0,10	2.321	5.209

Fonte: Dados de Garcia et al (2017).

APÊNDICE A. Chutes iniciais e limites inferior e superior para frações de cobertura de todos os modelos fenomenológicos e parâmetros cinéticos dos MFS1 e MFS2

Esse apêndice contém os chutes iniciais e limites inferior e superior para o recobrimento de todos os MFs desenvolvidos e para os parâmetros cinéticos do MFS1 e MFS2.

Tabela A.1: Valores de chute inicial e limites inferior e superior para MF completo a 60°C.

GLD			AGE			ATA		
x_0	lb	ub	x_0	lb	ub	x_0	lb	ub
0,800	0,700	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,635	0,600	0,650	0,260	0,250	0,270	0,010	0,005	0,011
0,500	0,500	0,600	0,370	0,370	0,450	0,015	0,010	0,015
0,250	0,240	0,400	0,660	0,640	0,750	0,012	0,010	0,018
0,200	0,150	0,300	0,710	0,710	0,800	0,016	0,015	0,022
0,130	0,130	0,200	0,720	0,714	0,850	0,020	0,015	0,035
0,110	0,090	0,180	0,750	0,750	0,850	0,016	0,016	0,040
0,100	0,080	0,160	0,750	0,721	0,800	0,026	0,015	0,040
0,100	0,080	0,150	0,720	0,720	0,800	0,027	0,015	0,042
0,100	0,070	0,145	0,680	0,680	0,780	0,028	0,015	0,042
0,080	0,080	0,100	0,670	0,670	0,720	0,030	0,030	0,055
0,060	0,033	0,073	0,657	0,657	0,700	0,037	0,037	0,060
AGO			AFO			AOX		
x_0	lb	ub	x_0	lb	ub	x_0	lb	ub
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,016	0,014	0,018	0,015	0,010	0,017	0,015	0,013	0,018
0,030	0,026	0,035	0,011	0,010	0,015	0,022	0,020	0,025
0,035	0,025	0,040	0,015	0,015	0,020	0,030	0,025	0,040
0,035	0,035	0,050	0,017	0,015	0,021	0,030	0,020	0,045
0,040	0,040	0,060	0,025	0,020	0,035	0,030	0,030	0,063
0,045	0,040	0,060	0,025	0,020	0,035	0,040	0,030	0,070
0,055	0,055	0,070	0,026	0,025	0,040	0,040	0,040	0,070
0,065	0,065	0,080	0,027	0,020	0,040	0,050	0,045	0,070
0,063	0,055	0,083	0,028	0,020	0,042	0,055	0,050	0,070
0,080	0,062	0,085	0,030	0,030	0,045	0,056	0,046	0,080
0,080	0,068	0,084	0,035	0,035	0,052	0,056	0,054	0,084

Tabela A.1 (Continuação)

x_0	PtO _{ads}	
	lb	ub
0,000	0,000	0,000
0,012	0,010	0,022
0,040	0,040	0,045
0,037	0,036	0,042
0,042	0,042	0,055
0,047	0,047	0,070
0,052	0,052	0,084
0,058	0,058	0,086
0,060	0,053	0,086
0,052	0,052	0,076
0,050	0,050	0,060
0,055	0,055	0,060

Fonte: Próprio autor.

Tabela A.2. Valores de chute inicial e limites inferior e superior para MFS1 a 60°C.

