

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Ubiranilson João de Castro

**Modelagem e Simulação de uma Célula a Combustível Alcalina a  
Glicerol Direto**

Tese de Doutorado

São Carlos – São Paulo

Fevereiro de 2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Ubiranilson João de Castro

**Modelagem e Simulação de uma Célula a Combustível Alcalina a  
Glicerol Direto**

Tese de doutorado 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 Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Ruy de Sousa Junior

São Carlos – São Paulo

Fevereiro de 2021



# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

---

## Folha de Aprovação

---

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Ubiranilson João de Castro, realizada em 18/02/2021.

### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Ruy de Sousa Junior (UFSCar)

Prof. Dr. Eduardo Gonçalves Ciapina (UNESP)

Prof. Dr. Flavio Colmati Junior (UFG)

Profa. Dra. Gabriela Cantarelli Lopes (UFSCar)

Prof. Dr. Rodrigo Béttega (UFSCar)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.  
O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

## Resumo

Uma ampla quantidade de trabalhos vem sendo realizada com objetivo de aperfeiçoar a operação de células à combustível e torná-las aplicáveis em situações diversas, nos quais a modelagem matemática e simulação computacional são grandes aliadas. No presente trabalho, foi desenvolvido um modelo multidimensional abrangente para simulação de célula a combustível de glicerol direto (DGFC), uma tecnologia promissora que ainda requer evolução em seu estudo por técnica computacional. O modelo desenvolvido no âmbito da dinâmica dos fluidos computacional corresponde a uma célula completa alimentada por glicerol, incluindo canais de escoamento paralelo, camadas difusoras, regiões catalíticas e membrana de troca aniônica. A implementação ocorreu em um software comercial, ANSYS/FLUENT, usando a capacidade de personalização de equações via UDFs (do inglês, *User Defined Functions*). Dados experimentais disponíveis de densidade de corrente *versus* potencial da célula foram utilizados para ajustar os parâmetros do modelo ideal e de modelo realístico da oxidação do glicerol no ânodo. Com isso, pode-se implementar a cinética reacional anódica no modelo computacional global como UDFs de fluxo mássico e, com as simulações, obter detalhes de processos internos como campo de velocidade, fração das espécies envolvidas e a sua distribuição por toda a célula. Verifica-se que há variações significativas de velocidade de escoamento e frações mássicas das espécies no interior do dispositivo, podendo resultar em distribuição de densidade de corrente não-homogênea.

**Palavras-chave:** CFD; Glicerol; DGFC.

## Abstract

A wide range of work has been carried out with the aim of improving the operation of fuel cells and making them applicable in different situations, in which mathematical modeling and computer simulation are great allies. In the present work, a comprehensive multidimensional model for simulating direct glycerol fuel cell (DGFC) was developed, a promising technology that still requires evolution in its study by computational technique. The model developed in the scope of computational fluid dynamics corresponds to a complete cell fed by glycerol, including parallel flow channels, diffuser layers, catalytic regions and anion exchange membrane. The implementation took place in commercial software, ANSYS / FLUENT, using the ability to customize equations via UDFs (User Defined Functions). Available experimental data of current density versus cell potential were used to adjust the parameters of the ideal model and realistic model of glycerol oxidation at the anode. With this, it is possible to implement anodic reaction kinetics in the global computational model as mass flow UDFs and, with the simulations, obtain details of internal processes such as speed field, fraction of the species involved and their distribution throughout the cell. It appears that there are significant variations in flow velocity and mass fractions of the species inside the device, which may result in a distribution of inhomogeneous current density.

**Keywords:** CFD; Glycerol; DGFC.

## Lista de Tabelas

Tabela 4.1 – Parâmetros utilizados na modelagem matemática da cinética eletroquímica relativos ao modelo idealizado. ....	33
Tabela 4.2 – Medidas para construção da geometria da célula. ....	37
Tabela 5.1 – Constantes cinéticas e coeficientes de transferência do modelo realístico resultantes do ajuste aos dados experimentais.....	45

## Lista de Figuras

Figura 3.1 – Modelo cinético proposto por Worz, Brandner e Claus (2010). .....	21
Figura 3.2 – Mecanismo de oxidação do glicerol em eletrodos de Au e Pt, meio alcalino (Kwon et al. 2011). .....	22
Figura 3.3 – Ilustração esquemática do funcionamento de uma Célula a Combustível de Glicerol Direto (DGFC). .....	27
Figura 4.1 – Oxidação do glicerol em meio alcalino sobre catalisador de platina retirada do trabalho de (Kwon 2011), com destaque para seletividade nos quadros vermelhos. 34	
Figura 4.2 – Geometria real construída no software ANSYS. ....	37
Figura 4.3 – Detalhes da malha computacional utilizada na geometria. ....	38
Figura 4.4 – Detalhes das regiões para coleta de resultados das simulações. ....	40
Figura 5.1 – Comparativo entre curvas de polarização em célula obtidas experimental e ajustada a equação de Tafel. 60 °C. ....	42
Figura 5.2 – Densidade de corrente ( $\text{mA cm}^{-2}$ ) <i>versus</i> Sobrepotencial (V) do Ânodo e do Cátodo. ....	43
Figura 5.3 – Frações de cobertura das espécies químicas adsorvidas sobre o catalisador resultante do ajuste de parâmetros para eletro-oxidação do glicerol. ....	44
Figura 5.4 – Comparativo entre curvas de polarização em célula, experimental e ajustada, considerando o modelo realístico. ....	46
Figura 5.5 – Perfis de velocidade ( $\text{cm s}^{-1}$ ) nos canais de escoamento (P1) e da camada difusora do ânodo (P2). ....	48
Figura 5.6 – Perfis de pressão relativa (Pa) nos canais de escoamento (P1) e da camada difusora do ânodo (P2). ....	49
Figura 5.7 – Perfil de fração mássica do glicerol no P3. ....	50
Figura 5.8 – Perfil da densidade de corrente ( $\text{mA cm}^{-2}$ ) no P3. ....	51
Figura 5.9 – Perfis de velocidade ( $\text{cm s}^{-1}$ ) nos canais de escoamento (P1) e da camada difusora do ânodo (P2). ....	52
Figura 5.10 – Perfis de pressão relativa (Pa) nos canais de escoamento (P1) e da camada difusora do ânodo (P2). ....	53
Figura 5.11 – Perfil de fração mássica do Glicerol no P3, P4, P5 e P6. ....	54
Figura 5.12 – Perfil de fração mássica dos produtos da oxidação parcial do Glicerol no P3. ....	55

Figura 5.13 – Perfil da densidade de corrente ( $\text{mA cm}^{-2}$ ) para o modelo realístico no P3.  
..... 56

## Lista de Símbolos

### Alfabeto latino

$C_i$	Concentração da espécie $i$ genérica	$\text{mol m}^{-3}$
$C_{i,ref}$	Concentração de referência da espécie $i$ genérica	$\text{mol m}^{-3}$
$C_2$	Fator de resistência inercial	-
$K$	Permeabilidade	$\text{m}^2$
$k_0$	Constante cinética	$\text{m s}^{-1}$
$k_0''$	Constante cinética	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
$k_1$	Constante cinética	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
$k_1''$	Constante cinética	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
$k_2$	Constante cinética	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
$k_2''$	Constante cinética	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
$k_3$	Constante cinética	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
$k_3''$	Constante cinética	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
$k_3'''$	Constante cinética	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
$k_4$	Constante cinética	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
$k_4''$	Constante cinética	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
$k_5$	Constante cinética	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
$k_5'$	Constante cinética	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
$j$	Densidade de corrente	$\text{A m}^{-2}$
$j_0$	Densidade de corrente de troca	$\text{A m}^{-2}$
$F$	Constante de Faraday	$\text{A s mol}^{-1}$
$R$	Constante universal dos gases	$\text{V C K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$T$	Temperatura	K
$P$	Pressão	Pa
$R_{mem}$	Resistência da membrana	$\Omega \text{m}^2$
$S_i$	Termo-fonte da espécie $i$ genérica	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$
$u$	Velocidade	$\text{m s}^{-1}$
$v_s$	Velocidade superficial	$\text{m s}^{-1}$

$v_i$	Velocidade intersticial	$\text{m s}^{-1}$
$E_0$	Potencial de circuito aberto	V
Y	Fração mássica	-
T	Tempo	s
H	Comprimento linear	mm

### Alfabeto grego

$\varepsilon$	Porosidade	-
$\phi$	Escala genérico	$\text{kg m}^3$
$\rho$	Massa específica	$\text{kg m}^3$
$\mu$	Viscosidade dinâmica	$\text{Pa s}^{-1}$
$\eta$	Sobrepotencial	V
$\beta$	Coefficiente de troca	-
$\theta$	Fração de cobertura	-

### Abreviaturas e Siglas

AFC	Célula a combustível alcalina
AGE	Ácido Glicérico
AGO	Ácido Glicólico
AOX	Ácido Oxálico
AME	Ácido Metanóico
ATA	Ácido Tartrônico
CFD	<i>Computational Fluid Dynamics</i>
DAFC	Célula a combustível de álcool direto
DGFC	Célula a combustível de Glicerol direto
ERH	Eletrodo reversível de hidrogênio
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i>
GLD	Gliceraldeído
GOR	<i>glycerol oxidation reaction</i>
HPLC	<i>High performance liquid chromatography</i>

PAFC	Célula a combustível de ácido fosfórico
PEMFC	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>
$P_i$	Plano $i$ genérico
MCFC	Célula a combustível de carbonato fundido
MEA	<i>Membrane Electrode Assembly</i>
OCV	<i>Open circuit voltage</i>
ORR	<i>Oxygen reduction reaction</i>
SAMFC	<i>Solid Alkaline Membrane FuelCell</i>
SOFC	Célula a combustível de óxido sólido
UDF	<i>User-defined function</i>

## Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Objetivos da Tese .....</b>	<b>12</b>
2.1	Objetivos.....	12
<b>3</b>	<b>Revisão bibliográfica.....</b>	<b>14</b>
3.1	Célula a combustível .....	14
3.2	Eletro-oxidação do Glicerol.....	15
3.2.1	Modelo ideal.....	15
3.2.2	Modelo realístico .....	15
3.3	Cinética Eletroquímica .....	22
3.4	Célula a combustível alcalina de membrana sólida (SAMFC).....	25
3.5	A Dinâmica dos Fluidos Computacional (CFD) .....	28
<b>4</b>	<b>Metodologia .....</b>	<b>32</b>
4.1	Mecanismo cinético .....	32
4.1.1	Modelo idealizado .....	32
4.1.2	Modelo realístico .....	33
4.2	Obtenção da geometria e malha para as simulações.....	36
4.3	Coleta de resultados .....	38
4.4	Abordagem do problema .....	41
<b>5</b>	<b>Resultados e discussão .....</b>	<b>42</b>
5.1	Cinética Eletroquímica .....	42
5.1.1	Modelo ideal.....	42
5.1.2	Modelo realístico .....	43
5.2	Simulação computacional em Fluent.....	47
5.2.1	Modelo ideal.....	47
5.2.2	Modelo realístico .....	51
<b>6</b>	<b>Conclusão.....</b>	<b>57</b>
	<b>Referências .....</b>	<b>58</b>
	<b>Apêndices.....</b>	<b>61</b>

<b>A</b>	<b>Ajuste aos dados experimentais .....</b>	<b>62</b>
<b>B</b>	<b>Código de implementação de UDF .....</b>	<b>71</b>
<b>C</b>	<b>Trabalho para apresentação em evento .....</b>	<b>87</b>
<b>D</b>	<b>Resumo do artigo publicado em periódico .....</b>	<b>118</b>

## **Apoio financeiro**

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

## 1 INTRODUÇÃO

As vantagens das células a combustível como fontes de energia mais limpas, silenciosas e eficientes têm sido demonstradas, e célula a combustível de membrana trocadora de prótons (do inglês *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*, PEMFC) é o modelo precursor no desenvolvimento desta tecnologia.

Uma PEMFC realiza a reação de redução de oxigênio no cátodo e a reação de oxidação de hidrogênio no ânodo apresente boa eficiência, no entanto, o hidrogênio pode não ser a melhor escolha como combustível. O uso de combustíveis líquidos tais como alcoóis, por outro lado, pode ser vantajoso. E glicerol tem sido testado como vetores energéticos, em substituição ao hidrogênio. Deste modo, outros modelos de células a combustível estão em desenvolvimento, nas quais podem ser convenientes para o uso de tais compostos como combustível (Lamy et al., 2002).

Um destes equipamentos é célula a combustível de glicerol direto (do inglês *direct glycerol fuel cell*, DGFC), que é a hibridização de uma PEMFC com uma célula a combustível alcalina, que viabiliza o abastecimento com glicerol. O glicerol é gerado como coproduto durante a produção de biocombustíveis, sua produção em grande volume num curto espaço de tempo representa uma oferta superior à demanda atual das indústrias que o consomem. Portanto, esforço tem sido feito para encontrar novas aplicações para esta molécula (Oliveira et al. 2013).

O glicerol é uma molécula altamente funcionalizada proveniente, principalmente, de fontes biossustentáveis tais como hidrólise ou metanólise de triglicerídeos (Oliveira et al. 2013), reações comuns para produção de biocombustíveis.

Este composto de três átomos de carbono é uma molécula um pouco mais complexa do que os alcoóis com um e dois átomos de carbono. Tem uma densidade de energia teórica de  $5 \text{ kWh Kg}^{-1}$  (Simões et al. 2010).

Assim, a oxidação direta do glicerol em uma célula a combustível surge como alternativa para suprimir essa oferta excedente (Zhang et al. 2012). Esta aplicação possui dupla motivação: além de levar à produção de energia alternativa renovável, também permite a formação de produtos oxigenados que normalmente são difíceis e caros de produzir a partir de processo catalítico ou biológico. Os derivados oxigenados do glicerol (*e. g.*, ácidos glicérico, tartrônico e oxálico) possuem valor comercial, e atualmente são produzidos por processos dispendiosos (Ilie et al. 2011).

Contudo, para tornar esse sistema interessante para a aplicação considerada, o desempenho elétrico global da célula a combustível tem de ser aumentado. Isto levará não apenas à produção de energia elétrica, mas também a um rendimento químico mais elevado num dado produto de acordo com a seletividade do sistema. O desempenho elétrico de células a combustível depende não só da atividade catalítica dos catalisadores, mas também de parâmetros operacionais da célula a combustível, tais como a composição e a concentração da solução de combustível, limitações fluidodinâmicas, temperatura de trabalho da célula, etc. Para isso é necessário o uso de técnicas complementares que auxiliem na melhor compreensão destas características estudadas.

A modelagem matemática é uma ferramenta importante para o estudo e desenvolvimento de diversos sistemas. Dentro deste contexto, a dinâmica dos fluidos computacional (do inglês *Computer Fluid Dynamics*, CFD), baseada na solução de equações fenomenológicas de conservação (massa, momento, espécies...) em uma grade computacional usando metodologias de volumes finitos, pode resolver numericamente o modelo proposto. Com intuito de realizar estudos mais amplos de parâmetros operacionais, técnicas numéricas com resoluções computacionais têm sido aplicadas nos mais variados sistemas, devido sua versatilidade e menor investimento se comparadas aos testes experimentais.

Em estudo inicial (Han et al. 2014) realizaram a análise numérica para uma célula a combustível de glicerol direto com membrana de troca aniônica e desenvolveram um modelo unidirecional compreendendo operação em estado estacionário. Este trabalho apresenta alguns avanços iniciais na modelagem deste sistema. No entanto, estes utilizaram simplificações, como a hipótese que sobre o catalisador de ouro (Au) há alta seletividade (70,6%) para ácido tartrônico, justificando assim eliminar a complexidade das diversas rotas reacionais e produtos formados, aceitável nas condições do estudo. Essa restrição é improvável para catalisadores de platina que possuem produtos formados de acordo com o grau de oxidação alcançado e gama dispersa de seletividade entre seus produtos (Kwon et al. 2011).

Outra restrição significativa do modelo unidirecional de (Han et al. 2014) é que não permite avaliar as interferências acopladas do escoamento, transferência de energia e massa de forma mais completa. De tal modo, impede melhor compreensão dos mecanismos de transferência e limita a interpretação das possíveis condições operacionais testadas.

Outro estudo de simulação de sistemas semelhantes de células a combustível, aplicando para a resolução técnicas computacionais (Maia e Sousa Jr 2017) que realizaram a modelagem e simulação de uma célula a combustível de etanol direto. Os dois modelos matemáticos que consideram o comportamento ideal e realístico foram implementados para quatro geometrias 3D. Dentre as geometrias avaliadas, a interdigitada apresentou melhor desempenho nos dois modelos empregados.

Pela necessidade de aplicação de ferramentas computacionais que alcancem maior robustez em seus modelos para as células a combustível de membrana alcalina sólida (SAMFC), mas considerando o sucesso obtido em estudos iniciais para glicerol em célula e em sistemas similares mais avançados próximos do real, a dinâmica dos fluidos computacional surge como alternativa potencial de ferramenta de investigação, necessitando do avanço para eletro-oxidação de glicerol de forma mais complexa e próxima da realidade, com seus diversos produtos reacionais.

## 2 OBJETIVOS DA TESE

Os trabalhos apresentados na literatura vêm progressivamente evoluindo e acompanhando a tendência de estudos que além das medidas experimentais utilizam procedimentos de modelagem e simulação modernos que colaboram na pesquisa, compreensão, desenvolvimento e aplicação tecnológica.

Ensejado pelos avanços experimentais obtidos nos estudos de eletro-oxidação de glicerol, sua potencial aplicação como combustível em células a combustível em substituição ao hidrogênio pode ser considerada. Considera-se também o êxito de diversos trabalhos na modelagem e simulação de sistemas semelhantes de células a combustível, aplicando, para a resolução, técnicas computacionais. Deste modo, foi proposto, neste trabalho, o desenvolvimento de um modelo matemático para uma célula a combustível alcalina de membrana sólida a glicerol, utilizando para a obtenção de resultados a técnica de CFD (*software* FLUENT/ANSYS).

### 2.1 Objetivos

O objetivo desta tese de doutorado foi disponibilizar uma ferramenta que permita a realização de estudos visando à melhoria do desempenho elétrico de uma célula trabalhando com glicerol como combustível. Para isso, as seguintes etapas foram realizadas para estudar os fenômenos presentes no funcionamento desse equipamento:

- Selecionar um mecanismo realístico para as reações envolvidas, bem como quantificar os parâmetros cinéticos provenientes deste (pela comparação a resultados experimentais disponíveis);
- A partir de informações de uma célula a combustível alcalina de membrana sólida real, criar geometria correspondente e selecionar a malha computacional utilizada na discretização das equações do modelo;
- Implementar o modelo matemático no FLUENT/ANSYS e, assim, solucioná-lo numericamente por técnicas computacionais, para estudar a influência de diferentes parâmetros e condições operacionais no sistema;
- Verificar os resultados obtidos por meio do modelo simulado, através da comparação com dados experimentais disponíveis.

É importante destacar que houve a colaboração do Grupo de Eletroquímica do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (mais especificamente do Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho), que nos disponibilizou resultados experimentais e informações gerais de célula a combustível a glicerol, trabalhando em diferentes condições operacionais.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Célula a combustível

O dispositivo eletroquímico em que energia química de um combustível é transformada em eletricidade teve sua descoberta atribuída a William Grove em 1839, que ao reverter à eletrólise da água para gerar eletricidade a partir do hidrogênio e oxigênio desenvolveu o princípio básico, que permanece inalterado até hoje, para operação de uma célula a combustível. O fornecimento contínuo de um combustível e um oxidante promove o funcionamento da célula a combustível, sem a necessidade de combustão, com maior eficiência e menores emissões de poluentes que outros equipamentos. O principal combustível utilizado é o hidrogênio, que ao ser oxidado na presença de oxigênio gera água potável (Hoogers 2002).

Atualmente, as células a combustível possuem um uso comercial difundido através de três aplicações principais para geração e fornecem energia em: aparelhos portáteis, veículos (móvel) e uso residencial, comercial e industrial estacionário. Isto demonstra a versatilidade desta tecnologia e as inúmeras oportunidades provenientes da pesquisa, desenvolvimento, fabricação e comercialização.

As células a combustível podem ser categorizadas, para melhor compreensão, de acordo com o eletrólito utilizado. Destaca-se a célula a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC) por ser um dos tipos mais promissores comercialmente, mas outros modelos podem ser citados por sua viabilidade tecnológica, como por exemplo: célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC), célula a combustível de carbonato fundido (MCFC), célula a combustível de óxido sólido (SOFC) e célula a combustível alcalina (AFC).

Todas as células a combustível funcionam, basicamente, da mesma maneira. Além dos diferentes eletrólitos, estes dispositivos possuem diversas particularidades quando a dimensões, temperatura de operação, o combustível admitido, eficiência elétrica e capacidade de geração de energia, informações que confirmam a versatilidade desta tecnologia.

Ainda que destacada como a mais promissora das alternativas entre as células a combustível, a PEMFC possui desvantagens que necessitam ser contornadas. A sua baixíssima tolerância a contaminadores, em especial, o monóxido de carbono presente na alimentação do hidrogênio, reduz drasticamente sua eficiência, tornando “duvidoso” o hidrogênio como melhor opção de combustível. A maior disponibilidade de

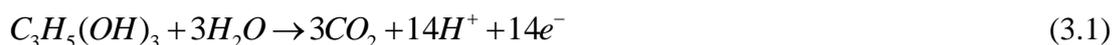
combustíveis líquidos com menor custo de armazenamento e demandando menor grau de pureza se apresentam como alternativa vantajosa, dentre eles estando os álcoois e polióis. Em razão disto, modificações em PEMFC têm sido realizadas para admitir abastecimento com outros combustíveis.

Uma célula a combustível é basicamente composta do ânodo (compartimento onde ocorre a oxidação do combustível sobre a superfície do catalisador), do cátodo (compartimento onde ocorre a redução do oxidante em reação catalítica) e do eletrólito (material condutor dos íons para troca entre a região do ânodo e do cátodo).

## 3.2 Eletro-oxidação do Glicerol

### 3.2.1 Modelo ideal

O modelo ideal admite a oxidação completa do glicerol, ou seja, a formação exclusiva de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}^+$  e elétrons como produto da reação, como apresentado em 3.1.



### 3.2.2 Modelo realístico

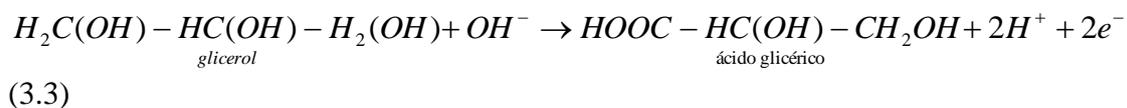
Diversos estudos experimentais investigam a eletro-oxidação do glicerol, devotando atenção à identificação de intermediários adsorvidos no eletrodo e produtos da reação, para assim elucidar o mecanismo reacional, empregando várias técnicas como voltametria cíclica, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared* - FTIR), cromatografia líquida de alta eficiência (*High performance liquid chromatography* - HPLC).

(Roquet et al. 1994) investigaram a cinética e mecanismos de oxidação electrocatalítica do glicerol sobre eletrodos de platina por análise de produtos de reação por cromatografia líquida de alta eficiência, contabilizando a influência dos efeitos de potencial e pH. Verificou-se que a seletividade para a produção de gliceraldeído dependia grandemente do potencial aplicado e do pH do eletrólito, encontrando conversões em torno de 28% e seletividade em gliceraldeído de 78%.

Em meio ácido, duas vias de reação podem ocorrer após a adsorção do glicerol. A primeira e principal conduz ao gliceraldeído de acordo com a reação geral (3.2).



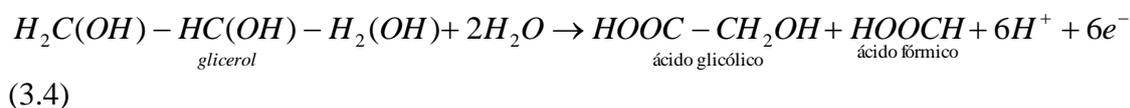
A segunda possibilidade é que o glicerol adsorvido possa interagir com um OH adsorvido que conduza ao ácido glicérico (3.3).



A pequena quantidade de ácido tartrônico pode provir da oxidação do ácido glicérico de acordo com o mesmo mecanismo. Estes mecanismos assumem que o gliceraldeído e o ácido glicérico são produtos primários.

Portanto, em potencial menor que 0,55V é improvável que a molécula de glicerol encontre as espécies Pt-O, devido a esse potencial ser muito baixo para oxidação de água e geração de Pt-O. Essa situação leva à geração de CO na superfície, enquanto que a adsorção não-dissociativa produz gliceraldeído através do processo de desprotonação oxidativa.

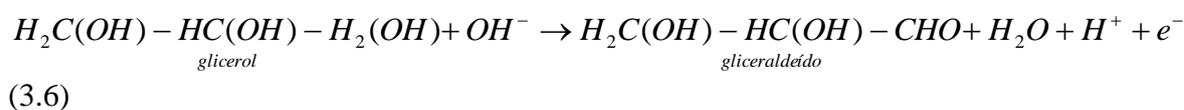
A 1,30 V/ERH a oxidação da superfície de platina leva à formação de espécies de óxidos mais estáveis, tais como PtO, onde o oxigênio pode interagir com uma molécula de glicerol. Assim, para explicar a formação de ácidos fórmico e glicólico, que são produtos primários, assumindo o ataque simultâneo de dois carbonos, tem-se (3.4).



De outro modo, para a formação de gliceraldeído, não é possível considerar Pt-O como sítio ativo. No entanto, é estabelecido que em meio ácido ocorra o equilíbrio (3.5).

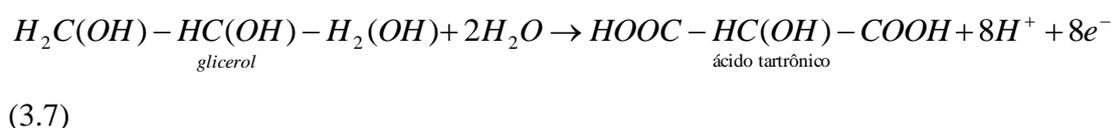


Por consequência, a oxidação do glicerol que conduz ao gliceraldeído pode ser representada em (3.6).



Em meio alcalino, apenas um potencial foi investigado e corresponde ao início da chamada região de oxigênio. O gliceraldeído é o principal produto da reação, apesar da detecção de quantidades significativas de ácidos fórmico, glicólico, tartrônico e glicérico. Deste modo, é razoável supor que os principais sítios de platina estão cobertos por óxidos, que constituem a entidade ativa. O mecanismo descrito acima é válido para explicar a formação de gliceraldeído.

Para formação de ácido tartrônico, um produto primário, assume-se a aproximação angular da molécula de glicerol, onde a interação envolve os átomos C<sub>1</sub> e C<sub>3</sub>, como apresentado em (3.7)



Na região de dupla camada o processo de oxidação leva à produção de prótons que acidificam o meio. A ionização da molécula de ácido ocorre quando deixa a dupla camada.

(Fernández et al. 2012) investigaram a eletro-oxidação do glicerol sobre nano partículas de platina suportada em nano tubos de carbono de paredes múltiplas, em meio ácido.

Baseado nos resultados de voltametria cíclica em solução contendo glicerol e HClO<sub>4</sub> nas concentrações de 1,0 mol L<sup>-1</sup> e 0,1 mol L<sup>-1</sup>, respectivamente, os autores afirmam que o início da eletro-oxidação de glicerol ocorre em ~ 0,5 V, desenvolvendo dois picos de corrente sobrepostos em ~ 0,78 e ~ 0,92 V, respectivamente. Depois, a corrente diminui e voltando a crescer novamente até 1,45 V, onde começa a varredura em sentido negativo do potencial. Após reverter o potencial a 1,45 V, a reativação da superfície para a eletro-oxidação do glicerol começa em 0,89 V, atingindo o pico a 0,8 V. A inspeção da varredura em potencial positivo sugere uma cinética de eletro-oxidação complexa e prevê a existência de várias vias de reação.

A primeira rota proposta pelos autores é a formação inicial de CO a partir de 0,25 V até 0,7 V, que coincide com o potencial em que inicia a produção de CO<sub>2</sub>. Depois, o sinal da banda de CO decai abruptamente. Esse comportamento meramente confirma que CO é o intermediário de CO<sub>2</sub>, como foi observado para outras reações

envolvendo moléculas orgânicas. Este resultado indica que, pelo menos até certo ponto, o glicerol é adsorvido na superfície da Pt através dos átomos de C e dissocia-se para produzir CO, que permanece inalterado até a formação de Pt-OH. A 0,55 V Pt-OH poderia combinar-se com molécula vizinha de CO para formar CO<sub>2</sub> e H<sup>+</sup>. Assim, o início da oxidação percebida no voltamograma pode ser atribuído aos estágios iniciais da formação de CO<sub>2</sub>.

Como segundo caminho, uma característica notável aparece para potenciais mais elevados: à medida que o sinal de CO cai (próximo de 1,1V) a produção de CO<sub>2</sub> é acelerada e torna-se a principal característica do espectro. Nesses potenciais, a superfície do eletrodo é coberta, principalmente, por espécies OH<sup>-</sup> e a cobertura por CO é desprezível.

Como primeira visão, esse comportamento sugere que em potenciais elevados, a oxidação do CO é mais rápida do que sua formação, de modo que nenhum CO se acumula na superfície.

Para melhor elucidação do mecanismo de reação, (Fernández et al. 2012), realizaram testes com glicerol isotopicamente marcado. Assim, a produção de CO<sub>2</sub> que inicia em 0,55 V tem como fonte os carbonos terminais, enquanto as bandas correspondentes ao carbono central surgem a 0,7 V. Isto revelou nova informação sobre a quebra da ligação C-C no glicerol. Em potenciais baixos a oxidação ocorre das extremidades da molécula, e com a elevação do potencial há quebra das ligações com o carbono central.

Baseado nas presentes observações, os autores assumem que o CO<sub>2</sub> é produzido por dois caminhos de reação diferentes. O primeiro ocorrendo em baixos potenciais e depende da formação prévia de CO, enquanto o segundo ocorre pela ruptura da cadeia carbônica sem formação de CO.

Em baixos potenciais se sugere que ocorra a formação de produtos pelo mecanismo de desidrogenação, produtos estes que não requerem para sua formação a presença de oxigênio doador adsorvido. Isso explicaria, por exemplo, a formação de gliceraldeído gerado pela perda de átomos de hidrogênio a partir do glicerol.

Para potenciais superiores, a análise desta banda não é mais possível, porque tanto o ácido glicérico como o ácido tartrônico apresentaram bandas na mesma região.

Em potenciais inferiores a 0,55 V é improvável que uma molécula de glicerol encontre uma espécie Pt-O, porque estes potenciais são demasiado baixos para permitir a adsorção e dissociação de água em Pt, portanto, a ocorrência de reações via

mecanismos de Eley-Rideal, onde a espécie intermediária reage com OH adsorvido para gerar o ácido correspondente, sem a necessidade de adsorção do intermediário. Esse mecanismo é o oposto do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood que é invocado para explicar a presença de CO<sub>2</sub>, cuja formação é justificada pela reação de CO com OH, ambas as espécies previamente adsorvidas. Consequentemente, a probabilidade de reação e a natureza do ácido dependerão do potencial do eletrodo.

Para potenciais superiores a 0,55 V, a população crescente de Pt-O na superfície poderia facilitar a produção de CO<sub>2</sub>, liberando assim os sítios Pt. Consequentemente, estes locais estarão disponíveis para a adsorção competitiva de água e glicerol. Assim, os autores propõem que:

- Em potenciais próximos de 0,6 V o glicerol interage com um único Pt-O, produzindo ácido glicérico.
- Em potenciais mais elevados, o glicerol pode reagir através dos seus carbonos terminais com dois sítios Pt-O gerando assim ácido tartrônico.
- Finalmente, quando todos os carbonos interagem com espécies O vicinais, somente CO<sub>2</sub> é gerado, ocorrendo em potenciais acima de 1,1 V.

No entanto, (Gomes e Tremiliosi-Filho 2011), sugerem que CO não é o único intermediário para produção de CO<sub>2</sub>. Estes sugerem que o CO<sub>2</sub> pode ser resultado de uma série de vias paralelas que envolvem a formação prévia de produtos parcialmente oxidados, como ácidos glicólico, glioxílico e fórmico, a partir do estudo da eletrooxidação de glicerol sobre Au e Pt em meios ácido e alcalino.

