

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS
ENERGÉTICAS E NUCLEARES (PROTEN)

RODRIGO UCHIKAWA

**ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DE 2ª ORDEM NUMA
CÉLULA A COMBUSTÍVEL TIPO PEM**

RECIFE

2008

**ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DE 2ª ORDEM NUMA
CÉLULA A COMBUSTÍVEL TIPO PEM**

RODRIGO UCHIKAWA

**ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DE 2ª ORDEM NUMA CÉLULA A
COMBUSTÍVEL TIPO PEM**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em
Tecnologias Energéticas e Nucleares, do Departamento de
Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco, para
obtenção do título em Mestre em Ciências.

Área de concentração: Engenharia de Reatores.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Carlos Alberto Brayner de Oliveira Lira

RECIFE – PERNAMBUCO - BRASIL

FEVEREIRO – 2008

U17a

Uchikawa, Rodrigo.

Análise de sensibilidade de 2ª ordem numa célula a combustível tipo PEM / Rodrigo Uchikawa. - Recife: O Autor, 2008.
125 folhas, il : figs., tabs., gráfs.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2008.

Inclui Bibliografia e Apêndices.

1. Engenharia de Reatores. 2. Método Perturbativo Diferencial. 3. Expansão de 2ª Ordem. 4. Análise de Sensibilidade. I. Título.

UFPE

621.483

CDD (22. ed.)

BCTG/2008-090

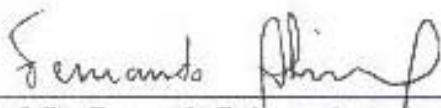
**ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DE 2ª ORDEM NUMA CÉLULA A
COMBUSTÍVEL TIPO PEM**

Rodrigo Uchikawa

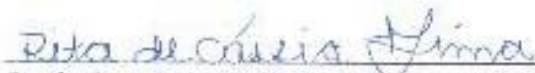
APROVADO EM: 28.02.2008

ORIENTADOR: Prof. Dr. Carlos Alberto Brayner de Oliveira Lira

COMISSÃO EXAMINADORA:



Prof. Dr. Fernando Roberto de Andrade Lima – CRCN/CNEN-PE



Profa. Dra. Rita de Cássia Fernandes de Lima – DEMEC/UFPE



Prof. Dr. Marcelo Cabral Cavalcanti – DEESP/UFPE

Visto e permitida a impressão



Coordenador do PROTEN/DEN/UFPE

DEDICADA

À minha família, aos meu amigos e a todos aqueles que buscam compreender o fantástico universo que nos cerca.

“O homem é mortal por seus temores e imortal por seus dizeres”

(Pitágoras)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por todas janelas que Ele abriu na minha vida, pela família que me deu e pelos amigos que conquistei.

A minha mãe Yurie por tudo, meu irmão Dario pelo exemplo e coragem, minha irmã Erika pela sua inabalável moral e irretocável teimosia, meu tio Hayato pelo exemplo de trabalho e a Maria por sua compreensão e paciência.

A meu orientador, o Prof. Brayner, por sua dedicação, paciência e, principalmente, por seu espírito encorajador nos momentos de maior sufoco.

Ao Professor Erivaldo Montarroyo (DF/UFPE) e professor Elias (DEN/UFPE), pelo voto de confiança.

Aos inesquecíveis companheiros Carlos, Helmut, Irami, Wiliames, Rodrigo, Wagner por todas nossas filosóficas discussões.

Aos amigos Alexandre, Alexandre Sá, Eduardo Padron, Fábio, Gálbano, Geraldo, Getúlio, Humberto Viglione, Lídice, Luiz Henrique, companheiros do DF/UFPE.

Aos amigos de infância que sempre continuaram comigo nesta caminhada: Alan Soares, André Luís, Djalma Jr., Dodo (Magnus), Edilson, Eric, Fabíola, Fred, Gaúcho (Edson), Hegel (Marcos), Joabe, Leandro, Péricles, Rubens Sales Jr., Sérgio, Vinícius, Vlademir, por todas as aventuras e companheirismos.

Aos companheiros do Rotaract e Rotary, uma verdadeira família.

Agradeço também a Magali, sempre solícita e amiga, ao Prof. Crispino, pelas inúmeras dúvidas esclarecidas, sem as quais não teria sucesso neste trabalho. Ao Sr. Antônio e Sr. Edvaldo, a Dona Edite e seu esposo Juarez por toda ajuda prestada.

À Universidade Federal de Pernambuco, à Capes e ao CNPq.

ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DE 2ª ORDEM NUMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL TIPO PEM

Autor: RODRIGO UCHIKAWA

Orientador: Dr. Carlos Alberto Brayner de Oliveira Lira

RESUMO

No atual estágio de desenvolvimento em que a humanidade se encontra, a demanda por energia elétrica cresce drasticamente a cada ano. Entretanto, a provável escassez da matriz energética de base fóssil, associada aos danos ecológicos ocasionados pela sua prospecção e utilização, tem despertado o interesse por novas formas alternativas e renováveis de energia.

Neste contexto, o hidrogênio, elemento químico mais abundante no planeta, desponta como provável combustível do futuro. E, as células a combustível, dispositivos capazes de converter energia química proveniente do hidrogênio diretamente em energia elétrica, cada vez mais tem chamado a atenção dos pesquisadores. Assim, neste trabalho, foi proposta uma análise de alguns dos parâmetros operacionais do modelo de uma célula a combustível de membrana de troca protônica, desenvolvida por Amphlett et al., a saber: a capacitância C , a corrente fornecida pela célula i_{FC} e os parâmetros semi-empíricos ξ_1 e ξ_4 definidos como funções da energia livre de Gibbs ΔG , constante de Faraday $\mathcal{F}$ e dos outros parâmetros empiricamente determinados.

A análise foi efetuada por meio dos Métodos Perturbativos Diferenciais de 1ª e 2ª ordem. Os resultados obtidos foram então comparados com valores calculados diretamente da expressão do funcional resposta previamente escolhido, neste caso a tensão média $\bar{V}_d$.

Deste procedimento ficou constatado que a aproximação em 2ª ordem possibilitou uma redução no erro relativo em uma ordem de grandeza, quando comparado com valores

obtidos, para os mesmos parâmetros, utilizando-se apenas aproximações de 1ª ordem.

Todavia, como o aumento computacional no tocante ao cálculo de 2ª ordem foi muito intenso, e o erro relativo para o processo de 1ª ordem, neste caso, foi muito pequeno, uma análise com expansão em 2ª ordem não mostrou vantagens adicionais. Concluindo-se então que, para cada caso, deve ser cuidadosamente estudado até que ponto seria ou não interessante fazer o uso de tal refinamento.

Finalmente, de posse dos coeficientes de sensibilidades relativos, obtiveram-se os coeficientes absolutos de sensibilidade S . Foi possível inferir que o parâmetro ξ_1 se portara como o mais sensível no modelo para o funcional considerado.

Palavras-chave: Método perturbativo diferencial, Célula a combustível, Análise de sensibilidade, Expansão de 2ª ordem.

2nd ORDER SENSITIVITY ANALYSIS FOR A PEM TYPE FUEL CELL

Author: RODRIGO UCHIKAWA

Adviser: Dr. Carlos Alberto Brayner de Oliveira Lira

ABSTRACT

In the present stage of development that humanity is found, the demand for electric energy is increasing drastically each year. However, the probable exhaustion of fossil resources, worldwide the most important component in the energy matrix, associated to the ecological hazard caused by their exploration and use, has increased the interest in new alternative and renewable forms of energy.

In this context, hydrogen, the most abundant chemical element on the planet, emerges as a probable fuel of the future when used in fuel cells. Fuel cells are devices capable of converting chemical energy directly into electrical energy, and this interesting property has attracted the attention of researchers. Therefore, in this work an analysis of some operational parameters of a proton exchange membrane fuel cell model developed by Amphlett et al., is proposed. The capacitance C , the current supplied by cell i_{FC} and the semi-empirical parameters ξ_1 and ξ_4 defined as functions of free energy of Gibbs, the constant of Faraday $\mathcal{F}$ and other empirically determined parameters, were selected for the sensitivity analysis.

The analysis was carried out by means of 1st and 2nd order Differential Perturbative Methods. The results obtained were then compared with direct values, which were calculated from the previously selected response, in this case the mean tension $\bar{v}_d$.

In this procedure, it was verified that a 2nd order approach reduced the relative error in one order of magnitude, when compared with values obtained, for the same parameters, using only 1st.order approach. However, as the computational effort regarding the 2nd order calculation increased very strongly. In this case the relative error for the 1st.order process, was very small, and the analysis with the 2nd order expansion did not show additional advantages.

Then it was concluded that, each case should be carefully studied in order to identify the use of such refinement can be justified.

Finally, the absolute sensitivity coefficients S were then obtained using the relative sensitivity coefficients. It can be inferred that ξ_1 was the most sensitive parameter in the model for the considered response functional.

Keywords: Differential Perturbative Method, Fuel cell, Sensitivity analysis, 2nd. order expansion.

LISTA DE FIGURAS

Página

Figura 1.1: Célula a combustível utilizada pela nave Apollo11 para o fornecimento de energia elétrica (1,5 kW) e água potável.....	18
Figura 2.1: Modelo esquemático de uma MEA.....	27
Figura 2.2: Eletrodo de grafite impregnado com partículas de platina	32
Figura 2.3: Celular equipado com célula a combustível do tipo PEM.....	33
Figura 2.4: Tensão útil de uma célula a combustível.....	37
Figura 3.1: Esquema elétrico equivalente utilizado na modelagem dinâmica da tensão de uma célula	43
Figura 4.1: Independência do funcional tensão média em relação ao parâmetro C	62
Figura 4.2: Comportamento não-linear do funcional tensão média em função de i_{FC}	63
Figura 4.3: Comportamento linear em relação ao parâmetro ξ_1	63
Figura 4.4: Dependência da tensão média em função do parâmetro ξ_4	64

LISTA DE TABELAS

Página

Tabela 2.1: Principais características de cada modelo de célula a combustível.....	31
Tabela 4.1: Conjunto de valores dos parâmetros referentes à célula modelo BSC 500W	60
Tabela 4.2: Comparativo entre os Métodos Direto e as aproximações de 1ª e 2ª ordem dos parâmetros escolhidos com base na Tabela 4.1.....	61
Tabela 4.3.: Coeficiente absoluto de sensibilidade para os parâmetros em estudo.....	65

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área de ativação da célula
a_c	Parâmetro de atividade química do cátodo
$c_{H^+}^*$	Concentração de próton no cátodo na interface membrana – gás
$c_{H_2}^*$	Concentração de hidrogênio na fase líquida na interface ânodo – gás
$c_{H_2O}^*$	Concentração de água no cátodo na interface membrana – gás
$c_{O_2}^*$	Concentração de oxigênio no cátodo na interface membrana – gás
E_{Nernst}	Potencial termodinâmico
$\mathcal{F}$	Constante de Faraday
H	Operador derivado
H^*	Operador adjunto
i_{FC}	Corrente
$i_{máx}$	Corrente limite
$J_{máx}$	Densidade de corrente máxima
J	Densidade de corrente
k_a^0	Constante intrínseca da reação para o ânodo
k_c^0	Constante intrínseca da reação para o cátodo
l	Espessura da membrana
$P_{O_2}^*$	Pressão parcial do O_2
$P_{H_2O}^*$	Pressão parcial da H_2O
$P_{H_2}^*$	Pressão parcial do H_2
$\vec{r}$	Vetor posição no espaço de fase
R_{eq}	Resistência equivalente
R_{ext}	Resistência do circuito externo condutor dos elétrons
R_{int}	Resistência interna da membrana da célula a combustível
R_{Tot}	Resistência da célula (contribuição da membrana + armadura externa)
R	Constante universal dos gases
S	Coeficiente de sensibilidade absoluto
$S^\dagger$	Termo fonte das equações adjuntas
T	Temperatura local na célula a combustível
t	Espaço de fase

V_{cell}	<i>Tensão da célula</i>
ΔG_e	<i>Energia livre padrão do cátodo</i>
ΔG_{ec}	<i>Energia livre padrão de sorção química do estado gasoso</i>

LETRAS GREGAS

α	<i>Parâmetro de atividade química do cátodo</i>
η_{act}^{catodo}	<i>Potencial de ativação referente ao eletrodo positivo</i>
η_{act}^{anodo}	<i>Potencial de ativação referente ao eletrodo negativo</i>
ρ_M	<i>Resistividade específica da membrana</i>
ξ_i	<i>Parâmetro semi – empírico para o cálculo dos potenciais</i>

SUBSCRITO

$/_i$	<i>Derivada parcial de uma grandeza em relação ao parâmetro p_i</i>
-------	--

SUPERESCRITO

T	<i>Transposta de uma matriz</i>
s	<i>Ponto sobre a superfície de contorno do espaço de fases</i>

SÍMBOLOS OPERACIONAIS

$\bar{\partial}$	<i>Derivada no sentido de Frechet</i>
∂	
$*$	<i>Operador adjunto</i>
$\rightarrow$	<i>Vetor</i>
$'$	<i>Sistema perturbado</i>
$\langle \rangle$	<i>Integral definida no espaço de fase</i>
$[]$	<i>Representação de uma matriz para os métodos perturbativos</i>

SUMÁRIO

	Página
1.INTRODUÇÃO.....	17
2.REVISÃO DE LITERATURA.....	21
2.1.Métodos perturbativos.....	21
2.1.1.Introdução.....	21
2.1.2.Campos de aplicação.....	25
2.2.Células a Combustível.....	26
2.2.1.Noções gerais.....	26
2.2.2.Tipos de células.....	28
2.2.3.Célula a Combustível de Membrana de Troca Protônica - Polymer Electrolyte Fuel Cell (Células PEM).....	31
2.2.4.Modelo eletroquímico.....	35
3.METODOLOGIA.....	42
3.1.Modelo eletroquímico da Célula PEM em estudo.....	42
3.1.1.Considerações gerais.....	42
3.1.2.Descrição, considerações e condições de contorno impostas ao modelo.....	42
3.1.3.Solução analítica da equação diferencial governante.....	44
3.2.Determinação do coeficiente de sensibilidade – Formalismo Diferencial 1ª e 2ª ordem.....	44
3.2.1.Expansão de 1ª ordem.....	44
3.2.1.1.Método Diferencial.....	45
3.2.1.2.Equação Adjunta.....	47
3.3.Expansão de 2ª ordem.....	49
3.3.1.Método Diferencial.....	50
3.3.1.1.Equação Adjunta.....	52
4.RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	55
4.1.Coefficientes de Sensibilidade.....	55
4.2.Comprovação da equivalência entre os métodos.....	58
4.3.Considerações finais.....	60
5.CONCLUSÕES.....	66

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68
APÊNDICE A.....	72
A.TEORIA DA PERTURBAÇÃO.....	72
A.1.Métodos Perturbativos - Expansão de 1ª ordem.....	72
A.1.1. Formalismo Diferencial.....	75
A.1.2. Formalismo GPT.....	76
A.2.1. Formalismo diferencial de 2ª ordem.....	80
A.2.2. Formalismo GPT de segunda ordem.....	81
A.2.3. Termos devidos ao limite de integração ser uma função dos parâmetros $p_{/i}$	82
APÊNDICE B.....	85
B.DESCRICÃO DO PROBLEMA.....	85
B.1.Obtenção da Equação Generalizada	85
B.2.Obtenção do Operador H	87
B.1.Obtenção de $S_{(i)}$	87
B.2.Obtenção de H^*	88
B.3.Obtenção da Equação Adjunta:.....	89
B.4.Obtenção dos termos de uso freqüente.....	90
B.4.1.Cálculo de $S_{(i)}$	90
B.4.2.Cálculo do termo fonte derivado (1ª ordem)	91
B.4.3.Desenvolvimento das derivadas da variável dependente $v_{d/i}$	92
B.4.4.Cálculo do termo fonte derivado (2ª ordem)	93
B.4.5.Obtenção dos termos de $S_{(ij)}$	95
B.4.6.Cálculo do 1º operador de $S_{(ij)}$	98
B.4.7.Cálculo do 2º operador de $S_{(ij)}$	103
B.4.8.Cálculo das integrais no espaço de fase.....	104
B.4.9.Cálculo das integrais envolvendo as derivadas segunda do termo fonte.....	105
B.4.10.Cálculo dos termos extras do coeficiente de sensibilidade devidos ao limite superior de integração ser uma função dos parâmetros em análise	108
B.4.11.Cálculo dos coeficientes de sensibilidade de 1º ordem:.....	117
B.4.12.Cálculo dos termos de 2º ordem dos coeficientes de sensibilidade:.....	118

1. INTRODUÇÃO

Em 1973, durante a crise mundial do petróleo, os Estados Unidos bem como outras grandes potências da Europa, perceberam de forma dramática o quanto suas matrizes energéticas até então eram dependentes dos produtos derivados do óleo cru proveniente do Oriente Médio, fator preocupante principalmente quanto à manutenção de sua soberania nacional.

Neste contexto, uma breve sinalização no sentido de criar um novo padrão energético mundial baseado na energia do hidrogênio foi dado. No entanto, posteriormente foi deixado de lado quando acordos comerciais bem sucedidos, resultaram na redução do preço do barril de petróleo.

Assim, nas décadas seguintes, as pesquisas alternativas relacionadas às células a combustível mantiveram-se restritas ao campo da ciência pura e sem muitas aplicações práticas. Entretanto, mais recentemente, estudos realizados relacionaram as altas taxas de emissões de gases poluentes, tais como o CO_2 ou SO_2 provenientes da queima de combustíveis fósseis, com os atuais desequilíbrios ambientais presenciados no dia-a-dia. Este fato associado ao provável esgotamento das reservas petrolíferas ainda neste século, trouxe à tona, novamente, a busca por uma matriz energética alternativa. Mas agora devendo satisfazer as exigências de ser limpa e renovável.

Assim, dentre as já existentes formas de geração energética (como a hídrica, eólica, nuclear, solar, etc), as células a combustível, baseadas em processos eletroquímicos, apresentam-se como uma das principais alternativas, uma vez que :

- não apresentam emissão de gases nocivos quando utilizam H_2 como combustível e baixa emissão de NO_x ou CO , quando utilizam outros combustíveis
- alta densidade de potência;
- grande versatilidade no combustível utilizado;
- considerável flexibilidade no seu dimensionamento;

- relativa durabilidade;
- baixa emissão de poluição sonora.

Historicamente, a primeira idealização de uma célula a combustível data do século XIX, proposta por Sir William Grove, tendo ele publicado um esboço por volta de 1839. Durante as décadas seguintes, as células não despertaram nenhum interesse prático, sendo apenas por volta de 1960, introduzidas como fonte portátil de energia elétrica e água potável em programas aeroespaciais como no projeto Gemini e Apolo 11 (ver Figura 1.1).



Figura 1.1: Célula a combustível utilizada pela nave Apolo11 para o fornecimento de energia elétrica (1,5 kW) e água potável.

Mesmo assim seu uso manteve-se restrito, por anos, a aplicações militares e de elevado custo, uma vez que nos primeiros modelos desenvolvidos, o combustível utilizado requeria um alto grau de pureza. Outro problema relevante se devia ao fato de seu rápido aquecimento quando posto em operação, o que limitou drasticamente seu uso a ambientes específicos.

Apenas recentemente, com o desenvolvimento de materiais e tecnologia mais adequados é que as células a combustível obtiveram maior ênfase no seu desenvolvimento e produção, agora visando o fornecimento energético em grande escala como em sistemas de backup para empresas de grande porte, geração distribuída para unidades familiares, utilização no setor automotivo, bem como seu aproveitamento em aparelhos eletrônicos portáteis.

Entretanto, alguns fatores ainda dificultam sua completa difusão e inserção no mercado mundial, sendo o principal destes o custo pago por kWh, relativamente elevado quando comparado com o obtido através de outras fontes energéticas. Reduções nos custos de produção, por sua vez, implicam numa melhor compreensão dos processos envolvidos e dos fatores que possam influenciar o comportamento das células. Assim, diversas pesquisas atualmente são desenvolvidas objetivando uma modelagem mais eficiente de seu comportamento.

Obviamente que o modelo ótimo de funcionamento de uma célula a combustível deve tentar levar em conta todos os fatores pertinentes, tanto os intrínsecos, relacionados com as propriedades físicas e químicas dos materiais, etc., quanto os extrínsecos, relacionados com os custos de produção, manutenção etc.

Atualmente, nas literaturas correlatas, existem uma diversidade deles, os quais segundo Mann et al. (2000) podem ser classificados em mecanicistas (quando fundamentados em princípios e leis físicas) e empíricos (obtidos experimentalmente), variando enormemente quanto ao grau de complexidade empregado.

Neste trabalho, em especial, será empregado o modelo semi-mecanicista desenvolvido por Amphlett et al. (1996), o qual reproduz satisfatoriamente o comportamento de uma célula a combustível. Juntamente com alterações propostas por Corrêa et al. (2005), o qual introduziu o termo transitório baseado não mais no balanço do fluxo térmico. Mas sim na variação do seu potencial (V), devido ao efeito de polarização das camadas adjacentes dentro da célula a combustível.

Objetivando-se alcançar uma boa compreensão dos possíveis fatores de maior ou menor influência no seu desempenho operacional, será realizada uma análise de sensibilidade nos parâmetros: Capacitância (C), Corrente (i_{FC}), bem como dos parâmetros semi-empíricos da célula ξ_1 e ξ_4 posteriormente definidos, empregando-se para tanto o Formalismo Perturbativo Diferencial, visto que o mesmo apresenta a vantagem de fornecer o cálculo dos coeficientes de sensibilidades de forma genérica, sem que seja necessário uma prévia escolha de que parâmetro da modelagem será utilizado e ainda por simplificarem a

resolução de sistemas complexos, sejam eles lineares ou não.

Outro ponto que será observado diz respeito à validação ou não da expansão de primeira ordem, ou seja, o funcional resposta será calculado inicialmente com aproximação de primeira ordem e em seguida recalculado incluindo o termo de segunda ordem. Do confronto dos resultados, será verificado se o termo linear da perturbação ainda fornece uma boa aproximação das perturbações, sobre os parâmetros em estudo.

Do exposto anteriormente, o objetivo deste trabalho será:

- definir o funcional de interesse, selecionar os parâmetros de estudo e definir quais serão tratados como constantes no modelo da célula a combustível descrito por Corrêa et al. (2005);
- aplicar a metodologia da teoria da perturbação via Método Diferencial a este modelo;
- desenvolver a análise de sensibilidade de 1ª e 2ª ordem no funcional Tensão Média ($\bar{V}_d$), em função dos parâmetros C , i_{FC} , ξ_1 , ξ_4 .

2. REVISÃO DE LITERATURA

Este Capítulo será dividido em duas principais Seções:

- Métodos Perturbativos;
- Células a Combustível.

2.1. Métodos perturbativos

2.1.1. Introdução

Sistemas físicos reais, na sua maioria das vezes, apresentam seu comportamento governado por conjuntos de equações não-lineares e de grande complexidade, o que torna excessivamente complicado, senão impossível, a tentativa de obtenção de uma forma analítica de solução. Portanto métodos computacionais cada vez mais sofisticados estão sendo empregados como uma das poucas ferramentas hábeis na obtenção de informações sobre o sistema em estudo. No entanto, mesmo rotinas computacionais robustas, quando se deparam com um número relativamente alto de parâmetros a serem analisados, demonstram uma quase total inexequibilidade.

