

Modelação de Células de Combustível

Daniel José Batista da Costa Campos



Departamento de Engenharia Electrotécnica

Instituto Superior de Engenharia do Porto

2009

Este relatório satisfaz, parcialmente, os requisitos que constam da Ficha de Disciplina de
Tese/Dissertação, do 2º ano, do Mestrado em Engenharia Electrotécnica e de
Computadores

Candidato: Daniel José Batista da Costa Campos N°1030320, 1030320@isep.ipp.pt

Orientação científica: Rui Filipe Marques Chibante, rmc@isep.ipp.pt

Empresa:

Supervisão: Rui Filipe Marques Chibante, rmc@isep.ipp.pt



Departamento de Engenharia Electrotécnica

Instituto Superior de Engenharia do Porto

12 de Dezembro de 2009

Resumo

Neste trabalho serão apresentados e discutidos vários aspectos relacionados com células de combustível, com particular enfoque na modelação de células de combustível de membrana de permuta protónica.

Este trabalho está dividido em vários capítulos. No Capítulo 1 são apresentadas as motivações e os objectivos da tese.

No Capítulo 2 serão apresentadas as células de combustível em geral, a sua origem, os diversos tipos, o que as diferencia das restantes tecnologias de geração de energia e as suas vantagens e desvantagens.

No Capítulo 3 discute-se a modelação de células de combustível. Serão expostos e explicados os diferentes tipos de modelos, seguindo-se uma apresentação do modelo seleccionado para estudo, com referência aos fundamentos teóricos exposição detalhada da fórmulação matemática e os parâmetros que caracterizam o modelo. É também apresentado a implementação do modelo em Matlab/Simulink.

No Capítulo 4 será discutida e apresentada a abordagem utilizada para a identificação dos parâmetros do modelo da célula de combustível. Propõe-se e prova-se que uma abordagem baseada num algoritmo de optimização inteligente proporciona um método eficaz e preciso para a identificação dos parâmetros. Esta abordagem requer a existência de alguns dados experimentais que são também apresentados. O algoritmo utilizado designa-se por Optimização por Enxame de Partículas – *Particle Swarm Optimization* (PSO). São apresentados os seus fundamentos, características, implementação em Matlab/Simulink e a estratégia de optimização, isto é, a configuração do algoritmo, a definição da função objectivo e limites de variação dos parâmetros.

São apresentados os resultados do processo de optimização, resultados adicionais de validação do modelo, uma análise de robustez do conjunto óptimo de parâmetros e uma análise de sensibilidade dos mesmos.

O trabalho termina apresentando, no último capítulo, algumas conclusões, das quais se destacam:

- o bom desempenho do algoritmo PSO para a identificação dos parâmetros do modelo da célula de combustível;
- uma robustez interessante do algoritmo PSO, no sentido em que, para várias execuções do método resultam valores do parâmetros e da função objectivo com variabilidade bastante reduzidas;
- um bom modelo da célula de combustível, que quando caracterizado pelo conjunto óptimo de parâmetros, apresenta, sistematicamente, erros relativos médios inferiores a 2,5% para um conjunto alargado de condições de funcionamento.

Palavras-chave

Células de combustível, Modelação, Optimização, Enxame de partículas, PSO

Abstract

In this thesis, various aspects of the fuel cells will be presented and discussed, with particular focus in the model of a proton exchange membrane fuel cell.

This work is divided in several chapters. In the Chapter 1 the motivations and objectives of this thesis are presented.

In Chapter 2 several aspects of fuel cell technology are discussed, its advantages and disadvantages, its different types and differences from other power generating technologies. In this introduction, the cells in which this work has been based will also be presented – the proton exchange membrane fuel cells. Its characteristics and main advantages over other fuel cell types shall be emphasized in this chapter.

In chapter 3, the development of the model will be discussed. Various types of models are presented and explained. The selected model for this work (electrochemical model) will be presented in this chapter, with corresponding set of equations and model parameters. The implementation details of the model in MatLab/Simulink will be exposed here.

In chapter 4 it is discussed the approach used for the fuel cell model parameter identification. The approach is based in a optimization process using the Particle Swarm Optimization (PSO) algorithm. It is shown that proposed approach results in efficient and accurate method for parameter identification. The PSO fundamentals, characteristics, implementation in MatLab/simulink and the optimization strategy (algorithm configuration, definition of the objective function and the parameter variation limits) are described and presented.

The results of the optimization process, plus additional model validation results, robustness analysis and parameter sensitivity analysis of the optimal parameters are presented.

The work ends with the presentation of some conclusions from which should be highlighted the following:

- The good performance of the PSO algorithm for identification of fuel cell model parameters;
- A good robustness of the PSO, being that, for various repetitions of the optimization, the results do not present significant deviations;
- A good model of the fuel cell, that when characterized by the optimum parameters values presents average relative errors systematically less than 2,5%.

Keywords

Fuel cell, modeling, optimization, particle swarm, PSO.

Índice

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	MOTIVAÇÕES	1
1.2	OBJECTIVOS	1
2	CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL	2
2.1	INTRODUÇÃO ÀS CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL	3
2.2	TIPOS DE CÉLULAS	6
2.2.1	<i>Células de combustível de membrana de permuta protónica (CCMPP)</i>	6
2.2.2	<i>Células de combustível alcalinas (CCA)</i>	8
2.2.3	<i>Células de combustível de ácido fosfóricas (CCAF)</i>	9
2.2.4	<i>Células de combustível de carbonato fundido (CCCF)</i>	10
2.2.5	<i>Células de combustível de óxido sólido (CCOS)</i>	11
2.3	CARACTERIZAÇÃO DAS CCMPP	12
2.3.1	<i>Reacções químicas</i>	13
2.3.2	<i>Placas bipolares</i>	14
2.3.3	<i>Membranas</i>	19
2.3.4	<i>Catalisador</i>	20
2.3.5	<i>Limite de corrente</i>	21
2.4	COMBUSTÍVEL, HUMIDADE, ARREFECIMENTO	23
2.4.1	<i>Fornecimento de gases/combustível</i>	23
2.4.2	<i>Arrefecimento</i>	26
2.4.3	<i>Fluxo de ar e evaporação de água</i>	27
2.4.4	<i>Humidade do ar nas CCMPP</i>	29
2.5	COMPOSIÇÃO DOS REAGENTES	31
2.6	RESTANTES CONSTITUINTES DO SISTEMA DE CÉLULA DE COMBUSTÍVEL	32
3	MODELAÇÃO DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL	36
3.1	DESEMPENHO IDEAL	37
3.2	DESEMPENHO REAL OU PERDAS	39
3.3	DINÂMICA DA CÉLULA	43
3.4	GERAÇÃO DE ENERGIA	44
3.5	PARÂMETROS DO MODELO CCMPP	44
3.6	SOMATÓRIO DAS PERDAS DOS ELÉCTRODOS DA CÉLULA	46
3.7	VARIÁVEIS DE DESEMPENHO DAS CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL	48
3.7.1	<i>Temperatura e pressão</i>	50
3.7.2	<i>Utilização de reagentes e composição dos gases</i>	52
3.8	IMPLEMENTAÇÃO DO MODELO	53
4	IDENTIFICAÇÃO DOS PARÂMETROS PARA OPTIMIZAÇÃO	58
4.1	INTRODUÇÃO	59
4.2	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	59

4.3	OPTIMIZAÇÃO POR ENXAME DE PARTÍCULAS	61
4.3.1	<i>Algoritmo básico</i>	61
4.4	ESTRATÉGIA DE OPTIMIZAÇÃO.....	64
4.4.1	<i>Considerações adicionais</i>	65
4.5	IMPLEMENTAÇÃO DO PSO	66
4.6	RESULTADOS E VALIDAÇÃO DO MODELO	68
4.7	ANÁLISE DE SENSIBILIDADE.....	71
5	CONCLUSÕES	80

Índice de Figuras

Ilustração 1 William Grove	4
Ilustração 2 Demonstração de célula de combustível.....	4
Ilustração 3 Célula de combustível de membrana de permuta protónica	8
Ilustração 4 Célula de combustível alcalina	9
Ilustração 5 Célula de combustível de ácido fosfórico.....	10
Ilustração 6 Célula de combustível de carbonato fundido.....	11
Ilustração 7 Célula de combustível de óxido sólido	12
Ilustração 8 Ligação em série de várias células.....	15
Ilustração 9 Célula de combustível.....	16
Ilustração 10 Padrão paralelo	18
Ilustração 11 Padrão serpenteado	18
Ilustração 12 Padrão em coluna.....	19
Ilustração 13 Reacção no ânodo	21
Ilustração 14 Reacções químicas 1	22
Ilustração 15 Reacções químicas 2.....	22
Ilustração 16 Pilha de três células	24
Ilustração 17 Stack com external manifolds.....	24
Ilustração 18 Canais ao longo da célula	25
Ilustração 19 Balanceamento da instalação	32
Ilustração 20 Sistema de arrefecimento	33
Ilustração 21 Gráfico E° em função da temperatura da célula	39
Ilustração 22 Gráfico teórico Tensão da célula VS. densidade de corrente	40
Ilustração 23 Contributo da polarização no ânodo e no cátodo.....	47
Ilustração 24 Flexibilidade dos pontos de funcionamento de acordo com os parâmetros da célula	48
Ilustração 25 Densidade de potência, gráfico tensão VS. densidade de corrente.....	50
Ilustração 26 Dependência da tensão de funcionamento inicial das células a diferentes temperaturas	51
Ilustração 27 Tensão reversível da célula em função do consumo do reagente	53
Ilustração 28 Modelo da CCMPP em Simulink	54
Ilustração 29 Enernt	55
Ilustração 30 Perdas activação.....	55
Ilustração 31 Perdas óhmicas	56
Ilustração 32 Perdas concentração.....	56
Ilustração 33 Valores experimentais da curva de polarização [37]	60
Ilustração 34 Inicialização do exame de partículas	61
Ilustração 35 Actualização de uma partícula	63

Ilustração 36	Convergência do PSO.....	63
Ilustração 37	Modelo da CCMPP em <i>Simulink</i> com parâmetros de/para <i>workspace</i>	67
Ilustração 38	Curvas de polarização para as temperaturas otimizadas (50°C e 70°C)	68
Ilustração 39	Curvas de polarização para as temperaturas de validação (60°C e 80°C)	69
Ilustração 40	Análise de sensibilidade do parâmetro B	72
Ilustração 41	Análise de sensibilidade do parâmetro J_n	72
Ilustração 42	Análise de sensibilidade do parâmetro J_{max}	73
Ilustração 43	Análise de sensibilidade do parâmetro ψ	73
Ilustração 44	Análise de sensibilidade do parâmetro ξ_1	74
Ilustração 45	Análise de sensibilidade do parâmetro ξ_3	74
Ilustração 46	Análise de sensibilidade do parâmetro ξ_4	75
Ilustração 47	Análise de sensibilidade do parâmetro R_c	75
Ilustração 48	Análise de sensibilidade do parâmetro A	76
Ilustração 49	Análise de sensibilidade do parâmetro l.....	76

Índice de Tabelas

Tabela 1	Temperatura/pressão do vapor de água saturada [12]	28
Tabela 2	Temperatura para tensão ideal	39
Tabela 3	Parâmetros do modelo da CCMPP [13, 20].....	45
Tabela 4	Características da célula e condições experimentais	60
Tabela 5	Parâmetros da célula a otimizar e respectivos limites	65
Tabela 6	Parâmetros ótimos do modelo da CCMPP	68
Tabela 7	Erro médio relativo entre as curvas de polarização experimentais e simuladas...	69
Tabela 8	Análise de robustez relativa a 20 repetições.....	70
Tabela 9	Resultados numéricos da análise de sensibilidade.....	77
Tabela 10	Resultados.....	78

Acrónimos

- CCA – Célula de Combustível Alcalina
- CCAF – Célula de Combustível de Ácido Fosfórico
- CCCF – Célula de Combustível de Carbonato Fundido
- CCMPP – Célula de Combustível de Membrana de Permuta Protónica
- CCOS – Célula de Combustível de Óxido Sólido
- DMFC – *Direct Methanol Fuel Cell*
- MPP – Membrana de Permuta Protónica
- NASA – National Aeronautics and Space Administration
- PB – Placa Bipolar
- PEM – *Proton Exchange Membrane*
- PSO – *Particle Swarm Optimization*

1 Introdução

1.1 Motivações

As células de combustível surgem como uma excelente alternativa aos combustíveis fósseis. Tal como estes, as células de combustível são suficientemente versáteis para serem aplicadas tanto em centrais de geração de energia eléctrica como em veículos, chegando até a serem aplicadas a equipamentos eléctricos portáteis. As células de combustível surgem como uma alternativa cada vez mais desejável aos combustíveis fósseis. Com grande versatilidade, disponível em vários tamanhos e gamas de potências, as células de combustível estão cada vez mais a afirmar-se como uma tecnologia de futuro.

Neste contexto, a existência de modelos que consigam de uma forma simples mas precisa descrever o comportamento estático e dinâmico da célula é um factor chave para o desenvolvimento eficaz de novas soluções de geração de energia eléctrica. Uma das dificuldades no sentido de garantir simulações com boa qualidade prende-se com a necessidade de identificar com precisão os valores dos parâmetros que caracterizam um dado modelo da célula. Um dos sinais desta dificuldade é o facto de praticamente não existir na literatura estudos sobre este tópico. Neste contexto, esta Tese pretende dar um contributo nesta área, propondo um algoritmo de optimização como abordagem para a identificação do conjunto de parâmetros que caracterizam o modelo da célula de combustível.

1.2 Objectivos

Nesta Tese pretende-se estudar as células de combustível, sobretudo do ponto de vista da modelação, apresentando as vantagens e desvantagens desta tecnologia em crescimento. Um primeiro objectivo consiste em implementar um modelo que simule adequadamente o funcionamento de uma célula de combustível de membrana de permuta protónica. O segundo objectivo prende-se com a análise de desempenho de um algoritmo de optimização, em particular o método de enxame de partículas (PSO), para suportar o processo de identificação do conjunto de parâmetros que caracterizam o modelo da célula de combustível.

2 Células de Combustível

Neste capítulo analisam-se as células de combustível, o seu funcionamento básico, as suas vantagens e desvantagens, os tipos de células, salientando as principais diferenças entre elas. Apresenta-se com mais detalhe as células que constituem a base deste trabalho, as células de combustível de membrana de permuta protónica, e ainda os diferentes componentes de um sistema de geração de energia de células de combustível.

2.1 Introdução às células de combustível

Uma célula de combustível pode ser definida como um dispositivo electroquímico que transforma continuamente a energia química em energia eléctrica (e algum calor) desde que lhe seja fornecido o combustível e o oxidante [1].

A vida humana depende completamente do meio ambiente. O ser humano consome cada vez mais, bens materiais para satisfazer as suas necessidades. Na base destas necessidades está a necessidade energética. Tudo o que o ser humano consome e utiliza está, hoje em dia, dependente, quer directa ou indirectamente de energia. Necessita-se de energia para a indústria e agricultura funcionarem, necessita-se de energia para gerar bens e produtos, alimentos e para permitir a distribuição destes. Nas últimas décadas a geração da energia eléctrica e a alimentação dos veículos responsáveis pela distribuição e transporte de bens e pessoas tem como base o petróleo. Embora este produto seja muito versátil, a verdade é que é um bem finito neste planeta, e está a ser consumido a um ritmo muito superior ao que é gerado. Como tal é previsível que mais tarde ou mais cedo este produto acabe e, antes que isso ocorra, é previsível que atinja preços economicamente insustentáveis. Assim, existe actualmente uma grande procura por alternativas energéticas ao petróleo. Existem energias renováveis, como a solar e a eólica, que trazem vantagens em relação aos combustíveis fósseis, nomeadamente em termos de poluição. Porém, embora sejam boas fontes energéticas para apoio, são instáveis, visto que nem sempre há sol ou vento para alimentar as centrais deste tipo. Existem alternativas como a energia hídrica, gerada em barragens, que embora mais fiável apresenta problemas em tempos de seca e não pode ser adaptada a veículos automóveis, aéreos e aquáticos.

Para além da vantagem em relação às restantes formas de geração de energia, em aplicações em veículos, as células de combustível possuem vantagens mesmo em relação aos motores de combustão interna. É comum assumir que as células de combustível possuem uma eficiência superior à dos motores de combustão interna, visto que, não estão sujeitas às limitações do ciclo de *Carnot*, nem estão afectadas pela segunda lei da termodinâmica. Estas afirmações podem ser enganadoras. Seria mais correcto afirmar que a eficiência das células de combustível é superior à dos motores de combustão interna devido ao facto das células de combustível não estarem limitadas pela temperatura, ao contrário dos motores de combustão interna. A liberdade que as células de combustível possuem, em relação aos limites de temperatura oferece um grande benefício, visto que minimiza os problemas com materiais, problemas esses que surgem com o aumento da temperatura, ou seja, que surgem quando se tenta atingir grandes eficiências.

Muitos peritos encaram o hidrogénio como a melhor alternativa ao petróleo, devido à abundância deste, embora não no seu estado puro, e à sua elevada versatilidade. A utilização e conversão de hidrogénio em energia são realizadas através das células de combustível.

A primeira demonstração de uma célula de combustível foi feita pelo advogado e cientista William Grove (Ilustração 1) em 1839 através de uma experiência como a apresentada na figura (Ilustração 2).



Ilustração 1 William Grove

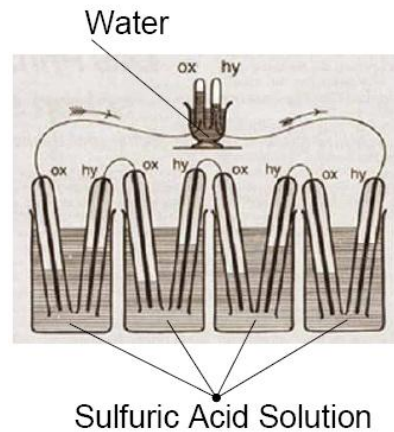


Ilustração 2 Demonstração da célula de combustível

William Grove observou que quando o hidrogénio e o oxigénio eram fornecidos separadamente a dois eléctrodos de platina imersos em solução de ácido sulfônico, uma corrente eléctrica era produzida, num circuito eléctrico externo ligado aos eléctrodos [2].

Observou-se assim a uma inversão da electrólise da água, processo pelo qual se passa uma corrente eléctrica por água, de forma a obter-se oxigénio e hidrogénio. No processo de electrólise revertida o hidrogénio é queimado e, em vez de libertar calor, é gerada energia eléctrica.



Embora esta experiência tenha demonstrado o princípio de funcionamento da célula de combustível, a corrente produzida era muito pequena. As razões disso são a pequena área de contacto entre o gás, o eléctrodo e o electrólito, apenas um pequeno anel onde o eléctrodo emerge do electrólito e ainda devido à grande distância entre os eléctrodos (o que é indesejável visto que o electrólito resiste à passagem da corrente eléctrica).

Para contornar estes problemas os eléctrodos devem ser planos e estar em contacto com uma fina camada de electrólito. O eléctrodo é poroso de forma a permitir que, o electrólito de um lado e o gás do outro, o possam atravessar permitindo assim o máximo contacto entre o eléctrodo, o electrólito e o gás.

Como é do conhecimento geral, as células de combustível surgem como alternativa aos combustíveis fósseis. É uma tecnologia limpa, a partir do momento que se possui hidrogénio disponível [3], e bastante versátil. De seguida, enumeram-se as suas principais vantagens e desvantagens.

Vantagens das células de combustível:

- Uma célula de combustível pode converter mais do que 90% da energia contida num combustível em energia eléctrica e calor (não há dependência do ciclo de *Carnot*). No ano de 1996, as células de combustível com ácido fosfórico (CCAF) apresentavam uma eficiência de conversão eléctrica de 42%, com uma elevada produção de calor.
- Centrais de produção de energia através de células de combustível podem ser implementadas junto dos pontos de fornecimento permitindo a redução dos custos de transporte e de perdas energéticas nas redes de distribuição.
- A habilidade para co-gerar calor, ou seja, para além de produzir electricidade, produzir igualmente vapor de água quente.
- Devido ao facto de não possuírem partes móveis, as células de combustível apresentam maiores níveis de confiança comparativamente com os motores de combustão interna e turbinas de combustão. Estas não sofrem paragens bruscas devido ao atrito ou falhas das partes móveis durante a operação.
- A substituição das centrais termoeléctricas convencionais que produzem electricidade a partir de combustíveis fósseis por células de combustível melhorará a qualidade do ar e reduzirá o consumo de água e a descarga de água residual.
- As emissões de uma central eléctrica de células de combustível são dez vezes menos do que as normativas ambientais mais restritas. Para além disso, as células de combustível produzem um nível muito inferior de dióxido de carbono.
- A natureza do funcionamento permite a eliminação de muitas fontes de ruídos associadas aos sistemas convencionais de produção de energia por intermédio do vapor.
- A flexibilidade no planeamento, incluindo a modulação, resulta em benefícios financeiros e estratégicos para as unidades de células de combustível e para os consumidores.
- As células de combustível podem ser desenvolvidas para funcionarem a partir de gás natural, gasolina ou outros combustíveis fáceis de obter e transportar (disponíveis a baixo custo). Um reformador químico que produz hidrogénio enriquecido possibilita a utilização de vários combustíveis gasosos ou líquidos, com baixo teor de enxofre.
- Na qualidade de tecnologia alvo de interesse recente, as células de combustível apresentam um elevado potencial de desenvolvimento. Em contraste, as tecnologias competidoras das células de combustível, incluindo turbinas de gás e motores de combustão interna, já atingiram um estado avançado de desenvolvimento.

Desvantagens das células de combustível:

- A necessidade da utilização de metais nobres como, por exemplo, a platina que é um dos metais mais caros e raros no nosso planeta.
- O elevado custo actual em comparação com as fontes de energia convencionais.
- A elevada pureza que a corrente de alimentação hidrogénio deve ter para não contaminar o catalisador.
- Os problemas e os custos associados ao transporte e distribuição de novos combustíveis como, por exemplo, o hidrogénio.
- Os interesses económicos associados às indústrias de combustíveis fósseis e aos países industrializados.

2.2 Tipos de células

Existem hoje em dia vários tipos de células. Todos os tipos partilham as vantagens e desvantagens apresentadas anteriormente e todas se baseiam na conversão de energia química (frequentemente oxigénio e hidrogénio) em energia eléctrica.

A forma como a reacção entre o hidrogénio e o oxigénio produz electricidade varia de célula para célula. Em geral, a reacção global é a mesma, mas a reacção em cada eléctrodo é diferente.

Existem actualmente cinco tipos principais de células de combustível.

As células de combustível com membrana de permuta protónica (CCMPP) também conhecidas por *Proton Exchange Membrane* (PEM) têm como principal característica a simplicidade de funcionamento, sendo um dos tipos de célula mais usado. Nesta célula o electrólito é um polímero sólido no qual os protões são móveis, é uma membrana de permuta iónica (polímero ácido sulfónico fluorizado ou outro polímero similar) que é boa condutora de protões do ânodo para o cátodo. Estas células funcionam a baixas temperaturas, usualmente inferiores a 100° C, impostas pelo polímero da membrana e pela necessidade de manter a membrana hidratada. Devido às baixas temperaturas estas células possuem o problema das baixas taxas de reacção, o que pode ser solucionado, ou pelo menos minimizado, recorrendo ao uso de catalisadores e eléctrodos sofisticados. A platina é o catalisador mais utilizado. Felizmente, com os avanços dos últimos anos, apenas pequenas quantidades de platina são utilizadas, fazendo com que o custo desta seja apenas uma pequena parte do custo total das CCMPP e não o elevado custo que é, usualmente, associado à utilização de platina. Quanto ao fornecimento de hidrogénio, tem de ser usado hidrogénio puro ou em alternativa um álcool, usualmente metanol. Como combustível, o metanol tem diversas vantagens em relação ao hidrogénio – para além de ser líquido à temperatura ambiente, este pode ser facilmente transportado e armazenado. De notar que certos autores consideram que uma célula CCMPP ao ser alimentada por metanol deve ser considerada um novo tipo de célula, célula de alimentação directa de metanol, também conhecida como *direct methanol fuel cell* (DMFC), tal tipo de célula não será considerado neste trabalho, visto que fisicamente a célula é igual a uma CCMPP e como tal serão consideradas como sendo CCMPP. Quanto ao fornecimento de oxigénio, pode ser simplesmente utilizado ar, não se tendo de recorrer a oxigénio puro, e tendo apenas uma pequena quebra no rendimento.

2.2.1 Células de combustível de membrana de permuta protónica (CCMPP)

O único líquido na célula é a água e, devido a esse facto, os problemas de corrosão são mínimos. A presença da água líquida na célula é de extrema importância porque a membrana de permuta protónica deve ser mantida hidratada durante o funcionamento da célula de combustível.

Infelizmente estas células são, actualmente, de baixa potência, mas ainda assim são úteis para componentes eléctricos portáteis, em aplicações de baixa potência e com consumo eléctrico estável durante longos períodos de tempo. A título de curiosidade é de salientar que as CCMPP foram usadas na primeira viagem tripulada ao espaço.

Como foi já mencionado anteriormente, estas células podem funcionar com metanol, o que acarreta problemas de sobre-potencial electroquímico no ânodo, o que torna a célula menos eficiente. Outro dos problemas da utilização deste tipo de combustível é o facto de o metanol difundir do ânodo para o cátodo através da membrana de permuta protónica (MPP). No entanto, os investigadores desta tecnologia estão a progredir de forma a resolverem, pelo menos parcialmente, estes problemas, tornando este tipo de células de combustível potencialmente útil para ser utilizado em equipamentos eléctricos portáteis e, igualmente, em meios de transporte.

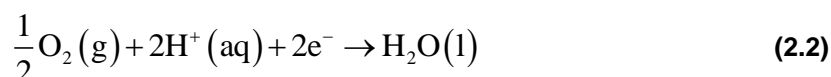
Quanto às reacções químicas pode-se adiantar um pequeno resumo do ponto de vista do ânodo e do cátodo.

Reacções usando hidrogénio puro como combustível:

Ânodo:

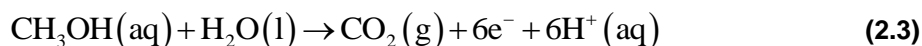


Cátodo:

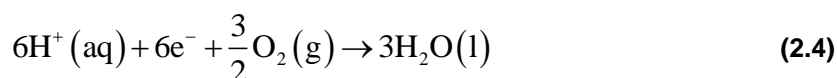


Reacções usando metanol como combustível:

Ânodo:



Cátodo:



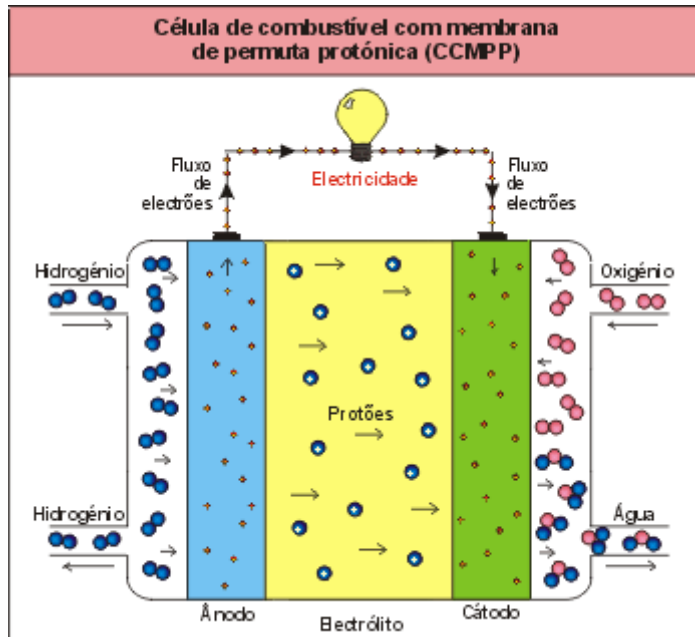


Ilustração 3 Célula de combustível de membrana de permuta protónica

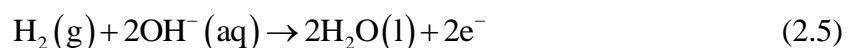
2.2.2 Células de combustível alcalinas (CCA)

Nas células de combustível alcalinas, o electrólito utilizado é uma solução concentrada de KOH (85 % peso) para temperaturas elevadas (~ 250 °C) e menos concentrada (35 – 50 % peso) para temperaturas inferiores (< 120 °C). As células CCA, usadas no programa *Apollo* da NASA, utilizavam uma solução de KOH com 85% do peso e funcionavam à temperatura de 250 °C.

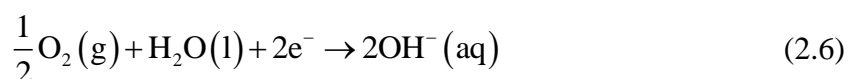
O problema das velocidades de reacção baixas (baixas temperaturas) é superado com a utilização de eléctrodos porosos, com platina impregnada, e com a utilização de pressões elevadas. Neste tipo de células de combustível, a redução do oxigénio no cátodo é mais rápida em electrólitos alcalinos, comparativamente com os ácidos e, devido a isso, existe a possibilidade da utilização de metais não nobres neste tipo de células. As principais desvantagens desta tecnologia são o facto dos electrólitos alcalinos (p. ex. NaOH e KOH) dissolverem o CO₂ e a circulação do electrólito na célula, tornando o funcionamento desta, mais complexo. No entanto o electrólito apresenta custos reduzidos.

Reacções químicas no ânodo e no cátodo:

Ânodo:



Cátodo:



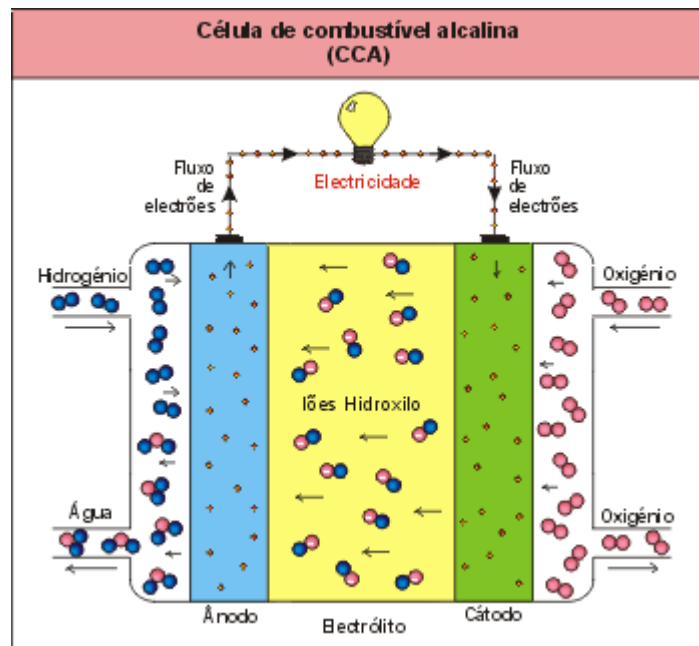


Ilustração 4 Célula de combustível alcalina

2.2.3 Células de combustível ácido fosfóricas (CCAF)

As células de combustível ácido fosfóricas foram as primeiras a ser produzidas comercialmente e apresentam uma ampla aplicação a nível mundial. Muitas unidades de 200 kW, produzidas pela empresa “*International Fuel Cells Corporation*” estão instaladas nos Estados Unidos da América e na Europa.

Neste tipo de células de combustível, o eletrólito utilizado é o ácido fosfórico a ~100%, funcionando a temperaturas entre 160 °C e 220 °C. Para temperaturas baixas, o ácido fosfórico é um mau condutor iónico e o envenenamento da platina pelo CO no ânodo torna-se mais grave.

A estabilidade relativa do ácido fosfórico é elevada em comparação com outros ácidos comuns e, conseqüentemente, a CCAF pode produzir energia eléctrica a temperaturas elevadas (220 °C). Para além disso, a utilização de um ácido concentrado (~100 %) minimiza a pressão de vapor da água, facilitando a gestão da água na célula. O suporte utilizado universalmente para o ácido é o carboneto de silício e o electrocatalisador utilizado no ânodo e cátodo é a platina.

O problema do armazenamento do hidrogénio pode ser resolvido pela transformação do metano em hidrogénio e dióxido de carbono, mas o equipamento necessário para esta operação acrescenta à célula custos consideráveis, maior complexidade, e tamanho superior. No entanto, estes sistemas apresentam as vantagens associadas à simplicidade de funcionamento da tecnologia das células de combustível, disponibilizando um sistema de produção de energia eléctrica seguro e que envolve baixos custos de manutenção. Alguns

destes sistemas funcionaram continuamente durante diversos anos sem qualquer necessidade de manutenção ou intervenção humana.

Reacções químicas no ânodo e no cátodo:

Ânodo:



Cátodo:

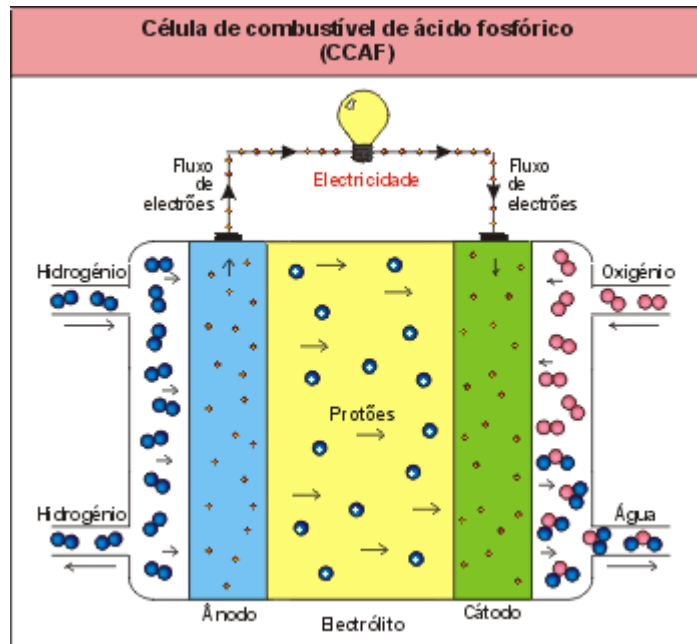
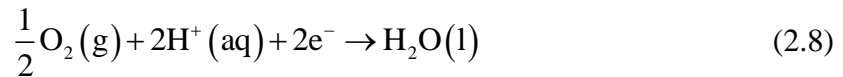


Ilustração 5 Célula de combustível de ácido fosfórico

2.2.4 Células de combustível de carbonato fundido (CCCF)

A célula de combustível de carbonato fundido utiliza como electrólito uma combinação de carbonatos alcalinos (Na, K, Li), que são estabilizados num suporte de LiAlO_2 .

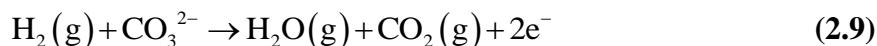
Este tipo de células de combustível funciona na gama de temperaturas entre 600 e 700 °C, para as quais os carbonatos alcalinos formam um sal altamente condutor de iões (ião carbonato). Para temperaturas elevadas pode-se utilizar o níquel como catalisador no ânodo e óxido de níquel no cátodo, não sendo necessária a utilização de metais nobres. Devido às temperaturas elevadas de operação, neste tipo de sistema pode utilizar-se directamente gás natural, não havendo a necessidade da utilização de reformadores¹ externos. No entanto,

¹ O objectivo do reformador é remover o máximo de hidrogénio de uma molécula.

esta simplicidade é contraposta pela natureza do electrólito, uma mistura quente e corrosiva de lítio, potássio e carbonatos de sódio.

Reacções químicas no ânodo e no cátodo:

Ânodo:



Cátodo:

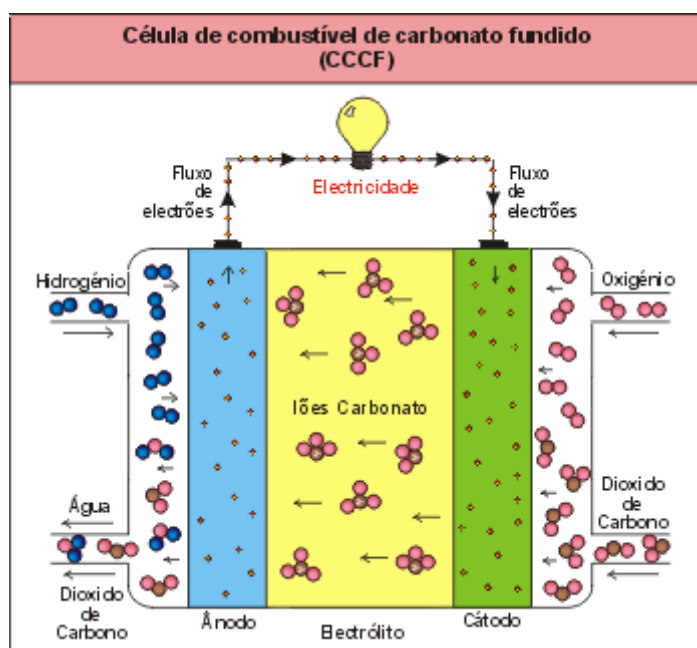
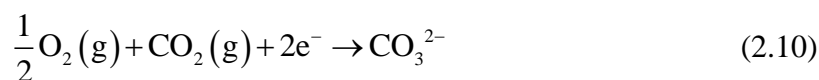


Ilustração 6 Célula de combustível de carbonato fundido

2.2.5 Células de combustível de óxido sólido (CCOS)

As células de combustível de óxido sólido funcionam na gama de temperaturas entre os 600 e os 1000 °C, possibilitando assim velocidades de reacção elevadas sem a utilização de catalisadores nobres. O electrólito utilizado neste tipo de célula é um metal óxido, sólido e não poroso, usualmente Y_2O_3 -estabilizado em ZrO_2 . Na gama de temperaturas elevadas de funcionamento, os iões de oxigénio são transportados do ânodo para o cátodo.

O metano pode ser utilizado directamente, não sendo necessária a utilização de uma unidade de reformação externa. No entanto, os materiais cerâmicos que constituem estas células acarretam dificuldades adicionais na sua utilização, envolvendo custos de fabrico elevados e sendo necessário muito equipamento adicional para que a célula produza energia eléctrica. Este sistema adicional engloba o de pré-aquecimento do combustível e do ar, e o sistema de arrefecimento. Apesar de funcionar a temperaturas superiores a 1000

°C, o electrólito da CCOS mantém-se permanentemente no estado sólido. Tipicamente o ânodo é Co-ZrO₂ ou Ni-ZrO₂ e o cátodo é Sr-LaMnO₃.

Reacções químicas no ânodo e no cátodo:

Ânodo:



Cátodo:



Ilustração 7 Célula de combustível de óxido sólido

2.3 Caracterização das CCMPP

Este trabalho centra-se nas células de combustível de membrana de permuta protónica (CCMPP). Devido à sua versatilidade e simplicidade conceptual, tal como a capacidade de funcionarem com tipos diferentes de combustível (hidrogénio puro ou álcoois), este tipo de células destaca-se das restantes e, como tal, tornou-se a base central deste trabalho.