O trabalho demonstra que não há formação de CO como produto final de oxidação do glicerol em catalisadores à base de platina, em qualquer condição de pH, característica favorável pela não desativação dos sítios catalíticos da Pt. Comportamento semelhante é verificado no processo sobre catalisadores de Au, que apesar dos diversos mecanismos devido à variação de potencial e pH da solução, leva à formação de CO<sub>2</sub>.

(Gomes et al. 2012) apresentam a formulação de um mecanismo de reação geral para a eletrooxidação de glicerol sobre Pt em meio ácido, como se segue:





Onde R representa cadeias de 0, 1 e 2 átomos de carbono e R' representa cadeias de 2 átomos de carbono.

Neste caso, os intermediários adsorvidos na eletrooxidação de glicerol em Pt não estão representados. As etapas (3.8) e (3.9) correspondem à formação de gliceraldeído e dihidroxiacetona, respectivamente. Ambas envolvem a produção de  $2H^+$  e  $2e^-$ . O gliceraldeído e a dihidroxiacetona podem difundir-se para o volume da solução ou, alternativamente, podem ser ainda oxidados. A oxidação de gliceraldeído e dihidroxiacetona em ácidos carboxílicos [etapas (3.10) e (3.11)] ou  $CO_2$  [etapa (3.12)] requer a presença de espécies oxigenadas da divisão de água.

(Kwon et al. 2012) observaram a eletro-oxidação de solução de glicerol 0,1M com o objetivo de estudar a seletividade do di-hidroxiacetona. Utilizaram três tipos com eletrodos de Pt/C, Pt/C impregnado com bismuto e Pt/C em solução saturada de bismuto conduzida por uma cuidadosa seleção de potencial do eletrodo. Constataram que o eletrodo Pt/C é mais seletivo em relação à oxidação do álcool primário obtendo-se gliceraldeído e ácido glicérico como principais produtos observados em baixo potencial enquanto a formação do ácido fórmico aconteceu em potenciais elevados. Com o eletrodo de Pt/C impregnado com bismuto a di-hidroxiacetona é formada em baixo potencial (0,5V a 0,6V) e seletividade de 75%. Em potencial elevado a seletividade da di-hidroxiacetona cai para zero assemelhando ao uso do eletrodo Pt/C.

No eletrodo Pt/C na presença de solução de bismuto a atividade e a seletividade são significativamente aumentadas em comparação com o eletrodo de Pt/C impregnado com bismuto. Sempre à corrente máxima a seletividade do di-hidroxiacetona é aproximadamente de 90%. Inexiste a formação de gliceraldeído e ácido glicérico para toda a faixa de potencial. Muito menos ácido fórmico é obtido em potencial elevado. No entanto, uma constante, embora menor, a corrente era obtida em um potencial de 0,5V, com uma seletividade essencialmente 100% de di-hidroxiacetona. Conclui-se que através de controle exato do potencial, o glicerol pode ser convertido em di-

hidroxiacetona com elevada seletividade. Baseados nos resultados são mostrados em eletrodo de Pt/C/bismuto o mecanismo de reação e seletividade da oxidação do glicerol.

(Bianchi et al. 2005, Dimitratos et al. 2006) apresentam um mesmo esquema para representar produtos obtidos a partir da oxidação catalítica do glicerol em fase líquida. O ouro e a platina suportados em carbono são catalisadores comuns aos dois artigos. Concluíram que o uso de catalisadores bi-metálicos oferece melhores conversões quando comparadas aos metais utilizados de forma isolada.

(Wörz et al. 2010) propuseram o mecanismo para a reação de oxidação do glicerol em seu trabalho, como exposto na Figura 3.1. Tiveram o propósito de apresentar as etapas envolvidas na reação de obtenção de ácidos orgânicos utilizando catalisador bi metálico de platina e bismuto em meio ácido. Com base neste mecanismo os autores propõem um modelo cinético, modelo M1, que é capaz de descrever os perfis de concentração de uma condição de teste escolhida aleatoriamente em princípio.

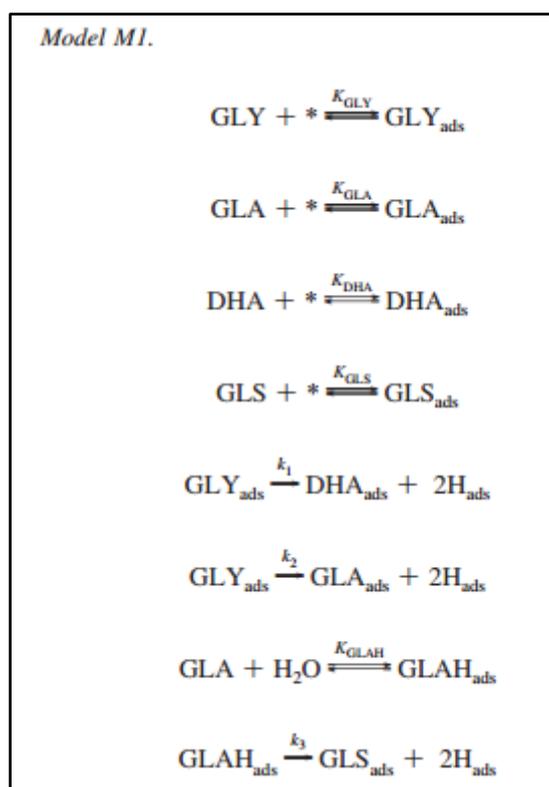


Figura 3.1 – Modelo cinético proposto por Worz, Brandner e Claus (2010).

(Kwon et al. 2011) realizaram um amplo estudo de oxidação de glicerol sobre eletrodos policristalinos de Pt e Au, contabilizando a influência do pH do meio reacional sobre os mecanismos de reação. Assim, os autores propõem uma série de reações que ocorrem em três condições, meio alcalino, neutro e ácido, que revelam tanto

o caminho observado pela detecção experimental, como as possíveis reações intermediárias que ocorrem baseadas na presença de alguns produtos finais. Para o conjunto de reações em meio alcalino a Figura 3.2 apresenta o mecanismo de oxidação do glicerol em eletrodos de Au e Pt, meio alcalino.

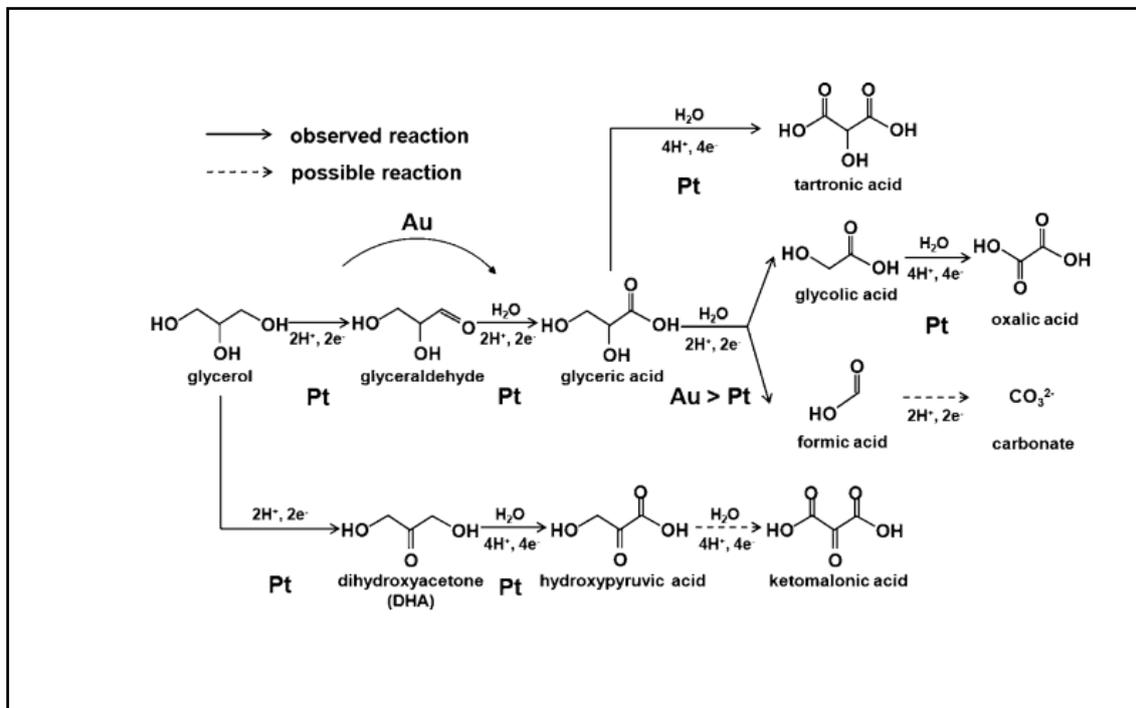


Figura 3.2 – Mecanismo de oxidação do glicerol em eletrodos de Au e Pt, meio alcalino (Kwon et al. 2011).

Nos diversos estudos presentes na literatura relativos à eletro-oxidação é constatado que os diversos produtos reacionais são provenientes de rotas reacionais distintas, com grau de complexidade aumentando com o número de subprodutos finais e seus intermediários formados.

### 3.3 Cinética Eletroquímica

Como ramo da química que se preocupa com a inter-relação dos efeitos elétricos e químicos, a cinética eletroquímica abrange o estudo de alterações químicas causadas pela passagem de uma corrente elétrica e a produção de energia elétrica por reações químicas (Bard e Faulkner 2001).

Quando existe o contato entre um eletrodo e um eletrólito, admite-se que no instante inicial nas interfaces não está ocorrendo nenhum tipo de reação eletroquímica, logo a ausência de corrente elétrica. Esta situação proporciona o surgimento de uma

diferença de potencial na interface na presença de um campo elétrico nulo. Neste intervalo de potencial se estabelece que o conjunto fica idealmente polarizado. Esta formulação é chamada de dupla camada elétrica (Bard e Faulkner 2001).

Considera-se, também, a possibilidade de ocorrência do seguinte processo eletroquímico no sistema eletrodo/eletrólito, um processo heterogêneo que envolva a transferência de elétrons (no que segue, um único elétron):



Onde  $\vec{k}$  e  $\tilde{k}$  são, respectivamente, as constantes de velocidade das reações de redução e oxidação. Pelas leis da cinética química heterogênea para uma reação de primeira ordem, as velocidades dos processos de redução (A formando B) e de oxidação (B formando A) são dadas pelas equações:

$$\vec{v} = \vec{k}C_A \quad (3.14)$$

$$\tilde{v} = \tilde{k}C_B \quad (3.15)$$

Onde  $C_A$  e  $C_B$  são as concentrações das espécies A e B na interface eletrodo/eletrólito, respectivamente. A partir da equação de Arrhenius, relacionam-se as constantes de velocidade com as energias de ativação dos processos catódico e anódico:

$$\vec{k} = \vec{k}_1 \exp\left(-\frac{\Delta\vec{G}^\ddagger}{RT}\right) \quad (3.16)$$

$$\tilde{k} = \tilde{k}_1 \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{G}^\ddagger}{RT}\right) \quad (3.17)$$

Para obterem-se as densidades de corrente elétrica gerada pelos processos de redução e oxidação, respectivamente, aplica-se a lei de Faraday:

$$\vec{j} = F\vec{v} = F\vec{k}_1 C_A \exp\left(-\frac{\Delta\vec{G}^\ddagger}{RT}\right) \quad (3.18)$$

$$\tilde{j} = F\tilde{v} = F\tilde{k}_1 C_B \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{G}^\ddagger}{RT}\right) \quad (3.19)$$

Deste modo, a corrente elétrica que pode ser detectada em medida amperométrica corresponde à diferença entre as contribuições catódicas e anódica:

$$j = \vec{j} - \tilde{j} \quad (3.20)$$

Na condição de equilíbrio, a reação eletroquímica dá-se tanto no sentido da oxidação quanto da redução com a mesma velocidade, estando associada a um potencial de equilíbrio  $\Delta\varphi_e$ . Se por um processo qualquer este potencial for alterado, diz-se que o eletrodo sofreu polarização. A diferença de potencial total ( $\Delta\varphi$ ) pode ser apresentada através de uma equação:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_e + \eta \quad (3.21)$$

onde  $\Delta\varphi_e$  é a diferença de potencial existente para o sistema em equilíbrio e  $\eta$  é a contribuição chamada de sobrepotencial.

Relacionando as energias livres de ativação no equilíbrio e a contribuição de energia para transferência de um elétron, como assumido inicialmente, com a diferença de potencial existente na interface. Obtemos a equação genérica:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger + \beta F \Delta\varphi \quad (3.22)$$

onde  $\Delta G_0^\ddagger$  é a energia livre de Gibbs padrão,  $\beta F \Delta\varphi$  representa a contribuição elétrica para energia de ativação efetiva, onde  $\beta$  é o coeficiente de simetria ou transferência e F a constante de Faraday.

Então, relacionando as Equações (3.18) e (3.19) com a equação (3.22) obtém-se:

$$\vec{j} = F \vec{k}_1 C_A \exp\left(-\frac{\Delta G_0^\ddagger + \beta F (\Delta\varphi_e + \eta)}{RT}\right) - F \tilde{k}_1 C_B \exp\left(-\frac{\Delta G_0^\ddagger - (1-\beta) F \Delta\varphi_e + \eta}{RT}\right) \quad (3.23)$$

Esta equação pode ser simplificada reconhecendo que quando  $\eta = 0$  o sistema encontra-se em estado de equilíbrio e, conseqüentemente, a corrente líquida é zero. Se esta condição é imposta sobre o sistema o resultado é:

$$j_0 = F \vec{k}_1 C_A \exp\left(-\frac{\Delta G_0^\ddagger + \beta F \Delta\varphi_e}{RT}\right) = F \tilde{k}_1 C_B \exp\left(-\frac{\Delta G_0^\ddagger - (1-\beta) F \Delta\varphi_e}{RT}\right) \quad (3.24)$$

onde  $j_0$  é a densidade de corrente de troca do sistema. Assim, tendo como base a expressão  $j_0$ , a equação toma a forma denominada equação de Butler-Volmer (Hoogers 2002):

$$j = j_0 \left[ \exp\left(\frac{-\beta F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\beta) F \eta}{RT}\right) \right] \quad (3.25)$$

A equação de Tafel é uma aproximação da Eq. acima para os casos limites em que  $\eta \gg 0$  (processos anódicos) ou  $\eta \ll 0$  (processos catódicos).

Empregada em sua forma linearizada, é possível expressar o sobrepotencial em função da densidade de corrente:

$$\eta = a + b \ln j \quad (3.26)$$

onde  $a$  e  $b$  são coeficientes que variam de acordo com a condição experimental (NETL 2004).

### 3.4 Célula a combustível alcalina de membrana sólida (SAMFC)

A célula a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC) é agora amplamente aceita como um sistema adequado para uma gama bastante grande de produção de energia a baixa temperatura. No entanto, alguns entraves como a necessidade de hidrogênio com alto grau de pureza permitiu o surgimento de dispositivos que admitam uso de outros combustíveis.

No atual estágio de desenvolvimento existem vários tipos de células a combustível, que são classificadas de acordo com o eletrólito utilizado e que se presta a diferentes tipos de aplicações, sendo aqui feita apenas uma descrição breve das principais características das diferentes tecnologias (Mekhilef et al. 2012):

Eletrólito polimérico (PEMFC): são montadas usando uma membrana de troca protônica como eletrólito, sendo suas características similares às da célula alcalina, com a vantagem de não exigirem combustível puro e com a desvantagem de exigirem metais nobres nos eletrodos.

Ácido fosfórico (PAFC): utilizam ácido fosfórico concentrado (98%) como eletrólito e operam em temperaturas da ordem de 200 °C, sendo mais adequadas para aplicações estacionárias.

Carbonato fundido (MCFC): o eletrólito é uma mistura de carbonato de lítio e potássio fundidos. Operam em temperaturas da ordem de 600 °C, sendo mais adequadas para as aplicações estacionárias em larga escala (centenas de kW).

Óxidos sólidos (SOFC): usam cerâmica de zircônio estabilizada com ítria como eletrólito, operam em temperaturas da ordem de 1000 °C. Muitos destes sistemas também se destinam a aplicações estacionárias em larga escala (centenas de kW), mas existem projetos que visam o desenvolvimento de módulos com potência da ordem de 1 kW.

Álcool direto (DAFC): concentra grande possibilidade de aplicação ao permitir alimentação com álcool, representando menor risco que as tradicionais de hidrogênio, porém devido à permeabilidade dos álcoois como o metanol através da membrana de troca, há a possibilidade de ocorrência do chamado efeito *crossover*. A presença de monóxido de carbono adsorvido, proveniente da adsorção dissociativa de compostos orgânicos oxigenados, pode levar a uma diminuição significativa do desempenho da célula.

Alcalinas (SAMFC): utilizam um álcali em concentração alta como eletrólito e operam em temperaturas de até 120 °C, sendo adequadas para aplicações onde se dispõe de hidrogênio puro e se requer alta densidade de potência, e vêm sendo desenvolvidas para diversos combustíveis líquidos com sucesso. Mantêm imediata resposta sob demanda de potência, há combinação de alta densidade de potência teórica com eficiência na conversão de energia, possibilitam um dispositivo final compacto e leve para diversas aplicações e possuem eletrodos de difusão gasosa (condutores eletrônicos), separados por um eletrólito sólido (membrana condutora de ânions). O conjunto eletrodo/membrana/eletrodo é denominado de MEA (do inglês, *Membrane Electrode Assembly*). A Figura 3.3 apresenta uma ilustração esquemática do funcionamento de uma Célula Alcalina operando com glicerol como combustível.

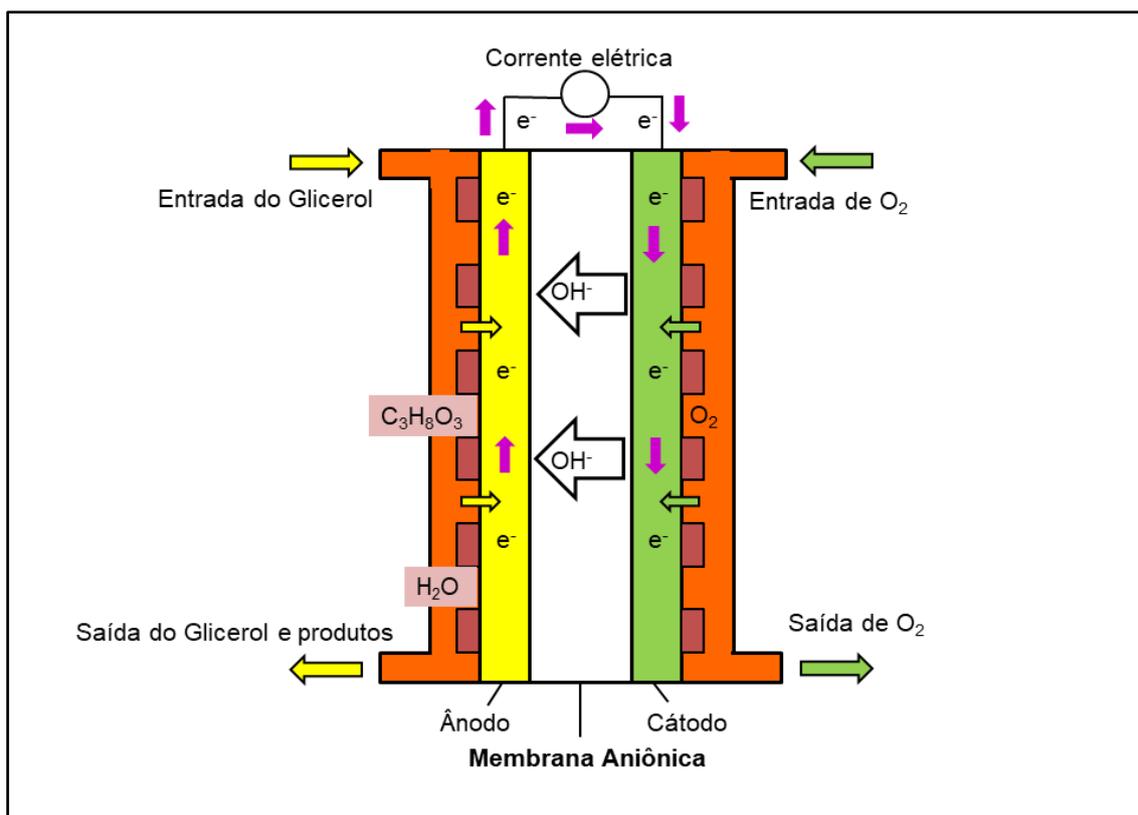


Figura 3.3 – Ilustração esquemática do funcionamento de uma Célula a Combustível de Glicerol Direto (DGFC).

Mesmo sendo a condutividade das membranas aniônicas menores do que das membranas de troca de prótons, como o Nafion<sup>®</sup> (o que reduz os efeitos de cruzamento da membrana), foram feitos progressos importantes na condutividade de tais membranas que permitem considerar aplicações no campo das células a combustível de eletrólitos sólidos, inclusive pela alteração do caráter ácido para alcalino. Deste modo, as células a combustível de membrana alcalina sólida (SAMFC) sugerem ser fontes de alimentação para dispositivos que necessitam de baixa densidade de potência.

Em se tratando do glicerol, uma vez que todos os átomos de carbono deste poliol possuem um grupo hidroxílico, se presume que a sua oxidação no ânodo de um SAMFC poderia ser facilmente realizada, permitindo a produção de energia elétrica para dispositivos que necessitam de pequenas fontes de alimentação (aplicações portáteis) e/ou produtos químicos de valor agregado, como citado anteriormente.

Todavia, o desempenho não depende apenas da atividade catalítica dos catalisadores, de modo que a interferência de diversos parâmetros operacionais pode ser também estudada, tais como concentração de glicerol e do eletrólito, que podem influenciar sobre o potencial de circuito aberto e resistência interna, a vazão de

glicerol/O<sub>2</sub> no ânodo e cátodo, respectivamente, o grau de pureza desses reagentes, a composição e estabilidade do catalisador, grau de conversão do combustível e a eficiência do sistema (Qi et al. 2013).

Como exemplo de estudos experimentais com ampla avaliação da influência de parâmetros sobre o desempenho de Células à combustível alcalina sólida de glicerol direto, (Ilie et al. 2011), realizaram diversos testes para cada parâmetro. Inicialmente, determinaram a melhor composição do combustível inserido na alimentação pela razão glicerol/NaOH. Seguindo para determinar a vazão de combustível devido aos efeitos da viscosidade da solução sobre o escoamento, entretanto, sem possibilidade de quantificá-los diretamente, relacionaram seus resultados à resposta de voltagem da célula. Outros pontos avaliados foram o método de deposição da camada catalítica e a influência da membrana de troca aniônica, também sendo via medida indireta pelos resultados de corrente e potencial da célula. Finalmente, a melhoria do desempenho da célula utilizando os parâmetros otimizados no estudo para duas temperaturas de operação em comparação a resultados tradicionais realizados com catalisador de platina.

Com intuito de realizar estudos mais amplos destes parâmetros, técnicas numéricas com resoluções computacionais têm sido aplicadas nos mais variados sistemas, devido sua versatilidade e menor investimento se comparadas aos testes experimentais, além do detalhamento de características inviáveis de serem medidas com técnicas experimentais.

### **3.5 A Dinâmica dos Fluidos Computacional (CFD)**

O estudo do movimento de fluidos vem sendo realizado a muitos séculos partindo-se de tratamentos experimentais. No século XIX, avanços na ciência permitiram o tratamento matemático robusto, por exemplo, as equações de Navier-Stokes foram aplicadas para determinar o comportamento dos fluidos. Soluções analíticas das equações de Navier-Stokes só foram determinadas para alguns poucos casos. Devido à complexidade de resolução por se apresentarem na forma de equações diferenciais parciais e não lineares, a teoria desta classe matemática de equações ainda não apresenta desenvolvimento suficiente para possibilitar a obtenção de soluções analíticas que representem regiões arbitrárias e condições de contorno gerais (Fortuna, 2000).

Devido ao fato de os tratamentos analíticos não apresentarem aplicação satisfatória em alguns casos, e com o advento do computador digital a partir da década

de 50, surgiu a alternativa de obter soluções numéricas para as equações de Navier-Stokes utilizando de técnicas computacionais, pois muitas vezes essa é a forma mais prática, ou a única, de se obter estas soluções (Fortuna 2000).

O uso de técnicas numéricas para solução de problemas complexos da engenharia e da física é hoje uma realidade. Em função da disponibilidade computacional, que cresce exponencialmente, o desenvolvimento de algoritmos para a solução dos mais diversos problemas tem recebido enorme atenção dos analistas numéricos e engenheiros, fazendo aumentar, também em taxas acentuadas, o número de pesquisadores e usuários de simulação numérica. Além disso, a versatilidade e generalidade dos métodos numéricos para simulação de problemas de engenharia são outros fatores motivadores ao seu uso (Maliska 2010).

Tratamento da equação da conservação de quantidade de movimento.

Para a simulação numérica do transporte de quantidade de movimento as equações de Navier-Stokes para o escoamento monofásico de fluidos são adotadas, incluindo-se um termo fonte que represente as perdas viscosas e inerciais devido à presença do meio poroso.

A velocidade superficial nas equações governantes é representada pela Equação 3.27.

$$v_s = \varepsilon \cdot v_i \quad (3.27)$$

onde,

$v_s$ : velocidade superficial;

$v_i$ : velocidade intersticial;

$\varepsilon$ : porosidade, definida pela razão entre o volume ocupado pelo fluido e o volume total da região porosa.

Utilizando a formulação de velocidade superficial, e assumindo um escalar genérico ( $\phi$ ), a Equação 3.28 apresenta a formulação para um meio poroso anisotrópico.

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon \rho \phi) + \nabla \cdot (\varepsilon \rho \vec{v} \phi) = \nabla \cdot (\varepsilon \Gamma \nabla \phi) + \varepsilon S_\phi \quad (3.28)$$

Assumindo porosidade isotrópica e sistema monofásico, as equações de conservação de massa e de quantidade de movimento assumem a forma da Equação 3.29 e Equação 3.30, respectivamente.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon\rho) + \nabla \cdot (\varepsilon\rho\vec{v}) = 0 \quad (3.29)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon\rho\vec{v}) + \nabla \cdot (\varepsilon\rho\vec{v}\vec{v}) = -\varepsilon\nabla p + \nabla \cdot (\varepsilon\vec{\tau}) + \varepsilon\vec{B}f - \left( \frac{\varepsilon^2\mu}{K}\vec{v} + \frac{\varepsilon^3C_2}{2}\rho|\vec{v}|\vec{v} \right) \quad (3.30)$$

O último termo da equação 3.30 representa as forças de arraste viscoso e inerciais impostas pelas paredes dos poros sobre o fluido (Bird et al. 2002).

O *software* ANSYS FLUENT assume que as entradas para os coeficientes de resistência são baseados em correlações empíricas bem estabelecidas que, normalmente, são baseadas em velocidade superficial. Portanto, converte automaticamente as entradas dos coeficientes de resistência para aqueles que são compatíveis com a formulação para velocidade intersticial (Ansys Fluent 2009).

Assim, meios porosos são modelados por meio da adição de um termo fonte na equação da continuidade e quantidade de movimento. O termo fonte é composto de duas partes: um termo de perdas viscosas (o primeiro termo do lado direito da equação 3.31), e outro termo representando as perdas inerciais (o segundo termo no lado direito da equação 3.31):

$$S_i = \sum_{j=1}^3 D_{ij}\mu v_j + \sum_{j=1}^3 C_{ij} \frac{1}{2}\rho|v|v_j \quad (3.31)$$

onde  $S_i$  é o termo fonte na dimensão  $i$  ( $x$ ,  $y$  ou  $z$ ) da equação de quantidade de movimento,  $|v|$  é o módulo da velocidade,  $D$  e  $C$  são matrizes prescritas. Este termo fonte de quantidade de movimento contribui para o gradiente de pressão na matriz porosa, criando uma queda de pressão proporcional à velocidade do fluido (ou velocidade ao quadrado) no meio poroso.

Calcula-se o termo fonte de quantidade de movimento com a Equação 3.32 para o caso de região porosa homogênea.

$$S_i = -\left(\frac{\mu}{\alpha} v_j + C_2 \frac{1}{2} \rho |v| v_j\right) \quad (3.32)$$

onde  $\alpha$  é a permeabilidade e  $C_2$  é o fator de resistência inercial,  $D$  e  $C$  neste caso correspondem a matriz diagonal com  $\frac{1}{\alpha}$  e  $C_2$ , respectivamente, nas diagonais (e zero, para os outros elementos).

Em regime de escoamento laminar através de meios porosos, a queda de pressão é tipicamente proporcional à velocidade e a constante  $C_2$  pode ser considerada como sendo zero. Desprezando a aceleração convectiva e a difusão, do modelo para meios porosos, reduz-se à Equação 3.33, estabelecida como Lei de Darcy.

$$\nabla p = -\frac{\mu}{\alpha} \vec{v} \quad (3.33)$$

A queda de pressão calculada pelo ANSYS FLUENT em cada uma das três direções coordenadas ( $x$ ,  $y$  e  $z$ ) dentro da região porosa é dada pelas Equações 3.34 a 3.36, respectivamente.

$$\nabla p_x = \sum_{j=1}^3 \frac{\mu}{\alpha_{xj}} v_j \Delta n_x \quad (3.34)$$

$$\nabla p_y = \sum_{j=1}^3 \frac{\mu}{\alpha_{yj}} v_j \Delta n_y \quad (3.35)$$

$$\nabla p_z = \sum_{j=1}^3 \frac{\mu}{\alpha_{zj}} v_j \Delta n_z \quad (3.36)$$

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Mecanismo cinético

Com base nos resultados de eletro-oxidação de glicerol presentes na literatura que propõem possíveis rotas reacionais e produtos obtidos diversos, buscamos desenvolver o mecanismo reacional para o estudo.

Propomos dois modelos: Um modelo simplificado denominado idealizado, que assume a oxidação completa do glicerol, e um modelo com maior complexidade, denominado realístico, que considera a oxidação catalítica do glicerol por adsorção de espécies na superfície do catalisador assumindo a oxidação parcial (Nordlund e Lindbergh 2002).

#### 4.1.1 Modelo idealizado

O modelo idealizado assume a oxidação completa do glicerol em meio alcalino, isto é, a ruptura de todas as ligações C-C na molécula de glicerol gerando como produtos dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), água (H<sub>2</sub>O) e elétrons (e<sup>-</sup>), como apresentado na Equação (4.1):



A relação entre densidade de corrente ( $j$ ) e sobrepotencial ( $\eta$ ), nesse caso, é dada pela equação de Tafel, apresentada com índice ( $A$ ) a reação de oxidação de glicerol (*glycerol oxidation reaction*, GOR) no ânodo e ( $C$ ) a reação de redução de oxigênio (*oxygen reduction reaction*, ORR) no cátodo:

$$j_{\text{ideal},A} = -j_{0,A} \left( \frac{C_{\text{GLI}}}{C_{\text{GLI,ref}}} \right) \left[ \exp \left( \frac{\beta_A F}{RT} \eta_A \right) \right] \quad (4.2)$$

$$j_{\text{ideal},C} = j_{0,C} \left( \frac{C_{\text{O}_2}}{C_{\text{O}_2,\text{ref}}} \right) \left[ \exp \left( \frac{-\beta_C F}{RT} \eta_C \right) \right] \quad (4.3)$$

onde  $j_0$  é a densidade de corrente de troca,  $\beta$  é o coeficiente de transferência.

Os parâmetros foram ajustados aos resultados experimentais como mostrado no Apêndice A.1. Os parâmetros utilizados na modelagem matemática da cinética eletroquímica relativos ao modelo idealizado estão elencados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Parâmetros utilizados na modelagem matemática da cinética eletroquímica relativos ao modelo idealizado.