Outro problema de significativa importância ocorre quando da tentativa de modelagem de pequenas variações em relação ao estado estacionário de alguma propriedade em estudo. Estas variações por serem mínimas, quase sempre são perdidas durante o processo de arredondamento, acarretando previsões comprometidas do verdadeiro impacto causado no sistema, o que é totalmente indesejável qualquer que seja a área de estudo.

Assim, torna-se imprescindível a produção de metodologias alternativas capazes de fornecer com boa margem de confiança, informações precisas sobre o sistema em estudo, mesmo que sejam mínimos os intervalos de variações a ele submetido.

Neste contexto, os Métodos Perturbativos apresentam-se como uma promissora ferramenta de estudo, uma vez que durante as quatro últimas décadas os mesmos têm sido exaustivamente empregados em diferentes situações demonstrando boa aplicabilidade e precisão, sejam em sistemas diferenciais lineares ou não. Oferecem previsões dentro das mais rigorosas margens de erros, como por exemplo no dimensionamento e projeto de sistemas termoidráulicos para reatores nucleares.

Ademais, o próprio formalismo perturbativo introduziu uma nova área de conhecimento, afastando-se do método perturbativo clássico, anteriormente aplicado em mecânica quântica na obtenção da propagação temporal do hamiltoniano de um sistema.

Esta nova metodologia segundo Gandini (1987), foi inicialmente introduzida por Wigner¹ (1945) (apud Cacuci, 1981), no estudo de quantidades fundamentais de diferentes materiais no núcleo de reatores. Mas foi somente em 1948 que o então pesquisador Soodak² (apud Gandini, 1997), atribuiu a interpretação heurística à função adjunta, como sendo correlato ao conceito de importância desempenhado por nêutrons em relação à energia de um sistema crítico.

Já no período de 1953-57, estudos foram realizados nas radiações emitidas por partículas e na década de sessenta, o interesse pelo método *Generalized Perturbation Theory* - GPT ganha força devido à sua visível potencialidade. Usachev (1963³ e 1964⁴) (apud Gandini, 1997), no estudo de sistemas críticos, introduz o conceito de ciclos de geração de nêutrons e formaliza matematicamente o método introduzindo, na análise de reatores, a fração efetiva de nêutrons retardados bem como o tempo de vida média para os nêutrons rápidos.

Mas foi com Lewins, em 1965⁵, (apud Andrade Lima et al. 1993), que o método ganhou uma importante contribuição ao estender a interpretação da função adjunta adotada no método variacional, ampliando com isto o horizonte de perspectivas.

As décadas de 60 e 70 foram marcadas por diversas derivações dos métodos

1 Wigner, E.P. Effect of small perturbations on pile period, Chicago, Report CP - G -3048, 1945.

2 Soodak H. The Science and Engineering of Nuclear Power, United Nations, New York, 1948.

3 Usachev L.N. Atomnaya Energiya, 15,472,1963.

4 Usachev, L. N. J. Nucl. Energy 18, 571,1964.

5 Lewins, J. Importance, the Adjoint Function. Pergamon Press, Oxford, 1965.

perturbativos podendo eles, segundo Gandini (1987), ser em classificados quanto à forma de obtenção dos coeficientes de sensibilidade como:

- Método da Teoria de Perturbação Generalizada (*Generalized Perturbation Theory -GPT*), primeiramente utilizada por Usachev, faz uso de dois conceitos fundamentais: a existência de uma função denominada de Função Importância (a qual está intimamente relacionada à função adjunta do sistema); e o outro o princípio que estabelece a sua própria conservação. Aqui as equações originais que governam o fenômeno são reescritas por meio do uso de funções delta de Dirac de maneira a incorporar as condições de contorno do sistema;
- Método Diferencial, proposto inicialmente por Oblow⁶ (apud Gandini, 1997), foi exaustivamente utilizado por Cacuci (1981) nas mais diversas aplicações. Baseia-se no uso de funções adjuntas obtidas a partir do sistema original;
- Método Variacional cujo desenvolvimento é atribuído a Levine⁷ et al. (apud Gandini, A., 1997) e Roussopolos⁸ (apud Cacuci, 1981), mas se tornou mais conhecido com trabalhos de Stacey Jr.⁹ et al (apud Andrade Lima et al., 1993). Neste método o interesse reside na procura pela minimização do funcional escolhido.

Em 1978, Oblow⁶ utiliza de forma pioneira o método diferencial no cálculo de propriedades termoidráulicas em reatores nucleares. Em 1979, Weber¹⁰ (apud Andrade Lima et al., 1993) estuda o comportamento não linear de uma vareta de combustível circundada por refrigerante.

Cacuci (1981) estuda o conceito de funcionais não-lineares para investigar os fundamentos matemáticos que suportam a teoria da sensibilidade, tornando possível não somente especificar as limitações inerentes existentes nas aproximações das soluções

6 Oblow, E. M. Sensitivity theory for reactor thermal-hydraulics problems. Nuclear Science and Engineering, v. 68, 322-337, 1978.

7 Levine, H., Schwinger, J. Phys. Rev. 75, 1423, 1949.

8 Roussopolos, R. C.R. Acad. Sci., 236, 1858, 1953.

9 Stacey Jr., W.M. Variational estimates of reactivity worths and reaction rate ratios in critical nuclear reactors. Nuclear Science and Engineering, v 48, 444-458, 1972.

10 Weber, C.F., Cacuci D.G. and Oblow, E.M. Sensitivity theory for nonlinear equations with nonlinear responses. American Nuclear Society, 338-40, 1979.

analíticas como rigorosamente formular uma teoria mais geral para problemas físicos caracterizados por sistemas não-lineares de equações diferenciais, aumentando com isto o escopo da teoria. Também demonstra a equivalência entre métodos diferencial e variacional, provando ser puramente pessoal a escolha por um dos métodos.

Gandini (1981) introduz a aplicação heurística no método GPT como uma simplificação na construção do operador governante da função importância e para definição das condições de contorno. Propôs também uma possível equivalência entre os métodos Diferencial e GPT, que é posteriormente comprovada por Andrade Lima; Alvim (1986, 1987). Em 1988, Oliveira emprega uma forma alternativa de abordagem derivada do Formalismo Diferencial - o Formalismo Matricial, em problemas termoidrúlicos ligados a análise de sensibilidade em núcleos de reatores nucleares. Que apresentou algumas vantagens, por permitir a aplicação da teoria perturbativa a parâmetros associados com a discretização da malha.

Com Andrade Lima; Da Silva (1984), Andrade Lima et al. (1985), surgem as primeiras aplicações do método GPT, onde os funcionais estudados (temperatura média do refrigerante e temperatura do refrigerante na saída do canal) foram perturbados com relação a parâmetros termoidrúlicos típicos (calor específico, massa específica, coeficiente de transferência de calor por convecção e intensidade da fonte térmica)

Problemas de alta complexidade foram então abordados pelo Método Diferencial, onde se destacam os trabalhos de Andrade Lima (1990). O mesmo obteve uma expressão para função importância e para os coeficientes de sensibilidade (temperatura próxima a região central da barra de combustível, temperatura média do refrigerante e sua entalpia média), baseados no modelo termoidrúlico do núcleo de um reator PWR proposto por Stewart et al¹¹. (apud Andrade Lima et al., 1993) e incorporado dentro do código COBRA IV.

Mais recentemente, Blanco et al. (2001), empregam o formalismo GPT de segunda ordem no estudo da técnica de captura de nêutrons do boro (BNCT), com intuito de otimizar o uso da fonte e obter a validação da dosimetria computacional, como uma alternativa

¹¹ Stewart, C.W., Wheeler, C.L., Cena, R.J., Mcmonagle, CA., Cuta, JM. and Trent, D.S. COBRA-IV: The model and the method. Battelle/Pacific Northwest Laboratories/RichlandfWA/USA, BNWL - 2214/NPC - 14, 1977.

economicamente viável frente aos grandes custos computacionais dispendidos quando da utilização da Técnica Monte Carlo. Os resultados obtidos, apresentaram erros inferiores a 5% para uma análise de primeira ordem e menos de 1% quando efetuados até segunda ordem, demonstrando uma ótima concordância com método direto.

2.1.2. Campos de aplicação

Apesar dos bons resultados apresentados durante as quatro últimas décadas no estudo de núcleos de reatores e de sistemas termoidráulicos, os métodos perturbativos ainda são consideravelmente desconhecidos na maioria das áreas da ciência, resumindo-se a alguns poucos trabalhos publicados.

Lira et al. (1994 e 1998) realizaram alguns trabalhos empregando os métodos perturbativos em modelos de transferência de solutos no solo, bem como nos modelos da dinâmica da água no solo, onde, geralmente as equações governantes apresentam alto grau de não-linearidade. Bons resultados foram obtidos comprovando a total exequibilidade do formalismo nesta área de interesse. Baliño et al. (1995) trabalharam com sistemas fluidos, em uma rede hidráulica. Os resultados obtidos apresentaram uma boa concordância para curtos intervalos de tempo, característico do sistema em estudo: a análise de sensibilidade em golpes de ariete.

Outras aplicações foram realizadas em processos de otimizações de sistemas não-lineares e em processos eletroquímicos de neutralização ácido-base, onde a distância média de neutralidade foi escolhida como funcional de estudo (Albuquerque et al., 2001).

No entanto até o presente momento, nenhum trabalho foi encontrado referente à utilização do Formalismo Diferencial ou GPT em problemas de maximização da eficiência de sistemas geradores de energia elétrica a partir de células a combustível, mais precisamente de hidrogênio.

2.2. Células a Combustível

2.2.1. Noções gerais.

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos capazes de converter energia química de uma reação, diretamente em energia elétrica e calor. Sua eficiência pode alcançar marcas próximas à 50%, relativamente alta ao se comparar com outro tipo de conversor atualmente empregado (a combustão por exemplo). Por isto são consideradas freqüentemente como a tecnologia do futuro para um sem número de aplicações tanto na área automotiva (geração de energia estacionária contínua) como em aparelhos portáteis (Maher; Sadiq; 2005).

As citadas células diferem fortemente em diversos aspectos fundamentais em relação a simples acumuladores químicos. As baterias simplesmente acumulam carga, tendo, portanto, sua potência de resposta limitada à quantidade de reagentes armazenados no seu interior, cessando sua operação, após todos eles terem sido consumidos. As células se apresentam como aparelhos conversores, que teoricamente podem produzir tanta eletricidade e calor quanto combustível e oxidante lhes forem fornecidos.

Obviamente que a corrosão dos seus componentes e outros desgastes naturais limitam seu funcionamento. Mesmo assim em determinadas faixas de demandas de potência as células se sobressaem, visto que :

- sua vida útil é bem superior ao de uma bateria (algo em torno de 10 a 15 anos contra 2 a 5 horas de uso contínuo da bateria);
- sua instalação é externa, não necessitando de cuidados especiais no que diz respeito à climatização;
- possui maior flexibilidade de expansão na sua autonomia, uma vez que basta apenas adicionar novos reservatórios de combustível;
- permitem seu monitoramento e controle remoto, o que não ocorre com baterias;
- possuem maior faixa térmica operacional ($-40^{\circ}\text{C} \sim +80^{\circ}\text{C}$).

Uma unidade basicamente é constituída por três elementos fundamentais, a saber:

- Eletrodo positivo (ânodo);
- Eletrodo negativo (cátodo);
- Eletrólito (fina membrana).

Na Figura 2.1 pode-se observar a disposição de cada um destes componentes em uma unidade básica de célula a combustível. O eletrólito ocupa a posição central, contido entre duas camadas porosas de grafite que constituem os eletrodos; a este conjunto denomina-se de MEA (*Membrane Eletrolite Assembly*).

Lateralmente, dois canais, posicionados um do lado esquerdo da membrana e outro do lado direito, fornecem combustível e gás oxidante respectivamente. O combustível, passando através do ânodo, sofre redução, enquanto que o oxidante ao se difundir pelo cátodo sofre oxidação, resultando desta reação a quebra da molécula do combustível formando íons H^+ .

O sentido da corrente iônica (cargas positivas ou negativas) irá depender do tipo de combustível utilizado, porém independentemente do sentido dos portadores, estas cargas serão coletadas pelo circuito externo constituído pela armadura metálica da célula, gerando assim uma corrente elétrica contínua.

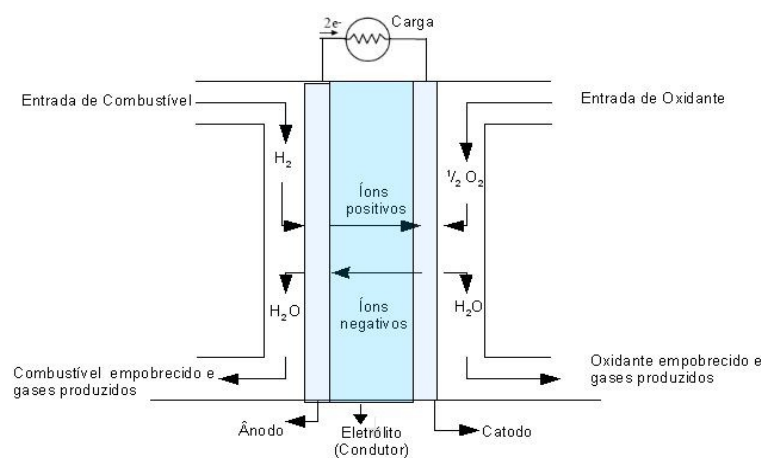


Figura 2.1: Modelo esquemático de uma MEA.

2.2.2. Tipos de células

Appleby e Foulkes (1989) notaram que, em princípio, qualquer substância capaz de sofrer oxidação e que possa ser bombeada de forma contínua, como um líquido ou gás, poderia ser queimada galvânicamente em uma célula a combustível. De maneira similar, o oxidante também poderia ser qualquer fluido que pudesse sofrer redução a uma taxa satisfatória.

Assim sendo, o hidrogênio na sua forma gasosa apresenta-se como uma escolha ótima de combustível para a maioria das aplicações, uma vez que possui alta reatividade química quando utilizado com catalisadores adequados. Por outro lado, o oxigênio demonstra ser uma boa opção de redutor, haja visto sua fácil extração do ar atmosférico tornando-o economicamente viável.

O processo eletroquímico dentro de uma célula a combustível pode ser visto como uma eletrólise reversa, onde os gases O_2 e H_2 se juntam para formar H_2O e eletricidade.

No interior da célula, na região de contato entre o reagente, eletrólito e catalisadores (depositados nos poros dos eletrodos) se estabelece uma interface trifásica. Esta interface desempenha importante papel na performance eletroquímica da célula a combustível, principalmente naquelas que trabalham com eletrólitos líquidos.

Nestes tipos de células, os gases combustíveis sofrem difusão através dos poros do ânodo (que assumem a polaridade negativa) e os oxidantes através do cátodo (que assumem a polaridade positiva), se decompondo em prótons e elétrons ao passarem pelas superfícies ativas do catalisador, resultando em íons positivos ou negativos¹². Assim, caso a quantidade de líquido banhando os poros dos eletrodos seja excessiva, eles se dirão “molhados”, de tal maneira que impedem a passagem dos íons, reduzindo, conseqüentemente, sua capacidade de geração, efeito denominado *flooding* ou inundação.

¹² O sinal da corrente de íons formada vai depender do tipo de membrana utilizada.

Portanto, um delicado balanço deve ser mantido entre eletrodo, eletrólito e fases gasosas dentro dos poros do eletrodo. Neste sentido, estudos com diferentes graus de umidecimento foram realizados por Baschuk; Li (2000), Weng et al. (2006) e Galip (2007).

Os eletrodos são construídos de forma porosa objetivando o aumento na sua superfície de contato, local onde ocorrem os processos de ionização do combustível e do oxidante. Além desta função, os eletrodos, desempenham o importante papel de conduzir os íons resultantes da catálise, razão pela qual devem ser produzidos a partir de materiais de alta condutividade elétrica. Funcionando também como elemento separador para os volumes de gases reagentes e o eletrólito.

Esta separação, no entanto, deve ser parcial, pois se a permeabilidade à umidade for baixa, os eletrólitos podem se *desidratar*, (no caso destes serem do tipo sólido), ocasionando seu desgaste precoce. Por outro lado, a alta permeabilidade, poderá ocasionar seu inundamento prejudicando o seu funcionamento.

Assim, numa célula, a membrana eletrolítica não desempenha apenas o papel de condutor dos reagentes. Ela também é responsável pelo transporte de cargas iônicas completando o circuito eletrônico.

Uma grande variedade de células a combustível está atualmente em diversos estágios de desenvolvimento, podendo tais células serem classificadas nas mais diversas formas: quanto ao tipo de combinação combustível/oxidante utilizado; ora quanto à temperatura de funcionamento, e também quanto ao local de processamento do combustível (denominado de reforma interna ou externa) comentado mais adiante.

Entretanto a classificação mais usual diz respeito ao tipo de eletrólito utilizado, podendo ser definidas como :

1. Célula a Combustível de Membrana de Troca Protônica - *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (Células PEM)*;
2. Célula a Combustível Alkalina – *Alkaline Fuel Cell (AFC)*;

3. Célula a Combustível de Ácido Fosfórico - *Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC)*;
4. Célula a Combustível de Carbonato Fundido - *Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)*;
5. Célula a Combustível de Óxido Sólido a Temperatura Intermediária – *Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell (ITSOFC)*
6. Célula a Combustível Tubular de Óxido Sólido - *Tubular Solid Oxide Fuel Cell (TSOFC)*

O regime térmico médio operacional dos modelos acima descritos variam em torno de:

- ~ 80°C para Células PEM;
- ~ 100°C para AFC;
- ~ 200°C para PAFC;
- ~ 650°C para MCFC;
- ~ 800°C para ITSOFC;
- ~ 1000°C para TSOFC.

A temperatura de operação desempenha importante papel na escolha do tipo de material a ser utilizado na confecção dos componentes das células e da membrana, bem como do tipo de combustível. À baixa temperatura, por exemplo, como ocorre nas células Células PEM, AFC e PAFC, o hidrogênio é o único combustível aceito e o catalizador utilizado geralmente deve ser à base de platina (Pt), o que encarece sua manufatura.

Outro cuidado essencial diz respeito a presença ou não de monóxido de carbono junto ao combustível, pois o mesmo reage com a platina nos eletrodos, diminuindo a eficiência da célula, efeito conhecido como *envenenamento*. Já em regime de altas temperaturas, como ocorre nas MCFC, ITSOFC e SOFC, existe uma maior flexibilização por parte do combustível. Da mesma forma, o catalizador também pode ser produzido de metal não-nobre, como por exemplo o níquel (Ni). Outro fator importante é que o monóxido de carbono já não mais se apresenta como um veneno. A Tabela 2.1 resume as principais diferenças entre cada um dos modelos.

Como foi previamente citada, a outra forma usual de caracterização de uma célula a

combustível consiste na sua classificação levando-se em conta a origem do fornecimento de H_2 a partir de outro combustível, processo este denominado de reforma do combustível. Caso este processamento ocorra no interior da própria célula ela é então denominada de *célula de reformador interno*, caso contrário diz-se *célula de reformador externo*.

Como o processo de reforma do H_2 é endotérmico, células que trabalham a temperaturas relativamente baixas (Células PEM, AFC e PAFC) necessitam de reformadores externos acoplados, quando alimentadas por combustíveis que não sejam o H_2 puro. Por outro lado, as que trabalham num regime de temperatura mais elevado (MCFC, ITSOFC e TSOFC) dispensam um reformador externo processando internamente o combustível.

Tabela 2.1: Principais características de cada modelo de célula a combustível.

	Células PEM	AFC	PAFC	MCFC	ITSOFC	TSOFC
Eletrólito	Membrana de troca iônica	Hidróxido de Potássio	Ácido fosfórico imobilizado	Carbonato líquido imobilizado	Cerâmica	Cerâmica
Temperatura de operação	80°C	65 - 220°C	205°C	650°C	600 - 800°C	800 - 1000°C
Carga transportada	H^+	OH^-	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}	O^{2-}
Reformador externo para CH_4	sim	sim	sim	não	não	não
Constituinte principal da célula.	Carbono	Carbono	Grafite	Aço inox	Cerâmica	Cerâmica
Catalisador	Platina (Pt)	Platina (Pt)	Platina (Pt)	Níquel (Ni)	Perovisquita	Perovisquita
Administração da água resultante	evaporada	evaporada	evaporada	Produto gasoso	Produto gasoso	Produto gasoso

Fonte: Fuel Cell Handbook (2000)

2.2.3. Célula a Combustível de Membrana de Troca Protônica - *Polymer Electrolyte Fuel Cell (Células PEM)*

Células a combustível de eletrólito polimérico de troca de prótons (Células PEM),

consistem em um conjunto composto por uma membrana polimérica perflurionada de ácido sulfônico e de dois eletrodos a base de carbono impregnado com platina (ver Figura 2.2) contidos entre duas placas bipolares de grafite, as quais servem como condutores para cargas provenientes da reação química.

Este tipo de célula destaca-se das demais por apresentar uma alta densidade de corrente, baixa temperatura de operação (entre $60^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$, o que permite rápida entrada em funcionamento) e pelo fato de a membrana utilizada ser sólida, facilitando assim seu manuseio e dimensionamento. É portanto, a mais indicada em aplicações para a geração estacionária de energia elétrica para uso residencial, comercial e industrial, bem como para a geração de energia nos meios de transporte, em substituição ao motor de combustão interna, em caminhões, automóveis, trens, navios e aviões. É indicado também para a alimentação de equipamentos eletro-eletrônicos em substituição às baterias, nos telefones celulares, computadores, calculadoras, entre outros (ver Figura 2.3).

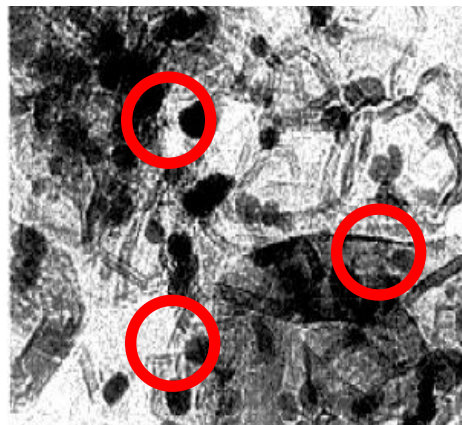


Figura 2.2: Eletrodo de grafite impregnado com partículas de platina .



Figura 2.3: Celular equipado com célula a combustível do tipo PEM.

Um outro fator, a favor das Células PEM, e que deve ser levado em consideração é o fato de que o líquido usado como umidificador das membranas poliméricas é simplesmente a água, o que diminui consideravelmente o desgaste das células, diminuindo assim gastos com manutenções preventivas, em comparação com os demais modelos, que muitas vezes utilizam substâncias corrosivas.

A membrana polimérica, quando corretamente umedecida, torna-se um excelente condutor de prótons o que permite o correto fluxo das cargas no circuito, possibilitando atingir alta intensidade de corrente operacional. Todavia, caso o devido cuidado na administração da água não seja tomado, percebe-se uma significativa perda na sua eficiência (Galip, 2007).

O excesso de hidratação inunda os poros impedindo o processo de troca iônica. Por outro lado, a falta de umidade provoca diminuição na corrente circulante devido ao aumento na resistência interna da membrana, elevando suas perdas por efeito ôhmico, além de oferecer riscos devido à possibilidade de ruptura da membrana.

Portanto, para se obter uma máxima potência e conseqüente redução nos custos do kWh, um dos pontos cruciais no projeto de otimização de uma Células PEM, deve-se levar em conta duas importantes questões (Berning, 2003) :

- a administração da água;
- as limitações nos transportes de massas e o controle na sua temperatura.