Destas células pode-se ainda salientar as seguintes vantagens:

- Sistema que permite um projecto compacto;
- Funcionamento a baixas temperaturas (80°C);
- Rápido arranque aquando do uso de hidrogénio puro;
- Possibilidade de usar metanol como alternativa ao hidrogénio puro;
- Boa relação energia por peso;
- Elevada potência de saída;
- Elevada eficiência (50%);
- Longo tempo de vida;
- Grande flexibilidade de aplicação como geração aceitável de energia, automóveis e equipamentos eléctricos portáteis.

A título de curiosidade pode-se salientar que este tipo de célula foi escolhido para uso em submarinos, opção esta fundamentada pelo funcionamento a baixas temperaturas, alta eficiência na conversão de oxigénio e hidrogénio em energia, condições de comutação favoráveis, comportamento dinâmico, ausência de exaustão de gases e derivados nocivos, ausência de limites de potência e ausência de limitações de profundidade [4].

De notar que é um sistema de fácil adaptação para automóveis.

Este é o tipo de célula de combustível que se acredita vir a conseguir substituir os motores de combustão interna a diesel e a gasolina nos veículos motorizados do futuro. Foi esta a tecnologia usada pela primeira vez pela NASA, nos anos 60, no programa *Gemini*.

Comparativamente aos outros tipos, as CCMPP geram mais potência por volume ou massa de célula de combustível. A elevada densidade de potência faz com que estas células sejam mais compactas e leves. Além disso, a temperatura de operação é inferior a 100° C, o que proporciona um arranque rápido. Estas características aliadas à possibilidade de mudar rapidamente a potência de saída, fazem deste tipo de célula a principal candidata a aplicações em automóveis.

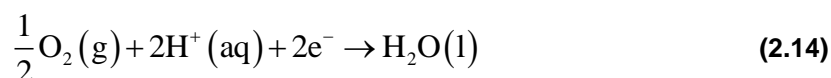
De seguida apresentam-se as várias reacções químicas nas CCMPP e analisam-se todas as outras partes de um sistema célula de combustível, referindo, sempre que assim se justifique, aspectos em que sistemas com outras células variam deste.

2.3.1 Reacções químicas

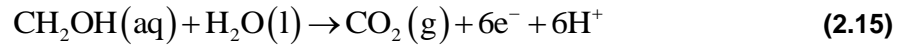
Como já foi mencionado anteriormente, esta é uma célula que pode usar tanto hidrogénio puro como metanol. Para o primeiro caso o gás hidrogénio é ionizado no ânodo, libertando electrões e criando iões H^+ (protões).



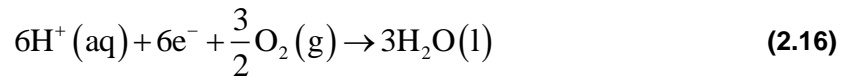
Esta reacção liberta energia. No cátodo [5] o oxigénio reage com os electrões libertados anteriormente e os iões de H^+ para formar água.



No caso de se utilizar metanol, em vez de hidrogénio, para ionizar o metano e água, com o intuito de se libertar electrões e a criar-se iões H^+ (protões).



Esta reacção liberta energia. No cátodo o oxigénio reage com os iões de hidrogénio para formar água.



Como se pode ver, a principal diferença entre estes dois processos está na fase das reacções no ânodo onde o segundo necessita de água e liberta CO_2 .

Ambas as reacções processam-se continuamente e os electrões produzidos no ânodo têm de passar através de um circuito eléctrico até ao cátodo, enquanto os iões H^+ passam através do electrólito. Um ácido é um fluído com iões H^+ livres e certos polímeros podem ser feitos para conter iões H^+ móveis e são chamados de membrana de permuta protónica (*proton exchange membrane*), visto que um ião H^+ é um protão.

Ao analisar as equações anteriores, nota-se que são necessárias duas moléculas de hidrogénio por cada uma de oxigénio. Para manter o sistema equilibrado o electrólito apenas pode permitir a passagem de iões H^+ e impedir a passagem de electrões, caso contrário os electrões evitariam o circuito eléctrico passando antes através do electrólito.

Note-se que os electrões fluem do ânodo para o cátodo ao contrário da corrente tida como convencional que flui do cátodo positivo (+) para o ânodo negativo (-). Nas células de combustível o cátodo é o eléctrodo e é para onde fluem os electrões.

Nas próximas secções analisam-se individualmente os diferentes componentes de um sistema de células de combustível de membrana de permuta protónica.

2.3.2 Placas bipolares

A tensão de uma célula de combustível é muito pequena, aproximadamente 0,7 V, isto quando se está a fornecer corrente útil. Assim, para se produzir tensão útil, é necessária a existência de várias células ligadas em série. À dita colecção de células ligadas em série é dado o nome de pilha (“*stack*”). A forma mais simples de fazer uma pilha é ligar as extremidades do ânodo de uma célula às extremidades do cátodo da célula seguinte.

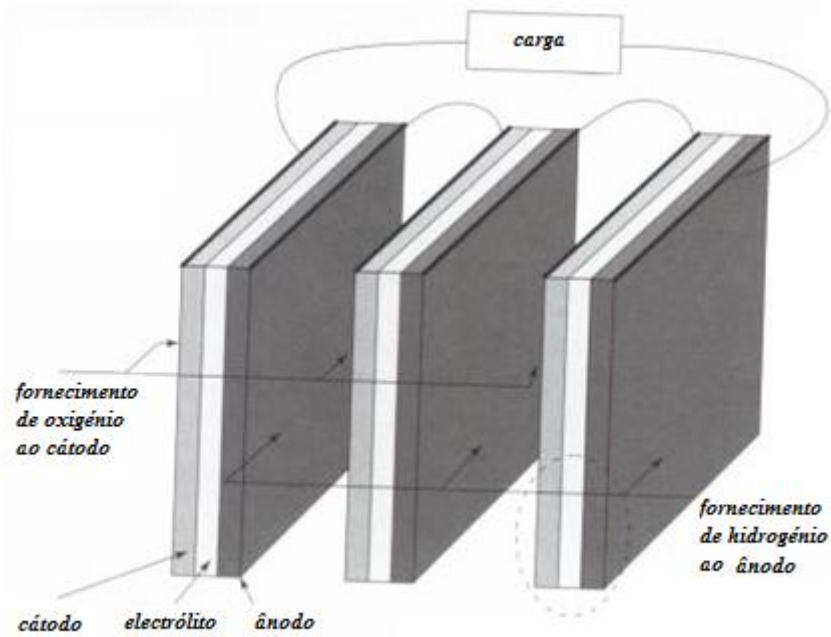


Ilustração 8 Ligação em série de várias células

O problema com este método deve-se ao facto dos electrões terem de fluir através da face do eléctrodo para os pinos de recolha de corrente na extremidade e, embora os eléctrodos sejam bons condutores, em cada célula esperam-nos pequenas, mas notórias quedas de tensão, o que é um problema visto que cada célula tem tensões de 0,7V, logo mesmo pequenas quedas influenciam.

Um método mais eficaz é a ligação de células através de placas bipolares [6]. Neste caso as ligações são feitas em toda a superfície do cátodo de uma célula com o ânodo da célula seguinte (daí o termo bipolar). Em simultâneo, as placas bipolares servem como um meio para alimentar o cátodo com oxigénio e o ânodo com combustível. De notar que, embora as ligações eléctricas entre os dois eléctrodos tenham de ser boas, o abastecimento dos dois gases tem de ser estritamente separado.

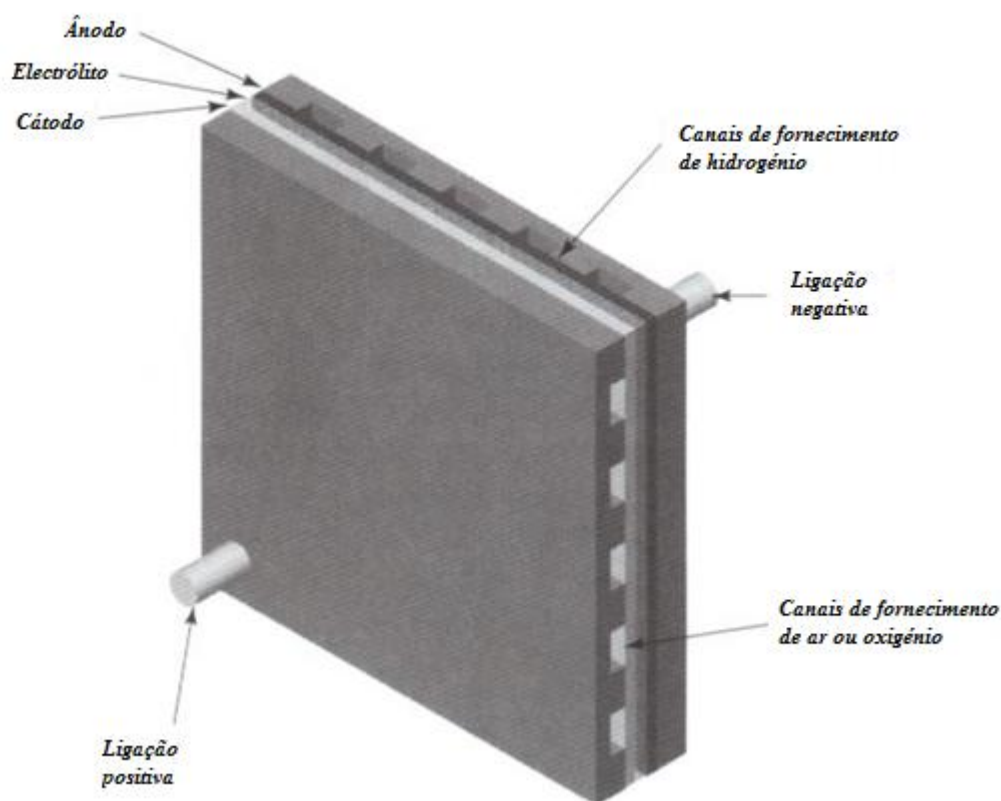


Ilustração 9 Célula de combustível

Para ligar várias células são necessárias várias placas bipolares ou ligações de células e possuir canais cortados nas placas bipolares, para permitir o fluxo de gases sobre as faces dos eléctrodos e em simultâneo, feitas de forma a permitir uma boa ligação eléctrica sobre a superfície de cada eléctrodo. Disto resulta um bloco sólido no qual a corrente eléctrica flui eficazmente através das células em vez de percorrer a superfície de cada eléctrodo. Tem-se uma estrutura suportada, robusta e forte. Infelizmente o projecto das placas bipolares não é simples, os pinos de contacto devem ser o maior possível mas isso mitigaria o bom fluxo de gás sobre os eléctrodos. Assim, já que os pontos de contacto devem ser pequenos ao menos que sejam frequentes. Isto torna a manufactura mais complexa, cara e frágil. Idealmente, as placas bipolares devem ser o mais fino possível para minimizar a resistência eléctrica e para tornar a pilha pequena, o que infelizmente torna os canais de fluxo de gás estreitos, logo, dificulta a bombagem de gás ao longo da célula.

As placas bipolares podem ser feitas de formas e materiais diferentes; variando também no seu *internal manifolding*. As CCMPP são muito finas e as placas bipolares são responsáveis por quase todo o volume da pilha, cerca de 80% do seu volume.

A escolha do material para construir as placas bipolares é bastante difícil. Grafite é muito difícil de ser trabalhada e é frágil. Ácido inoxidável corre o risco de corrosão em alguns tipos de células (como a CCMPP). Materiais cerâmicos são usados em células de alta

temperatura (o que não é o caso das CCMPP). As placas bipolares contribuem em grande parte para o preço final da célula, logo a sua escolha deve ser cuidadosa e adaptada ao tipo de célula que se vai trabalhar. Fugas de gás podem ainda ocorrer nas extremidades do eléctrodo poroso, por baixo ou por cima da extremidade do isolamento. Outros locais problemáticos são as juntas entre cada placa bipolar. Com um pequeno buraco em qualquer electrólito existem sérias fugas.

Como foi discutido anteriormente, a redução nas quantidades de platina usadas na célula reduziu bastante o impacto desta no custo da célula, o que faz com que actualmente as placas bipolares constituam grande parte do custo da pilha. Existem formas de construir a pilha que eliminam a necessidade da existência de placas bipolares.

As placas bipolares têm de conduzir e encaminhar a corrente do ânodo de uma célula para o cátodo da próxima, isto, enquanto distribuem o combustível e o oxigénio/ar pela superfície do cátodo. Ainda podem ter de transportar fluído de arrefecimento pela pilha e manter estes gases reagentes e fluídos de arrefecimento separados. Ainda tem de manter os gases reagentes dentro da célula, assim, as extremidades da célula têm de ser suficientemente grandes para permitir selagem.

Requisitos materiais das placas bipolares:

- Condutividade eléctrica superior a 10Scm^{-1} ;
- A condutividade térmica deve superar os $20\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ para fluidos de arrefecimento integrados normais ou superar os $100\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, se o calor vai ser removido só nas extremidades da placa;
- Permeabilidade aos gases tem de ser inferior a $10^{-7}\text{mBarLs}^{-1}\text{cm}^{-2}$;
- Ser razoavelmente duros, resistir à flexão até pressões superiores a 25Mpa;
- Custo o mais baixo possível.

O material deve ter a possibilidade de ser fabricado segundo os seguintes requisitos:

- Placas bipolares devem ser finas de forma a que o volume da pilha seja o menor possível
- Deve ser leve de forma a que o peso da pilha seja o menor possível
- A duração do ciclo de produção deve ser o menor possível

Agora vão ser analisados os padrões de fluxo, ou seja, os padrões dos canais de arrefecimento e alimentação (tanto de oxigénio como de combustível) das placas bipolares. Nas placas bipolares o gás reagente pode ser alimentado sobre o eléctrodo num padrão simples de caminhos paralelos.



Ilustração 10 Padrão paralelo

Este é um exemplo dos tipos de padrões conhecidos como sistemas paralelos. O problema dos sistemas paralelos é o facto da água e impurezas dos reagentes (como o nitrogénio) se poderem acumular num dos canais. Caso isto aconteça os gases simplesmente fluem para os restantes canais paralelos que não se encontram obstruídos e como tal o problema do canal obstruído mantém-se, o que tem como consequência, parte do eléctrodo ficar sem fornecimento de reagentes. Isto não ocorre em sistemas serpenteados.

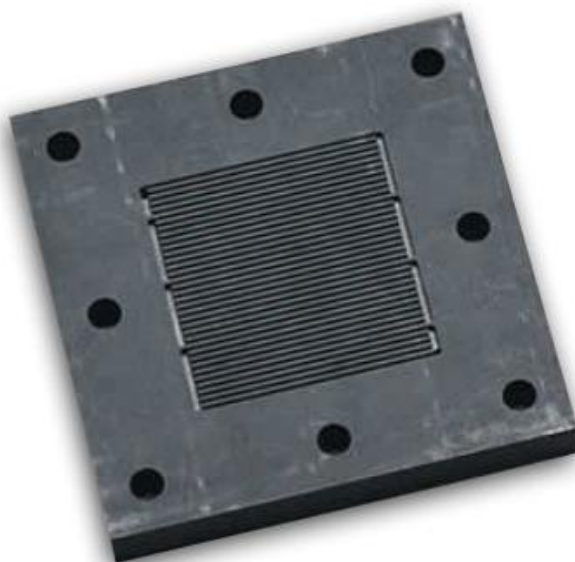


Ilustração 11 Padrão serpenteado

O problema dos sistemas serpenteados é o elevado comprimento dos canais e o elevado número de curvas, o que resulta em trabalho excessivo para empurrar o gás.

Existem também padrões intermédios que procuram arranjar um compromisso entre os dois sistemas anteriores.

Existe ainda o padrão em coluna onde os gases podem rodar sobre toda a superfície do eléctrodo.

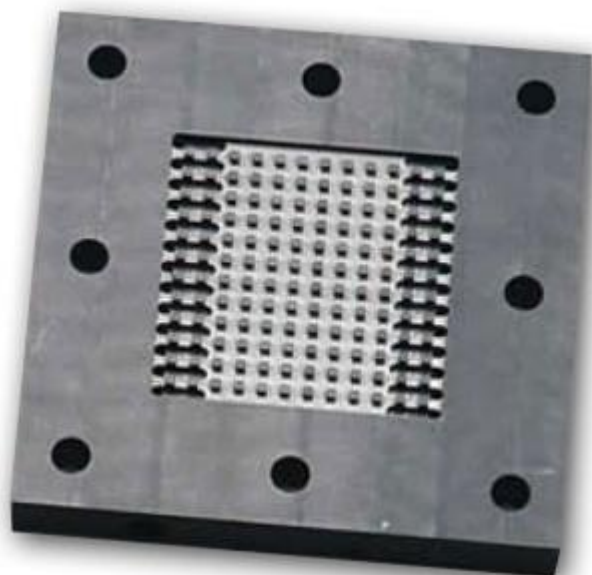


Ilustração 12 Padrão em coluna

Aqui a ideia é que, todo e qualquer agrupamento, qualquer acumulação de gases impuros será afastada através da injeção de gases rotativa e provavelmente irregular através do sistema, mas ainda é possível que se formem gotículas de água e não serem deslocadas. Para não se formarem gotículas de água nas ranhuras dos caminhos de fluxo devem ser menores que 1 mm de altura e largura; o sistema deve ser feito de forma que a queda de pressão ao longo de cada canal seja superior à tensão de superfície responsável por segurar as gotas de água no seu lugar, assim se o fluxo de gás parar, haverá pressão suficiente para mover as gotículas de água e reiniciar o movimento de gás.

2.3.3 Membranas

A membrana de permuta protónica é o electrólito das células das CCMPP. Como já foi mencionado anteriormente esta membrana, que dá nome a este tipo de células de combustível, tem de ser impermeável aos reagentes, ou seja, ao oxigénio e ao hidrogénio, impedir a passagem de electrões e deve conduzir protões do ânodo para o cátodo. Esta membrana deve permanecer hidratada de forma a funcionar correctamente. As membranas de uso mais comum são as *Nafion* de *DuPont* [7], que dependem de humedificação por água líquida da membrana para transporte de protões. Isto implica que a utilização a temperaturas acima dos 80 – 90°C não é viável, visto que a membrana seca. Outro tipo de membrana, mais recente, é baseada em Polibenzimidazole (PBI) ou ácido fosfórico. Pode atingir os 220°C sem usar qualquer tipo de gestão de água. Assim, maior temperatura leva

a maiores eficiências, densidades de potência, facilidade de arrefecimento (visto que permite maiores variações de temperatura), reduzindo a sensibilidade a envenenamento por monóxido de carbono e melhor controlo (devido à ausência de questões relacionadas com gestão de água). Infelizmente estes tipos mais recentes não são tão comuns.

2.3.4 Catalisador

Os catalisadores têm como função acelerar e facilitar as reacções químicas, desta forma optimizam a utilização dos reagentes, ou seja, do combustível e aceleram a produção de energia.

A investigação relacionada com os catalisadores das células CCMPP possui dois objectivos centrais:

- Obter uma maior actividade catalítica que os catalisadores com platina com base de carbono usadas nas CCMPP.
- Reduzir o envenenamento dos catalisadores CCMPP por impurezas gasosas.

Em seguida estudam-se estas duas questões com mais detalhe:

- Aumento da actividade catalítica

Como mencionado acima, a platina é, de momento, o elemento mais eficiente para usar como catalisador das CCMPP, e praticamente todas as CCMPP usam partículas de platina em suportes porosos de carbono para catalisar tanto a oxidação do hidrogénio como a redução do oxigénio [8]. No entanto, devido ao custo da platina, quanto menor for a quantidade usada, mais viável é a utilização deste catalisador em aplicações comerciais destas células de combustível.

Um método para aumentar o desempenho de catalisadores de platina é optimizar o tamanho e forma das partículas de platina. Diminuindo o tamanho das partículas, por si só, aumenta a área de superfície do catalisador disponível para a reacção por volume de platina usada, porém, estudos recentes demonstraram formas adicionais de melhorar o desempenho do catalisador. Por exemplo, um estudo demonstra que um alto índice de faces das nanopartículas de platina fornecem uma grande densidade de locais de reacção para redução de oxigénio que as nanopartículas de platina típicas.

O segundo método para aumentar a actividade catalítica da platina é misturá-la com outros metais. Por exemplo, foi recentemente demonstrado que a superfície Pt_3Ni_{111} tem uma maior actividade de redução de oxigénio que Pt_{111} puro por um factor de 10. Os autores deste estudo atribuem este aumento dramático de desempenho às modificações da estrutura electrónica da superfície, reduzindo a sua tendência de se unir a espécies iónicas que contêm oxigénio presente nas CCMPP e logo aumentando o número de locais de absorção e redução de oxigénio.

- Redução do envenenamento

A outra solução usada para melhorar o desempenho do catalisador é reduzir a sua sensibilidade em relação às impurezas na fonte de combustível, especialmente o monóxido de carbono. Actualmente, o uso de hidrogénio puro como combustível não é economicamente viável. Logo, opta-se por fontes não puras que geralmente possuem monóxido de carbono. Para compensar, deve-se aumentar a resistência da platina a este tipo de impurezas.

Uma forma de reduzir o efeito do monóxido de carbono é fazê-lo reagir com água ou oxigénio de forma a se recombinar e formar CO_2 , um gás bem menos nocivo para o catalisador. Formas de reduzir o conteúdo de monóxido de carbono do combustível antes de entrar na célula de combustível, ou seja, alimentação indirecta de hidrogénio, onde se utiliza um sistema separado para obter hidrogénio a partir de outra substância como o metanol, estão a ser estudadas e desenvolvidas.

2.3.5 Limite de corrente

No ânodo, o hidrogénio reage libertando energia. Esta reacção apresenta a seguinte forma de onda:

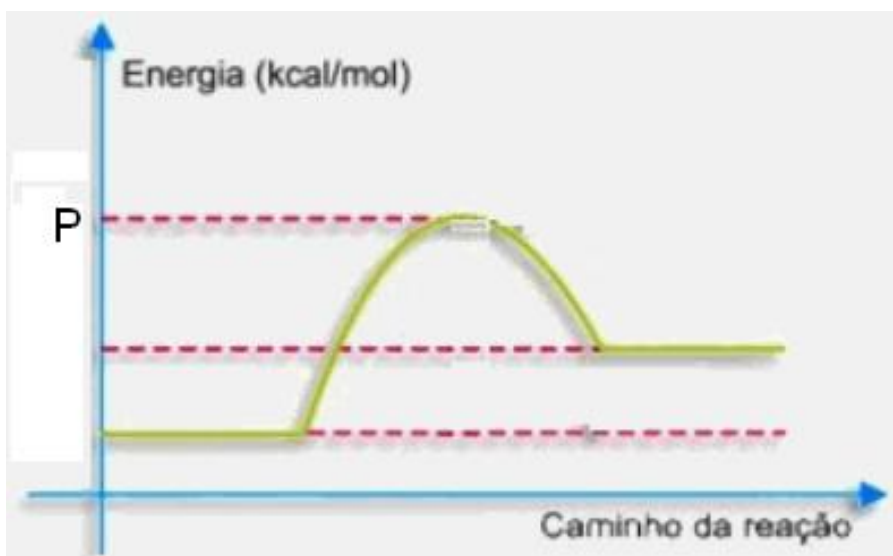


Ilustração 13 Reacção no ânodo

Embora seja libertada energia é necessário o fornecimento de um mínimo de energia (energia de activação) para se conseguir ultrapassar a barreira energética, o pico (P). No caso das moléculas não possuírem energia suficiente para ultrapassar e caso se encontrem a baixas temperaturas (o que é o caso) as reacções vão ocorrer de forma lenta.

Existem três formas de tratar esta questão. Pode-se usar catalisadores, aumentar a temperatura ou aumentar a área do eléctrodo.

As duas primeiras podem ser aplicadas a qualquer reacção química, mas a terceira é própria das células de combustível e é muito importante. Como se trata de uma célula de combustível de baixa temperatura a segunda opção não é solução.

A função catalítica dos eléctrodos é mais importante em células de combustível que operem em baixa temperatura e menos nas de alta temperatura, visto que a taxa de ionização aumenta com a temperatura [9]. O catalisador aumenta a taxa de reacção química, assim, oxida o átomo de hidrogénio ao entrar em contacto com este, ou seja, ajuda a remover o electrão do átomo de hidrogénio originando electrões livres e iões H^+ .

Para a maioria das células a combustível, os catalisadores metálicos e sólidos são os mais indicados. Os metais nobres como Platina, Rutênio, Molibdênio são geralmente utilizados. Para a oxidação do Metanol tem-se como catalisador mais eficiente a liga de Platina-Rutênio (Pt/Ru – 80/20).

É importante frisar que o que determina a catálise é a superfície de contacto e não a quantidade de catalisador. Por isso, para se colocar a camada de catalisador no disco de carbono deve-se utilizar o processo de pulverização.

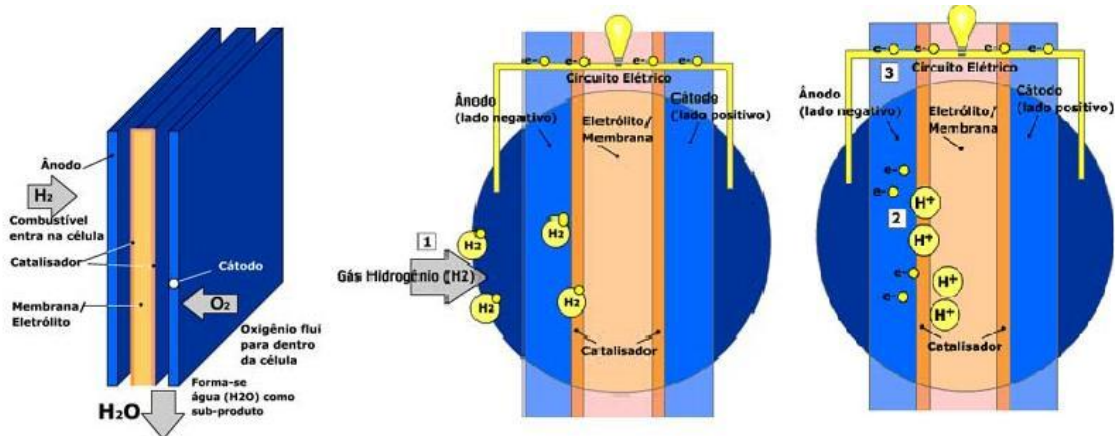


Ilustração 14 Reacções químicas 1

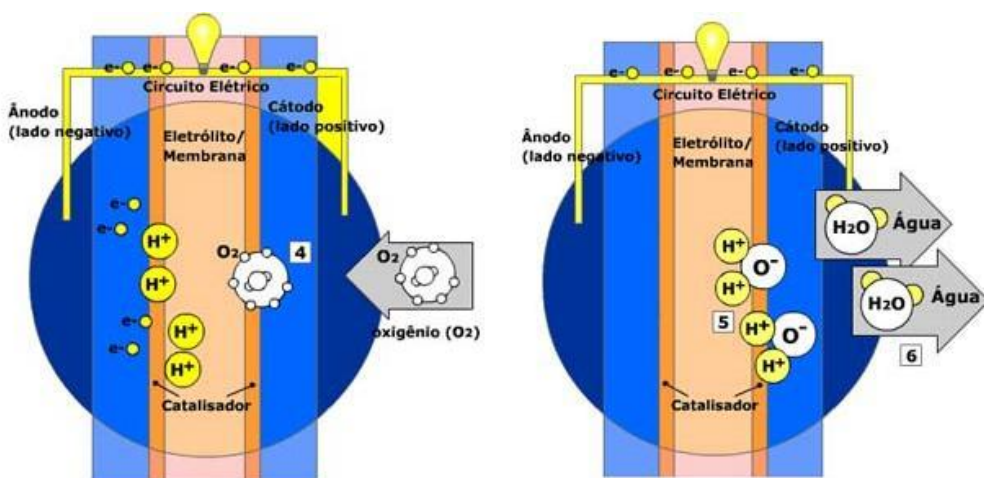


Ilustração 15 Reacções químicas 2

A velocidade das reacções químicas é directamente proporcional à área do eléctrodo. Aliás, o desempenho da célula é normalmente medido através da densidade de corrente, ou seja, corrente por área. No entanto, o conceito de área tradicional (largura a multiplicar pelo comprimento) não deve ser compreendido como sendo a área do eléctrodo, mas sim a área de superfície. Como foi mencionado anteriormente, o eléctrodo tem de ser poroso, o que aumenta drasticamente a área de efeito. As células de combustível modernas possuem uma microestrutura que lhes proporciona uma área de superfície centenas, ou mesmo milhares, de vezes superior à área calculada pelo produto da largura pelo comprimento.

2.4 Combustível, humidade, arrefecimento

Nesta secção apresentam-se os mecanismos de fornecimento de combustível, oxidante e humidade e explica-se como todos estes factores estão relacionados [10]. Para uma célula de combustível funcionar é essencial que lhe sejam fornecidos os reagentes necessários para as reacções químicas ocorrerem (combustível, ou seja, hidrogénio e o oxidante, ou seja, oxigénio), também é essencial manter a temperatura em valores correspondentes aos melhores rendimentos e impedir a desidratação da membrana.

2.4.1 Fornecimento de gases/combustível

O grande problema do fornecimento de gás (combustível ou oxidante) é a prevenção de fugas, o que torna o projecto da célula complexo. Como os eléctrodos são porosos, para permitir a entrada de gás, também as suas extremidades o são. Assim, essas mesmas extremidades devem ser seladas de forma a impedir fugas de gás.

Isto pode ser conseguido recorrendo a um electrólito maior colocado entre eléctrodos consecutivos e a diferença entre os eléctrodos e o electrólito preenchida pela junta, estando assim, isolados na sua maior superfície pelo electrólito e as restantes extremidades pela junta. Estas montagens podem ser feitas em pilha. Nesse caso o combustível e o oxigénio devem ser fornecidos aos eléctrodos através de *manifolds* Ilustração 16.

Assim o fornecimento de hidrogénio será vertical e o fornecimento de oxigénio será horizontal entrando em contacto com os ânodos e cátodos, respectivamente sem nunca se misturarem.

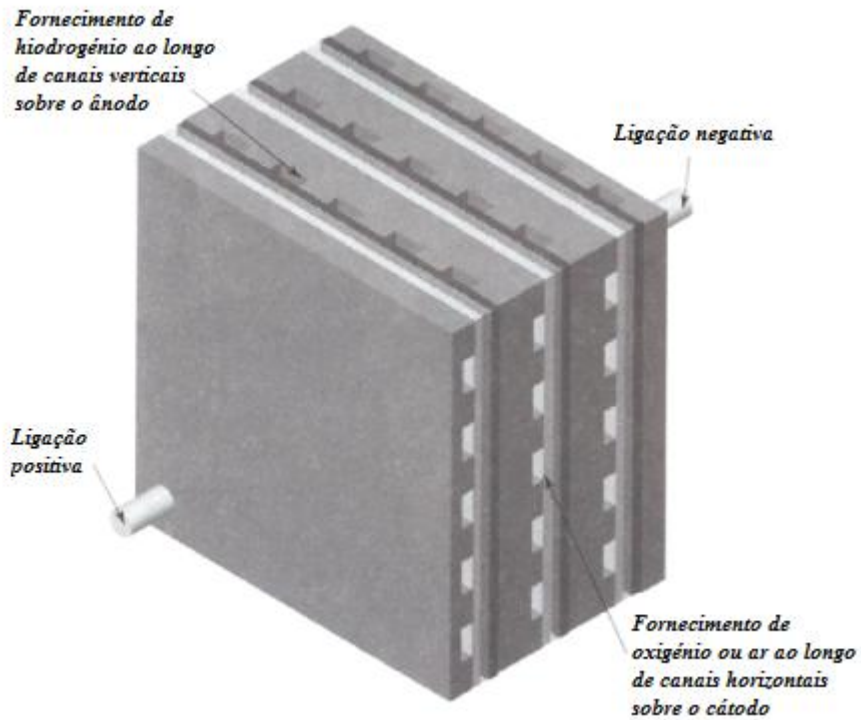


Ilustração 16 Pilha de três células

Como alternativa ao *manifolding* tradicional, pode-se optar por *external manifolding*. Tem como principal vantagem a simplicidade, mas possui duas desvantagens. O arrefecimento e as células estão longe de atingir uma eficácia de 100% e ainda, consideráveis quantidades de energia calorífica são geradas. Esta hipótese encontra-se representada na Ilustração 17.

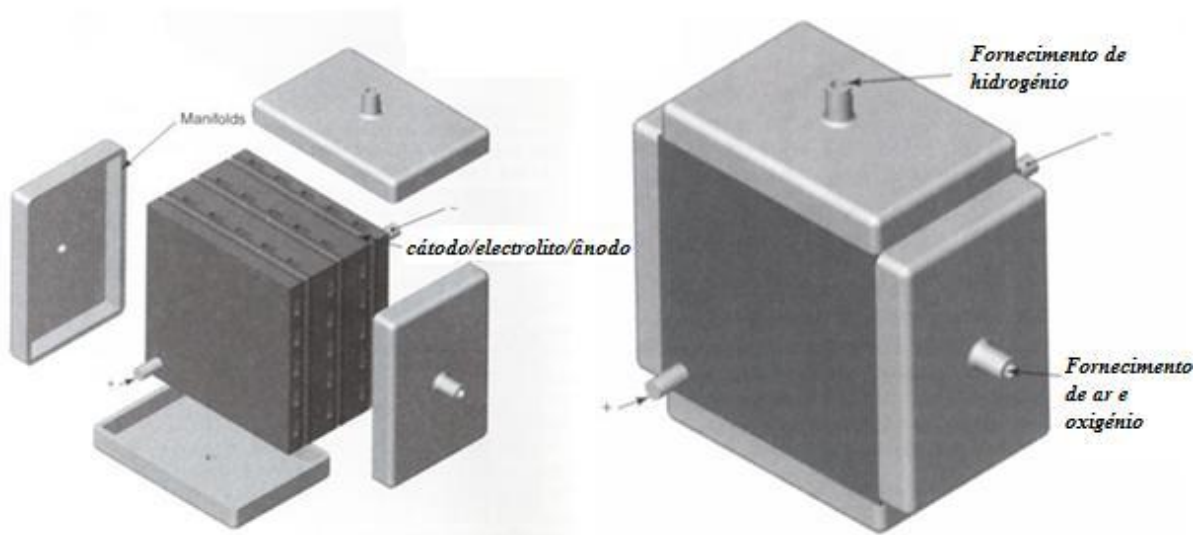


Ilustração 17 Stack com external manifolds

Como é complicado fornecer fluído de arrefecimento através das células, estas podem ser arrefecidas pelo ar reagente (fornecedor de oxigénio) que atravessa os cátodos, o que significa que o ar tem de ser fornecido a um ritmo superior ao exigido pelas reacções químicas da célula. Embora isto seja suficiente para arrefecer a célula é um desperdício de energia. A segunda desvantagem é que a junta à volta das extremidades dos eléctrodos não está equilibradamente pressionado contra as células (electrólitos e eléctrodos possuem diferentes dimensões) na zona dos canais, o que aumenta a probabilidade de ocorrerem fugas de gases.

Uma forma mais comum é um pouco mais complexa. Neste método as placas são maiores que os eléctrodos e possuem canais extra através da pilha, que usam para fornecer oxigénio e hidrogénio aos eléctrodos, tendo furos cuidadosamente posicionados que fornecem os reagentes aos canais que percorrem as superfícies dos eléctrodos. A este processo dá-se o nome de *internal manifolding*. Resulta deste processo uma pilha com a aparência de um bloco sólido com gases reagentes fornecidos nas extremidades onde as conexões eléctricas positivas e negativas são feitas.

As placas bipolares com *internal manifolding* podem ser arrefecidas por canais estreitos através da placa e fornecer ar de arrefecimento ou água através deles.

Numa outra alternativa, os canais podem estar ao longo da célula, o fornecimento para este sistema pode ser observado na Ilustração 18.

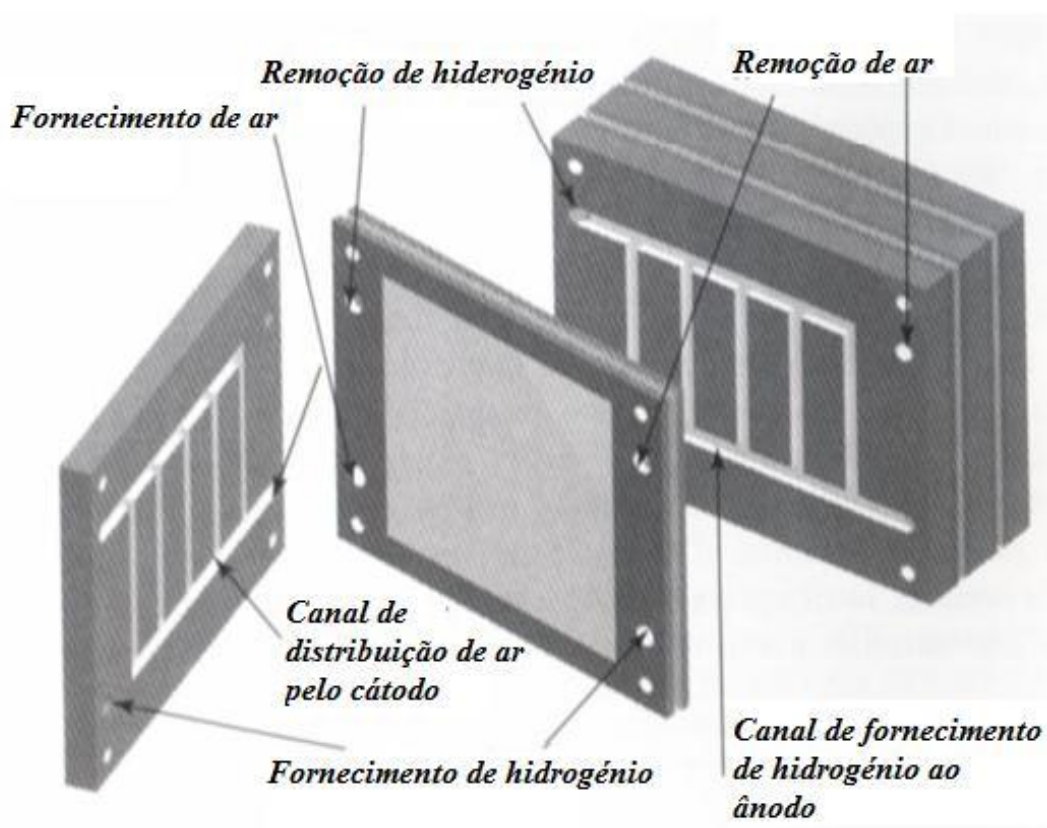


Ilustração 18 Canais ao longo da célula

2.4.2 Arrefecimento

Perto de metade da energia da célula é perdida sobre a forma de calor [11]. No caso de a água (produto das reacções químicas) ser produzida no estado gasoso pode-se considerar que o ritmo de aquecimento é dado por:

$$\text{Ritmo de aquecimento} = Pe \left(\frac{1,25}{V_c} - 1 \right) \text{ watts} \quad (2.17)$$

Este calor pode ser prejudicial para a célula e restante equipamento e, como tal, é necessário recorrer a métodos para arrefecimento da célula de combustível. Existem vários métodos para arrefecimento das células de combustível, sendo que a escolha do método deve passar pelo nível de potência, ou seja, necessidade de arrefecimento e pela reutilização ou desperdício do calor gerado na célula.