GLD			AGE			ATA		
x_0	lb	ub	x_0	lb	ub	x_0	lb	ub
0,800	0,900	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,635	0,600	0,650	0,260	0,250	0,270	0,010	0,005	0,015
0,500	0,500	0,600	0,370	0,370	0,450	0,015	0,010	0,015
0,250	0,240	0,400	0,660	0,640	0,750	0,012	0,010	0,018
0,200	0,150	0,300	0,710	0,710	0,800	0,016	0,015	0,022
0,130	0,130	0,200	0,720	0,714	0,850	0,020	0,015	0,035
0,110	0,090	0,180	0,750	0,750	0,850	0,016	0,016	0,040
0,100	0,080	0,160	0,750	0,721	0,800	0,026	0,015	0,040
0,100	0,080	0,150	0,720	0,720	0,800	0,027	0,015	0,042
0,100	0,070	0,120	0,720	0,720	0,780	0,028	0,015	0,042
0,080	0,080	0,100	0,600	0,600	0,750	0,030	0,030	0,055
0,060	0,033	0,073	0,600	0,600	0,700	0,037	0,037	0,060
AGO			AFO			PtO _{ads}		
x_0	lb	ub	x_0	lb	ub	x_0	lb	ub
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,016	0,014	0,025	0,015	0,010	0,020	0,012	0,010	0,021
0,030	0,026	0,035	0,011	0,010	0,015	0,040	0,038	0,045
0,035	0,025	0,040	0,015	0,015	0,020	0,037	0,036	0,042
0,035	0,035	0,050	0,017	0,015	0,021	0,042	0,042	0,055
0,040	0,040	0,060	0,025	0,020	0,035	0,048	0,048	0,070
0,045	0,040	0,060	0,025	0,020	0,035	0,053	0,053	0,084
0,550	0,055	0,070	0,026	0,025	0,040	0,059	0,059	0,086
0,065	0,065	0,080	0,027	0,020	0,040	0,060	0,054	0,086
0,063	0,055	0,083	0,028	0,020	0,042	0,050	0,050	0,076
0,080	0,062	0,085	0,035	0,035	0,045	0,051	0,051	0,080
0,080	0,068	0,084	0,040	0,040	0,052	0,055	0,055	0,080

Fonte: Próprio autor.

Tabela A.3: Valores de chute inicial e limites inferior e superior para MFS2 a 60°C.

GLD			AGE		
x_0	lb	ub	x_0	lb	ub
0,800	0,700	1,000	0,000	0,000	0,000
0,635	0,600	0,800	0,280	0,280	0,400
0,500	0,380	0,600	0,450	0,450	0,500
0,300	0,300	0,400	0,660	0,620	0,740
0,200	0,200	0,300	0,700	0,720	0,800
0,180	0,180	0,200	0,720	0,720	0,850
0,150	0,150	0,200	0,750	0,749	0,850
0,150	0,150	0,200	0,750	0,750	0,800
0,130	0,130	0,200	0,760	0,760	0,800
0,120	0,120	0,180	0,760	0,760	0,800
0,100	0,100	0,180	0,760	0,760	0,800
0,100	0,100	0,150	0,760	0,760	0,800
ATA			PtO _{ads}		
x_0	lb	ub	x_0	lb	ub
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,010	0,008	0,050	0,012	0,011	0,016
0,015	0,012	0,050	0,025	0,025	0,044
0,015	0,015	0,060	0,037	0,037	0,055
0,030	0,030	0,070	0,041	0,041	0,055
0,030	0,030	0,080	0,048	0,048	0,070
0,032	0,032	0,080	0,055	0,053	0,084
0,035	0,035	0,080	0,060	0,057	0,086
0,040	0,040	0,090	0,060	0,051	0,086
0,045	0,045	0,100	0,047	0,047	0,086
0,055	0,055	0,100	0,050	0,045	0,086
0,055	0,055	0,100	0,049	0,049	0,086

Fonte: Próprio autor.

Tabela A.4: Valores de chute inicial e limites inferior e superior para MF a 90°C.