Uma das áreas mais promissoras para aplicações de células a combustível atualmente no Brasil, de acordo com o relatório de 2002 do Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE) do Ministério de Ciência e Tecnologia é a de sistemas para produção de energia elétrica de 5 kW a 200 kW para atender especialmente os casos de cargas essenciais, isto é, consumidores que necessitam de suprimento de energia elétrica com alto grau de confiabilidade, tais como empresas de telecomunicações, bancos, centros de pesquisa, hospitais, aeroportos, entre outros.

Nos últimos anos, diversos trabalhos têm sido desenvolvidos no sentido de maximizar sua eficiência. Bernardi¹³ (apud Berning, 2003) focou nos requerimentos do processo de umidificação dos gases para se manter o equilíbrio no balanço da água, desenvolvendo um modelo unidimensional isotérmico para Células PEM. Springer et al. (1991) contribuíram no entendimento dos processos numa Células PEM, propondo um modelo unidimensional isotérmico e estacionário que incluía variações no grau de hidratação, descobrindo que a razão entre o fluxo de moléculas de água e o fluxo de íons de hidrogênio era menor do que o indicado por meio de medidas do coeficiente eletro-osmótico. Enquanto os modelos matemáticos mais compreensivos foram desenvolvidos para Células PEM, Wang; Savinell¹⁴ (apud Berning, 2003), estudaram o envenenamento dos eletrodos por monóxido de carbono, fator preponderante no projeto de células que operam a baixas temperaturas. Mann; Amphlett (2000) desenvolveram um modelo simples para uma Células PEM, usando aproximações mecânicas e um grupo de parâmetros empíricos obtidos numa célula a combustível modelo Mark IV da BCS. Okada¹⁵ et al.(apud Berning, 2003) por sua vez, propuseram um modelo unidimensional, envolvendo difusão e processos eletro-osmóticos numa membrana, para discutir a importância da água em diversas condições de operação. Posteriormente, outros fatores foram levados em consideração no processo de modelagem das células, como a importância do cálculo do gradiente de temperatura e a influência da administração da água

13 Bernardi, D.M. Water balance calculations for solid polymer electrolyte fuel cells, J. Electrochem. Soc., 137, 3344-3345, 1990.

14 Wang, J.T, Savinell, R.F, Simulation studies on the fuel electrode of a H₂/O₂ polymer electrolyte fuel cell, Eletrochim. Acta, 37, 2737-2745, 1992.

15 Okada, T. Xie, G., Tanabe, Y, theory of water management at anode side of polymer electrolyte fuel cell membranes, J.Electroanal. Chem., 413, 49-65, 1996.

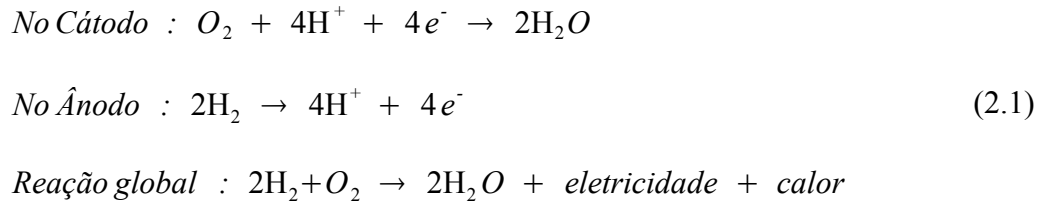
num modelo unidimensional, confirmando os estudos de Okada. A seguir modelos completamente bidimensionais levando em conta agora o fluxo em cada canal separadamente foram propostos. A administração da umidificação por meio de drenagem eletrosmótica também foi estudada incluindo também o transporte de massa e calor.

2.2.4. Modelo eletroquímico

Existem atualmente diversos modelos matemáticos que buscam prever o comportamento dinâmico de uma célula a combustível, cada qual levando em consideração diferentes fatores, tais como, o cálculo do transporte de massa, a transferência de calor, o grau de hidratação, etc. No entanto, fundamentalmente, todos eles se baseiam no mesmo princípio, o balanço eletroquímico dos potenciais das espécies geradas a partir da reação entre combustível e gás oxidante. Indicam assim, uma forte relação de dependência entre os parâmetros de modelagem com o tipo de combustível a ser utilizado, uma vez que para cada par *combustível + oxidante* observa-se-á uma equação característica para reação específica, envolvendo o balanço eletrônico dos potenciais.

Assim, no caso de uma célula a combustível de membrana de troca de prótons (Células PEM), onde o combustível utilizado é o H_2 puro e o agente oxidante, o O_2 proveniente do ar, a reação se processará de tal maneira que no ânodo (onde o combustível é injetado) ocorrerá ionização do gás H_2 em elétrons e íons H^+ e, conseqüente, desprendimento de energia, provocados pelo catalizador contido nos poros do eletrodo.

Por outro lado, no cátodo o O_2 fornecido como gás a ser oxidado, reage com elétrons provenientes do ânodo (que são transportados pela armadura externa da célula, visto que a membrana polimérica é impermeável aos elétrons) e os íons H^+ (estes transportados através da membrana) formando H_2O como produto final. Assim as equações parciais em cada eletrodo e a global serão dadas pela Equação 2.1



verificando-se a ausência de emissão de gases poluentes.

Para o cálculo do seu rendimento operacional, ou seja a tensão útil fornecida pela célula, deve se levar em conta o balanço energético existente entre as perdas ocasionadas pelo desvio do estado de equilíbrio termodinâmico e o valor nominal da tensão ideal fornecida pela célula. Tal valor é definido por meio da equação de Nernst, que nas condições normais de temperatura e pressão¹⁶, pode ser expressa pela Equação 2.2 (maiores detalhes consultar Fuel Cell Handbook (2000))

$$\begin{aligned}
E_{Nernst} &= E^0 + \left(\frac{RT}{2\mathcal{F}} \right) \ln \left[\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right] + \frac{(RT)}{2\mathcal{F}} \frac{1}{2} \ln [P_{O_2}] = \\
&= 1,229 - (8,5 \times 10^{-4})(T - 298,15) + (4,308 \times 10^{-5})T \left(\ln(P_{H_2}) + \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{2} \ln(P_{O_2}) \right)
\end{aligned} \tag{2.2}$$

onde:

E_{Nernst} é o tensão com circuito aberto (V)

E^0 é a tensão de referência¹⁷ dada pela energia livre de Gibbs da reação de formação de um mol de água descrito pela Equação 2.1;

R a constante universal dos gases (8,314 J/mol K);

T a temperatura absoluta da célula (K);

$\mathcal{F}$ a constante de Faraday (96.485 C/mol);

¹⁶ CNTP (100 kPa (= 1 atm) e T = 273,15 K)

¹⁷ A tensão de referência E^0 pode ser obtida considerando-se como reversível o processo descrito pela Equação 2.1, ou seja que toda energia livre de Gibbs de formação por mol ($\Delta \bar{g}_f$) será convertida em trabalho realizado na movimentação das cargas elétrica dentro da célula. Assim, para um mol de H_2 utilizado será observado uma corrente de $-2N_{Av}$ elétrons (onde N_{Av} representa o número de Avogadro) de tal forma que :

$$\text{trabalho elétrico} = \text{carga} \times \text{tensão} = -2N_{Av} E^0 = -2\mathcal{F} E^0 = \Delta \bar{g}_f \text{ e portanto: } E^0 = -\frac{\Delta \bar{g}_f}{2\mathcal{F}}.$$

Observa-se um valor aproximado de 1,229 V para E^0 quando da reação resultar apenas água como produto final e de 1,18 V no caso de além da água houver emissão de vapor d'água.

P_{H_2} a pressão parcial do $H_2(atm)$;

P_{O_2} a pressão parcial do $O_2(atm)$;

P_{H_2O} a pressão de saturação da $H_2O(atm)$.

A tensão útil (V_{cell}), será então obtida da diferença entre o valor de referência (E_{Nernst}) e as tensões negativas que representam os termos de perdas irreversíveis, sendo os mais importantes destes os referentes às tensões:

- **de ativação** (V_{act});
- **por perdas ôhmicas** (V_{ohmica});
- **de concentração** (V_{conc});

No gráfico da Figura 2.4, pode-se observar o comportamento da tensão útil fornecida por uma célula em relação à variação na sua densidade de corrente.

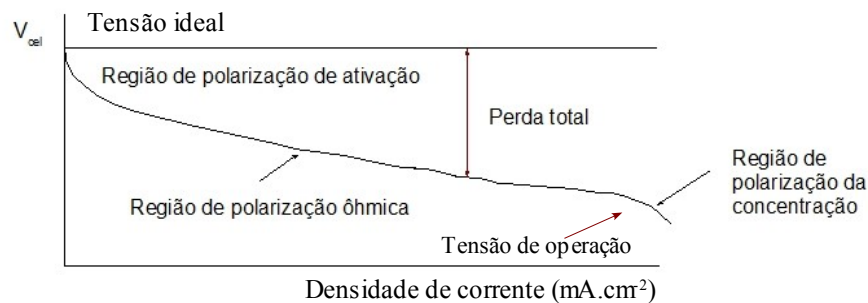


Figura 2.4: Tensão útil de uma célula a combustível.

Uma breve definição destas tensões se faz portanto necessária.

Tensão de Ativação (V_{act}): No regime de baixa densidade de corrente, um dos principais fatores da diminuição da tensão útil se deve ao efeito provocado pela barreira de ativação existente entre as espécies envolvidas, o qual é denominado barreira de potencial de ativação. Esta, por sua vez, está intimamente relacionada com a taxa de atividade eletroquímica dos eletrodos, podendo, por conseguinte, para fim de facilitar seu

equacionamento, ser dividido em duas partes, uma relativa à tensão resultante no ânodo e outra referente à resultante no cátodo. As expressões, empíricas, para ambas as tensões são dadas abaixo¹⁸:

$$\begin{aligned}\eta_{act}^{\hat{a}nodo} &= -\frac{\Delta G_{ec}}{2\mathcal{F}} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln(4\mathcal{F}Ak_a^0C_{H_2}^*) - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln(J) \\ \eta_{act}^{cátodo} &= \frac{RT}{a_c z \mathcal{F}} \left[\ln \left(z \mathcal{F} Ak_c^0 e^{\left(\frac{-\Delta G_e}{RT}\right)} (C_{O_2}^*)^{(1-a_c)} (C_{H^+}^*)^{(1-a_c)} (C_{H_2O}^*)^{a_c} \right) - \ln(J) \right]\end{aligned}\quad (2.3)$$

onde:

$\eta_{act}^{\hat{a}nodo}$ é a tensão devida ao potencial criado no eletrodo negativo (V);

$\eta_{act}^{cátodo}$, a tensão devida ao potencial criado no eletrodo positivo (V);

ΔG_e , a energia livre padrão do cátodo ($J.mol^{-1}$);

ΔG_{ec} , a energia livre padrão de sorção química do estado gasoso ($J.mol^{-1}$);

A , a área da superfície de contato da célula (cm^2);

k_a^0 , constante intrínseca da reação para o ânodo ($cm.s^{-1}$);

k_c^0 , constante intrínseca da reação para o cátodo ($cm.s^{-1}$);

$C_{H_2}^*$, concentração de hidrogênio na fase líquida na interface ânodo-gás ($mol.cm^{-3}$);

$C_{H_2O}^*$, concentração de água no cátodo na interface membrana-gás ($mol.cm^{-3}$);

$C_{O_2}^*$, concentração de oxigênio no cátodo na interface membrana-gás ($mol.cm^{-3}$);

J , a densidade de corrente ($A.cm^{-2}$);

a_c , o parâmetro, adimensional, para atividade química do cátodo.

Assim, uma forma compacta envolvendo ambas as contribuições pode ser obtida a partir da Equação 2.3, que fornece:

$$V_{act} = -\left[\xi_1 + \xi_2 T + \xi_3 T \ln(C_{O_2}^*) + \xi_4 T \ln(i_{FC})\right] \quad (2.4)$$

onde:

¹⁸ Para maiores detalhes da obtenção das equações empíricas consultar Maher et al. (2005) e Fuel Cell Handbook (2000).

$$\xi_1 = -\left(\frac{\Delta G_e}{a_c z \mathcal{F}} + \frac{\Delta G_{ec}}{2 \mathcal{F}}\right)$$

$$\xi_2 = \frac{R}{a_c z \mathcal{F}} \ln \left[z \mathcal{F} A k_c^0 (C_{H^+}^*)^{(1-a_c)} (C_{H_2O}^*)^{a_c} \right] + \frac{R}{2 \mathcal{F}} \left[(4 \mathcal{F} A k_a^0 C_{H_2}^*) \right]$$

$$\xi_3 = \frac{R}{a_c z \mathcal{F}} (1 - a_c)$$

$$\xi_4 = -\left(\frac{R}{a_c z \mathcal{F}} + \frac{R}{2 \mathcal{F}}\right)$$

ξ_i são os parâmetros semi-empíricos relacionados ao cálculo do potencial de ativação e z o número de equivalentes envolvidos na reação do cátodo.

Tensão Ôhmica ($V_{\text{ôhmica}}$): As perdas por efeito ôhmico decorrem da resistência intrínseca dos materiais constituintes da própria célula a combustível, tanto da membrana eletrolítica por onde fluem os íons H^+ , quanto das partes metálicas da armadura externa que são responsáveis pelo transporte de elétrons. São portanto equacionadas como se segue:

$$V_{\text{ôhmica}} = R_{\text{Tot}} i_{FC} \quad (2.5)$$

sendo : $R_{\text{Tot}} \equiv R_{\text{int}} + R_{\text{ext}}$

onde R_{ext} representa a resistência da armadura externa da célula e R_{int} a resistência elétrica da membrana, uma complicada função de diversos parâmetros como temperatura, grau de hidratação e pressão, bem como da corrente elétrica que percorre a célula. Uma forma alternativa de se obter R_{int} , levando em consideração alguns parâmetros fixos em seu ponto ótimo, deriva da expressão da resistividade elétrica dada por (ver Fuel Cell Handbook (2000)):

$$R_{\text{int}} = \frac{\rho_M l}{A} \quad (2.6)$$

sendo:

$$\rho_M = \frac{181,6 \left[1 + 0,03 \left(\frac{i_{FC}}{A} \right) + 0,062 \left(\frac{T}{303} \right)^2 \left(\frac{i_{FC}}{A} \right)^{2,5} \right]}{\left[\psi - 0,634 - 3 \left(\frac{i_{FC}}{A} \right) \right] e^{\left[4,18 \left(\frac{T-303}{T} \right) \right]}}$$

onde:

ρ_M representa a resistividade específica da membrana (Ωm);

i_{FC} , a corrente da célula (A);

l , espessura da membrana polimérica (μm);

ψ , um coeficiente paramétrico empírico adimensional ajustável que admite valor mínimo de 14 e máximo de 24.

Tensão devida à Concentração (V_{conc}): Este efeito se verifica principalmente em regiões de baixa densidade de corrente devido ao gradiente de concentração que se forma na vizinhança do conjunto **membrana + eletrodo** durante a reação, o qual dificulta o processo de difusão dos gases através dos poros dos eletrodos até a área de reação eletroquímica.

Tal gradiente é provocado pela incapacidade de se manter constante a concentração dos reagentes nas vizinhanças dos eletrodos e eletrólito. Diversos fatores podem contribuir para sua formação, tais como a baixa difusividade dos gases nos poros do eletrodo, solução/dissolução de reagentes/produtos dentro/fora do eletrólito ou a difusão dos reagentes/ produtos através do eletrólito indo/vindo do local onde ocorre a reação. Assim, essa perda pode ser equacionada como:

$$V_{conc} = -\frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln\left(1 - \frac{J}{J_{m\acute{a}x}}\right) \quad (2.7)$$

Logo, a tensão útil fornecida por uma célula incluindo as perdas por polarização, concentração e efeito ôhmico será :

$$V_{cell} = E_{Nernst} - V_{act} - V_{ohmica} - V_{conc} \quad (2.8)$$

E para uma pilha contendo n células a tensão resultante (V_{stack}) fornecida será:

$$V_{stack} = n V_{cell} \quad (2.9)$$

3. METODOLOGIA.

3.1. Modelo eletroquímico da Célula PEM em estudo

3.1.1. Considerações gerais

No processo de modelagem de um experimento, seja ele de caráter físico, biológico ou social, um dos pontos cruciais diz respeito a correta escolha das variáveis e parâmetros que possam explicar, dentro de um intervalo de confiança aceito, a dinâmica do sistema. O que geralmente se torna muito complicado, senão impossível, a depender do número de graus de liberdade existente. Assim condições iniciais e de contorno devem, portanto, ser impostas no intuito de viabilizar uma análise .

O modelo descrito neste trabalho, foi o proposto por Amphlett et al. (1996) em estudos numa PEMFC modelo Mark IV de 500W da BCS Technology, com alterações devidas a Corrêa et al (2005) .

3.1.2. Descrição, considerações e condições de contorno impostas ao modelo.

As seguintes considerações serão impostas ao modelo em estudo:

- Temperatura da membrana (T) constante;
- Pressão dos reagentes constante;
- Corrente máxima permitida $i_{m\acute{a}x}$ constante.

Assim, a equação que representa o comportamento eletroquímico estático da PEMFC será a mesma que dada pela Equação 2.8 e a análise dinâmica do processo poderá ser implementada a partir da observação no transitório causado tanto pela tensão de ativação quanto pela tensão de concentração, devido ao efeito de dupla camada existente no contato entre dois materiais quaisquer.

Este efeito característico favorece o acúmulo de cargas nas vizinhanças do contato, o

qual passa a se portar como um elemento capacitivo. Vale salientar que por se tratar de um fenômeno de caráter capacitivo inerente à tensão de ativação e de concentração, as perdas ôhmicas não são consideradas no termo transitório, participando apenas como um elemento dissipativo praticamente constante

Assim o circuito equivalente do modelo proposto por Corrêa et al., pode ser descrito como o dado na Figura 3.1:

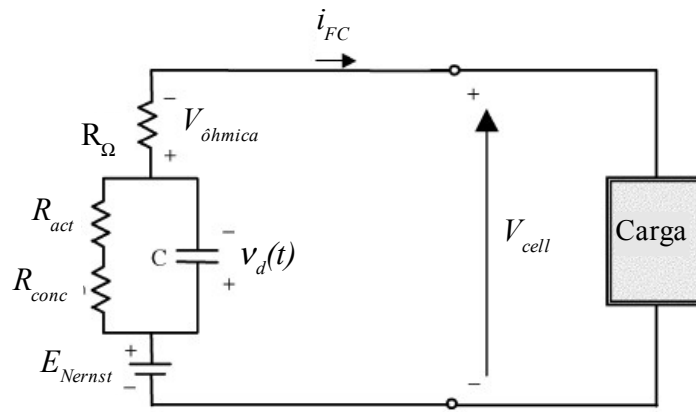


Figura 3.1: Esquema elétrico equivalente utilizado na modelagem dinâmica da tensão de uma célula .

A tensão nos terminais do capacitor (C), pode ser obtida aplicando-se a 1ª e 2ª Lei de Kirchhoff ao circuito, conseqüentemente têm-se :

$$\frac{d}{dt}v_d(t) - \frac{1}{C}i_{FC} + \frac{1}{\tau}v_d(t) = 0 \quad (3.1)$$

onde : $\tau = R_{eq}C$ e $R_{eq} = R_{act} + R_{conc}$

A Equação 2.8 que fornece a tensão útil de uma célula no regime estático, poderá agora ser reescrita substituindo-se os termos referentes à tensão de concentração e a de ativação pelo termo com dependência temporal $v_d(t)$, como se segue:

$$V_{cell} = E_{Nerst} - V_{ohmica} - v_d(t) \quad (3.2)$$

onde a tensão de origem puramente resistiva não contribui para o comportamento transitório

da tensão na célula que é devido ao efeito capacitivo.

3.1.3. Solução analítica da equação diferencial governante

A Equação 3.1 anteriormente descrita pode ser resolvida por diversos métodos, no entanto lembrando que durante o estado transitório do circuito proposto, alguns parâmetros podem ser considerados constantes (como a corrente i_{FC} , a capacitância C e a constante de tempo τ , uma vez fixada i_{FC}), torna-se bastante simples a sua solução, sendo dada por:

$$v_d(t) = R_{eq} i_{FC} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad (3.3)$$

onde “ e ” é o número de Néper¹⁹, base dos logaritmos naturais.

3.2. Determinação do coeficiente de sensibilidade – Formalismo Diferencial 1ª e 2ª ordem

3.2.1. Expansão de 1ª ordem.

Nesta seção, apenas serão levadas em conta perturbações de primeira ordem no processo de obtenção dos operadores derivados e adjuntos para o cálculo dos coeficientes de sensibilidade, aplicando-se o Método Diferencial. A posteriori, a discussão dos resultados obtidos será feita. Já os cálculos envolvendo aproximações de ordem superior serão examinados oportunamente na Seção 3.3.

¹⁹ $e = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} = 2,7182818284590452353602874...$

3.2.1.1. Método Diferencial

A idéia principal deste método se apóia na substituição dos termos derivados, que aparecem naturalmente ao se aplicar a sistemática perturbativa, pelos termos fonte derivados em conjunto com os termos provenientes das funções adjuntas. Reduzindo significativamente o tempo computacional empregado. Para tanto, o sistema de equações governante, será reescrito como definido na Equação A.1 do Apêndice A. Sendo em seguida utilizado para a obtenção dos operadores $\mathbf{H}^*$ e $\mathbf{H}$ peças fundamentais na construção do diferencial do funcional resposta $\delta \mathbf{R}(\tilde{\mathbf{f}}, \tilde{\mathbf{p}})$.

3.2.1.1.1. Equação derivada

Pode-se escrever para a expressão da tensão variável v_d dada pela Equação 3.1, o sistema generalizado, definido na Equação A.1 do Apêndice A, como:

$$\vec{m}(v_d; \vec{p}) = \frac{dv_d}{dt}(t) + \frac{1}{\tau}v_d(t) - \frac{1}{C}i_{FC} = \vec{0} \quad (3.4)$$

onde o vetor de estado, o vetor dos parâmetros e o vetor espaço de fase são definidos por:

$$\begin{aligned} \vec{f} &= [v_d]^T \\ \vec{p} &= [C ; i_{FC} ; \xi_1 ; \xi_2 ; \xi_3 ; \xi_4 ; T ; c_{O_2} ; B ; J_{m\acute{a}x} ; A ; i_{m\acute{a}x}]^T \\ \vec{r} &= [t]^T \end{aligned} \quad (3.5)$$

Entretanto, para correta determinação dos operadores $\mathbf{H}$ e $\mathbf{H}^*$, deve-se explicitar a dependência de τ em relação a C , i_{FC} , ξ_1 e ξ_4 visto que²⁰:

²⁰ A corrente no capacitor pode ser desconsiderada para efeito de cálculo.

$$\begin{aligned}
\tau &= CR_{eq} = C \left(\frac{V_{act} + V_{con}}{i_{FC}} \right) \\
&= - \frac{C}{i_{FC}} \left[\xi_1 + \pi + \xi_4 T \ln(i_{FC}) + B \ln \left(1 - \frac{i_{FC}}{i_{máx}} \right) \right] \\
&= - \frac{C}{i_{FC}} \Gamma
\end{aligned} \tag{3.6}$$

onde:

$$\begin{aligned}
\pi &\equiv \xi_2 T + \xi_3 T \ln(c_{O_2}) \\
\Gamma &\equiv -(V_{act} + V_{con}) = \left[\xi_1 + \pi + \xi_4 T \ln(i_{FC}) + B \ln \left(1 - \frac{i_{FC}}{i_{máx}} \right) \right] \\
B &= \frac{-RT}{n \mathcal{F}}
\end{aligned} \tag{3.7}$$

sendo $B(V)$ um parâmetro que depende do tipo de combustível²¹.