Um dos métodos é o arrefecimento através do fornecimento de ar ao cátodo. Para células abaixo dos 100W o fluxo de ar evapora a água produzida sem a necessidade de utilização de ventoinhas. Em células pequenas, pode-se usar ventoinhas para soprar o reagente e ar de arrefecimento. Com o aumento da potência da célula este método de arrefecimento deixa de ser praticável e é necessário enveredar por outros métodos.

Fornecimento de ar de arrefecimento e reagentes em separado é outro método que se pode utilizar. Com a separação do reagente e do ar de arrefecimento deixam de existir problemas de humidade. Como é compreensível, com o aumento da potência da célula, o fluxo de ar para a arrefecer terá de ser maior e como consequência a célula ficará mais seca. Com a separação dos fluxos de ar (reagente e arrefecimento) deixa de haver este problema pois pode-se humidificar o ar de arrefecimento, impedindo que a célula fique demasiado seca. Assim este é o método recomendado para arrefecer células de potência entre os 100 e os 1000 W. Normalmente criam-se canais extra nas placas bipolares para o ar de arrefecimento, porém isto pode reduzir a consistência do topo da pilha. Para células maiores deve-se utilizar o arrefecimento a água.

Arrefecimento a água é o terceiro método de arrefecimento de células. Embora o arrefecimento a ar seja mais simples, com o aumento das dimensões da célula, torna-se mais difícil manter toda a célula à mesma temperatura (o ar aquece antes de chegar à extremidade final da célula), além disto, os canais de ar têm de ser maiores que os canais de água para obter o mesmo nível de arrefecimento.

Assim, a escolha do método de arrefecimento deve ter em conta que, para células acima dos 5 kW deve-se utilizar arrefecimento a água, para células abaixo dos 2 kW deve-se utilizar arrefecimento a ar e para situações onde se reutiliza o calor, como por exemplo, para o aquecimento de águas sanitárias, deve-se utilizar o arrefecimento a água.

2.4.3 Fluxo de ar e evaporação de água

Com a exceção das PEM a oxigénio puro, é prática comum remover a água produzida usando o ar que flui pela célula. O ar vai fluir a um ritmo superior ao necessário para o fornecimento de oxigénio para as reacções químicas, visto que, se fosse fornecido ao ritmo estequiométrico haveria muitas perdas por concentração, visto que o ar à saída estaria completamente privado de oxigénio. A quantidade de vapor de água no ar varia com a temperatura, localização, condições climatéricas, etc. e pode ser dada pelo coeficiente entre a massa de água e os restantes gases (como nitrogénio, oxigénio, árgon, etc.) que constituem o ar seco.

Ritmo de humidificação:

$$w = \frac{mw}{ma} \quad (2.18)$$

Onde mw é a massa de água e ma é a massa de ar seco e a massa de ar total é dada pela soma de mw com ma .

Porém, o ritmo de humidificação não dá uma noção do efeito desidratante do ar. Isto porque, ar quente com elevada quantidade de água é seco e ar frio com baixa quantidade de água é bastante húmido, o que é explicado pela alteração na pressão do vapor de água saturada. A pressão do vapor saturado é a pressão parcial da água quando a mistura de ar com água líquida se encontra equilibrada, ou seja, o ritmo de evaporação é igual ao ritmo de condensação. Quando o ar não possui efeito desidratante e já não consegue sustentar mais água pode-se dizer que se encontra completamente humidificado, é um estado atingido quando

P_w (pressão parcial de água) = P_{sat} (pressão do vapor de água saturada)

Humidade relativa:

$$\varphi = \frac{P_w}{P_{sat}} \quad (2.19)$$

E, em condições normais, varia entre os 30 a 70%.

O grande problema para as CCMPP é que a pressão do vapor saturado varia com a temperatura de forma não linear. P_{sat} aumenta mais e de forma mais rápida a temperaturas elevadas. Pode-se ter uma melhor noção desta variação analisando a tabela seguinte (Tabela 1).

Tabela 1 Temperatura/pressão do vapor de água saturada [12]

Temperatura (°C)	Pressão do vapor de água saturada (kPa)
15	1.705
20	2.338
30	4.246
40	7.383
50	12.35
60	19.94
70	31.19
80	47.39
90	70.13

Como consequência de um rápido aumento do P_{sat} , o ar pode ser apenas moderadamente desidratante (como 70% de humidade relativa) à temperatura ambiente e extremamente desidratante aos 60°C.

Para temperaturas de 20°C e humidades relativas de 70% temos:

$$P_w = 0,70 \times P_{sat} = 0,70 \times 0,2338 = 1,64 \text{ kPa} \quad (\text{recorrendo à Tabela 1}) \quad (2.20)$$

Quando aquecido, sem adicionar água:

Humidade relativa:

$$\varphi = \frac{P_w}{P_{sat}} = \frac{1,64}{19,94} = 0,08 = 8\% \quad (2.21)$$

o que é extremamente seco principalmente tendo em conta que a humidade relativa do deserto do *Saara* é de 30%. Esta humidade relativa teria efeitos catastróficos nas membranas das células de combustível. Outra forma de analisar a quantidade de água é através do ponto de orvalho. O ponto de orvalho é a temperatura à qual o ar deve ser arrefecido de forma a atingir a saturação, por exemplo:

$P_w = 12,35$ kPa tem o ponto de orvalho de 50°C (como pode ser confirmado na Tabela 1)

Para humidificar gases de forma controlada deve-se calcular a massa de água a adicionar ao ar para atingir a humidade desejada a dada pressão e humidade. Tendo em conta que a massa molecular da água é 18 e que a massa molecular do ar é de 28,97 então:

$$W = \frac{m_w}{m_a} = \frac{18 P_w}{28,97 P_a} = 0,622 \frac{P_w}{P_a} \quad (2.22)$$

A pressão parcial de ar seco (P_a) não costuma ser conhecida e como tal deve-se usar a pressão total para a obter.

$$P = P_a + P_w \Leftrightarrow P_a = P - P_w \quad (2.23)$$

Logo:

$$M_w = 0,622 \frac{P_w}{P - P_w} \text{ ma} \quad (2.24)$$

2.4.4 Humidade do ar nas CCMPP

A humidade do ar nas células CCMPP tem de ser cuidadosamente controlada, o ar deve ser seco o suficiente para evaporar a água produzida e húmido o suficiente para não secar a célula, nomeadamente a membrana. É essencial que a membrana do electrólito retenha grande percentagem de água, ou seja, uma humidade superior a 80% para prevenir desidratação excessiva, mas abaixo dos 100% pois água líquida iria recolher eléctrodos. Maior fluxo de ar significa menor humidade.

A fórmula (2.25) usada para se obter a humidade à saída da célula baseia-se no facto da pressão parcial do gás ser proporcional ao número de moléculas desse mesmo gás na mistura (fracção molar). Ao considerar o gás que sai da célula de combustível tem-se:

$$\frac{P_w}{P_{exit}} = \frac{\text{número de moléculas de água}}{\text{número total de moléculas}} \quad (2.25)$$

Que pode também ser escrito como:

$$\frac{P_w}{P_{exit}} = \frac{\dot{n}_w}{\dot{n}_w + \dot{n}_{O_2} + \dot{n}_{rest}} \quad (2.26)$$

onde, P_w é pressão do vapor de água; P_{exit} é a pressão total do ar à saída da célula de combustível; \dot{n}_{O_2} é o número de moles de O_2 que abandonam a célula por segundo; \dot{n}_{rest} é o número de moles dos componentes “não oxigénio” do ar por segundo.

Pode-se assumir que toda a água produzida é removida pelo ar fornecido no cátodo e como tal pode-se escrever que:

$$\dot{n}_w = \frac{Pe}{2 \times V_c \times F} \quad (2.27)$$

e tendo em conta o ritmo de utilização de O_2 pode-se calcular \dot{n}_{O_2} através de:

$$\dot{n}_{O_2} = \text{ritmo de fornecimento de } O_2 - \text{ritmo de utilização de } O_2$$

Então:

$$\dot{n}_{O_2} = \frac{(\lambda - 1)Pe}{4 \times V_c \times F} \quad (2.28)$$

onde λ é a estequiometria do ar.

A taxa de “não oxigénio” é a mesma à entrada e à saída da célula e é 79% do ar. Será maior que o fluxo molar de oxigénio pela proporção de $0,79/0,21=3,76$, logo:

$$n_{\text{rest}} = \frac{3,76 \times \lambda \times Pe}{4 \times V_c \times F} \quad (2.29)$$

Usando estas quatro equações (2.26, 2.27, 2.28, 2.29) pode-se escrever que:

$$\begin{aligned} \frac{P_w}{P_{\text{exit}}} &= \frac{\frac{Pe}{2 \times V_c \times F}}{\frac{Pe}{2 \times V_c \times F} + \frac{(\lambda - 1)Pe}{2 \times V_c \times F} + 3,75 \times \lambda \times \frac{Pe}{2 \times V_c \times F}} = \\ &= \frac{2}{2 + (\lambda - 1) + 3,76\lambda} = \frac{2}{1 + 4,76\lambda} \end{aligned} \quad (2.30)$$

e assim tem-se que:

$$P_w = \frac{0,42 P_{\text{exit}}}{\lambda + 0,21} \quad (2.31)$$

Com esta fórmula (2.31) pode-se observar que a pressão do vapor de água à saída depende da estequiometria do ar e pressão de ar à saída (P_{exit}). De notar que nesta fórmula (2.31) se ignorou vapor de água no ar de entrada, ou seja, este é o pior cenário possível, um cenário no qual o ar à entrada é completamente seco.

Para humidificar o ar pode-se:

- Reduzir a temperatura (o que causa perdas);
- Reduzir a taxa do fluxo de ar e logo reduzir o λ (o que reduz um pouco o desempenho no cátodo);
- Aumentar a pressão (o que resulta em energia parasítica devido a alimentação dos compressores);
- Utilizar humidade do gás de saída.

A opção mais favorável é condensar ou adquirir água do gás à saída e usá-la para humidificar o ar de entrada. Infelizmente, também esta técnica possui desvantagens. Este método acarreta material extra e um aumento do tamanho, peso e custo do sistema.

Tendo em conta o conteúdo de água do ar de entrada tem-se que:

$$P_w = \frac{(0,42 + \psi\lambda) P_{\text{exit}}}{(1 + \psi)\lambda + 0,21} \quad (2.32)$$

onde ψ é um coeficiente dado por:

$$\Psi = \frac{P_{\text{win}}}{P_{\text{in}} - P_{\text{win}}} \quad (2.33)$$

em que, P_{win} é a pressão do vapor de água à entrada e P_{in} é a pressão de ar total à entrada, que é ligeiramente superior a P_{exit} .

De notar que humedificação extra nem sempre é necessária, porém, para células CCMPP a funcionar acima dos 60°C, o que é a situação mais comum, é essencial, visto que, é a estas temperaturas que se obtêm melhores desempenhos.

2.5 Composição dos reagentes

Um dos maiores problemas a evitar com as CCMPP é o envenenamento por monóxido de carbono (especialmente notório quando se usam combustíveis alternativos ao hidrogénio como o metanol e o etanol).



Este envenenamento afecta muito o ânodo e especialmente o catalisador (platina), que não permite a reutilização de monóxido de carbono (o que por vezes é possível em células de combustível de alta temperatura). Para solucionar o problema do monóxido de carbono (CO) pode-se convertê-lo em dióxido de carbono (CO₂), fazendo-o reagir com água.



A esta solução dá-se o nome de “*water gas shift reaction*”. Porém, esta técnica não remove todo o CO, algum permanece, cerca de 0,25 a 0,5% (2500ppm a 5000ppm). O CO tem afinidade com a platina e, assim, cobre o catalisador, impedindo que o combustível, hidrogénio, o alcance. A concentração de monóxido de carbono não deve ultrapassar os 10 ppm, de forma a não se verificar esta situação.

Para tal pode-se, por exemplo, adicionar oxigénio ou ar ao fluxo de combustível de forma a estes reagirem com o CO na região do catalisador e gerar mais CO₂, um gás inofensivo para a platina. Porém se fornecido demasiado oxigénio, este não só reagirá com monóxido de carbono mas vai também reagir com o hidrogénio e como tal estar-se-á a desperdiçar combustível.

Como foi mencionado anteriormente o metanol é uma alternativa, como combustível, ao hidrogénio puro. É uma boa alternativa visto que é um produto de uso corrente e líquido. Pode ser usado directamente, sendo inserido no ânodo, ou ser utilizado indirectamente, onde é transformado em hidrogénio e só depois alimenta a célula. De notar que esta segunda hipótese soluciona, pelo menos parcialmente, o problema do monóxido de carbono, porém acarreta os custos e inconvenientes de um sistema à parte, no qual o metanol é transformado em hidrogénio. Outros álcoois podem ser usados em vez do metanol, como por exemplo o etanol.

A alimentação a oxigénio puro (a ser usado como oxidante, em vez do ar) é utilizada em sistemas de “ar independente”, como submarinos e naves espaciais.

Como é compreensível, o oxigénio puro aumenta o desempenho da célula:

- A tensão em circuito aberto (sem perdas) aumenta, devido ao aumento na pressão parcial do oxigénio (como previsto pela equação de *Nernst* [13-15]);
- As perdas de activação são mais reduzidas devido ao melhor aproveitamento dos locais de catálise;
- Limite de corrente aumenta, logo reduz as perdas óhmicas e as perdas de concentração. Isto devido à ausência de gás nitrogénio, que é o maior responsável por este tipo de perdas por elevada densidade de corrente. Resultados publicados sugerem que o aumento de potência com o uso de oxigénio está na ordem dos 30%, porém, depende do projecto da célula; pilhas com um projecto que leve a fluxos reduzidos de ar reagente beneficiam mais com esta mudança.

Mesmo com estas vantagens significativas, a utilização de oxigénio puro fora dos sistemas de ar independente não é praticada. Estes benefícios não são suficientes para compensar os sistemas, custos e limitações que se enfrentaria para ter o fornecimento de oxigénio puro.

2.6 Restantes constituintes do sistema de célula de combustível

A base dos sistemas de célula de combustível é a pilha, ou seja, os eléctrodos, electrólitos e as placas bipolares, porém outros componentes do sistema são de grande importância. Estes componentes denominam-se por balanceamento da instalação [16]. Estes componentes dependem do tipo de célula e do combustível usado.

De notar que em termos de custo, estes equipamentos adicionais e a pilha de CCMPP são bastante próximos, chegando o balanceamento da instalação por vezes a atingir 60% do custo total do sistema.

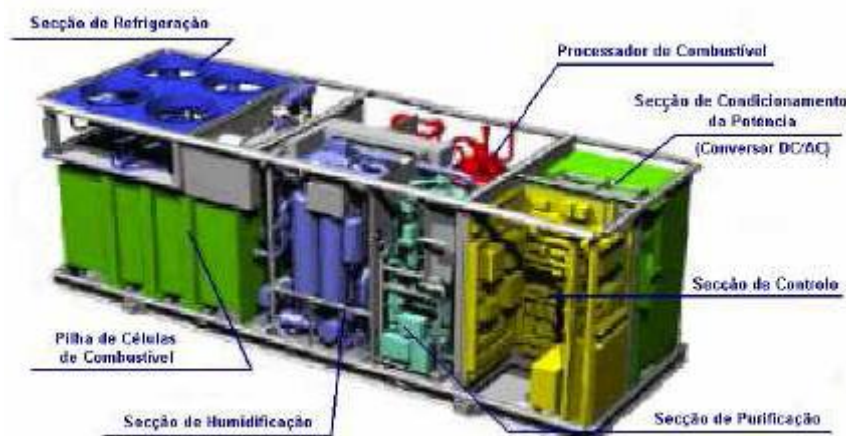


Ilustração 19 Balanceamento da instalação

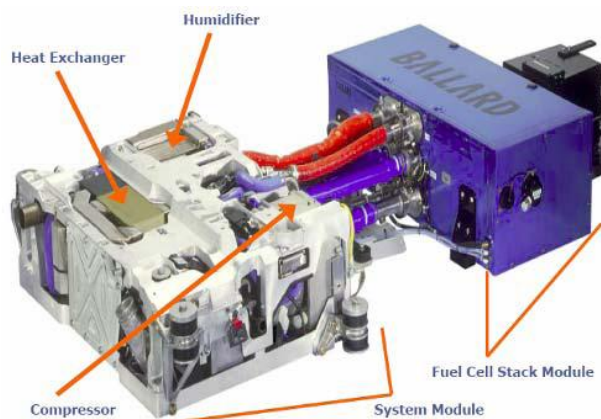


Ilustração 20 Sistema de arrefecimento

No caso das CCMPP estes componentes são o humidificador de cátodo integrado, o monitorizador da tensão da célula e recirculador de hidrogénio.

Como foi exposto anteriormente, o ar é responsável pelo fornecimento do oxigénio para as reacções químicas, logo, é essencial para o bom funcionamento da célula. O fornecimento de ar é feito pelos componentes do balanceamento da instalação responsáveis pelo controlo do ar. Nesta secção do balanceamento da instalação tem-se a filtragem e o compressor/expansor.

Em todas as pilhas de combustível, excepto nas de menor dimensão, o ar e o combustível precisam de circular pelos canais das células com a ajuda de ventoinhas, bombas ou compressores. Como é de conhecimento geral estes componentes necessitam de energia para funcionar. Uma forma de minimizar o consumo parasítico de energia do compressor é usar um expansor de forma a recuperar energia do fluxo de saída pressurizado do cátodo, ou seja, do gás que abandona o cátodo a elevadas pressões. Por vezes, são usados compressores, podendo ser estes acompanhados pelo uso de sistemas de arrefecimento como em motores de combustões internas.

Há que salientar que nas células de combustível, para além do fornecimento de ar, é também aconselhável e, em alguns casos essencial, proceder à filtragem do ar. Um dos problemas em usar ar é a existência de partículas, poeiras e contaminantes neste. Estas poeiras podem ser responsáveis pela redução do fornecimento de oxigénio e ainda afectarem as reacções químicas em algumas células. Embora não seja o caso das CCMPP, em algumas células a presença de contaminantes no ar como enxofre, monóxido de carbono e hidrocarbonetos pode afectar severamente o funcionamento correcto da célula.

Como foi anteriormente explicado, a temperatura a que as células funcionam é um dos factores que as diferencia entre si (células de alta ou baixa temperatura), porém, em ambos os casos é necessário manter a temperatura nos valores adequados e constantes ao longo de toda a célula. Às temperaturas demasiado baixas a célula perde rendimento e a temperaturas demasiado elevadas corre-se o risco de as danificar.

Existe ainda a necessidade de hidratar as células. Em células como as CCMPP a membrana tem de ser constantemente hidratada. Para funcionar correctamente teria de ser produzida água ao mesmo ritmo a que evapora. Infelizmente a água evapora rápido de mais, logo a membrana seca e eventualmente quebra criando um curto-circuito gasoso onde o

hidrogénio e oxigénio combinam directamente gerando calor que danifica a célula. Caso a água evapore lentamente de mais esta inundará a célula. Para evitar estes problemas recorre-se a bombas electrosmóticas que se encarregam do controlo do fluxo, nível correcto de hidratação e o fornecimento de quantidades correctas dos reagentes (hidrogénio e oxigénio).

Os motores eléctricos também são necessários e são uma parte vital de um sistema de células de combustível, pois são responsáveis por colocarem em funcionamento as bombas, as ventoinhas, os compressores e os injectores de combustível anteriormente mencionados.

As pilhas de combustível produzem energia em CC (corrente contínua), com uma variação de tensão considerável conforme a potência solicitada, o que raramente será satisfatório para ligação directa a uma carga eléctrica. Assim algum tipo de condicionamento da saída de potência é quase sempre necessário. Este pode ser feito por um simples regulador da tensão ou por um conversor CC/CC. No caso de se pretender fornecer a carga em CA (corrente alternada) é necessário um inversor de CC para CA, o que constitui uma parte significativa do custo. Nos sistemas de células de combustível e especialmente nos de maiores dimensões, recorre-se frequentemente a sistemas de cogeração, fazendo com que a pilha de combustível pareça ser na realidade uma pequena e insignificante parte do sistema interno. Um conjunto variado de outros sistemas de apoio como os relacionados com o armazenamento do combustível e comburente, sistemas de purificação do combustível, sistemas de controlo e gestão em tempo real, válvulas de controlo e reguladores de pressão, entre outros, podem fazer parte de um sistema de células de combustível.

3 Modelação de Células de Combustível

Neste capítulo abordam-se algumas questões relacionadas com a modelação de células de combustível. Começam-se por apresentar os vários tipos de modelos existentes, ou seja, modelos mecânicos, químicos, electroquímicos, que se distinguem pelos aspectos da célula que estudam. Neste trabalho o estudo centra-se nos modelos electroquímicos, apresentando a sua formulação matemática. Começa-se por estudar o desempenho ideal da célula, analisando em seguida as várias perdas características. Em seguida, aborda-se a dinâmica da célula e aspectos relacionados com a geração de energia útil. Analisam-se os parâmetros necessários para o estudo do desempenho, enunciando e indicando os valores de cada uma delas [13-32]. Abordam-se, de forma mais detalhada, algumas variáveis importantes para o desempenho da célula e introduz-se o tema de balanço energético de uma célula. Por fim, é apresentada a implementação do modelo da célula em MatLab/Simulink.

Como pôde ser constatado no capítulo anterior, as células de combustível possuem vários factores que influenciam o seu funcionamento, como tal, é natural que existam várias formas de as estudar. Os modelos de células de combustível podem abordá-las de formas diferentes, podem ser abordadas de uma perspectiva mecânica, química ou electroquímica.

Do ponto de vista químico, pode-se analisar a forma como as concentrações de reagentes afectam o bom desempenho da célula. Um exemplo deste tipo de modelos pode ser estudado no artigo [5], onde se analisa os efeitos da concentração de oxigénio nas células de combustível de membrana de permuta protónica. Outro aspecto geralmente estudado, ainda numa análise química, são os efeitos de envenenamento por monóxido de carbono, factor que afecta de forma notória o funcionamento da célula, pode-se estudar este aspecto em maior pormenor no artigo [33].

Do ponto de vista mecânico, as células podem ser estudadas quanto ao arrasto electroosmótico ([24]), responsável pelo desperdício de combustível e protões e ainda estudar a forma como é afectada a célula pelo caminho de fluxo [34], ou seja, os canais de distribuição de ar, tanto de arrefecimento como de fornecimento de reagente e combustível. É importante para o melhoramento do rendimento da célula e o prolongamento do seu tempo de vida e ainda questões relacionadas com o desperdício/aproveitamento térmico [35].

Este trabalho, no entanto, centra-se numa análise do ponto de vista eléctrico, ou seja, vai-se analisar como a potência ideal é afectada pelas perdas e assim determinar a potência real da célula. É claro que nunca é possível separar, na totalidade, o aspecto químico do aspecto eléctrico das células de combustível, mas darse-á maior relêvo aos factores eléctricos. Este trabalho vai basear-se fundamentalmente nos modelos desenvolvido por *Jefferson M. Corrêa* [13-15].

3.1 Desempenho ideal

Aqui vai ser dado a conhecer como as condições de funcionamento afectam o desempenho das células de combustível, tal como o impacto das diferentes variáveis como pressão, temperatura, etc..

Para o estudo do desempenho das células de combustível é, em primeiro lugar, necessário definir o seu desempenho ideal, ao qual se subtrai um conjunto de perdas resultando no desempenho real da célula [12].

O desempenho ideal de uma célula de combustível depende das reacções electroquímicas que ocorrem entre o oxigénio e os combustíveis. Células de baixa temperatura necessitam de electrocatalisadores com metais nobres, como a platina, para obterem taxas de reacção aceitáveis no ânodo e no cátodo. De notar que o monóxido de carbono prejudica, “envenena”, metais nobres, logo deve ser evitada a acumulação destes gases na célula de combustível. O desempenho ideal da célula de combustível é definido pelo seu potencial de *Nernst* representado como tensão da célula. A equação de *Nernst* fornece a relação entre o potencial ideal padrão (E°), ou seja o potencial à pressão de uma atmosfera e temperatura

de 25°C para a reacção da célula e o potencial ideal de equilíbrio (E) a outras temperaturas e pressões parciais dos reagentes e produtos. Assim que o potencial ideal em condições padrão é conhecido, a tensão ideal pode ser determinada a outras temperaturas e pressões através do uso destas equações. De acordo com a equação de *Nernst* para reacção de hidrogénio, o potencial ideal da célula, a determinada temperatura, pode ser aumentado através do aumento da pressão dos reagentes, o que aumenta o desempenho da célula de combustível. O potencial de *Nernst* padrão (E°) é a tensão ideal da célula a condições padrão. Não inclui perdas encontradas numa célula de combustível em funcionamento. Logo, pode ser interpretada como tensão em circuito aberto.

Para obter o potencial da célula, em circuito aberto e termodinamicamente balanceada, parte-se de uma versão modificada da equação de *Nernst*, com um termo extra que diz respeito a alterações de temperatura para valores diferentes de 25°C. Este potencial (*Enernst*) é então dado por:

$$Enernst = \frac{\Delta G}{2F} + \frac{\Delta S}{2F} \times (T - T_{ref}) + \frac{R \times T}{2F} \times \left[\ln(P_{H_2}) + \frac{1}{2} \ln(P_{O_2}) \right] \quad (3.1)$$

onde ΔG é a alteração na *Gibbs free energy* (J/mol); F é a constante de *Faraday* (96,487 C); ΔS é a alteração de entropia (J/mol); R é a constante universal de gases (8,314 J/K.mol); P_{H_2} e P_{O_2} são as pressões parciais de hidrogénio e oxigénio (atm) respectivamente. A variável T corresponde à temperatura à qual a célula se encontra a funcionar (K) e T_{ref} é a temperatura de referência. Usando as temperatura e pressão padrão, os valores de ΔG , ΔS e T_{ref} podem ser simplificados para:

$$Enernst = 1,229 - 0,85 \times 10^{-3} \times (T - 298,15) + 4,31 \times 10^{-5} \times T \times \left[\ln(P_{H_2}) + \frac{1}{2} \ln(P_{O_2}) \right] \quad (3.2)$$

De notar que, com a alteração da temperatura da membrana e da pressão parcial dos gases, a corrente da célula também se altera. Com o aumento da corrente, a pressão parcial dos gases diminui e a temperatura aumenta.

Pode-se adiantar que ao diminuir a temperatura da célula o potencial ideal da célula aumenta.

Na Ilustração 21 pode-se observar a relação entre o E° e a temperatura da célula. Esta figura demonstra o potencial das células a altas temperaturas, o potencial ideal corresponde às reacções onde o produto, água, se encontra no estado gasoso;

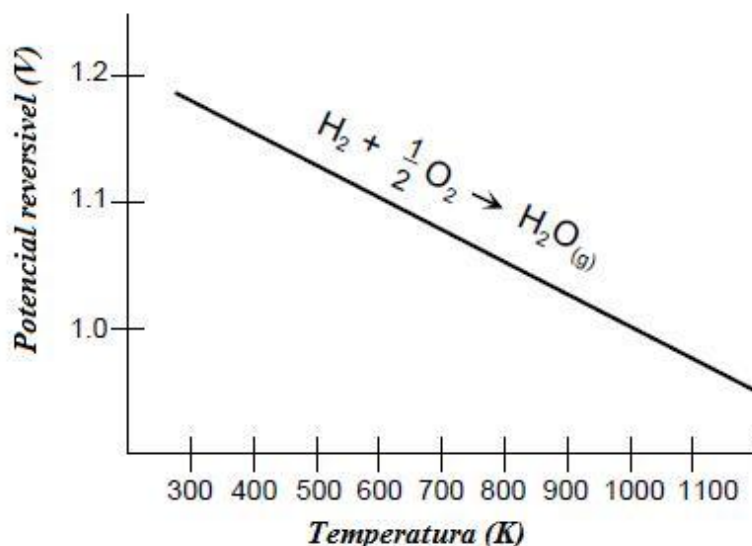


Ilustração 21 Gráfico E° em função da temperatura da célula

Pode-se observar o impacto que a temperatura tem na tensão ideal, E , para a oxidação do hidrogénio, na Tabela 2:

Tabela 2 Temperatura para tensão ideal

Temperatura	Tipo de célula	Tensão ideal
80°C (353K)	CCMPP	1,17

3.2 Desempenho real ou perdas

Para obter o funcionamento real das células de combustível poder-se-iam utilizar computadores complexos de forma a obter o funcionamento da célula ao longo do tempo, executar uma exaustiva série de testes em diferentes condições ou então desenvolver correlações baseadas na modelação termodinâmica da célula. Devido à extrema complexidade e capacidade de processamento necessárias para a primeira hipótese e também ao extenso tempo e custo elevado da segunda hipótese, é prudente optar-se pelo desenvolvimento de correlações baseadas na modelação termodinâmica que determinem o desempenho da célula em função das condições de operação como pressão, temperatura e constituintes gasosos.

A modelação termodinâmica é usada para determinar as equações, de forma que, um limitado número de testes seja suficiente para definir um projecto. Ajustes podem ser aplicados a um desempenho de referência, numa conhecida condição de operação, de forma a obter o desempenho às condições de operação desejadas.

Energia eléctrica é obtida a partir da célula de combustível, apenas, quando um valor razoável de corrente é obtido, porém o potencial real da célula decresce relativamente ao

seu potencial de equilíbrio, devido às perdas irreversíveis, como é possível observar na Ilustração 22.

Várias fontes contribuem para as perdas irreversíveis numa célula de combustível. As perdas geralmente denominadas por perdas por polarização, sobre potencial (overpotential) ou sobre tensão (overvoltage) (η), têm como origem três fontes: perdas de activação (η_{act}); perdas óhmicas (η_{ohm}); e perdas de concentração (η_{conc}). Estas perdas são responsáveis pela tensão da célula (V) ser menor que o seu potencial ideal, E ($V=E$ -perdas).

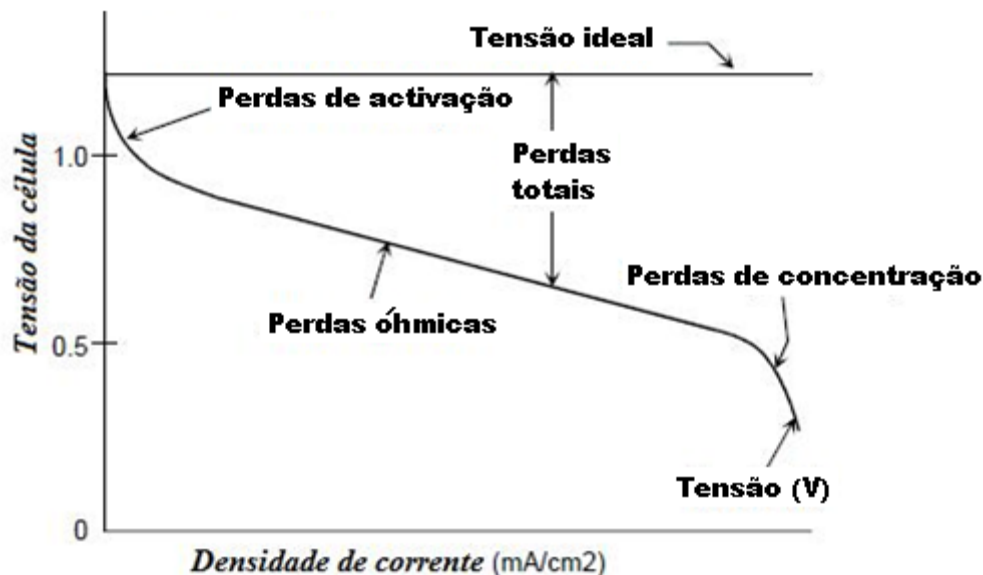


Ilustração 22 Gráfico teórico Tensão da célula por Densidade de corrente

De notar que a região de activação e a região de concentração são mais representativas em células de combustível de baixa temperatura.

As perdas de activação são as dominantes em baixas densidades de corrente. Neste ponto, têm de ser ultrapassadas barreiras electrónicas, antes da corrente e fluxo iónico. As perdas de activação sofrem um certo aumento com o aumento da corrente. Perdas óhmicas variam directamente com a corrente, e aumentam durante toda a gama de correntes, uma vez que a resistência da célula se mantém praticamente constante. Perdas por transporte de gases ocorrem ao longo de toda a gama de densidades de correntes, porém, tornam-se predominantes a correntes de limite elevadas, onde se torna difícil fornecer um fluxo reagente suficiente às zonas de reacção da célula.

Perdas de activação:

As perdas de activação encontram-se presentes quando a taxa de uma reacção electroquímica, numa superfície do eléctrodo, é controlada por características cinéticas do eléctrodo lentas. Ou seja, as perdas de activação estão directamente relacionadas com as taxas das reacções electroquímicas. Existe uma similaridade entre as reacções electroquímicas e as reacções químicas, visto que ambas possuem uma barreira de activação que necessita de ser ultrapassada por espécies reagentes.

$$V_{act} = -[\xi_1 + \xi_2 \times T + \xi_3 \times T \times \ln(CO_2) + \xi_4 \times T \times \ln(i_{FC})] \quad (3.3)$$

onde i_{FC} é a corrente da célula em funcionamento (A), e os ξ representam coeficientes paramétricos para cada célula, cujos valores são baseados em equações teóricas com fundamentos da cinética, termodinâmica e electroquímicos. CO_2 é a concentração de oxigénio no interface catalítico do cátodo (mol/cm³) e é determinado segundo:

$$C_{O_2} = \frac{PO_2}{5,08 \times 10^6 \times e^{-498/T}} \quad (3.4)$$

Perdas óhmicas:

As perdas óhmicas ocorrem devido à resistência que o electrólito oferece à passagem de iões e à resistência que o material do eléctrodo oferece à passagem de electrões. Para reduzir as perdas óhmicas dominantes, as que ocorrem ao atravessar o electrólito, diminui-se a separação do eléctrodo e aumenta-se a condutividade iónica do electrólito.

A resistência equivalente da membrana é calculada por:

$$RM = \frac{\rho M \times l}{A} \quad (3.5)$$

onde ρM é a resistividade específica da membrana para o fluxo de electrões ($\Omega \cdot \text{cm}$), A é a área activa da célula (cm^2) e l é a espessura da membrana (cm) que funciona como o electrólito da célula.

As membranas de *Nafion* consideradas neste trabalho são marca registada da *Dupont* e são geralmente utilizadas em CCMPP. Segundo a *Dupont*, os dados quanto à espessura dos seus produtos são os que se seguem:

Nafion 117: 7mil ($l=178\mu\text{m}$);

Nafion 115: 5mil ($l=127\mu\text{m}$);

Nafion 112: 2mil ($l= 51\mu\text{m}$);

A resistividade destas membranas é calculada usando a seguinte fórmula.

$$\rho M = \frac{181,6 \times \left[0,03 \times \frac{i_{FC}}{A} + 0,062 \times \left(\frac{T}{303} \right)^2 \times \left(\frac{i_{FC}}{A} \right)^{2,5} \right]}{\psi - 0,634 - 3 \times \frac{i_{FC}}{A} \times e^{4,18 \times T - 303/T}} \quad (3.6)$$

onde o termo $181,6/(\psi - 0,634)$ é a resistividade específica ($\Omega \cdot \text{cm}$) sem corrente a fluir e a 30°C ; o termo exponencial no denominador funciona como factor de correcção para quando a célula não se encontra a 30°C . ψ é um parâmetro ajustável com um valor máximo de 23, este é influenciado pelo processo de preparação/fabrico da membrana e é função da humidade relativa e da relação estequiométrica do gás no ânodo.

Usando o valor de RM obtido na equação apresentada anteriormente (3.5), juntamente com a equação (3.6), na equação seguinte (3.7), pode-se obter a queda de tensão devido às perdas óhmicas:

$$V_{ohm} = i_{FC} (RM + RC) \quad (3.7)$$

onde Rc representa a resistência à transferência de protões através da membrana, valor usualmente considerado constante.

Perdas por concentração:

À medida que o reagente é consumido nas reacções electroquímicas do eléctrodo, existe uma perda de potencial devida à incapacidade, do material circundante, de manter a concentração inicial de fluídos. Assim, surge um gradiente de concentração. A polarização de concentração pode ser causada por diversos processos: a lenta difusão do gás nos poros do eléctrodo; solvência/dissolvência dos reagentes/produzidos de/para o electrólito, ou a difusão dos reagentes/produzidos através do electrólito de/para o local onde ocorrem as reacções electroquímicas.

Assim, pode-se dizer que a redução da pressão de oxigénio e hidrogénio depende da corrente eléctrica e das características físicas do sistema. Para determinar a equação da queda de tensão, define-se uma corrente máxima (J_{max}), à qual o combustível está a ser consumido a um ritmo igual ao ritmo de fornecimento máximo. A densidade de corrente não ultrapassa este limite visto que o combustível não pode ser fornecido a um ritmo superior a este. Assim pode-se determinar esta queda de tensão a partir da equação:

$$V_{con} = -B \times \ln \left(1 - \frac{J}{J_{max}} \right) \quad (3.8)$$

onde B (V) é o coeficiente paramétrico, que depende da célula e do seu estado de operação/funcionamento, e J representa a densidade de corrente (A/cm^2) à qual a célula se encontra a funcionar

Agora que se conhece o desempenho ideal e as perdas das células, pode-se calcular o desempenho real da célula. Usando a fórmula:

$$V_{FC} = E_{ernst} - V_{act} - V_{ohmic} - V_{con} \quad (3.9)$$

3.3 Dinâmica da célula

Nas células de combustível, existe um fenómeno denominado por “*charge double layer*”. Este fenómeno é de extrema importância para se compreender a dinâmica da célula. Sempre que dois materiais, de cargas opostas estão ligados, existe acumulação de carga nas suas superfícies, ou transferência de carga de um para o outro. A *charge layer* no eléctrodo/electrólito funciona como acumulador de cargas eléctricas e energia, funcionando assim, como um condensador. Ao ocorrerem alterações de tensão, estas vão demorar algum tempo a serem sentidas e a gerarem alterações de corrente. Tal atraso afecta as perdas de activação e de concentração. De notar que, não afecta as perdas óhmicas, visto que estas, só dependem da corrente, ou seja, não são afectadas pelas alterações nos valores de tensão. A constante de tempo associada a este atraso é τ (s) e é calculada a partir de:

$$\tau = C \times R_{\alpha} \quad (3.10)$$

Onde C representa a capacitância (F) do sistema e R_{α} é a resistência equivalente (Ω). R_{α} é determinado a partir da corrente à saída da célula através de:

$$R_{\alpha} = \frac{V_{act} + V_{con}}{i_{FC}} \quad (3.11)$$

Assim pode-se dizer que o efeito capacitivo assegura um bom desempenho dinâmico da célula, uma vez que a tensão transita suavemente para um novo valor em resposta aos pedidos de corrente.

3.4 Geração de energia

Quando se quer calcular a energia total produzida por um sistema de células de energia começa-se por conhecer a tensão obtida de uma célula individual na pilha. Em seguida, é convencional multiplicar esta tensão pelo número de células na pilha e assim obter a tensão à saída da pilha (V_s). Após a obtenção da energia eléctrica, deve-se ainda contar com uma carga à saída do sistema, que depende da funcionalidade do sistema. No caso de geração para a rede eléctrica, esta carga seria a entrada do conversor dc/dc e do conversor ac/dc ligados à rede através de um transformador. Em sistemas isolados esta pode ser representada como uma simples carga resistiva (aquecimento) ou como uma carga resistiva-indutiva (motor).