GLD			AGE			ATA		
x_0	lb	ub	x_0	lb	ub	x_0	lb	ub
0,800	0,700	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,550	0,300	0,550	0,360	0,360	0,450	0,010	0,005	0,011
0,400	0,250	0,400	0,538	0,538	0,600	0,015	0,007	0,015
0,250	0,200	0,350	0,660	0,650	0,750	0,012	0,007	0,018
0,200	0,100	0,250	0,700	0,670	0,760	0,016	0,010	0,020
0,130	0,100	0,150	0,720	0,700	0,800	0,020	0,012	0,025
0,110	0,090	0,120	0,750	0,700	0,800	0,016	0,015	0,025
0,100	0,080	0,120	0,750	0,721	0,800	0,026	0,015	0,030
0,100	0,080	0,110	0,720	0,720	0,800	0,027	0,015	0,030
0,100	0,060	0,100	0,680	0,680	0,750	0,028	0,020	0,030
0,080	0,060	0,090	0,650	0,650	0,750	0,030	0,020	0,035
0,060	0,050	0,080	0,620	0,620	0,700	0,037	0,030	0,045
0,060	0,050	0,080	0,590	0,590	0,700	0,030	0,030	0,045
AGO			AFO			AOX		
x_0	lb	ub	x_0	lb	ub	x_0	lb	ub
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,016	0,005	0,018	0,015	0,005	0,017	0,015	0,010	0,025
0,006	0,006	0,020	0,011	0,006	0,025	0,022	0,010	0,025
0,020	0,006	0,020	0,015	0,008	0,030	0,030	0,015	0,030
0,025	0,010	0,025	0,017	0,010	0,021	0,030	0,015	0,045
0,030	0,010	0,030	0,025	0,010	0,025	0,030	0,015	0,045
0,030	0,015	0,030	0,025	0,015	0,025	0,040	0,020	0,045
0,035	0,015	0,035	0,025	0,020	0,025	0,040	0,020	0,045
0,035	0,020	0,035	0,027	0,020	0,030	0,045	0,020	0,045
0,035	0,025	0,035	0,028	0,025	0,035	0,055	0,020	0,055
0,040	0,025	0,040	0,030	0,025	0,035	0,055	0,025	0,055
0,045	0,030	0,045	0,035	0,030	0,045	0,056	0,035	0,060
0,045	0,030	0,045	0,035	0,030	0,045	0,056	0,035	0,060

PtO _{ads}		
x_0	lb	ub
0,000	0,000	0,000
0,029	0,029	0,035
0,053	0,053	0,065
0,078	0,078	0,100
0,130	0,130	0,160
0,137	0,137	0,160
0,139	0,139	0,200
0,112	0,112	0,180
0,085	0,085	0,170
0,066	0,066	0,075
0,050	0,048	0,100
0,040	0,040	0,050
0,038	0,038	0,060

Fonte: Próprio autor.

Tabela A.5: Valores de chute inicial e limites inferior e superior para os parâmetros cinéticos do MFS1 a 60°C.

Parâmetro	Unidade	x_0	lb	ub
k_0	m/s	$3,40 \times 10^{-8}$	$3,40 \times 10^{-9}$	$3,40 \times 10^{-7}$
k_0''	mol/(m ² .s)	$3,40 \times 10^{-7}$	$3,40 \times 10^{-8}$	$3,40 \times 10^{-6}$
k_1	mol/(m ² .s)	$6,80 \times 10^{-7}$	$6,80 \times 10^{-8}$	$6,80 \times 10^{-6}$
k_1''	mol/(m ² .s)	$6,80 \times 10^{-6}$	$6,80 \times 10^{-7}$	$6,80 \times 10^{-5}$
k_2	mol/(m ² .s)	$1,85 \times 10^{-3}$	$1,65 \times 10^{-3}$	$2,05 \times 10^{-3}$
k_2''	mol/(m ² .s)	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$4,00 \times 10^{-2}$
k_3	mol/(m ² .s)	$2,00 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^{-2}$
k_3''	mol/(m ² .s)	$2,00 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^{-2}$
k_3'''	mol/(m ² .s)	$2,00 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^{-2}$
k_5	mol/(m ² .s)	$2,00 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^{-2}$
k_5'	mol/(m ² .s)	0,10	0,01	1,00
α_1	-	0,42	0,4	0,55
α_2	-	0,33	0,26	0,55
α_4	-	1,50	1,49	2,00

Fonte: Próprio autor

Tabela A.6: Valores de chute inicial e limites inferior e superior para os parâmetros cinéticos do MFS2 a 60°C.