Assim, o operador derivada $\mathbf{H}$, definido de acordo com Equação A.11 do Apêndice A, será dado por:

$$\mathbf{H} = \frac{d}{dt}(\cdot) - \frac{i_{FC}}{C \Gamma}(\cdot) \tag{3.8}$$

Por sua vez, de posse da Equação 3.4 e já tendo definido o vetor dos parâmetros p_i na Equação 3.5²², o termo fonte da equação derivada poderá ser obtido de acordo com a Equação A.13²³:

$$\mathbf{S}_{(i)} = \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/i} \frac{\nu_d}{\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right) \frac{i_{FC} \nu_d}{\Gamma} + \frac{i_{FC} \nu_d}{C} \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/i} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i} i_{FC} + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/i} \tag{3.9}$$

21 Uma vez que o número de moles de elétrons despendido por reação varia de combustível para combustível, para o oxigênio, por exemplo, será $B = \frac{RT}{4 \mathcal{F}}$

22 Como será posteriormente descrito, os parâmetros de interesse são: $p_i = C, i_{FC}, \xi_1, \xi_4$

23 Para maiores detalhes, consultar desenvolvimento no Apêndice B no tópico: Obtenção do termo $\mathbf{S}_{(i)}$

Conseqüentemente, a equação derivada, definida pela Equação A.12, será escrita como:

$$\frac{d v_{d/i}(t)}{dt} - \frac{i_{FC}}{C \Gamma} v_{d/i}(t) = S_{(i)} \quad (3.10)$$

sujeita a : $v_{0/i} = v_{d/i}(t = 0)$

3.2.1.2. Equação Adjunta

O sistema adjunto, necessário para a eliminação da dependência de $\vec{f}$ em relação aos i -ésimos parâmetros, será obtido de acordo com a definição dada pela Equação A.15, ou seja deve-se encontrar o operador $\mathbf{H}^*$, as funções $\vec{f}^*$ e o concomitante bilinear $P(\vec{f}^*, \vec{f}_{/i})$ tais que satisfaçam a relação:

$$\langle \vec{f}_{/i} \mathbf{H}^* \vec{f}^* \rangle = \langle \vec{f}^* \mathbf{H} \vec{f}_{/i} \rangle + P(\vec{f}^*, \vec{f}_{/i})$$

onde a integração será realizada para cada termo $\langle \vec{f}^* \mathbf{H} \vec{f}_{/i} \rangle$, no espaço de fase para todo $t' \in [t_0, t_f]$, para cada vetor de estado.

Logo, aplicando-se ao modelo em questão pode-se escrever:

$$\begin{aligned} \langle v_{d/i} \mathbf{H}^* v_d^* \rangle &= \langle v_d^* \mathbf{H} v_{d/i} \rangle + P(\vec{f}^*, \vec{f}_{/i}) \\ &= \left\langle v_d^*(t) \left[\frac{d}{dt}(\cdot) - \frac{i_{FC}}{C \Gamma}(\cdot) \right] v_{d/i}(t) \right\rangle + P_1(\vec{f}^*, \vec{f}_{/i}) \end{aligned} \quad (3.11)$$

O operador adjunto pode ser finalmente determinado por (ver Equação B.15B):

$$\mathbf{H}^* = - \frac{d}{dt}(\cdot) - \frac{i_{FC}}{C\Gamma}(\cdot) \quad (3.12)$$

Conseqüentemente, a equação adjunta do sistema será dada por (ver Equações B.25 e B.26):

$$\begin{aligned} \mathbf{H}^* \vec{f}^* &= \mathbf{S}^\dagger \\ - \frac{d}{dt} v_d^* - \frac{i_{FC}}{C\Gamma} v_d^* &= \mathbf{S}^\dagger \end{aligned} \quad (3.13)$$

onde $\mathbf{S}^\dagger$ é uma função conhecida e determinada de acordo com o funcional em análise.

$$\bar{v}_d = \langle \mathbf{S}^\dagger v_d \rangle = \int_0^\tau \left(\frac{1}{\tau} v_d \right) dt \quad (3.14)$$

Assim, como neste caso em que o funcional em estudo é a tensão média $\bar{v}_d$ após uma pequena perturbação no circuito representado na Figura 3.1, $\mathbf{S}^\dagger$ será, observando a Equação 3.14, dado por : $\mathbf{S}^\dagger = \frac{1}{\tau}$.

E o termo bilinear será determinado, por meio da comparação direta entre os termos resultantes da integração dada pela Equação 3.11 com a expressão $\langle \vec{f}_{/i} \mathbf{H}^* \vec{f}^* \rangle$, onde se pode observar que o concomitante na realidade se trata do próprio resíduo desta integração. Em seguida são aplicadas as condições de contorno. Logo, com um pouco de manipulação algébrica (para maiores esclarecimentos, ver o tópico “Obtenção do operador $\mathbf{H}^*$ ” no Apêndice B), tem-se que:

$$P(\vec{f}^*, \vec{f}_{/i}) = (v_d^* v_{d/i}) \Big|_0^\tau \quad (3.15)$$

O qual se torna:

$$P(\vec{f}^*, \vec{f}_{/i}) = - (v_d^* v_{0/i}) = 0 \quad (3.16)$$

após serem efetuados os cálculos nos limites superior e inferior juntamente com as condições de contorno, já que todos os termos derivados se anulam para $t=0$. Desta maneira eliminam-se as derivadas do sistema adjunto e a dependência desconhecida de v_d^* em $t = \tau$ da expressão do concomitante anteriormente obtidos, como mostrado na Equação 3.15.

$$v_d^*(t = \tau) = 0 \quad (3.17)$$

Uma vez de posse dos elementos do sistema adjunto dado pela Equação 3.13, o valor do funcional v_d^* pode ser então calculado, resultando em:

$$v_d^*(t) = 1 - e^{\left(\frac{t}{\tau} - 1\right)} \quad (3.18)$$

Finalmente, os coeficientes de sensibilidade de 1ª ordem poderão ser calculados com auxílio da Equação A.19, uma vez que todos os termos envolvidos já são conhecidos, resultando em:

$$\delta R(\vec{S}^\dagger, v_d) = \sum_{i=1}^4 \delta p_i \left[\langle \vec{S}^\dagger_{/i} v_d \rangle + \langle v_d^* \vec{S}_{(i)} \rangle \right] \quad (3.19)$$

3.3. Expansão de 2ª ordem

Problemas com alto grau de não-linearidade dificilmente serão bem quantificados por meio de aproximações de primeira ordem, tornando-se claro nestes casos a necessidade de aproximações de ordem superior. Assim, a busca por maior exatidão no cálculo dos coeficientes de sensibilidade naturalmente acarreta em um inevitável acréscimo de novos termos anteriormente desprezados, tornando o processo de obtenção dos novos coeficientes bastante extenso. Um outro fator negativo no que se refere ao tempo computacional é o fato de que certos termos derivados do funcional em análise não podem mais ser eliminados, implicando no cálculo de cada i -ésima componente em questão, fato que não se observa em uma análise de primeira ordem.

3.3.1. Método Diferencial

O mesmo procedimento anteriormente dado na análise de 1ª ordem será observado nesta etapa, acrescido obviamente do cálculo dos termos de ordem superior descritos pela Equação A.34 do Apêndice A, assim o novo sistema a ser verificado será dado por:

$$\begin{cases} \mathbf{H} \vec{f}_{/i} = \mathbf{S}_{(i)} \\ \mathbf{H} \vec{f}_{/ij} = \mathbf{S}_{(ij)} \end{cases}$$

Logo:

$$\begin{cases} \mathbf{H} \mathbf{v}_{d/i} = \mathbf{S}_{(i)} \\ \mathbf{H} \mathbf{v}_{d/ij} = \mathbf{S}_{(ij)} \end{cases} \quad (3.20)$$

onde :

$$\vec{f}_{/ij} = [\mathbf{v}_{/ij}] \quad (3.21)$$

O operador $\mathbf{H}$ permanece sendo o mesmo anteriormente obtido e dado pela Equação 3.12, conseqüentemente:

$$\begin{aligned} \mathbf{H} \vec{f}_{/ij} &= \left[\frac{d}{dt}(\cdot) - \frac{i_{FC}}{C \Gamma}(\cdot) \right] \mathbf{v}_{/ij} \\ &= \frac{d}{dt} \mathbf{v}_{/ij} - \frac{i_{FC}}{C \Gamma} \mathbf{v}_{/ij} = \mathbf{S}_{(ij)} \end{aligned} \quad (3.22)$$

onde $\mathbf{S}_{(ij)}$, será obtido da relação:

$$\mathbf{S}_{(ij)} = - \left[\frac{\partial^2 \vec{m}}{\partial p_i \partial p_j} + \mathbf{E}_i \frac{\partial \vec{f}}{\partial p_j} + \mathbf{E}_j \frac{\partial \vec{f}}{\partial p_i} + \sum_{k=1}^K \mathbf{D} \left(\frac{\partial \vec{f}^{(k)}}{\partial p_j} \right) \mathbf{\Omega}^{(k)} \frac{\partial \vec{f}}{\partial p_i} \right] \quad (3.23)$$

sendo cada termo entre os colchetes, definidos pelas Equações A.31, A.32 e A.33, dado por:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 \vec{m}}{\partial p_j \partial p_i} &= \frac{\partial}{\partial p_j} [-\mathbf{S}_{(i)}] \\
&= - \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC} \frac{v_d}{\Gamma} - \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/j} \frac{v_d}{\Gamma} - \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC} v_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/j} \\
&\quad - \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/i} \frac{v_d}{\Gamma} - \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/ij} \frac{v_d}{\Gamma} - \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/i} v_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/j} \\
&\quad - \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC} v_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/i} - \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/j} v_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/i} - \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC} v_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/ij} \\
&\quad - \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC} - \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/j} - \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/i} - \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/ij}
\end{aligned} \tag{3.24}$$

$$\begin{aligned}
\Xi_i &= \frac{\bar{\partial}^2 \vec{m}}{\partial p_i \partial f_1} = \frac{\bar{\partial}}{\partial f_1} [-\mathbf{S}_{(i)}] = \frac{\bar{\partial}}{\partial v_d} [-\mathbf{S}_{(i)}] \\
&= - \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC} \left(\frac{1}{\Gamma} \right) - \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/i} \left(\frac{1}{\Gamma} \right) - \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC} \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/i}
\end{aligned} \tag{3.25}$$

$$\frac{\partial \vec{f}}{\partial p_i} = v_{d/i} \tag{3.26}$$

Expressões semelhantes serão obtidas em relação ao índice “ j ”. Por sua vez, o último termo da Equação 3.23 poderá então ser reescrito como (para maiores detalhes, ver Equações B.11, B.61, B.62 e B.63 no Apêndice B):

$$\begin{aligned}
\sum_{k=1}^K \mathbf{D} \left(\frac{\partial \vec{f}^{(k)}}{\partial p_j} \right) \mathbf{\Omega}^{(k)} \frac{\partial \vec{f}}{\partial p_i} &= \left[\frac{\partial v_d}{\partial p_j} \right] \left[\frac{\bar{\partial}^2 \vec{m}}{\partial v_d \partial v_d} \right] \left[\frac{\partial v_d}{\partial p_i} \right] \\
&= v_{d/j} \left(\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial v_d} \right) v_{d/i} = 0
\end{aligned} \tag{3.27}$$

Uma vez que $\mathbf{H}$ depende apenas em primeira ordem da variável v_d , finalmente tem-se:

$$\begin{aligned}
\mathbf{S}_{(ij)} = & - \left(\frac{1}{C} \right)_{/ij} i_{FC} \frac{\mathbf{v}_d}{F} - \left(\frac{1}{C} \right)_{/i} i_{FC/j} \frac{\mathbf{v}_d}{F} - \left(\frac{1}{C} \right)_{/i} i_{FC} \mathbf{v}_d \left(\frac{1}{F} \right)_{/j} \\
& - \left(\frac{1}{C} \right)_{/j} i_{FC/i} \frac{\mathbf{v}_d}{F} - \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/ij} \frac{\mathbf{v}_d}{F} - \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/i} \mathbf{v}_d \left(\frac{1}{F} \right)_{/j} \\
& - \left(\frac{1}{C} \right)_{/j} i_{FC} \mathbf{v}_d \left(\frac{1}{F} \right)_{/i} - \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/j} \mathbf{v}_d \left(\frac{1}{F} \right)_{/i} - \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC} \mathbf{v}_d \left(\frac{1}{F} \right)_{/ij} \\
& - \left(\frac{1}{C} \right)_{/ij} i_{FC} - \left(\frac{1}{C} \right)_{/i} i_{FC/j} - \left(\frac{1}{C} \right)_{/j} i_{FC/i} - \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/ij} \\
& - \left(\frac{1}{C} \right)_{/i} i_{FC} \left(\frac{1}{F} \right) - \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/i} \left(\frac{1}{F} \right) - \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC} \left(\frac{1}{F} \right)_{/i} \\
& - \left(\frac{1}{C} \right)_{/j} i_{FC} \left(\frac{1}{F} \right) - \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/j} \left(\frac{1}{F} \right) - \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC} \left(\frac{1}{F} \right)_{/j}
\end{aligned} \tag{3.28}$$

Então o sistema derivado de segunda ordem será dado por:

$$\begin{aligned}
\mathbf{H} \vec{f}_{/i} &= \frac{d}{dt} \mathbf{v}_{d/i}(t) - \frac{i_{FC}}{CF} \mathbf{v}_{d/i}(t) = \mathbf{S}_{(i)} \\
\mathbf{H} \vec{f}_{/ij} &= \frac{d}{dt} \mathbf{v}_{/ij}(t) - \frac{i_{FC}}{CF} \mathbf{v}_{/ij}(t) = \mathbf{S}_{(ij)}
\end{aligned} \tag{3.29}$$

sujeitos a:
$$\begin{cases} \mathbf{v}_{0/i} = \mathbf{v}_d(t = 0)_{/i} \\ \mathbf{v}_{0/ij} = \mathbf{v}_d(t = 0)_{/ij} \end{cases}$$

3.3.1.1. Equação Adjunta.

O sistema adjunto será:

$$\mathbf{H}^* \mathbf{v}_d^* = \mathbf{S}^\dagger \tag{3.30}$$

o qual deverá ser adjunto, simultaneamente as duas expressões dadas na Equação 3.20 :

$$\begin{cases} \mathbf{H} \mathbf{v}_{d/i} = \mathbf{S}_{(i)} \\ \mathbf{H} \mathbf{v}_{d/ij} = \mathbf{S}_{(ij)} \end{cases} \quad (3.12)$$

e satisfazendo as relações :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{v}_{d/i} \mathbf{H}^* \mathbf{v}_d^* \rangle &= \langle \mathbf{v}_d^* \mathbf{H} \mathbf{v}_{d/i} \rangle + \mathbf{P}_1(\mathbf{v}_d^*, \mathbf{v}_{d/i}) \\ \langle \mathbf{v}_{d/ij} \mathbf{H}^* \mathbf{v}_d^* \rangle &= \langle \mathbf{v}_d^* \mathbf{H} \vec{f}_{/ij} \rangle + \mathbf{P}_2(\mathbf{v}_d^*, \mathbf{v}_{d/ij}) \end{aligned} \quad (3.31)$$

Agora, notando que os termos de primeira ordem já foram anteriormente obtidos, e que $\mathbf{v}_d^*$ (já determinada) é a mesma para ambas as equações, resta então apenas calcular o novo concomitante $\mathbf{P}_2(\mathbf{v}_d^*, \mathbf{v}_{d/ij})$. Assim, da segunda expressão dada pela Equação 3.31 obtém-se :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{v}_{d/ij} \mathbf{H}^* \mathbf{v}_d^* \rangle &= \left\langle \mathbf{v}_d^* \left[\frac{d}{dt} \mathbf{v}_{ij} - \frac{i_{FC}}{C \Gamma} \mathbf{v}_{ij} \right] \right\rangle + \mathbf{P}_2(\mathbf{v}_d^*, \mathbf{v}_{d/ij}) \\ &= \left\langle \mathbf{v}_d^* \frac{d}{dt} \mathbf{v}_{/ji} \right\rangle - \frac{i_{FC}}{C \Gamma} \langle \mathbf{v}_d^* \cdot \mathbf{v}_{/ji} \rangle + \mathbf{P}_2(\mathbf{v}_d^*, \mathbf{v}_{d/ij}) \end{aligned} \quad (3.32)$$

Logo:

$$\mathbf{P}_2(\mathbf{v}_d^*, \mathbf{v}_{d/ij}) = -(\mathbf{v}_d^* \mathbf{v}_{0/ij}) = 0 \quad (3.33)$$

Uma vez que $\mathbf{v}_{0/ij} = \mathbf{v}_d(t=0)_{/ij} = 0$ (já que todas derivas calculadas em $t=0$ se anulam, maiores detalhes ver Equações B.20, B.21, B.23 e B.24), o sistema de equações adjuntas 3.31 resulta em :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{v}_{d/i} \mathbf{S}^\dagger \rangle &= \langle \mathbf{v}_d^* \mathbf{S}_{(i)} \rangle \\ \langle \mathbf{v}_{d/ij} \mathbf{S}^\dagger \rangle &= \langle \mathbf{v}_d^* \mathbf{S}_{(ij)} \rangle \end{aligned} \quad (3.34)$$

De forma que a perturbação, incluindo as contribuições de 2ª ordem, $\delta_2 R$ no funcional resposta poderá ser obtida por meio da Equação A.38 (observando que o número de variáveis analisadas “ I ” são 4):

$$\begin{aligned} \delta_2 \mathbf{R}(\vec{\mathbf{S}}^\dagger, \mathbf{v}_d) = & \sum_{i=1}^4 \delta p_i \left[\langle \mathbf{S}_{/i}^\dagger \mathbf{v}_d \rangle + \langle \mathbf{v}_d^* \mathbf{S}_{(i)} \rangle \right] \\ & + \frac{1}{2} \left\{ \sum_{i,j=1}^4 \delta p_i \delta p_j \left[\langle \mathbf{S}_{/ij}^\dagger \mathbf{v}_d \rangle + \langle \mathbf{S}_{/i}^\dagger \mathbf{v}_{d/j} \rangle + \langle \mathbf{S}_{/j}^\dagger \mathbf{v}_{d/i} \rangle + \langle \mathbf{v}_d^* \mathbf{S}_{(ij)} \rangle \right] \right\} \end{aligned} \quad (3.35)$$

Os coeficientes de sensibilidade são obtidos de:

$$\begin{aligned} \frac{\delta_2 \mathbf{R}(\vec{\mathbf{S}}^\dagger, \mathbf{v}_d)}{\delta p_i} = & \left[\langle \mathbf{S}_{/i}^\dagger \mathbf{v}_d \rangle + \langle \mathbf{v}_d^* \mathbf{S}_{(i)} \rangle \right] \\ & + \frac{1}{2} \left\{ \sum_{j=1}^4 \delta p_j \left[\langle \mathbf{S}_{/ij}^\dagger \mathbf{v}_d \rangle + \langle \mathbf{S}_{/i}^\dagger \mathbf{v}_{d/j} \rangle + \langle \mathbf{S}_{/j}^\dagger \mathbf{v}_{d/i} \rangle + \langle \mathbf{v}_d^* \mathbf{S}_{(ij)} \rangle \right] \right\} \end{aligned} \quad (3.36)$$

Novamente, devem-se levar em conta os termos extras devidos aos limites de integração, conforme descrito nas Equações B.109 a B.181 do Apêndice B.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

4.1. Coeficientes de Sensibilidade

O processo de obtenção dos coeficientes de sensibilidade depende fundamentalmente da escolha dos parâmetros envolvidos na modelagem do fenômeno em estudo. Portanto uma vez tendo os escolhido, inicia-se o cálculo dos funcionais resposta, segundo metodologia apresentada nas seções prévias. Para cada parâmetro selecionado a partir do qual se pode determinar os seus respectivos coeficientes de sensibilidade. Os parâmetros escolhidos nesta análise foram :

- i. Capacitância (C);
- ii. Corrente fornecida pela célula (i_{FC});
- iii. Parâmetros empíricos ξ_1 e ξ_4 .

Entretanto, neste modelo estudado, em especial, deve ser levada em conta uma contribuição extra nos coeficientes dada pela Equação A.19, isto porque o limite superior de integração é uma combinação dos parâmetros escolhidos anteriormente²⁴. A não introdução destes termos levaria a conclusões errôneas sobre o comportamento do funcional resposta.

A seguir são apresentados os resultados calculados dos respectivos coeficientes²⁵ em 1ª ordem para $t \in [0, \tau]$:

1º Parâmetro em estudo: Capacitância

$$\frac{\delta R}{\delta p_i} = \frac{\delta \bar{v}_d}{\delta C} = 0. \quad (4.1)$$

²⁴ Ver no Apêndice A “Termos devidos ao limite de integração ser uma função dos parâmetros p_i ”.

²⁵ O cálculo completo de cada coeficiente pode ser observado no Apêndice B no tópico: “Cálculo dos Coeficientes de 1ª Ordem” nas Equações B.182, B.183, B.184 e B.185.

2° Parâmetro em estudo: Corrente na célula (i_{FC})

$$\frac{\delta R}{\delta p_i} = \frac{\delta \bar{v}_d}{\delta i_{FC}} = -\frac{\gamma}{i_{FC}} \left(\frac{1}{e} \right) \quad (4.2)$$

3° Parâmetro em estudo: ξ_1

$$\frac{\delta R}{\delta p_i} = \frac{\delta \bar{v}_d}{\delta \xi_1} = -\left(\frac{1}{e} \right) \quad (4.3)$$

4° Parâmetro em estudo : ξ_4

$$\frac{\delta R}{\delta p_i} = \frac{\delta \bar{v}_d}{\delta \xi_4} = -T \ln(i_{FC}) \left(\frac{1}{e} \right) \quad (4.4)$$

De forma análoga, os valores obtidos, levando-se em conta termos de 2ª ordem, são fornecidos a seguir²⁶ (maiores detalhes consultar Equações B.22 e B.187 a B.190):

1ª Parâmetro em estudo: Capacitância (C)

$$\frac{\delta_2 R}{\delta p_i} = \frac{\delta \bar{v}_d}{\delta C} = 0. \quad (4.5)$$

2ª Parâmetro em estudo: Corrente na célula (i_{FC})

$$\frac{\delta_2 R}{\delta p_i} = \frac{\delta \bar{v}_d}{\delta i_{FC}} = -\frac{\gamma}{i_{FC}} \left(\frac{1}{e} \right) + \frac{1}{2} \left\{ \omega \left(\frac{1}{e} \right) \delta i_{FC} - \frac{T}{i_{FC}} \left(\frac{1}{e} \right) \delta \xi_4 \right\} \quad (4.6)$$

onde γ e ω são definidos no Apêndice B pelas Equações B.22 e B.70 respectivamente

²⁶ A mesma observação deve ser levada em conta no que se refere aos termos extras.