Pode-se então calcular a densidade de corrente como $J(A/cm^2)$:

$$J = \frac{i_{FC}}{A} \quad (3.12)$$

Sendo a potência eléctrica instantânea P_{FC} :

$$P_{FC} = V_{FC} \times i_{FC} \quad (3.13)$$

onde V_{FC} é a tensão de saída da célula em cada condição de funcionamento e P_{FC} é a potência de saída, em Watt.

Como tal, pode-se calcular a eficiência da célula através de:

$$\eta = \mu f \times \frac{V_{FC}}{1,48} \quad (3.14)$$

onde μf é o coeficiente de utilização de combustível, geralmente próximo dos 95%, e onde 1,48 é o valor máximo de tensão que pode ser obtido usando o valor de aquecimento mais elevado para a entalpia do hidrogénio, sendo estes valores válidos para subprodutos líquidos.

3.5 Parâmetros do modelo CCMPP

Com base no modelo, apresentado nas secções anteriores, pode-se então simular o comportamento da célula, que em termos estáticos se costuma apresentar pela curva de polarização, ou seja, a curva que relaciona a tensão da célula com a sua densidade de corrente ou simplesmente com a corrente.

Os parâmetros necessários para este modelo são os que se seguem:

Tabela 3 Parâmetros do modelo da CCMPP [13 e 20]

Parâmetro	Valor típico
T (K)	343
A (cm ²)	50,60
l (μm)	178
PH_2 (atm)	1
PO_2 (atm)	1
B (V)	0,016
RC (Ω)	0,0003
ξ_1	-0,948
ξ_2	$0,00286 + 0,0002 \times \ln(A) + (4,3 \times 10^{-5}) \times \ln(CH_2)$
ξ_3	$7,6 \times 10^{-5}$
ξ_4	$-1,93 \times 10^{-4}$
Ψ	23
J_{max} (mA/cm ²)	1500
J_n (mA/cm ²)	1,2

Em que:

- T - temperatura de funcionamento da célula (°C)
- A - Área activa da célula (cm²)
- l - espessura da membrana
- PH_2 - Pressão parcial do hidrogénio (atm.)
- PO_2 - Pressão parcial do oxigénio (atm.)
- B - coeficiente paramétrico (dependente do estado de funcionamento da célula) (V)
- R_c - Resistência à transferência de protões através da membrana (Ω)
- ξ - São coeficientes paramétricos que variam consoante o modelo e a célula e são baseados em equações teóricas da cinética, termodinâmica e electroquímica.
- Ψ - Parâmetro ajustável com valor máximo de 23 e cujo valor é influenciado pelo processo de preparação da membrana e é função da humidade relativa e relação estequiométrica do gás no ânodo.
- J_{max} - densidade de corrente máxima (A/cm²)
- J_n - densidade de corrente real (A/cm²)

Os parâmetros T , PH_2 e PO_2 são na realidade condições de operação e que são normalmente conhecidos. Os restantes parâmetros caracterizam cada célula em particular e devem ser identificados caso a caso. Esta identificação não é trivial, não só porque alguns parâmetros são de natureza tecnológica e não são disponibilizados pelos fabricantes, como também porque os restantes são de natureza empírica, sendo difícil a sua estimação para um bom desempenho do modelo numa vasta gama de condições de operação.

Assim, a existência de um processo de identificação dos parâmetros é um factor crucial para o sucesso de um modelo, na medida em que uma incorrecta parameterização pode condicionar decisivamente o desempenho e precisão do modelo. No capítulo seguinte analisa-se esta questão e propõe-se uma abordagem de identificação baseada num processo de optimização, do qual resulta um conjunto óptimo de parâmetros que se demonstra representar com elevada precisão o comportamento estático da célula.

3.6 Somatório das perdas dos eléctrodos da célula

As perdas de activação e de concentração podem existir tanto no eléctrodo positivo (cátodo) como no negativo (ânodo) da célula de combustível. A polarização total nestes eléctrodos é a soma da $\eta_{act,a}$ e $\eta_{conc,a}$, ou seja:

$$\eta_{anodo} = \eta_{act,a} + \eta_{conc,a} \quad (3.15)$$

e

$$\eta_{catodo} = \eta_{act,c} + \eta_{conc,c} \quad (3.16)$$

A polarização tem como consequência a alteração do potencial do eléctrodo ($E_{electrodo}$) para um novo valor ($V_{electrodo}$):

$$V_{electrodo} = E_{electrodo} \pm |\eta_{electrodo}| \quad (3.17)$$

Tanto para o ânodo como para o cátodo.

$$V_{anodo} = E_{anodo} + |\eta_{anodo}| \quad (3.18)$$

e

$$V_{catodo} = E_{catodo} + |\eta_{catodo}| \quad (3.19)$$

De notar que o aumento da corrente aumenta o potencial no ânodo e reduz o potencial no cátodo, reduzindo assim a tensão da célula.

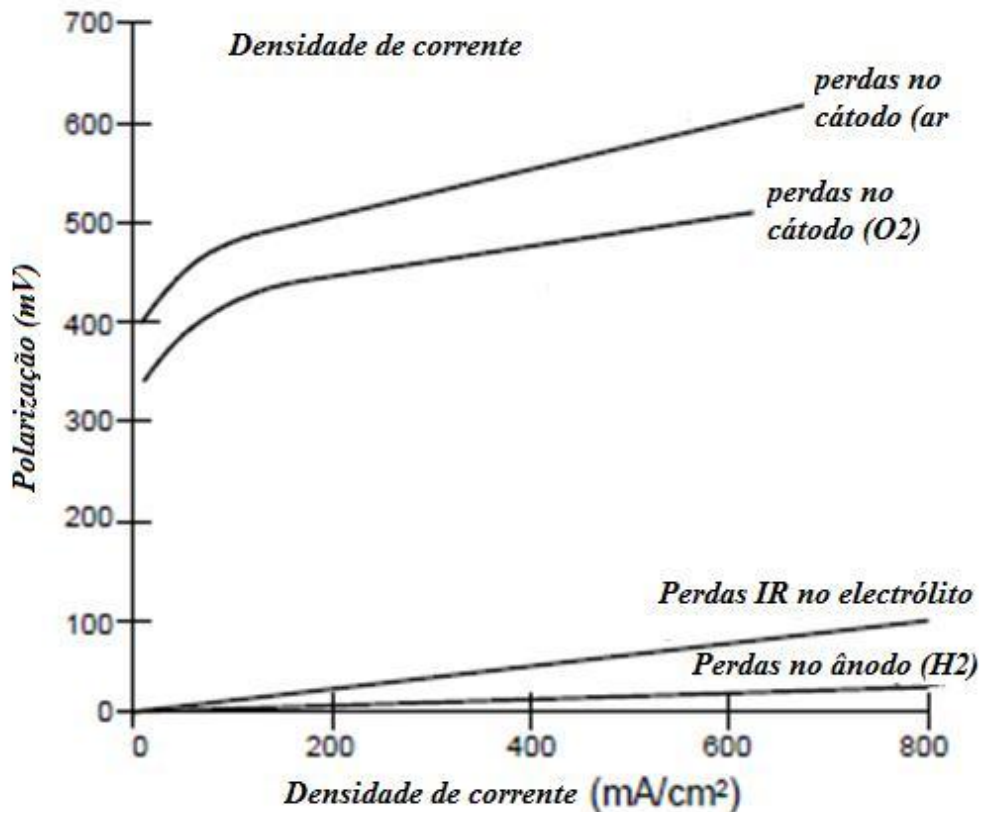


Ilustração 23 Contributo da polarização no ânodo e no cátodo

Somatório da tensão da célula:

A tensão da célula de combustível vem dos potenciais do ânodo e do cátodo e ainda da polarização óhmica:

$$V_{celula} = V_{catodo} - V_{anodo} - iR \tag{3.20}$$

Substituindo aqui (3.20) as equações (3.18 e 3.19) anteriores tem-se:

$$V_{celula} = E_{catodo} - |\eta_{catodo}| - E_{anodo} + |\eta_{anodo}| - iR \tag{3.21}$$

ou

$$V_{celula} = \Delta E_e - |\eta_{catodo}| - |\eta_{anodo}| - iR \tag{3.22}$$

onde:

$$\Delta E_e = E_{catodo} - E_{anodo} \tag{3.23}$$

Assim, pode-se constatar que o fluxo de corrente na célula de combustível resulta numa redução da tensão da célula, devido às perdas por polarização ohmica e do eléctrodo. O

objectivo dos responsáveis pelo desenvolvimento de células é minimizar a polarização, ou seja, reduzir as perdas, de forma à tensão da célula se aproximar do ΔE_e . Para tal, deve-se modificar o projecto da célula (melhorar as estruturas dos eléctrodos, melhorar os electrocatalisadores, aumentar a condutividade do electrólito, reduzir a espessura dos componentes da célula, etc.). Para um dado projecto de célula ainda é possível melhorar o desempenho desta, modificando as condições de operação (aumento da pressão do gás, aumento da temperatura, alterar a composição dos gases para gases com menor concentração de impurezas). Infelizmente nas células de combustível tem-se de chegar a um compromisso, entre obter um maior desempenho ao trabalhar a altas temperaturas e/ou pressões e os problemas associados à estabilidade e durabilidade dos componentes da célula, quando a trabalhar em condições de pressão e temperatura elevadas.

3.7 Variáveis de desempenho das células de combustível

O desempenho das células de combustível é afectado por variáveis de operação (temperatura, pressão, composição dos gases, utilização de reagentes, densidade de corrente) e outros factores (impurezas e durabilidade da célula) que influenciam o potencial ideal das células, tal como afectam a magnitude das perdas de tensão. Podem ser escolhidos vários pontos de funcionamento diferentes, para serem aplicados em um sistema de células de combustível real, tal como se representa na Ilustração 24.

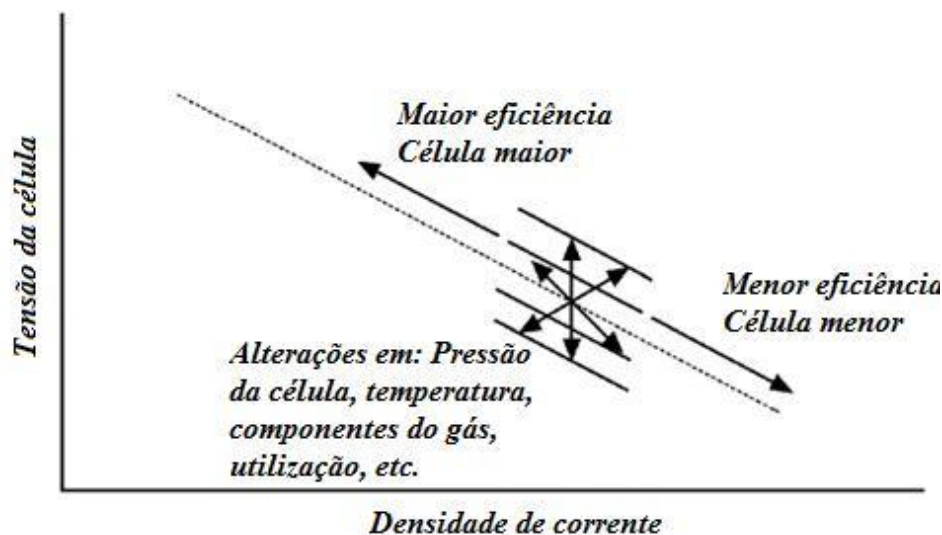


Ilustração 24 Flexibilidade dos pontos de funcionamento de acordo com os parâmetros da célula

Nesta figura (Ilustração 24 Ilustração 25) estão representadas as características da célula de combustível a partir do momento em que o projecto físico está definido. Alterar os parâmetros de operação (temperatura e pressão) pode ter um impacto positivo ou negativo no desempenho da célula ou noutros componentes do sistema da célula de combustível. Alterações nas condições de funcionamento podem reduzir o custo da célula, porém, podem aumentar o custo do restante sistema. Regra geral procura-se encontrar um compromisso, que reduza ao máximo o preço do sistema e obtenha um tempo de vida aceitável para a célula, sem nunca descurar os requisitos da aplicação. As condições de operação são sempre baseadas nos requisitos do sistema, como nível de potência, tensão ou peso de sistema. A partir destas, a tensão, potência e corrente da pilha e das células individuais são determinadas.

É então necessário escolher o ponto de funcionamento da célula, ou seja, a sua tensão e densidade de corrente, de forma a estes satisfazerem os requisitos de sistema, como o menor custo, menor peso e maior densidade de potência.

Como exemplo, pode-se dizer que o ponto de projecto com grandes densidades de corrente vai permitir uma célula de menores dimensões, para um custo menor da pilha, porém, menores eficiências do sistema (devido a menor tensão da célula) e maiores custos em funcionamento.

Este tipo de ponto de funcionamento seria bom para aplicações em veículos, onde o menor peso e volume do sistema, tal como a eficiência são aspectos importantes da eficácia de custo. Células capazes de obter uma maior densidade de corrente seriam especialmente apelativas para este tipo de aplicações.

Sistemas com menor densidade de corrente e maior tensão (maior eficiência e menor custo de funcionamento) seriam mais adequados para centrais de geração de energia.

Trabalhar a pressões mais elevadas resulta em um aumento do desempenho da célula e em uma redução do seu custo, porém, acarreta maior potência parasítica, potência essa, que será gasta para comprimir os reagentes, logo, o reservatório pressurizado da pilha e a tubagem terão de suportar maiores pressões, o que aumenta os custos do sistema. Assim torna-se evidente que a escolha do ponto de projecto da célula interage com o projecto global do sistema.

A Ilustração 25 contém a mesma informação que a Ilustração 24, mas de forma a salientar outro aspecto necessário para a determinação do ponto de projecto da célula. Seria de se esperar que a célula fosse projectada para funcionar à densidade de potência máxima, que atinge o seu pico na maior densidade de corrente (direita da Ilustração 25), no entanto, trabalhar a maiores densidades de potência significa que se estará a trabalhar com menores tensões da célula ou a menores eficiências da célula. Trabalhar à densidade de potência máxima pode causar instabilidade no controlo, visto que, o sistema terá tendência a oscilar entre as maiores e menores densidades de corrente em redor do pico. É comum trabalhar-se na zona esquerda do pico de densidade de potência e a um ponto em que haja um meio-termo entre um baixo custo de operação (alta eficiência da célula que ocorre a uma alta tensão / baixa densidade de corrente) e um baixo custo capital (menor área da célula que ocorre a uma baixa tensão / alta densidade de corrente).

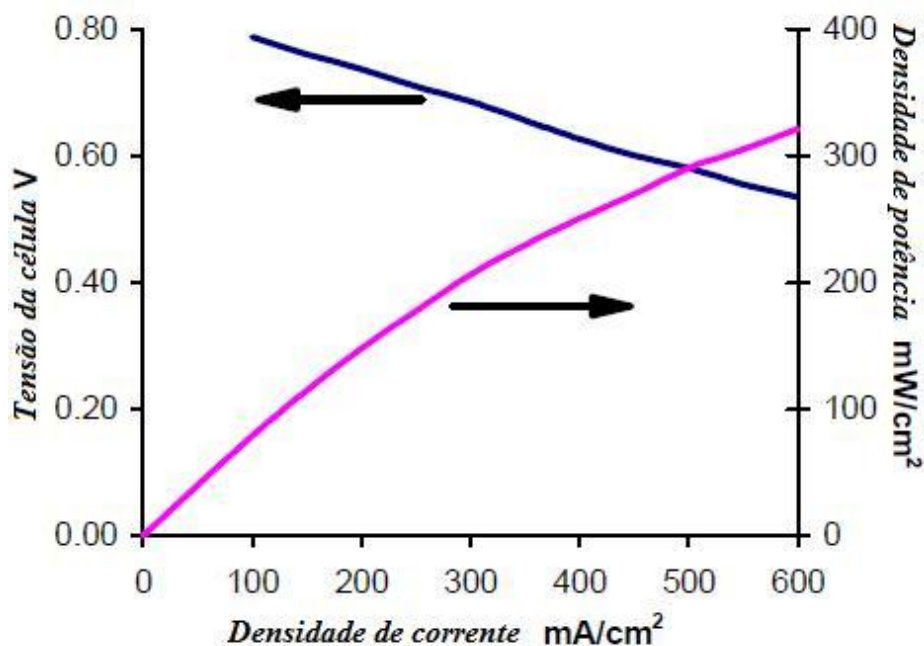


Ilustração 25 Densidade de potência, gráfico tensão por densidade de corrente

3.7.1 Temperatura e pressão

O efeito da temperatura e da pressão no potencial ideal (E) de uma célula de combustível pode ser analisado com base nas alterações da *Gibbs free energy* com temperatura e pressão.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta S}{nF} \quad (3.24)$$

Ou:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T = \frac{-\Delta V}{nF} \quad (3.25)$$

Uma vez que as alterações de entropia para uma reacção H_2/O_2 é negativa, o potencial reversível de uma célula de combustível H_2/O_2 diminui com o aumento da temperatura a uma taxa de $0,84 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ (partindo do princípio que o produto da reacção é água líquida). Para a mesma reacção a alteração de volume é negativa, logo, o potencial reversível aumenta com o aumento da pressão.

Pode-se ver a representação do efeito prático da temperatura na tensão da célula de combustível na representação esquemática da Ilustração 26. Representação essa que tem como variáveis o tempo de vida da célula e as dependências do potencial reversível de uma

célula de combustível a H_2/O_2 com a temperatura. Deve-se notar que células como as CCMPP, CCAF e CCCF possuem grande dependência em relação às temperaturas

O potencial reversível diminui com o aumento da temperatura, porém, as tensões em funcionamento destas células de combustível aumentam com o aumento da temperatura, em funcionamento. De notar que as CCMPP exibem um pico da tensão em funcionamento e não um aumento constante com o aumento da temperatura, logo deve-se fazer os possíveis para manter estas células próximas da temperatura de pico, aquando da sua operação.

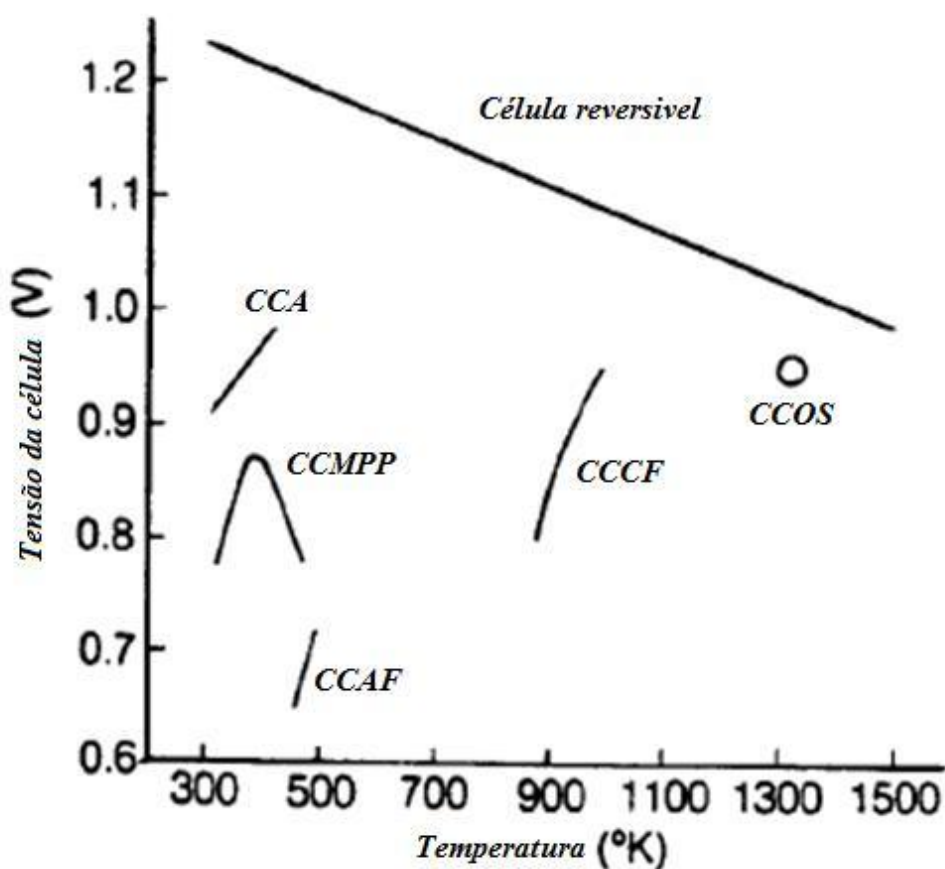


Ilustração 26 Dependência da tensão de funcionamento inicial das células a diferentes temperaturas

O aumento no desempenho da célula é devido às alterações no tipo de polarização primária que afectam a célula com a variação da temperatura. Um aumento na temperatura de operação beneficia o desempenho da célula de combustível porque aumenta a taxa das reacções químicas, aumenta a taxa de transferência de massa e diminui, geralmente, a resistência que advém da elevada condutividade iónica do electrólito. De notar que a tolerância ao CO, por parte dos electrocatalisadores das células de baixas temperaturas,

aumenta com o aumento da temperatura [26]. Estes factores resultam na redução da polarização a temperaturas mais elevadas.

Porém, o aumento da temperatura também possui desvantagens. Com o aumento da temperatura surgem mais problemas de corrosão nos materiais, degradação do eléctrodo, sinterização do catalisador e recristalização, e perda do electrólito por evaporação.

De salientar que a tensão das células CCMPP possui um pico em função da temperatura, devido às dificuldades de controlo de água e arrefecimento a elevadas temperaturas. A temperaturas superiores a 140°C a célula degrada-se muito rapidamente.

O aumento da pressão durante o funcionamento traz vários benefícios para o desempenho da célula de combustível, uma vez que a pressão parcial do reagente, solubilidade do gás e taxas de transferência de massa são maiores, a maiores pressões. Para além destas vantagens deve-se também salientar que a perda do electrólito por evaporação diminui com o aumento da pressão. O aumento da pressão tem tendência a aumentar as eficiências do sistema. Porém, existem contrapartidas, com a tubagem mais espessa e custos extra de compressão, os benefícios do aumento da pressão têm de ser pesados contra as necessidades de hardware, problemas de material e aumento da potência parasítica. Em princípio o aumento das pressões resulta num aumento dos problemas com os materiais, que pode resultar em fugas de gás através do electrólito e para o exterior da célula e ainda favorece a deposição de carbono e formação de metano no gás combustível.

3.7.2 Utilização de reagentes e composição dos gases

A utilização de reagentes e a composição dos gases são dois factores que muito afectam a eficiência da célula. Pode-se notar, a partir das equações de *Nernst*, que os gases, combustível e oxidante, ao possuírem maiores pressões parciais produzem melhores resultados, maior tensão de saída da célula.

A utilização (U) refere-se à fracção do combustível ou oxidante introduzidos na célula de combustível, que reagem electroquimicamente. Em células de baixa temperatura, a determinação da utilização de combustível, quando o H_2 é o combustível, é bastante directa, visto que, este é o único reagente envolvido na reacção electroquímica (assume-se que não existe interacção entre os gases nem fugas de gás para o exterior).

$$U_f = \frac{H_{2,in} - H_{2,out}}{H_{,in}} = \frac{H_{2,consumido}}{H_{2,in}} \quad (3.26)$$

onde $H_{2,in}$ e $H_{2,out}$ são as taxas de fluxo de massa do H_2 , respectivamente, à entrada e saída da célula de combustível. Contudo, o hidrogénio pode ser consumido por várias vias, como, reacções químicas (com o O_2 e componentes da célula) e por via de fugas para o exterior da célula. Estas vias aumentam a aparente utilização de hidrogénio sem contribuírem para a produção de energia eléctrica por parte da célula. Uma forma de cálculo idêntica é utilizada para se obter a utilização de oxidante.

A composição dos gases altera-se entre o momento de entrada e saída da célula de combustível, alteração essa que é causada pelas reacções electroquímicas que levam a uma redução nas tensões da célula. Esta redução na tensão surge devido ao facto da tensão da célula se ajustar ao menor potencial do eléctrodo, dado pela equação de *Nernst*, para várias composições gasosas, na saída das câmaras do ânodo e do cátodo. Uma vez que os eléctrodos são, geralmente, bons condutores eléctricos e superfícies isopotenciais, a tensão da célula não consegue exceder o mínimo valor do potencial de *Nernst*. Para o caso de células de combustível com fluxo de combustível e oxidante na mesma direcção (*coflow*), o potencial mínimo de *Nernst* ocorre à saída da célula. Quando o fornecimento de gases é em sentidos contrários, ou cruzados (*conterflow* ou *crossflow*), determinar a localização do potencial mínimo de *Nernst* não é tão directo.

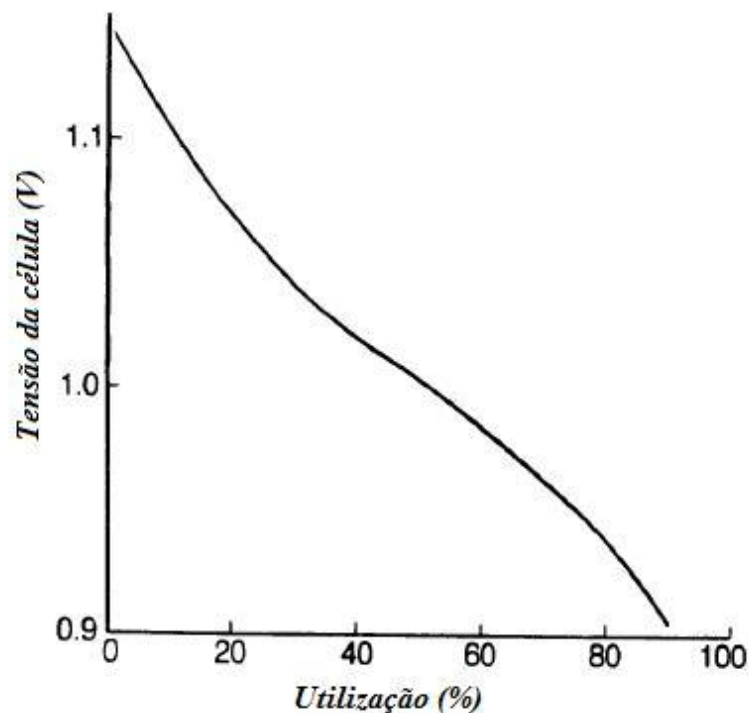


Ilustração 27 Tensão reversível da célula em função do consumo do reagente

3.8 Implementação do modelo

A implementação dos conceitos anteriormente expostos começou na geração de um modelo em *Simulink* com base nas fórmulas expostas e explicadas no capítulo Modelação de Células de Combustível. Na Ilustração 28, imagem que representa o programa gerado em *Simulink*, ou seja, o simulador da célula de combustível de membrana de permuta protónica, pode-se observar os vários parâmetros de entrada, o único parâmetro de saída, parâmetro esse que é fornecido na forma de um gráfico e que é a tensão de saída da célula de combustível e, ainda, as quatro principais componentes do modelo, ou seja, o potencial

da célula em circuito aberto (*E_{ernst}*), as perdas de activação (*V_{act}*), as perdas óhmicas (*V_{ohmic}*) e as perdas por concentração (*V_{con}*). Como foi já exposto, a tensão de saída (*V_{fc}*) resulta da fórmula:

$$V_{FC} = E_{ernst} - V_{act} - V_{ohmic} - V_{con} \quad (3.27)$$

Assim, como pode ser observado na Ilustração 28, os quatro componentes entram no subsistema, onde as perdas são subtraídas ao potencial *E_{ernst}*, resultando na tensão de saída de uma célula. Por fim multiplica-se este potencial por *n*, ou seja, pelo número de células da pilha e obtém-se a tensão de saída da pilha que é, em seguida, representada no gráfico XY, tensão por corrente.

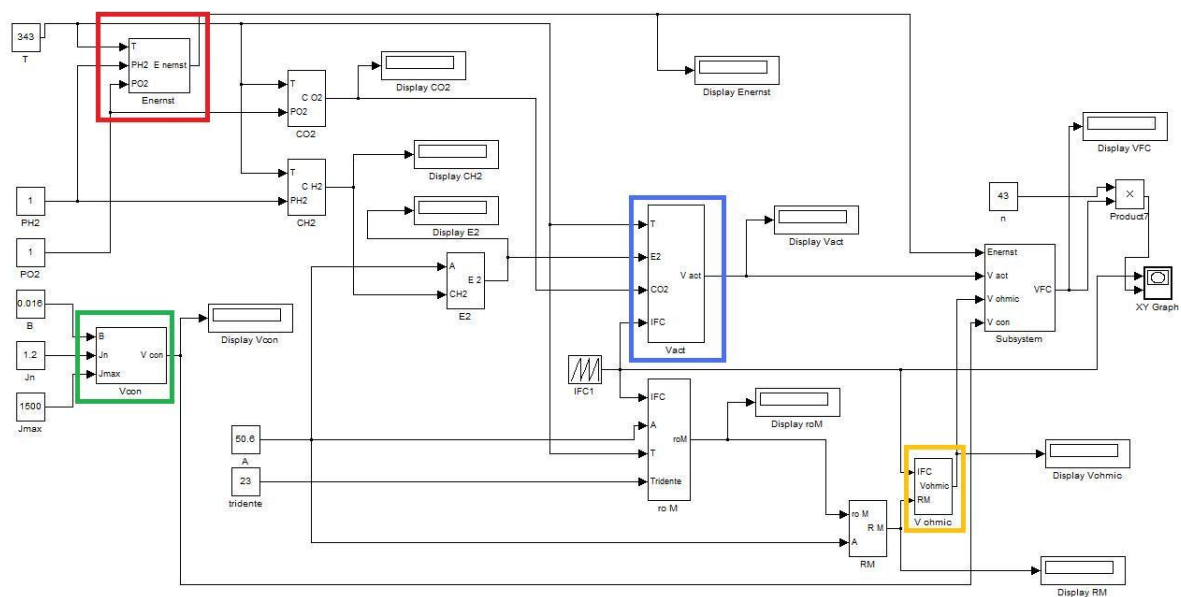


Ilustração 28 Modelo da CCMPP em simulink

Aqui estão representados o potencial da célula em circuito aberto a vermelho, as perdas de activação a azul, as perdas óhmicas a amarelo e as perdas de concentração a verde.

Nas imagens seguintes, pode-se observar cada um destes componentes em separado.

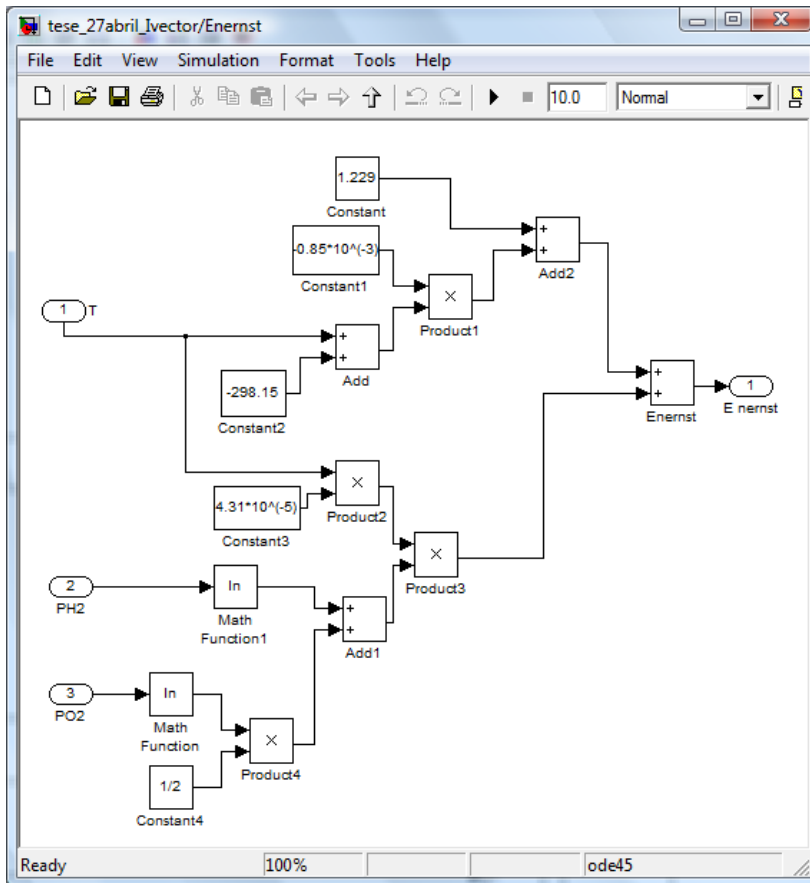


Ilustração 29 Enernst

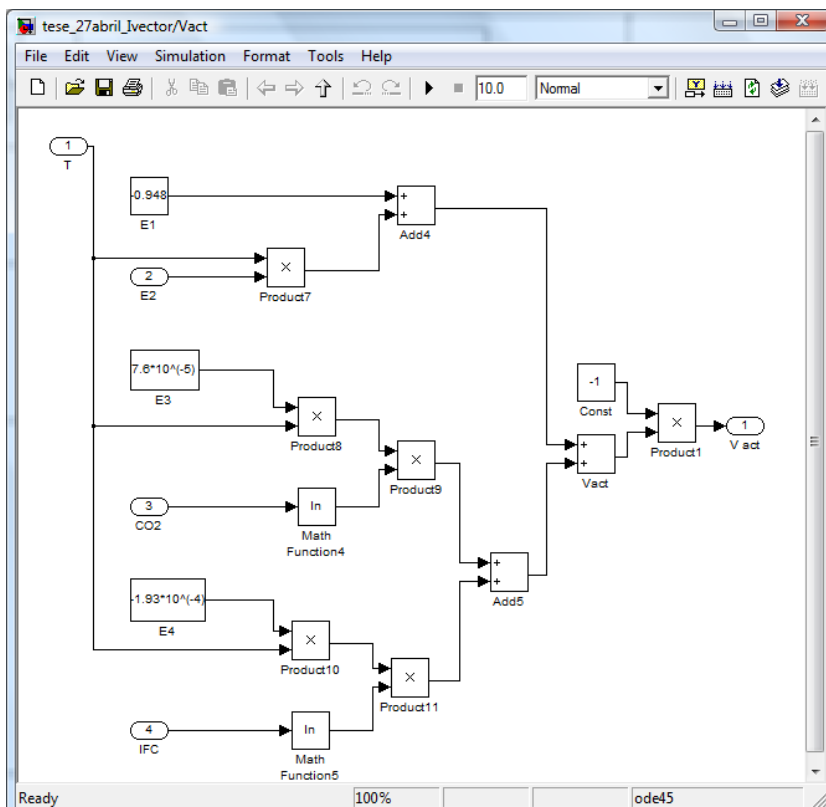


Ilustração 30 Perdas activação

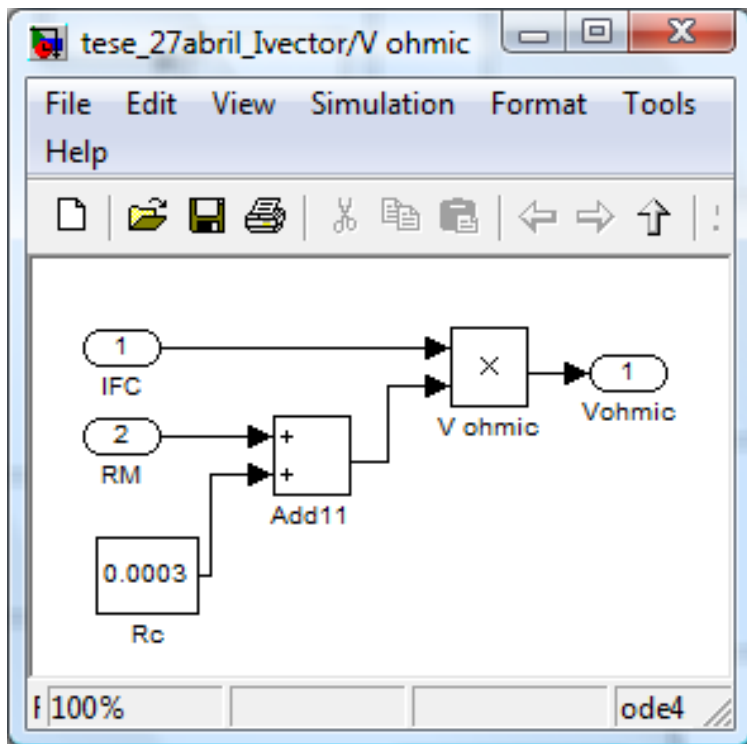


Ilustração 31 Perdas ohmicas

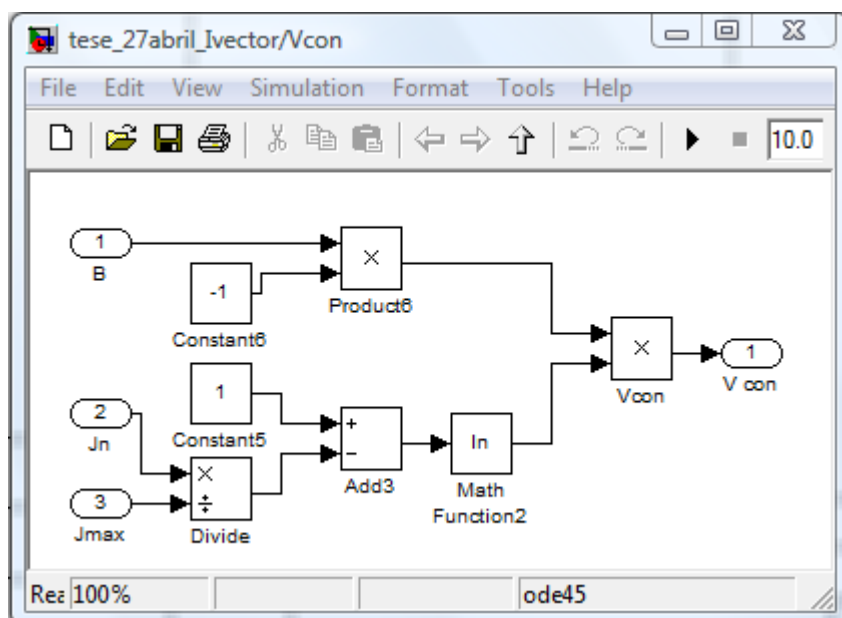


Ilustração 32 Perdas concentração

De forma a poder verificar a eficácia deste simulador utilizaram-se os parâmetros de um artigo de J. Corrêa, [13] e também do artigo [20] (parâmetros esses que se encontram na

Tabela 3 no sub capítulo Parâmetros) e comparou-se o resultado final (gráfico da tensão da célula pela corrente) com o gráfico presente nesta Tese. Uma vez que o resultado aparentava estar correcto, procurou-se uma comprovação por via matemática. Substitui-se os parâmetros deste artigo nas fórmulas e anotou-se os vários resultados das várias equações. Em seguida, inseriu-se os displays presentes na Ilustração 28, comprovando, deste modo, que em todos os valores o resultado coincidia. Assim, dá-se por confirmado o simulador.