Parâmetro	Unidade	x_0	lb	ub
k_0	m/s	$3,40 \times 10^{-9}$	$3,40 \times 10^{-9}$	$3,40 \times 10^{-7}$
k_0''	mol/(m ² .s)	$3,40 \times 10^{-8}$	$3,40 \times 10^{-8}$	$3,40 \times 10^{-6}$
k_1	mol/(m ² .s)	$6,80 \times 10^{-6}$	$6,80 \times 10^{-8}$	$6,80 \times 10^{-6}$
k_1''	mol/(m ² .s)	$6,80 \times 10^{-7}$	$6,80 \times 10^{-7}$	$6,80 \times 10^{-5}$
k_2	mol/(m ² .s)	$1,77 \times 10^{-3}$	$1,65 \times 10^{-3}$	$2,05 \times 10^{-3}$
k_2''	mol/(m ² .s)	$3,95 \times 10^{-2}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$4,00 \times 10^{-2}$
k_5	mol/(m ² .s)	$2,00 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^{-2}$
k_5'	mol/(m ² .s)	0,10	0,01	1,00
α_1	-	0,46	0,41	0,55
α_2	-	0,26	0,26	0,55
α_4	-	1,54	1,54	2,00

Fonte: Próprio autor

APÊNDICE B. Valores assumidos para as frações de cobertura

Esse apêndice contém os valores assumidos para as frações de cobertura, referentes a cada ponto de cada componente, para a temperatura de 60 °C (Modelo fenomenológico original completo, modelos fenomenológicos simplificados 1 e 2) e 90 °C (modelo fenomenológico completo).

Tabela B.1: Valores assumidos das frações de cobertura do MF a 60°C.

GLD	AGE	ATA	AGO	AFO	AOX	PtO _{ads}
1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,650	0,270	0,005	0,018	0,017	0,018	0,022
0,500	0,393	0,010	0,026	0,010	0,021	0,040
0,248	0,640	0,011	0,025	0,015	0,025	0,036
0,150	0,710	0,017	0,035	0,015	0,031	0,042
0,130	0,714	0,019	0,040	0,020	0,030	0,047
0,090	0,750	0,018	0,040	0,020	0,030	0,052
0,080	0,721	0,022	0,055	0,025	0,040	0,058
0,080	0,720	0,017	0,065	0,020	0,045	0,053
0,092	0,680	0,042	0,061	0,023	0,050	0,052
0,080	0,670	0,055	0,069	0,030	0,046	0,050
0,066	0,657	0,060	0,073	0,035	0,054	0,055

Fonte: Próprio autor

Tabela B.2: Valores assumidos das frações de cobertura do MFS1 a 60°C.

GLD	AGE	ATA	AGO	AFO	PtO _{ads}
1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,650	0,270	0,014	0,025	0,020	0,021
0,543	0,370	0,010	0,026	0,010	0,041
0,267	0,640	0,011	0,028	0,018	0,036
0,175	0,710	0,017	0,035	0,021	0,042
0,141	0,714	0,025	0,040	0,032	0,048
0,090	0,750	0,036	0,040	0,031	0,053
0,088	0,721	0,040	0,055	0,037	0,059
0,080	0,720	0,042	0,065	0,039	0,054
0,092	0,720	0,042	0,055	0,041	0,050
0,100	0,664	0,055	0,085	0,045	0,051
0,073	0,676	0,060	0,084	0,052	0,055

Fonte: Próprio autor.

Tabela B.3: Valores assumidos das frações de cobertura do MFS2 a 60°C.

GLD	AGE	ATA	PtO _{ads}
1,000	0,000	0,000	0,000
0,600	0,376	0,008	0,016
0,505	0,450	0,012	0,033
0,328	0,620	0,015	0,037
0,209	0,720	0,030	0,041
0,200	0,722	0,030	0,048
0,160	0,749	0,038	0,053
0,150	0,750	0,043	0,057
0,130	0,760	0,059	0,051
0,122	0,760	0,071	0,047
0,114	0,760	0,082	0,045
0,100	0,760	0,091	0,049

Fonte: Próprio autor.

Tabela B.4: Valores ajustados das frações de cobertura do MF a 90°C.