3ª Parâmetro em estudo: ξ_1

$$\frac{\delta_2 R}{\delta p_i} = \frac{\delta \bar{v}_d}{\delta \xi_1} = -\left(\frac{1}{e}\right) \quad (4.7)$$

4ª Parâmetro em estudo: ξ_4

$$\frac{\delta_2 R}{\delta p_i} = \frac{\delta \bar{v}_d}{\delta \xi_4} = -T \ln(i_{FC}) \left(\frac{1}{e}\right) - \frac{1}{2} \frac{T}{i_{FC}} \left(\frac{1}{e}\right) \delta i_{FC} \quad (4.8)$$

Como pôde ser notado, no decorrer do texto, há uma expressiva diferença no volume computacional entre os desenvolvimentos de primeira e segunda ordem, o que gera uma expectativa da real necessidade, ou não, de se estender a análises de ordens superiores (visando melhor refinamento nos valores dos coeficientes) em contrapartida ao enorme acúmulo de trabalho gerado por tal escolha .

Outro fator importante que também foi detectado neste trabalho diz respeito aos contornos tomados no espaço de fase. Como foi brevemente comentado nos capítulos anteriores, termos *extras* naturalmente devem ser somados à expressão dos coeficientes de sensibilidade. Isto irá ocorrer tanto no desenvolvimento dos termos de primeira ordem quanto nos de segunda ordem, quando por ocasião da análise efetuada, os limites de integração escolhidos (inferiores $\alpha \equiv \alpha(\vec{p})$ ou superiores $\beta \equiv \beta(\vec{p})$ ou ambos) forem funções dos próprios parâmetros tomados na análise de sensibilidade.

No entanto esta seria uma forma equivocada de compreendê-los, pois na realidade não se tratam de termos adicionais *estranhos* ao desenvolvimento. Deve-se vê-los como componentes da forma geral de se representar os coeficientes de sensibilidade em 1ª e 2ª ordem²⁷. No caso específico onde tais limites não sejam funções dos parâmetros, obtém-se a já conhecida expressão dos coeficientes de sensibilidade. Assim não levar tais termos em conta nestes casos, além de representar um erro formal no seu desenvolvimento, mudam drasticamente os valores obtidos.

²⁷ Em um desenvolvimento de 1ª ordem temos um acréscimo de 2 termos enquanto que para o de 2ª verifica-se o aumento de 10 termos.

Um bom exemplo para ilustrar tal fato pôde ser visto para o caso do parâmetro *capacitância*, onde o valor correto em primeira ordem ($\frac{\delta \bar{v}_d}{\delta C} = 0$) se apresentou muito diferente do obtido quando não tomado este cuidado: $\left(\frac{\delta \bar{v}_d}{\delta C} = \frac{\Gamma}{C} \left(\frac{e-1}{e}\right)\right)$. Da mesma forma, também ocorreu para os coeficientes de segunda ordem onde obter-se-ia equivocadamente como resposta para o mesmo parâmetro o valor:

$$\frac{\delta \bar{v}_d}{\delta C} = \frac{\Gamma}{C} \left(\frac{e-1}{e}\right) + \frac{\Gamma}{2C^2} \left(\frac{1-2e}{e}\right) \delta C + \frac{\Gamma}{2Ci_{FC}} \delta i_{FC} , \text{ ao invés do valor correto:}$$

$$\frac{\delta \bar{v}_d}{\delta C} = 0.$$

4.2. Comprovação da equivalência entre os métodos.

Como foi enfatizado na seção anterior, os valores relativos aos coeficientes de sensibilidade poderiam ter sido obtidos de forma direta sem a necessidade do uso do formalismo perturbativo. Este procedimento será realizado nesta etapa com objetivo do confronto com os valores calculados na Seção 3, via teoria da perturbação.

Assim primeiramente, deve-se obter a expressão para o funcional resposta escolhido, neste caso a tensão média, que pode ser facilmente calculada a partir da definição dada na Equação A.7 do Apêndice A:

$$\bar{v}_d = \langle \mathbf{S}^* v_d \rangle = \int_0^\tau \frac{1}{\tau} v_d dt = -\Gamma \left(\frac{1}{e} \right).$$

Por outro lado, expandindo-se em série de Taylor o funcional $\bar{v}_d$ e em seguida tomando um incremento δ daquele, pode-se obter seus respectivos valores em uma certa vizinhança $(p_i - p_0)$ em torno dos valores tomados como referência para os parâmetros em estudo.

Assim, tem-se:

$$\delta \bar{v}_d = d v_d + \frac{1}{2} d^2 v_d \quad (4.9)$$

Portanto, pequenas variações no funcional resposta podem ser obtidas tomando-se simplesmente a primeira e segunda derivada com respeito ao parâmetro de interesse, como se segue:

$$\frac{\delta \bar{v}_d}{\delta p_i} = \frac{\partial v_d}{\partial p_i} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^4 \frac{\partial^2 v_d}{\partial p_j \partial p_i} dp_j \quad (4.10)$$

Conseqüentemente, para os mesmos parâmetros escolhidos anteriormente, tem-se para 2ª ordem²⁸:

1ª Parâmetro em estudo : Capacitância (C)

$$\frac{\delta_2 \bar{v}_d}{\delta C} = \frac{\partial v_d}{\partial C} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^4 \frac{\partial^2 v_d}{\partial p_j \partial C} \delta p_j = 0. \quad (4.11)$$

2ª Parâmetro em estudo: Corrente na Célula (i_{FC})

$$\begin{aligned} \frac{\delta_2 \bar{v}_d}{\delta i_{FC}} &= \frac{\partial v_d}{\partial i_{FC}} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^4 \frac{\partial^2 v_d}{\partial p_j \partial i_{FC}} \delta p_j = -\frac{\gamma}{i_{FC}} \left(\frac{1}{e} \right) + \\ &+ \frac{1}{2} \left\{ \omega \left(\frac{1}{e} \right) \delta i_{FC} - \frac{T}{i_{FC}} \left(\frac{1}{e} \right) \delta \xi_4 \right\} \end{aligned} \quad (4.12)$$

3ª Parâmetro em estudo: ξ_1

$$\frac{\delta_2 \bar{v}_d}{\delta \xi_1} = \frac{\partial v_d}{\partial \xi_1} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^4 \frac{\partial^2 v_d}{\partial p_j \partial \xi_1} \delta p_j = -\left(\frac{1}{e} \right) \quad (4.13)$$

²⁸ Observe que $\Gamma = \Gamma(\xi_1, \xi_4, i_{FC})$.

4ª Parâmetro em estudo: ξ_4

$$\frac{\delta_2 \bar{v}_d}{\delta \xi_1} = \frac{\partial v_d}{\partial \xi_1} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^4 \frac{\partial^2 v_d}{\partial p_j \partial \xi_1} \delta p_j = -T \ln(i_{FC}) \left(\frac{1}{e} \right) - \frac{1}{2} \frac{T}{i_{FC}} \left(\frac{1}{e} \right) \delta i_{FC} \quad (4.14)$$

Logo, como se pode verificar, os valores aqui obtidos reproduzem os calculados via método perturbativo de primeira e segunda ordem dados pelas Equações 4.1 a 4.8.

4.3. Considerações finais.

Neste momento torna-se interessante gerar as curvas de resposta a fim de melhor ilustrar o procedimento e observar quais parâmetros influenciam de forma mais incisiva este modelo fenomenológico de célula a combustível.

Na Tabela 4.1 são dados os valores operacionais dos parâmetros envolvidos e suas respectivas unidades para uma célula a combustível modelo BSC 500W .

Tabela 4.1: Conjunto de valores dos parâmetros referentes à célula modelo BSC 500W

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
A	64 cm^2	ξ_1	-0,948	P_{H_2}	1 atm
i_{FC}	$10,8 \text{ A}$	ξ_2	0,0031	$i_{máx}$	30 A
T	333 K	ξ_3	$7,6 \times 10^{-5}$	B	$0,016 \text{ V}$
P_{O_2}	$0,2095 \text{ atm}$	ξ_4	$-1,93 \times 10^{-4}$	C	3 F
CO_2	$1,8399 \times 10^{-7} \text{ mol.cm}^{-3}$				

Com auxílio de uma simples rotina criada em MATLAB® foram calculados numericamente os respectivos coeficientes relativos de sensibilidade para cada um dos parâmetros a partir dos dados da Tabela 4.1. Em seguida foram obtidos os valores do funcional médio $\bar{v}_d$ via método perturbativo de 1ª e 2ª ordem para variações de $\pm 20\%$, $\pm 15\%$, $\pm 10\%$, $\pm 5\%$ e 0% (ver Tabela 4.2) já anteriormente obtido algebricamente. Os valores diretos também foram calculados, a partir da expressão analítica.

Tabela 4.2: Comparativo entre os Métodos Direto e as aproximações de 1ª e 2ª ordem dos parâmetros escolhidos com base na Tabela 4.1

Parâmetros	Variação	Funcional $\bar{V}_d$				
		MD^+	$MP-1^{++}$	$MP-2^{+++}$	Erro (%) MP-1 ^a	Erro (%) MP-2 ^a
C	20,00%	0,1698	0,1698	0,1698	0	0
	15,00%	0,1698	0,1698	0,1698	0	0
	10,00%	0,1698	0,1698	0,1698	0	0
	5,00%	0,1698	0,1698	0,1698	0	0
	0,00%	0,1698	0,1698	0,1698	0	0
	-5,00%	0,1698	0,1698	0,1698	0	0
	-10,00%	0,1698	0,1698	0,1698	0	0
	-15,00%	0,1698	0,1698	0,1698	0	0
	-20,00%	0,1698	0,1698	0,1698	0	0
i_{FC}	20,00%	0,1748	0,1752	0,1747	0,2161	0,0331
	15,00%	0,1736	0,1738	0,1736	0,1266	0,0145
	10,00%	0,1724	0,1725	0,1723	0,0587	0,0044
	5,00%	0,1711	0,1711	0,1711	0,0153	0,0006
	0,00%	0,1698	0,1698	0,1698	0	0
	-5,00%	0,1684	0,1684	0,1684	0,0168	0,0006
	-10,00%	0,1669	0,1671	0,1670	0,0705	0,0053
	-15,00%	0,1654	0,1657	0,1655	0,1669	0,0188
	-20,00%	0,1639	0,1644	0,1639	0,3127	0,0469
ξ_1	20,00%	0,2395	0,2395	0,2395	1,16E-014	1,16E-014
	15,00%	0,2221	0,2221	0,2221	3,75E-014	3,75E-014
	10,00%	0,2046	0,2046	0,2046	5,42E-014	5,42E-014
	5,00%	0,1872	0,1872	0,1872	4,44 7E-14	0,444 7E-13
	0,00%	0,1698	0,1698	0,1698	0	0
	-5,00%	0,1523	0,1523	0,1523	0	0
	-10,00%	0,1349	0,1349	0,1349	2,06E-014	2,06E-014
	-15,00%	0,1174	0,1174	0,1174	2,36E-014	2,36E-014
	-20,00%	0,1001	0,1001	0,1000	4,16E-014	4,16E-014
ξ_4	20,00%	0,1810	0,1810	0,1810	0	0
	15,00%	0,1782	0,1782	0,1782	1,56E-014	1,56E-014
	10,00%	0,1754	0,1754	0,1754	1,58E-014	1,58E-014
	5,00%	0,1726	0,1726	0,1726	0	0
	0,00%	0,1698	0,1698	0,1698	0	0
	-5,00%	0,1669	0,1669	0,1669	1,66E-014	1,66E-014
	-10,00%	0,1641	0,1641	0,1641	0	0
	-15,00%	0,1613	0,1613	0,1613	1,72E-014	1,72E-014
	-20,00%	0,1585	0,1585	0,1585	1,75E-014	1,75E-014

✦ Método Direto

✦✦ Método Perturbativo de 1ª ordem

✦✦✦ Método Perturbativo de 2ª ordem

A seguir os resultados gráficos são apresentados.

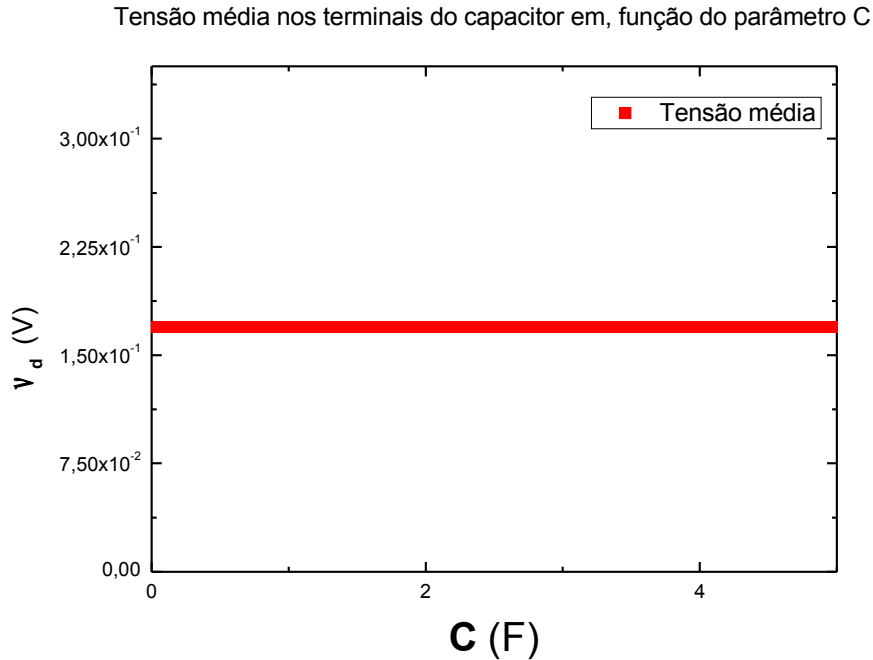


Figura 4.1: Independência do funcional tensão média em relação ao parâmetro C.

Aqui pode-se notar que o valor médio da tensão independe do parâmetro capacitância C (Figura 4.1), como já era esperado da análise do coeficiente de sensibilidade relativo $\frac{\delta \bar{v}_d}{\delta C}$ que resultou em um valor nulo, indicando que variações deste parâmetro não contribuiriam para variações no funcional em estudo.

Para o parâmetro corrente fornecida pela célula i_{FC} , nota-se que o funcional estudado apresenta uma dependência fortemente não-linear, quando considerado todo o intervalo do gráfico (Figura 4.2), e que cresce quando i_{FC} aumenta ($\frac{\delta \bar{v}_d}{\delta i_{FC}} > 0$, ver Figura 4.2). No entanto, caso excluam-se os valores extremos, seu comportamento pode ser muito bem aproximado por uma função linear, como se pode verificar no comparativo dado na Tabela 4.1, onde o valor de referência tomado foi de 10,8 A e para variações de até $\pm 20\%$ apresentou um erro mínimo.

Outro fato importante notado diz respeito ao refino proporcionado com o acréscimo do

termo de 2ª ordem, que foi de quase 10 vezes (ver Tabela 4.2).

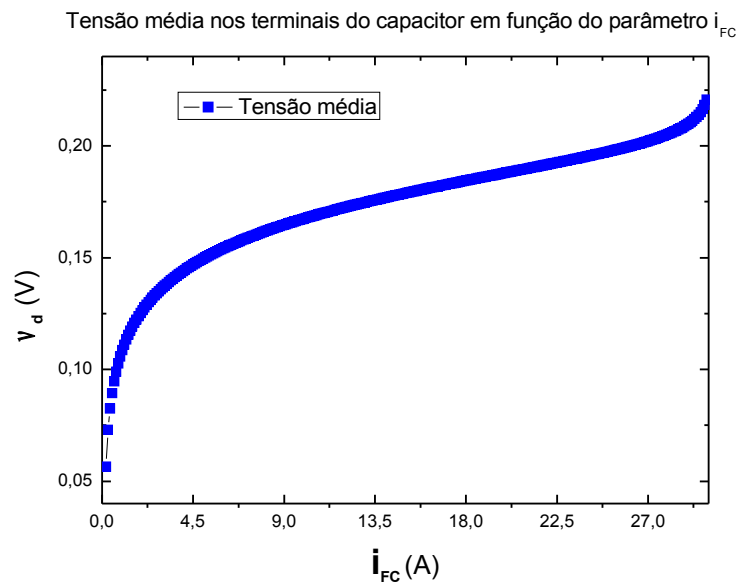


Figura 4.2: Comportamento não-linear do funcional tensão média em função de i_{FC}

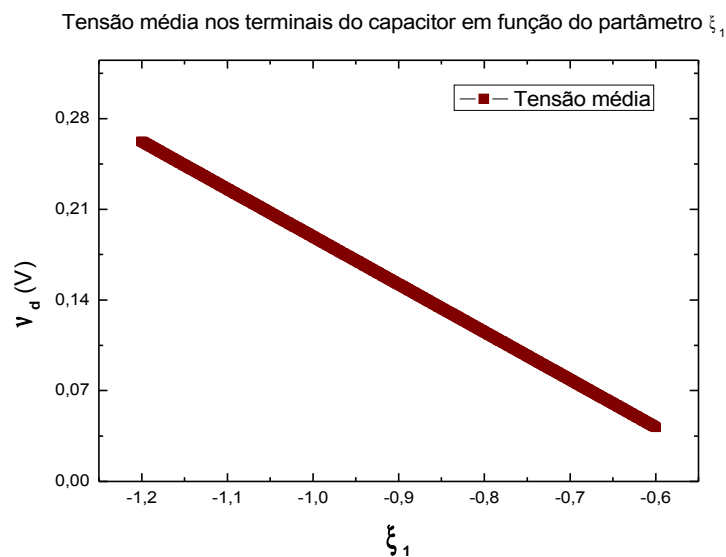


Figura 4.3: Comportamento linear em relação ao parâmetro ξ_1

Para os parâmetros ξ_1 e ξ_4 observa-se um comportamento bastante linear por parte do funcional tensão média (Figura 4.3 e Figura 4.4 respectivamente). Nota-se também

que para intervalos de variação de mesma ordem de grandeza o parâmetro ξ_1 apresenta uma maior influência no funcional estudado. Pode-se também conferir na Tabela 4.1 quão boa aproximação do valor direto foi obtida via método perturbativo de 1ª ordem, e uma sensível melhora por ocasião do termo de segunda ordem, para o parâmetro i_{FC} .

No entanto, para fins práticos de engenharia percebe-se que o erro da aproximação de 1ª ordem foi mínimo. De forma tal, que por si só, esta ordem, já se mostra muito satisfatória. Lógico que uma maior precisão, geralmente, é desejada mas, neste caso, o expressivo aumento nos cálculos da aproximação de 2ª ordem não compensa sua utilização. Entretanto que nem sempre se pode abrir mão dos termos de ordem superior. E cada caso deve ser cuidadosamente estudado levando-se em conta todos estes fatores.

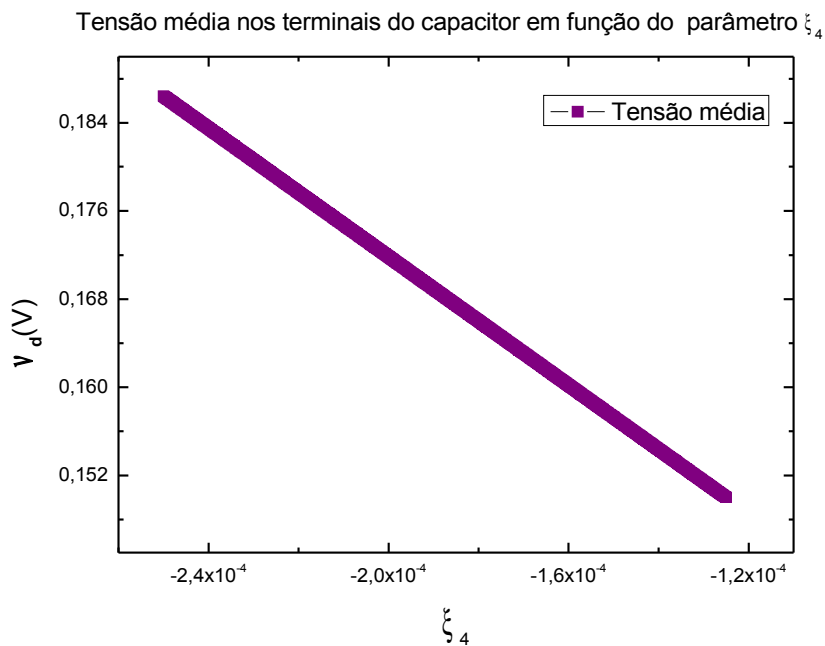


Figura 4.4: Dependência da tensão média em função do parâmetro ξ_4

Na Tabela 4.3, estão apresentados, os coeficientes absolutos de sensibilidade, definidos como sendo uma razão adimensional entre o parâmetro analisado e o funcional estudado, ambos não perturbados, multiplicado pelo próprio coeficiente relativo de sensibilidade, ou seja

$s = \frac{\delta R}{\delta p_i} \frac{p_i^o}{R^o}$. Esses coeficientes foram calculados para fins de uma comparação real entre a influência de cada parâmetro. Os valores utilizados são os mostrados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3.: Coeficiente absoluto de sensibilidade para os parâmetros em estudo.

Coeficiente de sensibilidade absoluto $\mathcal{S}$			
C	i_{FC}	ξ_1	ξ_4
0	0.1587	2.0537	0.3313

Conclui-se, então, que o funcional em estudo apresenta uma maior sensibilidade em relação ao parâmetro ξ_1 , o que já era de se esperar baseado em uma análise dos gráficos apresentados.

Vale lembrar que o funcional tensão média $\bar{V}_d$ estudado representa um dos fatores dissipativos na tensão útil fornecida pela célula a combustível, sendo portanto imprescindível compreender seu correto comportamento nos intervalos de variações escolhidos para cada parâmetro de sua modelagem.

5. CONCLUSÕES

O modelo descrito por Corrêa et al (2005). nas seções anteriores e analisado sob a ótica da metodologia dos métodos perturbativos nos Capítulos 3 e 4, foi escolhido propositalmente dentre outros existentes por apresentar solução analítica simples.

É bem verdade que, em casos deste tipo, o método perturbativo torna-se de certa forma dispensável, visto que uma vez de posse da expressão analítica da solução do problema, poder-se-iam gerar as próprias superfícies resposta ao invés de apenas se obter os coeficientes de sensibilidade (pontos sobre tais superfícies).

No entanto, a escassa produção de trabalhos e pesquisas acerca deste tópico, ou seja, análise em ordem superior, justifica tal empreendimento uma vez que, neste caso, houve a possibilidade do confronto direto entre os resultados fornecidos pelo método perturbativo de segunda ordem e os obtidos pelo método direto, de tal forma que se pôde dirimir quaisquer possíveis dúvidas na aplicabilidade da metodologia estudada.