4 Identificação dos Parâmetros para Optimização

Neste capítulo descreve-se a abordagem proposta para realizar eficazmente a identificação dos parâmetros do modelo da CCMPP. A abordagem centra-se na Optimização por Enxame de Partículas (PSO), cujas características são apresentadas, bem como a respectiva implementação em Matlab/Simulink. São também apresentados os resultados experimentais que suportam esta abordagem. Os resultados do processo de identificação e a validação do modelo da CCMPP são apresentados e discutidos. Para além disto, será feita uma análise de robustez ao algoritmo e ainda uma análise de sensibilidade dos parâmetros.

4.1 Introdução

Como foi visto no capítulo anterior, o modelo da CCMPP caracteriza-se por um conjunto de parâmetros, cujos valores têm de ser correctamente identificados no sentido de garantir simulações fiáveis para uma vasta gama de condições de operação. Esta identificação representa uma dificuldade para os potenciais utilizadores dos modelos uma vez que alguns parâmetros não são disponibilizados pelo fabricante e outros são de natureza empírica. A prova desta dificuldade é o facto de se constatar na literatura que investigadores que desenvolvem modelos de células, seja qual for a sua natureza, não valorizam e não disponibilizam qualquer processo de identificação dos parâmetros.

Recentemente, tem sido proposto o uso de algoritmos de optimização inteligentes ou metaheurísticas como suporte ao processo de identificação. Os estudos realizados nesta Tese pretendem dar um contributo nesta área, através do desenvolvimento de um procedimento de identificação mais robusto, do qual resultam resultados de simulação mais precisos e para uma maior gama de condições de operação.

Resumidamente, o processo de identificação consiste na comparação sucessiva entre resultados experimentais e simulados. Desta comparação resulta uma medida do erro (quantificado por uma função objectivo) que se tenta minimizar, fazendo variar os valores dos parâmetros. A forma como esta variação dos parâmetros é produzida depende do algoritmo usado. Para este trabalho foi usado o método Optimização por Enxame de Partículas (PSO).

As razões pelas quais foi escolhido este método prendem-se com o facto de:

- Ser um algoritmo recente, quando comparado com outras alternativas, havendo por isso interesse em validar o seu desempenho em vários domínios de engenharia;
- É um método particularmente adaptado para problemas em que os parâmetros variam continuamente;
- A definição dos parâmetros de controlo do algoritmo é reactivamente simples;
- É um método de simples implementação.

Os dados experimentais usados neste trabalho são apresentados na secção seguinte.

4.2 Condições experimentais

De forma a realizar a optimização dos parâmetros da célula são necessários valores experimentais, de forma a se poder comparar estes valores com os valores obtidos pela simulação. Um dos requisitos estabelecidos à partida foi a existência de um conjunto de resultados experimentais com uma gama de condições de operação alargada. Em particular, era útil considerar vários regimes a temperaturas diferentes, não só para avaliar a qualidade do modelo da CCMPP, mas também o próprio processo de identificação dos parâmetros. Na impossibilidade de realizar testes para obtenção de dados com estas características, a opção foi usar dados experimentais disponíveis na literatura [37].

Os valores experimentais da tensão de saída da célula para diferentes temperaturas estão representados na Ilustração 33.

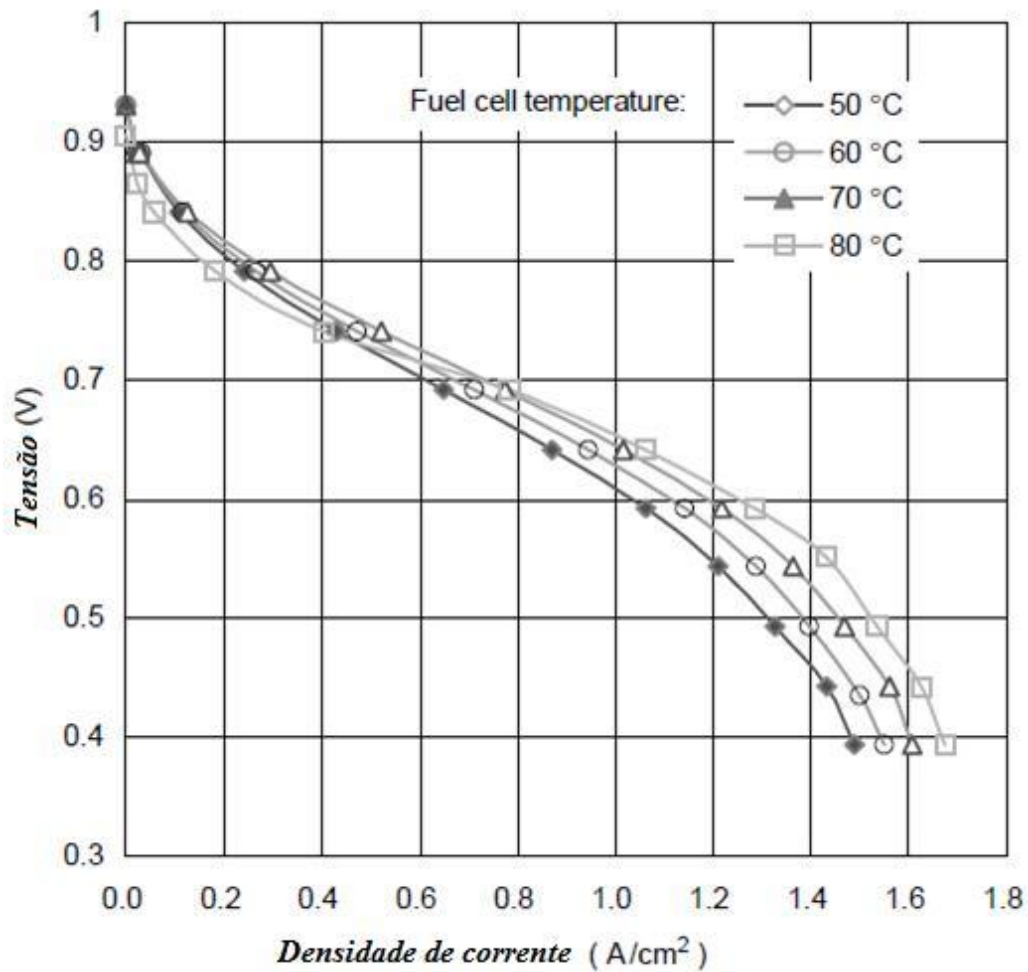


Ilustração 33 Valores experimentais da curva de polarização [37]

O gráfico representa a curva de polarização para várias temperaturas (50°C, 60°C, 70°C, 80°C), o que permitirá analisar a eficácia do processo de identificação dos parâmetros e do modelo, para várias condições de temperatura.

As características da célula (área e espessura), é uma célula isolada e não uma pilha, e as condições de operação (pressão de hidrogênio e de oxigênio) a que estes valores foram retirados, são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 Características da célula e condições experimentais

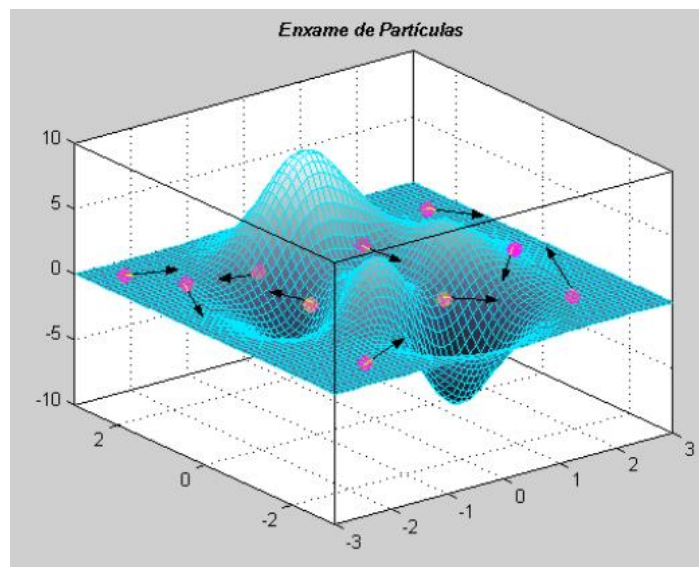
Parâmetro	Valor
A (cm ²)	51.84
l (μm)	127
P_O (atm)	3
P_H (atm)	3
N	1

4.3 Optimização por enxame de partículas

A técnica de optimização por enxame de partículas (*particle swarm optimization*) PSO [38-45]   uma técnica de computa o estocástica baseada em popula es, desenvolvida por *Kennedy* e *Eberhart* em 1995 e, como o seu nome indica (enxame) baseia-se no comportamento de grupo (grupo de partículas) e deve o seu nome ao comportamento de animais de grupo, como os observados em cardumes de peixes, enxames de abelhas, bandos de aves. Tal como nestes exemplos da natureza, o grupo, o enxame,   influenciado pela experiência individual acumulada de cada indivíduo, e também   afectado pelo resultado acumulado pelo grupo. No algoritmo, cada indivíduo corresponde a uma partícula e tem associado a si uma posi o e uma velocidade. Ao contrário de outros algoritmos, neste o indivíduo não morre. A posi o   usada para verificar se a partícula   uma boa soluço para o problema e a velocidade define a direc o em que esta se vai movimentar para se tornar uma soluço ainda mais adequada para o problema. Cada partícula modifica a sua velocidade tendo em conta a melhor posi o desta e a melhor posi o do grupo (sendo a melhor posi o do grupo, a melhor posi o encontrada por uma partícula até determinado momento). Assim, ao longo do tempo, o grupo acaba por se alinhar em torno da melhor posi o.

4.3.1 Algoritmo básico

No algoritmo PSO, o enxame   inicializado de forma aleatória, como pode ser observado na Ilustra o 34, com uma popula o, um grupo de partículas, de possíveis solu es, sendo cada partícula inicializada com uma posi o e velocidade aleatória.



Ilustra o 34 Inicializa o do enxame de partículas

Em cada iteração, a velocidade e a posição de cada partícula são actualizadas com base no historial de iterações anteriores através das expressões:

$$V_{k+1} = w_1 \times V_k + C_1 \times r_1 \times (P_1 - x_k) + C_2 \times r_2 \times (P_2 - x_k) \quad (4.1)$$

$$x_{k+1} = x_k + V_{k+1} \quad (4.2)$$

$$w_i = w_{\max} - \left(\frac{w_{\max} - w_{\min}}{n} \right) \times i \quad (4.3)$$

onde:

- V é a velocidade da partícula
- x é a posição da partícula
- n é o número de iterações
- w_x é a inércia da iteração x , sendo w_i inicial (factor do momento)
- w_{\max} é a inércia máxima e w_{\min} é a inércia mínima
- P_1 é a melhor posição anterior da partícula
- P_2 é a melhor posição anterior do enxame
- C_1 e C_2 são coeficientes da força de atracção
- r_1 e r_2 são números aleatórios entre 0 e 1

Assim, cada iteração, tem a sua inércia, que vai sendo cada vez menor, de forma a reduzir-se o impacto da velocidade ao longo das sucessivas iterações.

A título de exemplo, na Ilustração 35 pode-se observar a actualização da partícula em duas dimensões. Para simplificar, o factor inércia inicial não foi considerado.

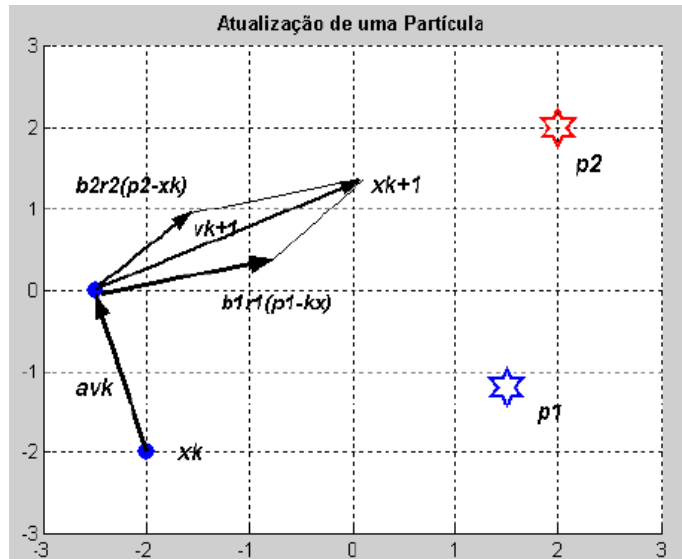


Ilustração 35 Atualização de uma partícula

Cada partícula modifica a sua velocidade tendo em conta a melhor posição da partícula ($P1$) e a melhor posição do grupo ($P2$).

Ao analisar as equações anteriores (4.1 e 4.2) pode-se notar que cada partícula é actualizada independentemente das outras; a única ligação entre as diferentes partículas é feita através de $P1$ e $P2$. Graças a essa independência pode-se reduzir a análise multidimensional para um caso unidimensional.

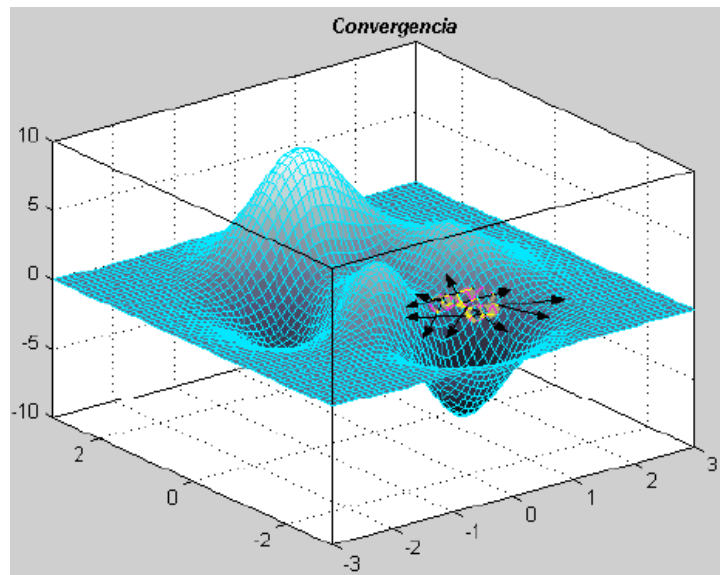


Ilustração 36 Convergência do PSO

A mudança de velocidade das partículas modifica a posição das mesmas, resultando na deslocação destas no espaço. Ao longo de sucessivas iterações, através da informação das

partículas individuais e do grupo, o enxame acaba por convergir para uma posição, que em termos de optimização corresponderá ao óptimo global.

Pode-se então dizer, de forma resumida, que se começa com várias partículas com posições e velocidades aleatórias, em seguida, procura-se pelas melhores posições tanto da partícula como a do grupo e assim dirige-se a próxima iteração, através da velocidade (que usa a melhor posição da partícula e do enxame) para um valor mais correcto, mais próximo da melhor posição e partícula da iteração anterior, encaminhando todas as partículas do enxame para a convergência.

4.4 Estratégia de optimização

O comportamento e desempenho do PSO são definidos por um conjunto de aspectos:

- o número de iterações;
- o número de partículas;
- as constantes C_1 , C_2 , w_{min} e w_{max} ;
- a inicialização das partículas;
- a função objectivo.

Alguns destes aspectos são definidos afinando o comportamento do algoritmo através de um conjunto prévio de execuções. Deste processo de afinação resultou o seguinte:

- o número de iterações igual a 300;
- o número de partículas igual a 50.

Para as constantes foram definidos os seguintes valores baseados na literatura:

- C_1 e C_2 (são coeficientes da força de atracção) = 2;
- $w_{min}=0,4$ e $w_{max}=0,9$.

A inicialização das partículas foi realizada gerando valores aleatórios para cada parâmetro dentro de um intervalo pré-definido. Cada um destes intervalos, caracterizado por um mínimo e um máximo, foi utilizado não só para a inicialização das partículas mas também para limitar a variação dos parâmetros no decorrer da optimização. Neste algoritmo, caso não se limitem os parâmetros, estes variam indefinidamente até encontrar valores que minimizem a função objectivo. Como é fácil de compreender, se um algoritmo tiver vários parâmetros é possível encontrar várias combinações diferentes destes que originem valores iguais para a função objectivo. Para além do problema de se ter vários conjuntos de resultados em vez de se ter um resultado único, em modelos como este, existem limites físicos para os parâmetros. Assim, é essencial que os limites sejam bem escolhidos de forma a se conseguir encontrar o melhor resultado possível sem se perder demasiado tempo a percorrer hipóteses inúteis. Do processo de afinação do algoritmo resultaram os seguintes limites de cada um dos oito parâmetros do modelo da célula:

Tabela 5 Parâmetros da célula a otimizar e respectivos limites

Parâmetro	Limite inferior	Limite superior
B (V)	5×10^{-3}	5×10^{-2}
J_n (mA/cm ²)	0	0,01
J_{max} (mA/cm ²)	1,6	5
Ψ	10	25
ξ_1	-1,5	0,5
ξ_3	1×10^{-5}	1×10^{-3}
ξ_4	-1×10^{-3}	-1×10^{-5}
R_c (Ω)	1×10^{-6}	1×10^{-4}

Por último, falta referir a construção da função objectivo. Lembra-se que os dados experimentais disponíveis correspondem às curvas de polarização da célula para quatro temperaturas distintas. Considera-se como conjunto óptimo dos parâmetros, o conjunto que origine curvas de polarização simuladas coincidentes com as experimentais. Por outras palavras, procura-se um conjunto óptimo de parâmetros que minimize o erro entre os resultados experimentais e simulados. Ora, a função objectivo deve reflectir a qualidade deste erro. Neste trabalho foi considerada a seguinte expressão:

$$fobj = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{i=1}^n (V_{exp_i} - V_{sim_i})^2} \quad (4.4)$$

4.4.1 Considerações adicionais

O processo de definição dos limites inferiores e superiores de cada parâmetro revelou ser uma etapa importante no desempenho do algoritmo, mas de difícil concretização dado a subjectividade de alguns parâmetros.

Inicialmente não se impôs limites à variação dos parâmetros, mas rapidamente se concluiu que tais limites seriam necessários para garantir o carácter físico de alguns parâmetros, em particular, de J_{max} e R_c que assumiam valores negativos. Relativamente ao parâmetro ξ_3 , embora este seja de natureza empírica, também assumia valores negativos embora na literatura seja considerado sistematicamente positivo. Neste contexto, e após alguma afinação, foram impostos os limites apresentados na tabela anterior.

Numa fase inicial, a função objectivo foi definida usando os valores experimentais da tensão da célula correspondentes à temperatura de 70°C, ou seja, a curva de polarização a 70°C. A estratégia passava por usar o menor número de dados experimentais para realizar a optimização e avaliar o desempenho e robustez do modelo para as restantes temperaturas.

Verificaram-se bons resultados para a função objectivo, havendo uma concordância bastante elevada entre os resultados experimentais e simulados.

Porém, quando se comparava o resultado experimental das outras três temperaturas com os resultados simulados das mesmas, notava-se uma fraca concordância. Acresce a isto o facto de, nestas condições, o conjunto óptimo dos valores dos parâmetros variar significativamente em execuções sucessivas do algoritmo.

No sentido de ultrapassar este problema e adicionar alguma robustez ao processo de identificação dos parâmetros, optou-se por adicionar à função objectivo a temperatura os resultados experimentais relativos a 50°C. A partir deste momento, a função objectivo é constituída tanto com os valores de tensão a 70°C como a 50°C e como tal a escolha dos parâmetros passa a depender destas duas temperaturas.

Destes testes notou-se que, embora o resultado para os 70°C tenha piorado ligeiramente, para as restantes três temperaturas esse resultado melhorou significativamente e o valor da função objectivo manteve-se em valores muito próximos de zero. Assim, os resultados apresentados nas secções seguintes foram obtidos nestas últimas condições. A função objectivo é construída com os dados relativos às temperaturas de 50°C e 70°C, enquanto os dados para as temperaturas de 60°C e 80°C são usados para a validação adicional do modelo.

4.5 Implementação do PSO

A implementação do modelo da CCMPP já apresentada sofreu pequenas modificações, uma vez que agora são necessárias várias simulações da célula com conjuntos de valores dos parâmetros gerados pelo algoritmo PSO. Assim, ao nível do *Simulink*, alterou-se os vários parâmetros para blocos “*from workspace*” de forma a permitir que estes sejam preenchidos a partir do workspace do *MatLab* e acrescentou-se ao parâmetro de saída (tensão da célula de combustível) um bloco “*to workspace*” de forma a recolher o resultado no workspace do *MatLab*. Para além disto, alterou-se o vector de entrada da corrente para vector de entrada de densidade de corrente, ou seja, para *Corrente / Área* de forma a estar coincidente com os valores experimentais. O resultado destas alterações pode ser observado na seguinte imagem.

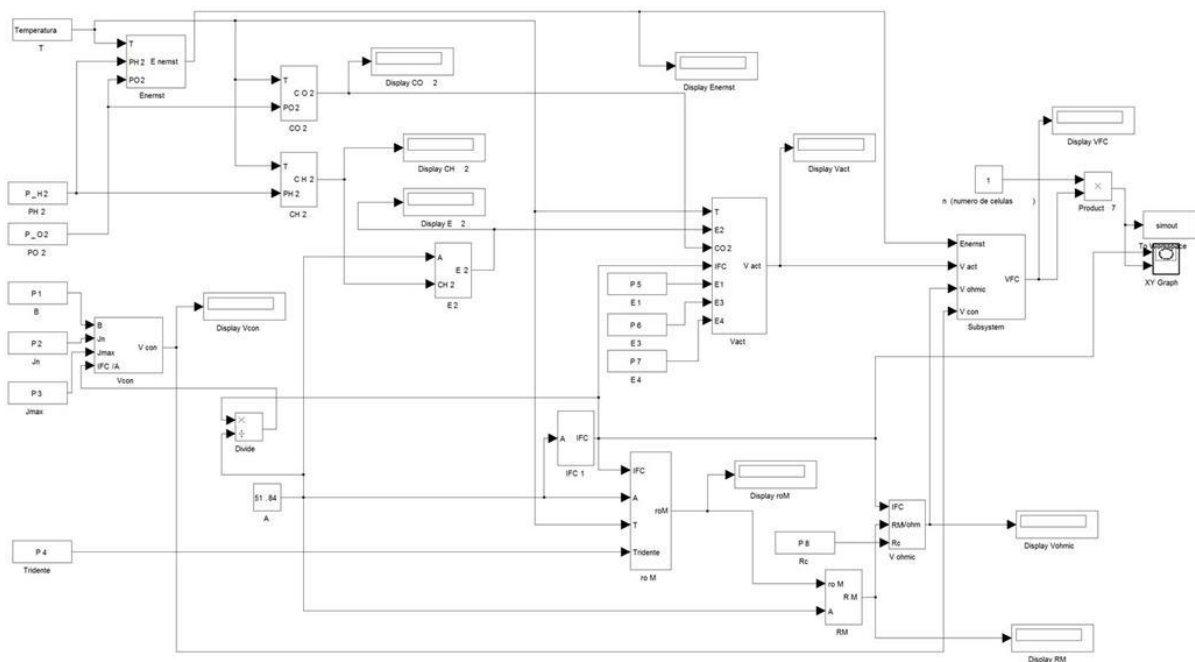


Ilustração 37 Modelo da CCMPP em *Simulink* com parâmetros de/para *workspace*

Em seguida, criou-se um ficheiro *.m*, ao qual foi dado o nome de *programa1* e que está disponível em anexo, que implementa o algoritmo de optimização por enxame de partículas. São geradas várias partículas e inicializadas com valores aleatórios dos parâmetros dentro dos limites de variação impostos. Em seguida chama-se o modelo da CCMPP em *Simulink* para cada conjunto de parâmetros das diferentes partículas e obtêm-se as várias tensões de saída das várias partículas, ou seja, as várias curvas de polarização simuladas. Com estes dados, a função objectivo é avaliada, determinando-se a melhor solução de cada partícula (*pbest*) e a melhor solução de todas as partículas (*gbest*), dados estes utilizados para determinar o próximo conjunto de parâmetros para as várias partículas, ou seja, a velocidade e a posição (solução) de cada partícula são actualizadas de acordo com as expressões do algoritmo PSO.

Adicionalmente criou-se um novo ficheiro *.m* (ao qual se chamou *programa2*) e que está disponível em anexo, que automatiza a execução do processo de optimização e validação adicional do modelo. Basicamente, o Programa2 invoca o Programa1 para uma dada temperatura, realizando alguns cálculos estatísticos. É também neste programa (Programa2) que se realiza a análise de robustez apresentada na secção seguinte, que consiste na execução repetida do processo de optimização e posterior análise de resultados. Desta forma, e apenas correndo o Programa2 uma única vez, fica-se imediatamente apto a analisar os parâmetros e ajustar os seus limites, sabendo sempre em qual das repetições se obteve melhores resultados.

4.6 Resultados e validação do modelo

Com base na estratégia de otimização apresentada nas secções anteriores, obtiveram-se os resultados apresentados na tabela seguinte.

Tabela 6 Parâmetros óptimos do modelo da CCMPP

Parâmetro	Valor
B (V)	0,005
J_n (ma/cm ²)	0,0005
J_{max} (ma/cm ²)	1,6
ψ	14,5926
ξ_1	-0,8537
ξ_3	$0,1168 \times 10^{-3}$
ξ_4	$-0,8301 \times 10^{-4}$
R_c (Ω)	$0,01 \times 10^{-4}$

A este conjunto óptimo de parâmetros estão associadas as curvas de polarização simuladas representadas na figura seguinte. Nesta figura pode-se observar que os valores de tensão simulada e os valores experimentais das temperaturas optimizadas (50°C e 70°C) estão extremamente próximos.

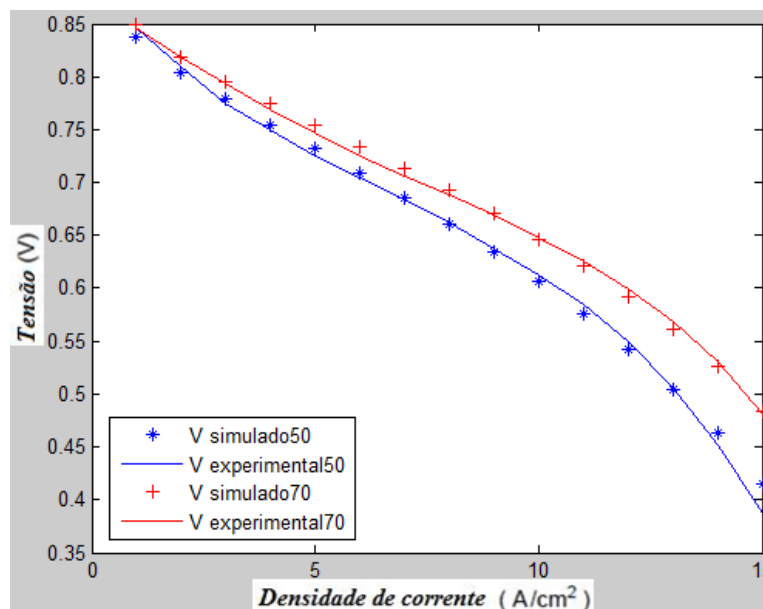


Ilustração 38 Curvas de polarização para as temperaturas optimizadas (50°C e 70°C)

No sentido de avaliar a qualidade do modelo e do processo de identificação dos parâmetros, compara-se de seguida as curvas de polarização experimentais e simuladas para as temperaturas de 60°C e 80°C.

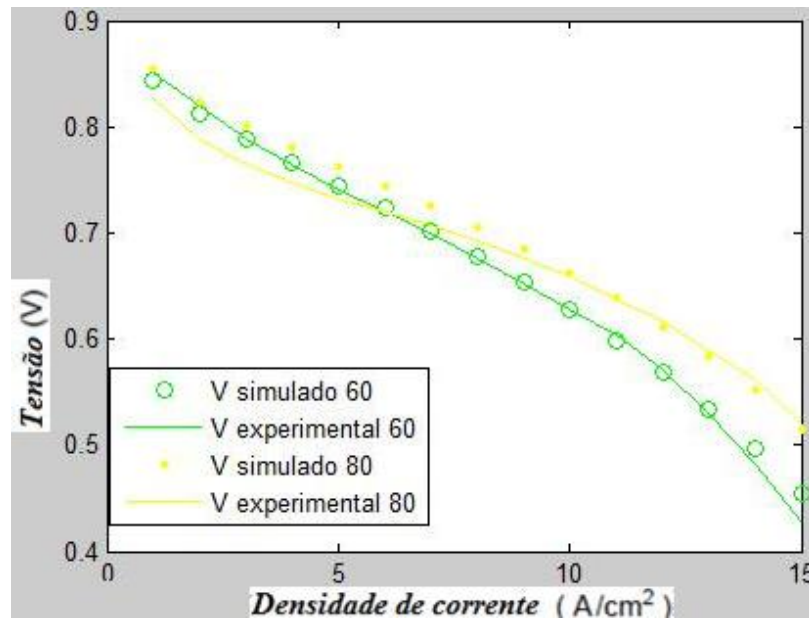


Ilustração 39 Curvas de polarização para as temperaturas de validação (60°C e 80°C)

No caso das temperaturas de validação adicional (60°C e 80°C), pode-se constatar uma concordância não tão boa quanto a anterior, mas ainda assim dentro de limites bastante razoáveis.

Para quantificar a concordância verificada nas figuras anteriores (Ilustração 38 e Ilustração 39), calculou-se o erro relativo, segundo a equação seguinte (4.5), para cada ponto do gráfico tensão por densidade de corrente, de cada temperatura

$$Erro = \frac{|Tensão_experimental - Tensão_simulada|}{Tensão_experimental} \times 100 \quad (4.5)$$

Na tabela seguinte apresentam-se os resultados obtidos para as diferentes temperaturas, onde se regista respectivo erro médio relativo. Os resultados demonstram a mesma qualidade já verificada graficamente, com erros médios relativos da mesma ordem de grandeza, independentemente da temperatura considerada.

Tabela 7 Erro médio relativo entre as curvas de polarização experimentais e simuladas

	50°C	60°C	70°C	80°C
Erro relativo(%)	1,2604	0,9861	0,6932	2,4876

Executando várias repetições do processo de otimização os resultados gráficos são praticamente idênticos, com diferenças quase imperceptíveis. Porém, os resultados numéricos são bastante mais precisos e verifica-se alguma variação. De forma a quantificar esta variabilidade realizou-se uma análise de robustez executando o processo de otimização 20 vezes.

Nesta análise registaram-se os valores médios, desvios padrão, coeficientes de variação (quociente entre o desvio-padrão e a média), máximos e mínimos das variáveis: função objectivo, cada um dos vários parâmetros e da diferença entre a tensão experimental e a tensão simulada, para as várias repetições.

Os resultados desta análise de robustez podem ser observados na tabela seguinte.

Tabela 8 Análise de robustez relativa a 20 repetições

Variáveis	Média	Desvio-padrão	Coeficiente de variação	Máximo	Mínimo
Função objectivo	0,001772	$4,250 \times 10^{-4}$	0,2397	0,0033	0,0014
B (V)	0,010216	$5,297 \times 10^{-3}$	0,5185	0,0191	0,005
J_n (mA/cm ²)	0,001496	$1,035 \times 10^{-3}$	0,6918	0,01	0,0005
J_{max} (mA/cm ²)	2,63192	0,50774	0,1929	4,0122	1,6
Ψ	15,135432	1,0222	0,0675	16,0576	14,2503
ξ_1	-0,929744	0,12859	0,1383	-0,8389	-1,2944
ξ_3	$0,0984 \times 10^{-3}$	$4,315 \times 10^{-6}$	0,0438	$0,1209 \times 10^{-3}$	$0,01 \times 10^{-3}$
ξ_4	$-0,0828 \times 10^{-3}$	$6,545 \times 10^{-6}$	0,0790	$-0,0788 \times 10^{-3}$	$-0,1148 \times 10^{-3}$
R_c (Ω)	$0,1051 \times 10^{-4}$	$1,153 \times 10^{-5}$	1,0975	$0,724 \times 10^{-4}$	$0,01 \times 10^{-4}$
Diferença50 (V)	0,00298	$7,704 \times 10^{-4}$	0,2585	0,0054	0,0025
Diferença60 (V)	0,002365	$1,898 \times 10^{-4}$	0,0802	0,0031	0,002
Diferença70 (V)	0,00171	$3,348 \times 10^{-4}$	0,1958	0,0028	0,0014
Diferença80 (V)	0,00652	$4,849 \times 10^{-3}$	0,7437	0,0101	0,0055

Como foi referido anteriormente, e pode agora ser confirmado, a maior parte dos valores dos parâmetros não variam significativamente entre as várias repetições. As excepções são os parâmetros R_c , J_n e B , mas tal deve à reduzida influência destes parâmetros no desempenho do modelo, conforme se prova a seguir. Os parâmetros ξ_3 , Ψ e ξ_4 apresentam variações bastante baixas, enquanto os restantes parâmetros variações superiores mas dentro de limites aceitáveis.

Relativamente às diferenças dos valores das curvas de polarização experimentais e simuladas, traduzidas pelas variáveis *DiferençaXX*, nota-se também uma grande estabilidade ao longo das várias repetições.

Pode-se assim concluir que o modelo da célula, em conjunto com a abordagem proposta para a identificação dos parâmetros, resulta num modelo de elevada precisão para uma gama interessante de condições de operação.

4.7 Análise de sensibilidade

Na secção anterior obteve-se o conjunto de parâmetros óptimos para uma célula de combustível de membrana de permuta protónica. No sentido de avaliar a influência dos parâmetros da célula no respectivo modelo efectuou-se uma análise de sensibilidade. A referência para esta análise é o conjunto de valores óptimos obtidos. Para avaliar a sensibilidade fez-se variar cada um dos parâmetros de forma isolada $\pm 10\%$ relativamente ao óptimo. Para medir o impacto desta variação, compara-se a curva de polarização de referência com cada uma das curvas de polarização, correspondentes a -10% e $+10\%$, e calcula-se o erro máximo e o somatório de resíduos quadráticos associados a cada ponto dessas curvas.