GLD	AGE	ATA	AGO	AFO	AOX	PtO _{ads}
1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,550	0,360	0,006	0,018	0,017	0,018	0,029
0,345	0,538	0,015	0,020	0,016	0,010	0,053
0,200	0,650	0,018	0,020	0,015	0,015	0,078
0,113	0,670	0,020	0,025	0,021	0,015	0,130
0,100	0,700	0,025	0,010	0,010	0,015	0,137
0,090	0,700	0,020	0,015	0,015	0,020	0,139
0,080	0,720	0,030	0,018	0,020	0,020	0,112
0,105	0,720	0,030	0,020	0,020	0,020	0,085
0,100	0,680	0,030	0,034	0,035	0,055	0,066
0,090	0,697	0,035	0,040	0,035	0,055	0,048
0,080	0,685	0,045	0,045	0,045	0,060	0,040
0,080	0,687	0,045	0,045	0,045	0,060	0,038

Fonte: Próprio autor.

APÊNDICE C. Valores assumidos para os parâmetros cinéticos não sensíveis

Neste apêndice são demonstrados os valores assumidos para as constantes não sensíveis, ajustados pela função *fmincon*, de todos os modelos fenomenológicos desenvolvidos.

Tabela C.1: Valores assumidos para os parâmetros cinéticos do MF completo a 60°C

Parâmetro	Unidade	Valor
k_0	m/s	$3,40 \times 10^{-9}$
k_0''	mol/(m ² .s)	$3,40 \times 10^{-8}$
k_1	mol/(m ² .s)	$6,80 \times 10^{-6}$
k_1''	mol/(m ² .s)	$6,80 \times 10^{-7}$
k_2''	mol/(m ² .s)	$4,00 \times 10^{-2}$
k_3	mol/(m ² .s)	$2,00 \times 10^{-4}$
k_3''	mol/(m ² .s)	$2,00 \times 10^{-4}$
k_3'''	mol/(m ² .s)	$3,08 \times 10^{-4}$
k_4	mol/(m ² .s)	$1,50 \times 10^{-4}$
k_4''	mol/(m ² .s)	$7,29 \times 10^{-4}$
α_1	-	0,55
α_3	-	0,30

Fonte: Próprio autor.

Tabela C.2: Valores assumidos para os parâmetros cinéticos do MFS1 a 60°C.

Parâmetro	Unidade	Valor
k_0	m/s	$3,40 \times 10^{-7}$
k_0''	mol/(m ² .s)	$3,40 \times 10^{-8}$
k_1	mol/(m ² .s)	$6,80 \times 10^{-6}$
k_1''	mol/(m ² .s)	$6,80 \times 10^{-7}$
k_2''	mol/(m ² .s)	$4,00 \times 10^{-2}$
k_3	mol/(m ² .s)	$2,00 \times 10^{-4}$
k_3''	mol/(m ² .s)	$2,00 \times 10^{-4}$
k_3'''	mol/(m ² .s)	$2,00 \times 10^{-4}$
α_1	-	0,55

Fonte: Próprio autor.

Tabela C.3: Valores assumidos para os parâmetros cinéticos do MFS2 a 60°C.

Parâmetro	Unidade	Valor
k_0	m/s	$3,40 \times 10^{-7}$
k_0''	mol/(m ² .s)	$3,40 \times 10^{-8}$
k_1	mol/(m ² .s)	$6,80 \times 10^{-6}$
k_1''	mol/(m ² .s)	$6,80 \times 10^{-7}$
α_1	-	0,55

Fonte: Próprio autor.

Tabela C.4: Valores assumidos para os parâmetros cinéticos do MF completo a 90°C.

Parâmetros	Unidade	90 °C
k_0	m/s	$3,40 \times 10^{-9}$
k_0''	mol/(m ² .s)	$3,40 \times 10^{-8}$
k_1	mol/(m ² .s)	$6,80 \times 10^{-6}$
k_1''	mol/(m ² .s)	$6,80 \times 10^{-7}$
k_2''	mol/(m ² .s)	$4,00 \times 10^{-2}$
k_3	mol/(m ² .s)	$2,00 \times 10^{-4}$
k_3''	mol/(m ² .s)	$2,00 \times 10^{-4}$
k_3'''	mol/(m ² .s)	$2,56 \times 10^{-4}$
k_4	mol/(m ² .s)	$1,50 \times 10^{-4}$
k_4''	mol/(m ² .s)	$3,70 \times 10^{-4}$
α_1	-	0,44
α_3	-	0,45

Fonte: Próprio autor