Assim, as principais conclusões obtidas foram:

- O Método Diferencial Perturbativo apresentou muito boa concordância com os valores calculados diretamente por meio do funcional resposta;
- A aproximação de segunda ordem refinou em média 10 vezes o valor do funcional resposta obtido em primeira ordem;
- Na análise deste funcional, o erro obtido em 1ª ordem foi muito pequeno e para a aproximação de 2ª ordem o aumento computacional foi muito grande, não justificando seu emprego neste caso;
- Um cuidado especial deve ser tomado quando os limites de integração no espaço de fase forem funções dos parâmetros em estudo, haja vista o acréscimo dos termos extras no desenvolvimento dos coeficientes de sensibilidade;

- A análise perturbativa do modelo da célula eletroquímica reproduz muito satisfatoriamente seu comportamento quando variações são impostas aos parâmetros estudados;
- O parâmetro ξ_1 se mostrou o mais influente para o funcional tensão média em estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Albuquerque, C.D.C., Condições de estabilidade e análise de sensibilidade para processo de neutralização com controlador PI não linear. 2001, 195 p. Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares, Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, Recife, 2001.
- Amphlett, J.C.; Mann, R.F.; Peppley, B.A.; Roberge, P.R.; Rodrigues, A.A., Model predicting transient responses of proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources*, vol. 61, 183–188, 1996.
- Andrade Lima, F.R.; Silva, F.C., Teoria de perturbação generalizada aplicada termohidráulica de reatores. Programa de Engenharia Nuclear/COPPE/UFRJ, PEN – 125, 1984.
- Andrade Lima, F.R.; Silva, F.C.; Thomé Filho, Z.D.; Alvim, A.C.M.; Barroso, A.C.O.; Silva, G.A., Cálculo de sensibilidade da temperatura do refrigerante em relação aos parâmetros termohidráulicos. Programa de Engenharia Nuclear/COPPE/UFRJ, PEN – 130, 1985.
- Andrade Lima F.R.; Alvim, A.C.M., TEMPERA-V2 -Um programa para análise de sensibilidade num canal refrigerante de reatores nucleares. Programa de Engenharia Nuclear/COPPE/UFRJ, PEN – 139, 1986.
- Andrade Lima, F.R.; Alvim, A.C.M., Aplicação da teoria de perturbação para análise de sensibilidade num canal refrigerante de reatores nucleares. *Revista Brasileira de Engenharia*, Caderno de Engenharia Nuclear 1/2, 5-36, (1987).
- Andrade Lima, F.R., Aplicações de métodos perturbativos ao modelo multicanal COBRA-IV-I, para cálculos de sensibilidade em núcleos de reatores nucleares. 1990, 425 p., Tese – Programa de Engenharia Nuclear/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1990.
- Andrade Lima, F.R.; Lira, C.A.B.O.; Gandini, A., Sensitivity analysis of thermohydraulic systems via heuristic generalized perturbation theory (HGPT) methods, *Ann. Nucl. Energy*, 20, 679-690, 1993.
- Andrade Lima, F.R.; Blanco, A., Introduccion a los metodos perturbativos aplicados a problemas de ingenieria nuclear, San Carlos de Bariloche: CNEA, Universidad Nacional de Cuyo, Instituto Balseiro, p. 61, 1994.
- Appleby, A.J.; Foulkes, F.R., *Fuel Cell Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, NY,

1989.

- Arfken, G.B.; Weber, H.J., *Mathematical methods for physicists*, 4^o nd., Academic Press, 81-87, 1995.
- Baliño, J.L.; Larreteguy, A.; Lorenzo, A.; Andrade Lima, F.R., Application of perturbation methods and sensitivity analysis to water hammer problems in hydraulic networks. In: *Brazilian Meeting on Reactor Physics and Thermal-Hydraulics*, 10, Águas de Lindóia, 184-189, 1995.
- Baschuk, J.J.; Li, X., Modeling of polymer electrolyte membrane fuel cells with variable degrees of water flooding, *Journal of Power Sources*, 86, 181–195, 2000.
- Berning, T.; Djilali, N., Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell - a parametric study. *J. Power Sources*, v. 124, 440–452, 2003.
- Blanco, A.; Gho, C.J.; Andrade Lima, F.R., Sensitivity analysis via low order HGPT methodology in BNCT applications. In *International symposium on sensitivity Analysis of Model Output*, 3, Madri, Espanha, 2001.
- Buie, C.R.; Posner, J.D.; Fabian, T.; Cha, S.W.; Kim, D.; Prinz, F.B.; Eaton, J.K.; Santiago, J.G., Water Management in Proton Exchange Membrane Fuel Cells using Integrated Electro osmotic Pumping, *Journal of Power Sources*, 161, 191-202, 2006.
- Butkov, E., *Física Matemática*. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 1988.
- Cacuci, D.G., Sensitivity theory for nonlinear systems. I. Nonlinear functional analysis approach, *J. Math. Phys.*, 22, 2794-2802, 1981.
- Castrillo, L.S; Andrade Lima, F.R; Baliño, J.L., Aplicações de métodos perturbativos para análise de sensibilidade em escoamento bifásicos. *Mecânica Computacional*, 23, 2759-2778, 2004.
- Corrêa, J.M.; Farret, F.A.; Popov, V.A.; Simões, M.G., Sensitivity analysis of modeling parameters used in simulation of proton exchange membrane fuel cells, *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 20, 211 - 218, 2005.
- Courant, R.; John, F., *Introducción al cálculo y analisis matemático*, vol 2, Noriega Editores, 1999.
- Galip, H.; Guvelioglu, H.; Stenger, G., Flow rate and humidification effects on a PEM fuel cell performance and operation, *Journal of Power Sources*, 163, 882–891, 2007.
- Gandini, A., Generalized perturbation theory (GPT) methods. A heuristic approach.

- Advances in Nuclear and Science Technology, v. 19, 205-380, 1987.
- Gandini, A., Sensitivity analysis of source driven subcritical systems by the HGPT methodology, *Annals of Nuclear Energy*, 24, 1241, 1997.
- Fuel Cell Handbook, EG&G Services Parsons Inc., Science Applications International Corporation, 2000.
- Larminie, J; Dicks, A. Fuel Cell Systems Explained, second edition, John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- Lira, C.A.B.O.; Antonino, A.C.D.; Andrade Lima, F.R.; Carneiro, C.J.G, Análise de sensibilidade de um modelo de transferência de soluto em solos através de métodos perturbativos. In: Congresso de Engenharia Mecânica do Norte-Nordeste,3, Belém, Pará, 94-97, 1994.
- Lira, C.A.B.O.; Antonino, A.C.D.; Andrade Lima, F.R.; Carneiro, C.J.G, Método Perturbativo diferencial para análise de sensibilidade de um modelo de transferência de soluto em solo. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, Porto Alegre, v.3, 15-22, 1998.
- Maher, A.R.; Sadiq A.B., Modeling of proton exchange membrane fuel cell performance based on semi-empirical equations, *Renewable Energy*, 30, 1587–1599, 2005.
- Mann, R.F.; Amphlett, J.C.; Hooper, M.A.I.; Jensen, H.M.; Peppley, B.A.; Roberge P.R., Development and application of a generalized steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell, *Journal of Power Sources*, 86, 173–180, 2000.
- Oliveira, A.C.J.G., Aplicação da teoria de perturbação para cálculos de sensibilidade em núcleos de reatores PWR, usando um modelo de dois canais 1988, 173 p. Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares, Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, Recife, 1988.
- Springer, T.E; Zawodzinski, T.; Gottesfeld, A. Polymer electrolyte fuel cell model, *J. Electrochem. Soc.* 138, 2334-2342, 1991
- Tito, M.W.C., Análise de sensibilidade na difusão de calor em uma aleta de elemento combustível nuclear. 2001, 86 p. Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares, Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, Recife, 2001.
- Weng, F.B.; Su, A.; Hsu, C.Y; Lee, C.Y., Study of water-flooding behavior in cathode channel of a transparent proton-exchange membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, 157, 674–680, 2006.

<http://www.celulaacombustivel.com.br/>, data de acesso 26/06/2007, hora 15:15.

<http://www.3g.co.uk/PR/Feb2005/1082.htm>, data de acesso 02/07/2007, hora: 17:39.

APÊNDICE A

A. TEORIA DA PERTURBAÇÃO

A.1. Métodos Perturbativos - Expansão de 1ª ordem

De um modo geral e sem perda de generalidade, pode-se escrever um sistema de K equações não-lineares como:

$$\begin{aligned} m_1[f_1(r_1, \dots, r_I), \dots, f_k(r_1, \dots, r_I); p_1(r_1, \dots, r_I), \dots, p_I(r_1, \dots, r_I)] &= 0 \\ &\vdots \\ m_k[f_1(r_1, \dots, r_I), \dots, f_k(r_1, \dots, r_I); p_1(r_1, \dots, r_I), \dots, p_I(r_1, \dots, r_I)] &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

onde m_i representa a i -ésima equação do sistema. Ou fazendo-se uso de notação vetorial :

$$\vec{m}(\vec{f}(\vec{r}), \vec{p}(\vec{r})) = \vec{0} \quad (\text{A.2})$$

onde o vetor de estado

$$\vec{f}(\vec{r}) = [f_1(\vec{r}), f_2(\vec{r}), \dots, f_k(\vec{r})]^T \quad (\text{A.3})$$

representa o comportamento de uma variável do sistema e

$$\vec{p}(\vec{r}) = [p_1(\vec{r}), \dots, p_I(\vec{r})]^T \quad (\text{A.4})$$

representa o vetor dos parâmetros de entrada. Ambos os vetores de estado e de parâmetros de entrada são função do vetor posição no espaço de fase:

$$\vec{r} = [r_1, r_2, \dots, r_I]^T \quad (\text{A.5})$$

Semelhantemente, as condições de contorno (C.C) podem ser escritas como:

$$\vec{C}(\vec{f}(\vec{r}^s), \vec{p}(\vec{r})) = \vec{0} \quad (\text{A.6})$$

onde $\vec{r}^s$ representa o vetor coordenada de um ponto, sobre a superfície de contorno no espaço de fase.

Na análise de sensibilidade de um sistema, como o descrito na Equação A.1, o seu funcional resposta $R(\vec{f}(\vec{r}), \vec{p})$ pode ser definido como:

$$R(\vec{f}(\vec{r}), \vec{p}) = \int_{\vec{r}} \vec{S}^\dagger \vec{f}(\vec{r}) d\vec{r} = \langle \vec{S}^\dagger(\vec{r}) \vec{f}(\vec{r}) \rangle \quad (\text{A.7})$$

onde $\vec{S}^\dagger(\vec{r})$ é função, conhecida a priori, e $\langle \rangle$ indica a integração sobre todo o espaço.

Por sua vez, quantificar variações no funcional $R(\vec{f}(\vec{r}), \vec{p})$ quando submetido a pequenas perturbações δp_i em um dos seus parâmetros representa o problema central da análise de sensibilidade e uma forma de se determinar este δR provém da expansão da Equação A.7 numa série de Taylor:

$$\begin{aligned} \delta R(\vec{S}^\dagger, \vec{f}(\vec{p})) &= \langle (\frac{\partial \vec{S}^\dagger}{\partial p_1} \delta p_1 \vec{f} + \dots + \frac{\partial \vec{S}^\dagger}{\partial p_I} \delta p_I \vec{f}) \rangle \\ &\quad + \langle (\vec{S}^\dagger \frac{\partial \vec{f}}{\partial p_1} \delta p_1 + \dots + \vec{S}^\dagger \frac{\partial \vec{f}}{\partial p_I} \delta p_I) \rangle \\ &= \sum_{i=1}^I \delta p_i [\langle \frac{\partial \vec{S}^\dagger}{\partial p_i} \vec{f} \rangle + \langle \vec{S}^\dagger \frac{\partial \vec{f}}{\partial p_i} \rangle] \\ &= \sum_{i=1}^I \delta p_i [\langle \vec{S}_{/i}^\dagger \vec{f} \rangle + \langle \vec{S}^\dagger \vec{f}_{/i} \rangle] \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

onde

$$\vec{S}_{/i}^\dagger = \frac{\partial \vec{S}^\dagger}{\partial p_i} \quad e \quad \vec{f}_{/i} = \frac{\partial \vec{f}}{\partial p_i} \quad (\text{A.9})$$

Do qual se conclui que para se obter δR , deve-se avaliar primeiramente as variações devidas aos termos $\vec{f}_{/i}$, para tanto é necessário expandir a equação perturbada $m'(\vec{f}', p') = \vec{0}$ de forma análoga a Equação A.8:

$$\begin{aligned}
 \delta \vec{m}(\vec{f}(\vec{r}), \vec{p}(\vec{r})) &= \sum_{k=1}^K \frac{\partial \vec{m}}{\partial \vec{f}_k} \delta \vec{f}_k + \sum_{i=1}^I \frac{\partial \vec{m}}{\partial p_i} \delta p_i \\
 &= \sum_{k=1}^K \frac{\partial \vec{m}}{\partial f_k} \left(\frac{\partial \vec{f}_k}{\partial p_1} \delta p_1 + \dots + \frac{\partial \vec{f}_k}{\partial p_I} \delta p_I \right) + \sum_{i=1}^I \frac{\partial \vec{m}}{\partial p_i} \delta p_i \\
 &= \sum_{k=1}^K \left(\frac{\partial \vec{m}}{\partial f_k} \frac{\partial f_k}{\partial p_1} \delta p_1 + \dots + \frac{\partial \vec{m}}{\partial f_k} \frac{\partial f_k}{\partial p_I} \delta p_I \right) + \sum_{i=1}^I \frac{\partial \vec{m}}{\partial p_i} \delta p_i \\
 &= \sum_{i=1}^I \sum_{k=1}^K \left(\frac{\partial \vec{m}}{\partial f_k} \frac{\partial f_k}{\partial p_i} \delta p_i + \frac{\partial \vec{m}}{\partial p_i} \delta p_i \right) \\
 &= \sum_{i=1}^I \left(\frac{\partial \vec{m}}{\partial \vec{f}} \frac{\partial \vec{f}}{\partial p_i} \delta p_i + \frac{\partial \vec{m}}{\partial p_i} \delta p_i \right) \\
 &= \sum_{i=1}^I \delta p_i \left(H \frac{\partial \vec{f}}{\partial p_i} + \frac{\partial \vec{m}}{\partial p_i} \right)
 \end{aligned} \tag{A.10}$$

Sendo H definida como:

$$H = \frac{\partial \vec{m}}{\partial \vec{f}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial m_1}{\partial f_1} & \dots & \frac{\partial m_1}{\partial f_k} \\ \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial m_k}{\partial f_1} & \dots & \frac{\partial m_k}{\partial f_k} \end{bmatrix} \tag{A.11}$$

e o operador $\frac{\partial}{\partial f_i}$, representando uma deriva de Frechet²⁹ (Gandini, 1987).

Ora, por definição $m'(\vec{f}', p') = \vec{0}$, e sendo as pequenas perturbações δp_i linearmente independentes e quaisquer, a seguinte relação deve ser verificada:

²⁹ M. Fréchet proeminente matemático francês ampliou em 1925 o conceito de diferenciabilidade a espaços normados generalizando a noção de derivada proposta por Gâteaux (La notion de différentielle dans l'Analyse générale. Ann. Sci. Ec. Norm. Super. XLII (1925), 293-323).

$$\mathbf{H} \vec{f}_{/i} = \mathbf{S}_{(i)} \quad (\text{A.12})$$

onde:

$$\mathbf{S}_{(i)} = -\frac{\partial \vec{m}}{\partial p_i} \quad (\text{A.13})$$

sujeita à nova condição de contorno obtida a partir da Equação A.6:

$$\frac{\partial \mathbf{C}}{\partial p_i} + \frac{\partial \mathbf{C}}{\partial \vec{f}} \frac{\partial \vec{f}}{\partial p_i} = 0 \quad (r = r^s) \quad (\text{A.14})$$

Formalmente, o incremento no funcional $\delta \mathbf{R}$ dado pela Equação A.8 fica completamente determinado, ao substituir-se os termos $\vec{f}_{/i}$ obtidos a partir da solução da Equação A.12 sujeitos a Equação A.14. Entretanto, o tempo computacional gasto nesta avaliação torna-se muito elevado visto que deve-se calcular o termo $\vec{f}_{/i}$ I vezes.

Uma alternativa para este problema pode ser implementada fazendo-se uso das propriedades adjuntas do funcional de estado, através do Formalismo Diferencial ou do princípio da conservação da função importância no Formalismo GPT.

A.1.1. Formalismo Diferencial.

Este método, inicialmente proposto por Oblow³⁰ (1976) (apud Andrade Lima, 1994) e extensamente desenvolvido por Cacuci³¹ (1981) (apud Andrade Lima, 1994), baseia-se na substituição do termo $\vec{f}_{/i}$ por $\vec{f}^*$ através do uso da relação existente entre o operador $\mathbf{H}$ e seu adjunto $\mathbf{H}^*$. Isto mantém a linearidade das equações a serem resolvidas com a vantagem de eliminar a dependência explícita nos parâmetros p_i , reduzindo, por conseguinte, enormemente o seu tempo computacional.

30 Oblow, E. M. Sensitivity Theory from a Differential Viewpoint. Nucl. Sei. Eng., p. 187, 1976.

31 Cacuci, D.G., Sensitivity theory for nonlinear systems. I. Nonlinear functional analysis approach, J. Math. Phys., 22, 2794-2802, 1981.

O termo adjunto $\mathbf{H}^*$ é então definido por meio da relação:

$$\langle \vec{f}_{/i} \mathbf{H}^* \vec{f}^* \rangle = \langle \vec{f}^* \mathbf{H} \vec{f}_{/i} \rangle + P(\vec{f}^*, \vec{f}_{/i}) \quad (\text{A.15})$$

Onde $\vec{f}^*$ é o vetor de estado adjunto de $\vec{f}_{/i}$ e $p(\vec{f}^*, \vec{f}_{/i})$ é o termo bilinear que deve ser avaliado no contorno do espaço de fase. Assim pode-se escrever o sistema adjunto como:

$$\mathbf{H}^* \vec{f}^* = \mathbf{S}^\dagger \quad (\text{A.16})$$

sujeito as condições de contorno dadas por:

$$\vec{C}^*(\vec{f}^*) = \vec{0} \quad (\text{A.17})$$

logo a Equação A.15 pode ser reescrita, com auxílio da Equação A.16, como :

$$\langle \vec{f}_{/i} \mathbf{S}^\dagger \rangle = \langle \vec{f}^* \mathbf{S}_{(i)} \rangle + \mathbf{P}(\vec{f}^*, \vec{f}_{/i}) \quad (\text{A.18})$$

que substituída na Equação A.8 resulta em:

$$\delta \mathbf{R}(\vec{\mathbf{S}}^\dagger, \vec{f}(\vec{p})) = \sum_{i=1}^I \delta p_i \left[\langle \mathbf{S}_{/i}^\dagger \vec{f} \rangle + \langle \vec{f}^* \mathbf{S}_{(i)} \rangle + \mathbf{P}(\vec{f}^*, \vec{f}_{/i}) \right] \quad (\text{A.19})$$

A.1.2. Formalismo GPT

Neste método, o termo $\vec{f}_{/i}$ é eliminado do funcional resposta não pelo uso da relação adjunta à Equação A.12, mas fazendo-se uso do princípio da conservação da função importância, inicialmente proposta por Usachev³² (1963) (apud Andrade Lima, 1994) sendo

³² Usachev L.N. Atomnaya Energiya, 15,472,1963.

posteriormente trabalhado por Gandini³³ (1967,1976) (apud Andrade Lima, 1994). No método GPT, a função importância é unicamente definida em relação a um dado sistema resposta e sua equação governante, obtida impondo-se que a contribuição média deste funcional escolhido para uma dada partícula introduzida num certo instante em um dado ponto do sistema do espaço de fase, se conserva no tempo (princípio da conservação da importância).

Chamando de $\hat{f}^*$ a função importância, se pode demonstrar (Gandini, 1987 (apud Andrade Lima, 1994))³⁴ que a mesma satisfaz a seguinte relação de reciprocidade:

$$\langle \vec{f}_{/i} \mathbf{S}^\dagger \rangle = \langle \hat{f}^* \hat{\mathbf{S}}_{(i)} \rangle \quad (\text{A.20})$$

Os seguintes passos devem ser observados na obtenção do funcional resposta :

- a) Inclui-se as condições de contorno na equação que descreve o comportamento do fenômeno físico através do uso de distribuições delta Dirac apropriadas;
- b) Escreve-se a equação derivada como:

$$\hat{H} \hat{f}_{/i} = \hat{\mathbf{S}}_{(i)} \quad (\text{A.21})$$

sujeita a condição de contorno:

$$\hat{C}(\hat{f}) = \vec{0} \quad (\text{A.22})$$

onde as condições de contorno já estão incorporadas em $\hat{H}^*$, que por sua vez é obtido de $\hat{H}$ conforme a regra de reversão (Gandini, 1987) (apud Andrade Lima, 1994).

- c) Por seu turno, define-se a função importância como:

$$\hat{H}^* \hat{f}^* = \mathbf{S}^\dagger \quad (\text{A.23})$$

sujeita a condição de contorno:

³³ Gandini, A. (1967). J. Nucl. Energy, 21, 755. e Gandini, A., 1976. Nucl. Sci. Eng. 59, 60.

³⁴ Gandini, A.. Generalized perturbation theory methods. A heuristic approach. In: Lewins, J., Becker, M. (Eds.), Advances in Nucl. Sci. and Techn., vol. 19. Plenum Press, New York, p. 205, 1987.

$$\hat{\mathbf{C}}^*(\hat{\mathbf{f}}^*) = \vec{0} \quad (\text{A.24})$$

a qual resulta diretamente da Equação A.21. Assim a Equação A.20 pode ser reescrita como :

$$\langle \vec{f}_{/i} \hat{\mathbf{H}}^* \hat{\mathbf{f}}^* \rangle = \langle \hat{\mathbf{f}}^* \hat{\mathbf{H}}^* \vec{f}_{/i} \rangle \quad (\text{A.25})$$

O que corresponde a Equação A.15, levando-se em conta que no formalismo GPT o operador estendido $\hat{\mathbf{H}}$ e conseqüentemente $\hat{\mathbf{H}}^*$ já incluem intrinsecamente as condições de contorno. Finalmente, substituindo a Equação A.20 na A.8 se obtém a variação desejada do funcional resposta:

$$\delta \mathbf{R}(\vec{\mathbf{S}}^\dagger, \vec{f}(\vec{p})) = \sum_{i=1}^I \delta p_i [\langle \mathbf{S}_{/i}^\dagger \vec{f} \rangle + \langle \hat{\mathbf{f}}^* \hat{\mathbf{S}}_{(i)} \rangle] \quad (\text{A.26})$$

A.2. Métodos Perturbativos – Expansão de 2º Ordem.