O erro máximo é calculado segundo a fórmula:

$$\varepsilon_{\max} = \max \left| \frac{\hat{v}_i - v_i}{\hat{v}_i} \right| \times 100\% \quad (4.6)$$

onde \hat{v}_i é cada um dos valores da tensão experimental da célula de combustível e v_i é a tensão simulada. Em seguida calcula-se o somatório dos resíduos quadráticos, segundo a seguinte fórmula:

$$S = \sum_{i=1}^k [\hat{v}_i - v_i]^2 \quad (4.7)$$

Este processo é repetido para os restantes parâmetros e o resultado é o seguinte:

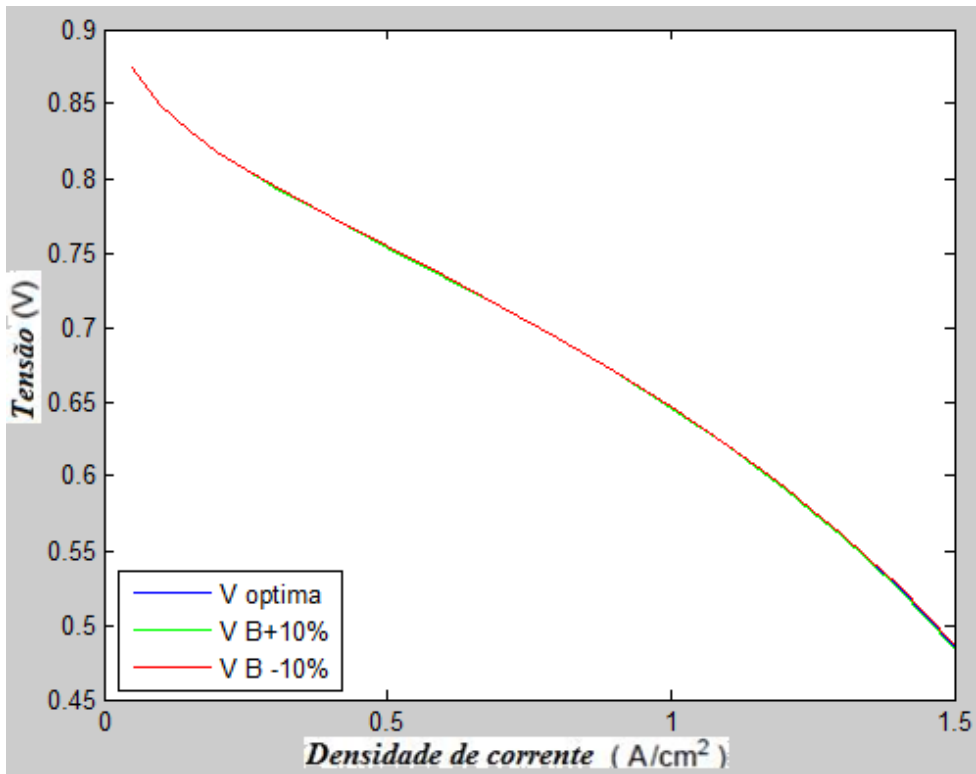


Ilustração 40 Análise de sensibilidade do parâmetro B

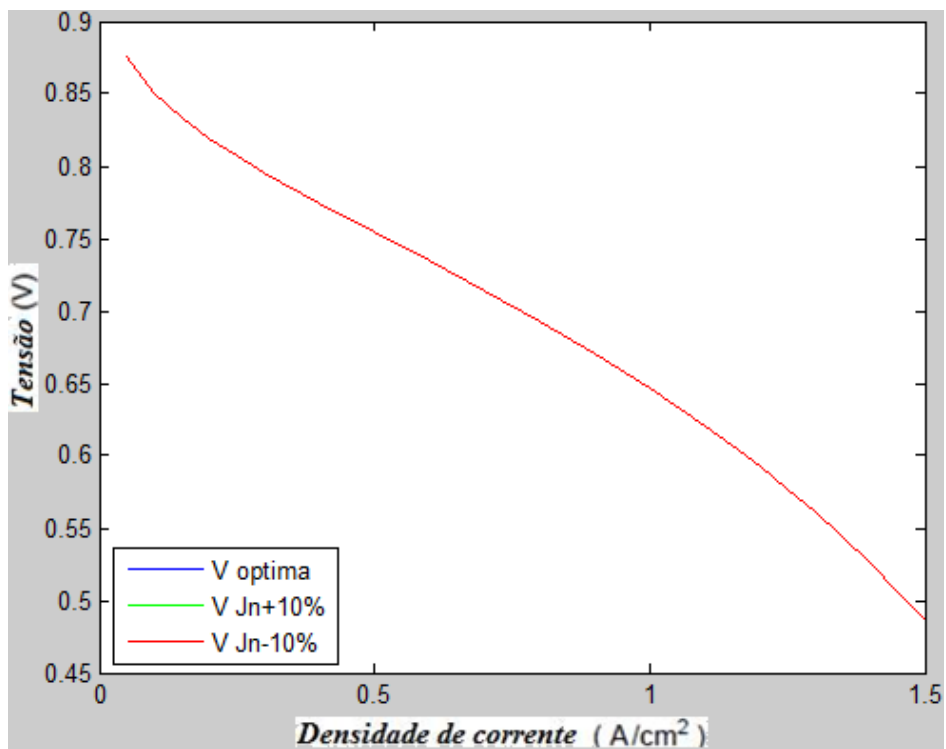


Ilustração 41 Análise de sensibilidade do parâmetro Jn

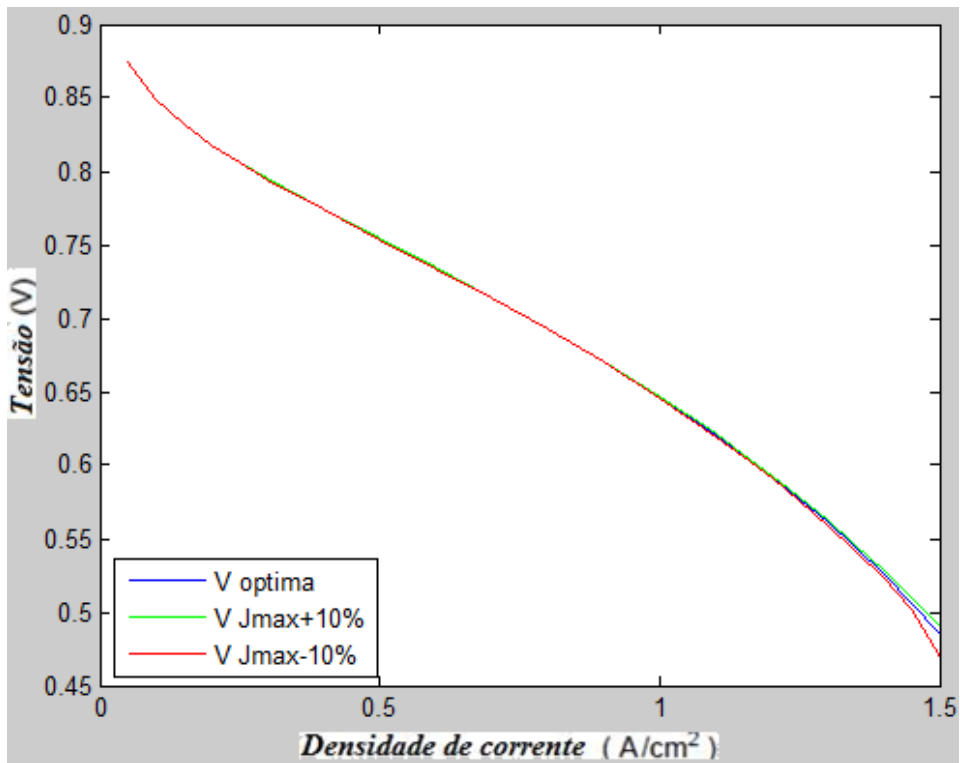


Ilustração 42 Análise de sensibilidade do parâmetro J_{max}

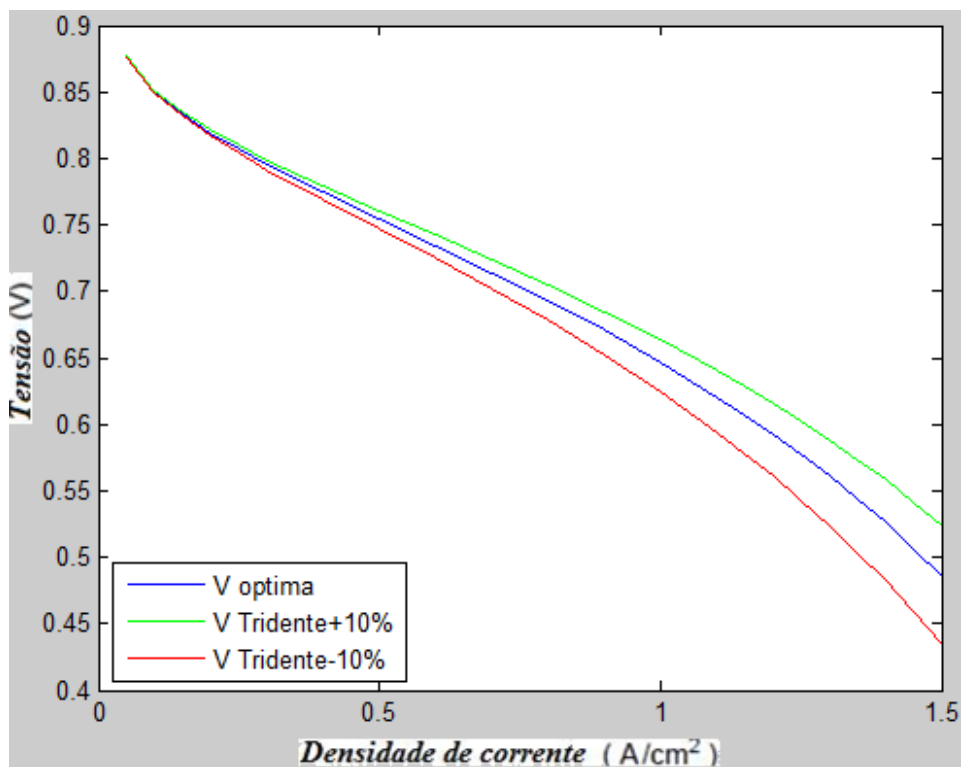


Ilustração 43 Análise de sensibilidade do parâmetro ψ

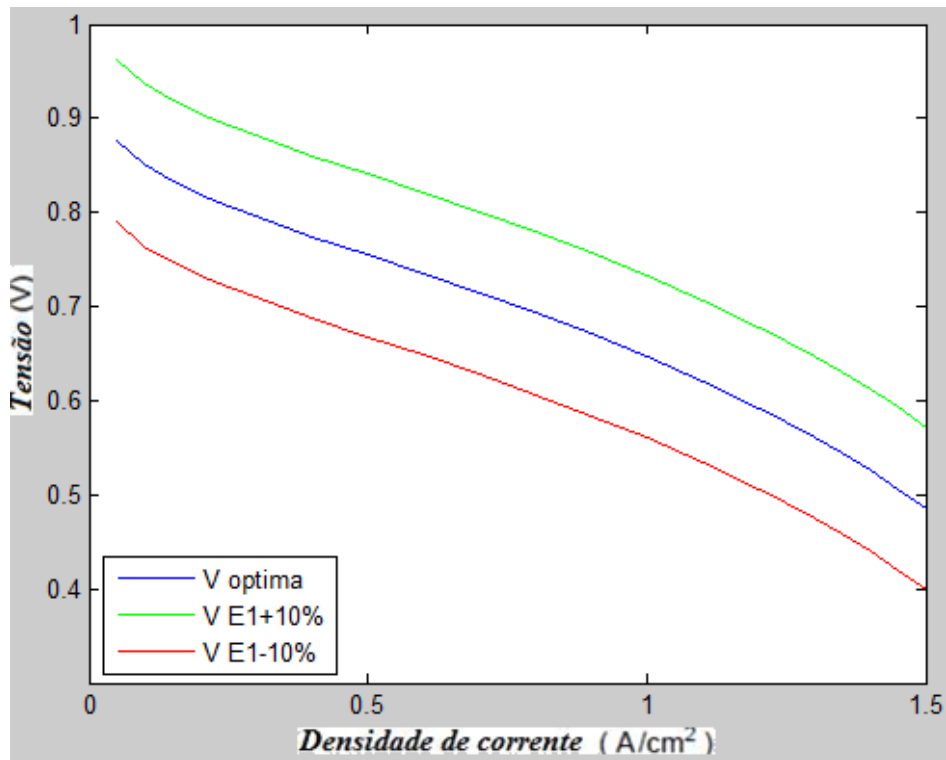


Ilustração 44 Análise de sensibilidade do parâmetro ξ_1

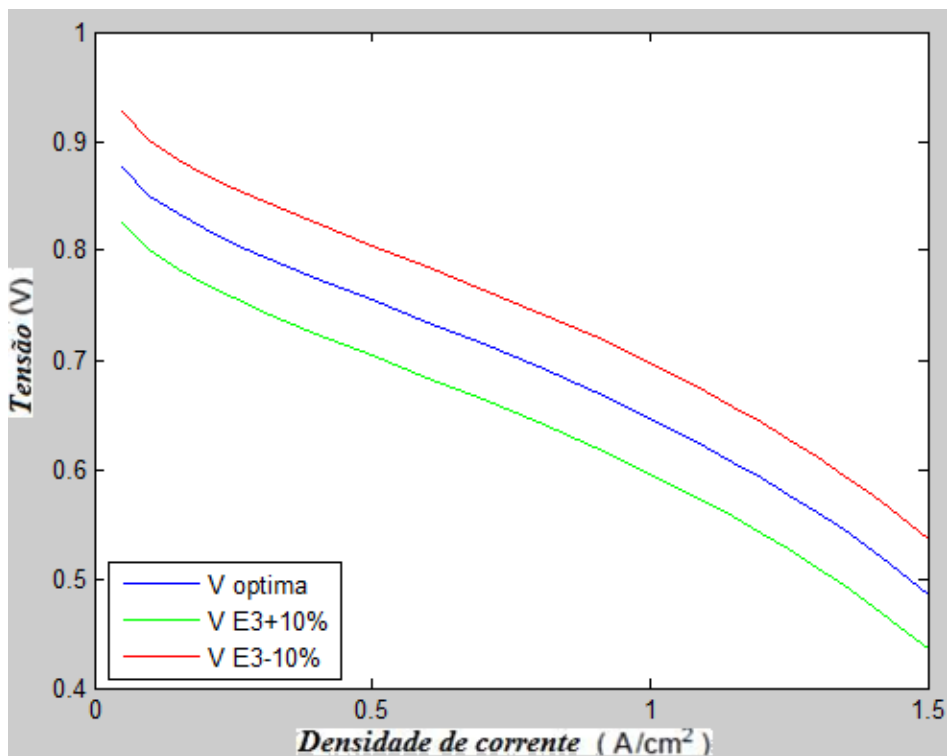


Ilustração 45 Análise de sensibilidade do parâmetro ξ_3

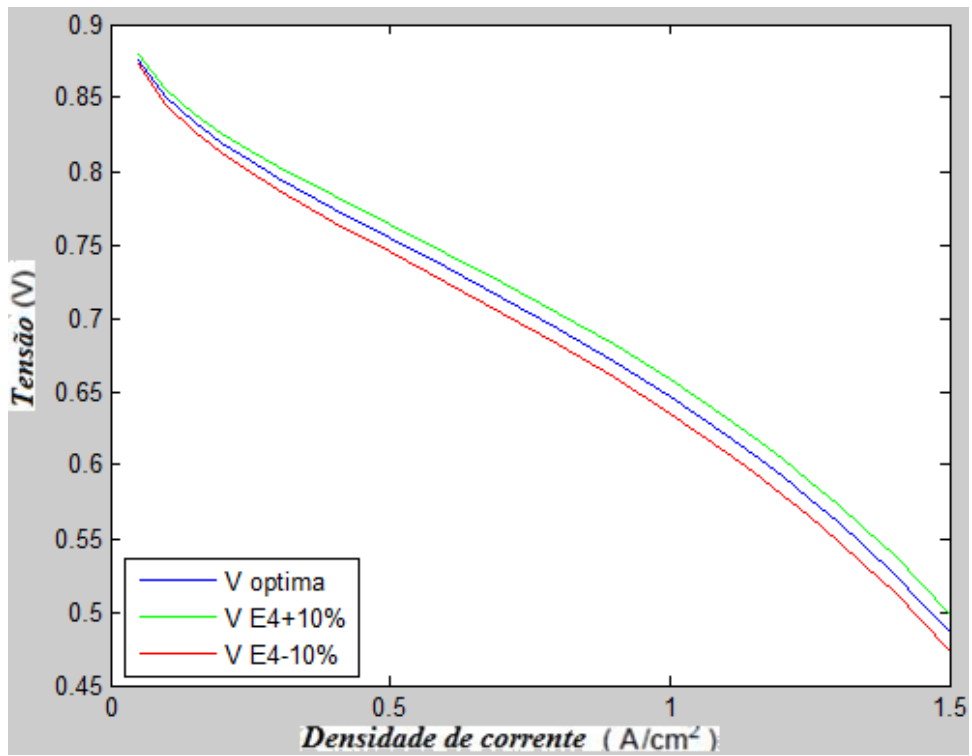


Ilustração 46 Análise de sensibilidade do parâmetro ξ_4

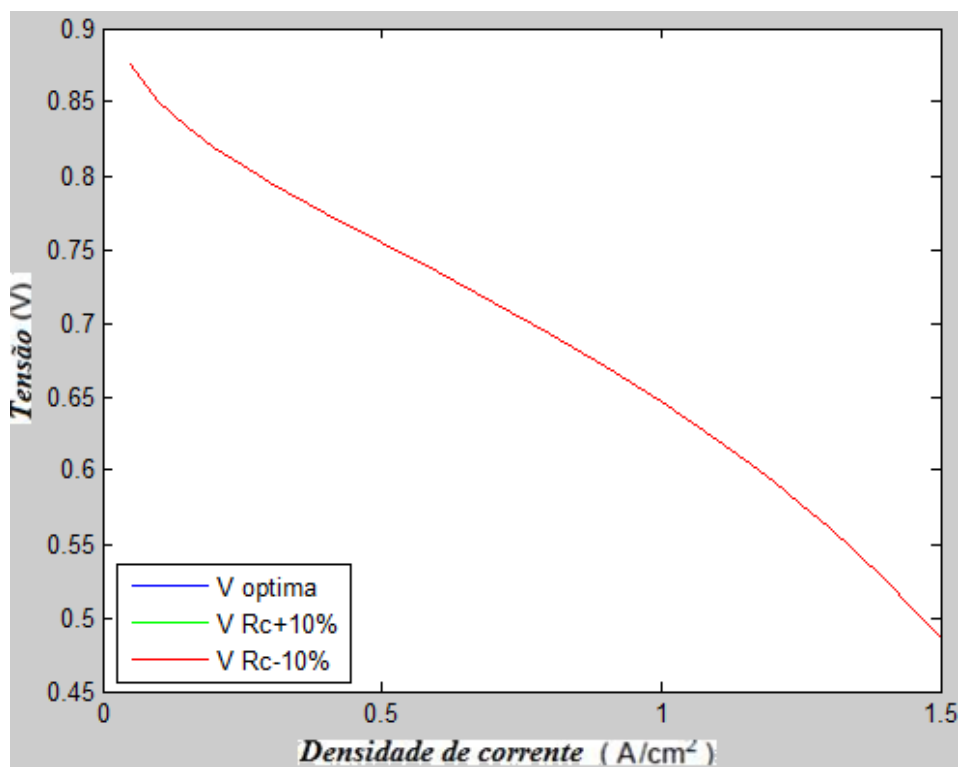


Ilustração 47 Análise de sensibilidade do parâmetro R_c

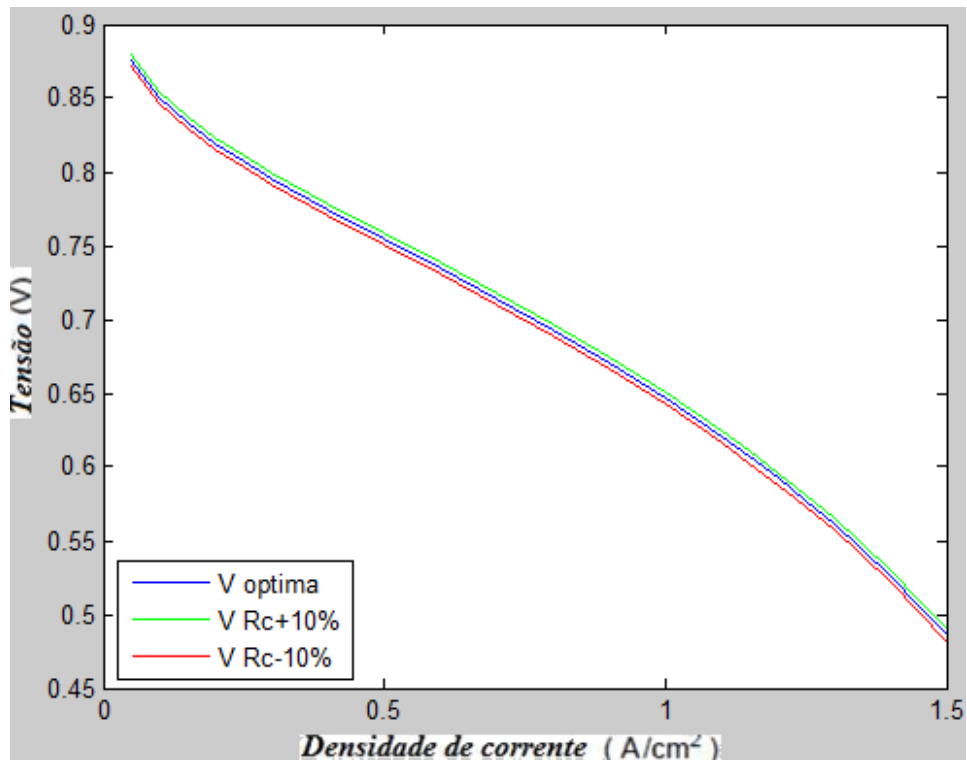


Ilustração 48 Análise de sensibilidade do parâmetro A

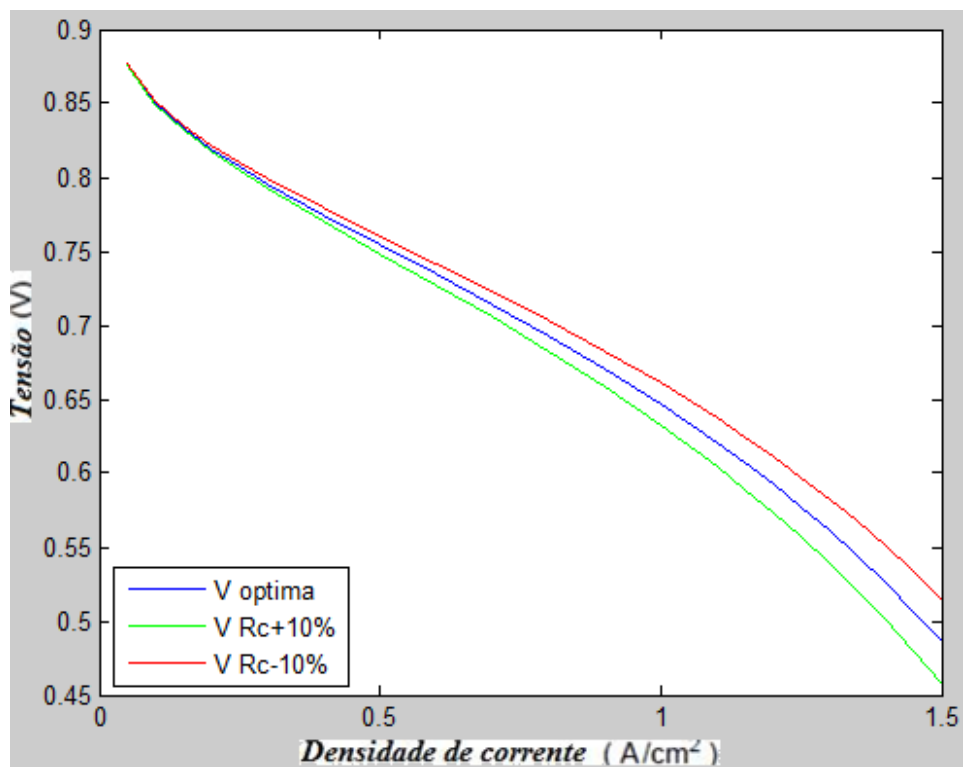


Ilustração 49 Análise de sensibilidade do parâmetro l

Tabela 9 Resultados numéricos da análise de sensibilidade

	Somatório dos resíduos quadráticos +10%	Percentagem máxima do erro relativo +10%
B (V)	8.537×10^{-6}	0.2861
J_n (mA/cm ²)	5.8258×10^{-15}	1.03×10^{-5}
J_{max} (ma/cm ²)	4.787×10^{-5}	0.0017
ψ	0.0083	0.0560
ξ_1	0.1635	9.9515
ξ_3	0.0563	10.3681
ξ_4	0.0023	0.3155
R_c (Ω)	5.186×10^{-10}	0.0016
A (cm ²)	0.0003	0.4307
l (μ m)	0.0052	5.8305
	Somatório dos resíduos quadráticos -10%	Percentagem máxima do erro relativo -10%
B (V)	8.537×10^{-6}	0.0018
J_n (mA/cm ²)	5.8258×10^{-15}	3.6888×10^{-7}
J_{max} (ma/cm ²)	0.0003	3.2516
ψ	0.0149	10.6298
ξ_1	0.1635	18.0536
ξ_3	0.0563	5.7715
ξ_4	0.0023	2.6021
R_c (Ω)	5.186×10^{-10}	2.9579×10^{-5}
A (cm ²)	0.0004	0.8574
l (μ m)	0.0052	0.0585

De notar que ao analisar a sensibilidade de J_{max} , na sua componente negativa, esta não foi reduzida em 10%, mas antes em 6% do seu valor, visto que, caso J_{max} seja muito reduzido, surge um erro nas perdas por concentração, pois J_{max} seria muito próximo de $I_{FC} + J_n$ e assim as perdas seriam:

$$V_{con} = -B \times \ln \left(1 - \frac{I_{FC} + J_n}{J_{max}} \right) \Leftrightarrow V_{con} \approx -B \times \ln(1-1) \Leftrightarrow V_{con} \approx -B \ln(0) \quad (4.8)$$

dando origem a uma indeterminação.

Note-se que nesta análise de sensibilidade foram também incluídos os parâmetros l e A , apesar de estes não terem sido otimizados. Da análise da tabela anterior, é possível classificar a sensibilidade em três níveis de acordo com a seguinte tabela:

Tabela 10 Resultados

Nível de sensibilidade	Parâmetros
Baixa	B
	Jn
	Rc
Média	$Jmax$
	A
	ξ_4
Elevada	ξ_1
	ξ_3
	ψ
	l

Este resultados são compatíveis com a análise de robustez atrás realizada, uma vez que os parâmetros mais sensíveis são aqueles que apresentam maior variabilidade nas várias repetições do processo de otimização, enquanto os parâmetros menos sensíveis, e que portanto pouco influenciam o desempenho do modelo, acabam por ter uma margem de variação superior.

5 Conclusões

Nesta última secção é realizada uma síntese das principais conclusões, consequências e relevância do trabalho realizado e perspectivados futuros desenvolvimentos.

Em primeiro lugar, foram estudadas com especial atenção as células de combustível de membrana de permuta protónica (CCMPP), principalmente devido à sua flexibilidade e versatilidade. É um tipo de célula que pode ser usado desde a alimentação para pequenos aparelhos electrónicos portáteis, até centrais de geração de energia eléctrica, passando pela alimentação de veículos.

No que diz respeito à modelação das CCMPP, foram expostos e explicados os diferentes tipos de modelos, e apresentaram-se os fundamentos teóricos do modelo seleccionado para estudo. O modelo da CCMPP foi implementado em Matlab/Simulink.

Para a identificação dos parâmetros do modelo da célula propôs-se uma abordagem baseada num algoritmo de optimização inteligente. O algoritmo utilizado designa-se por Optimização por Enxame de Partículas – Particle Swarm Optimization (PSO). Os resultados obtidos demonstram que o algoritmo e a estratégia de optimização proporcionam um método eficaz e preciso para a identificação dos parâmetros. Daqui resulta um bom modelo da célula de combustível, que quando caracterizado pelo conjunto óptimo de parâmetros, apresenta, sistematicamente, erros relativos médios inferiores a 2,5% para um conjunto alargado de condições de funcionamento.

Em termos de trabalho futuro, seria interessante comparar o desempenho de outras heurísticas de optimização com o PSO.

Referências Documentais

- [1] Santos, Fernando António Castilho Mamede dos; Santos, Fernando Miguel Soares Mamede dos - Células de combustível. Janeiro 2009
- [2] Resuto, Carolina de Oliveira; Prof. Dr. Furtado, João - A célula de combustível no contexto das novas fontes de energia alternativa: uma análise comparativa das iniciativas nacionais e internacionais. Monografia do curso de graduação em ciências económicas da universidade estadual paulista, Araraquara, Dezembro 2001
- [3] Marques, Ana Rita; Augusto, Andre Filipe; Monteiro, Pedro Tiago - Seminário de desenvolvimento sustentável, o hidrogénio como vector energético nos transportes. Do instituto superior tecnico IST, de Lisboa; 20 de Janeiro de 2004
- [4] Hauschildt, Peter; Hammerchmidt, Albert - PEM Fuel Cell Systems An attractive energy source for submarines. Editado em "Naval Forces", Mönch Publishing Group, Bonn, Alemanha, edição Nº. 5, Outubro 2003
- [5] BROKA, K.; EKDUNGE, P. - Modelling the PEM fuel cell cathode. Journal of Applied Electrochemistry, Volume 27, Nº 3, pp 281-289, Março 1997
- [6] Dobrovolskii, Yu. a.; Ukshe, A.E.; Levchenko, A.V.; Arkhangel'skii, I.V.; Ionov, S.G.; Avdeev, V.V.; Aldoshin S.M. - Materials for Bipolar Plates for Proton-conducting Membrane Fuel Cells. Russian Journal of General Chemistry, vol. 77, nº 4, pp. 752-765, Abril 2007
- [7] Xuezhong, Du; Jingrong, Yu; Baolian, Yi; Ming, Han; Kewan, Bi - Performance of proton exchange membrane fuel cells with alternate membranes. Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 3, nº 15, pp. 3175-3179, 28 de Junho 2001
- [8] Yasuda, Kazuaki; Taniguchi, Akira; Akita, Tomoki; Ioroi, Tsutomu; Siroma, Zyun - Platinum dissolution and deposition in the polymer electrolyte membrane of a PEM fuel cell as studied by potential cycling, Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 8, nº 6, pp. 746, 20 de Dezembro 2005
- [9] Brandão M.O. - Termodinâmica e simulação de sistemas de células a combustível, potencial gerador eléctrico para aplicações estacionárias e automotivas. Janeiro 2009
- [10] Carlson, E.J.; Kopf, P.; Sinha, J.; Sriramulu, S.; Yang, Y. - Cost Analysis of PEM Fuel Cell Systems for Transportation. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 33, nº 14, pp. 3894-3902, Julho 2008
- [11] Yangjun Zhang *, Minggao Ouyang, Qingchun Lu, Jianxi Luo, Xihao Li; A model predicting performance of proton; exchange membrane fuel cell stack thermal systems; Applied thermal engineering, ISSN 1359-4311, vol. 24, nº4, pp. 501-513, 2004
- [12] Feindel, Kirk W.; Bergens, Steven H.; Wasylshen, Roderick E. - The influence of membrane electrode assembly water content on the performance of a polymer

- electrolyte membrane fuel cell as investigated by ^1H NMR microscopy; *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, nº 15, pp. 1850, 9 de janeiro de 2007
- [13] Corrêa, Jeferson Marian; Farret, Felix Alberto; Canha, Luciane Neves - An analysis of the dynamic performance of proton exchange membrane fuel cells using electrochemical model, 27^a conferência anual da IEEE industrial electronics society
- [14] Corrêa, J. M.; Farret, F. A. ; Popov, V. B.; Parizzi, J. B. - Influence of the modeling parameters on the simulation accuracy of proton exchange membrane fuel cells. *Power tech conference proceedings* vol. 2, pp.8, 23 de Junho de 2003
- [15] Corrêa, Jeferson M.; Farret, Feliz A.; Canha, Luciane N.; Simões, Marcelo G. - An electrochemical-based fuel-cell model suitable for electrical engineering automation approach. *Industrial electronics ieee transactions* vol 51, nº5, pp. 1103-1112, Outubro de 2004
- [16] Carison, E. J.; Kopf, P.; Sinha, J.; Sriramulu, S.; Yang, Y. - Cost Analysis of PEM Fuel Cell Systems for Transportation. *International journal of energy research*, 24, Outubro 2007
- [17] Baschuk, J. J.; Li, Xianguo - A general formulation for a mathematical PEM fuel cell model. *Journal of Power Sources*, vol. 142, nº 1-2, pp. 134-153, Março 2005
- [18] Lindbergh, Thomas Vernersson Göran - A model for mass transport in the electrolyte membrane of a DMFC. *Springer the language of science* vol. 37, nº 4, Abril 2007
- [19] Zhang, Yangjun; Ouyang, Minggao; Lu, Qingchun; Luo, Jianxi; Li, Xihao - A model predicting performance of proton; exchange membrane fuel cell stack thermal systems. *Applied Thermal Engineering*, vol. 24, nº 4, pp. 501-513, Março 2004
- [20] Outeiro, M.T.; Chibante, R.; Carvalho, A.S.; Almeida, A.T. de - A parameter optimized model of a Proton Exchange Membrane fuel cell including temperature effects. *Journal of Power Sources*, vol. 185, no. 2, pp. 952-960, 2008
- [21] Yang , Yee-Pien; Liu, Zhao-Wei; Wang, Fu-Cheng - An application of indirect model reference adaptive control to a low-power proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, vol. 179, nº 2, pp. 618-630, Maio 2008
- [22] Methekar, R.N.; Prasad, V.; Gudi, R.D. - Dynamic analysis and linear control strategies for proton exchange membrane fuel cell using a distributed parameter model. *Journal of Power Sources*, vol. 165, nº 1, pp. 152-170, Fevereiro 2007
- [23] Görgün, Haluk - Dynamic modelling of a proton exchange membrane (PEM) electrolyzer; *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 31, nº1, pp. 29-38, Janeiro 2006
- [24] Tschinder, T.; Schaffer, T.; Fraser, S.D.; Hacker, V. - Electro-osmotic drag of methanol in proton exchange membranes. *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 37, nº 6 , pp 711-716, Junho 2007
- [25] Chen, Kevin I.; Winnick, Jack; Manousiouthakis, Vasilios I. - Global optimization of a simple mathematical model for a proton exchange membrane fuel cell. *Computers & Chemical Engineering*, vol. 30, nº 8, pp. 1226-1234, Junho 2006

- [26] Carrette, L. P. L.; Friedrich, K. A.; Huber, M.; Stimming, U. - Improvement of CO tolerance of proton exchange membrane (PEM) fuel cells by a pulsing technique. *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 3, n° 3, pp. 320-324, Outubro 2000
- [27] Dobrovol'skii, Yu A; Ukshe, A. E.; Levchenko, A.V.; Arkhangel'skii, I.V.; Ionov, S.G.; Avdeev, V.V.; Aldoshin, S.M. - Materials for Bipolar Plates for Proton-conducting Membrane Fuel Cells. *Russian Journal of General Chemistry*, vol. 77, n° 4, pp 752-765, Abril 2007
- [28] Peng, Jie; Lee, Seung Jae - Numerical simulation of proton exchange membrane fuel cells at high operating temperature. *Journal of Power Sources*, vol. 162, n° 2, pp. 1182-1191, Novembro 2006
- [29] Du, Xuezhong; Yu, Jingrong; Yi, Baolian; Han, Ming; Bi, Kewan - Performance of proton exchange membrane fuel cells with alternate membranes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 3, n° 15, pp. 3175-3179
- [30] Yasuda, Kazuaki; Taniguchi, Akira; Akira, Tomoki; Ioroi, Tsutomu; Siroma Zyun - Platinum dissolution and deposition in the polymer electrolyte membrane of a PEM fuel cell as studied by potential cycling. *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 8, n° 6, pp. 746, 2006
- [31] Tirnovan, R.; Giurgea, S.; Miraoui, A.; Cirrincione, M. - Surrogate model for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). *Journal of power sources* vol. 175, n° 2 pp. 773-778, 23 Setembro 2007
- [32] Larminie, James; Dicks, Andrew - *Fuel Cell Systems Explained*. Abril 2003
- [33] Hansen, K. Kammer; Christensen, H.; Skou, E.M.; Skaarup, S.V. - Electrochemical reduction of NO and O_2 on Cu/CuO. *Journal of applied electrochemistry*, vol. 30, n° 2, Fevereiro 2000
- [34] Kazim, A.; Liu, H.T.; Forges, P. - Modelling of performance of PEM fuel cells with conventional and interdigitated flow fields. *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 29, n° 12, pp 1409-1416, .Dezembro 1999
- [35] Rouss, Vicky; Charon, Willy - Multi-input and multi-output neural model of the mechanical nonlinear behaviour of a pem fuel cell system. *Journal of Power Sources*, vol. 175, n° 1, pp. 1-17, Janeiro 2008
- [36] Qingshan, Xu; Nianchun, Wang; Ichiyanagi, Katsuhiko; Yukita, Kazuto - PEM Fuel Cell Modeling and Parameter Influences of Performance Evaluation. *Electric Utility Deregulation and Restructuring and Power Technologies*, 2008. DRPT 2008. Third International Conference, pp. 2827-2832, Abril 2008
- [37] Wang, Lin; Husar, Attila; Zhou, Tianhong; Liu, Hongtan - A parametric study of PEM fuel cell performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 28, n° 11, pp. 1263-1272, Novembro 2003
- [38] Pedrycz, W.; Park, B.J.; Pizzi, N.J. - Identifying core sets of discriminatory features using particle swarm optimization. *Expert systems with applications: an international journal*, vol. 36, n°3, Abril 2009

- [39] Ye, Meiyang; Wang, Xiaodong; Xu, Yousheng - Parameter identification for proton exchange membrane fuel cell model using particle swarm optimization. International Journal of Hydrogen Energy, vol. 34, n° 2, pp. 981-989, Janeiro 2009
- [40] Krueasuk, Wichi - Optimal Placement of Distributed Generation Using Particle Swarm Optimization; Tese da School of environment, resources and development Janeiro 2009
- [41] Hajizadeh, Amin; Golkar, Masoud Aliakbar - Optimal Control for Hybrid Fuel Cell Distributed Generation Systems during Voltage Sag. International Journal of Electrical and Electronics Engineering 4, 4, 2009
- [42] Qi, Li; Weirong, Chen; Junbo, Jia ; Thean, Cham Yew; Ming, Han - Proton exchange membrane fuel cell modeling based on adaptive focusing particle swarm optimization. Journal of renewable and sustainable energy, vol. 1, n°1, pag 10, 2009
- [43] Meissner, Michael; Schmuker, Michael; Schneider, Gisbert - Optimized Particle Swarm Optimization (OPSO) and its application to artificial neural network training, BMC Bioinformatics, vol. 7, Março 2006
- [44] Medeiros, Jose Antonio Carlos Canedo - Enxame de Partículas como ferramenta de otimização em problemas complexos de engenharia nuclear. Tese da universidade federal do Rio de Janeiro, Junho de 2005
- [45] Lee, Kwang Y.; El-Sharkawi, Mohamed A. - Modern Heuristic Optimization Techniques, theory and applications to power systems. 2008

Anexo A. Programa1

Neste anexo forneço o programa de otimização para 2 temperaturas (50°C e 70°C).

```
%para melhor iteração e melhor particula  
jjj=1;  
iii=1;
```

```
% Parametros temperatura e pressao  
t=15
```

```
    PH2=3;  
    P_H2=[t PH2];  
    PO2=3;  
    P_O2=[t PO2];
```

```
%Inicializar parametros PSO
```

```
wmax=0.9;  
wmin=0.4;  
c1=2;  
c2=2;  
itmax=300;  
N=50;  
D=8;
```

```
%calculo inercia
```

```
for iter=1:itmax  
W(iter)=wmax-((wmax-wmin)/itmax)*iter;  
end
```

```
%V experimental
```

```
%70°C
```

```
    vv(1,1)=0.875;  
    vv(2,1)=0.847;  
    vv(3,1)=0.83;  
    vv(4,1)=0.819;  
    vv(5,1)=0.806;  
    vv(6,1)=0.794;  
    vv(7,1)=0.769;  
    vv(8,1)=0.747;  
    vv(9,1)=0.725;  
    vv(10,1)=0.706;  
    vv(11,1)=0.688;  
    vv(12,1)=0.669;  
    vv(13,1)=0.647;  
    vv(14,1)=0.625;  
    vv(15,1)=0.612;  
    vv(16,1)=0.600;  
    vv(17,1)=0.584;  
    vv(18,1)=0.569;  
    vv(19,1)=0.550;  
    vv(20,1)=0.531;  
    vv(21,1)=0.503;  
    vv(22,1)=0.481;
```

```

%50°C
v50(1,1)=0.875;
v50(2,1)=0.847;
v50(3,1)=0.822;
v50(4,1)=0.81;
v50(5,1)=0.788;
v50(6,1)=0.775;
v50(7,1)=0.75;
v50(8,1)=0.725;
v50(9,1)=0.705;
v50(10,1)=0.684;
v50(11,1)=0.662;
v50(12,1)=0.638;
v50(13,1)=0.612;
v50(14,1)=0.584;
v50(15,1)=0.569;
v50(16,1)=0.55;
v50(17,1)=0.528;
v50(18,1)=0.505;
v50(19,1)=0.484;
v50(20,1)=0.452;
v50(21,1)=0.431;
v50(22,1)=0.3875;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%
%
% primeira iteração
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%
%particula para guardar em vector e variavel para
decrementar(n°particulas)
m=1;
nn=N;

while nn>0; %para todas as particulas

%B
a(1)=5*10^(-3);%limite inferior
b(1)=5*10^(-2);%limite superior
PP1=a(1)+(b(1)-a(1))*rand;%valor aleatorio entre ambos limites
P1=[t PP1]%enviar valor para simulink

%Jn
a(2)=0;
b(2)=0.01;
PP2=a(2)+(b(2)-a(2))*rand;
P2=[t PP2]

%Jmax
a(3)=1.6;
b(3)=5;
PP3=a(3)+(b(3)-a(3))*rand;
P3=[t PP3]

%Tridente
a(4)=10;
b(4)=25;
PP4=a(4)+(b(4)-a(4))*rand;
P4=[t PP4]

```

```

%E1
a(5)=-1.5;
b(5)=0.5;
PP5=a(5)+(b(5)-a(5))*rand;
P5=[t PP5]

%E3
a(6)=1*10^(-5);
b(6)=1*10^(-3);
PP6=a(6)+(b(6)-a(6))*rand;
P6=[t PP6]

%E4
a(7)=-1*10^(-3);
b(7)=-1*10^(-5);
PP7=a(7)+(b(7)-a(7))*rand;
P7=[t PP7]

%Rc
a(8)=1*10^(-6);
b(8)=1*10^(-4);
PP8=a(8)+(b(8)-a(8))*rand;
P8=[t PP8]

%inicialização de posição
%particulas para segunda iteração=parametros aleatorios
%x-parametro/particula/iteração
%guardar em x o PP de cada particula
x(m,1,1)=P1(1,2);
x(m,2,1)=P2(1,2);
x(m,3,1)=P3(1,2);
x(m,4,1)=P4(1,2);
x(m,5,1)=P5(1,2);
x(m,6,1)=P6(1,2);
x(m,7,1)=P7(1,2);
x(m,8,1)=P8(1,2);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%para
70°C%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
T=343.15; %70 graus celsius

Temperatura=[t T];

%correr simulink e obter Vsimulado
load_system('simulink__v5_3');
sim('simulink__v5_3');

%Vsimulado
i=1;
while i<23;%22 pontos da curva de tensao
    ii=i+1;
    vv(i,2,1,m)=simout(ii);%evitar 1º valor repetido no simulink
    i=i+1;
end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%para
50°C%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
T=323.15; %50 graus celsius