Parâmetro	Símbolo	Valor	Referência
Densidade de corrente de troca anódica	$j_{0,A}$	4,0 A m <sup>-2</sup>	(HAN et al. 2014)
Densidade de corrente de troca catódica	$j_{0,C}$	0,31 A m <sup>-2</sup>	(HAN et al. 2014)
Coefficiente de transferência anódico	$\beta_A$	0,34	Calculado
Coefficiente de transferência catódico	$\beta_C$	0,66	Calculado
Resistência da membrana	$R_{mem}$	2,85 10 <sup>-5</sup> Ω m <sup>2</sup>	(SOUSA et al. 2008)
Potencial de circuito aberto (OCV)	$E_0$	1,05 V	Admitido
Constante de Faraday	F	96.485,3 A s mol <sup>-1</sup>	-
Constante universal dos gases	R	8,314 V C K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	-
Temperatura	T	333,15 K	-

#### 4.1.2 Modelo realístico

Para formulação do modelo realístico admitiu-se que a oxidação catalítica parcial do glicerol ocorra por adsorção de espécies na superfície do catalisador de platina (Pt), com processo em meio alcalino, gerando os seguintes produtos: Gliceraldeído (GLD - C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>), Ácido Glicérico (AGE - C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>), Ácido Tartrônico (ATA - C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>), Ácido Glicólico (AGO - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>), Ácido Metanóico (AME - CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), Ácido Oxálico (AOX - C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) e elétrons (e<sup>-</sup>).

Estes produtos são baseados nas rotas reacionais apresentadas por Kwon *et al.* (2011) na figura 3.2.

Tendo em vista que há um equilíbrio entre a formação de Gliceraldeído e Di-hidroxiacetona, como sugere (Demirel et al. 2007), podendo-se assumir que ocorre o deslocamento do equilíbrio para formação de Gliceraldeído pela presença superior de ácido glicérico (como constado em seu trabalho, aliado à confirmação de (Kwon et al. 2011) da elevada concentração de ácido glicérico e reduzida formação de Di-hidroxiacetona, como mostra a Figura 4.1), eliminamos a rota inferior de formação de di-hidroxiacetona e seus produtos.

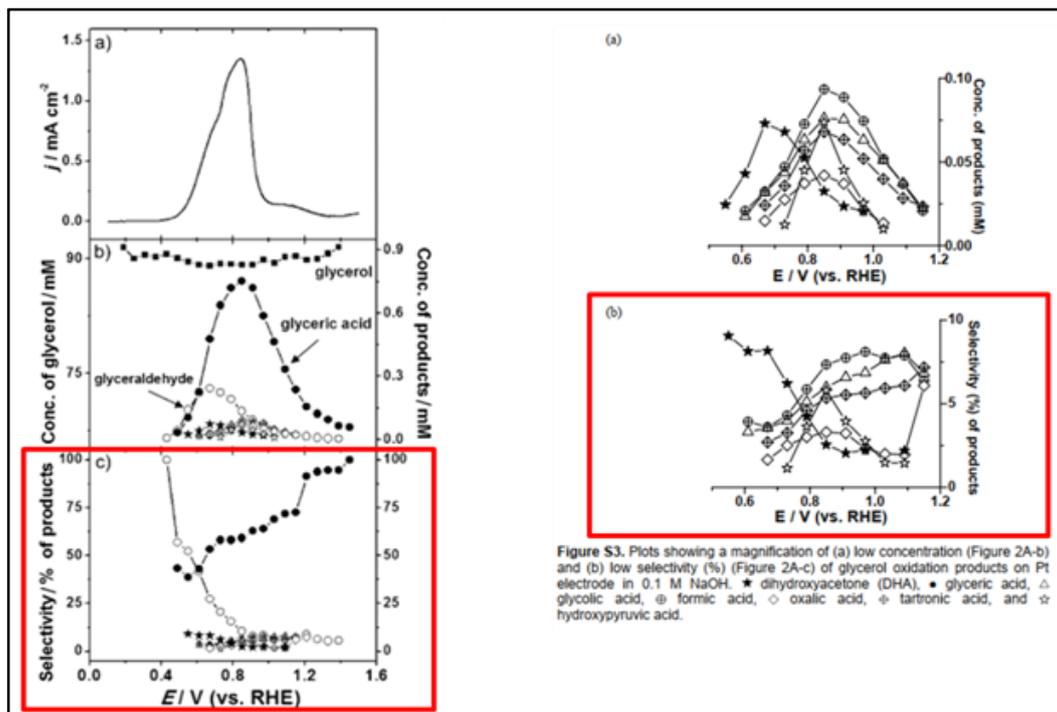
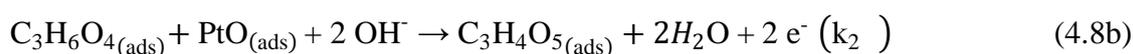
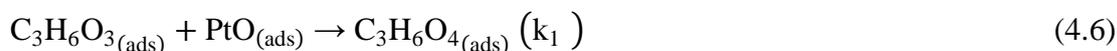
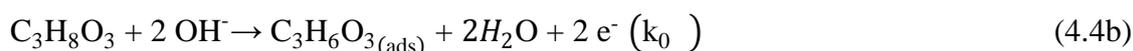
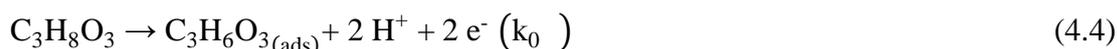
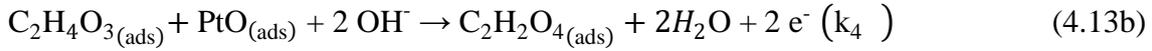
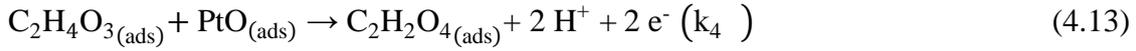
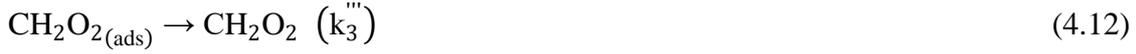


Figura 4.1 – Oxidação do glicerol em meio alcalino sobre catalisador de platina retirada do trabalho de (Kwon 2011), com destaque para seletividade nos quadros vermelhos.

Com isso, as seguintes etapas cinéticas para o modelo realístico estão apresentadas pelas Equações (4.4) a (4.15), considerando apenas a formação/consumo de oxigênio adsorvido sobre o catalisador de platina como reação reversível.





Realizamos o balanço de massa das espécies adsorvidas com base nas etapas cinéticas admitidas e suas simplificações resultando no sistema de equações 4.16 a 4.22. Considerando a hipótese do estado estacionário, onde  $\left(\frac{d\theta_i}{dt}\right) = 0$ , as frações de cobertura podem ser obtidas, pela resolução do sistema de equações lineares, em função de um sobrepotencial anódico.

$$\Gamma \frac{d\theta_{GLD}}{dt} = k_0 C_{GLI} (1 - \sum \theta) e^{\left(\frac{\beta_1 F}{RT} \eta\right)} - k_0'' \theta_{GLD} - k_1 \theta_{GLD} \theta_{PtO} \quad (4.16)$$

$$\Gamma \frac{d\theta_{AGE}}{dt} = k_1 \theta_{GLD} \theta_{PtO} - k_1'' \theta_{AGE} - k_2 \theta_{AGE} \theta_{PtO} e^{\left(\frac{\beta_2 F}{RT} \eta\right)} - k_3 \theta_{AGE} \theta_{PtO} \quad (4.17)$$

$$\Gamma \frac{d\theta_{ATA}}{dt} = k_2 \theta_{AGE} \theta_{PtO} e^{\left(\frac{\beta_2 F}{RT} \eta\right)} - k_2'' \theta_{ATA} \quad (4.18)$$

$$\Gamma \frac{d\theta_{AGO}}{dt} = k_3 \theta_{AGE} \theta_{PtO} - k_3'' \theta_{AGO} - k_4 \theta_{AGO} \theta_{PtO} e^{\left(\frac{\beta_3 F}{RT} \eta\right)} \quad (4.19)$$

$$\frac{\Gamma d\theta_{AME}}{dt} = k_3 \theta_{AGE} \theta_{PtO} - k_3''' \theta_{AME} \quad (4.20)$$

$$\frac{\Gamma d\theta_{AOX}}{dt} = k_4 \theta_{AGE} \theta_{PtO} e^{\left(\frac{\beta_3 F}{RT} \eta\right)} - k_4'' \theta_{AOX} \quad (4.21)$$

$$\Gamma \frac{d\theta_{PtO}}{dt} = -k_1 \theta_{GLD} \theta_{PtO} - k_2 \theta_{AGE} \theta_{PtO} e^{\left(\frac{\beta_2 F}{RT} \eta\right)} - k_3 \theta_{AGE} \theta_{PtO} - k_4 \theta_{AGO} \theta_{PtO} e^{\left(\frac{\beta_3 F}{RT} \eta\right)} + k_5 (1 - \sum \theta) e^{\left(\frac{\beta_5 F}{RT} \eta\right)} - k_5' \theta_{PtO} e^{\left(\frac{-(2-\beta_5)F}{RT} \eta\right)} \quad (4.22)$$

A resolução para o sistema de equações não lineares é apresentada no Apêndice A, onde o cálculo dos parâmetros cinéticos e da fração de cobertura é realizado com auxílio da função *fmincon*. Um algoritmo de otimização que permite a inserção de restrições, neste caso, a variação das constantes cinéticas com base no comportamento de seletividade para cada componente (Kwon 2011).

Para a região catódica (em ambos os modelos), em razão da alta velocidade de escoamento do oxigênio ( $O_2$ ), promovida pela pressurização do sistema, a permeabilidade do gás é alta e a concentração na camada catalítica, camada difusora e canais de escoamento permanece inalterada mesmo havendo seu consumo na RRO. Admitindo esta hipótese, a razão  $\left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2,ref}}\right)$  é dada como constante o que permite simplificar a equação (4.3) e rearranjar os termos para calcular o sobrepotencial catódico, na forma:

$$\eta_c = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left( \frac{j_{ideal,c} C_{O_2,ref}}{j_{0,c} C_{O_2}} \right) \quad (4.23)$$

Para quantificar o potencial da célula,  $V_{cel}$ , a equação (4.24) foi utilizada, onde  $E_0$  é o potencial de circuito aberto (*open-circuit voltage*, OCV),  $R_{mem}$  é a resistência de contato da membrana.

$$V_{cel} = E_0 - |\eta_A| - |\eta_c| - R_{mem} j \quad (4.24)$$

## 4.2 Obtenção da geometria e malha para as simulações

A geometria estabelece os critérios físicos da simulação (paredes, entrada, saída, etc.). As etapas de construção seguem a sequência abaixo relacionada:

- a. Construção da geometria do equipamento;
- b. Definição das faces e/ ou volumes;
- c. Aplicação da malha no corpo geométrico construído e determinação do tipo e tamanho das células (quadrangular, tetraédrica, hexaédrica ou híbrida);
- d. Definição das paredes, interiores, entradas e saídas do equipamento;
- e. Conversão do arquivo contendo a malha em uma extensão reconhecida pelo software;

f. Uma vez lido o arquivo, definição das condições de contorno, dos modelos e dos tipos de algoritmos de solução numérica a serem adotados.

O domínio computacional incluiu diversas regiões da célula a combustível estudada. Estas regiões foram incorporadas no intuito de captar efeitos característicos, como escoamento e permeabilidade, transferência de massa, carga, etc.

Uma ilustração esquemática da DGFC é apresentada na Figura 3.3, enquanto a geometria real construída no software ANSYS é apresentada na Figura 4.2.

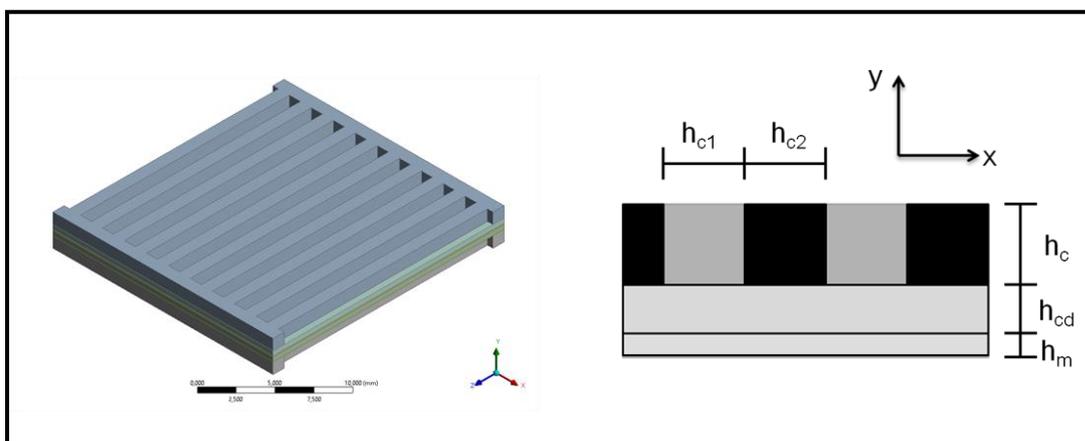


Figura 4.2 – Geometria real construída no software ANSYS.

As medidas para construção da geometria são apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Medidas para construção da geometria da célula.

Dimensão	Símbolo	Valor (mm)
Altura do canal	$h_c$	1,0
Largura do canal em x	$h_{c1}$	1,0
Comprimento da curva	$h_{c2}$	1,0
Altura da camada difusora	$h_{cd}$	0,4
Altura da membrana	$h_m$	0,08
Largura total em x	-	20
Comprimento total em z	-	21

A geometria da DGFC neste modelo é composta por canal de escoamento ( $1,0 \times 1,0 \text{ mm}^2$ ) com configuração em paralelo, camada difusora (espessura de 0,4 mm), membrana de troca aniônica (espessura de 0,08 mm) e camada catalítica (admitida como condição de contorno).

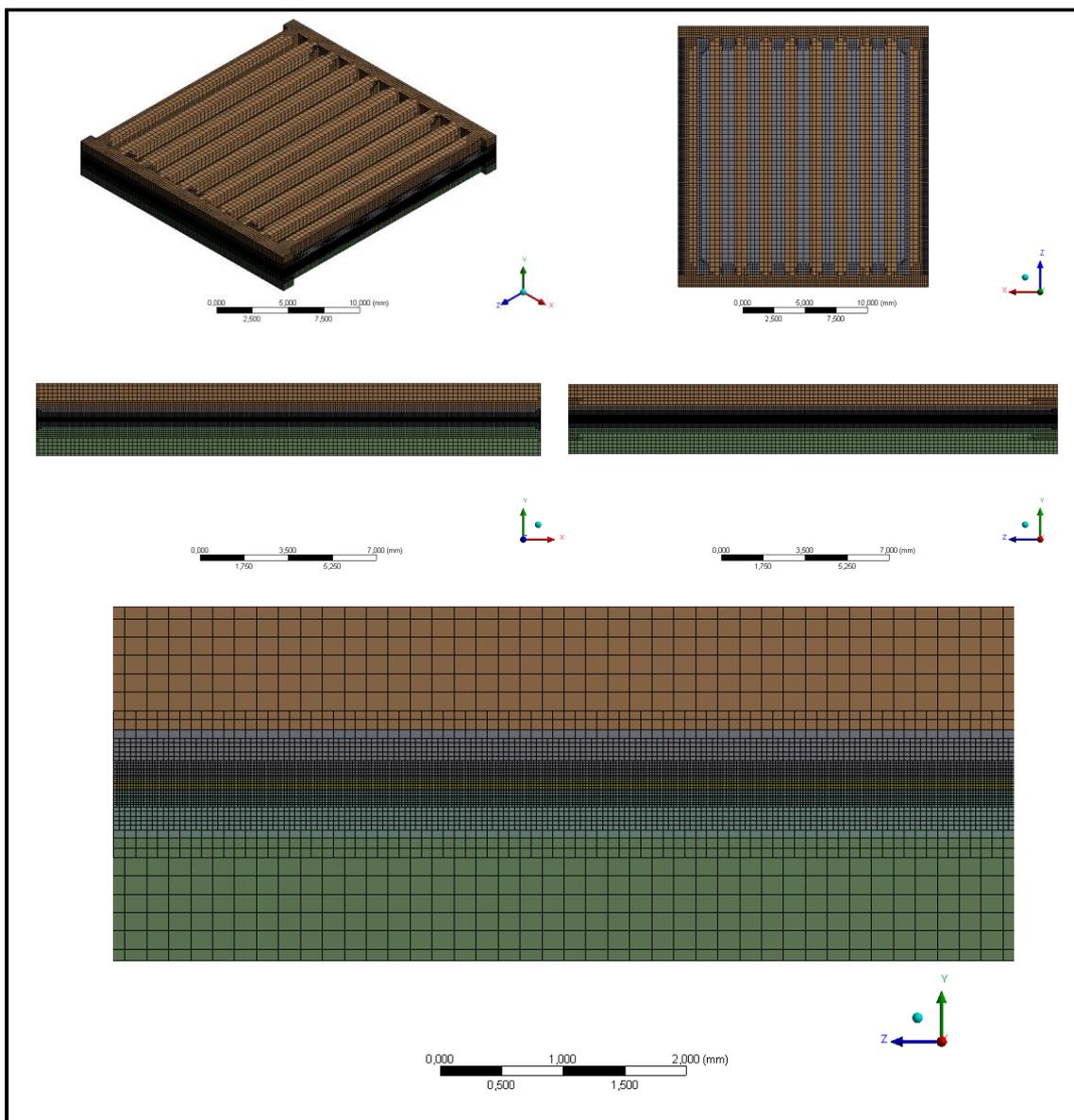


Figura 4.3 – Detalhes da malha computacional utilizada na geometria.

A malha computacional, ilustrada na Figura 4.3, é composta por elementos hexagonais regulares, com refino na região geométrica da membrana, possuindo aproximadamente 600 mil elementos. A relação de aspecto e qualidade ortogonal são próximas de 1.

### 4.3 Coleta de resultados

Para facilitar posterior visualização e análise dos resultados das simulações computacionais, algumas regiões foram selecionadas. Assim, seis planos foram inseridos à geometria: Plano 1 (P1), corte que divide ao meio os canais de escoamento

do ânodo na direção y; Plano 2 (P2), corte que divide ao meio a camada difusora do ânodo na direção y; Plano 3 (P3), corte adjacente à interface catalítica anódica na direção y; Plano 4 (P4), corte em 0,5 mm na direção z, focando detalhar a região de entrada do anodo; Plano 5 (P5), corte em 10,5 mm, na direção z; Plano 6 (P6), corte em 20,5 mm na direção z, focando detalhar a região de saída do ânodo, na direção z.

A Figura 4.4 apresenta os seis planos na geometria do trabalho e as seções especificando cada plano.

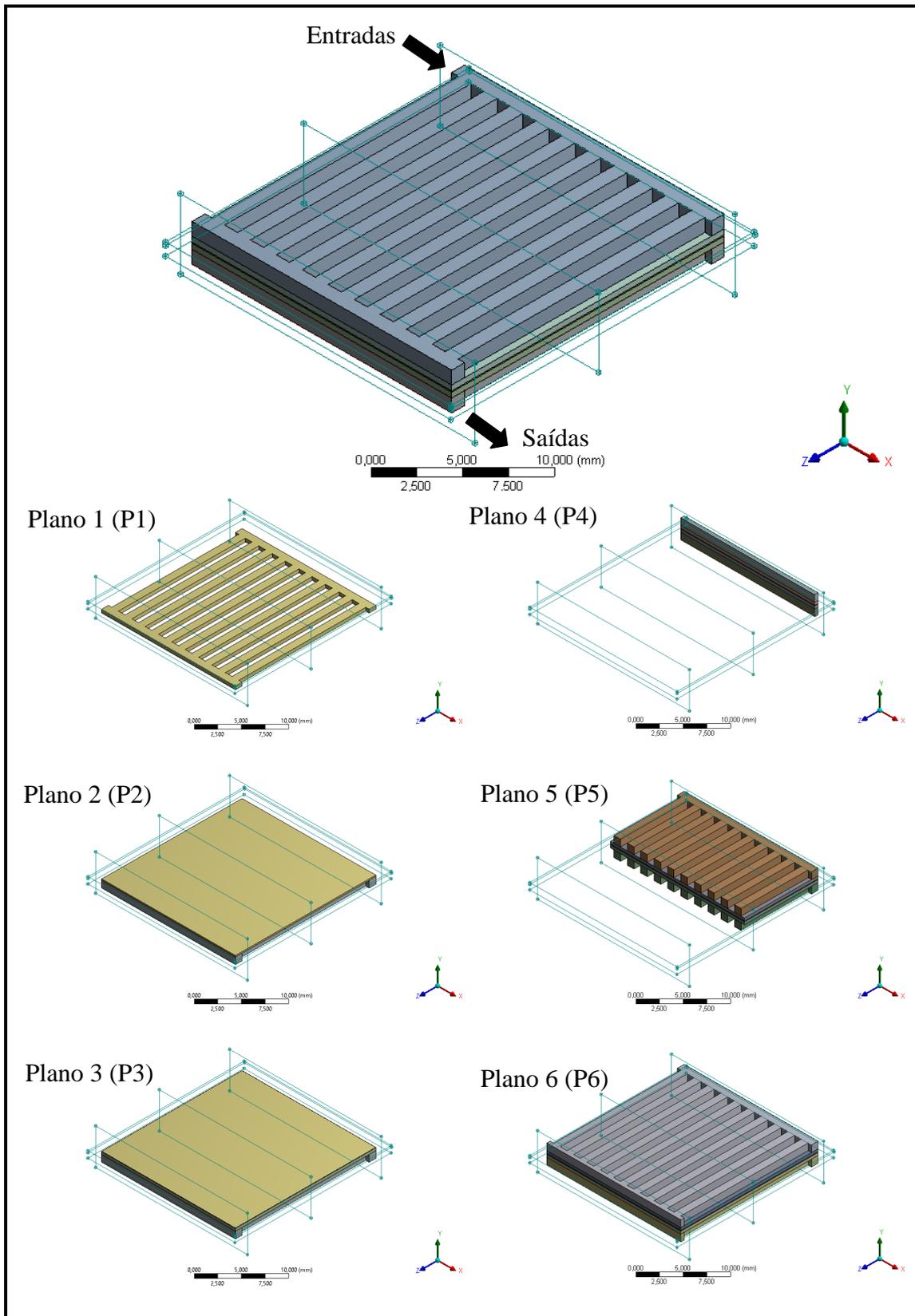


Figura 4.4 – Detalhes das regiões para coleta de resultados das simulações.

#### **4.4 Abordagem do problema**

A obtenção da solução numérica de qualquer problema físico requer inicialmente a habilidade da criação do modelo matemático correspondente. O modelo matemático deve ser tal que possa ser resolvido com tempos de computação não proibitivos e que os resultados representem adequadamente o fenômeno físico em consideração (Maliska 2004).

Em suma, para as simulações deste trabalho foi adotado um modelo que engloba fenômenos de transferência de quantidade de movimento, obedecendo a conservação de massa no sistema. As simulações foram realizadas considerando regime permanente, sendo que alguns parâmetros foram ajustados especificamente. A solução numérica foi obtida através do software FLUENT/ANSYS, sendo baseada no método dos Volumes Finitos (FLUENT 2006).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Cinética Eletroquímica

#### 5.1.1 Modelo ideal

Inicialmente, dados experimentais disponíveis de densidade de corrente versus potencial da célula foram utilizados para ajustar os parâmetros do modelo ideal da oxidação do glicerol no ânodo. A Figura 5.1 apresenta as curvas de polarização em célula com o resultado experimental e o modelo ideal ajustado heurísticamente.

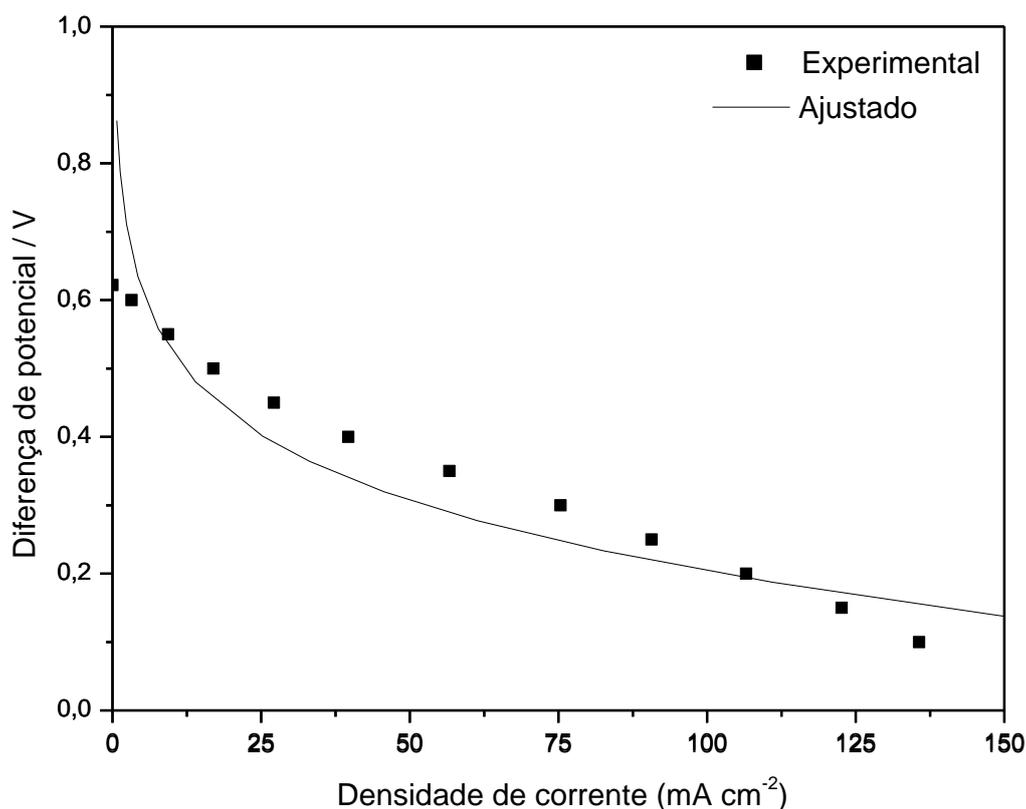


Figura 5.1 – Comparativo entre curvas de polarização em célula obtidas experimental e ajustada a equação de Tafel. 60 °C.

Por meio da comparação entre resultados experimentais e de modelagem para uma curva de polarização completa é perceptível uma boa concordância entre as previsões obtidas através do modelo idealizado e os resultados experimentais, principalmente na faixa intermediária de potencial da célula. A Figura 5.2 apresenta, separadamente, os sobrepotenciais anódicos e catódicos obtidos pelo ajuste à equação de Tafel.

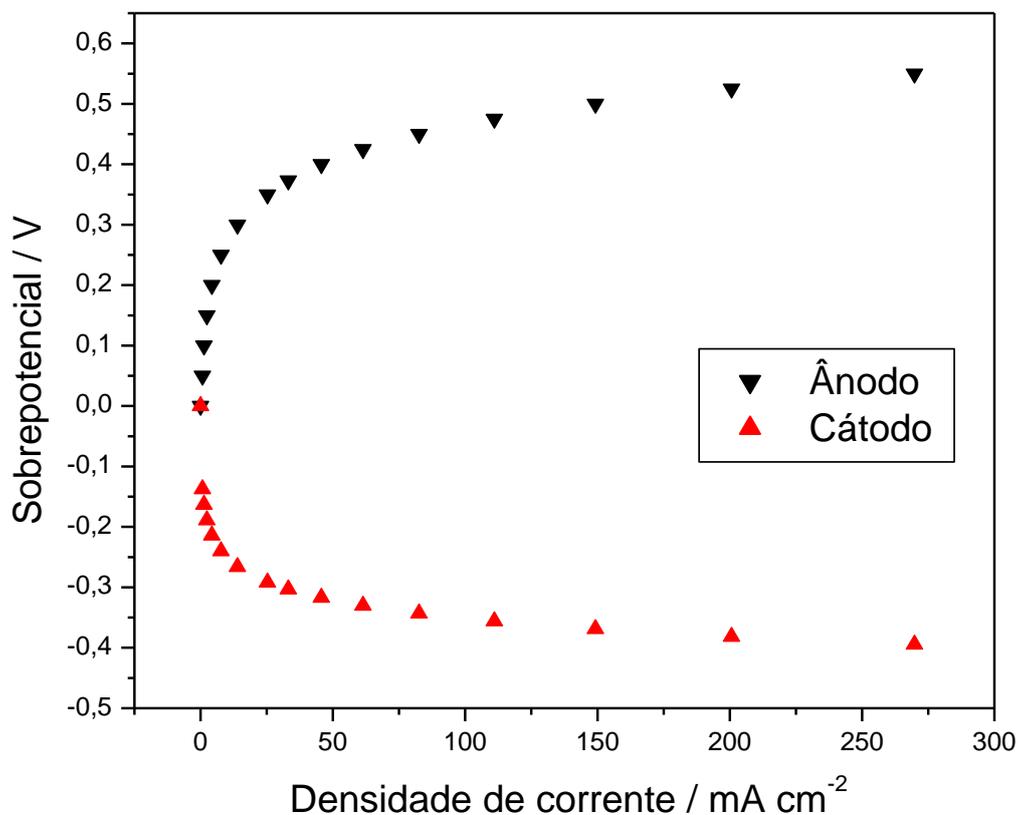


Figura 5.2 – Densidade de corrente ( $\text{mA cm}^{-2}$ ) versus Sobrepotencial (V) do Ânodo e do Cátodo.

### 5.1.2 Modelo realístico

O ajuste dos parâmetros cinéticos e eletroquímicos ( $k_0, k_0'', k_1, k_1'', k_2, k_2'', k_3, k_3'', k_3''', k_4, k_4'', k_5, k_5', \beta_1, \beta_2, \beta_3$  e  $\beta_5$ ) ocorreu com critérios de convergência apurados e as limitações impostas para evitar a convergência para situações sem significado físico correspondente. As frações de cobertura para o modelo realístico proposto na seção 4.1.2 foram obtidas mediante a resolução do sistema de equações não-lineares. Para isso, um algoritmo empregando a função *fmincon* do Matlab foi utilizado, como apresentado com detalhes no apêndice A.2.

Na Figura 5.3 são apresentadas as frações de cobertura dos componentes considerados neste trabalho, resultantes do ajuste realizado no Matlab.

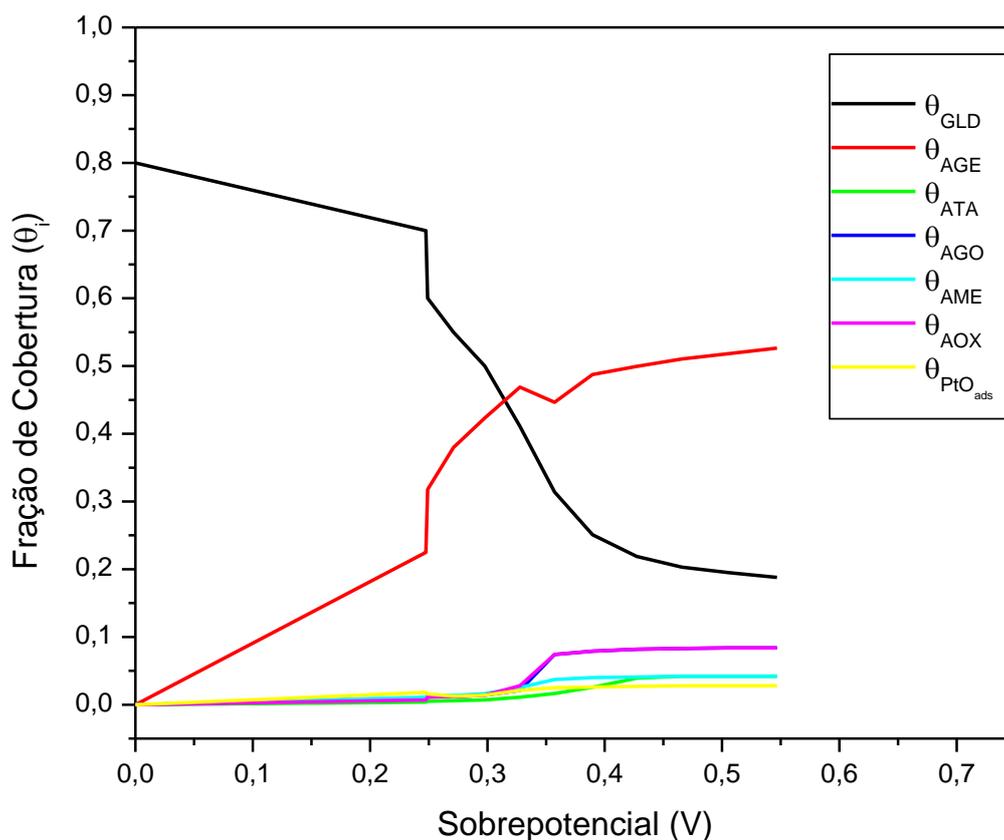


Figura 5.3 – Frações de cobertura das espécies químicas adsorvidas sobre o catalisador resultante do ajuste de parâmetros para eletro-oxidação do glicerol.