Desenvolvendo a Equação A.8 uma ordem a mais obtêm-se as contribuições de segunda ordem ($\delta_2 \mathbf{R}$), anteriormente desprezadas, no funcional resposta definido pela Equação A.7. Assim, tem-se :

$$\begin{aligned} \delta_2 \mathbf{R} &\equiv \delta \mathbf{R}(\mathbf{S}^\dagger, f(\vec{p})) = d \mathbf{R} + \frac{1}{2!} d^2 \mathbf{R} \\ &= \sum_{i=1}^I \delta p_i [\langle \mathbf{S}_{/i}^\dagger \vec{f} \rangle + \langle \mathbf{S}^\dagger \vec{f}_{/i} \rangle] \\ &+ \frac{1}{2} \left\{ \sum_{i,j=1}^I \delta p_i \delta p_j [\langle \mathbf{S}_{/ij}^\dagger \vec{f} \rangle + \langle \mathbf{S}_{/i}^\dagger \vec{f}_{/j} \rangle + \langle \mathbf{S}_{/j}^\dagger \vec{f}_{/i} \rangle + \langle \mathbf{S}^\dagger \vec{f}_{/ij} \rangle] \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

onde:

$$\mathbf{S}^{\dagger}_{/ij} = \frac{\partial^2 \mathbf{S}^{\dagger}}{\partial p_i \partial p_j} \quad (\text{A.28})$$

$$\vec{f}_{/ij} = \frac{\partial^2 \vec{f}}{\partial p_i \partial p_j} \quad (\text{A.29})$$

De forma semelhante a expansão de 1ª ordem, deve-se obter primeiramente as variações devidas aos termos $\vec{f}_{/i}$, dado pela Equação A.9, e $\vec{f}_{/ij}$, dada pela Equação A.29, ou seja :

$$\begin{aligned} \delta \vec{m}(\vec{f}(\vec{r}), \vec{p}(\vec{r})) &= \sum_{i=1}^I \delta p_i \left(\mathbf{H} \frac{\partial \vec{f}}{\partial p_i} + \frac{\partial \vec{m}}{\partial p_i} \right) + \\ &\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^I \delta p_i \delta p_j \left[\frac{\partial^2 \vec{m}}{\partial p_i \partial p_j} + \mathbf{E}_i \frac{\partial \vec{f}}{\partial p_j} + \mathbf{E}_j \frac{\partial \vec{f}}{\partial p_i} \right. \\ &\left. + \sum_{k=1}^K \mathbf{D} \left(\frac{\partial \vec{f}^{(k)}}{\partial p_j} \right) \mathbf{\Omega}^k \frac{\partial \vec{f}}{\partial p_i} + \mathbf{H} \frac{\partial^2 \vec{f}}{\partial p_i \partial p_j} \right] = \vec{0} \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

onde:

$$\mathbf{E}_i \equiv \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 m_1}{\partial p_i \partial f_1} & \dots & \frac{\partial^2 m_1}{\partial p_i \partial f_K} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 m_K}{\partial p_i \partial f_1} & \dots & \frac{\partial^2 m_K}{\partial p_i \partial f_K} \end{bmatrix} \quad (\text{A.31})$$

$$\mathbf{D} \left(\frac{\partial \vec{f}^{(k)}}{\partial p_j} \right) \equiv \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1^{(k)}}{\partial p_j} & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \frac{\partial f_K^{(k)}}{\partial p_j} \end{bmatrix} \quad (\text{A.32})$$

$$\mathbf{\Omega}^{(k)} \equiv \begin{bmatrix} \frac{\bar{\partial}^2 m_1}{\partial f_1^{(k)} \partial f_1} & \cdots & \frac{\bar{\partial}^2 m_1}{\partial f_1 \partial f_K} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\bar{\partial}^2 m_K}{\partial f_K^{(k)} \partial f_1} & \cdots & \frac{\bar{\partial}^2 m_K}{\partial f_K^{(k)} \partial f_K} \end{bmatrix} \quad (\text{A.33})$$

Da Equação A.30 derivam-se as novas equações do sistema e uma vez que as perturbações δp_i são arbitrárias e independentes tem-se:

$$\begin{cases} \mathbf{H} \vec{f}_{/i} = \mathbf{S}_{(i)} \\ \mathbf{H} \vec{f}_{/ij} = \mathbf{S}_{(ij)} \end{cases} \quad (\text{A.34})$$

onde:

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_{(i)} &= -\frac{\partial \vec{m}}{\partial p_i} \\ \mathbf{S}_{(ij)} &= -\left[\frac{\partial^2 \vec{m}}{\partial p_i \partial p_j} + \mathbf{E}_i \frac{\partial \vec{f}}{\partial p_j} + \mathbf{E}_j \frac{\partial \vec{f}}{\partial p_i} + \sum_{k=1}^K \mathbf{D} \left(\frac{\partial \vec{f}^{(k)}}{\partial p_j} \right) \mathbf{\Omega}^{(k)} \frac{\partial \vec{f}}{\partial p_i} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.35})$$

A.2.1. Formalismo diferencial de 2ª ordem.

Uma vez que agora existem contribuições de ordem superior como descrito na Equação A.35, o operador $\mathbf{H}^*$, adjunto de $\mathbf{H}$, deve ser redefinido através do seguinte sistema :

$$\begin{aligned} \langle \vec{f}_{/i} \mathbf{H}^* \vec{f}^* \rangle &= \langle \vec{f}^* \mathbf{H} \vec{f}_{/i} \rangle + \mathbf{P}_1(\vec{f}^*, \vec{f}_{/i}) \\ \langle \vec{f}_{/ij} \mathbf{H}^* \vec{f}^* \rangle &= \langle \vec{f}^* \mathbf{H} \vec{f}_{/ij} \rangle + \mathbf{P}(\vec{f}^*, \vec{f}_{/ij}) \end{aligned} \quad (\text{A.36})$$

Uma rápida observação na Equação A.36 permite concluir que a variável dependente

$\vec{f}^*$ deve ser adjunta simultaneamente a $\vec{f}_{/ij}$ e $\vec{f}_{/i}$. Obviamente que deverá existir dois concomitante bilinear distintos, cada qual definido por uma das Equações A.36 e avaliados no contorno do espaço de fase.

Assim, novamente eliminando-se o termo com a dependência explicita em δp_i por meio da Equação A.34, a Equação A.36 pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} \langle \vec{f}_{/i} \mathbf{S}^\dagger \rangle &= \langle \vec{f}^* \mathbf{S}_{(i)} \rangle + \mathbf{P}_1(\vec{f}^*, \vec{f}_{/i}) \\ \langle \vec{f}_{/ij} \mathbf{S}^\dagger \rangle &= \langle \vec{f}^* \mathbf{S}_{(ij)} \rangle + \mathbf{P}_2(\vec{f}^*, \vec{f}_{/ij}) \end{aligned} \quad (\text{A.37})$$

Finalmente substituindo a Equação A.37 na A.27, tem-se que :

$$\begin{aligned} \delta_2 \mathbf{R}(\vec{\mathbf{S}}^\dagger, \vec{f}(\vec{p})) &= \sum_{i=1}^I \delta p_i \left[\langle \mathbf{S}_{/i}^\dagger \vec{f} \rangle + \langle \vec{f}^* \mathbf{S}_{(i)} \rangle + \mathbf{P}_1(\vec{f}^*, \vec{f}_{/i}) \right] \\ &+ \frac{1}{2} \left\{ \sum_{i,j=1}^I \delta p_i \delta p_j \left[\langle \mathbf{S}_{/ij}^\dagger \vec{f} \rangle + \langle \mathbf{S}_{/i}^\dagger \vec{f}_{/j} \rangle + \langle \mathbf{S}_{/j}^\dagger \vec{f}_{/i} \rangle + \langle \vec{f}^* \mathbf{S}_{(ij)} \rangle \right. \right. \\ &\left. \left. + \mathbf{P}_2(\vec{f}^*, \vec{f}_{/ij}) \right] \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.38})$$

Que fornece a expressão procurada para perturbação, até segunda ordem, do funcional resposta proposto anteriormente.

A.2.2. Formalismo GPT de segunda ordem

Definindo a função importância de $\vec{f}^*$, pode-se demonstrar que :

$$\begin{aligned} \langle \vec{f}_{/i} \mathbf{S}^\dagger \rangle &= \langle \hat{\vec{f}}^* \hat{\mathbf{S}}_{(i)} \rangle \\ \langle \vec{f}_{/ij} \mathbf{S}^\dagger \rangle &= \langle \hat{\vec{f}}^* \hat{\mathbf{S}}_{(ij)} \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.39})$$

substituindo na Equação A.27 obtém-se o funcional resposta:

$$\begin{aligned} \delta_2 \mathbf{R}(\vec{\mathbf{S}}^\dagger, \vec{f}(\vec{p})) &= \sum_{i=1}^I \delta p_i [\langle \mathbf{S}^\dagger_{/i} \vec{f} \rangle - \langle \vec{f}^* \frac{\partial \vec{m}}{\partial p_i} \rangle] \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^I \delta p_i \delta p_j \left\{ \langle \mathbf{S}^\dagger_{/ij} \vec{f} \rangle + \langle \mathbf{S}^\dagger_{/i} \vec{f}_{/j} \rangle + \langle \mathbf{S}^\dagger_{/j} \vec{f}_{/i} \rangle - \langle \vec{f}^* \Lambda \rangle \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.40})$$

onde:

$$\Lambda = \left[\vec{m}_{(ij)} + \mathbf{E}_i \vec{f}_{/j} + \mathbf{E}_j \vec{f}_{/i} + \sum_{k=1}^K \mathbf{D}(\vec{f}^{(k)}_{/j}) \mathbf{\Omega}^{(k)} \vec{f}_{/i} \right] \quad (\text{A.41})$$

A.2.3. Termos devidos ao limite de integração ser uma função dos parâmetros p_i

Seja $\mathbf{R}$ o funcional resposta proposto e definido como anteriormente por:

$$\mathbf{R}(\vec{p}) \equiv \int_{\alpha(\vec{p})}^{\beta(\vec{p})} \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \vec{r}) f(\vec{p}, \vec{r}) d\vec{r} \quad , \text{ então perturbações de 1ª e 2ª ordem em relação aos parâmetros}$$

p_i podem ser obtidas como descrito nas Equações A.19 e A.38.

No entanto, em alguns casos onde os limites de integração também são função dos parâmetros escolhidos, uma pequena correção, que surge naturalmente do desenvolvimento da derivadas, deve ser levada em conta.

O termo linear da expansão ($d\mathbf{R}$) pode ser obtido diretamente da expressão devida a Leibniz (Courant, 1999) dada por:

$$\begin{aligned}
\frac{d \mathbf{R}(\vec{p})}{dp_i} &= \frac{d}{dp_i} \left[\int_{\alpha(\vec{p})}^{\beta(\vec{p})} \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \vec{r}) f(\vec{p}, \vec{r}) d\vec{r} \right] \\
&= -\alpha_{/i}(\vec{p}) \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \alpha) f(\vec{p}, \alpha) + \beta_{/i}(\vec{p}) \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \beta) f(\vec{p}, \beta) + \\
&\quad + \int_{\alpha(\vec{p})}^{\beta(\vec{p})} \frac{\partial \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \vec{r})}{\partial p_i} f(\vec{p}, \vec{r}) d\vec{r} + \int_{\alpha(\vec{p})}^{\beta(\vec{p})} \mathbf{S}^\dagger \frac{\partial f(\vec{p}, \vec{r})}{\partial p_i} d\vec{r}
\end{aligned} \tag{A.42}$$

onde α e β são funções quaisquer do vetor parâmetro $\vec{p}$.

Assim, rearranjando os termos obtidos e utilizando a notação de Dirac, pode-se escrever:

$$\begin{aligned}
\frac{\delta \mathbf{R}(\vec{p})}{\delta p_i} &= \langle \mathbf{S}_{/i}^\dagger f \rangle + \langle \mathbf{S}^\dagger f_{/i} \rangle + \beta_{/i}(\vec{p}) \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \beta) f(\vec{p}, \beta) \\
&\quad - \alpha_{/i}(\vec{p}) \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \alpha) f(\vec{p}, \alpha)
\end{aligned} \tag{A.43}$$

onde foram omitidas a dependência nos parâmetros $\vec{p}$ e $\vec{r}$ quando claras no contexto.

O termo de segunda ordem ($d^2 \mathbf{R}$) por sua vez, pode ser calculado aplicando-se novamente a regra de Leibniz à expressão obtida anteriormente para $d\mathbf{R}$, ou seja:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dp_j} \left(\frac{d\mathbf{R}(\vec{p})}{dp_i} \right) &= \frac{d}{dp_j} \left[-\alpha_{/i}(\vec{p}) \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \alpha) f(\vec{p}, \alpha) + \beta_{/i}(\vec{p}) \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \beta) f(\vec{p}, \beta) \right. \\
&\quad \left. + \int_{\alpha(\vec{p})}^{\beta(\vec{p})} \frac{\partial \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \vec{r})}{\partial p_i} f(\vec{p}, \vec{r}) d\vec{r} + \int_{\alpha(\vec{p})}^{\beta(\vec{p})} \mathbf{S}^\dagger \frac{\partial f(\vec{p}, \vec{r})}{\partial p_i} d\vec{r} \right]
\end{aligned} \tag{A.44}$$

Finalmente :

$$\begin{aligned}
\frac{d^2 R(\vec{p})}{dp_j dp_i} = & \langle \mathbf{S}_{/ij}^\dagger f \rangle + \langle \mathbf{S}_{/i}^\dagger f_{/j} \rangle + \langle \mathbf{S}_{/j}^\dagger f_{/i} \rangle + \langle \mathbf{S}^\dagger f_{/ij} \rangle - \\
& - \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \alpha) [\alpha_{/ij} f(\vec{p}, \alpha) + \alpha_{/i} f_{/j}(\vec{p}, \alpha)] + \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \beta) [\beta_{/ij} f(\vec{p}, \beta) + \\
& + \beta_{/i} f_{/j}(\vec{p}, \beta)] - \mathbf{S}_{/j}^\dagger(\vec{p}, \alpha) \alpha_{/i} f(\vec{p}, \alpha) + \mathbf{S}_{/j}^\dagger(\vec{p}, \beta) \beta_{/i} f(\vec{p}, \beta) - \\
& - \mathbf{S}_{/i}^\dagger(\vec{p}, \vec{r}) \alpha_{/j} f(\vec{p}, \vec{r}) \Big|_{\vec{r}=\alpha} + \mathbf{S}_{/i}^\dagger(\vec{p}, \vec{r}) \beta_{/j} f(\vec{p}, \vec{r}) \Big|_{\vec{r}=\beta} - \\
& - \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \vec{r}) \alpha_{/j} f_{/i}(\vec{p}, \vec{r}) \Big|_{\vec{r}=\alpha} + \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \vec{r}) \beta_{/j} f_{/i}(\vec{p}, \vec{r}) \Big|_{\vec{r}=\beta}.
\end{aligned} \tag{A.45}$$

Onde pode-se observar um acréscimo de 2 e 10 termos para o coeficiente de 1^a e 2^a ordem respectivamente.

APÊNDICE B

B. DESCRIÇÃO DO PROBLEMA

Variável dependente :

$$v_d \quad (B.1)$$

Funcional em estudo :

$$\bar{v}_d = \langle v_d S^\dagger \rangle = \int_0^\tau \left(\frac{1}{\tau} v_d \right) dt \quad (B.2)$$

Parâmetros :

$$\vec{p} = [C; i_{FC}; \xi_1; \xi_4; \xi_2; \xi_3; T; B; J_{máx}; A; i_{máx}] \quad (B.3)$$

Espaço de fase :

$$\vec{r} = [t] \quad (B.4)$$

B.1. Obtenção da Equação Generalizada

A equação governante do problema dada por $\frac{d}{dt}v_d(t) - \frac{1}{C}i_{FC} + \frac{1}{\tau}v_d(t) = 0$,

onde $\tau = R_{eq}C$, pode ser reescrita como:

$$\vec{m} = \frac{\partial v_d}{\partial t} + \frac{1}{\tau}v_d - \frac{1}{C}i_{FC} = 0 \quad (B.5)$$

onde:

$$\tau = RC_{eq} = C \left(\frac{V_{act} + V_{con}}{i_{FC}} \right) \quad (B.6)$$

Como :

$$\begin{aligned} V_{act} &= -[\xi_1 + \xi_2 T + \xi_3 T \ln(C_{O_2}) + \xi_4 T \ln(i_{FC})] \\ V_{conc} &= -B \ln(1 - \frac{i_{FC}}{i_{máx}}) \end{aligned} \quad (B.7)$$

Tem-se então que:

$$\begin{aligned} \tau &= -\frac{C}{i_{FC}} \left(\xi_1 + \xi_2 T + \xi_3 T \ln(C_{O_2}) + \xi_4 T \ln(i_{FC}) + B \ln(1 - \frac{i_{FC}}{i_{máx}}) \right) = \\ &= \frac{-C}{i_{FC}} \Gamma \end{aligned} \quad (B.8)$$

onde :

$$\Gamma \equiv \left(\xi_1 + \xi_2 T + \xi_3 T \ln(C_{O_2}) + \xi_4 T \ln(i_{FC}) + B \ln(1 - \frac{i_{FC}}{i_{máx}}) \right) \quad (B.9)$$

Logo:

$$\begin{aligned} \vec{m} &= \frac{\partial v_d}{\partial t} - \frac{i_{FC}}{C} \left\{ \frac{v_d}{\left[\xi_1 + \xi_2 T + \xi_3 T \ln(C_{O_2}) + \xi_4 T \ln(i_{FC}) + B \ln(1 - \frac{i_{FC}}{i_{máx}}) \right]} \right\} \\ -\frac{i_{FC}}{C} &= \frac{\partial v_d}{\partial t} - \frac{i_{FC}}{C} \frac{v_d}{\Gamma} - \frac{i_{FC}}{C} \end{aligned} \quad (B.10)$$

B.2. Obtenção do Operador H

Da Equação A.11, obtém-se;

$$\mathbf{H} = \frac{\partial \vec{m}}{\partial \vec{f}} = \frac{\partial \vec{m}}{\partial v_d} = \frac{\partial}{\partial v_d} \left(\frac{\partial v_d}{\partial t} - \frac{i_{FC}}{C} \frac{v_d}{\Gamma} - \frac{i_{FC}}{C} \right) = \frac{d}{dt}(\cdot) - \frac{i_{FC}}{C\Gamma}(\cdot) \quad (\text{B.11})$$

B.1. Obtenção de $S_{(i)}$

Da Equação A.13 tem-se que : $S_{(i)} = -\frac{\partial \vec{m}}{\partial p_i}$

$$\begin{aligned} S_{(i)} &= -\frac{\partial \vec{m}}{\partial p_i} = \frac{\partial}{\partial p_i} \left(\frac{d v_d}{d t} - \frac{i_{FC}}{C} \frac{v_d}{\Gamma} - \frac{i_{FC}}{C} \right) \\ &= \left[i_{FC/i} \frac{v_d}{C\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i} \frac{i_{FC} v_d}{\Gamma} + \frac{i_{FC} v_d}{C} \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/i} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i} i_{FC} + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/i} \right] \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

onde

$$\left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/i} = - \left\{ \frac{\xi_{1/i} + \xi_{4/i} T \ln(i_{FC}) + \xi_4 T (\ln(i_{FC}))_{/i} + B \left[\ln \left(1 - \frac{i_{FC}}{i_{máx}} \right) \right]_{/i}}{\left[\xi_1 + \xi_2 T + \xi_3 T \ln(C_{O_2}) + \xi_4 T \ln(i_{FC}) + B \ln \left(1 - \frac{i_{FC}}{i_{máx}} \right) \right]^2} \right\} \quad (\text{B.13})$$

Logo:

$$\begin{aligned} \mathbf{H} \vec{f}_{/i} &= S_{(i)} \\ \frac{d v_{d/i}}{d t} - \frac{i_{FC}}{C} \frac{v_{d/i}}{\Gamma} &= S_{(i)} \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

sujeito à condição de contorno: $v_{0/i} = v_d(t=0)$.

B.2. Obtenção de H^*

Da Equação A.15, tem-se que:

$$\begin{aligned}
 \langle \nu_{d/i} H^* \nu_d^* \rangle &= \langle \nu_d^* H \nu_{d/i} \rangle + P(\nu_d^*; \nu_{d/i}) \\
 &= \left\langle \nu_d^* \left[\frac{d \nu_{d/i}}{dt} - \frac{i_{FC}}{C} \frac{\nu_{d/i}}{F} \right] \right\rangle + P(\nu_d^*; \nu_{d/i}) \\
 &= \left\langle \nu_d^* \frac{d \nu_{d/i}}{dt} \right\rangle - \frac{i_{FC}}{C F} \langle \nu_d^* \nu_{d/i} \rangle + P(\nu_d^*; \nu_{d/i})
 \end{aligned} \tag{B.15}$$

como :

$$\left\langle \nu_d^* \frac{d}{dt} \nu_{d/i} \right\rangle = \int_0^\tau \left(\nu_d^* \frac{d}{dt} \nu_{d/i} \right) dt = (\nu_d^* \nu_{d/i}) \Big|_0^\tau - \left\langle \nu_{d/i} \frac{d}{dt} \nu_d^* \right\rangle \tag{B.16}$$

então:

$$\langle \nu_{d/i} H^* \nu_d^* \rangle = -\frac{i_{FC}}{C} \frac{1}{F} \langle \nu_{d/i} \nu_d^* \rangle - \left\langle \nu_{d/i} \frac{d}{dt} \nu_d^* \right\rangle \tag{B.17}$$

conseqüentemente:

$$H^* = -\frac{d}{dt}(\cdot) - \frac{i_{FC}}{C F}(\cdot) \tag{B.18}$$

uma vez que:

$$P(\nu_d^*; \nu_{d/i}) = -(\nu_d^* \nu_{0/i}) \Big|_{t=0}^{t=\tau} = -\left[\nu_d^*(\tau) \nu_{0/i}(\tau) - \nu_d^*(0) \nu_{0/i}(0) \right] = 0 \tag{B.19}$$

haja vista $\nu_d^*(t=\tau) \equiv 0$ e $\nu_{0/i} = [\nu_{d/i}](t=0)$, que é identicamente nulo para cada p_i quando $t = 0$, ou explicitamente:

para C

$$v_{d_{ic}} = -\frac{i_{FC}}{C^2} t e^{\frac{ti_{FC}}{CT}} = 0 \quad (\text{B.20})$$

para i_{FC}

$$v_{d/i_{FC}} = -\frac{\gamma}{i_{FC}} \left(1 - e^{\frac{ti_{FC}}{CT}} \right) + \left(\frac{\Gamma - \gamma}{C\Gamma} \right) t e^{\frac{ti_{FC}}{CT}} = -\frac{\gamma}{i_{FC}} (1-1)+0 = 0 \quad (\text{B.21})$$

onde :

$$\gamma \equiv i_{FC} \left(\frac{\xi_4 T}{i_{FC}} - \frac{B}{(i_{MAX} - i_{FC})} \right) \quad (\text{B.22})$$

para ξ_1

$$v_{d/\xi_1} = - \left[1 - e^{\frac{ti_{FC}}{CT}} + \frac{i_{FC}}{C\Gamma} t e^{\frac{ti_{FC}}{CT}} \right] = -(1-1+0) = 0 \quad (\text{B.23})$$

para ξ_4

$$v_{d/\xi_4} = -T \ln(i_{FC}) \left[1 - e^{\frac{ti_{FC}}{CT}} + \frac{i_{FC}}{C\Gamma} t e^{\frac{ti_{FC}}{CT}} \right] = -T \ln(i_{FC})(1-1+0) = 0 \quad (\text{B.24})$$

B.3. Obtenção da Equação Adjunta:

Como : $\mathbf{H}^* \vec{f}^* = \mathbf{S}^\dagger$, vem que:

$$\left[-\frac{d}{dt}(\cdot) - \frac{i_{FC}}{C\Gamma}(\cdot) \right] v_d^* = \mathbf{S}^\dagger, \quad (\text{B.25})$$

logo:

$$-\frac{d}{dt}v_d^* - \frac{i_{FC}}{C\Gamma}v_d^* = \mathbf{S}^\dagger. \quad (\text{B.26})$$