```

```

Temperatura=[t T];

%correr simulink e obter Vsimulado
load_system('simulink__v5_3');
sim('simulink__v5_3');

%Vsimulado
i=1;
while i<23;%para 22 pontos da curva de tensao
    ii=i+1;
    v50(i,2,1,m)=simout(ii);%evitar 1º valor repetido no simulink
    i=i+1;
end

%calculo função objetivo
F(m,1)=(sqrt((vv(1,1)-vv(1,2,1,m))^2+(vv(2,1)-
vv(2,2,1,m))^2+(vv(3,1)-vv(3,2,1,m))^2+(vv(4,1)-vv(4,2,1,m))^2+(vv(5,1)-
vv(5,2,1,m))^2+(vv(6,1)-vv(6,2,1,m))^2+(vv(7,1)-vv(7,2,1,m))^2+(vv(8,1)-
vv(8,2,1,m))^2+(vv(9,1)-vv(9,2,1,m))^2+(vv(10,1)-
vv(10,2,1,m))^2+(vv(11,1)-vv(11,2,1,m))^2+(vv(12,1)-
vv(12,2,1,m))^2+(vv(13,1)-vv(13,2,1,m))^2+(vv(14,1)-
vv(14,2,1,m))^2+(vv(15,1)-vv(15,2,1,m))^2+(vv(16,1)-
vv(16,2,1,m))^2+(vv(17,1)-vv(17,2,1,m))^2+(vv(18,1)-
vv(18,2,1,m))^2+(vv(19,1)-vv(19,2,1,m))^2+(vv(20,1)-
vv(20,2,1,m))^2+(vv(21,1)-vv(21,2,1,m))^2+(vv(22,1)-
vv(22,2,1,m))^2)/22+sqrt((v50(1,1)-v50(1,2,1,m))^2+(v50(2,1)-
v50(2,2,1,m))^2+(v50(3,1)-v50(3,2,1,m))^2+(v50(4,1)-
v50(4,2,1,m))^2+(v50(5,1)-v50(5,2,1,m))^2+(v50(6,1)-
v50(6,2,1,m))^2+(v50(7,1)-v50(7,2,1,m))^2+(v50(8,1)-
v50(8,2,1,m))^2+(v50(9,1)-v50(9,2,1,m))^2+(v50(10,1)-
v50(10,2,1,m))^2+(v50(11,1)-v50(11,2,1,m))^2+(v50(12,1)-
v50(12,2,1,m))^2+(v50(13,1)-v50(13,2,1,m))^2+(v50(14,1)-
v50(14,2,1,m))^2+(v50(15,1)-v50(15,2,1,m))^2+(v50(16,1)-
v50(16,2,1,m))^2+(v50(17,1)-v50(17,2,1,m))^2+(v50(18,1)-
v50(18,2,1,m))^2+(v50(19,1)-v50(19,2,1,m))^2+(v50(20,1)-
v50(20,2,1,m))^2+(v50(21,1)-v50(21,2,1,m))^2+(v50(22,1)-
v50(22,2,1,m))^2)/22)/2;

m=m+1;%proxima particula
nn=nn-1;%decrementar contador numero de particulas
end

%pbest para segunda iteração=x de segunda iteração
for i=1:N;
    for r=1:D;
        pbest(i,r,1)=x(i,r,1);
    end
end

%gbest para segunda iteração é o x do melhor F
[C,I]=min(F(:,1));

for r=1:D;
    for g=1:N;
        gbest(g,r,1)=x(I,r,1)
    end
end
end

```

```

goptimo(1)=C;%min de F

%limitar velocidades
for r=1:D;
    variacao(r)=b(r)-a(r);
end

for r=1:D;
    Vmax(r)=0.1*variacao(r)/2;
end

%inicializar velocidade
for i=1:N;
    for r=1:D;
        V(i,r,1)=Vmax(r);
    end
end
%a inicialização das velocidades foi feita com a velocidade maxima

V(:, :, 2)=W(1)*V(:, :, 1)+c1*rand*(pbest(:, :, 1)-
x(:, :, 1))+c2*rand*(gbest(:, :, 1)-x(:, :, 1));

for i=1:N;
    for r=1:D;
        if V(i,r,2)>Vmax(r);
            V(i,r,2)=Vmax(r);
        end
    end
end

x(:, :, 2)=x(:, :, 1)+V(:, :, 2)

for i=1:N;
    for r=1:D;
        if x(i,r,2)>b(r);
            x(i,r,2)=b(r);
        end
        if x(i,r,2)<a(r);
            x(i,r,2)=a(r);
        end
    end
end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%
%                               restantes iterações
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%

for j=2:itmax;%da segunda iteração ate ao seu numero total

    m=1;%referente às particulas
    nn=N;%referente às particulas

    while nn>0;%referente às particulas

        PP1=x(m,1,j);
        PP2=x(m,2,j);
        PP3=x(m,3,j);

```

```

PP4=x(m,4,j);
PP5=x(m,5,j);
PP6=x(m,6,j);
PP7=x(m,7,j);
PP8=x(m,8,j);

P1=[t PP1];
P2=[t PP2];
P3=[t PP3];
P4=[t PP4];
P5=[t PP5];
P6=[t PP6];
P7=[t PP7];
P8=[t PP8];

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%para
70°C%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
T=343.15; %70 graus celsius
Temperatura=[t T];

%correr simulink e obter Vsimulado
load_system('simulink__v5_3');
sim('simulink__v5_3');

%Vsimulado
i=1;
while i<23;
    ii=i+1;
    vv(i,2,j,m)=simout(ii);
    i=i+1;
end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%para
50°C%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
T=323.15; %50 graus celsius
Temperatura=[t T];

%correr simulink e obter Vsimulado
load_system('simulink__v5_3');
sim('simulink__v5_3');

%Vsimulado
i=1;
while i<23;
    ii=i+1;
    v50(i,2,j,m)=simout(ii);
    i=i+1;
end

%calculo função objetivo
F(m,j)=(sqrt((vv(1,1)-vv(1,2,j,m))^2+(vv(2,1)-
vv(2,2,j,m))^2+(vv(3,1)-vv(3,2,j,m))^2+(vv(4,1)-vv(4,2,j,m))^2+(vv(5,1)-
vv(5,2,j,m))^2+(vv(6,1)-vv(6,2,j,m))^2+(vv(7,1)-vv(7,2,j,m))^2+(vv(8,1)-
vv(8,2,j,m))^2+(vv(9,1)-vv(9,2,j,m))^2+(vv(10,1)-
vv(10,2,j,m))^2+(vv(11,1)-vv(11,2,j,m))^2+(vv(12,1)-
vv(12,2,j,m))^2+(vv(13,1)-vv(13,2,j,m))^2+(vv(14,1)-
vv(14,2,j,m))^2+(vv(15,1)-vv(15,2,j,m))^2+(vv(16,1)-
vv(16,2,j,m))^2+(vv(17,1)-vv(17,2,j,m))^2+(vv(18,1)-
vv(18,2,j,m))^2+(vv(19,1)-vv(19,2,j,m))^2+(vv(20,1)-

```

```

vv(20,2,j,m))^2+(vv(21,1)-vv(21,2,j,m))^2+(vv(22,1)-vv(22,2,j,m))^2)/22 +
sqrt((v50(1,1)-v50(1,2,j,m))^2+(v50(2,1)-v50(2,2,j,m))^2+(v50(3,1)-
v50(3,2,j,m))^2+(v50(4,1)-v50(4,2,j,m))^2+(v50(5,1)-
v50(5,2,j,m))^2+(v50(6,1)-v50(6,2,j,m))^2+(v50(7,1)-
v50(7,2,j,m))^2+(v50(8,1)-v50(8,2,j,m))^2+(v50(9,1)-
v50(9,2,j,m))^2+(v50(10,1)-v50(10,2,j,m))^2+(v50(11,1)-
v50(11,2,j,m))^2+(v50(12,1)-v50(12,2,j,m))^2+(v50(13,1)-
v50(13,2,j,m))^2+(v50(14,1)-v50(14,2,j,m))^2+(v50(15,1)-
v50(15,2,j,m))^2+(v50(16,1)-v50(16,2,j,m))^2+(v50(17,1)-
v50(17,2,j,m))^2+(v50(18,1)-v50(18,2,j,m))^2+(v50(19,1)-
v50(19,2,j,m))^2+(v50(20,1)-v50(20,2,j,m))^2+(v50(21,1)-
v50(21,2,j,m))^2+(v50(22,1)-v50(22,2,j,m))^2)/22)/2;

```

```

    m=m+1;
    nn=nn-1;
end

```

```

%pbest para restantes iterações
for i=1:N;
    for r=1:D;
        pbest(i,r,j)=x(i,r,j);
    end
end

```

```

%comparação pbest com pbest da iteração anterior
for i=1:N;
    [C,I]=min(F(i,:));
    if F(i,j) <= C;
        for r=1:D;
            pbest(i,r,:)=pbest(i,r,j);
        end
    else
        for r=1:D;
            pbest(i,r,j)=pbest(i,r,1);
        end
    end
end

```

```

%goptimo

```

```

[C,I]=min(F(:,j));

```

```

if C < goptimo(j-1);%se minimo menor que anterior
    goptimo(j)=C%actual = minimo
    for r=1:D;
        gbest(:,r,j)=pbest(I,r,j);
    end
    iii=I;%----- partícula do gbest
    jjj=j;%----- iteração gbest

```

```

Vexp50(1)=v50(2,1);
Vexp50(2)=v50(4,1);
Vexp50(3)=v50(6,1);
Vexp50(4)=v50(7,1);
Vexp50(5)=v50(8,1);
Vexp50(6)=v50(9,1);
Vexp50(7)=v50(10,1);
Vexp50(8)=v50(11,1);
Vexp50(9)=v50(12,1);

```

```
Vexp50(10)=v50(13,1);
Vexp50(11)=v50(14,1);
Vexp50(12)=v50(16,1);
Vexp50(13)=v50(18,1);
Vexp50(14)=v50(20,1);
Vexp50(15)=v50(22,1);
```

```
Vsim50(1)=v50(2,2,jjj,iii);
Vsim50(2)=v50(4,2,jjj,iii);
Vsim50(3)=v50(6,2,jjj,iii);
Vsim50(4)=v50(7,2,jjj,iii);
Vsim50(5)=v50(8,2,jjj,iii);
Vsim50(6)=v50(9,2,jjj,iii);
Vsim50(7)=v50(10,2,jjj,iii);
Vsim50(8)=v50(11,2,jjj,iii);
Vsim50(9)=v50(12,2,jjj,iii);
Vsim50(10)=v50(13,2,jjj,iii);
Vsim50(11)=v50(14,2,jjj,iii);
Vsim50(12)=v50(16,2,jjj,iii);
Vsim50(13)=v50(18,2,jjj,iii);
Vsim50(14)=v50(20,2,jjj,iii);
Vsim50(15)=v50(22,2,jjj,iii);
```

```
Vexp(1)=vv(2,1);
Vexp(2)=vv(4,1);
Vexp(3)=vv(6,1);
Vexp(4)=vv(7,1);
Vexp(5)=vv(8,1);
Vexp(6)=vv(9,1);
Vexp(7)=vv(10,1);
Vexp(8)=vv(11,1);
Vexp(9)=vv(12,1);
Vexp(10)=vv(13,1);
Vexp(11)=vv(14,1);
Vexp(12)=vv(16,1);
Vexp(13)=vv(18,1);
Vexp(14)=vv(20,1);
Vexp(15)=vv(22,1);
```

```
Vsim(1)=vv(2,2,jjj,iii);
Vsim(2)=vv(4,2,jjj,iii);
Vsim(3)=vv(6,2,jjj,iii);
Vsim(4)=vv(7,2,jjj,iii);
Vsim(5)=vv(8,2,jjj,iii);
Vsim(6)=vv(9,2,jjj,iii);
Vsim(7)=vv(10,2,jjj,iii);
Vsim(8)=vv(11,2,jjj,iii);
Vsim(9)=vv(12,2,jjj,iii);
Vsim(10)=vv(13,2,jjj,iii);
Vsim(11)=vv(14,2,jjj,iii);
Vsim(12)=vv(16,2,jjj,iii);
Vsim(13)=vv(18,2,jjj,iii);
Vsim(14)=vv(20,2,jjj,iii);
Vsim(15)=vv(22,2,jjj,iii);
```

```
%imprimir Vsim e Vexp de 50 e 70 sendo o melhor exemplar feito no
Programa2
%plot(Vsim(:),'-b*');%vv(:,2,jjj,iii) '-ro');
%hold on;
```

```

%plot(Vexp(:),'-ro')%vv(:,1),'-b*');
%plot(Vsim50(:),'-b+');
%plot(Vexp50(:),'-r. ');
%h = legend('Vsim','Vexp','Vsim50','Vexp50',4);
%set(h,'Interpreter','none')

    else % se anterior menor que minimo
        goptimo(j)=goptimo(j-1);
        gbest(:,j)=gbest(:,j-1);

    end
hold off;
%se quiser visualizar a evolução do goptimo (min função objectivo das
iter)
    % plot(goptimo(:),'+');

V(:,j+1)=W(j)*V(:,j)+c1*rand*(pbest(:,j)-
x(:,j))+c2*rand*(gbest(:,j)-x(:,j));

    for i=1:N;
        for r=1:D;
            if V(i,r,j+1)>Vmax(r);
                V(i,r,j+1)=Vmax(r);
            end
        end
    end
end

x(:,j+1)=x(:,j)+V(:,j+1);

    for i=1:N;
        for r=1:D;
            if x(i,r,j+1)>b(r);
                x(i,r,j+1)=b(r);
            end
            if x(i,r,j+1)<a(r);
                x(i,r,j+1)=a(r);
            end
        end
    end
end

end

Vsim(1)=vv(2,2,jjj,iii);
Vsim(2)=vv(4,2,jjj,iii);
Vsim(3)=vv(6,2,jjj,iii);
Vsim(4)=vv(7,2,jjj,iii);
Vsim(5)=vv(8,2,jjj,iii);
Vsim(6)=vv(9,2,jjj,iii);
Vsim(7)=vv(10,2,jjj,iii);
Vsim(8)=vv(11,2,jjj,iii);
Vsim(9)=vv(12,2,jjj,iii);
Vsim(10)=vv(13,2,jjj,iii);
Vsim(11)=vv(14,2,jjj,iii);
Vsim(12)=vv(16,2,jjj,iii);
Vsim(13)=vv(18,2,jjj,iii);
Vsim(14)=vv(20,2,jjj,iii);
Vsim(15)=vv(22,2,jjj,iii);

```

```

Vexp(1)=vv(2,1);
Vexp(2)=vv(4,1);
Vexp(3)=vv(6,1);
Vexp(4)=vv(7,1);
Vexp(5)=vv(8,1);
Vexp(6)=vv(9,1);
Vexp(7)=vv(10,1);
Vexp(8)=vv(11,1);
Vexp(9)=vv(12,1);
Vexp(10)=vv(13,1);
Vexp(11)=vv(14,1);
Vexp(12)=vv(16,1);
Vexp(13)=vv(18,1);
Vexp(14)=vv(20,1);
Vexp(15)=vv(22,1);

%se quisesse imprimir Vsim e Vexp o que é feito (o melhor) no Programa2
%figure
%plot(Vsim(:),'-b*');%vv(:,2,jjj,iii)'-ro');
%hold on;
%plot(Vexp(:),'-ro')%vv(:,1),'-b*');
%h = legend('V simulado','V experimental',2);
%set(h,'Interpreter','none')

for i=1:itmax;
    for j=1:D;
        imprimir(j,i)=x(1,j,i);
    end
end

%se quisesse estudar a evolução dos varios parametros
%figure
%plot(imprimir(1,:),'-bo');
%figure
%plot(imprimir(2,:),'-bo');
%figure
%plot(imprimir(3,:),'-bo');
%figure
%plot(imprimir(4,:),'-bo');
%figure
%plot(imprimir(5,:),'-bo');
%figure
%plot(imprimir(6,:),'-bo');
%figure
%plot(imprimir(7,:),'-bo');
%figure
%plot(imprimir(8,:),'-bo');

disp('Fminimo');
goptimo(itmax)

disp('Parametros optimos');
for k=1:D;
    disp(gbest(1,k,itmax));
end

%enviar melhor parametro de todas as iterações e particulas para
Programa2
%omitir se nao correr a partir do Programa2
for r=1:D;

```

```
    y(nr,r)=x(iii,r,jjj);  
end
```


Anexo B. Programa2

Neste anexo forneço o programa responsável pela aplicação da otimização às restantes temperaturas, o cálculo da diferença entre a tensão simulada e a experimental para cada temperatura, tal como as médias, desvios padrões, máximos e mínimos utilizados para estudar a eficácia e eficiência do Programa1.

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%
%
%                               70°C + parametros
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%
nr=0;
nrepeticoes=1;

for nr=1:nrepeticoes;           %para trabalhar valores

    PSO_8SETEMBRO

    optimo70(nr)=goptimo(itmax); %para trabalhar valores
end                             %para trabalhar valores

%para mandar para o simulink
    PP1=y(nr,1);
    PP2=y(nr,2);
    PP3=y(nr,3);
    PP4=y(nr,4);
    PP5=y(nr,5);
    PP6=y(nr,6);
    PP7=y(nr,7);
    PP8=y(nr,8);

    P1=[t PP1];
    P2=[t PP2];
    P3=[t PP3];
    P4=[t PP4];
    P5=[t PP5];
    P6=[t PP6];
    P7=[t PP7];
    P8=[t PP8];

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%
%                               50°C
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%

T=323.15; %50 graus celsius
Temperatura=[t T];

%correr simulink e obter Vsimulado
load_system('simulink__v5_3');
```

```

sim('simulink__v5_3');

%Vsimulado para 22 valores (de forma a coincidir com os experimentais
i=1;
while i<23;
    ii=i+1;
    vv1(i,2,1,1)=simout(ii);
    i=i+1;
end

%50°C      experimentais
vv1(1,1)=0.875;
vv1(2,1)=0.847;
vv1(3,1)=0.822;
vv1(4,1)=0.81;
vv1(5,1)=0.788;
vv1(6,1)=0.775;
vv1(7,1)=0.75;
vv1(8,1)=0.725;
vv1(9,1)=0.705;
vv1(10,1)=0.684;
vv1(11,1)=0.662;
vv1(12,1)=0.638;
vv1(13,1)=0.612;
vv1(14,1)=0.584;
vv1(15,1)=0.569;
vv1(16,1)=0.55;
vv1(17,1)=0.528;
vv1(18,1)=0.505;
vv1(19,1)=0.484;
vv1(20,1)=0.452;
vv1(21,1)=0.431;
vv1(22,1)=0.3875;

%calculo diferenca entre V experimental e V simulado para 50°C
F1=sqrt((vv1(2,1)-vv1(2,2,1,1))^2+(vv1(4,1)-vv1(4,2,1,1))^2+(vv1(6,1)-
vv1(6,2,1,1))^2+(vv1(7,1)-vv1(7,2,1,1))^2+(vv1(8,1)-
vv1(8,2,1,1))^2+(vv1(9,1)-vv1(9,2,1,1))^2+(vv1(10,1)-
vv1(10,2,1,1))^2+(vv1(11,1)-vv1(11,2,1,1))^2+(vv1(12,1)-
vv1(12,2,1,1))^2+(vv1(13,1)-vv1(13,2,1,1))^2+(vv1(14,1)-
vv1(14,2,1,1))^2+(vv1(16,1)-vv1(16,2,1,1))^2+(vv1(18,1)-
vv1(18,2,1,1))^2+(vv1(20,1)-vv1(20,2,1,1))^2+(vv1(22,1)-
vv1(22,2,1,1))^2)/15;
F11=(sqrt((vv1(2,1)-vv1(2,2,1,1))^2)/vv1(2,1)*100+sqrt((vv1(4,1)-
vv1(4,2,1,1))^2)/vv1(4,1)*100+sqrt((vv1(6,1)-
vv1(6,2,1,1))^2)/vv1(6,1)*100+sqrt((vv1(7,1)-
vv1(7,2,1,1))^2)/vv1(7,1)*100+sqrt((vv1(8,1)-
vv1(8,2,1,1))^2)/vv1(8,1)*100+sqrt((vv1(9,1)-
vv1(9,2,1,1))^2)/vv1(9,1)*100+sqrt((vv1(10,1)-
vv1(10,2,1,1))^2)/vv1(10,1)*100+sqrt((vv1(11,1)-
vv1(11,2,1,1))^2)/vv1(11,1)*100+sqrt((vv1(12,1)-
vv1(12,2,1,1))^2)/vv1(12,1)*100+sqrt((vv1(13,1)-
vv1(13,2,1,1))^2)/vv1(13,1)*100+sqrt((vv1(14,1)-
vv1(14,2,1,1))^2)/vv1(14,1)*100+sqrt((vv1(16,1)-
vv1(16,2,1,1))^2)/vv1(16,1)*100+sqrt((vv1(18,1)-
vv1(18,2,1,1))^2)/vv1(18,1)*100+sqrt((vv1(20,1)-
vv1(20,2,1,1))^2)/vv1(20,1)*100+sqrt((vv1(22,1)-
vv1(22,2,1,1))^2)/vv1(22,1)*100)/15;

%guardar essa diferenca num vectro repetiçao(nr)/temperatura(50=1)
diferenca(nr,1)=F1;

```

```

erro(nr,1)=F11;

Vsim1(1)=vv1(2,2,1,1);
Vsim1(2)=vv1(4,2,1,1);
Vsim1(3)=vv1(6,2,1,1);
Vsim1(4)=vv1(7,2,1,1);
Vsim1(5)=vv1(8,2,1,1);
Vsim1(6)=vv1(9,2,1,1);
Vsim1(7)=vv1(10,2,1,1);
Vsim1(8)=vv1(11,2,1,1);
Vsim1(9)=vv1(12,2,1,1);
Vsim1(10)=vv1(13,2,1,1);
Vsim1(11)=vv1(14,2,1,1);
Vsim1(12)=vv1(16,2,1,1);
Vsim1(13)=vv1(18,2,1,1);
Vsim1(14)=vv1(20,2,1,1);
Vsim1(15)=vv1(22,2,1,1);

Vexp1(1)=vv1(2,1);
Vexp1(2)=vv1(4,1);
Vexp1(3)=vv1(6,1);
Vexp1(4)=vv1(7,1);
Vexp1(5)=vv1(8,1);
Vexp1(6)=vv1(9,1);
Vexp1(7)=vv1(10,1);
Vexp1(8)=vv1(11,1);
Vexp1(9)=vv1(12,1);
Vexp1(10)=vv1(13,1);
Vexp1(11)=vv1(14,1);
Vexp1(12)=vv1(16,1);
Vexp1(13)=vv1(18,1);
Vexp1(14)=vv1(20,1);
Vexp1(15)=vv1(22,1);

figure %novo grafico
plot(Vsim1(:),'b*');
hold on;
plot(Vexp1(:),'b-');
%se quiser graficos individuais por temperatura:
%h = legend('V simulado50','V experimental50',2);
%set(h,'Interpreter','none')
%se quiser tratar mais tarde Vsim e Vexp de 50
%for i=1:15;
%   vv50(i)=Vsim(i);
%   v50(i)=Vexp(i);
%end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%
%                               60°C
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%

T=333.15; %60 graus celsius
Temperatura=[t T];

%correr simulink e obter Vsimulado
load_system('simulink__v5_3');
sim('simulink__v5_3');

```

```

%Vsimulado
i=1;
while i<23;
    ii=i+1;
    vv2(i,2,1,1)=simout(ii);
    i=i+1;
end

%60°C    valores experimentais das temperaturas de validação adicional
(16)
    vv2(1,1)=0.852;
    vv2(2,1)=0.820;
    vv2(3,1)=0.788;
    vv2(4,1)=0.764;
    vv2(5,1)=0.74;
    vv2(6,1)=0.72;
    vv2(7,1)=0.699;
    vv2(8,1)=0.676;
    vv2(9,1)=0.652;
    vv2(10,1)=0.628;
    vv2(11,1)=0.604;
    vv2(12,1)=0.57;
    vv2(13,1)=0.53;
    vv2(14,1)=0.482;
    vv2(15,1)=0.426;

%calculo da diferença entre Vexp e Vsim omitindo os valores simulados
para
%os quais nao possui valores experimentais correspondentes
F2=sqrt((vv2(1,1)-vv2(2,2,1,1))^2+(vv2(2,1)-vv2(4,2,1,1))^2+(vv2(3,1)-
vv2(6,2,1,1))^2+(vv2(4,1)-vv2(7,2,1,1))^2+(vv2(5,1)-
vv2(8,2,1,1))^2+(vv2(6,1)-vv2(9,2,1,1))^2+(vv2(7,1)-
vv2(10,2,1,1))^2+(vv2(8,1)-vv2(11,2,1,1))^2+(vv2(9,1)-
vv2(12,2,1,1))^2+(vv2(10,1)-vv2(13,2,1,1))^2+(vv2(11,1)-
vv2(14,2,1,1))^2+(vv2(12,1)-vv2(16,2,1,1))^2+(vv2(13,1)-
vv2(18,2,1,1))^2+(vv2(14,1)-vv2(20,2,1,1))^2+(vv2(15,1)-
vv2(22,2,1,1))^2)/15;
F22=(sqrt((vv2(1,1)-vv2(2,2,1,1))^2)/vv2(1,1)*100+sqrt((vv2(2,1)-
vv2(4,2,1,1))^2)/vv2(2,1)*100+sqrt((vv2(3,1)-
vv2(6,2,1,1))^2)/vv2(3,1)*100+sqrt((vv2(4,1)-
vv2(7,2,1,1))^2)/vv2(4,1)*100+sqrt((vv2(5,1)-
vv2(8,2,1,1))^2)/vv2(5,1)*100+sqrt((vv2(6,1)-
vv2(9,2,1,1))^2)/vv2(6,1)*100+sqrt((vv2(7,1)-
vv2(10,2,1,1))^2)/vv2(7,1)*100+sqrt((vv2(8,1)-
vv2(11,2,1,1))^2)/vv2(8,1)*100+sqrt((vv2(9,1)-
vv2(12,2,1,1))^2)/vv2(9,1)*100+sqrt((vv2(10,1)-
vv2(13,2,1,1))^2)/vv2(10,1)*100+sqrt((vv2(11,1)-
vv2(14,2,1,1))^2)/vv2(11,1)*100+sqrt((vv2(12,1)-
vv2(16,2,1,1))^2)/vv2(12,1)*100+sqrt((vv2(13,1)-
vv2(18,2,1,1))^2)/vv2(13,1)*100+sqrt((vv2(14,1)-
vv2(20,2,1,1))^2)/vv2(14,1)*100+sqrt((vv2(15,1)-
vv2(22,2,1,1))^2)/vv2(15,1)*100)/15;

%guardar num vector numero de repetições(nr)/temperatura(60=2)
diferenca(nr,2)=F2;
erro(nr,2)=F22;

Vsim2(1)=vv2(2,2,1,1);
Vsim2(2)=vv2(4,2,1,1);
Vsim2(3)=vv2(6,2,1,1);
Vsim2(4)=vv2(7,2,1,1);

```

```

Vsim2(5)=vv2(8,2,1,1);
Vsim2(6)=vv2(9,2,1,1);
Vsim2(7)=vv2(10,2,1,1);
Vsim2(8)=vv2(11,2,1,1);
Vsim2(9)=vv2(12,2,1,1);
Vsim2(10)=vv2(13,2,1,1);
Vsim2(11)=vv2(14,2,1,1);
Vsim2(12)=vv2(16,2,1,1);
Vsim2(13)=vv2(18,2,1,1);
Vsim2(14)=vv2(20,2,1,1);
Vsim2(15)=vv2(22,2,1,1);

```

```

Vexp2(1)=vv2(1,1);
Vexp2(2)=vv2(2,1);
Vexp2(3)=vv2(3,1);
Vexp2(4)=vv2(4,1);
Vexp2(5)=vv2(5,1);
Vexp2(6)=vv2(6,1);
Vexp2(7)=vv2(7,1);
Vexp2(8)=vv2(8,1);
Vexp2(9)=vv2(9,1);
Vexp2(10)=vv2(10,1);
Vexp2(11)=vv2(11,1);
Vexp2(12)=vv2(12,1);
Vexp2(13)=vv2(13,1);
Vexp2(14)=vv2(14,1);
Vexp2(15)=vv2(15,1);

```

```

%caso queira imprimir temperaturas individualmente
%figure
%plot(Vsim(:),'go');%vv(:,2,jjj,iii) '-ro');
%hold on;
%plot(Vexp(:),'g-')%vv(:,1),'-b*');
%h = legend('V simulado60','V experimental60',2);
%set(h,'Interpreter','none')

```

```

%imprimir temperaturas de validação adicional
for i=1:15;
    vv60(i)=Vsim2(i);
    v60(i)=Vexp2(i);
end

```

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%
%
%                               70°C
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%

```

```

T=343.25; %70 graus celsius

```

```

Temperatura=[t T];

```

```

%correr simulink e obter Vsimulado
load_system('simulink_v5_3');
sim('simulink_v5_3');

```

```

%Vsimulado
i=1;
while i<23;
    ii=i+1;

```

```

        vv3(i,2,1,1)=simout(ii);
        i=i+1;
end

%70°C
vv3(1,1)=0.875;
vv3(2,1)=0.847;
vv3(3,1)=0.838;
vv3(4,1)=0.819;
vv3(5,1)=0.806;
vv3(6,1)=0.794;
vv3(7,1)=0.769;
vv3(8,1)=0.747;
vv3(9,1)=0.725;
vv3(10,1)=0.706;
vv3(11,1)=0.688;
vv3(12,1)=0.669;
vv3(13,1)=0.647;
vv3(14,1)=0.625;
vv3(15,1)=0.612;
vv3(16,1)=0.600;
vv3(17,1)=0.584;
vv3(18,1)=0.569;
vv3(19,1)=0.550;
vv3(20,1)=0.531;
vv3(21,1)=0.503;
vv3(22,1)=0.481;

%calculo diferença entre tensao experimental e tensao simulada 70°C
F3=sqrt((vv3(2,1)-vv3(2,2,1,1))^2+(vv3(4,1)-vv3(4,2,1,1))^2+(vv3(6,1)-
vv3(6,2,1,1))^2+(vv3(7,1)-vv3(7,2,1,1))^2+(vv3(8,1)-
vv3(8,2,1,1))^2+(vv3(9,1)-vv3(9,2,1,1))^2+(vv3(10,1)-
vv3(10,2,1,1))^2+(vv3(11,1)-vv3(11,2,1,1))^2+(vv3(12,1)-
vv3(12,2,1,1))^2+(vv3(13,1)-vv3(13,2,1,1))^2+(vv3(14,1)-
vv3(14,2,1,1))^2+(vv3(16,1)-vv3(16,2,1,1))^2+(vv3(18,1)-
vv3(18,2,1,1))^2+(vv3(20,1)-vv3(20,2,1,1))^2+(vv3(22,1)-
vv3(22,2,1,1))^2)/15;
F33=(sqrt((vv3(2,1)-vv3(2,2,1,1))^2)/vv3(2,1)*100+sqrt((vv3(4,1)-
vv3(4,2,1,1))^2)/vv3(4,1)*100+sqrt((vv3(6,1)-
vv3(6,2,1,1))^2)/vv3(6,1)*100+sqrt((vv3(7,1)-
vv3(7,2,1,1))^2)/vv3(7,1)*100+sqrt((vv3(8,1)-
vv3(8,2,1,1))^2)/vv3(8,1)*100+sqrt((vv3(9,1)-
vv3(9,2,1,1))^2)/vv3(9,1)*100+sqrt((vv3(10,1)-
vv3(10,2,1,1))^2)/vv3(10,1)*100+sqrt((vv3(11,1)-
vv3(11,2,1,1))^2)/vv3(11,1)*100+sqrt((vv3(12,1)-
vv3(12,2,1,1))^2)/vv3(12,1)*100+sqrt((vv3(13,1)-
vv3(13,2,1,1))^2)/vv3(13,1)*100+sqrt((vv3(14,1)-
vv3(14,2,1,1))^2)/vv3(14,1)*100+sqrt((vv3(16,1)-
vv3(16,2,1,1))^2)/vv3(16,1)*100+sqrt((vv3(18,1)-
vv3(18,2,1,1))^2)/vv3(18,1)*100+sqrt((vv3(20,1)-
vv3(20,2,1,1))^2)/vv3(20,1)*100+sqrt((vv3(22,1)-
vv3(22,2,1,1))^2)/vv3(22,1)*100)/15;

diferenca(nr,3)=F3;
erro(nr,3)=F33;

Vsim3(1)=vv3(2,2,1,1);
Vsim3(2)=vv3(4,2,1,1);
Vsim3(3)=vv3(6,2,1,1);

```

```

Vsim3(4)=vv3(7,2,1,1);
Vsim3(5)=vv3(8,2,1,1);
Vsim3(6)=vv3(9,2,1,1);
Vsim3(7)=vv3(10,2,1,1);
Vsim3(8)=vv3(11,2,1,1);
Vsim3(9)=vv3(12,2,1,1);
Vsim3(10)=vv3(13,2,1,1);
Vsim3(11)=vv3(14,2,1,1);
Vsim3(12)=vv3(16,2,1,1);
Vsim3(13)=vv3(18,2,1,1);
Vsim3(14)=vv3(20,2,1,1);
Vsim3(15)=vv3(22,2,1,1);

Vexp3(1)=vv3(2,1);
Vexp3(2)=vv3(4,1);
Vexp3(3)=vv3(6,1);
Vexp3(4)=vv3(7,1);
Vexp3(5)=vv3(8,1);
Vexp3(6)=vv3(9,1);
Vexp3(7)=vv3(10,1);
Vexp3(8)=vv3(11,1);
Vexp3(9)=vv3(12,1);
Vexp3(10)=vv3(13,1);
Vexp3(11)=vv3(14,1);
Vexp3(12)=vv3(16,1);
Vexp3(13)=vv3(18,1);
Vexp3(14)=vv3(20,1);
Vexp3(15)=vv3(22,1);

%figure
plot(Vsim3(:),'r+');%vv(:,2,jjj,iii) '-ro');
hold on;
plot(Vexp3(:),'r-')%vv(:,1),'-b*');
h = legend('V simulado50','V experimental50','V simulado70','V
experimental70',4);
set(h,'Interpreter','none')

%for i=1:15;
%   vv70(i)=Vsim(i);
%   v70(i)=Vexp(i);
%end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%
%                               80°C
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%

T=353.25; %80 graus celsius

Temperatura=[t T];

%correr simulink e obter Vsimulado
load_system('simulink__v5_3');
sim('simulink__v5_3');

%Vsimulado
i=1;
while i<23;
    ii=i+1;

```

```

        vv4(i,2,1,1)=simout(ii);
        i=i+1;
end

```

```

%80°C

```

```

vv4(1,1)=0.828;
vv4(2,1)=0.788;
vv4(3,1)=0.764;
vv4(4,1)=0.747;
vv4(5,1)=0.732;
vv4(6,1)=0.72;
vv4(7,1)=0.708;
vv4(8,1)=0.693;
vv4(9,1)=0.676;
vv4(10,1)=0.66;
vv4(11,1)=0.638;
vv4(12,1)=0.616;
vv4(13,1)=0.59;
vv4(14,1)=0.562;
vv4(15,1)=0.52;

```

```

%calculo diferenca entre tensao experimental e simulada para 80°C

```

```

F4=sqrt((vv4(1,1)-vv4(2,2,1,1))^2+(vv4(2,1)-vv4(4,2,1,1))^2+(vv4(3,1)-
vv4(6,2,1,1))^2+(vv4(4,1)-vv4(7,2,1,1))^2+(vv4(5,1)-
vv4(8,2,1,1))^2+(vv4(6,1)-vv4(9,2,1,1))^2+(vv4(7,1)-
vv4(10,2,1,1))^2+(vv4(8,1)-vv4(11,2,1,1))^2+(vv4(9,1)-
vv4(12,2,1,1))^2+(vv4(10,1)-vv4(13,2,1,1))^2+(vv4(11,1)-
vv4(14,2,1,1))^2+(vv4(12,1)-vv4(16,2,1,1))^2+(vv4(13,1)-
vv4(18,2,1,1))^2+(vv4(14,1)-vv4(20,2,1,1))^2+(vv4(15,1)-
vv4(22,2,1,1))^2)/15;
F44=(sqrt((vv4(1,1)-vv4(2,2,1,1))^2)/vv4(1,1)*100+sqrt((vv4(2,1)-
vv4(4,2,1,1))^2)/vv4(2,1)*100+sqrt((vv4(3,1)-
vv4(6,2,1,1))^2)/vv4(3,1)*100+sqrt((vv4(4,1)-
vv4(7,2,1,1))^2)/vv4(4,1)*100+sqrt((vv4(5,1)-
vv4(8,2,1,1))^2)/vv4(5,1)*100+sqrt((vv4(6,1)-
vv4(9,2,1,1))^2)/vv4(6,1)*100+sqrt((vv4(7,1)-
vv4(10,2,1,1))^2)/vv4(7,1)*100+sqrt((vv4(8,1)-
vv4(11,2,1,1))^2)/vv4(8,1)*100+sqrt((vv4(9,1)-
vv4(12,2,1,1))^2)/vv4(9,1)*100+sqrt((vv4(10,1)-
vv4(13,2,1,1))^2)/vv4(10,1)*100+sqrt((vv4(11,1)-
vv4(14,2,1,1))^2)/vv4(11,1)*100+sqrt((vv4(12,1)-
vv4(16,2,1,1))^2)/vv4(12,1)*100+sqrt((vv4(13,1)-
vv4(18,2,1,1))^2)/vv4(13,1)*100+sqrt((vv4(14,1)-
vv4(20,2,1,1))^2)/vv4(14,1)*100+sqrt((vv4(15,1)-
vv4(22,2,1,1))^2)/vv4(15,1)*100)/15;

```

```

diferenca(nr,4)=F4;
erro(nr,4)=F44;

```

```

Vsim4(1)=vv4(2,2,1,1);
Vsim4(2)=vv4(4,2,1,1);
Vsim4(3)=vv4(6,2,1,1);
Vsim4(4)=vv4(7,2,1,1);
Vsim4(5)=vv4(8,2,1,1);
Vsim4(6)=vv4(9,2,1,1);
Vsim4(7)=vv4(10,2,1,1);
Vsim4(8)=vv4(11,2,1,1);
Vsim4(9)=vv4(12,2,1,1);
Vsim4(10)=vv4(13,2,1,1);
Vsim4(11)=vv4(14,2,1,1);
Vsim4(12)=vv4(16,2,1,1);