É perceptível que o comportamento das frações de cobertura das espécies químicas tem coerência com a rota reacional proposta considerando a concorrência entre os vários subprodutos. O Gliceraldeído surge como produto principal da eletro-oxidação desde o potencial inicial com alta fração de cobertura e decai, linearmente, até 0,25 V, pela concorrência direta com a formação de Ácido Glicérico, passando a ser consumido para a formação dos demais produtos e seguindo em diminuição até o sobrepotencial final. Os outros componentes apresentam apenas traços muito reduzidos de suas presenças até o sobrepotencial de 0,32 V, onde a fração de cobertura destes componentes tende a aumentar e há uma inflexão na curva do Ácido Glicérico, que passa a ser consumido para formação dos produtos menores e mais oxidados, porém se restabelece pelo maior consumo de Gliceraldeído, passando o Ácido Glicérico a ser o produto principal na segunda metade da reação de oxidação de glicerol.

Ainda, como não encontrando resultados de simulação na literatura para eletro-oxidação incompleta do glicerol com uma ampla gama de espécies envolvidas como neste trabalho, estes resultados são importantes pela quantificação de cada uma das espécies e sua participação no decorrer da reação de oxidação do glicerol em conformidade com estudo experimental (Kwon 2011), que apresenta a seletividade para alguns componentes. Há semelhança qualitativa entre o comportamento da fração de cobertura e a seletividade de alguns componentes em comum em função da variação de potencial.

Os valores dos parâmetros cinéticos e eletroquímicos obtidos são elencados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Constantes cinéticas e coeficientes de transferência do modelo realístico resultantes do ajuste aos dados experimentais.

Constante cinética ( $k_i$ )	Valor	Coefficiente de transferência ( $\beta_i$ )	Valor
$k_0$	$3,40 \times 10^{-9} \text{ m s}^{-1}$	$\beta_1$	0,40
$k_0''$	$3,23 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$\beta_2$	0,28
$k_1$	$6,80 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$\beta_3$	0,35
$k_1''$	$6,80 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$\beta_5$	0,45
$k_2$	$1,65 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$		
$k_2''$	$4,00 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$		
$k_3$	$5,79 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$		
$k_3''$	$2,00 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$		
$k_3'''$	$2,00 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$		
$k_4$	$1,50 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$		
$k_4''$	$3,51 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$		
$k_5$	$2,00 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$		
$k_5'$	$1,00 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$		

Houve um recálculo do parâmetro  $k_5'$ , uma vez que inicialmente havia sido considerado equacionamento simplificado (usualmente associado à produção de 1 único elétron por reação ou com produção de mais de um elétron, na reação, mas sem a reação inversa). Como a reação 4.15 produz mais do que um elétron e tem o termo de reversibilidade efetivo, a Equação 4.22 conforme apresentada é que é a correta, e  $k_5'$  foi recalculado utilizando a Equação 5.1.

$$k_{(recalculado)} = k_{(ajustado)} e^{\left(\frac{1F}{RT}\eta\right)} \quad (5.1)$$

Esta consideração teria maior importância em um sistema que varia o sobrepotencial. Para os resultados que serão apresentados neste trabalho assumimos um potencial fixo, nas simulações em Fluent, que não contabiliza a variação das constantes cinéticas com o sobrepotencial.

Os resultados dos parâmetros cinéticos e das frações de cobertura calculadas na faixa de sobrepotenciais anódicos de trabalho (0 a 0,5 V) possibilitaram a construção da curva de densidade de corrente da célula e a comparação com os resultados medidos experimentalmente (Figura 5.4).

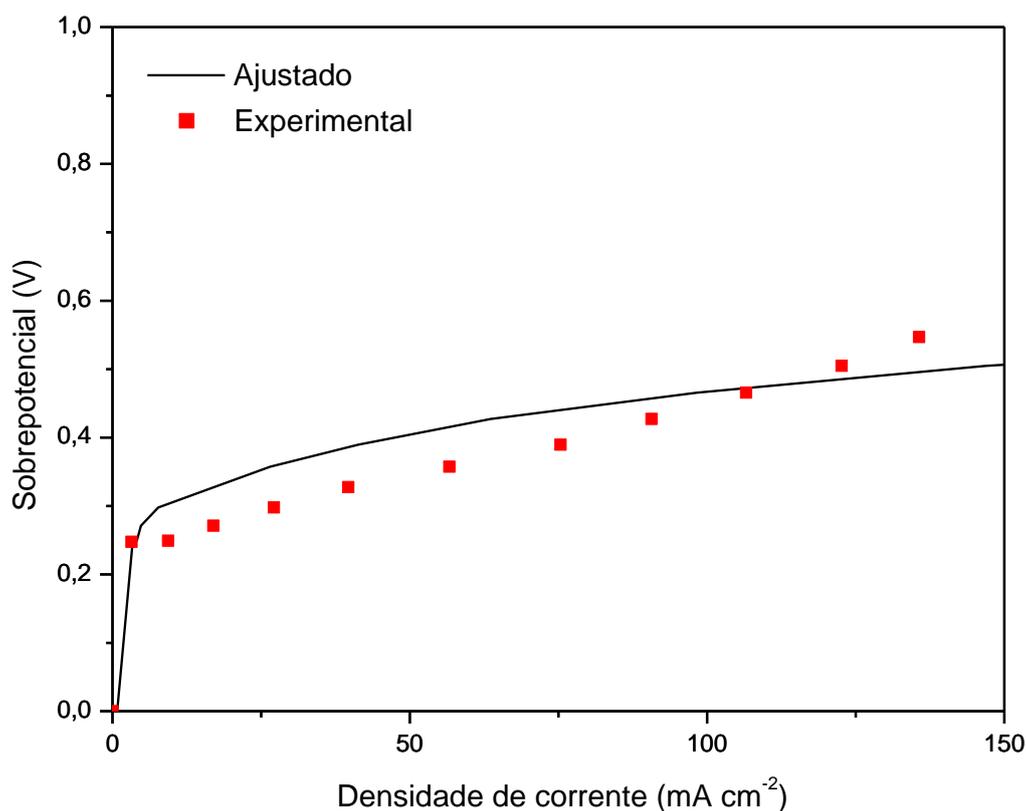


Figura 5.4 – Comparativo entre curvas de polarização em célula, experimental e ajustada, considerando o modelo realístico.

## 5.2 Simulação computacional em Fluent

### 5.2.1 Modelo ideal

Os resultados apresentados das simulações em CFD no *software* Fluent foram obtidos na condição de temperatura de operação em 60 °C, com sobrepotencial anódico de 0,373 V (valor médio dentro da faixa de operação de uma célula a glicerol), velocidade prescrita na entrada do ânodo ( $u_{in} = 0,05 \text{ cm s}^{-1}$ ) e pressão relativa especificada na entrada do cátodo ( $P_{in} \text{ (gauge)} = 3 \text{ atm}$ ). Para saída no ânodo e no cátodo foram estabelecidas pressão prescrita ( $P_{out} \text{ (gauge)} = 0 \text{ atm}$ ).

Para análise da fluidodinâmica no sistema, são apresentados os perfis de velocidade e pressão nos canais de escoamento e camada difusora do ânodo, respectivamente Figura 5.5 e Figura 5.6.

Para os perfis de velocidade é possível afirmar que há uma desaceleração do fluido na região central em relação à velocidade de entrada. Devido à presença de múltiplos canais em paralelo com mesma seção transversal para livre escoamento da solução de glicerol alimentada, observa-se a redução na velocidade entre os canais centrais em comparação aos canais de escoamento das extremidades. Também, a desaceleração da solução no canal de distribuição a partir da entrada e comportamento inverso ao aproximar-se da saída do dispositivo. Para a camada difusora o comportamento da velocidade é semelhante, mesmo não havendo caminho livre idêntico aos canais de escoamento e sendo considerada como uma região porosa ( $\varepsilon = 0,8$ ), indicando assim, que o escoamento da solução nesta região é altamente influenciado pela distribuição de velocidade da solução nos canais de escoamento.

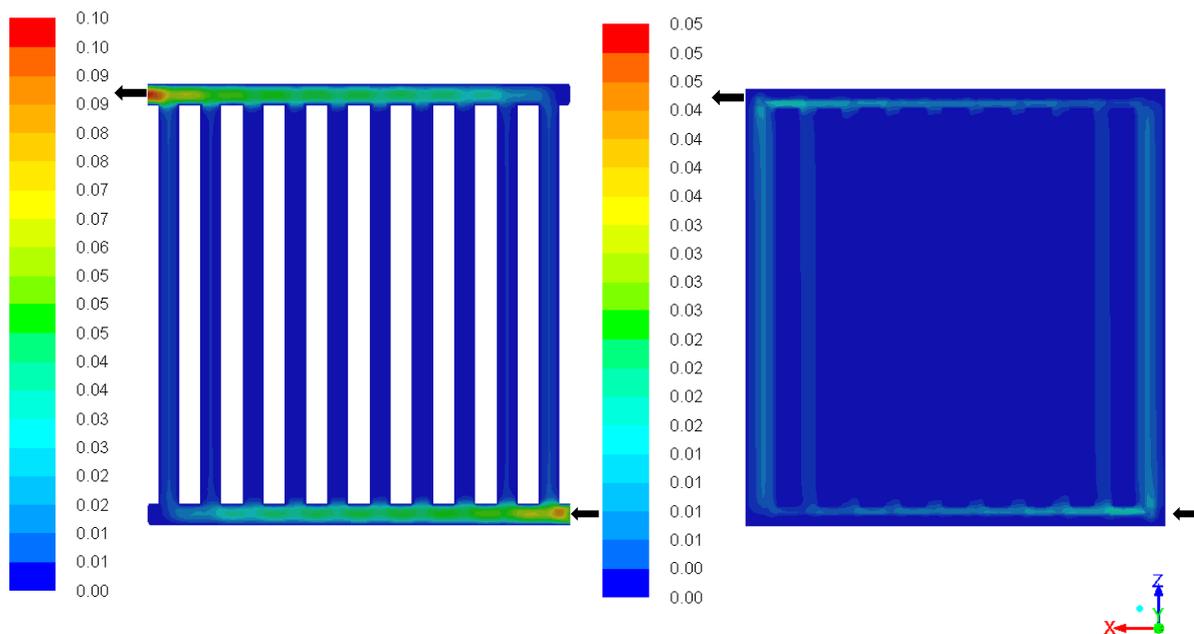


Figura 5.5 – Perfis de velocidade ( $\text{cm s}^{-1}$ ) nos canais de escoamento (P1) e da camada difusora do ânodo (P2).

Em relação aos perfis de pressão constata-se a baixa variação nos canais de escoamento da geometria em paralelo, devido à presença dos diversos canais por onde há liberdade de escoamento. Há um discreto aumento da pressão dos canais de escoamento para a camada difusora para a situação analisada, comportamento previsível devido à condição de escoamento em camadas porosas descrita pela Lei de Darcy. O uso de maior velocidade na entrada favorecerá o aumento no gradiente de pressão entre as camadas e, por consequência, o transporte da solução de glicerol para proximidade da região catalítica, podendo essa correlação de forças interferir no transporte de massa no interior da célula.

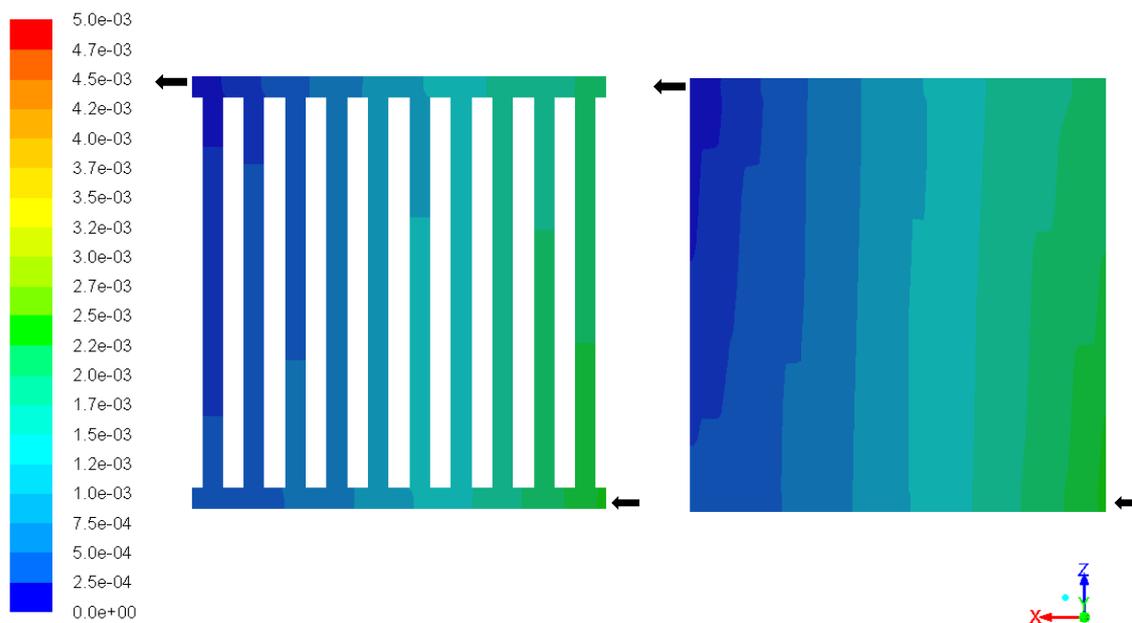


Figura 5.6 – Perfis de pressão relativa (Pa) nos canais de escoamento (P1) e da camada difusora do ânodo (P2).

A Figura 5.7 apresenta o perfil de fração mássica de glicerol em um adjacente à interface catalítica anódica. Verifica-se que há influência da distribuição da solução combustível nos canais de escoamento, como foi inferido anteriormente, implicando no processo de permeação da solução na camada porosa em situação semelhante ao escoamento nos canais, ainda que ausentes, no interior da camada difusora, influência que é sentida até a região próxima da membrana. Assim, considerando que a reação de oxidação do combustível provoca a redução da fração mássica pelo consumo de glicerol que alcança a interface catalítica, o efeito isolado sobre o perfil de fração mássica de glicerol seria esperado como resultando em um plano de fração mássica constante. No entanto, devido aos efeitos da variação de velocidade da solução nos canais de escoamento, a permeação do glicerol acaba sendo afetada e uma menor quantidade do combustível alcança a região central da interface catalítica, sendo quase que totalmente consumido e minorando a fração mássica nesta região. Situação diferente da região adjacente ao canal de distribuição na entrada do anodo, que permanece com fração mássica elevada mesmo havendo consumo do glicerol.

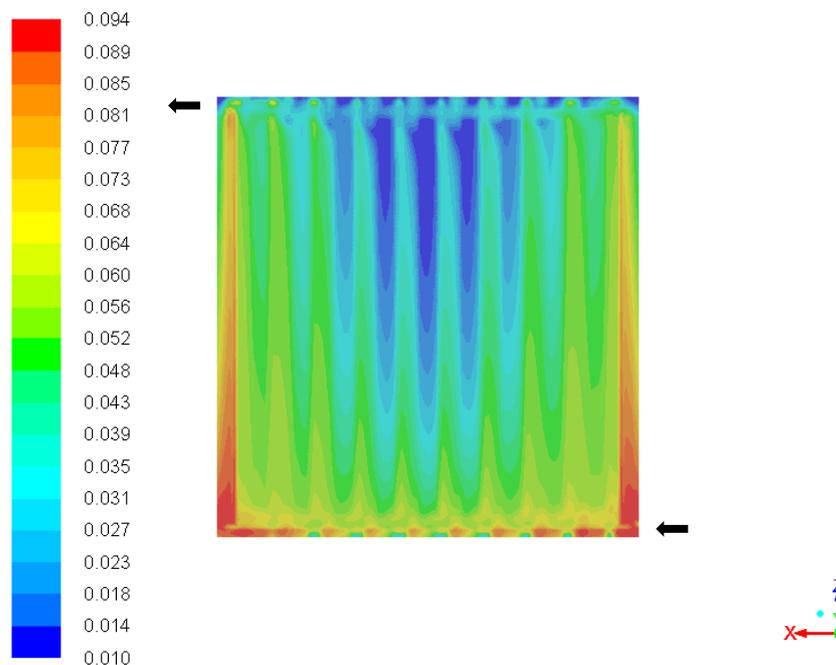


Figura 5.7 – Perfil de fração mássica do glicerol no P3.

As heterogeneidades constatadas na distribuição de velocidade, pressão e fração mássica, influenciariam, da mesma forma, no perfil de distribuição na densidade de corrente para a célula a combustível (Figura 5.8). Realizando a estimativa a partir das concentrações locais, os valores de densidade de corrente alcançados variaram na faixa de 12 a 54 mA cm<sup>-2</sup>, sendo distintos do valor médio estimado a partir do ajuste à equação de Tafel, que para a condição estudada foi 33 mA cm<sup>-2</sup>.

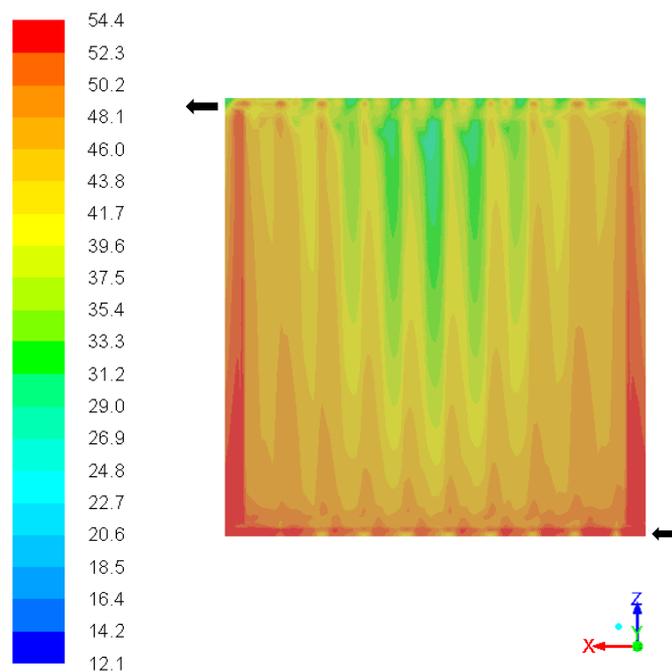


Figura 5.8 – Perfil da densidade de corrente ( $\text{mA cm}^{-2}$ ) no P3.

### 5.2.2 Modelo realístico

As simulações para o modelo realístico ocorrem em condição semelhante à do modelo idealizado. Assim, os resultados apresentados das simulações em Fluent foram obtidos na condição de temperatura de operação em  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com sobrepotencial anódico de  $0,373\text{ V}$  (valor médio dentro da faixa de operação de uma célula a glicerol), velocidade prescrita na entrada do ânodo ( $u_{\text{in}} = 0,05\text{ cm s}^{-1}$ ) e pressão relativa especificada na entrada do cátodo ( $P_{\text{in}}(\text{gauge}) = 3\text{ atm}$ ). Para saída no ânodo e no cátodo foram estabelecidas pressão prescrita ( $P_{\text{out}}(\text{gauge}) = 0\text{ atm}$ ).

Os parâmetros eletroquímicos provenientes do ajuste realizado na seção 5.1.2 foram inseridos ao modelo computacional via UDF, que está apresentada no Apêndice B.1. Assim, a dinâmica reacional de oxidação parcial do glicerol foi modificada em relação ao modelo idealizado.

Os perfis de velocidade de escoamento na célula são importantes para visualizar como a distribuição da solução alimentada se processa, pois um comportamento uniforme de velocidades melhora a entrada do combustível, neste caso o glicerol, e a remoção dos subprodutos, neste evento os seis subprodutos da oxidação parcial. A Figura 5.9 revela o perfil de velocidade em duas regiões, canais de escoamento e camada difusora do ânodo. Estas evidenciam uma distribuição uniforme das velocidades ao longo dos canais de escoamento, ocorrendo perturbações apenas nas regiões de

entrada e saída do dispositivo, que modificam a velocidade do fluido nos canais mais próximos. Na região da camada difusora a velocidade tem impressão semelhante ao comportamento dos canais, com fluido estagnado nas regiões sem contato direto com estes.

Comportamento semelhante de escoamento foi reportado na literatura ao estudar diversas geometrias via simulação em CFX, onde para a geometria em paralelo é possível observar menor velocidade nos canais centrais em comparação aos canais das extremidades (Maia e Sousa Jr 2017).

Este comportamento é reafirmado neste trabalho, com a progressão para a análise da velocidade na região da camada difusora (região porosa), em que a velocidade é influenciada, retirando sua uniformidade, como se canais de distribuição também estivessem presentes.

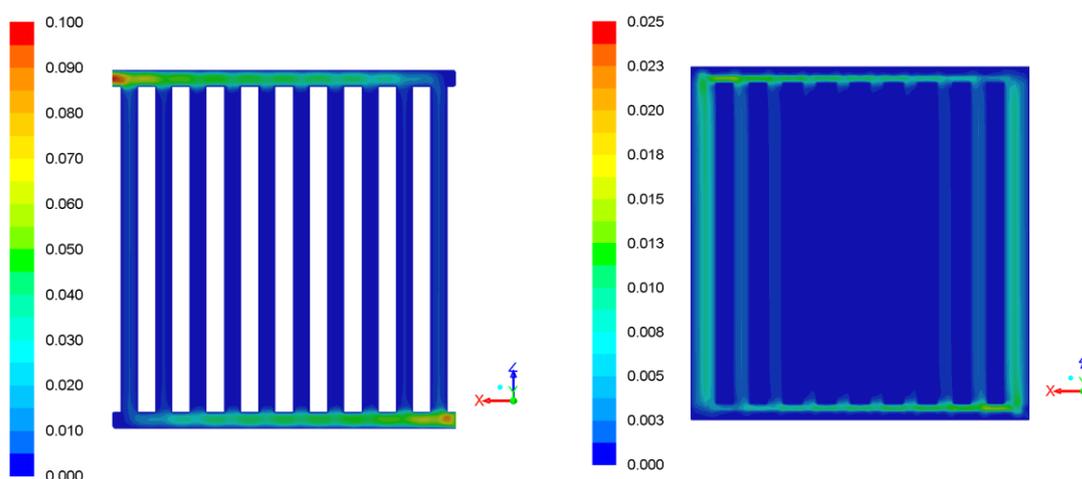


Figura 5.9 – Perfis de velocidade ( $\text{cm s}^{-1}$ ) nos canais de escoamento (P1) e da camada difusora do ânodo (P2).

A análise para os perfis de pressão apresentados na Figura 5.10, resultados para o modelo realístico, são similares aos descritos e apontados na Figura 5.6 do modelo idealizado. Cabe citar que este resultado possui potencial futura aplicação, pois as configurações das geometrias das células podem causar uma má distribuição dos fluxos e concomitante dificuldade na transferência de calor e massa. O estudo de (Maharudrayya et al. 2005) exemplifica bem a importância destes resultados ao avaliar correlações generalizadas para troca de calor, e ainda a queda de pressão como avaliou estatisticamente (Turkmen et al. 2019) para diversas geometrias de canais em DMFCs.

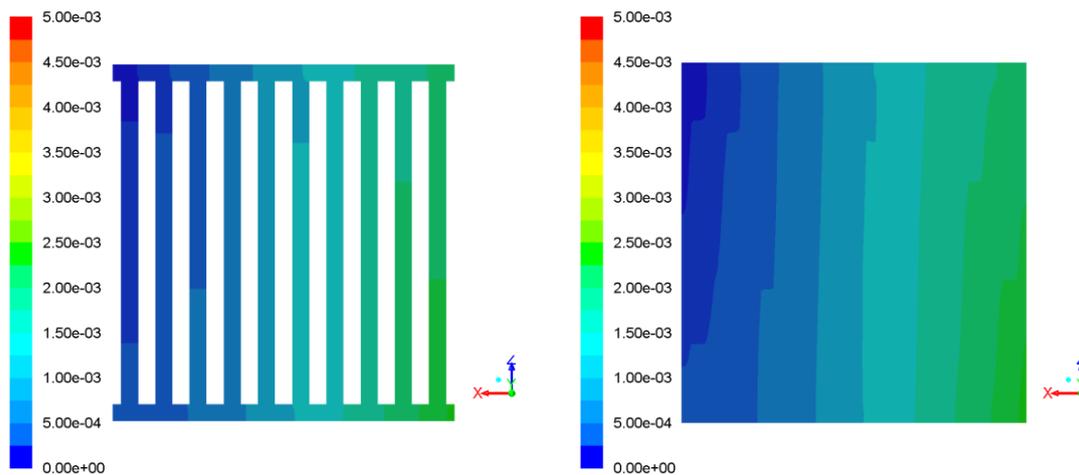


Figura 5.10 – Perfis de pressão relativa (Pa) nos canais de escoamento (P1) e da camada difusora do ânodo (P2).

Partindo para os resultados de distribuição dos componentes da reação parcial de oxidação do Glicerol, primeiramente analisaremos a Figura 5.11, que mostra os perfis de fração mássica para o próprio combustível alimentado, divergindo do comportamento do modelo idealizado, onde há um consumo elevado do glicerol com fração mássica próxima de zero em algumas regiões anódicas. Para o modelo realístico há consumo, porém bem inferior se comparado ao modelo ideal. A fração de Glicerol em P3 logo na entrada da célula é  $9,20 \times 10^{-2}$  e decai até o patamar de  $7,34 \times 10^{-2}$ . Na imagem da fração de Glicerol no plano P4 é perceptível que o consumo ao longo do canal de entrada é responsável pela redução na concentração; na região central, do plano P5, os canais das extremidades permanecem com fração mássica maior e reduzindo ao deslocarmos o foco para análise dos canais centrais. Já na região de saída do plano P6 há certa uniformidade na fração do Glicerol.

Comportamento semelhante foi reportado na literatura por (Maia 2016) ao apresentarem o comportamento fluidodinâmico e de concentração de solução de etanol em diversas geometrias de canais de escoamento, indicando que as regiões de baixa concentração na geometria em paralelo podem ser explicadas pela presença de escoamento preferencial. Ao utilizar o recurso de *streamlines* puderam constatar que o escoamento ocorria, preferencialmente, por certas regiões nos canais de escoamento.

Assim, em decorrência de caminhos preferências para o fluido percorrer, a presença de regiões de menor concentração observadas na Figura 5.11 estão em

concordância com o padrão de escoamento preferencial descrito por (Maia e Sousa Jr 2017).

A menor conversão do glicerol a produtos no modelo que assume reação parcial de oxidação segue a dinâmica encontrada em estudos experimentais como de (Xin et al. 2012) que realizou estudo para geração de ácido mesoxálico e eletricidade em célula de Glicerol. Mesmo utilizando catalisadores com alta seletividade (46 a 65%) não alcançou conversão do glicerol totalmente aos produtos de interesse.

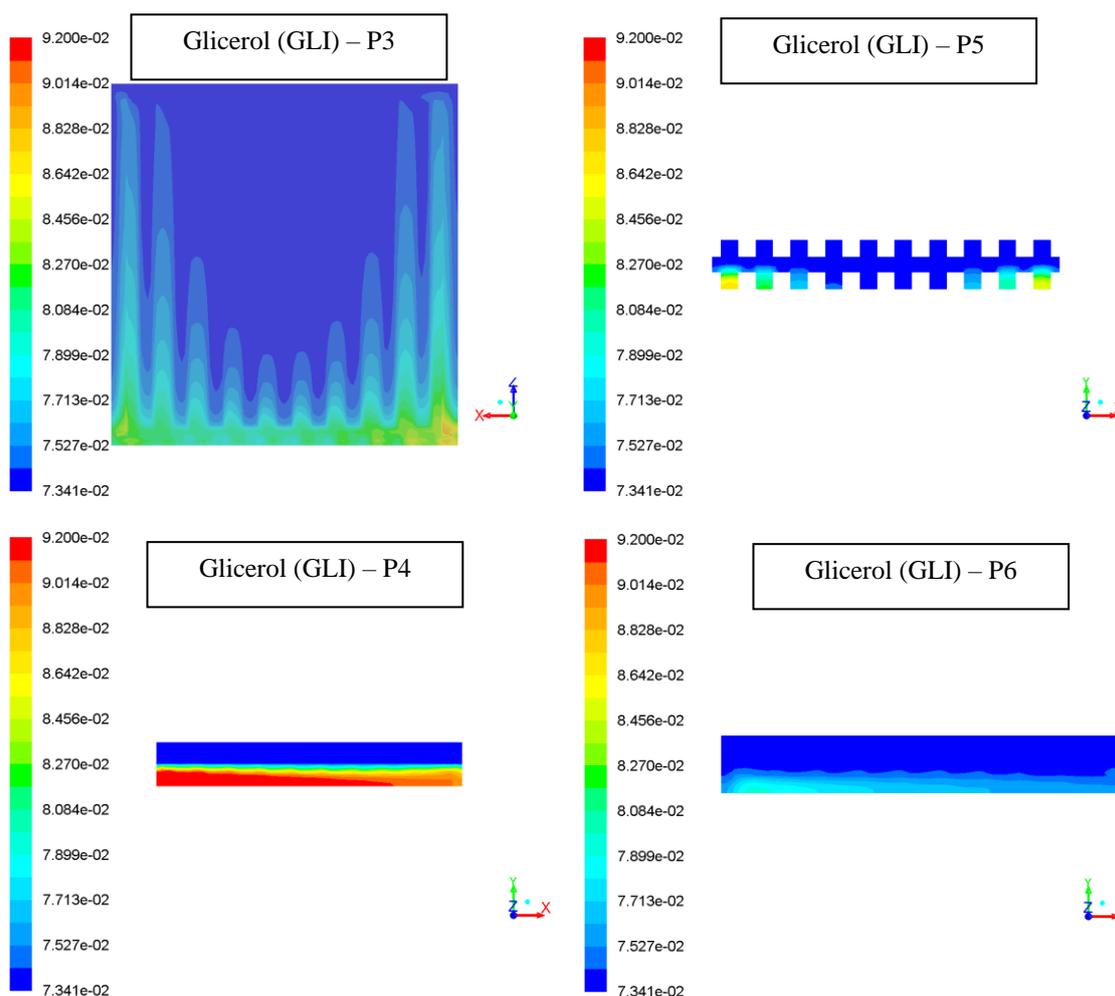


Figura 5.11 – Perfil de fração mássica do Glicerol no P3, P4, P5 e P6.

Passando a apresentar os resultados de fração mássica dos produtos da oxidação parcial do Glicerol, a Figura 5.12 revela como estão distribuídos cada um dos produtos e quantifica sua presença. De forma geral, os produtos têm maior presença na região de saída, pois estão em formação gradual no decorrer no dispositivo.

A utilização de escalas individuais foi escolhida para favorecer a comparação, pois uma escala única tende a esconder os componentes com menor concentração. O Gliceraldeído e Ácido Glicérico são componentes com maior presença, enquanto os outros componentes apresentam traços de sua presença.

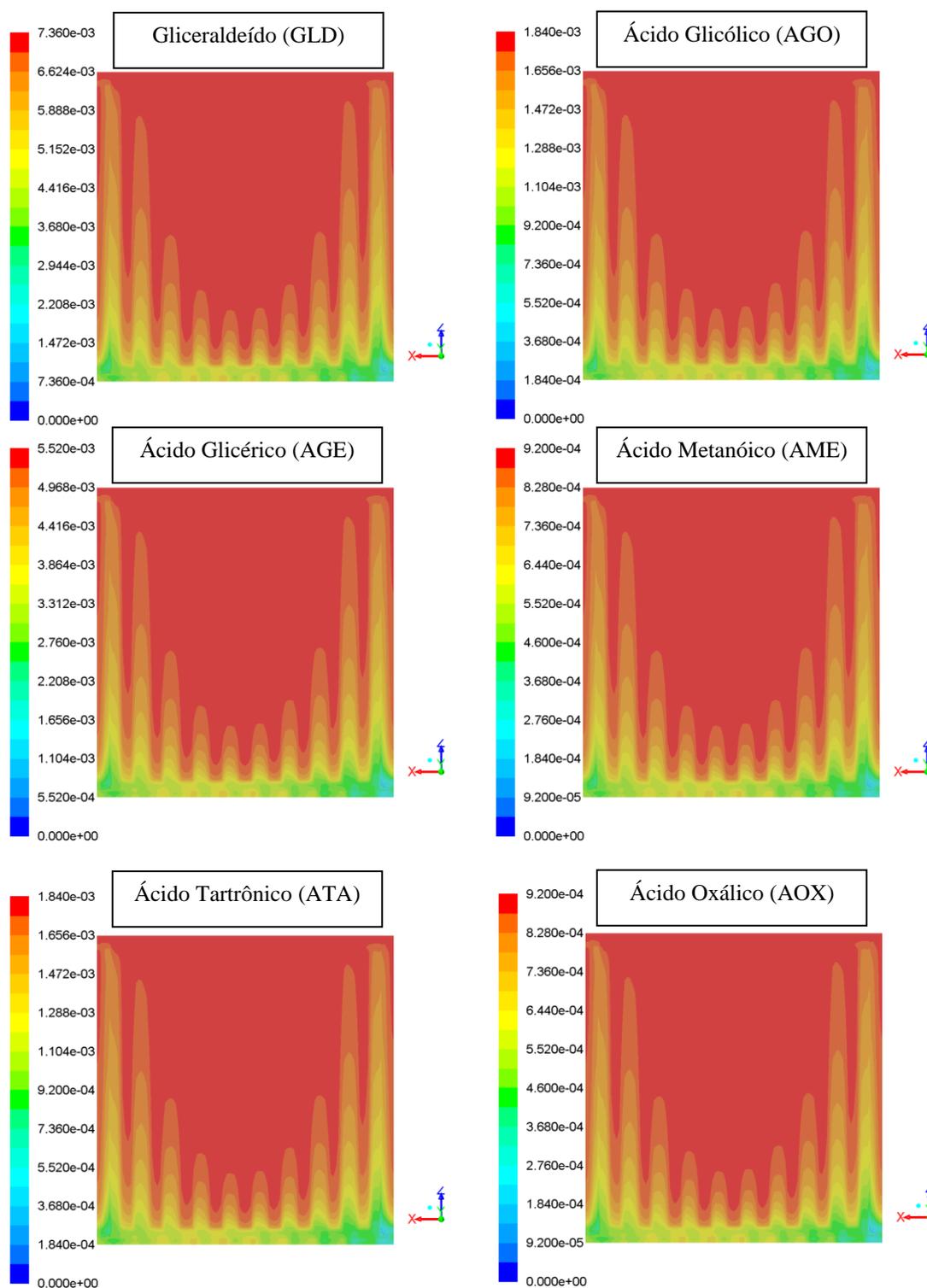


Figura 5.12 – Perfil de fração mássica dos produtos da oxidação parcial do Glicerol no P3.

Ao estimarmos a densidade de corrente para o modelo realístico, uma menor variação entre os valores foi encontrada, que é visível na Figura 5.13 para o perfil de distribuição da densidade de corrente para a célula a combustível. Este resultado pode ser justificado com base no regime de escoamento dos fluidos pela presença de canais de escoamento preferenciais ocasionando uma menor concentração de glicerol disponível na região catalítica, que associada a menor conversão em comparação ao modelo idealizado, explicam a redução nos valores de densidade de corrente no sistema.

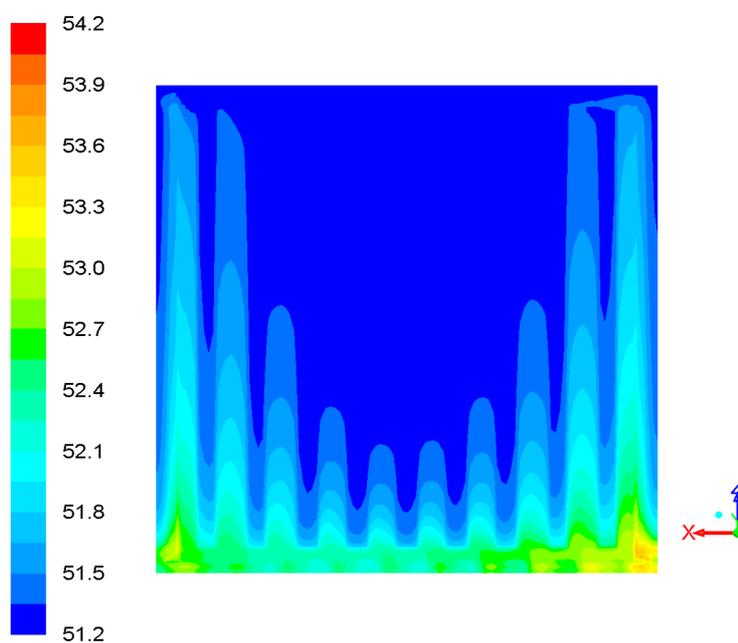


Figura 5.13 – Perfil da densidade de corrente ( $\text{mA cm}^{-2}$ ) para o modelo realístico no P3.

## 6 CONCLUSÃO

Uma formulação foi desenvolvida para descrever de forma abrangente a eletroquímica, hidrodinâmica e transporte de espécies na DGFC. O modelo foi implementado no software CFD comercial Fluent/Ansys. Demonstrou-se que o modelo CFD é capaz de prever características de densidade de corrente, além das distribuições detalhadas de velocidade e composição dos reagentes. Esses dados possibilitam analisar a operação de uma DGFC em detalhes.

Conclui-se a partir dos resultados obtidos por técnica computacional para um modelo idealizado de DGFC que o desempenho desse dispositivo pode ser afetado por sua construção devido a heterogeneidades resultantes da geometria empregada. O trabalho apresenta algumas variáveis importantes avaliadas e como resultante o efeito sobre a densidade de corrente alcançados.

O modelo atual serve como bloco inicial para construção de uma formulação mais abrangente baseada em CFD para DGFC. Para a modificação do modelo reacional para uma abordagem ainda mais realística, a incorporação da equação de energia para resolver a distribuição de temperatura nesse dispositivo e outras melhorias, que favorecerão o estudo de parâmetros operacionais de uma DGFC.

## REFERÊNCIAS

- Ansys Fluent (2009)** Ansys Fluent. ANSYS FLUENT 12 . 0 UDF Manual. *Knowledge Creation Diffusion Utilization*. 15317, April (2009), 724–746.
- Bard e Faulkner (2001)** Allen J. Bard e Larry R. Faulkner. *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons. doi: 10.1016/B978-0-12-381373-2.00056-9.
- Bianchi et al. (2005)** Claudia L. Bianchi et al. Selective oxidation of glycerol with oxygen using mono and bimetallic catalysts based on Au, Pd and Pt metals. *Catalysis Today*. 102–103, (2005), 203–212. doi: 10.1016/j.cattod.2005.02.003.
- Bird et al. (2002)** R. B. Bird et al. Transport Phenomena. *John Wiley & Sons*. 1, 1 (2002), 914.
- Demirel et al. (2007)** S. Demirel et al. Reaction kinetics and modelling of the gold catalysed glycerol oxidation. *Topics in Catalysis*. 44, 1–2 (2007), 299–305. doi: 10.1007/s11244-007-0303-y.
- Dimitratos et al. (2006)** N. Dimitratos et al. 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*. 256, 1–2 (2006), 21–28. doi: 10.1016/j.molcata.2006.04.019.
- Fernández et al. (2012)** Pablo S. Fernández et al. New insights about the electro-oxidation of glycerol on platinum nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes. *Electrochimica Acta*. 66, (2012), 180–187. doi: 10.1016/j.electacta.2012.01.069.
- Gomes et al. (2012)** Janaina Fernandes Gomes et al. The influence of the Pt crystalline surface orientation on the glycerol electro-oxidation in acidic media. *Electrochimica Acta*. 76, (2012), 88–93. doi: 10.1016/j.electacta.2012.04.144.
- Gomes e Tremiliosi-Filho (2011)** Janaina Fernandes Gomes e Germano Tremiliosi-Filho. Spectroscopic Studies of the Glycerol Electro-Oxidation on Polycrystalline Au and Pt Surfaces in Acidic and Alkaline Media. *Electrocatalysis*. 2, 2 (2011), 96–105. doi: 10.1007/s12678-011-0039-0.
- Han et al. (2014)** Xiaotong Han et al. Numerical analysis of anion-exchange membrane direct glycerol fuel cells under steady state and dynamic operations. *International Journal of Hydrogen Energy*. 39, 34 (2014), 19767–19779. doi:

- 10.1016/j.ijhydene.2014.08.144.
- Hoogers (2002)** Gregor Hoogers. *Fuel cell technology handbook*. CRC Press LLC. doi: 10.1243/095440703321645124.
- Ilie et al. (2011)** A. Ilie et al. Influence of operational parameters and of catalytic materials on electrical performance of Direct Glycerol Solid Alkaline Membrane Fuel Cells. *Journal of Power Sources*. 196, 11 (2011), 4965–4971. doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.02.003.
- Kwon et al. (2011)** Youngkook Kwon et al. Mechanism of the Catalytic Oxidation of Glycerol on Polycrystalline Gold and Platinum Electrodes. *ChemCatChem*. 3, (2011), 1176–1185. doi: 10.1002/cctc.201200548.
- Kwon et al. (2012)** Youngkook Kwon et al. Highly selective electro-oxidation of glycerol to dihydroxyacetone on platinum in the presence of bismuth. *ACS Catalysis*. 2, 5 (2012), 759–764. doi: 10.1021/cs200599g.
- Lamy et al. (2002)** C. Lamy et al. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). *Journal of Power Sources*. 105, 2 (2002), 283–296. doi: 10.1016/s0378-7753(01)00954-5.
- Maharudrayya et al. (2005)** S. Maharudrayya et al. 2005, Maharudrayya Jayanti Deshpande.pdf. *Journal of Power Sources* 2. 144, (2005), 94–106.
- Maia e Sousa Jr (2017)** L. K. K. Maia e R. Sousa Jr. Three-dimensional CFD modeling of direct ethanol fuel cells: evaluation of anodic flow field structures. *Journal of Applied Electrochemistry*. 47, 1 (2017). doi: 10.1007/s10800-016-1013-6.
- Maia (2016)** Leonardo Kenji Komay Maia. *Modelagem e simulação de células a combustível de etanol direto*. Universidade Federal de São Carlos.
- Mekhilef et al. (2012)** S. Mekhilef et al. Comparative study of different fuel cell technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 16, 1 (2012), 981–989. doi: 10.1016/j.rser.2011.09.020.
- NETL (2004)** NETL. *Seventh Edition Fuel Cell Handbook*. doi: 10.1016/s0031-9422(00)82398-5.
- Nordlund e Lindbergh (2002)** Joakim Nordlund e Göran Lindbergh . A Model for the Porous Direct Methanol Fuel Cells Anode. *Journal of The Electrochemical Society*. 149, 9 (2002), A1107. doi: 10.1149/1.1494824.
- Oliveira et al. (2013)** V. L. Oliveira et al. Glycerol oxidation on nickel based nanocatalysts in alkaline medium - Identification of the reaction products. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 703, (2013), 56–62. doi:

10.1016/j.jelechem.2013.05.021.

- Qi et al. (2013)** Ji Qi et al. Surface dealloyed PtCo nanoparticles supported on carbon nanotube: facile synthesis and promising application for anion exchange membrane direct crude glycerol fuel cell. *Green Chemistry*. 15, 5 (2013), 1133. doi: 10.1039/c3gc36955b.
- Roquet et al. (1994)** L. Roquet et al. Kinetics and Mechanisms of the Electrocatalytic Oxidation of Glycerol As Investigated By Chromatographic Analysis of the Reaction-Products - Potential and Ph Effects. *Electrochimica Acta*. 39, 16 (1994), 2387–2394. doi: 10.1016/0013-4686(94)E0190-Y.
- Simões et al. (2010)** Mário Simões et al. 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*. 93, 3–4 (2010), 354–362. doi: 10.1016/j.apcatb.2009.10.008.
- Turkmen et al. (2019)** Anil Can Turkmen et al. The statistical relationship between flow channel geometry and pressure drop in a direct methanol fuel cell with parallel channels. *International Journal of Hydrogen Energy*. 44, (2019), 18939–18950.
- Wörz et al. (2010)** N. Wörz et al. Platinum-bismuth-catalyzed oxidation of glycerol: Kinetics and the origin of selective deactivation. *Journal of Physical Chemistry C*. 114, 2 (2010), 1164–1172. doi: 10.1021/jp909412h.
- Xin et al. (2012)** Le Xin et al. Simultaneous Generation of Mesoxalic Acid and Electricity from Glycerol on a Gold Anode Catalyst in Anion-Exchange Membrane Fuel Cells. *ChemCatChem*. 4, 8 (2012), 1105–1114. doi: 10.1002/cctc.201200017.
- Zhang et al. (2012)** Zhiyong Zhang et al. Electrocatalytic oxidation of glycerol on Pt/C in anion-exchange membrane fuel cell: Cogeneration of electricity and valuable chemicals. *Applied Catalysis B: Environmental*. 119–120, (2012), 40–48. doi: 10.1016/j.apcatb.2012.02.009.

## **APÊNDICES**

## A AJUSTE AOS DADOS EXPERIMENTAIS

### A.1. Modelo Idealizado

Cálculo da densidade de corrente/sobrepotencial utilizando o software Scilab. Resolução empregando o Método de Newton-Raphson (script.sce, mnewton.sci e fun.sci).

script.sce

```
clear
clc
getd
global j j0a j0c alfaa alfac F R T etaa etac E0

j0a=4.0;
j0c=0.31;
alfaa=0.34;
alfac=0.66;
F=96485.3;
R=8.314;
T=333.15;
E0=1.05;
Rmen=2.85D-5;

etaa=0.55;

j=j0a*(exp(alfaa*F*etaa/(R*T)));

x=-0.5;
tol=0.0001;
nmax=100;
[etac, fxres, niter]=mnewton(x,tol,nmax)

disp(etac)

Vcell=(E0-etaa+etac-Rmen*j)*1000

disp(Vcell)
disp(j/10)

function [xres, fxres, niter]=mnewton(x,tol,nmax)

Dados experimentais
xexp=[0 3.2 9.35 16.975 27.1625 39.65469 56.65465 75.3625 90.65465 106.564
122.63546 135.654];
```

```
yexp=[622 600 550 500 450 400 350 300 250 200 150 100];
```

```
clf()
plot(xexp,yexp,'b')
```

mnewton.sci

```
getd
h=0.0001;

x1=[x, x+h];
fx1=fun2(x1);
d=fx1(1)*h/(fx1(2)-fx1(1));
niter=0;
while (abs(d)>tol) & (niter<=nmax)
    xn=x-d;
    x1=[xn, xn+h];
    fx1=fun2(x1);
    d=fx1(1)*h/(fx1(2)-fx1(1));;
    niter=niter+1;
    x=xn;
end
xres=x; fxres=fun2(xres);
endfunction
```

```
function[f]=fun(x)
```

fun.sci

```
etac=x
f=j/0c+exp(-alfac*F*x/(R*T));
endfunction
```

## A.2 Modelo Realístico

Cálculo do grau de cobertura empregado no termo fonte para espécies utilizando o *software* Matlab. Resolução empregando a função `fmincon` para ajuste de funções não-lineares (`confuneq.m` e `objfun.m`).

`objfun.m`

```
function f = objfun(x)
%cet=c_etanol
%F=ctte de faraday
%eta=sobrepotencial anódico
%tetac=fracao cobertuta do CH3CO
%tetoh=fracao de cbertura do OH
%jr=densidade de corrente real
%k01=k0'
%k02=k0''
%k41=k4'
%tetet=teta checho
%k01=0;
%k02=0.01;
%k11=0;
%k41=1;
%k5=4*10^-3;
R=8.314; F=96485; cgli=1000; T=333; %beta1=0.5; beta2=0.5; beta3=0.5; beta4=0.5;
%k1=7*10^-8;
%k4=2*10^-3;
%ETAS POR CELULA:

eta=[0, 0.24749, 0.24912, 0.27102, 0.29768, 0.32767, 0.35732, 0.38958, 0.42719,
0.46562, 0.50494, 0.54684];

%x(85)=k0
%x(86)=k0''
%x(87)=k1
```

```

%x(88)=k1"
%x(89)=k2
%x(90)=k2"
%x(91)=k3
%x(92)=k3"
%x(93)=k3""
%x(94)=k4
%x(95)=k4"
%x(96)=k5
%x(97)=k5'

```

```

jrecm=[0, 0.0032, 0.00935, 0.016975, 0.0271625, 0.03965469, 0.05665465, 0.0753625,
0.09065465, 0.106564, 0.12263546, 0.135654];

```

```

jre=jrecm*10^4;

```

```

for i=1:12 % Pt9Sn

```

```

jr(i)=
2*F*(x(85)*cgli*(1-
(x(0+i)+x(12+i)+x(24+i)+x(36+i)+x(48+i)+x(60+i)+x(72+i)))
*exp(x(98)*F*eta(i)/(R*
T)))+2*F*(x(89)*x(12+i)*x(72+i)*exp(x(99)*F*eta(i)/(R*T)))+2*F*(x(94)*x(36+i)*x(
72+i)*exp(x(100)*F*eta(i)/(R*T)))+2*F*(x(96)*1*(1-
(x(0+i)+x(12+i)+x(24+i)+x(36+i)+x(48+i)+x(60+i)+x(72+i)))
*exp(x(101)*F*eta(i)/(R*
T))-x(97)*x(72+i)*exp(-(1-x(101))*F*eta(i)/(R*T)));

```

```

end

```

```

%disp(jr/10^4);

```

```

fsoma=0;

```

```

%for i=1:6

```

```

for i=1:12 %

```

```

fsoma =fsoma+ (jre(i)-jr(i))^2;

```

```

end

```

```

f=fsoma;

```

```

disp(jr/10^4);

```

```

%x0 = [0.8, 0.631, 0.547, 0.505, 0.463, 0.294, 0.209, 0.167, 0.146, 0.136, 0.130, 0.125,
0., 0.163, 0.244, 0.284, 0.325, 0.488, 0.569, 0.609, 0.630, 0.640, 0.645, 0.650, 0., 0.007,
0.011, 0.012, 0.014, 0.021, 0.025, 0.026, 0.027, 0.028, 0.028, 0.028, 0., 0.014, 0.021,
0.025, 0.028, 0.042, 0.049, 0.053, 0.054, 0.055, 0.056, 0.056, 0., 0.007, 0.011, 0.012,
0.014, 0.021, 0.025, 0.026, 0.027, 0.028, 0.028, 0.028, 0., 0.014, 0.021, 0.025, 0.028,
0.042, 0.049, 0.053, 0.054, 0.055, 0.056, 0.056, 0., 0.014, 0.021, 0.025, 0.028, 0.042,
0.049, 0.053, 0.054, 0.055, 0.056, 0.056, 3.4*10^-8, 3.4*10^-7, 6.8*10^-8, 6.8*10^-6,
185*10^-5, 4*10^-3, 2*10^-3, 2*10^-3, 2*10^-3, 2*10^-4, 4*10^-4, 2*10^-3, 1*10^-1,
0.5, 0.5, 0.5, 0.5]; % Make a starting guess at the solution
%lb=[0.400, 0.316, 0.273, 0.252, 0.231, 0.147, 0.105, 0.084, 0.073, 0.068, 0.065, 0.063,
0., 0.081, 0.122, 0.142, 0.163, 0.244, 0.284, 0.305, 0.315, 0.320, 0.322, 0.325, 0., 0.004,
0.005, 0.006, 0.007, 0.011, 0.012, 0.013, 0.014, 0.014, 0.014, 0.014, 0., 0.007, 0.011,
0.012, 0.014, 0.021, 0.025, 0.026, 0.027, 0.028, 0.028, 0.028, 0., 0.004, 0.005, 0.006,
0.007, 0.011, 0.012, 0.013, 0.014, 0.014, 0.014, 0.014, 0., 0.007, 0.011, 0.012, 0.014,
0.021, 0.025, 0.026, 0.027, 0.028, 0.028, 0.028, 0., 0.007, 0.011, 0.012, 0.014, 0.021,
0.025, 0.026, 0.027, 0.028, 0.028, 0.028, 3.4*10^-9, 3.4*10^-8, 6.8*10^-8, 6.8*10^-7,
165*10^-5, 4*10^-4, 2*10^-4, 2*10^-4, 2*10^-4, 1.5*10^-4, 4*10^-5, 2*10^-4, 1*10^-
2, 0.40, 0.26, 0.30, 0.45];
%ub=[0.8, 0.7, 0.6, 0.55, 0.50, 0.411, 0.314, 0.251, 0.219, 0.203, 0.195, 0.188, 0.,
0.244, 0.366, 0.427, 0.488, 0.731, 0.853, 0.914, 0.945, 0.960, 0.967, 0.975, 0., 0.011,
0.016, 0.018, 0.021, 0.032, 0.037, 0.040, 0.041, 0.042, 0.042, 0.042, 0., 0.021, 0.032,
0.037, 0.042, 0.063, 0.074, 0.079, 0.082, 0.083, 0.084, 0.084, 0., 0.011, 0.016, 0.018,
0.021, 0.032, 0.037, 0.040, 0.041, 0.042, 0.042, 0.042, 0., 0.021, 0.032, 0.037, 0.042,
0.063, 0.074, 0.079, 0.082, 0.083, 0.084, 0.084, 0., 0.021, 0.032, 0.037, 0.042, 0.063,
0.074, 0.079, 0.082, 0.083, 0.084, 0.084, 3.4*10^-7, 3.4*10^-6, 6.8*10^-6, 6.8*10^-5,
205*10^-5, 4*10^-2, 2*10^-2, 2*10^-2, 2*10^-2, 2.5*10^-4, 4*10^-3, 2*10^-2, 1, 0.55,
0.55, 0.55, 0.75];
%options = optimoptions(@fmincon,'Algorithm','sqp');
%[x,fval] = fmincon(@objfun,x0,[],[],[],[],[lb],[ub],...
% @confunq,options);

%eta=[0, 0.24749, 0.24912, 0.27102, 0.29768, 0.32767, 0.35732, 0.38958, 0.42719,
0.46562, 0.50494, 0.54684];

```

```

%teta1=x(1:12);
%teta2=x(13:24);
%teta3=x(25:36);
%teta4=x(37:48);
%teta5=x(49:60);
%teta6=x(61:72);
%teta7=x(73:84);
%plot(eta,teta1,eta,teta2,eta,teta3,eta,teta4,eta,teta5,eta,teta6,eta,teta7)
%xlabel('sobrepotencial em V')
%ylabel('frações de cobertura')
%legend('Gliceraldeído','Ácido Glicérico','Ácido Tartrônico','Ácido Glicólico','Ácido
Metanóico','Ácido Oxálico','PTOads');

%eta=[0, 0.24749, 0.24912, 0.27102, 0.29768, 0.32767, 0.35732, 0.38958, 0.42719,
0.46562, 0.50494, 0.54684];
%jr=[0.0008 0.0024 0.0027 0.0040 0.0058 0.0126 0.0192 0.0291 0.0439
0.0646 0.0933 0.1385];
%jrecm=[0, 0.0032, 0.00935, 0.016975, 0.0271625, 0.03965469, 0.05665465,
0.0753625, 0.09065465, 0.106564, 0.12263546, 0.135654];
%plot(jrecm,eta,'bo',jr,eta,'r-')
%xlabel('densidade de corrente em A/cm^2')
%ylabel('sobrepotencial')
%legend('experimental','calculado');

```

#### confuneq.m

```

function [c,ceq] = confuneq(x)
%cgli=concentracao glicerol
%F=constante de faraday
%eta=sobrepotencial anódico
%tetaGLD=fracao cobertuta do GLICERALDEÍDO
%tetoAGE=fracao de cObertura do AC GLICÉRICO
%tetoATA=fracao de cObertura do AC TARTÔNICO
%tetoAGO=fracao de cObertura do AC GLICÓLICO
%tetoAME=fracao de cObertura do AC METANÓICO

```

%tetoAOX=fracao de cObertura do AC OXÁLICO

%tetoPTO=fracao de cObertura do OXIGÊNIOads

%jr=densidade de corrente real

%ETAS POR CELULA:

eta=[0, 0.24749, 0.24912, 0.27102, 0.29768, 0.32767, 0.35732, 0.38958, 0.42719,  
0.46562, 0.50494, 0.54684];

%x(85)=k0

%x(86)=k0"

%x(87)=k1

%x(88)=k1"

%x(89)=k2

%x(90)=k2"

%x(91)=k3

%x(92)=k3"

%x(93)=k3'''

%x(94)=k4

%x(95)=k4"

%x(96)=k5

%x(97)=k5'

%x(98)=beta1

%x(99)=beta2

%x(100)=beta3

%x(101)=beta5

%k01=0 ;

%k02=0.01 x(23);

%k11=0;

%k41=1 x(24);

%k5=4\*10<sup>-3</sup> x(22);

R=8.314; F=96485; cgli=1000; T=333; %beta1=0.5; beta2=0.5; beta3=0.5; beta4=0.5;

```

% Nonlinear inequality constraints
%c = -x(1)*x(2) - 10;
%c=[-x(1);-x(2);-x(3);-x(4);-x(5);-x(6);-x(7);-x(8);-x(9);-x(10);-x(11);-x(12);-x(13);-
x(14);-x(15);-x(16);-x(17);-x(18);-x(19);-x(20);-x(21)];
% Nonlinear equality constraints
c=[];
%ceq = x(1)^2 + x(2) - 1;
%for j=1:6
for j=1:12 %pt
ceq(0+j)=x(85)*cgli*(1-
(x(0+j)+x(12+j)+x(24+j)+x(36+j)+x(48+j)+x(60+j)+x(72+j)))*exp(x(98)*F*eta(j)/(R*
T))-x(86)*x(0+j)-x(87)*x(0+j)*x(72+j);

ceq(12+j)=x(87)*x(0+j)*x(72+j)-x(88)*x(12+j)-
x(89)*x(12+j)*x(72+j)*exp(x(99)*F*eta(j)/(R*T))-x(91)*x(12+j)*x(72+j);

ceq(24+j)=x(89)*x(12+j)*x(72+j)*exp(x(99)*F*eta(j)/(R*T))-x(90)*x(24+j);

ceq(36+j)=x(91)*x(12+j)*x(72+j)-x(92)*x(36+j)-
x(94)*x(36+j)*x(72+j)*exp(x(100)*F*eta(j)/(R*T));

ceq(48+j)=x(91)*x(12+j)*x(72+j)-x(93)*x(48+j);

ceq(60+j)=x(94)*x(36+j)*x(72+j)*exp(x(100)*F*eta(j)/(R*T))-x(95)*x(60+j);

ceq(72+j)=-x(87)*x(0+j)*x(72+j)-x(89)*x(12+j)*x(72+j)*exp(x(99)*F*eta(j)/(R*T))-
x(91)*x(12+j)*x(72+j)-
x(94)*x(36+j)*x(72+j)*exp(x(100)*F*eta(j)/(R*T))+x(96)*1*(1-
(x(0+j)+x(12+j)+x(24+j)+x(36+j)+x(48+j)+x(60+j)+x(72+j)))*exp(x(101)*F*eta(j)/(R*
T))-x(97)*x(72+j)*exp(-(1-x(101))*F*eta(j)/(R*T));
end

%x(1:6)=tetac

```



## B CÓDIGO DE IMPLEMENTAÇÃO DE UDF

### B.1. Modelo Idealizado

É apresentado a seguir um exemplo de código implementado em linguagem C do algoritmo citado para inserção dos fluxos mássicos como condições de contorno nos subdomínios da geometria do modelo idealizado, via UDF. Mais detalhes são encontrados na documentação do Fluent/Ansys (Ansys Fluent 2009).

```

DEFINE_UDS_FLUX(my_uds_flux_0,f,t,i)

{
  cell_t c0, c1 = -1;
  Thread *t0, *t1 = NULL;

  real NV_VEC(psi_vec), NV_VEC(A), flux = 0.0;
  real ja0, gamai, betaa, F, etaa, R, T, MM0, const0;

  c0 = F_C0(f,t);
  t0 = THREAD_T0(f,t);

  F_AREA(A, f, t);

  ja0 = 4.0;
  gamai = 1.0;
  betaa = 0.34;
  F = 96485.3;
  etaa = 0.373;
  R = 8.314;
  T = 333;
  MM0 = 92.0938;

  const0 = ja0*exp(betaa*F*etaa/(R*T))*MM0;

  NV_DS(psi_vec, =, C_YI(f,t0,0), C_YI(f,t0,0), C_YI(f,t0,0), *,const0);

  NV_S(psi_vec, *=, C_R(f,t0), C_R(f,t0), C_R(f,t0), /, MM0);

```

```

    flux = NV_DOT(psi_vec, A);

    return flux;
}

```

### B.1. Modelo Realístico

É apresentado a seguir um exemplo de código implementado em linguagem C do algoritmo citado para inserção dos fluxos mássicos como condições de contorno nos subdomínios da geometria do modelo realístico, via UDF. Mais detalhes são encontrados na documentação do Fluent/Ansys (Ansys Fluent 2009). Os parâmetros de grau de cobertura foram previamente calculados como apresentado no Apêndice A.2.

```

#include "udf.h"

/* 'header file' é um arquivo com extensao .h que contém declarações de funcao C e
definicoes de macros a serem compartilhadas entre os varios arquivos de origem. */

/* Macro para modificacao do termo difusivo da equacao de transporte */

DEFINE_UDS_FLUX(my_uds_flux_0,f,t,i)

/* Macro que customiza o calculo do termo de fluxo advectivo da equação de transporte
*/

{
    cell_t c0, c1 = -1;
    Thread *t0, *t1 = NULL;

    real NV_VEC(psi), NV_VEC(A), flux0 = 0.0; /*declaring vectors psi and A */
    real k0, k2, k4, k5d, k5i;
    real tetaGLI, tetaAGE, tetaATA, tetaAGO, tetaAME, tetaAOX, tetaPTO,
Somateta;
    real beta1, beta2, beta3, beta4;