```

```

Vsim4(13)=vv4(18,2,1,1);
Vsim4(14)=vv4(20,2,1,1);
Vsim4(15)=vv4(22,2,1,1);

Vexp4(1)=vv4(1,1);
Vexp4(2)=vv4(2,1);
Vexp4(3)=vv4(3,1);
Vexp4(4)=vv4(4,1);
Vexp4(5)=vv4(5,1);
Vexp4(6)=vv4(6,1);
Vexp4(7)=vv4(7,1);
Vexp4(8)=vv4(8,1);
Vexp4(9)=vv4(9,1);
Vexp4(10)=vv4(10,1);
Vexp4(11)=vv4(11,1);
Vexp4(12)=vv4(12,1);
Vexp4(13)=vv4(13,1);
Vexp4(14)=vv4(14,1);
Vexp4(15)=vv4(15,1);

%figure
%plot(Vsim(:),'y.');
```

trabalhar valores

```

%vv(:,2,jjj,iii) '-ro');
%hold on;
%plot(Vexp(:),'y-')%vv(:,1),'-b*');
%h = legend('V simulado80','V experimental80',2);
%set(h,'Interpreter','none')
%figure

for i=1:15;
    vv80(i)=Vsim4(i);
    v80(i)=Vexp4(i);
end

figure
plot(vv60(:),'go');
hold on
plot(v60(:),'g-');
plot(vv80(:),'y.');
```

```

plot(v80(:),'y-');
h = legend('V simulado 60','V experimental 60','V simulado 80','V
experimental 80',4);
set(h,'Interpreter','none')

%figure
%plot(vv50(:),'*');
%hold on
%plot(v50(:),'-');
%plot(vv70(:),'r+');
%plot(v70(:),'r-');
%h = legend('V simulado 50','V experimental 50','V simulado 70','V
experimental 70',4);
%set(h,'Interpreter','none')

end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%
%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%

```

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%
%media diferenca Vexp Vsim para cada temperatura
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%

%diferença 50
med50=0;
for l=1:nrepeticoes;
    med50=diferenca(l,1)+med50;
end
media50=med50/nrepeticoes;

%diferença 60
med60=0;
for l=1:nrepeticoes;
    med60=diferenca(l,2)+med60;
end
media60=med60/nrepeticoes;

%diferença 70
med70=0;
for l=1:nrepeticoes;
    med70=optimo70(l)+med70;
end
media70=med70/nrepeticoes;

%diferença 80
med80=0;
for l=1:nrepeticoes;
    med80=diferenca(l,4)+med80;
end
media80=med80/nrepeticoes;

%parametro 1
medp1=0;
for l=1:nrepeticoes;
    medp1=y(l,1)+medp1;
end
mediap1=medp1/nrepeticoes;

%parametro 2
medp2=0;
for l=1:nrepeticoes;
    medp2=y(l,2)+medp2;
end
mediap2=medp2/nrepeticoes;

%parametro 3
medp3=0;
for l=1:nrepeticoes;
    medp3=y(l,3)+medp3;
end
mediap3=medp3/nrepeticoes;

%parametro 4
medp4=0;
for l=1:nrepeticoes;
    medp4=y(l,4)+medp4;
end

```

```

end
mediap4=medp4/nrepeticoes;

%parametro 5
medp5=0;
for l=1:nrepeticoes;
    medp5=y(l,5)+medp5;
end
mediap5=medp5/nrepeticoes;

%parametro 6
medp6=0;
for l=1:nrepeticoes;
    medp6=y(l,6)+medp6;
end
mediap6=medp6/nrepeticoes;

%parametro 7
medp7=0;
for l=1:nrepeticoes;
    medp7=y(l,7)+medp7;
end
mediap7=medp7/nrepeticoes;

%parametro 8
medp8=0;
for l=1:nrepeticoes;
    medp8=y(l,8)+medp8;
end
mediap8=medp8/nrepeticoes;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%
%Maximo e minimo
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%
max50=0;
min50=1;

max60=0;
min60=1;

max70=0;
min70=1;

max80=0;
min80=1;

maxp1=-10000;
minp1=10000;

maxp2=-10000;
minp2=10000;

maxp3=-10000;
minp3=10000;

maxp4=-10000;
minp4=10000;

```

```

maxp5=-10000;
minp5=10000;

maxp6=-10000;
minp6=10000;

maxp7=-10000;
minp7=10000;

maxp8=-10000;
minp8=10000;

for l=1:nrepeticoes;
    %Função objetivo 50
    if diferenca(l,1)>max50;
        max50=diferenca(l,1);
    end
    if diferenca(l,1)<min50;
        min50=diferenca(l,1);
        nrep50=nrepeticoes;
    end

    %Função objetivo 60
    if diferenca(l,2)>max60;
        max60=diferenca(l,2);
    end
    if diferenca(l,2)<min60;
        min60=diferenca(l,2);
        nrep60=nrepeticoes;
    end

    %Função objetivo 70
    if optimo70(l)>max70;
        max70=optimo70(l);
    end
    if optimo70(l)<min70;
        min70=optimo70(l);
        nrep70=nrepeticoes;
    end

    %Função objetivo 80
    if diferenca(l,4)>max80;
        max80=diferenca(l,4);
    end
    if diferenca(l,4)<min80;
        min80=diferenca(l,4);
        nrep80=nrepeticoes;
    end

    %parametro 1
    if y(l,1)>maxp1;
        maxp1=y(l,1);
    end
    if y(l,1)<minp1;
        minp1=y(l,1);
    end

    %parametro 2

```

```

if y(1,2)>maxp2;
    maxp2=y(1,2);
end
if y(1,2)<minp2;
    minp2=y(1,2);
end

%parametro 3
if y(1,3)>maxp3;
    maxp3=y(1,3);
end
if y(1,3)<minp3;
    minp3=y(1,3);
end

%parametro 4
if y(1,4)>maxp4;
    maxp4=y(1,4);
end
if y(1,4)<minp4;
    minp4=y(1,4);
end

%parametro 5
if y(1,5)>maxp5;
    maxp5=y(1,5);
end
if y(1,5)<minp5;
    minp5=y(1,5);
end

%parametro 6
if y(1,6)>maxp6;
    maxp6=y(1,6);
end
if y(1,6)<minp6;
    minp6=y(1,6);
end

%parametro 7
if y(1,7)>maxp7;
    maxp7=y(1,7);
end
if y(1,7)<minp7;
    minp7=y(1,7);
end

%parametro 8
if y(1,8)>maxp8;
    maxp8=y(1,8);
end
if y(1,8)<minp8;
    minp8=y(1,8);
end

end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%
%desvio padrão

```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%
```

```
%diferença 50
desv50=0;
for ll=1:nrepeticoes;
    des50(ll)=sqrt((media50-diferenca(ll,1))^2);
end
for ll=1:nrepeticoes;
    desv50=desv50+des50(ll);
end
desvio50=desv50/nrepeticoes;
```

```
%diferença 60
desv60=0;
for ll=1:nrepeticoes;
    des60(ll)=sqrt((media60-diferenca(ll,2))^2);
end
for ll=1:nrepeticoes;
    desv60=desv60+des60(ll);
end
desvio60=desv60/nrepeticoes;
```

```
%diferença 70
desv70=0;
for ll=1:nrepeticoes;
    des70(ll)=sqrt((media70-optimo70(ll))^2);
end
for ll=1:nrepeticoes;
    desv70=desv70+des70(ll);
end
desvio70=desv70/nrepeticoes;
```

```
%diferença 80
desv80=0;
for ll=1:nrepeticoes;
    des80(ll)=sqrt((media80-diferenca(ll,4))^2);
end
for ll=1:nrepeticoes;
    desv80=desv80+des80(ll);
end
desvio80=desv80/nrepeticoes;
```

```
%parametro 1
desvp1=0;
for ll=1:nrepeticoes;
    desp1(ll)=sqrt((mediap1-y(ll,1))^2);
end
for ll=1:nrepeticoes;
    desvp1=desvp1+desp1(ll);
end
desviop1=desvp1/nrepeticoes;
```

```
%parametro 2
desvp2=0;
for ll=1:nrepeticoes;
    desp2(ll)=sqrt((mediap2-y(ll,2))^2);
end
for ll=1:nrepeticoes;
    desvp2=desvp2+desp2(ll);
```

```

end
desviop2=desvp2/nrepeticoes;

%parametro 3
desvp3=0;
for ll=1:nrepeticoes;
    desp3(ll)=sqrt((mediap3-y(ll,3))^2);
end
for ll=1:nrepeticoes;
    desvp3=desvp3+desp3(ll);
end
desviop3=desvp3/nrepeticoes;

%parametro 4
desvp4=0;
for ll=1:nrepeticoes;
    desp4(ll)=sqrt((mediap4-y(ll,4))^2);
end
for ll=1:nrepeticoes;
    desvp4=desvp4+desp4(ll);
end
desviop4=desvp4/nrepeticoes;

%parametro 5
desvp5=0;
for ll=1:nrepeticoes;
    desp5(ll)=sqrt((mediap5-y(ll,5))^2);
end
for ll=1:nrepeticoes;
    desvp5=desvp5+desp5(ll);
end
desviop5=desvp5/nrepeticoes;

%parametro 6
desvp6=0;
for ll=1:nrepeticoes;
    desp6(ll)=sqrt((mediap6-y(ll,6))^2);
end
for ll=1:nrepeticoes;
    desvp6=desvp6+desp6(ll);
end
desviop6=desvp6/nrepeticoes;

%parametro 7
desvp7=0;
for ll=1:nrepeticoes;
    desp7(ll)=sqrt((mediap7-y(ll,7))^2);
end
for ll=1:nrepeticoes;
    desvp7=desvp7+desp7(ll);
end
desviop7=desvp7/nrepeticoes;

%parametro 8
desvp8=0;
for ll=1:nrepeticoes;
    desp8(ll)=sqrt((mediap8-y(ll,8))^2);
end
for ll=1:nrepeticoes;
    desvp8=desvp8+desp8(ll);

```

```
end  
desviop8=desvp8/nrepeticoes;
```

Anexo C. Análise de sensibilidade

Neste anexo forneço o programa utilizado para analisar a sensibilidade de cada um dos parâmetros.

```
% Parametros temperatura e pressao
t=15
PH2=3;
P_H2=[t PH2];
PO2=3;
P_O2=[t PO2];
T=343.15; %70 graus celsius
Temperatura=[t T];

%variavel eixo dos x para imprimir gráficos
y(1)=0.05;
y(2)=0.1;
y(3)=0.15;
y(4)=0.2;
y(5)=0.25;
y(6)=0.3;
y(7)=0.4;
y(8)=0.5;
y(9)=0.6;
y(10)=0.7;
y(11)=0.8;
y(12)=0.9;
y(13)=1;
y(14)=1.1;
y(15)=1.15;
y(16)=1.2;
y(17)=1.25;
y(18)=1.3;
y(19)=1.35;
y(20)=1.4;
y(21)=1.45;
y(22)=1.5;

%-----
--
%-----
--
%Para B
%-----
--
%-----
--

% Modelo optimo
%B
PP1=0.005;
P1=[t PP1]
%Jn
PP2=0.0005;
```

```

    P2=[t PP2]
%Jmax
    PP3=1.6;
    P3=[t PP3]
%Tridente
    PP4=14.5926;
    P4=[t PP4]
%E1
    PP5=-0.8537;
    P5=[t PP5]
%E3
    PP6=0.1168*10^(-3);
    P6=[t PP6]
%E4
    PP7=-0.8301*10^(-4);
    P7=[t PP7]
%Rc
    PP8=0.01*10^(-4);
    P8=[t PP8]
%Area
    a=51.84;
    A=[t a]
%Espessura
    l=127*10^(-4);
    L=[t l]

%correr simulink e obter Vsimulado
load_system('simulink__v5_4');
sim('simulink__v5_4');

%Vsimulado
i=1;
    while i<23;%para todos os pontos (22)
        ii=i+1;
        vvo(i)=simout(ii);%evitar repetição do primeiro ponto
        i=i+1;
    end

%Modelo mais 10%
%B
    PP1=0.005+0.1*0.005;
    P1=[t PP1]

%correr simulink e obter Vsimulado
load_system('simulink__v5_4');
sim('simulink__v5_4');

%Vsimulado
i=1;
    while i<23;
        ii=i+1;
        vvp(i)=simout(ii);
        i=i+1;
    end

%Modelo menos 10%
%B
    PP1=0.005-0.1*0.005;
    P1=[t PP1]

```

```

%correr simulink e obter Vsimulado
load_system('simulink_v5_4');
sim('simulink_v5_4');

%Vsimulado
i=1;
while i<23;
    ii=i+1;
    vvn(i)=simout(ii);
    i=i+1;
end

%imprimir curva optima, curva +10% parametrol, curva -10% parametrol
figure
plot(y(:),vvo(:),'-');
hold on;
plot(y(:),vvp(:),'g-');
plot(y(:),vvn(:),'r-');
h = legend('V optima','V B+10%','V B -10%',3);
set(h,'Interpreter','none')

%-----
--
%sumatório de residuos quadraticos(SE) e erro relativo(erromax)
%-----
--
%componentes da percentagem maxima do erro relativo e do somatorio de
%residuos quadraticos para cada um dos pontos da curva de tensao
for i=1:22;
    Ep(i)=(vvo(i)-vvp(i))^2;
    En(i)=(vvo(i)-vvn(i))^2;

    Erp(i)=(vvo(i)-vvp(i))/vvo(i);
    Ern(i)=(vvo(i)-vvn(i))/vvo(i);
end
%somatorio de residuos quadraticos guardados num vectro por parametro
%(parametrol) tanto para o +10%(p) como para o -10%(n)
SEp(1)=Ep(1)+Ep(2)+Ep(3)+Ep(4)+Ep(5)+Ep(6)+Ep(7)+Ep(8)+Ep(9)+Ep(10)+Ep(11)
+Ep(12)+Ep(13)+Ep(14)+Ep(15)+Ep(16)+Ep(17)+Ep(18)+Ep(19)+Ep(20)+Ep(21)+E
p(22);
SEn(1)=En(1)+En(2)+En(3)+En(4)+En(5)+En(6)+En(7)+En(8)+En(9)+En(10)+En(11)
+En(12)+En(13)+En(14)+En(15)+En(16)+En(17)+En(18)+En(19)+En(20)+En(21)+E
n(22);

%percentagem maxima do erro relativo guardados num vector por parametro
%(parametrol) tanto para o +10%(p) como para o -10%(n)
[C,I]=max(Erp(:));
erroErp=C;
erromaxp(1)=erroErp*100;

[C,I]=max(Ern(:));
erroErn=C;
erromaxn(1)=erroErn*100;
%-----
--
%-----
--
%Para Jn

```

```

%-----
--
%-----
--

% Modelo optimo
%B (0.016)
    PP1=0.005;
    P1=[t PP1]
%Jn (1.2)
    PP2=0;
    P2=[t PP2]

%correr simulink e obter Vsimulado
    load_system('simulink__v5_4');
    sim('simulink__v5_4');

%Vsimulado
    i=1;
    while i<23;
        ii=i+1;
        vvo(i)=simout(ii);
        i=i+1;
    end

%Modelo mais 10%
%Jn (1.2)
    PP2=0+0.1*10^(-5);
    P2=[t PP2]

%correr simulink e obter Vsimulado
    load_system('simulink__v5_4');
    sim('simulink__v5_4');

%Vsimulado
    i=1;
    while i<23;
        ii=i+1;
        vvp(i)=simout(ii);
        i=i+1;
    end

%Modelo menos 10%
%Jn (1.2)
    PP2=0-0.1*10^(-5);
    P2=[t PP2]

%correr simulink e obter Vsimulado
    load_system('simulink__v5_4');
    sim('simulink__v5_4');

%Vsimulado
    i=1;
    while i<23;
        ii=i+1;
        vvn(i)=simout(ii);
        i=i+1;
    end

```

```

figure
plot(y(:),vvo(:),'-');
hold on;
plot(y(:),vvp(:),'g-');
plot(y(:),vvn(:),'r-');
h = legend('V optima','V Jn+10%','V Jn-10%',3);
set(h,'Interpreter','none')

%-----
--
%sumatório de residuos quadraticos(SE) e erro relativo(erromax)
%-----
--
for i=1:22;
    Ep(i)=(vvo(i)-vvp(i))^2;
    En(i)=(vvo(i)-vvn(i))^2;

    Erp(i)=(vvo(i)-vvp(i))/vvo(i);
    Ern(i)=(vvo(i)-vvn(i))/vvo(i);
end

SEp(2)=Ep(1)+Ep(2)+Ep(3)+Ep(4)+Ep(5)+Ep(6)+Ep(7)+Ep(8)+Ep(9)+Ep(10)+Ep(11)
+Ep(12)+Ep(13)+Ep(14)+Ep(15)+Ep(16)+Ep(17)+Ep(18)+Ep(19)+Ep(20)+Ep(21)+E
p(22);
SEn(2)=En(1)+En(2)+En(3)+En(4)+En(5)+En(6)+En(7)+En(8)+En(9)+En(10)+En(11)
+En(12)+En(13)+En(14)+En(15)+En(16)+En(17)+En(18)+En(19)+En(20)+En(21)+E
n(22);

[C,I]=max(Erp(:));
erroErp=C;
erromaxp(2)=erroErp*100;

[C,I]=max(Ern(:));
erroErn=C;
erromaxn(2)=erroErn*100;

%-----
--
%-----
--
%Para Jmax
%-----
--
%-----
--

% Modelo optimo
%Jn (1.2)
PP2=0;
P2=[t PP2]
%Jmax (1500)
PP3=1.6;
P3=[t PP3]

%correr simulink e obter Vsimulado
load_system('simulink_v5_4');
sim('simulink_v5_4');

%Vsimulado
i=1;

```

```

        while i<23;
            ii=i+1;
            vvo(i)=simout(ii);
            i=i+1;
        end

%Modelo mais 10%
%Jmax (1500)
    PP3=1.6+0.1*1.6;
    P3=[t PP3]

%correr simulink e obter Vsimulado
    load_system('simulink__v5_4');
    sim('simulink__v5_4');

%Vsimulado
    i=1;
        while i<23;
            ii=i+1;
            vvp(i)=simout(ii);
            i=i+1;
        end

%Modelo menos 10%
%Jmax (1500)
    PP3=1.6-0.06*1.6;
    P3=[t PP3]

%correr simulink e obter Vsimulado
    load_system('simulink__v5_4');
    sim('simulink__v5_4');

%Vsimulado
    i=1;
        while i<23;
            ii=i+1;
            vvn(i)=simout(ii);
            i=i+1;
        end

figure
plot(y(:),vvo(:),'-');
hold on;
plot(y(:),vvp(:),'g-');
plot(y(:),vvn(:),'r-');
h = legend('V optima','V Jmax+10%','V Jmax-10%',3);
set(h,'Interpreter','none')

%-----
--
%sumatório de residuos quadraticos(SE) e erro relativo(erromax)
%-----
--
for i=1:22;
    Ep(i)=(vvo(i)-vvp(i))^2;
    En(i)=(vvo(i)-vvn(i))^2;

    Erp(i)=(vvo(i)-vvp(i))/vvo(i);
    Ern(i)=(vvo(i)-vvn(i))/vvo(i);
end

```

```

SEp(3)=Ep(1)+Ep(2)+Ep(3)+Ep(4)+Ep(5)+Ep(6)+Ep(7)+Ep(8)+Ep(9)+Ep(10)+Ep(11)
)+Ep(12)+Ep(13)+Ep(14)+Ep(15)+Ep(16)+Ep(17)+Ep(18)+Ep(19)+Ep(20)+Ep(21)+E
p(22);
SEn(3)=En(1)+En(2)+En(3)+En(4)+En(5)+En(6)+En(7)+En(8)+En(9)+En(10)+En(11)
)+En(12)+En(13)+En(14)+En(15)+En(16)+En(17)+En(18)+En(19)+En(20)+En(21)+E
n(22);

[C,I]=max(Erp(:));
erroErp=C;
erromaxp(3)=erroErp*100;

[C,I]=max(Enr(:));
erroErn=C;
erromaxn(3)=erroErn*100;

%-----
--
%-----
--
%Para tridente
%-----
--
%-----
--

% Modelo optimo
%Jmax (1500)
    PP3=1.6;
    P3=[t PP3]
%Tridente (23 limitado correa)
    PP4=14.6033;
    P4=[t PP4]

%correr simulink e obter Vsimulado
    load_system('simulink__v5_4');
    sim('simulink__v5_4');

%Vsimulado
    i=1;
    while i<23;
        ii=i+1;
        vvo(i)=simout(ii);
        i=i+1;
    end

%Modelo mais 10%
%Tridente (23 limitado correa)
    PP4=14.6033+0.1*14.6033;
    P4=[t PP4]

%correr simulink e obter Vsimulado
    load_system('simulink__v5_4');
    sim('simulink__v5_4');

%Vsimulado
    i=1;
    while i<23;
        ii=i+1;

```

```

        vvp(i)=simout(ii);
        i=i+1;
    end

%Modelo menos 10%
%Tridente (23 limitado correa)
    PP4=14.6033-0.1*14.6033;
    P4=[t PP4]

%correr simulink e obter Vsimulado
    load_system('simulink__v5_4');
    sim('simulink__v5_4');

%Vsimulado
    i=1;
    while i<23;
        ii=i+1;
        vvn(i)=simout(ii);
        i=i+1;
    end

figure
plot(y(:),vvo(:),'-');
hold on;
plot(y(:),vvp(:),'g-');
plot(y(:),vvn(:),'r-');
h = legend('V optima','V Tridente+10%','V Tridente-10%',3);
set(h,'Interpreter','none')

%-----
--
%sumatório de residuos quadraticos(SE) e erro relativo(erromax)
%-----
--
for i=1:22;
    Ep(i)=(vvo(i)-vvp(i))^2;
    En(i)=(vvo(i)-vvn(i))^2;

    Erp(i)=(vvo(i)-vvp(i))/vvo(i);
    Ern(i)=(vvo(i)-vvn(i))/vvo(i);
end

SEp(4)=Ep(1)+Ep(2)+Ep(3)+Ep(4)+Ep(5)+Ep(6)+Ep(7)+Ep(8)+Ep(9)+Ep(10)+Ep(11)
)+Ep(12)+Ep(13)+Ep(14)+Ep(15)+Ep(16)+Ep(17)+Ep(18)+Ep(19)+Ep(20)+Ep(21)+E
p(22);
SEn(4)=En(1)+En(2)+En(3)+En(4)+En(5)+En(6)+En(7)+En(8)+En(9)+En(10)+En(11)
)+En(12)+En(13)+En(14)+En(15)+En(16)+En(17)+En(18)+En(19)+En(20)+En(21)+E
n(22);

[C,I]=max(Erp(:));
erroErp=C;
erromaxp(4)=erroErp*100;

[C,I]=max(Ern(:));
erroErn=C;
erromaxn(4)=erroErn*100;

%-----
--

```

```

%-----
--
%Para E1
%-----
--
%-----
--

% Modelo optimo
%Tridente (23 limitado correa)
    PP4=14.6033;
    P4=[t PP4]
%E1 (-0.948)
    PP5=-0.862;
    P5=[t PP5]

%correr simulink e obter Vsimulado
    load_system('simulink__v5_4');
    sim('simulink__v5_4');

%Vsimulado
    i=1;
    while i<23;
        ii=i+1;
        vvo(i)=simout(ii);
        i=i+1;
    end

%Modelo mais 10%
%E1 (-0.948)
    PP5=-0.862+0.1*0.862;
    P5=[t PP5]

%correr simulink e obter Vsimulado
    load_system('simulink__v5_4');
    sim('simulink__v5_4');

%Vsimulado
    i=1;
    while i<23;
        ii=i+1;
        vvp(i)=simout(ii);
        i=i+1;
    end

%Modelo menos 10%
%E1 (-0.948)
    PP5=-0.862-0.1*0.862;
    P5=[t PP5]

%correr simulink e obter Vsimulado
    load_system('simulink__v5_4');
    sim('simulink__v5_4');

%Vsimulado
    i=1;
    while i<23;
        ii=i+1;
        vvn(i)=simout(ii);
        i=i+1;

```

```

end

figure
plot(y(:),vvo(:),'-');
hold on;
plot(y(:),vvp(:),'g-');
plot(y(:),vvn(:),'r-');
h = legend('V optima','V E1+10%','V E1-10%',3);
set(h,'Interpreter','none')

%-----
--
%sumatório de residuos quadraticos(SE) e erro relativo(erromax)
%-----
--
for i=1:22;
    Ep(i)=(vvo(i)-vvp(i))^2;
    En(i)=(vvo(i)-vvn(i))^2;

    Erp(i)=(vvo(i)-vvp(i))/vvo(i);
    Ern(i)=(vvo(i)-vvn(i))/vvo(i);
end

SEp(5)=Ep(1)+Ep(2)+Ep(3)+Ep(4)+Ep(5)+Ep(6)+Ep(7)+Ep(8)+Ep(9)+Ep(10)+Ep(11)
+Ep(12)+Ep(13)+Ep(14)+Ep(15)+Ep(16)+Ep(17)+Ep(18)+Ep(19)+Ep(20)+Ep(21)+E
p(22);
SEn(5)=En(1)+En(2)+En(3)+En(4)+En(5)+En(6)+En(7)+En(8)+En(9)+En(10)+En(11)
+En(12)+En(13)+En(14)+En(15)+En(16)+En(17)+En(18)+En(19)+En(20)+En(21)+E
n(22);

[C,I]=max(Erp(:));
erroErp=C;
erromaxp(5)=erroErp*100;

[C,I]=max(Ern(:));
erroErn=C;
erromaxn(5)=erroErn*100;

%-----
--
%-----
--
%Para E3
%-----
--
%-----
--

% Modelo optimo
%E1 (-0.948)
    PP5=-0.862;
    P5=[t PP5]
%E3 (7.6*10^-5)
    PP6=0.1144*10^(-3);
    P6=[t PP6]

%correr simulink e obter Vsimulado
load_system('simulink__v5_4');
sim('simulink__v5_4');

```

```

%Vsimulado
    i=1;
    while i<23;
        ii=i+1;
        vvo(i)=simout(ii);
        i=i+1;
    end

%Modelo mais 10%
%E3 (7.6*10^-5)
PP6=0.1144*10^(-3)+0.1*0.1144*10^(-3);
P6=[t PP6]

%correr simulink e obter Vsimulado
load_system('simulink__v5_4');
sim('simulink__v5_4');

%Vsimulado
    i=1;
    while i<23;
        ii=i+1;
        vvp(i)=simout(ii);
        i=i+1;
    end

%Modelo menos 10%
%E3 (7.6*10^-5)
PP6=0.1144*10^(-3)-0.1*0.1144*10^(-3);
P6=[t PP6]

%correr simulink e obter Vsimulado
load_system('simulink__v5_4');
sim('simulink__v5_4');

%Vsimulado
    i=1;
    while i<23;
        ii=i+1;
        vvn(i)=simout(ii);
        i=i+1;
    end

figure
plot(y(:),vvo(:),'-');
hold on;
plot(y(:),vvp(:),'g-');
plot(y(:),vvn(:),'r-');
h = legend('V optima','V E3+10%','V E3-10%',3);
set(h,'Interpreter','none')

%-----
--
%sumatório de residuos quadraticos(SE) e erro relativo(erromax)
%-----
--
for i=1:22;
    Ep(i)=(vvo(i)-vvp(i))^2;
    En(i)=(vvo(i)-vvn(i))^2;

```

```

    Erp(i)=(vvo(i)-vvp(i))/vvo(i);
    Ern(i)=(vvo(i)-vvn(i))/vvo(i);
end

SEp(6)=Ep(1)+Ep(2)+Ep(3)+Ep(4)+Ep(5)+Ep(6)+Ep(7)+Ep(8)+Ep(9)+Ep(10)+Ep(11)
)+Ep(12)+Ep(13)+Ep(14)+Ep(15)+Ep(16)+Ep(17)+Ep(18)+Ep(19)+Ep(20)+Ep(21)+E
p(22);
SEn(6)=En(1)+En(2)+En(3)+En(4)+En(5)+En(6)+En(7)+En(8)+En(9)+En(10)+En(11)
)+En(12)+En(13)+En(14)+En(15)+En(16)+En(17)+En(18)+En(19)+En(20)+En(21)+E
n(22);

[C,I]=max(Erp(:));
erroErp=C;
erromaxp(6)=erroErp*100;

[C,I]=max(Ern(:));
erroErn=C;
erromaxn(6)=erroErn*100;

%-----
--
%-----
--
%Para E4
%-----
--
%-----
--

% Modelo optimo
%E3 (7.6*10^-5)
    PP6=0.1144*10^(-3);
    P6=[t PP6]
%E4 (-1,93*10^-4)
    PP7=-0.0846*10^(-3);
    P7=[t PP7]

%correr simulink e obter Vsimulado
    load_system('simulink__v5_4');
    sim('simulink__v5_4');

%Vsimulado
    i=1;
    while i<23;
        ii=i+1;
        vvo(i)=simout(ii);
        i=i+1;
    end

%Modelo mais 10%
%E4 (-1,93*10^-4)
    PP7=-0.0846*10^(-3)+0.1*0.0846*10^(-3);
    P7=[t PP7]

%correr simulink e obter Vsimulado
    load_system('simulink__v5_4');
    sim('simulink__v5_4');

```

```

%Vsimulado
    i=1;
    while i<23;
        ii=i+1;
        vvp(i)=simout(ii);
        i=i+1;
    end

%Modelo menos 10%
%E4 (-1,93*10^-4)
PP7=-0.0846*10^(-3)-0.1*0.0846*10^(-3);
P7=[t PP7]

%correr simulink e obter Vsimulado
load_system('simulink__v5_4');
sim('simulink__v5_4');

%Vsimulado
    i=1;
    while i<23;
        ii=i+1;
        vvn(i)=simout(ii);
        i=i+1;
    end

figure
plot(y(:),vvo(:),'-');
hold on;
plot(y(:),vvp(:),'g-');
plot(y(:),vvn(:),'r-');
h = legend('V optima','V E4+10%','V E4-10%',3);
set(h,'Interpreter','none')

%-----
--
%sumatório de residuos quadraticos(SE) e erro relativo(erromax)
%-----
--
for i=1:22;
    Ep(i)=(vvo(i)-vvp(i))^2;
    En(i)=(vvo(i)-vvn(i))^2;

    Erp(i)=(vvo(i)-vvp(i))/vvo(i);
    Ern(i)=(vvo(i)-vvn(i))/vvo(i);
end

SEp(7)=Ep(1)+Ep(2)+Ep(3)+Ep(4)+Ep(5)+Ep(6)+Ep(7)+Ep(8)+Ep(9)+Ep(10)+Ep(11)
+Ep(12)+Ep(13)+Ep(14)+Ep(15)+Ep(16)+Ep(17)+Ep(18)+Ep(19)+Ep(20)+Ep(21)+E
p(22);
SEn(7)=En(1)+En(2)+En(3)+En(4)+En(5)+En(6)+En(7)+En(8)+En(9)+En(10)+En(11)
+En(12)+En(13)+En(14)+En(15)+En(16)+En(17)+En(18)+En(19)+En(20)+En(21)+E
n(22);

[C,I]=max(Erp(:));
erroErp=C;
erromaxp(7)=erroErp*100;

[C,I]=max(Ern(:));
erroErn=C;
erromaxn(7)=erroErn*100;

```

```

%-----
--
%-----
--
%Para Rc
%-----
--
%-----
--

% Modelo optimo
%E4 (-1,93*10^-4)
    PP7=-0.0846*10^(-3);
    P7=[t PP7]
%Rc (0.0003)
    PP8=0.01*10^(-4);
    P8=[t PP8]

%correr simulink e obter Vsimulado
    load_system('simulink__v5_4');
    sim('simulink__v5_4');

%Vsimulado
    i=1;
        while i<23;
            ii=i+1;
            vvo(i)=simout(ii);
            i=i+1;
        end

%Modelo mais 10%
%Rc (0.0003)
    PP8=0.01*10^(-4)+0.1*0.01*10^(-4);
    P8=[t PP8]

%correr simulink e obter Vsimulado
    load_system('simulink__v5_4');
    sim('simulink__v5_4');

%Vsimulado
    i=1;
        while i<23;
            ii=i+1;
            vvp(i)=simout(ii);
            i=i+1;
        end

%Modelo menos 10%
%Rc (0.0003)
    PP8=0.01*10^(-4)-0.1*0.01*10^(-4);
    P8=[t PP8]

%correr simulink e obter Vsimulado
    load_system('simulink__v5_4');
    sim('simulink__v5_4');

%Vsimulado
    i=1;

```

```

        while i<23;
            ii=i+1;
            vvn(i)=simout(ii);
            i=i+1;
        end

figure
plot(y(:),vvo(:),'-');
hold on;
plot(y(:),vvp(:),'g-');
plot(y(:),vvn(:),'r-');
h = legend('V optima','V Rc+10%','V Rc-10%',3);
set(h,'Interpreter','none')

%-----
--
%sumatório de residuos quadraticos(SE) e erro relativo(erromax)
%-----
--
for i=1:22;
    Ep(i)=(vvo(i)-vvp(i))^2;
    En(i)=(vvo(i)-vvn(i))^2;

    Erp(i)=(vvo(i)-vvp(i))/vvo(i);
    Ern(i)=(vvo(i)-vvn(i))/vvo(i);
end

SEp(8)=Ep(1)+Ep(2)+Ep(3)+Ep(4)+Ep(5)+Ep(6)+Ep(7)+Ep(8)+Ep(9)+Ep(10)+Ep(11)
+Ep(12)+Ep(13)+Ep(14)+Ep(15)+Ep(16)+Ep(17)+Ep(18)+Ep(19)+Ep(20)+Ep(21)+E
p(22);
SEn(8)=En(1)+En(2)+En(3)+En(4)+En(5)+En(6)+En(7)+En(8)+En(9)+En(10)+En(11)
+En(12)+En(13)+En(14)+En(15)+En(16)+En(17)+En(18)+En(19)+En(20)+En(21)+E
n(22);

[C,I]=max(Erp(:));
erroErp=C;
erromaxp(8)=erroErp*100;

[C,I]=max(Ern(:));
erroErn=C;
erromaxn(8)=erroErn*100;

%-----
--
%-----
--
%Para A
%-----
--
%-----
--

% Modelo optimo
%Rc (0.0003)
    PP8=0.01*10^(-4);
    P8=[t PP8]
%Area
    a=51.84;
    A=[t a]

```

```

%correr simulink e obter Vsimulado
load_system('simulink__v5_4');
sim('simulink__v5_4');

%Vsimulado
i=1;
while i<23;
    ii=i+1;
    vvo(i)=simout(ii);
    i=i+1;
end

%Modelo mais 10%
%Area
a=51.84+51.84*0.1;
A=[t a]

%correr simulink e obter Vsimulado
load_system('simulink__v5_4');
sim('simulink__v5_4');

%Vsimulado
i=1;
while i<23;
    ii=i+1;
    vvp(i)=simout(ii);
    i=i+1;
end

%Modelo menos 10%
%Area
a=51.84-0.1*51.84;
A=[t a]

%correr simulink e obter Vsimulado
load_system('simulink__v5_4');
sim('simulink__v5_4');

%Vsimulado
i=1;
while i<23;
    ii=i+1;
    vvn(i)=simout(ii);
    i=i+1;
end

figure
plot(y(:),vvo(:),'-');
hold on;
plot(y(:),vvp(:),'g-');
plot(y(:),vvn(:),'r-');
h = legend('V optima','V Rc+10%','V Rc-10%',3);
set(h,'Interpreter','none')

%-----
--
%sumatório de residuos quadraticos(SE) e erro relativo(erromax)
%-----
--
for i=1:22;

```

```

    Ep(i)=(vvo(i)-vvp(i))^2;
    En(i)=(vvo(i)-vvn(i))^2;

    Erp(i)=(vvo(i)-vvp(i))/vvo(i);
    Ern(i)=(vvo(i)-vvn(i))/vvo(i);
end

SEp(9)=Ep(1)+Ep(2)+Ep(3)+Ep(4)+Ep(5)+Ep(6)+Ep(7)+Ep(8)+Ep(9)+Ep(10)+Ep(11)
)+Ep(12)+Ep(13)+Ep(14)+Ep(15)+Ep(16)+Ep(17)+Ep(18)+Ep(19)+Ep(20)+Ep(21)+E
p(22);
SEn(9)=En(1)+En(2)+En(3)+En(4)+En(5)+En(6)+En(7)+En(8)+En(9)+En(10)+En(11)
)+En(12)+En(13)+En(14)+En(15)+En(16)+En(17)+En(18)+En(19)+En(20)+En(21)+E
n(22);

[C,I]=max(Erp(:));
erroErp=C;
erromaxp(9)=erroErp*100;

[C,I]=max(Ern(:));
erroErn=C;
erromaxn(9)=erroErn*100;

%-----
--
%-----
--
%Para 1
%-----
--
%-----
--

% Modelo optimo
%Area
    a=51.84;
    A=[t a]
%Espessura
    l=127*10^(-4);
    L=[t l]

%correr simulink e obter Vsimulado
    load_system('simulink__v5_4');
    sim('simulink__v5_4');

%Vsimulado
    i=1;
    while i<23;
        ii=i+1;
        vvo(i)=simout(ii);
        i=i+1;
    end

%Modelo mais 10%
%Espessura
    l=127*10^(-4)+0.1*127*10^(-4);
    L=[t l]

%correr simulink e obter Vsimulado
    load_system('simulink__v5_4');

```

```

sim('simulink__v5_4');

%Vsimulado
i=1;
while i<23;
    ii=i+1;
    vvp(i)=simout(ii);
    i=i+1;
end

%Modelo menos 10%
%Espessura
l=127*10^(-4)-0.1*127*10^(-4);
L=[t l]

%correr simulink e obter Vsimulado
load_system('simulink__v5_4');
sim('simulink__v5_4');

%Vsimulado
i=1;
while i<23;
    ii=i+1;
    vvn(i)=simout(ii);
    i=i+1;
end

figure
plot(y(:),vvo(:),'-');
hold on;
plot(y(:),vvp(:),'g-');
plot(y(:),vvn(:),'r-');
h = legend('V optima','V Rc+10%','V Rc-10%',3);
set(h,'Interpreter','none')

%-----
--
%sumatório de residuos quadraticos(SE) e erro relativo(erromax)
%-----
--
for i=1:22;
    Ep(i)=(vvo(i)-vvp(i))^2;
    En(i)=(vvo(i)-vvn(i))^2;

    Erp(i)=(vvo(i)-vvp(i))/vvo(i);
    Ern(i)=(vvo(i)-vvn(i))/vvo(i);
end

SEp(10)=Ep(1)+Ep(2)+Ep(3)+Ep(4)+Ep(5)+Ep(6)+Ep(7)+Ep(8)+Ep(9)+Ep(10)+Ep(11)+Ep(12)+Ep(13)+Ep(14)+Ep(15)+Ep(16)+Ep(17)+Ep(18)+Ep(19)+Ep(20)+Ep(21)+Ep(22);
SEn(10)=En(1)+En(2)+En(3)+En(4)+En(5)+En(6)+En(7)+En(8)+En(9)+En(10)+En(11)+En(12)+En(13)+En(14)+En(15)+En(16)+En(17)+En(18)+En(19)+En(20)+En(21)+En(22);

[C,I]=max(Erp(:));
erroErp=C;
erromaxp(10)=erroErp*100;

```

```

[C,I]=max(Ern(:));
erroErn=C;
erromaxn(10)=erroErn*100;

%-----
--
%fim
%-----
--
%apresentar os vectores somatorio de residuos e erro, +10% e -10%
disp('sumatorio dos residuos quadraticos +10%');
disp(SEp(:));
disp('sumatorio dos residuos quadraticos -10%');
disp(SEn(:));
disp('percentagem maxima do erro relativo +10%');
disp(erromaxp(:));
disp('percentagem maxima do erro relativo -10%');
disp(erromaxn(:));

```