```

```
real F, etaa, R, T, MM0, jreal;

c0 = F_C0(f,t);
t0 = THREAD_T0(t);
  F_AREA(A, f, t); /* face normal vector returned from F_AREA */

k0 = 3.40E-09;
k2 = 1.80e-3;
k4 = 1.50e-4;
k5d = 2.00e-4;
k5i = 1.00;

/* Para etaa = 0.35732 temos */

tetaGLI = 0.3140;
tetaAGE = 0.4465;
tetaATA = 0.0164;
tetaAGO = 0.0740;
tetaAME = 0.0370;
tetaAOX = 0.0740;
tetaPTO = 0.0250;
Somateta = 0.9869;

beta1 = 0.4502;
beta2 = 0.2800;
beta3 = 0.3500;
beta4 = 0.4500;

F = 96485.3;
etaa = 0.35732;
R = 8.314;
```

```
T = 333.15; /* inicialmente usar uma temperatura fixa, a posteriori, inserir a
temperatura via macro */
```

```
MM0 = 92.0938;
```

```
NV_D(psi, =, C_YI(f,t0,0), C_YI(f,t0,0), C_YI(f,t0,0));
```

```
NV_DS(psi, *=, C_R(f,t0), C_R(f,t0), C_R(f,t0), /,MM0);
```

```
flux0 = NV_DOT(psi, A);
```

```
jreal = 2*F*(k0*(flux0)*(1-
Somateta)*exp(beta1*F*etaa/(R*T))+k2*tetaAGE*tetaPTO*exp(beta2*f*etaa/(R*T))+k
4*tetaAGE*tetaPTO*exp(beta3*F*etaa/(R*T))-k5d*1*(1-
Somateta)*exp(beta4*F*etaa/(R*T))-k5i*tetaPTO*exp(beta4*F*etaa/(R*T)));
```

```
flux0 = jreal*MM0/(10*F); /* flux through Face */
```

```
return flux0;
```

```
}
```

```
DEFINE_UDS_FLUX(my_uds_flux_1,f,t,i)
```

```
/* Macro que customiza o calculo do termo de fluxo advectivo da equação de transporte
*/
```

```
{
```

```
cell_t c0, c1 = -1;
```

```
Thread *t0, *t1 = NULL;
```

```
real NV_VEC(psi), NV_VEC(A), flux1 = 0.0; /*declaring vectors psi and A */
```

```
real k0, k2, k4, k5d, k5i;
```

```
real tetaGLI, tetaAGE, tetaATA, tetaAGO, tetaAME, tetaAOX, tetaPTO,
```

```
Somateta;
```

```
real beta1, beta2, beta3, beta4;
real F, etaa, R, T, MM0, MM1, jreal;

c0 = F_C0(f,t);
t0 = THREAD_T0(t);
F_AREA(A, f, t); /* face normal vector returned from F_AREA */

k0 = 3.40E-09;
k2 = 1.80e-3;
k4 = 1.50e-4;
k5d = 2.00e-4;
k5i = 1.00;

/* Para etaa = 0.35732 temos */

tetaGLI = 0.3140;
tetaAGE = 0.4465;
tetaATA = 0.0164;
tetaAGO = 0.0740;
tetaAME = 0.0370;
tetaAOX = 0.0740;
tetaPTO = 0.0250;
Somateta = 0.9869;

beta1 = 0.4502;
beta2 = 0.2800;
beta3 = 0.3500;
beta5 = 0.4500;

F = 96485.3;
etaa = 0.35732;
R = 8.314;
```

```
T = 333.15; /* inicialmente usar uma temperatura fixa, a posteriori, inserir a
temperatura via macro */
```

```
MM0 = 92.0938;
```

```
MM1 = 90.0779;
```

```
NV_D(psi, =, C_YI(f,t0,0), C_YI(f,t0,0), C_YI(f,t0,0));
```

```
NV_DS(psi, *=, C_R(f,t0), C_R(f,t0), C_R(f,t0), /,MM0);
```

```
flux1 = NV_DOT(psi, A);
```

```
jreal = 2*F*(k0*(flux1)*(1-
Somateta)*exp(beta1*F*etaa/(R*T))+k2*tetaAGE*tetaPTO*exp(beta2*f*etaa/(R*T))+k
4*tetaAGE*tetaPTO*exp(beta3*F*etaa/(R*T))-k5d*1*(1-
Somateta)*exp(beta4*F*etaa/(R*T))-k5i*tetaPTO*exp(beta4*F*etaa/(R*T)));
```

```
flux1 = jreal*MM1/(2*F); /* flux through Face */
```

```
return flux1;
```

```
}
```

```
DEFINE_UDS_FLUX(my_uds_flux_2,f,t,i)
```

```
/* Macro que customiza o calculo do termo de fluxo advectivo da equação de transporte
*/
```

```
{
```

```
cell_t c0, c1 = -1;
```

```
Thread *t0, *t1 = NULL;
```

```
real NV_VEC(psi), NV_VEC(A), flux2 = 0.0; /*declaring vectors psi and A */
```

```
real k0, k2, k4, k5d, k5i;
```

```
real tetaGLI, tetaAGE, tetaATA, tetaAGO, tetaAME, tetaAOX, tetaPTO,
```

```
Somateta;
```

```
real beta1, beta2, beta3, beta4;
```

```
real F, etaa, R, T, MM0, MM2, jreal;
```

```
c0 = F_C0(f,t);
t0 = THREAD_T0(t);
  F_AREA(A, f, t); /* face normal vector returned from F_AREA */

k0 = 3.40E-09;
k2 = 1.80e-3;
k4 = 1.50e-4;
k5d = 2.00e-4;
k5i = 1.00;

/* Para etaa = 0.35732 temos */

tetaGLI = 0.3140;
tetaAGE = 0.4465;
tetaATA = 0.0164;
tetaAGO = 0.0740;
tetaAME = 0.0370;
tetaAOX = 0.0740;
tetaPTO = 0.0250;
Somateta = 0.9869;

beta1 = 0.4502;
beta2 = 0.2800;
beta3 = 0.3500;
beta5 = 0.4500;

F = 96485.3;
etaa = 0.35732;
R = 8.314;
T = 333.15; /* inicialmente usar uma temperatura fixa, a posteriori, inserir a
temperatura via macro */
```

```

MM0 = 92.0938;
MM2 = 106.077;

NV_D(psi, =, C_YI(f,t0,0), C_YI(f,t0,0), C_YI(f,t0,0));
NV_DS(psi, *=, C_R(f,t0), C_R(f,t0), C_R(f,t0), /,MM0);

flux2 = NV_DOT(psi, A);
jreal = 2*F*(k0*(flux2)*(1-
Somateta)*exp(beta1*F*etaa/(R*T))+k2*tetaAGE*tetaPTO*exp(beta2*f*etaa/(R*T))+k
4*tetaAGE*tetaPTO*exp(beta3*F*etaa/(R*T))-k5d*1*(1-
Somateta)*exp(beta4*F*etaa/(R*T))-k5i*tetaPTO*exp(beta4*F*etaa/(R*T)));
flux2 = jreal*MM2/(2*F); /* flux through Face */
return flux2;
}

DEFINE_UDS_FLUX(my_uds_flux_3,f,t,i)

/* Macro que customiza o calculo do termo de fluxo advectivo da equação de transporte
*/

{
cell_t c0, c1 = -1;
Thread *t0, *t1 = NULL;

real NV_VEC(psi), NV_VEC(A), flux3 = 0.0; /*declaring vectors psi and A */
real k0, k2, k4, k5d, k5i;
real tetaGLI, tetaAGE, tetaATA, tetaAGO, tetaAME, tetaAOX, tetaPTO,
Somateta;
real beta1, beta2, beta3, beta4;
real F, etaa, R, T, MM0, MM3, jreal;

c0 = F_C0(f,t);

```

```
t0 = THREAD_T0(t);
  F_AREA(A, f, t); /* face normal vector returned from F_AREA */

k0 = 3.40E-09;
k2 = 1.80e-3;
k4 = 1.50e-4;
k5d = 2.00e-4;
k5i = 1.00;

/* Para etaa = 0.35732 temos */

tetaGLI = 0.3140;
tetaAGE = 0.4465;
tetaATA = 0.0164;
tetaAGO = 0.0740;
tetaAME = 0.0370;
tetaAOX = 0.0740;
tetaPTO = 0.0250;
Somateta = 0.9869;

beta1 = 0.4502;
beta2 = 0.2800;
beta3 = 0.3500;
beta4 = 0.4500;

F = 96485.3;
etaa = 0.35732;
R = 8.314;
T = 333.15; /* inicialmente usar uma temperatura fixa, a posteriori, inserir a
temperatura via macro */
MM0 = 92.0938;
MM3 = 120.0609;
```

```

NV_D(psi, =, C_YI(f,t0,0), C_YI(f,t0,0), C_YI(f,t0,0));
NV_DS(psi, *=, C_R(f,t0), C_R(f,t0), C_R(f,t0), /,MM0);

flux3 = NV_DOT(psi, A);
jreal = 2*F*(k0*(flux3)*(1-
Somateta)*exp(beta1*F*etaa/(R*T))+k2*tetaAGE*tetaPTO*exp(beta2*f*etaa/(R*T))+k
4*tetaAGE*tetaPTO*exp(beta3*F*etaa/(R*T))-k5d*1*(1-
Somateta)*exp(beta4*F*etaa/(R*T))-k5i*tetaPTO*exp(beta4*F*etaa/(R*T)));
flux3 = jreal*MM3/(2*F); /* flux through Face */
return flux3;
}

DEFINE_UDS_FLUX(my_uds_flux_4,f,t,i)

/* Macro que customiza o calculo do termo de fluxo advectivo da equação de transporte
*/

{
cell_t c0, c1 = -1;
Thread *t0, *t1 = NULL;

real NV_VEC(psi), NV_VEC(A), flux4 = 0.0; /*declaring vectors psi and A */
real k0, k2, k4, k5d, k5i;
real tetaGLI, tetaAGE, tetaATA, tetaAGO, tetaAME, tetaAOX, tetaPTO,
Somateta;
real beta1, beta2, beta3, beta4;
real F, etaa, R, T, MM0, MM4, jreal;

c0 = F_C0(f,t);
t0 = THREAD_T0(t);
F_AREA(A, f, t); /* face normal vector returned from F_AREA */

```

k0 = 3.40E-09;

k2 = 1.80e-3;

k4 = 1.50e-4;

k5d = 2.00e-4;

k5i = 1.00;

/\* Para etaa = 0.35732 temos \*/

tetaGLI = 0.3140;

tetaAGE = 0.4465;

tetaATA = 0.0164;

tetaAGO = 0.0740;

tetaAME = 0.0370;

tetaAOX = 0.0740;

tetaPTO = 0.0250;

Somateta = 0.9869;

beta1 = 0.4502;

beta2 = 0.2800;

beta3 = 0.3500;

beta4 = 0.4500;

F = 96485.3;

etaa = 0.35732;

R = 8.314;

T = 333.15; /\* inicialmente usar uma temperatura fixa, a posteriori, inserir a temperatura via macro \*/

MM0 = 92.0938;

MM4 = 76.0514;

NV\_D(psi, =, C\_YI(f,t0,0), C\_YI(f,t0,0), C\_YI(f,t0,0));

```

NV_DS(psi, *=, C_R(f,t0), C_R(f,t0), C_R(f,t0), /,MM0);

flux4 = NV_DOT(psi, A);
jreal = 2*F*(k0*(flux4)*(1-
Somateta)*exp(beta1*F*etaa/(R*T))+k2*tetaAGE*tetaPTO*exp(beta2*f*etaa/(R*T))+k
4*tetaAGE*tetaPTO*exp(beta3*F*etaa/(R*T))-k5d*1*(1-
Somateta)*exp(beta4*F*etaa/(R*T))-k5i*tetaPTO*exp(beta4*F*etaa/(R*T)));
flux4 = jreal*MM4/(2*F); /* flux through Face */
return flux4;
}

DEFINE_UDS_FLUX(my_uds_flux_5,f,t,i)

/* Macro que customiza o calculo do termo de fluxo advectivo da equação de transporte
*/

{
cell_t c0, c1 = -1;
Thread *t0, *t1 = NULL;

real NV_VEC(psi), NV_VEC(A), flux5 = 0.0; /*declaring vectors psi and A */
real k0, k2, k4, k5d, k5i;
real tetaGLI, tetaAGE, tetaATA, tetaAGO, tetaAME, tetaAOX, tetaPTO,
Somateta;
real beta1, beta2, beta3, beta4;
real F, etaa, R, T, MM0, MM5, jreal;

c0 = F_C0(f,t);
t0 = THREAD_T0(t);
F_AREA(A, f, t); /* face normal vector returned from F_AREA */

k0 = 3.40E-09;

```

```
k2 = 1.80e-3;  
k4 = 1.50e-4;  
k5d = 2.00e-4;  
k5i = 1.00;
```

```
/* Para etaa = 0.35732 temos */
```

```
tetaGLI = 0.3140;  
tetaAGE = 0.4465;  
tetaATA = 0.0164;  
tetaAGO = 0.0740;  
tetaAME = 0.0370;  
tetaAOX = 0.0740;  
tetaPTO = 0.0250;  
Somateta = 0.9869;
```

```
beta1 = 0.4502;  
beta2 = 0.2800;  
beta3 = 0.3500;  
beta5 = 0.4500;
```

```
F = 96485.3;  
etaa = 0.35732;  
R = 8.314;
```

```
T = 333.15; /* inicialmente usar uma temperatura fixa, a posteriori, inserir a  
temperatura via macro */
```

```
MM0 = 92.0938;  
MM5 = 46.0254;
```

```
NV_D(psi, =, C_YI(f,t0,0), C_YI(f,t0,0), C_YI(f,t0,0));  
NV_DS(psi, *=, C_R(f,t0), C_R(f,t0), C_R(f,t0), /,MM0);
```

```

flux5 = NV_DOT(psi, A);
jreal = 2*F*(k0*(flux5)*(1-
Somateta)*exp(beta1*F*etaa/(R*T))+k2*tetaAGE*tetaPTO*exp(beta2*f*etaa/(R*T))+k
4*tetaAGE*tetaPTO*exp(beta3*F*etaa/(R*T))-k5d*1*(1-
Somateta)*exp(beta4*F*etaa/(R*T))-k5i*tetaPTO*exp(beta4*F*etaa/(R*T)));
flux5 = jreal*MM5/(2*F); /* flux through Face */
return flux5;
}

```

```

DEFINE_UDS_FLUX(my_uds_flux_6,f,t,i)

```

```

/* Macro que customiza o calculo do termo de fluxo advectivo da equação de transporte
*/

```

```

{
cell_t c0, c1 = -1;
Thread *t0, *t1 = NULL;

real NV_VEC(psi), NV_VEC(A), flux6 = 0.0; /*declaring vectors psi and A */
real k0, k2, k4, k5d, k5i;
real tetaGLI, tetaAGE, tetaATA, tetaAGO, tetaAME, tetaAOX, tetaPTO,
Somateta;
real beta1, beta2, beta3, beta4;
real F, etaa, R, T, MM0, MM6, jreal;

c0 = F_C0(f,t);
t0 = THREAD_T0(t);
F_AREA(A, f, t); /* face normal vector returned from F_AREA */

k0 = 3.40E-09;
k2 = 1.80e-3;
k4 = 1.50e-4;

```

k5d = 2.00e-4;

k5i = 1.00;

/\* Para etaa = 0.35732 temos \*/

tetaGLI = 0.3140;

tetaAGE = 0.4465;

tetaATA = 0.0164;

tetaAGO = 0.0740;

tetaAME = 0.0370;

tetaAOX = 0.0740;

tetaPTO = 0.0250;

Somateta = 0.9869;

beta1 = 0.4502;

beta2 = 0.2800;

beta3 = 0.3500;

beta4 = 0.4500;

F = 96485.3;

etaa = 0.35732;

R = 8.314;

T = 333.15; /\* inicialmente usar uma temperatura fixa, a posteriori, inserir a temperatura via macro \*/

MM0 = 92.0938;

MM6 = 90.0349;

NV\_D(psi, =, C\_YI(f,t0,0), C\_YI(f,t0,0), C\_YI(f,t0,0));

NV\_DS(psi, \*=, C\_R(f,t0), C\_R(f,t0), C\_R(f,t0), /,MM0);

flux6 = NV\_DOT(psi, A);

```

jreal = 2*F*(k0*(flux6)*(1-Somateta)*exp(beta1 *F*etaa/(R*T)) +
k2*tetaAGE*tetaPTO*exp(beta2*f*etaa/(R*T)) +
k4*tetaAGE*tetaPTO*exp(beta3 *F*etaa/(R*T)) - k5d*1*(1-
Somateta)*exp(beta4 *F*etaa/(R*T)) - k5i*tetaPTO*exp(beta4 *F*etaa/(R*T)));
    flux6 = jreal*MM6/(2*F); /* flux through Face */
    return flux6;
}

```

## C TRABALHO PARA APRESENTAÇÃO EM EVENTO

### Computational Fluid Dynamics Modeling of a Direct Glycerol Fuel Cell (DGFC)

U. J. Castro<sup>a</sup> and R. Sousa Jr<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo 13565-905, Brazil

The present work develops a comprehensive multi-dimensional model for direct glycerol fuel cell simulation (DGFC), a promising technology that still requires evolution in its study by computational technique. The model developed under computational fluid dynamics corresponds to a complete cell fed by glycerol, including parallel flow channels, diffusion layers, catalytic regions and anion exchange membrane. The implementation occurred in commercial software, ANSYS/FLUENT, using the ability to customize equations via UDF (User Defined Function). Experimental data available on current density versus cell potential were used to adjust the parameters of ideal and realistic glycerol oxidation models at the anode. Thus, we can implement the anodic reaction kinetics in the global computational model as mass flow UDFs and, with the simulations, obtain details of internal processes such as velocity field, fraction of the species involved and their distribution throughout the cell. It is verified that there are significant variations of the flow velocity and the mass fractions of the species inside the device, being able to result in distribution of non homogeneous current density.

#### Introduction

The advantages of fuel cells as cleaner, quieter and more efficient energy sources have been demonstrated, and proton-exchange membrane fuel cells (PEMFC) are currently one of the most promising of these devices.

Although a PEMFC working with oxygen at the cathode and hydrogen at the anode shows good efficiency, hydrogen may not be the best fuel choice. The use of liquid fuels such as alcohols and polyols, on the other hand, may be advantageous. New fuel cell technologies are under development, which may be convenient for the use of such compounds as fuel<sup>1</sup>.

The solid membrane alkaline fuel cell (SAMFC), for example, is a hybridization of a PEMFC with an alkaline fuel cell, which makes it possible to supply other fuels besides hydrogen. Although the conductivity of the anionic membranes is lower than that of the proton exchange membranes such as Nafion<sup>®</sup>, which reduces the effects of membrane cross-over, important advances have been made in the conductivity of such membranes to

allow for applications in the field of a solid electrolyte fuel, including by changing the acidic to alkaline character. Thus, solid alkaline membrane fuel cells (SAMFC) suggest to be power supplies for devices that require low power density. Polyols such as glycerol and ethylene glycol have been tested as energetic vectors in SAMFC<sup>2</sup>.

In the case of glycerol, since all the carbon atoms of this polyol have a hydroxyl group, it is presumed that their oxidation in the anode of a SAMFC could be easily performed, allowing the production of electrical energy for devices that require small sources (portable applications) and / or value-added chemicals<sup>3</sup>.

In particular, glycerol is a highly functionalized molecule derived from biosustainable sources, such as hydrolysis or methanolysis of triglycerides, common reactions for the production of biofuels<sup>4</sup>. However, as a co-product obtained during the production of biofuels, in a short time, the large volume of glycerol exceeded its demand. Therefore, efforts were made to find new applications for this molecule<sup>5</sup>.

This three-carbon compound is a somewhat more complex molecule than alcohols with one and two carbon atoms. It has a theoretical energy density of 5 kWh Kg<sup>-1</sup><sup>4</sup>. Thus, the direct oxidation of glycerol in a DGFC (Direct Glycerol Fuel Cell)<sup>6</sup> fuel cell comes with an alternative to suppress this surplus demand<sup>7</sup>. Ideally, the reactions involved in the anode and cathode processes in a DGFC are given by Equations 1 and 2.

Oxidation of glycerol in the anode



Oxygen reduction in the cathode



The electric performance of fuel cells depends not only on the catalytic activity of the catalysts, but also on the fuel cell's operational parameters, such as the composition and concentration of the fuel solution, fluid dynamics, working temperature of the cell.

Several experimental studies have investigated the glycerol electro-oxidation, paying attention to the identification of intermediates adsorbed on the electrode and reaction products, in order to elucidate the reaction mechanism, employing various techniques<sup>8-11</sup>.

Mathematical modeling is an important tool for the study and development of fuel cells. In this context, computational fluid dynamics (CFD), based on the solution of phenomenological conservation equations (mass, moment, species ...) in a computational grid using finite element methodologies, can solve numerically this model.

In this way, the objective is to provide a tool that allows the accomplishment of studies aiming at the optimization of the electric performance of a cell working with glycerol as fuel.

## Model Development

### DGFC Basics

A schematic illustration of the DGFC is presented in Figure 1, while the actual geometry constructed in the ANSYS software is shown in Figure 2. The DGFC geometry in this model is composed of a flow channel (1.0 x 1.0 mm<sup>2</sup>) with parallel configuration, diffuser layer (thickness of 0.4 mm), anion exchange membrane (0.08 mm thickness) and catalytic layer (allowed as contour condition).

It was considered that the electrochemical reactions occur at the interface between the diffusion layer and the anion exchange membrane.

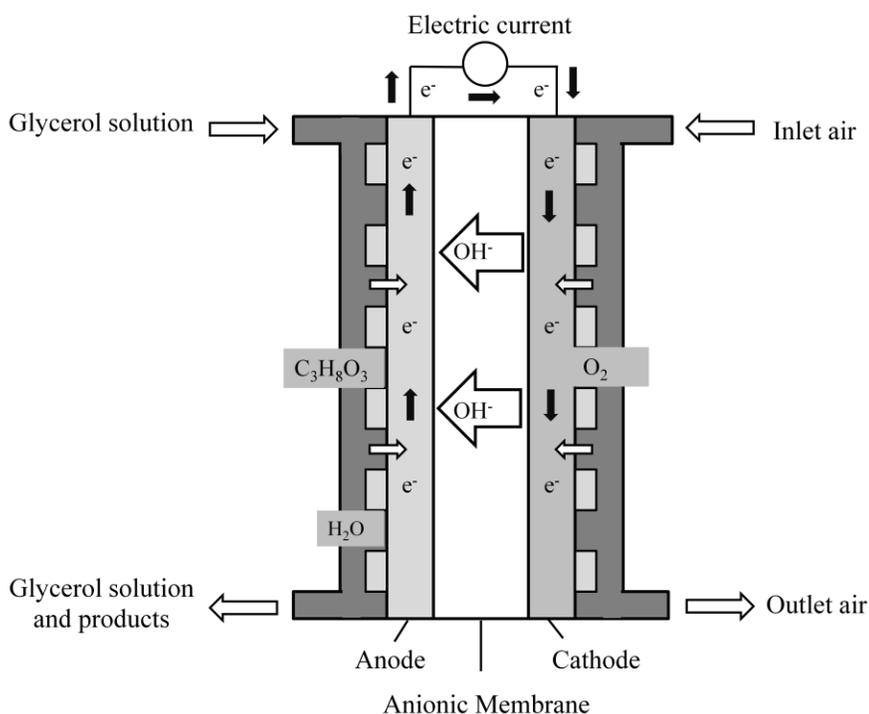


Figure 1. Illustrative scheme of a DGFC.

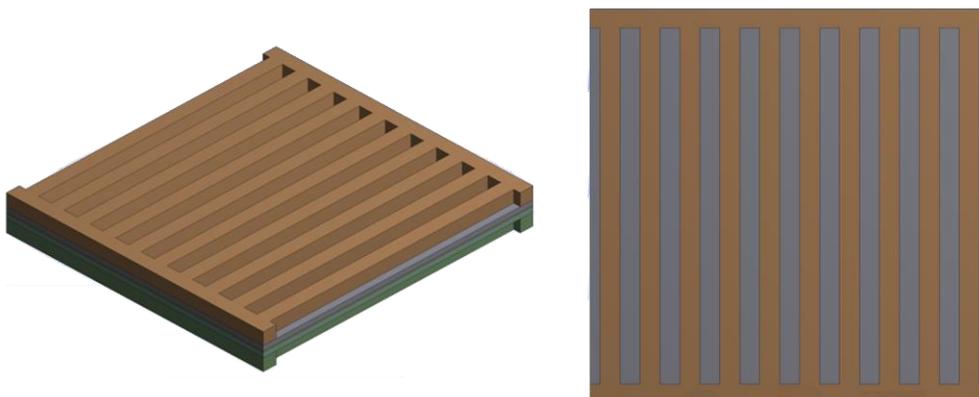


Figure 2. Geometry of the DGFC built for the model.

The computational mesh, shown in Figure 3, is composed of regular hexagonal elements, with refining in the geometric region of the membrane, having approximately 600 thousand elements. The aspect ratio and orthogonal quality are close to 1.

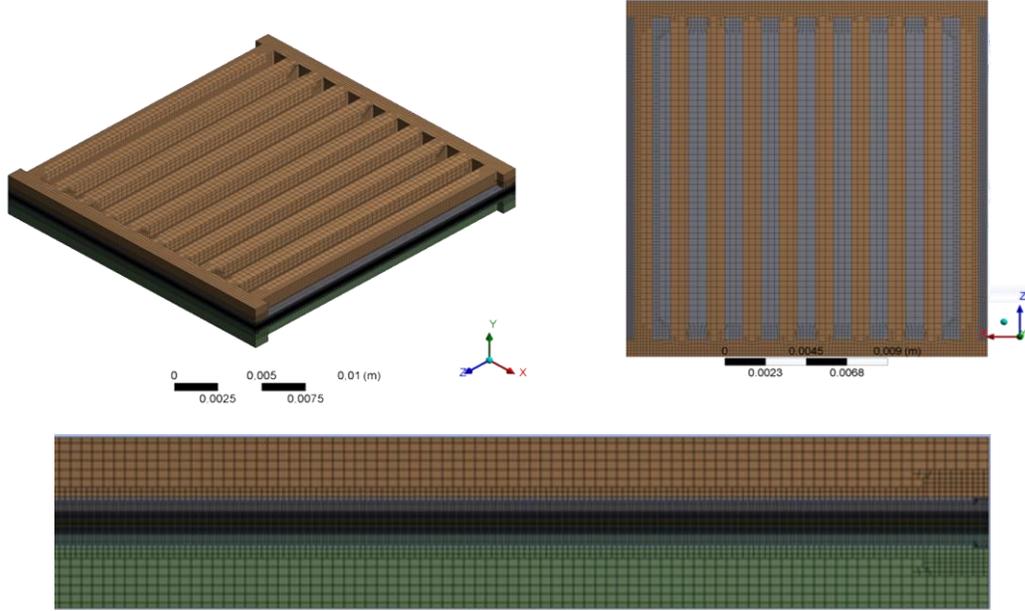


Figure 3. Details of the computational mesh used in geometry.

### Equations and Model Implementation

The governing equations for the DGFC model are summarized in Table I. The simulations of this work were performed in the ANSYS FLUENT<sup>®</sup> 19.0 software, academic version. Although the system is transient in nature, the results obtained are only for steady-state operation in this study. For modeling in CFD the following assumptions were accepted: Laminar flow; Incompressible fluids; Single-phase flow; Isotropic porous materials (diffusion layers, membrane); Non-slip condition on the walls of the flow channels; Assumed constant oxygen concentration at the cathode; and isothermal system.

**TABLE I.** Governing Equations and Corresponding Source Terms.

	Conservation equation	Sources terms		
		Channels	Diffusion layers	Membrane
Continuity	$\nabla \cdot (\varepsilon \rho \mathbf{u}) = 0$			
Momentum	$\nabla \cdot (\varepsilon \rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\varepsilon \nabla P + \varepsilon \mu \nabla^2 \mathbf{u} + \varepsilon S_u$	$S_u = 0$	$S_u = -\frac{\mu}{K} u$	$S_u = -\frac{\mu}{K} u$
Species	$\frac{\partial}{\partial x_i} \left( \rho u_i \varphi_k - \Gamma_k \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} \right) = 0$			

The equations of continuity and momentum determine the field of flow throughout the cell. Within the diffusion layers and membrane, the generalized Darcy's law<sup>12</sup> was employed given the premises of the model mentioned above.  $\epsilon$  is the porosity (valid in the diffusion layers and in the membrane),  $\rho$  is the density,  $u$  is the velocity.

The reaction terms refer to the consumption and formation of chemical species in the region of the catalyst<sup>13-15</sup>, given by Tafel kinetics (and implemented as a boundary condition by the Faraday equation in which the diffusive flux of species  $i$  is equal to its reaction flow, ie is, diffusive flux =  $\pm \frac{j_{ideal} M_i}{nF}$ ). The species transport equation was solved for each species involved.

The idealized kinetic model considered the complete oxidation of glycerol, the current density was calculated by Equation [3], obtained from the linearization of the Butler-Volmer equation:

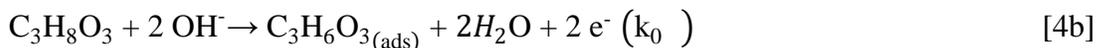
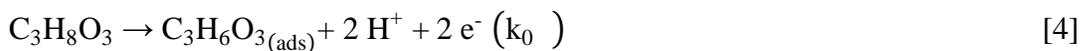
$$j_{ideal} = j_{a,0} \left( \frac{C_{glycerol}}{C_{ref}} \right) \exp \left( \frac{\beta_a F}{RT} \eta_a \right) \quad [3]$$

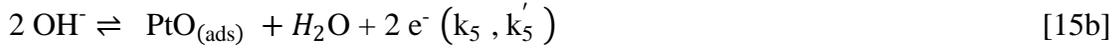
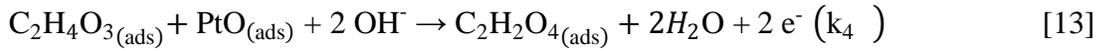
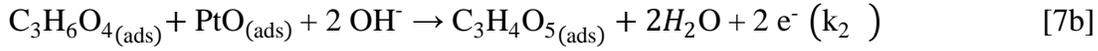
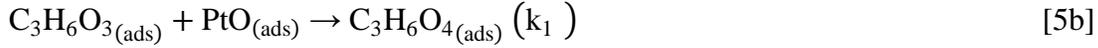
The boundary conditions (catalytic layer) for the species involved were quantified by the User Defined Functions (UDFs) interpreted in the Fluent module<sup>12</sup>, where the resulting equations were solved together with the other differential equations of the model. Equation [3] was also inserted as a custom function so that its value was calculated and preserved during the simulation. Parameters used in the simulations are presented in Table II.

**TABLE II.** Geometric dimensions and parameters used.

Parameters	Symbol	Value
Glycerol diffusivity	$D_{gly}$	$2.82 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Diffusion layer porosity	$\epsilon_p$	0.8
Membrane porosity	$\epsilon_{mem}$	0.04
Permeability <sup>7</sup>	$K_{perm}$	$2 \times 10^{-12} \text{ m}^2$
Membrane Resistance <sup>14</sup>	$R_{mem}$	$2.85 \times 10^{-5} \Omega \text{ m}^2$
Anode exchange current density <sup>7</sup>	$j_{a,0}$	$4.0 \text{ A m}^{-2}$
Cathode exchange current density <sup>7</sup>	$j_{c,0}$	$0.31 \text{ A m}^{-2}$
Anode transfer coefficient	$\beta_a$	0.34
Cathode transfer coefficient	$\beta_c$	0.66
Open-circuit voltage	OCV	1.05 V

The kinetic steps for the realistic model are presented by the following Equations, considering only the formation/consumption of oxygen adsorbed on the platinum catalyst as a reversible reaction<sup>9</sup>.





We performed the mass balance of the adsorbed species based on the admitted kinetic steps and their simplifications resulting in the system of equations. Considering the hypothesis of the steady state, where  $\left(\frac{d\theta_i}{dt}\right) = 0$ , the coverage fractions can be obtained by solving the system of linear equations, as a function of an anodic overpotential.

$$\Gamma \frac{d\theta_{GLD}}{dt} = k_0 C_{GLI} (1 - \sum \theta) e^{\left(\frac{\beta_1 F}{RT} \eta\right)} - k_0'' \theta_{GLD} - k_1 \theta_{GLD} \theta_{PtO} \quad [16]$$

$$\Gamma \frac{d\theta_{AGE}}{dt} = k_1 \theta_{GLD} \theta_{PtO} - k_1'' \theta_{AGE} - k_2 \theta_{AGE} \theta_{PtO} e^{\left(\frac{\beta_2 F}{RT} \eta\right)} - k_3 \theta_{AGE} \theta_{PtO} \quad [17]$$

$$\Gamma \frac{d\theta_{ATA}}{dt} = k_2 \theta_{AGE} \theta_{PtO} e^{\left(\frac{\beta_2 F}{RT} \eta\right)} - k_2'' \theta_{ATA} \quad [18]$$

$$\Gamma \frac{d\theta_{AGO}}{dt} = k_3 \theta_{AGE} \theta_{PtO} - k_3'' \theta_{AGO} - k_4 \theta_{AGO} \theta_{PtO} e^{\left(\frac{\beta_3 F}{RT} \eta\right)} \quad [19]$$

$$\frac{\Gamma d\theta_{AME}}{dt} = k_3\theta_{AGE}\theta_{PtO} - k_3''' \theta_{AME} \quad [20]$$

$$\frac{\Gamma d\theta_{AOX}}{dt} = k_4\theta_{AGE}\theta_{PtO} e^{\left(\frac{\beta_3 F}{RT}\eta\right)} - k_4'' \theta_{AOX} \quad [21]$$

$$\begin{aligned} \Gamma \frac{d\theta_{PtO}}{dt} = & -k_1\theta_{GLD}\theta_{PtO} - k_2\theta_{AGE}\theta_{PtO} e^{\left(\frac{\beta_2 F}{RT}\eta\right)} - k_3\theta_{AGE}\theta_{PtO} - k_4\theta_{AGO}\theta_{PtO} e^{\left(\frac{\beta_3 F}{RT}\eta\right)} + \\ & k_5(1 - \sum \theta) e^{\left(\frac{\beta_5 F}{RT}\eta\right)} - k_5' \theta_{PtO} e^{\left(\frac{-(2-\beta_5)F}{RT}\eta\right)} \end{aligned} \quad [22]$$

The solution for the system of non-linear equations is presented, where the calculation of the kinetic parameters and the coverage fraction is performed with the aid of the *fmincon* function of MATLAB. An optimization algorithm that allows the insertion of restrictions, in this case, the variation of the kinetic constants based on the selectivity behavior for each component<sup>9</sup>.

For the cathodic region (in both models), due to the high flow rate of oxygen ( $O_2$ ), promoted by the pressurization of the system, the gas permeability is high and the concentration in the catalytic layer, diffusive layer and flow channels remains unchanged even if its consumption in the RRO. Assuming this hypothesis, the ratio  $\left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2,ref}}\right)$  is given as constant, which allows simplifying Tafel Equation and rearranging the terms to calculate the cathodic overpotential, in the form:

$$\eta_c = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left( \frac{j_{ideal,c} C_{O_2,ref}}{j_{0,c} C_{O_2}} \right) \quad [23]$$

To quantify the cell potential,  $V_{cel}$ , equation [24] was used, where  $E_0$  is the open-circuit voltage, OCV,  $R_{mem}$  is the membrane contact resistance.

$$V_{cel} = E_0 - |\eta_A| - |\eta_c| - R_{mem} j \quad [24]$$

The model was implemented in ANSYS according to the following steps: Creation of geometry in the DesignModeler module based on experimental configurations, Mesh generation in the Meshing module; Configuration of the model, parameters, domains, boundary conditions, source terms and UDFs; Numerical solution of the model; and Post-processing (results visualization and analysis), the final three steps being performed in the Fluent module.

In the literature, programming details regarding the implementation of UDFs for the quantification of mass flows as boundary conditions in the subdomains of the model geometry are usually not available. Thus, it is useful to present here examples of the programming code constructed to quantify the consumption and formation of species at the catalytic interface of the fuel cell (codes provided in Appendix I and Appendix II).

The criterion of maximum convergence RMS (root mean square)  $<10^{-3}$  was admitted, being reached after  $\sim 400$  iterations in two hours for solution of the 3D system.

### Results and Discussion

Initially, available experimental data on current density versus cell potential were used to adjust the parameters of the ideal glycerol oxidation model at the anode. Figure 4 shows the polarization curves in the cell with the experimental result and the ideal heuristically adjusted model. By comparing experimental and modeling results for a complete polarization curve, a good agreement between the predictions obtained through the idealized model and the experimental results, especially in the intermediate range of the cell potential, is perceptible. Figure 5 shows, separately, the anodic and cathodic overpotentials obtained by fitting the Tafel equation.

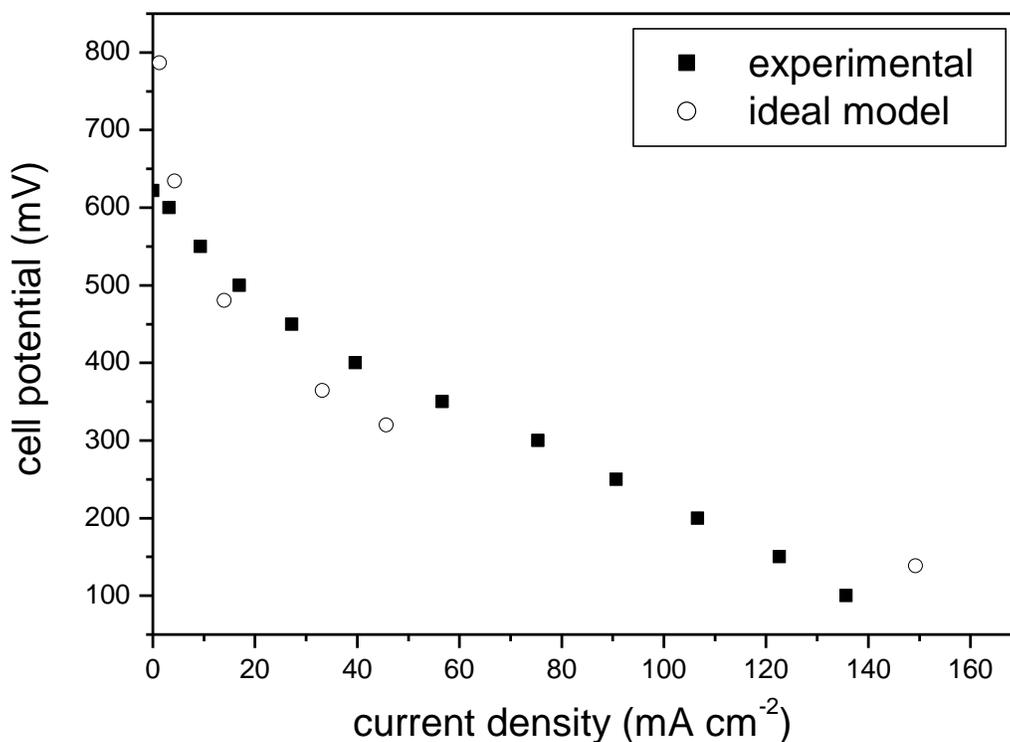


Figure 4. Fuel cell potential versus current density.

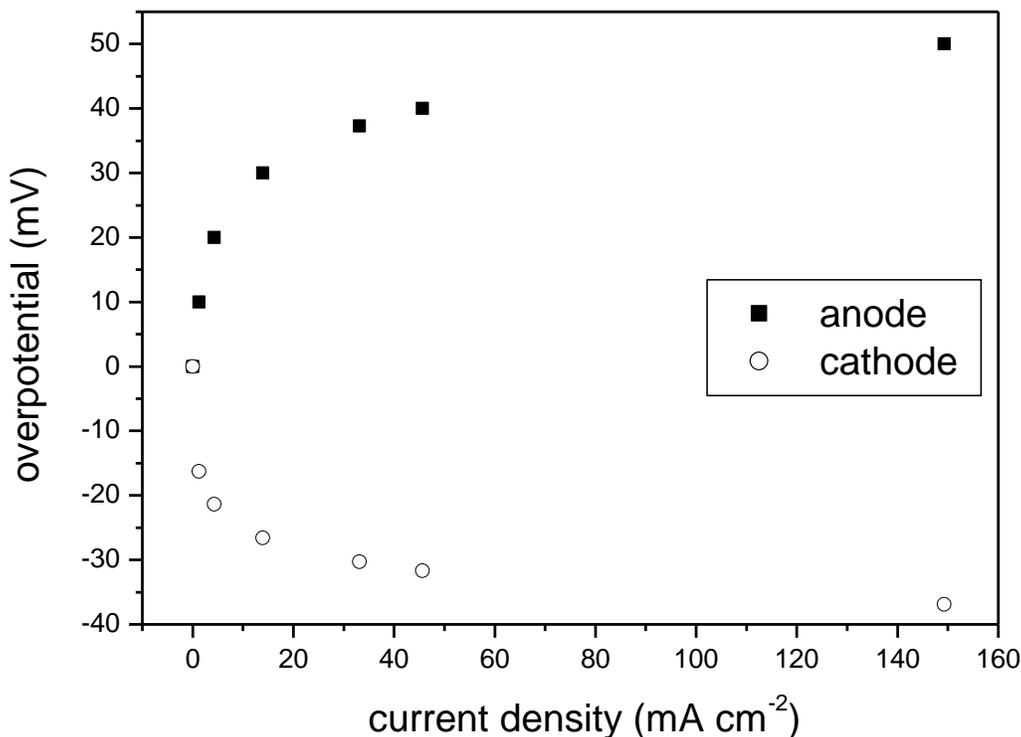


Figure 5. Anode and cathode overpotentials.

The kinetic and electrochemical parameters adjustment ( $k_0, k_0', k_1, k_1', k_2, k_2', k_3, k_3', k_3'', k_4, k_4', k_5, k_5', \beta_1, \beta_2, \beta_3$  e  $\beta_5$ ) for the realistic model occurred with established convergence criteria and the limitations imposed to avoid convergence for situations without corresponding physical significance. The coverage fractions for the realistic model proposed were obtained by solving the system of non-linear equations. For this, an algorithm using Matlab's `fmincon` function was used. Figure 6 shows the coverage fractions of the components considered in this work, resulting from the adjustment made in Matlab.

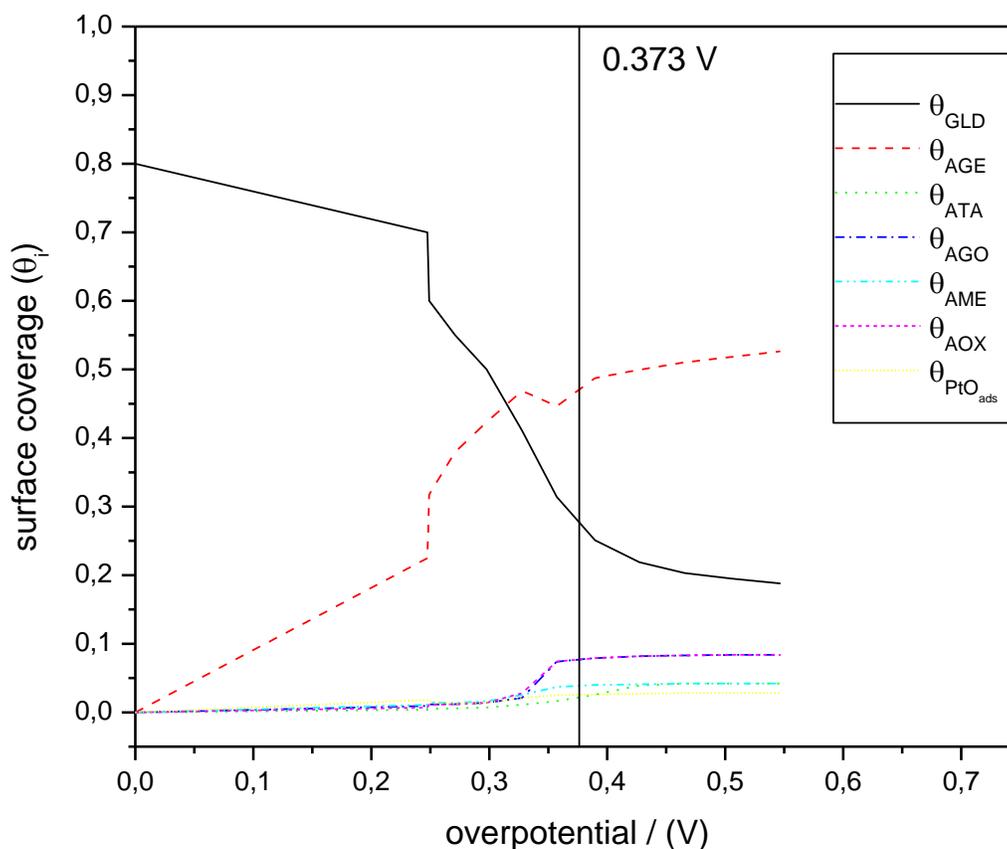


Figure 6 - Coverage fractions of the chemical species adsorbed on the catalyst resulting from the adjustment of parameters for glycerol electro-oxidation.

It is noticeable that the behavior of the coverage fractions of chemical species is consistent with the proposed reaction route considering the competition between the various by-products. Glyceraldehyde appears as the main product of electro-oxidation from the initial potential with a high coverage fraction and decays, linearly, up to 0.25 V, due to direct competition with the formation of Glyceric Acid, starting to be consumed for the formation of other products, and decreasing until the final overpotential. The other components show only very little traces of their presence up to the 0.32 V overpotential, where the coverage fraction of these components tends to increase and there is an inflection in the Glyceric Acid curve, which is then consumed to form the smaller and more oxidized products, however it is reestablished by the greater consumption of Glyceraldehyde, with Glyceric Acid becoming the main product in the second half of the glycerol oxidation reaction.

The results of the kinetic parameters and of the coverage fractions calculated in the range of anodic working potentials (0 to 0.5 V) enabled the construction of the current density curve of the cell and the comparison with the results measured experimentally (Figure 7).

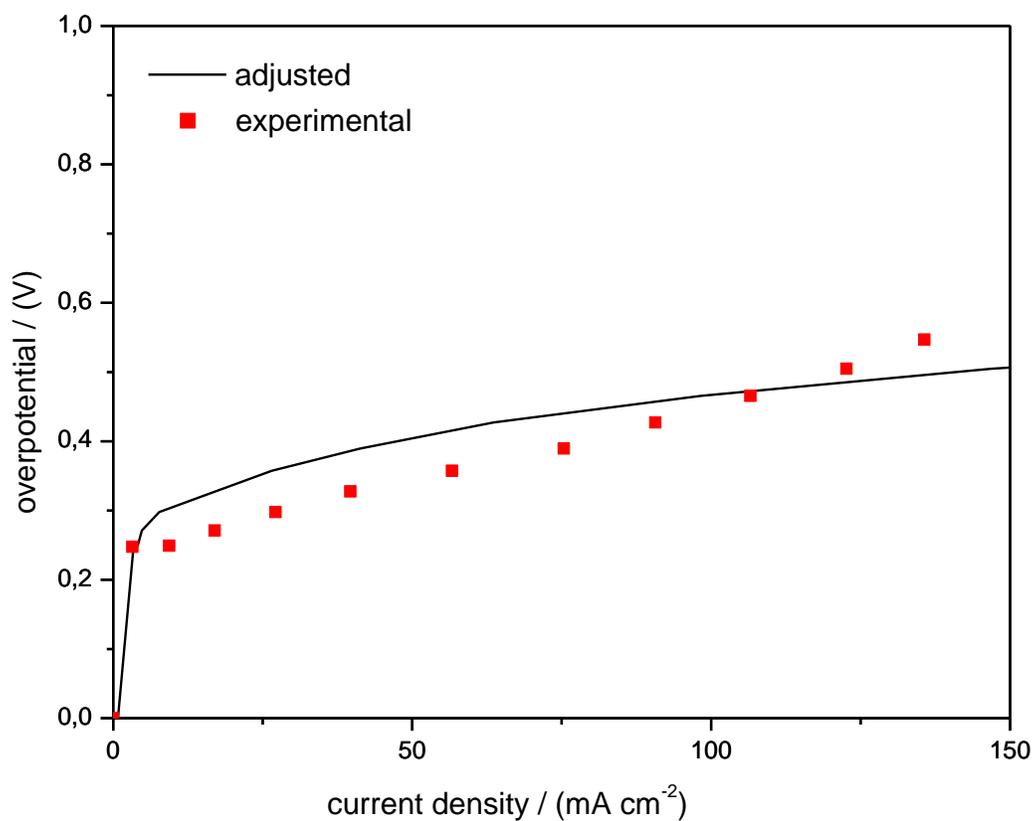


Figure 7 - Comparison between cell polarization curves, experimental and adjusted, considering the realistic model.

The values of the kinetic and electrochemical parameters obtained are listed in Table III.

**TABLE III.** Kinetic constants and transfer coefficients of the realistic model resulting from adjustment to experimental data.

<b>Kinetic constants (<math>k_i</math>)</b>	<b>Value</b>	<b>Transfer coefficients (<math>\beta_i</math>)</b>	<b>Value</b>
$k_0$	$3,40 \times 10^{-9} \text{ m s}^{-1}$	$\beta_1$	0,40
$k_0''$	$3,23 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$\beta_2$	0,28
$k_1$	$6,80 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$\beta_3$	0,35
$k_1''$	$6,80 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$\beta_5$	0,45
$k_2$	$1,65 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$		
$k_2''$	$4,00 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$		
$k_3$	$5,79 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$		
$k_3''$	$2,00 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$		
$k_3'''$	$2,00 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$		
$k_4$	$1,50 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$		
$k_4''$	$3,51 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$		
$k_5$	$2,00 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$		
$k_5'$	$1,00 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$		

The ideal model results of CFD simulations in the Fluent software were obtained at the operating temperature condition at 333 K, with anodic overpotential of 0.373 V (average value within the operating range of a cell to glycerol), prescribed velocity at the anode input ( $u_{in} = 0.05 \text{ cm s}^{-1}$ ) and the specified relative pressure at the cathode input ( $P_{in} \text{ (gauge)} = 3 \text{ atm}$ ). For the output at the anode and at the cathode, a prescribed pressure ( $P_{out} \text{ (gauge)} = 0 \text{ atm}$ ).

For the analysis of the fluid dynamics in the system, the velocity and pressure profiles are shown in the flow channels and diffusion layer of the anode, respectively Figures 8 and 9, in an X-Z plane corresponding to a cut in the direction parallel to the flow.

For velocity profiles it can be stated that there is a deceleration of the fluid in the central region in relation to the velocity of entry. Due to the presence of multiple channels in parallel with the same cross section for free flowing of the fed glycerol solution, the reduction in velocity between the central channels compared to the end flow channels is observed. Also, the deceleration of the solution in the distribution channel from the input and reverse behavior as it approaches the output of the device. For the diffusion layer the velocity behavior is similar, even if there is no free path identical to the flow channels and is considered as a porous region ( $\varepsilon = 0.8$ ), thus indicating that the solution flow in this region is highly influenced by the distribution of solution velocity in the flow channels.

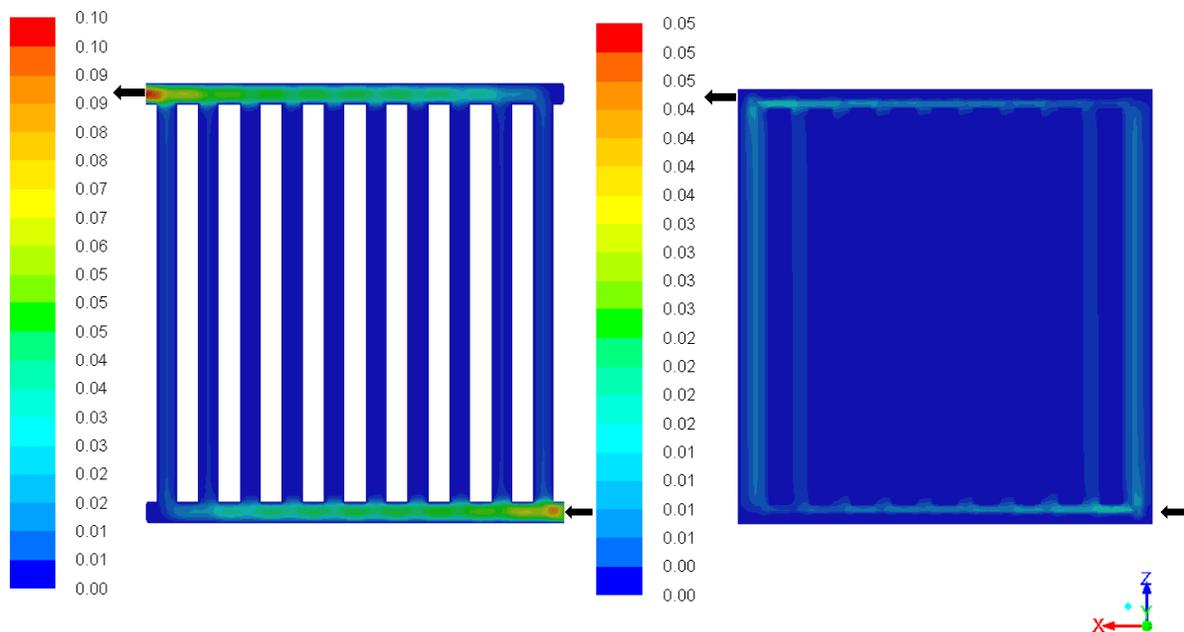


Figure 8. Velocity profiles ( $\text{cm s}^{-1}$ ) in the plane of the flow channels and the diffusion layer of the anode.

In relation to the pressure profiles, the low variation in the flow channels of the parallel geometry is observed, due to the presence of several channels where there is freedom to flow. There is a discrete increase in the pressure of the flow channels for the diffusion layer for the analyzed situation, a predictable behavior due to the porous layer flow described by Darcy's Law. The use of higher velocity at the entrance would favor the increase in the pressure gradient between the layers and, consequently, the transport of the glycerol solution for proximity of the catalytic region, this correlation of forces interfering in the mass transport inside the cell.

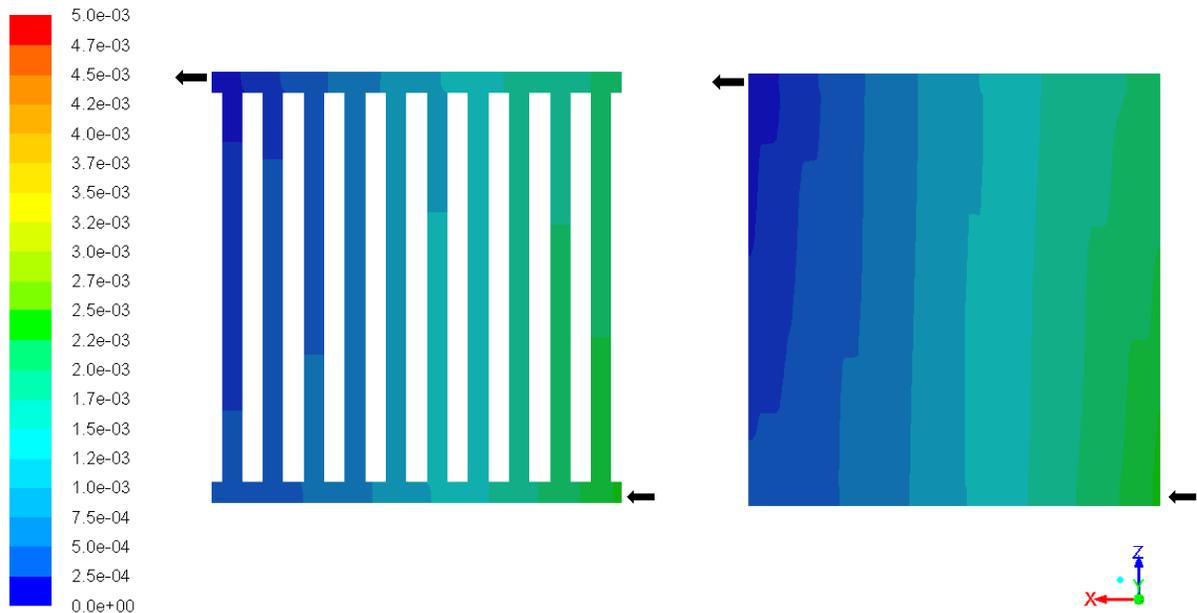


Figure 9. Relative pressure profiles (Pa) in the plane of the echo channels and diffusion layer of the anode.

Figure 10 shows the glycerol mass fraction profile in an  $x$ - $z$  plane in the diffusive layer immediately adjacent to the anodic catalytic interface. It is verified that there is influence of the distribution of the fuel solution in the flow channels, as it was inferred previously, implying in the process of permeation of the solution in the porous layer in a situation similar to the flow in the channels, although absent, inside the diffusion layer, influence that is felt up to the region close to the membrane.

Thus, considering that the oxidation reaction of the fuel causes the reduction of the mass fraction by the consumption of glycerol that reaches the catalytic interface, the isolated effect on the glycerol mass fraction profile would be expected to result in a constant mass fraction plane. However, due to the effects of the solution velocity variation in the flow channels, the permeation of the glycerol is affected, and a smaller amount of the fuel reaches the central region of the catalytic interface, being almost totally consumed and reducing the mass fraction in this region. A situation different from that for the region adjacent to the distribution channel at the entrance of the anode, which remains with high mass fraction even though there is consumption of glycerol. This result can be better visualized through the cross sections in the simulated cell (Figure 11 and 12).

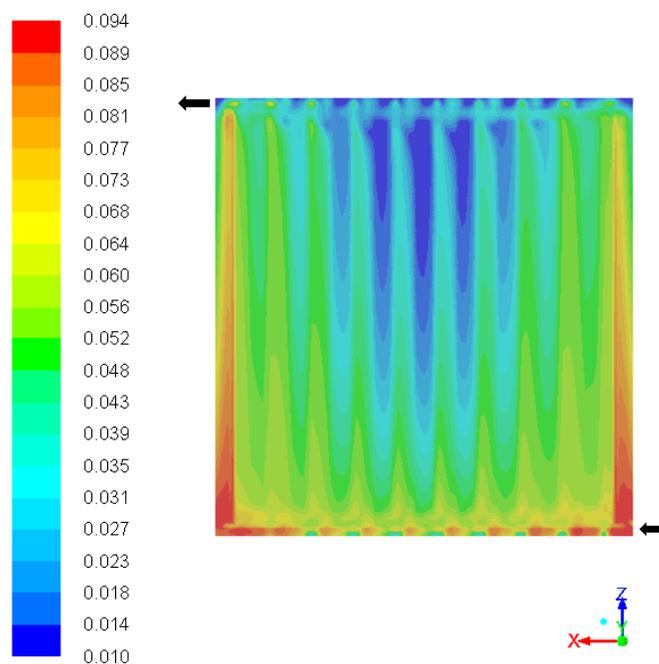


Figure 10. Profile of glycerol mass fraction in a plane adjacent to the anodic catalytic interface.

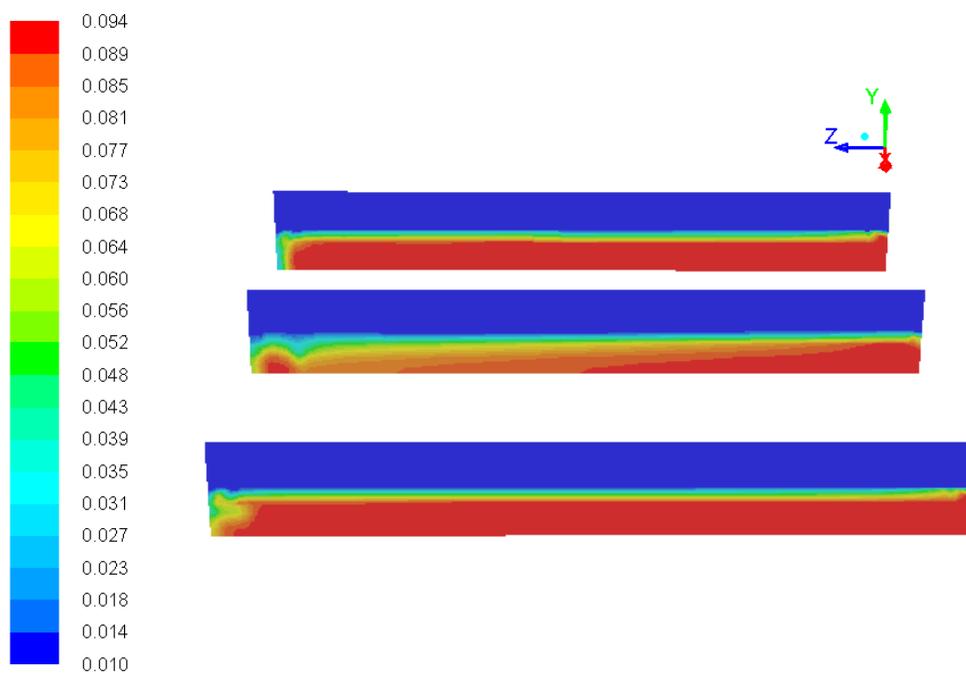


Figure 11. Profiles of glycerol mass fraction in cross sections in the geometry of the DGFC.

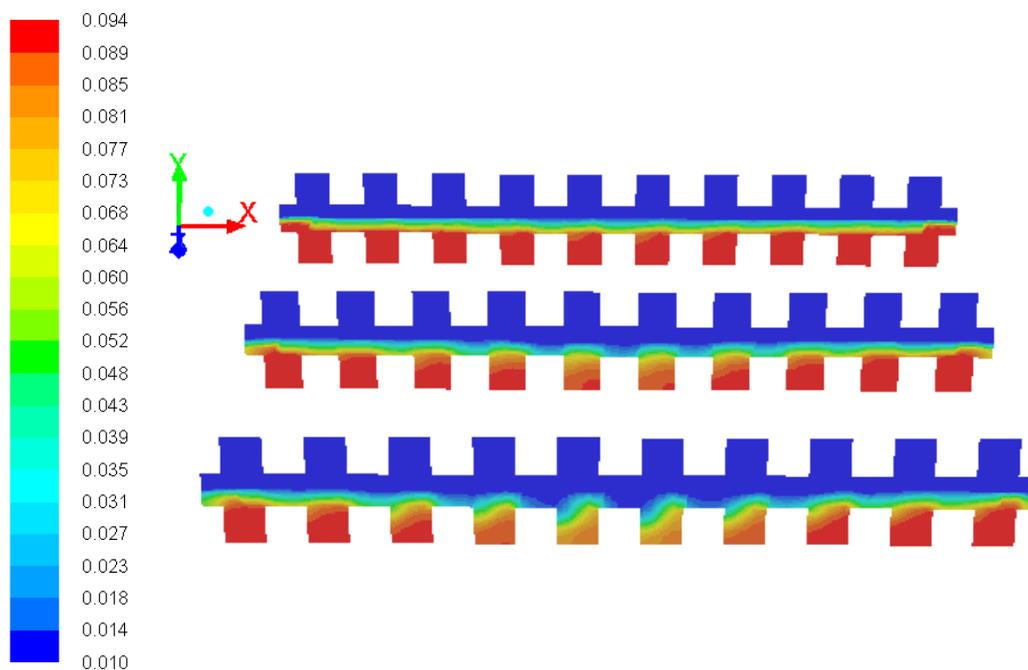


Figure 12. Glycerol mass fraction profiles in cross sections in DGFC geometry.

The heterogeneities observed in the velocity, pressure and mass fraction distribution would also influence the distribution profile of current density for the fuel cell (Figure 13). Based on local concentrations, current density values ranged from 12 to 54 mA cm<sup>-2</sup>, being distinct from the mean value estimated from the adjustment to the Tafel equation, which for the studied condition was 33 mA cm<sup>-2</sup>.

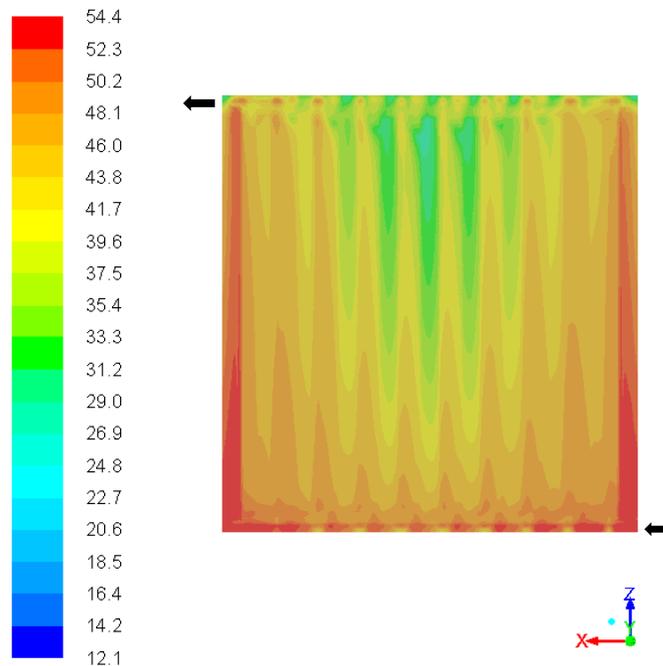


Figure 13. Current density profile ( $\text{mA cm}^{-2}$ ) adjacent to the anodic catalytic interface.

- Realistic model

For the results of distribution of components of the partial oxidation reaction of Glycerol, we will first analyze Figure 14, which shows the mass fraction profiles for the fuel fed, diverging from the behavior of the idealized model, where there is a high consumption of glycerol with fraction mass close to zero in some anodic regions. For the realistic model there is consumption, but much lower if compared to the ideal model. The fraction of Glycerol in P3 at the entrance of the cell is  $9.20 \times 10^{-2}$  and decays to the level of  $7.34 \times 10^{-2}$ . In the image of the Glycerol fraction in the P4 plane, it is noticeable that consumption along the entrance channel is responsible for the reduction in concentration; in the central region, from the P5 plane, the extremity channels remain with a larger mass fraction and reducing when the focus is shifted for analysis of the central channels. In the region of exit from the P6 plane, there is a certain uniformity in the fraction of glycerol.

Similar behavior has been reported in the literature<sup>15</sup> when presenting the fluid dynamic behavior and concentration of ethanol solution in different flow channel geometries, indicating that regions of low concentration in parallel geometry can be explained by the presence of preferential flow. By using the streamlines resource, they were able to verify that the flow occurred, preferably, through certain regions in the flow channels.

Thus, due to the preferred paths for the fluid to flow, the presence of regions of lower concentration observed in Figure 14 are in agreement with the preferential flow pattern described in literature<sup>15</sup>.

The lower conversion of glycerol to products in the model that assumes partial oxidation reaction follows the dynamics found in experimental studies<sup>6</sup> who carried out a study for the generation of mesoxalic acid and electricity in a glycerol cell. Even using

catalysts with high selectivity (46 to 65%), it did not fully convert glycerol to the products of interest.

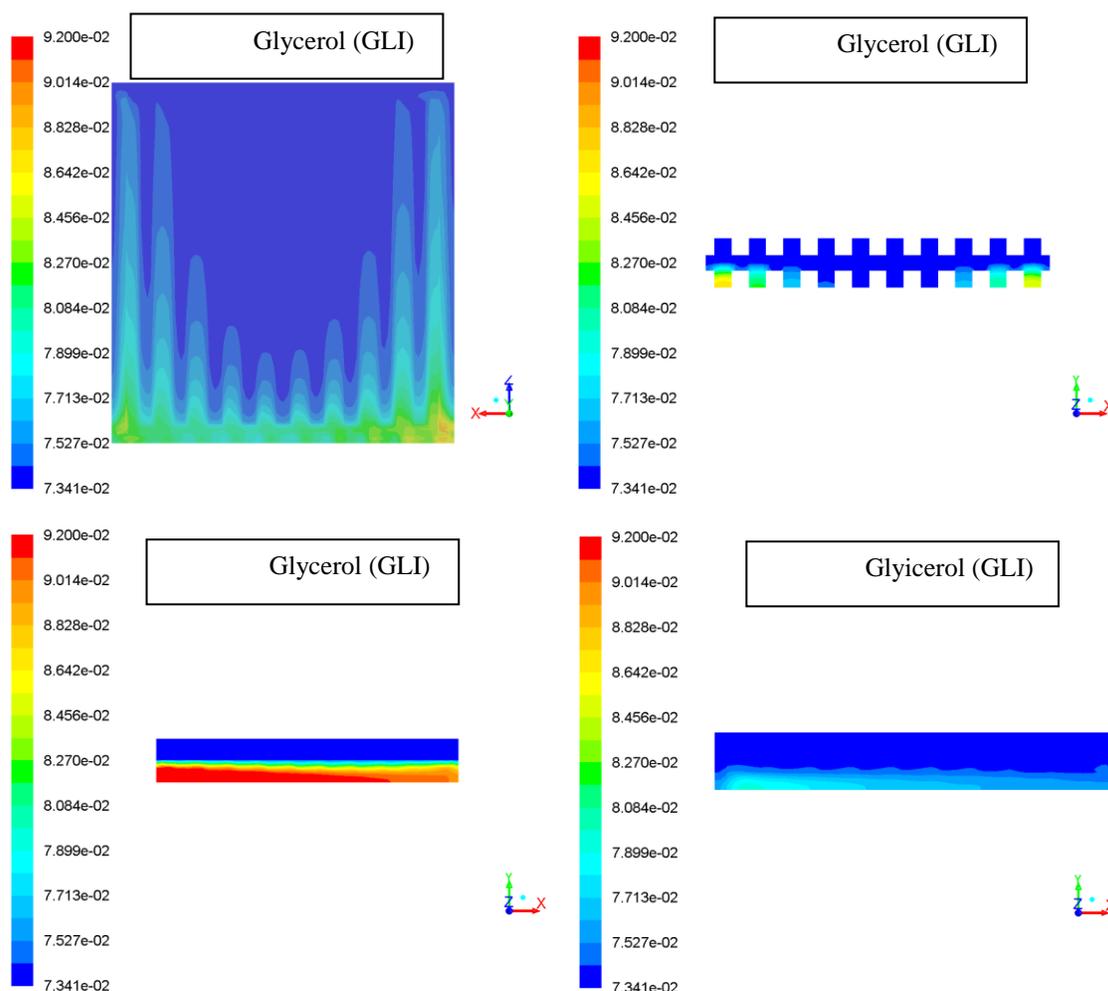


Figure 14 - Glycerol mass fraction profile in P3, P4, P5 and P6.

Moving on to present the results of mass fraction of products of the partial oxidation of Glycerol, Figure 13 reveals how each product is distributed and quantifies its presence. In general, the products have a greater presence in the outlet region, as they are gradually forming along the device.

The use of individual scales was chosen to favor the comparison, since a single scale tends to hide the components with less concentration. Glyceraldehyde and Glyceric Acid are components with greater presence, while the other components show traces of their presence.

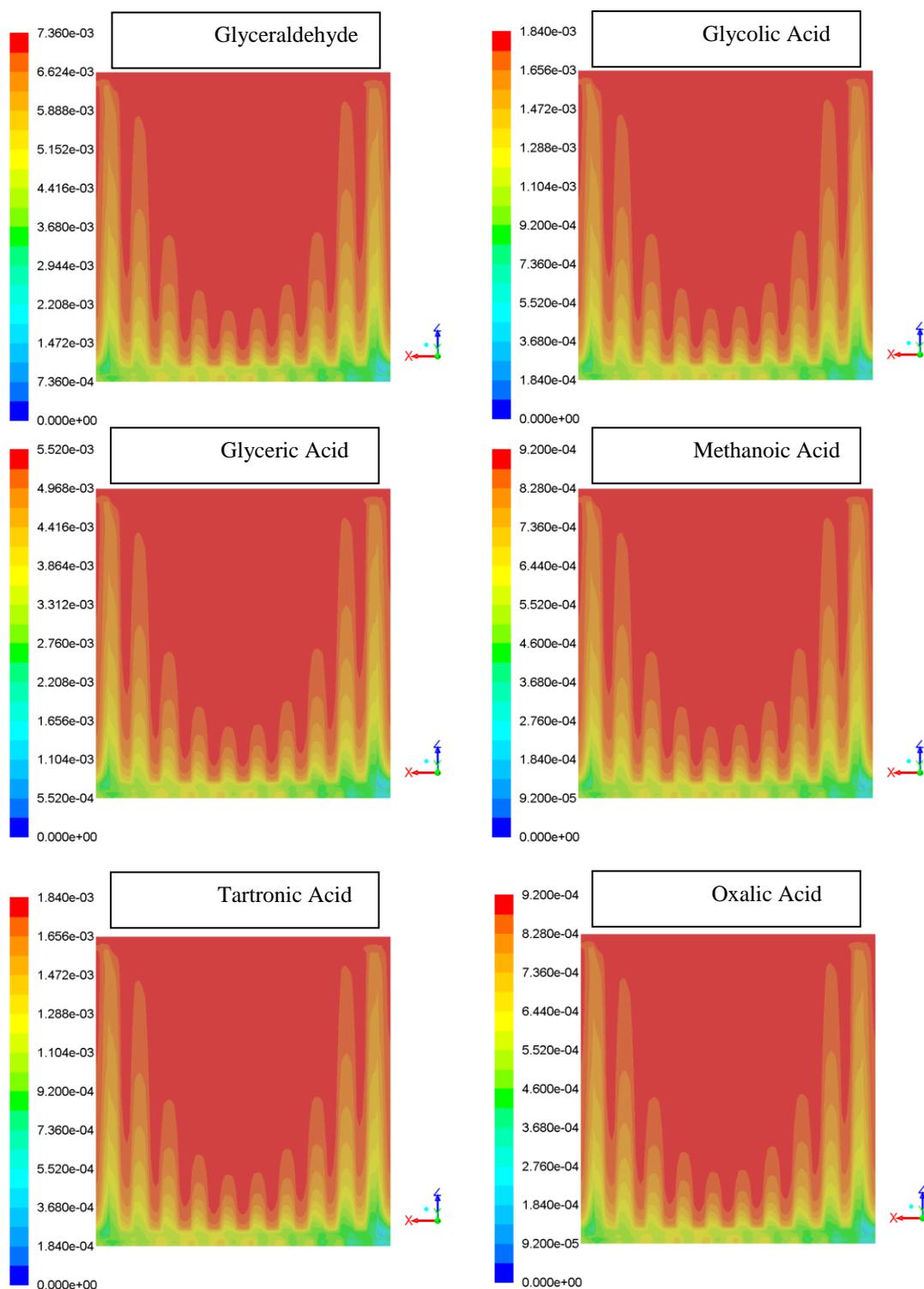


Figure 15 - Mass fraction profile of the products of partial oxidation of Glycerol in P3.

When estimating the current density for the realistic model, a smaller variation between the values was found, which is visible in Figure 16 for the current density distribution profile in the fuel cell. This result can be justified based on the flow regime of the fluids by the presence of preferential flow channels causing a lower concentration of glycerol available in the catalytic region, which associated with less conversion

compared to the idealized model, explain the reduction in the current density values of the system.

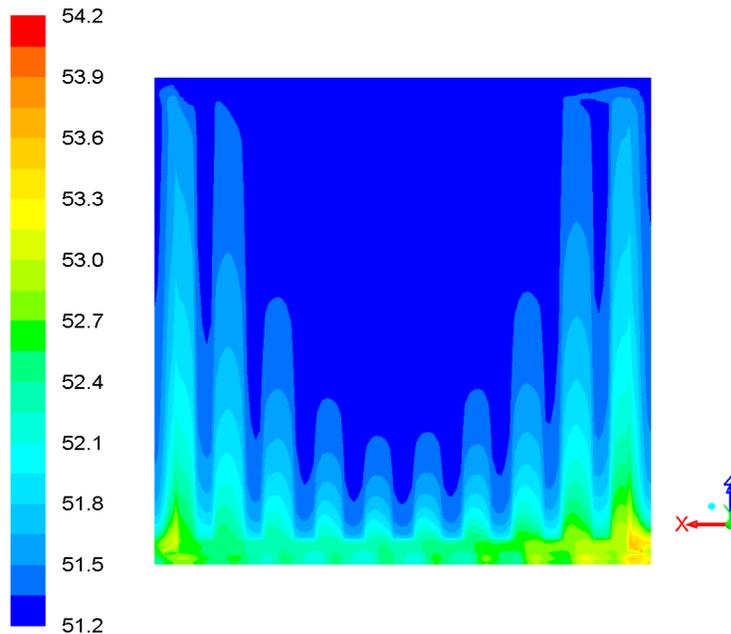


Figure 16 - Current density profile ( $\text{mA cm}^{-2}$ ) for the realistic model in P3.

### Conclusions

A formulation has been developed to comprehensively describe electrochemistry, hydrodynamics and species transport in DGFC. The model was implemented in commercial CFD / Ansys CFD software. It has been demonstrated that the CFD model is able to predict current density characteristics in addition to the detailed distributions of velocity and composition of the reactants. This data makes it possible to analyze the operation of a DGFC in detail.

It is concluded from the results obtained by computational technique for an idealized model of DGFC that the performance from device can be affected by its construction due to heterogeneities resulting from the geometry employed. The work presents some important variables evaluated and how it results the effect on the current density reached.

The current model serves as the initial block for building a more comprehensive CFD-based formulation for DGFC. For the modification of the reaction model to a still more realistic approach, the incorporation of the energy equation to solve the temperature distribution in this device and other improvements, which will favor the study of the operational parameters of a DGFC.

## References

1. C. Lamy et al., *J. Power Sources*, 105, 283–296 (2002).
2. G. Hoogers, *Fuel cell technology handbook* G. Hoogers, Organizador, 1o Ed., p. 1–345, CRC Press LLC, Boca Raton, Florida, EUA, (2002).
3. V. L. Oliveira et al., *J. Electroanal. Chem.*, 703, 56–62 (2013).
4. M. Simões, S. Baranton, e C. Coutanceau, *Appl. Catal. B Environ.*, 93, 354–362 (2010).
5. A. Ilie, M. Simoes, S. Baranton, C. Coutanceau, e S. Martemianov, *J. Power Sources*, 196, 4965–4971 (2011).
6. Z. Zhang, L. Xin, e W. Li, *Appl. Catal. B Environ.*, 119–120, 40–48 (2012).
7. X. Han et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, 19767–19779 (2014).
8. L. Roquet et al., *Electrochim. Acta*, 39, 2387–2394 (1994)  
<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0028548894&partnerID=tZOtx3y1>.
9. Y. Kwon, K. J. P. Schouten, e M. T. M. Koper, *ChemCatChem*, 3, 1176–1185 (2011).
10. C. L. Bianchi, P. Canton, N. Dimitratos, F. Porta, e L. Prati, *Catal. Today*, 102–103, 203–212 (2005).
11. N. Dimitratos, C. Messi, F. Porta, L. Prati, e A. Villa, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 256, 21–28 (2006).
12. I. Ansys, Lebanon, 2216 (2009).
13. J. Nordlund e G. Lindbergh, *J. Electrochem. Soc.*, 149, A1107 (2002).
14. R. Sousa et al., *J. Power Sources*, 180, 283–293 (2008).
15. L. K. K. Maia e R. Sousa Jr, *J. Appl. Electrochem.*, 47 (2017).

## Appendix I

The code implemented in C language of the algorithm cited for insertion of the mass flows as contour conditions into the subdomains of the geometry of the model is presented below, for ideal model. Further details are found in the Fluent/Ansys documentation<sup>12</sup>.

```

DEFINE_UDS_FLUX(my_uds_flux_0,f,t,i)

{
  cell_t c0, c1 = -1;
  Thread *t0, *t1 = NULL;

  real NV_VEC(psi_vec), NV_VEC(A), flux = 0.0;
  real ja0, gamai, betaa, F, etaa, R, T, MM0, const0;

  c0 = F_C0(f,t);
  t0 = THREAD_T0(f,t);

  F_AREA(A, f, t);

  ja0 = 4.0;
  gamai = 1.0;
  betaa = 0.34;
  F = 96485.3;
  etaa = 0.373;
  R = 8.314;
  T = 333;
  MM0 = 92.0938;

  const0 = ja0*exp(betaa*F*etaa/(R*T))*MM0;

  NV_DS(psi_vec, =, C_YI(f,t0,0), C_YI(f,t0,0), C_YI(f,t0,0), *,const0);

  NV_S(psi_vec, *=, C_R(f,t0), C_R(f,t0), C_R(f,t0), /, MM0);

  flux = NV_DOT(psi_vec, A);

  return flux;
}

```

## Appendix II

The code implemented in C language of the algorithm cited for insertion of the mass flows as contour conditions into the subdomains of the geometry of the model is presented below, for realistic model. Further details are found in the Fluent/Ansys documentation<sup>12</sup>.

```
#include "udf.h"

DEFINE_UDS_FLUX(my_uds_flux_0,f,t,i)

{
  cell_t c0, c1 = -1;
  Thread *t0, *t1 = NULL;

  real NV_VEC(psi), NV_VEC(A), flux0 = 0.0; /*declaring vectors psi and A */
  real k0, k2, k4, k5d, k5i;
  real tetaGLI, tetaAGE, tetaATA, tetaAGO, tetaAME, tetaAOX, tetaPTO,
Somateta;
  real beta1, beta2, beta3, beta4;
  real F, etaa, R, T, MM0, jreal;

  c0 = F_C0(f,t);
  t0 = THREAD_T0(t);
  F_AREA(A, f, t); /* face normal vector returned from F_AREA */

  k0 = 3.40E-09;
  k2 = 1.80e-3;
  k4 = 1.50e-4;
  k5d = 2.00e-4;
  k5i = 1.00;

  /* etaa = 0.35732 */

  tetaGLI = 0.3140;
  tetaAGE = 0.4465;
  tetaATA = 0.0164;
  tetaAGO = 0.0740;
  tetaAME = 0.0370;
  tetaAOX = 0.0740;
  tetaPTO = 0.0250;
  Somateta = 0.9869;
```

```

beta1 = 0.4502;
beta2 = 0.2800;
beta3 = 0.3500;
beta4 = 0.4500;

F = 96485.3;
etaa = 0.35732;
R = 8.314;
T = 333.15;
MM0 = 92.0938;

NV_D(psi, =, C_YI(f,t0,0), C_YI(f,t0,0), C_YI(f,t0,0));
NV_DS(psi, *=, C_R(f,t0), C_R(f,t0), C_R(f,t0), /,MM0);

flux0 = NV_DOT(psi, A);

jreal = 2*F*(k0*(flux0)*(1-
Somateta)*exp(beta1*F*etaa/(R*T))+k2*tetaAGE*tetaPTO*exp(beta2*f*etaa/(R*T))+k
4*tetaAGE*tetaPTO*exp(beta3*F*etaa/(R*T))-k5d*1*(1-
Somateta)*exp(beta4*F*etaa/(R*T))-k5i*tetaPTO*exp(beta4*F*etaa/(R*T)));

flux0 = jreal*MM0/(10*F); /* flux through Face */

return flux0;
}

DEFINE_UDS_FLUX(my_uds_flux_1,f,t,i)
{
cell_t c0, c1 = -1;
Thread *t0, *t1 = NULL;

real NV_VEC(psi), NV_VEC(A), flux1 = 0.0; /*declaring vectors psi and A */
real k0, k2, k4, k5d, k5i;
real tetaGLI, tetaAGE, tetaATA, tetaAGO, tetaAME, tetaAOX, tetaPTO,
Somateta;
real beta1, beta2, beta3, beta4;
real F, etaa, R, T, MM0, MM1, jreal;

c0 = F_C0(f,t);
t0 = THREAD_T0(t);
F_AREA(A, f, t); /* face normal vector returned from F_AREA */

k0 = 3.40E-09;
k2 = 1.80e-3;
k4 = 1.50e-4;
k5d = 2.00e-4;
k5i = 1.00;

```

```

/* etaa = 0.35732 */

tetaGLI = 0.3140;
  tetaAGE = 0.4465;
  tetaATA = 0.0164;
  tetaAGO = 0.0740;
  tetaAME = 0.0370;
  tetaAOX = 0.0740;
  tetaPTO = 0.0250;
  Somateta = 0.9869;

  beta1 = 0.4502;
  beta2 = 0.2800;
  beta3 = 0.3500;
  beta5 = 0.4500;

  F = 96485.3;
  etaa = 0.35732;
  R = 8.314;
  T = 333.15;
  MM0 = 92.0938;
  MM1 = 90.0779;

  NV_D(psi, =, C_YI(f,t0,0), C_YI(f,t0,0), C_YI(f,t0,0));
  NV_DS(psi, *=, C_R(f,t0), C_R(f,t0), C_R(f,t0), /,MM0);

  flux1 = NV_DOT(psi, A);
  jreal = 2*F*(k0*(flux1)*(1-
Somateta)*exp(beta1*F*etaa/(R*T))+k2*tetaAGE*tetaPTO*exp(beta2*f*etaa/(R*T))+k
4*tetaAGE*tetaPTO*exp(beta3*F*etaa/(R*T))-k5d*1*(1-
Somateta)*exp(beta4*F*etaa/(R*T))-k5i*tetaPTO*exp(beta4*F*etaa/(R*T)));
  flux1 = jreal*MM1/(2*F); /* flux through Face */
  return flux1;
}

DEFINE_UDS_FLUX(my_uds_flux_2,f,t,i)
{
  cell_t c0, c1 = -1;
  Thread *t0, *t1 = NULL;

  real NV_VEC(psi), NV_VEC(A), flux2 = 0.0; /*declaring vectors psi and A */
  real k0, k2, k4, k5d, k5i;
  real tetaGLI, tetaAGE, tetaATA, tetaAGO, tetaAME, tetaAOX, tetaPTO,
Somateta;
  real beta1, beta2, beta3, beta4;
  real F, etaa, R, T, MM0, MM2, jreal;

```

```

c0 = F_C0(f,t);
t0 = THREAD_T0(t);
  F_AREA(A, f, t); /* face normal vector returned from F_AREA */

  k0 = 3.40E-09;
  k2 = 1.80e-3;
  k4 = 1.50e-4;
  k5d = 2.00e-4;
  k5i = 1.00;

  /* etaa = 0.35732 */

  tetaGLI = 0.3140;
  tetaAGE = 0.4465;
  tetaATA = 0.0164;
  tetaAGO = 0.0740;
  tetaAME = 0.0370;
  tetaAOX = 0.0740;
  tetaPTO = 0.0250;
  Somateta = 0.9869;

  beta1 = 0.4502;
  beta2 = 0.2800;
  beta3 = 0.3500;
  beta5 = 0.4500;

  F = 96485.3;
  etaa = 0.35732;
  R = 8.314;
  T = 333.15;
  MM0 = 92.0938;
  MM2 = 106.077;

  NV_D(psi, =, C_YI(f,t0,0), C_YI(f,t0,0), C_YI(f,t0,0));
  NV_DS(psi, *=, C_R(f,t0), C_R(f,t0), C_R(f,t0), /,MM0);

  flux2 = NV_DOT(psi, A);
  jreal = 2*F*(k0*(flux2)*(1-
Somateta)*exp(beta1*F*etaa/(R*T))+k2*tetaAGE*tetaPTO*exp(beta2*f*etaa/(R*T))+k
4*tetaAGE*tetaPTO*exp(beta3*F*etaa/(R*T))-k5d*1*(1-
Somateta)*exp(beta4*F*etaa/(R*T))-k5i*tetaPTO*exp(beta4*F*etaa/(R*T)));
  flux2 = jreal*MM2/(2*F); /* flux through Face */
  return flux2;
}

DEFINE_UDS_FLUX(my_uds_flux_3,f,t,i)

```

```

{
  cell_t c0, c1 = -1;
  Thread *t0, *t1 = NULL;

  real NV_VEC(psi), NV_VEC(A), flux3 = 0.0; /*declaring vectors psi and A */
  real k0, k2, k4, k5d, k5i;
  real tetaGLI, tetaAGE, tetaATA, tetaAGO, tetaAME, tetaAOX, tetaPTO,
Somateta;
  real beta1, beta2, beta3, beta4;
  real F, etaa, R, T, MM0, MM3, jreal;

  c0 = F_C0(f,t);
  t0 = THREAD_T0(t);
  F_AREA(A, f, t); /* face normal vector returned from F_AREA */

  k0 = 3.40E-09;
  k2 = 1.80e-3;
  k4 = 1.50e-4;
  k5d = 2.00e-4;
  k5i = 1.00;

  /* etaa = 0.35732 */

  tetaGLI = 0.3140;
  tetaAGE = 0.4465;
  tetaATA = 0.0164;
  tetaAGO = 0.0740;
  tetaAME = 0.0370;
  tetaAOX = 0.0740;
  tetaPTO = 0.0250;
  Somateta = 0.9869;

  beta1 = 0.4502;
  beta2 = 0.2800;
  beta3 = 0.3500;
  beta4 = 0.4500;

  F = 96485.3;
  etaa = 0.35732;
  R = 8.314;
  T = 333.15;
  MM0 = 92.0938;
  MM3 = 120.0609;

  NV_D(psi, =, C_YI(f,t0,0), C_YI(f,t0,0), C_YI(f,t0,0));
  NV_DS(psi, *=, C_R(f,t0), C_R(f,t0), C_R(f,t0), /,MM0);

  flux3 = NV_DOT(psi, A);

```

```

    jreal = 2*F*(k0*(flux3)*(1-
Somateta)*exp(beta1*F*etaa/(R*T))+k2*tetaAGE*tetaPTO*exp(beta2*f*etaa/(R*T))+k
4*tetaAGE*tetaPTO*exp(beta3*F*etaa/(R*T))-k5d*1*(1-
Somateta)*exp(beta4*F*etaa/(R*T))-k5i*tetaPTO*exp(beta4*F*etaa/(R*T)));
    flux3 = jreal*MM3/(2*F); /* flux through Face */
    return flux3;
}

DEFINE_UDS_FLUX(my_uds_flux_4,f,t,i)

{
    cell_t c0, c1 = -1;
    Thread *t0, *t1 = NULL;

    real NV_VEC(psi), NV_VEC(A), flux4 = 0.0; /*declaring vectors psi and A */
    real k0, k2, k4, k5d, k5i;
    real tetaGLI, tetaAGE, tetaATA, tetaAGO, tetaAME, tetaAOX, tetaPTO,
Somateta;
    real beta1, beta2, beta3, beta4;
    real F, etaa, R, T, MM0, MM4, jreal;

    c0 = F_C0(f,t);
    t0 = THREAD_T0(t);
    F_AREA(A, f, t); /* face normal vector returned from F_AREA */

    k0 = 3.40E-09;
    k2 = 1.80e-3;
    k4 = 1.50e-4;
    k5d = 2.00e-4;
    k5i = 1.00;

    /* etaa = 0.35732 */

    tetaGLI = 0.3140;
    tetaAGE = 0.4465;
    tetaATA = 0.0164;
    tetaAGO = 0.0740;
    tetaAME = 0.0370;
    tetaAOX = 0.0740;
    tetaPTO = 0.0250;
    Somateta = 0.9869;

    beta1 = 0.4502;
    beta2 = 0.2800;
    beta3 = 0.3500;
    beta4 = 0.4500;

    F = 96485.3;

```

```

    etaa = 0.35732;
    R = 8.314;
    T = 333.15;
    MM0 = 92.0938;
    MM4 = 76.0514;

    NV_D(psi, =, C_YI(f,t0,0), C_YI(f,t0,0), C_YI(f,t0,0));
    NV_DS(psi, *=, C_R(f,t0), C_R(f,t0), C_R(f,t0), /,MM0);

    flux4 = NV_DOT(psi, A);
    jreal = 2*F*(k0*(flux4)*(1-
Somateta)*exp(beta1*F*etaa/(R*T))+k2*tetaAGE*tetaPTO*exp(beta2*f*etaa/(R*T))+k
4*tetaAGE*tetaPTO*exp(beta3*F*etaa/(R*T))-k5d*1*(1-
Somateta)*exp(beta4*F*etaa/(R*T))-k5i*tetaPTO*exp(beta4*F*etaa/(R*T)));
    flux4 = jreal*MM4/(2*F); /* flux through Face */
    return flux4;
}

DEFINE_UDS_FLUX(my_uds_flux_5,f,t,i)

{
    cell_t c0, c1 = -1;
    Thread *t0, *t1 = NULL;

    real NV_VEC(psi), NV_VEC(A), flux5 = 0.0; /*declaring vectors psi and A */
    real k0, k2, k4, k5d, k5i;
    real tetaGLI, tetaAGE, tetaATA, tetaAGO, tetaAME, tetaAOX, tetaPTO,
Somateta;
    real beta1, beta2, beta3, beta4;
    real F, etaa, R, T, MM0, MM5, jreal;

    c0 = F_C0(f,t);
    t0 = THREAD_T0(t);
    F_AREA(A, f, t); /* face normal vector returned from F_AREA */

    k0 = 3.40E-09;
    k2 = 1.80e-3;
    k4 = 1.50e-4;
    k5d = 2.00e-4;
    k5i = 1.00;

    /* etaa = 0.35732 */

    tetaGLI = 0.3140;
    tetaAGE = 0.4465;
    tetaATA = 0.0164;
    tetaAGO = 0.0740;

```

```

tetaAME = 0.0370;
tetaAOX = 0.0740;
tetaPTO = 0.0250;
Somateta = 0.9869;

beta1 = 0.4502;
beta2 = 0.2800;
beta3 = 0.3500;
beta5 = 0.4500;

F = 96485.3;
etaa = 0.35732;
R = 8.314;
T = 333.15;
MM0 = 92.0938;
MM5 = 46.0254;

NV_D(psi, =, C_YI(f,t0,0), C_YI(f,t0,0), C_YI(f,t0,0));
NV_DS(psi, *=, C_R(f,t0), C_R(f,t0), C_R(f,t0), /,MM0);

flux5 = NV_DOT(psi, A);
jreal = 2*F*(k0*(flux5)*(1-
Somateta)*exp(beta1*F*etaa/(R*T))+k2*tetaAGE*tetaPTO*exp(beta2*f*etaa/(R*T))+k
4*tetaAGE*tetaPTO*exp(beta3*F*etaa/(R*T))-k5d*1*(1-
Somateta)*exp(beta4*F*etaa/(R*T))-k5i*tetaPTO*exp(beta4*F*etaa/(R*T)));
flux5 = jreal*MM5/(2*F); /* flux through Face */
return flux5;
}

DEFINE_UDS_FLUX(my_uds_flux_6,f,t,i)
{
cell_t c0, c1 = -1;
Thread *t0, *t1 = NULL;

real NV_VEC(psi), NV_VEC(A), flux6 = 0.0; /*declaring vectors psi and A */
real k0, k2, k4, k5d, k5i;
real tetaGLI, tetaAGE, tetaATA, tetaAGO, tetaAME, tetaAOX, tetaPTO,
Somateta;
real beta1, beta2, beta3, beta4;
real F, etaa, R, T, MM0, MM6, jreal;

c0 = F_C0(f,t);
t0 = THREAD_T0(t);
F_AREA(A, f, t);

k0 = 3.40E-09;
k2 = 1.80e-3;

```

```

k4 = 1.50e-4;
k5d = 2.00e-4;
k5i = 1.00;

/* etaa = 0.35732 */

tetaGLI = 0.3140;
tetaAGE = 0.4465;
tetaATA = 0.0164;
tetaAGO = 0.0740;
tetaAME = 0.0370;
tetaAOX = 0.0740;
tetaPTO = 0.0250;
Somateta = 0.9869;

beta1 = 0.4502;
beta2 = 0.2800;
beta3 = 0.3500;
beta4 = 0.4500;

F = 96485.3;
etaa = 0.35732;
R = 8.314;
T = 333.15;
MM0 = 92.0938;
MM6 = 90.0349;

NV_D(psi, =, C_YI(f,t0,0), C_YI(f,t0,0), C_YI(f,t0,0));
NV_DS(psi, *=, C_R(f,t0), C_R(f,t0), C_R(f,t0), /,MM0);

flux6 = NV_DOT(psi, A);
jreal = 2*F*(k0*(flux6)*(1-Somateta)*exp(beta1*F*etaa/(R*T)) +
k2*tetaAGE*tetaPTO*exp(beta2*f*etaa/(R*T)) +
k4*tetaAGE*tetaPTO*exp(beta3*F*etaa/(R*T)) - k5d*1*(1-
Somateta)*exp(beta4*F*etaa/(R*T)) - k5i*tetaPTO*exp(beta4*F*etaa/(R*T)));
flux6 = jreal*MM6/(2*F); /* flux through Face */
return flux6;
}

```

## D RESUMO DO ARTIGO PUBLICADO EM PERIÓDICO

### Mathematical Modeling of Alkaline Direct Glycerol Fuel Cells

Alessandra Pezzini<sup>1</sup>, Ubiranilson João de Castro<sup>1</sup>, Deborah S. B. L. de Oliveira<sup>2</sup>, Germano Tremiliosi-Filho<sup>3</sup> and Ruy de Sousa Júnior<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Graduate Program in Chemical Engineering, Federal University of São Carlos, Rod. Washington Luís, km 235, São Carlos 13565-905, SP, Brazil; alessandrapezzini@estudante.ufscar.br (A.P.); ubiranilsoncastro@gmail.com (U.J.d.C.)

<sup>2</sup> Faculty of Engineering and Physical Sciences, University of Leeds, Leeds LS2 9JT, UK; pmdsbl@leeds.ac.uk

<sup>3</sup> São Carlos Institute of Chemistry, University of São Paulo, Avenida Trabalhador São-carlense,

400, São Carlos 13566-590, SP, Brazil; germano@iqsc.usp.br \* Correspondence: ruy@ufscar.br

**Abstract:** Mathematical modeling and computer simulation are tools of great importance for the development of fuel cells. Thus, the objective of this work is to carry out the kinetic modeling of glycerol oxidation in a DGFC (direct glycerol fuel cell), considering two different approaches: (1) realistic phenomenological models for the partial oxidation of glycerol in Pt/C, considering its adsorbed intermediates; (2) models of artificial neural networks (ANN—artificial neural networks) for oxidation mainly of 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, v. R2018a (MathWorks, Natick, MA, USA). Results for the phenomenological models developed showed excellent fits for the polarization curve, with an RMSE (root mean squared error) value on the order of 0.352 to 0.404 mA/cm<sup>2</sup>, 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 Pt-Oads active sites. Regarding the neural models, excellent prediction fits were obtained for all of them, with RMSE values on the order of 0.008 to 0.014 mA/cm<sup>2</sup>, indicating 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).