B.4. Obtenção dos termos de uso freqüente

B.4.1. Cálculo de $\mathbf{S}_{(i)}$

Como definido na Equação A.13 do Apêndice A, os termos $\mathbf{S}_{(i)}$

para C

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_{(C)} &= \left[i_{FC/C} \frac{v_d}{C\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/C} \frac{i_{FC} v_d}{\Gamma} + \frac{i_{FC} v_d}{C} \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/C} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/C} i_{FC} + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/C} \right] = \\ &= - \left(\frac{i_{FC} v_d}{C^2 \Gamma} \right) - \frac{i_{FC}}{C^2} = - \frac{i_{FC}}{C^2} \left(\frac{v_d}{\Gamma} + 1 \right) \end{aligned} \quad (\text{B.27})$$

para i_{FC}

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_{(i_{FC})} &= \left[i_{FC/i_{FC}} \frac{v_d}{C\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i_{FC}} \frac{i_{FC} v_d}{\Gamma} + \frac{i_{FC} v_d}{C} \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/i_{FC}} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i_{FC}} i_{FC} + \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/i_{FC}} \right] = \left[\frac{v_d}{C\Gamma} + - \frac{i_{FC} \gamma v_d}{C\Gamma^2 i_{FC}} + \left(\frac{1}{C} \right) \right] \\ &= \left[\frac{v_d}{C\Gamma} + - \frac{\gamma v_d}{C\Gamma^2} + \left(\frac{1}{C} \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{B.28})$$

para ξ_1

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_{(\xi_1)} = & \left[i_{FC/\xi_1} \frac{\nu_d}{C \Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_1} \frac{i_{FC} \nu_d}{\Gamma} + \frac{i_{FC} \nu_d}{C} \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/\xi_1} + \right. \\ & \left. + \left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_1} i_{FC} + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/\xi_1} \right] = -\frac{i_{FC} \nu_d}{C \Gamma^2} \end{aligned} \quad (\text{B.29})$$

para ξ_4

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_{(\xi_4)} = & \left[i_{FC/\xi_4} \frac{\nu_d}{C \Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_4} \frac{i_{FC} \nu_d}{\Gamma} + \frac{i_{FC} \nu_d}{C} \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/\xi_4} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_4} i_{FC} + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/\xi_4} \right] = \\ & = -\frac{i_{FC} T \ln(i_{FC}) \nu_d}{C \Gamma^2} \end{aligned} \quad (\text{B.30})$$

B.4.2. Cálculo do termo fonte derivado (1ª ordem)

O termo geral pode ser escrito como: $\mathbf{S}_{/i}^\dagger = \frac{\partial}{\partial p_i} \left[-\frac{i_{FC}}{C \Gamma} \right]$. Então tem-se:

para C

$$\mathbf{S}_{/C}^\dagger = \frac{\partial}{\partial C} \left[-\frac{i_{FC}}{C \Gamma} \right] = \frac{i_{FC}}{C^2 \Gamma} \quad (\text{B.31})$$

para i_{FC}

$$\mathbf{S}_{/i_{FC}}^\dagger = \frac{\partial}{\partial i_{FC}} \left[-\frac{i_{FC}}{C \Gamma} \right] = -\frac{\left[\Gamma - i_{FC} \left(\frac{\xi_4 T}{i_{FC}} - \frac{B}{(i_{\max} - i_{FC})} \right) \right]}{C \Gamma^2} = -\left(\frac{\Gamma - \gamma}{C \Gamma^2} \right) \quad (\text{B.32})$$

para ξ_1

$$\mathbf{S}_{/\xi_1}^\dagger = \frac{\partial}{\partial \xi_1} \left[-\frac{i_{FC}}{C\Gamma} \right] = \frac{i_{FC}}{C\Gamma^2} \quad (\text{B.33})$$

para ξ_4

$$\mathbf{S}_{/\xi_4}^\dagger = \frac{\partial}{\partial \xi_4} \left[-\frac{i_{FC}}{C\Gamma} \right] = - \left[\frac{-i_{FC} C T \ln(i_{FC})}{C^2 \Gamma^2} \right] = \frac{i_{FC} T \ln(i_{FC})}{C \Gamma^2} \quad (\text{B.34})$$

B.4.3. Desenvolvimento das derivadas da variável dependente $v_{d/i}$

Os termos derivados podem ser escritos como:

$$v_{d/p_i} = \frac{\partial}{\partial p_i} \left[-\Gamma \left(1 - e^{\frac{ti_{FC}}{C\Gamma}} \right) \right] \quad (\text{B.35})$$

logo tem-se para cada parâmetro:

para C

$$v_{d/C} = \frac{\partial}{\partial C} \left[-\Gamma \left(1 - e^{\frac{ti_{FC}}{C\Gamma}} \right) \right] = -\frac{i_{FC}}{C^2} t e^{\frac{ti_{FC}}{C\Gamma}} \quad (\text{B.36})$$

onde “ e ” representa a base do logaritmo natural.

para i_{FC}

$$\begin{aligned}
v_{d/i_{FC}} &= \frac{\partial}{\partial i_{FC}} \left[-\Gamma \left(1 - e^{\frac{ti_{FC}}{C\Gamma}} \right) \right] = - \left[\frac{\xi_4 T}{i_{FC}} - \frac{B}{(i_{m\acute{a}x} - i_{FC})} \right] \left(1 - e^{\frac{ti_{FC}}{C\Gamma}} \right) \\
&\quad - \left[\frac{\Gamma - i_{FC} \left(\frac{\xi_4 T}{i_{FC}} - \frac{B}{(i_{m\acute{a}x} - i_{FC})} \right)}{C\Gamma} \right] t e^{\frac{ti_{FC}}{C\Gamma}} \\
&= -\frac{\gamma}{i_{FC}} \left(1 - e^{\frac{ti_{FC}}{C\Gamma}} \right) + \left(\frac{\Gamma - \gamma}{C\Gamma} \right) t e^{\frac{ti_{FC}}{C\Gamma}}
\end{aligned} \tag{B.37}$$

para ξ_1

$$v_{d/\xi_1} = \frac{\partial}{\partial \xi_1} \left[-\Gamma \left(1 - e^{\frac{ti_{FC}}{C\Gamma}} \right) \right] = - \left[1 - e^{\frac{ti_{FC}}{C\Gamma}} + \frac{i_{FC}}{C\Gamma} t e^{\frac{ti_{FC}}{C\Gamma}} \right] \tag{B.38}$$

para ξ_4

$$\begin{aligned}
v_{d/\xi_4} &= \frac{\partial}{\partial \xi_4} \left[-\Gamma \left(1 - e^{\frac{ti_{FC}}{C\Gamma}} \right) \right] = - \left[T \ln(i_{FC}) \left(1 - e^{\frac{ti_{FC}}{C\Gamma}} \right) + \frac{i_{FC} T \ln(i_{FC})}{C\Gamma} e^{\frac{ti_{FC}}{C\Gamma}} \right] \\
&= -T \ln(i_{FC}) \left[1 - e^{\frac{ti_{FC}}{C\Gamma}} + \frac{i_{FC}}{C\Gamma} t e^{\frac{ti_{FC}}{C\Gamma}} \right]
\end{aligned} \tag{B.39}$$

B.4.4. Cálculo do termo fonte derivado (2ª ordem)

Da definição $\mathbf{S}_{/ij}^\dagger = \frac{\partial}{\partial p_j} [\mathbf{S}_{/i}^\dagger]$; tem-se que :

para : $\begin{cases} i = C; \\ j = C, i_{FC}, \xi_1 \text{ e } \xi_4. \end{cases}$

$$\mathbf{S}^{\dagger}_{/CC} = \frac{\partial}{\partial C} \left(\frac{i_{FC}}{C^2 \Gamma} \right) = -\frac{2i_{FC}}{C^3 \Gamma} \quad (\text{B.40})$$

$$\mathbf{S}^{\dagger}_{/i_{FC}C} = \frac{\partial}{\partial i_{FC}} \left(\frac{i_{FC}}{C^2 \Gamma} \right) = \frac{\Gamma - i_{FC} \left(\frac{\xi_4 T}{i_{FC}} - \frac{B}{i_{m\acute{a}x} - i_{FC}} \right)}{C^2 \Gamma^2} = \left(\frac{\Gamma - \gamma}{C^2 \Gamma^2} \right) \quad (\text{B.41})$$

$$\mathbf{S}^{\dagger}_{/\xi_1 C} = \frac{\partial}{\partial \xi_1} \left(\frac{i_{FC}}{C^2 \Gamma} \right) = -\frac{i_{FC}}{C^2 \Gamma^2} \quad (\text{B.42})$$

$$\mathbf{S}^{\dagger}_{/\xi_4 C} = \frac{\partial}{\partial \xi_4} \left(\frac{i_{FC}}{C^2 \Gamma} \right) = -\frac{i_{FC} T \ln(i_{FC})}{C^2 \Gamma^2}. \quad (\text{B.43})$$

para : $\begin{cases} i = i_{FC}, \\ j = C, i_{FC}, \xi_1 \text{ e } \xi_4. \end{cases}$

$$\mathbf{S}^{\dagger}_{/Ci_{FC}} = \mathbf{S}^{\dagger}_{/i_{FC}C} = \left(\frac{\Gamma - \gamma}{C^2 \Gamma^2} \right) \quad (\text{B.44})$$

$$\mathbf{S}^{\dagger}_{/i_{FC}i_{FC}} = -\frac{\partial}{\partial i_{FC}} \left(\frac{\Gamma - \gamma}{C \Gamma^2} \right) = -\left\{ \left[\frac{\gamma}{i_{FC}} + \frac{Bi_{m\acute{a}x}}{(i_{m\acute{a}x} - i_{FC})^2} \right] - \frac{2\gamma(\Gamma - \gamma)}{C \Gamma^3} \right\} \quad (\text{B.45})$$

$$\mathbf{S}^{\dagger}_{/\xi_1 i_{FC}} = -\frac{\partial}{\partial \xi_1} \left(\frac{\Gamma - \gamma}{C \Gamma^2} \right) = \left[\frac{1}{C \Gamma^2} - \frac{2\gamma}{C \Gamma^3} \right] \quad (\text{B.46})$$

$$\mathbf{S}^{\dagger}_{/\xi_4 i_{FC}} = -\frac{\partial}{\partial \xi_4} \left(\frac{\Gamma - \gamma}{C \Gamma^2} \right) = \frac{T(\ln(i_{FC}) + 1)}{C \Gamma^2} - \frac{2\gamma T \ln(i_{FC})}{C \Gamma^3} \quad (\text{B.47})$$

para : $\begin{cases} i = \xi_1; \\ j = C, i_{FC}, \xi_1 \text{ e } \xi_4. \end{cases}$

$$\mathbf{S}^\dagger_{/C \xi_1} = \mathbf{S}^\dagger_{/\xi_1 C} = -\frac{i_{FC}}{C^2 \Gamma^2}; \quad (\text{B.48})$$

$$\mathbf{S}^\dagger_{/i_{FC} \xi_1} = \mathbf{S}^\dagger_{/\xi_1 i_{FC}} = \left(\frac{1}{C \Gamma^2} - \frac{2\gamma}{C \Gamma^3} \right) \quad (\text{B.49})$$

$$\mathbf{S}^\dagger_{/\xi_1 \xi_1} = \frac{\partial}{\partial \xi_1} \left[\frac{i_{FC}}{C \Gamma^2} \right] = -\frac{2i_{FC}}{C \Gamma^3} \quad (\text{B.50})$$

$$\mathbf{S}^\dagger_{/\xi_4 \xi_1} = \frac{\partial}{\partial \xi_4} \left[\frac{i_{FC}}{C \Gamma^2} \right] = -\frac{2i_{FC} T \ln(i_{FC})}{C \Gamma^3} \quad (\text{B.51})$$

para : $\begin{cases} i = \xi_4; \\ j = C; i_{FC}; \xi_1; \xi_4. \end{cases}$

$$\mathbf{S}^\dagger_{/C \xi_4} = \mathbf{S}^\dagger_{/\xi_4 C} = -\frac{i_{FC} T \ln(i_{FC})}{C^2 \Gamma^2} \quad (\text{B.52})$$

$$\mathbf{S}^\dagger_{/i_{FC} \xi_4} = \mathbf{S}^\dagger_{/\xi_4 i_{FC}} = \frac{T (\ln(i_{FC}) + 1)}{C \Gamma^2} - \frac{2\gamma T \ln(i_{FC})}{C \Gamma^3} \quad (\text{B.53})$$

$$\mathbf{S}^\dagger_{/\xi_1 \xi_4} = \mathbf{S}^\dagger_{/\xi_4 \xi_1} = -\frac{2i_{FC} T \ln(i_{FC})}{C \Gamma^3} \quad (\text{B.54})$$

$$\mathbf{S}^\dagger_{/\xi_4 \xi_4} = \frac{\partial}{\partial \xi_4} \left[\frac{i_{FC} T \ln(i_{FC})}{C \Gamma^2} \right] = -\frac{2i_{FC} T^2 (\ln(i_{FC}))^2}{C \Gamma^3} \quad (\text{B.55})$$

B.4.5. Obtenção dos termos de $\mathbf{S}_{(ij)}$

Pode-se escrever o sistema de equações de 2ª ordem como: $\begin{cases} \mathbf{H} \vec{f}_{/i} = \mathbf{S}_{(i)} \\ \mathbf{H} \vec{f}_{/ij} = \mathbf{S}_{(ij)} \end{cases}$

assim:

$$\begin{cases} \mathbf{H} \mathbf{v}_{d/i} = \left(\frac{d}{dt}(\cdot) - \frac{i_{FC}}{C\Gamma}(\cdot) \right) \mathbf{v}_{d/i} = \mathbf{S}_{(i)} \\ \mathbf{H} \mathbf{v}_{d/ij} = \left(\frac{d}{dt}(\cdot) - \frac{i_{FC}}{C\Gamma}(\cdot) \right) \mathbf{v}_{ij} = \mathbf{S}_{(ij)} \end{cases} \quad (\text{B.56})$$

onde :

$$\mathbf{S}_{(i)} = \left[i_{FC/i} \frac{\mathbf{v}_d}{C\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i} \frac{i_{FC} \mathbf{v}_d}{\Gamma} + \frac{i_{FC} \mathbf{v}_d}{C} \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/i} + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC} + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/i} \right] \quad (\text{B.57})$$

já obtido e :

$$\mathbf{S}_{(ij)} = - \left[\frac{\overline{\partial^2} m}{\partial p_i \partial p_j} + \boldsymbol{\Xi}_i \frac{\partial \vec{f}}{\partial p_j} + \boldsymbol{\Xi}_j \frac{\partial \vec{f}}{\partial p_i} + \sum_{k=1}^K \boldsymbol{D} \left(\frac{\partial \vec{f}^{(k)}}{\partial p_j} \right) \boldsymbol{\Omega}^{(k)} \frac{\partial \vec{f}}{\partial p_i} \right] \quad (\text{B.58})$$

onde cada termo, entre os colchetes, é dado por:

$$\begin{aligned} \frac{\overline{\partial^2} m}{\partial p_i \partial p_j} &= - \frac{\partial}{\partial p_j} \left[\frac{i_{FC/i} \mathbf{v}_d}{C\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i} \frac{i_{FC} \mathbf{v}_d}{\Gamma} + \frac{i_{FC} \mathbf{v}_d}{C} \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/i} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i} i_{FC} + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/i} \right] = \\ &= - \left[\left(\frac{1}{C} \right)_{/ij} \frac{i_{FC} \mathbf{v}_d}{\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i} \frac{i_{FC/j} \mathbf{v}_d}{\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i} i_{FC} \mathbf{v}_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/j} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/j} \frac{i_{FC/i} \mathbf{v}_d}{\Gamma} + \right. \\ &\quad + \left(\frac{1}{C} \right) \frac{i_{FC/ij} \mathbf{v}_d}{\Gamma} \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/i} \mathbf{v}_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/j} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/j} i_{FC} \mathbf{v}_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/i} + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/j} \mathbf{v}_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/i} \\ &\quad \left. + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC} \mathbf{v}_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/ij} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/ij} i_{FC} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i} i_{FC/j} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/j} i_{FC/i} + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/ij} \right] \end{aligned} \quad (\text{B.59})$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{E}_i &= \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 m_1}{\partial p_i \partial f_1} & \cdots & \frac{\partial^2 m_1}{\partial p_i \partial f_K} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 m_K}{\partial p_i \partial f_1} & \cdots & \frac{\partial^2 m_K}{\partial p_i \partial f_K} \end{bmatrix} \underset{k=1}{=} \frac{\bar{\partial}^2 m}{\partial p_i \partial v_d} = \frac{\bar{\partial}}{\partial v_d} \left(\frac{\partial m}{\partial p_i} \right) = \\
&= - \frac{\partial}{\partial v_d} \left[i_{FC/i} \frac{v_d}{C F} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i} \frac{i_{FC} v_d}{F} + \frac{i_{FC} v_d}{C} \left(\frac{1}{F} \right)_{/i} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i} i_{FC} + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/i} \right] \\
&= - \left[\left(\frac{1}{C} \right)_{/i} \frac{i_{FC}}{F} + i_{FC/i} \frac{1}{C F} + \frac{i_{FC}}{C} \left(\frac{1}{F} \right)_{/i} \right]
\end{aligned} \tag{B.60}$$

De forma análoga para $\mathbf{E}_j$. E como os termos $\frac{\partial v_d}{\partial p_j}$ já foram obtidos anteriormente, resta apenas definir o termo regido pela somatória.

Assim, seja $\vec{w} \in \mathbb{R}^k$ dado por $\vec{w} = [w_1, w_2, \dots, w_k]^T$ a notação:
 $\vec{w}^{(k)} = [w_1^{(k)}, w_2^{(k)}, \dots, w_n^{(k)}]^T \equiv [w_k, w_1, w_2, \dots, w_{k-1}]^T$, representa a operação sobre as componentes do vetor que as deslocam de k-1 posições em relação a configuração original, enquanto que $\mathbf{D}(\vec{w}) \equiv \text{diag}[w_1, w_2, \dots, w_k]$, atua como operador diagonalizador numa matriz qualquer.

Logo, como existe apenas uma equação :

$$k = 1 \Rightarrow k - 1 = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial \vec{f}^{(k)}}{\partial p_j} \right) = \left(\frac{\partial \vec{f}}{\partial p_j} \right) \tag{B.61}$$

conseqüentemente:

$$\mathbf{D}\left(\frac{\partial \vec{f}^{(k)}}{\partial p_j}\right) = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1^{(k)}}{\partial p_j} & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \frac{\partial f_K^{(k)}}{\partial p_j} \end{bmatrix} = \mathbf{D}\left(\frac{\partial \vec{f}}{\partial p_j}\right) = \mathbf{D}\left(\frac{\partial \mathbf{v}_d}{\partial p_j}\right) \quad (\text{B.62})$$

e

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\Omega}^{(k)} &\equiv \begin{bmatrix} \frac{\bar{\partial}^2 m_1}{\partial f_1^{(k)} \partial f_1} & \dots & \frac{\bar{\partial}^2 m_1}{\partial f_1 \partial f_K} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\bar{\partial}^2 m_K}{\partial f_K^{(k)} \partial f_1} & \dots & \frac{\bar{\partial}^2 m_K}{\partial f_K^{(k)} \partial f_K} \end{bmatrix} = \frac{\bar{\partial}^2 m}{\partial f_1 \partial f_1} = \frac{\bar{\partial}^2 m}{\partial \mathbf{v}_d \partial \mathbf{v}_d} = \\ &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_d}(\mathbf{H}) = 0 \end{aligned} \quad (\text{B.63})$$

Finalmente :

$$\sum_{k=1}^K \mathbf{D}\left(\frac{\partial \vec{f}^{(k)}}{\partial p_j}\right) \boldsymbol{\Omega}^{(k)} \frac{\partial \vec{f}}{\partial p_i} = 0 \quad (\text{B.64})$$

B.4.6. Cálculo do 1º operador de $S_{(ij)}$

O termo geral é dado por $\frac{\bar{\partial}^2 m}{\partial p_i \partial p_j}$, logo :

para : $\begin{cases} i = C; \\ j = C; i_{FC}; \xi_1; \xi_4. \end{cases}$

$$\frac{\bar{\partial}^2 m}{\partial i_{FC} \partial C} = - \left[\left(\frac{1}{C} \right)_{/C i_{FC}} \frac{i_{FC} \mathbf{v}_d}{\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/C} \frac{i_{FC/i_{FC}} \mathbf{v}_d}{\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/C} i_{FC} \mathbf{v}_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/i_{FC}} \right] \quad (\text{B.65})$$

$$\begin{aligned}
& + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i_{FC}} \frac{i_{FC/C} \nu_d}{\Gamma} l + \left(\frac{1}{C} \right) \frac{i_{FC/C i_{FC}} \nu_d}{\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/C} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/i_{FC}} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i_{FC}} i_{FC} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/C} \\
& + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/i_{FC}} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/C} + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/C i_{FC}} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/C i_{FC}} i_{FC} \\
& + \left[\left(\frac{1}{C} \right)_{/C} i_{FC/i_{FC}} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i_{FC}} i_{FC/C} + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/C i_{FC}} \right] \\
& = - \left[\frac{-\nu_d}{C^2 \Gamma} + \frac{i_{FC} \nu_d}{\Gamma^2 C^2} \left(\frac{\xi_4 T}{i_{FC}} - \frac{B}{(i_{max} - i_{FC})} \right) - \frac{1}{C^2} \right] = \frac{1}{C^2} \left(\frac{\nu_d}{\Gamma} - \frac{\nu_d \gamma}{\Gamma^2} + 1 \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\overline{\partial^2} m}{\partial \xi_1 \partial C} & = - \left[\left(\frac{1}{C} \right)_{/C \xi_1} \frac{i_{FC} \nu_d}{\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/C} \frac{i_{FC/\xi_1} \nu_d}{\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/C} i_{FC} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/\xi_1} + \right. \\
& + \left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_1} \frac{i_{FC/C} \nu_d}{\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right) \frac{i_{FC/C \xi_1} \nu_d}{\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/C} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/\xi_1} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_1} i_{FC} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/C} + \\
& + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/\xi_1} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/C} + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/C \xi_1} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/C \xi_1} i_{FC} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/C} i_{FC/\xi_1} + \\
& \left. + \left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_1} i_{FC/C} + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/C \xi_1} \right] = - \frac{i_{FC} \nu_d}{C^2 \Gamma^2}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\overline{\partial^2} m}{\partial \xi_4 \partial C} & = - \left[\left(\frac{1}{C} \right)_{/C \xi_4} \frac{i_{FC} \nu_d}{\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/C} \frac{i_{FC/\xi_4} \nu_d}{\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/C} i_{FC} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/\xi_4} + \right. \\
& + \left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_4} \frac{i_{FC/C} \nu_d}{\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right) \frac{i_{FC/C \xi_4} \nu_d}{\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/C} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/\xi_4} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_4} i_{FC} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/C} + \\
& + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/\xi_4} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/C} + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/C \xi_4} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/C \xi_4} i_{FC} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/C} i_{FC/\xi_4} + \\
& \left. + \left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_4} i_{FC/C} + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/C \xi_4} \right] = - \frac{i_{FC} \nu_d T \ln(i_{FC})}{C^2 \Gamma^2}
\end{aligned} \tag{B.67}$$

para : $\begin{cases} i = i_{FC}; \\ j = C; i_{FC}; \xi_1; \xi_4. \end{cases}$

$$\frac{\bar{\partial}^2 m}{\partial C \partial i_{FC}} = \frac{\bar{\partial}^2 m}{\partial i_{FC} \partial C} = \frac{1}{C^2} \left(\frac{\nu_d}{\Gamma} - \frac{\nu_d \gamma}{\Gamma^2} + 1 \right) \quad (\text{B.68})$$

$$\begin{aligned} \frac{\bar{\partial}^2 m}{\partial i_{FC} \partial i_{FC}} &= - \left[\left(\frac{1}{C} \right)_{/i_{FC}} \frac{i_{FC} \nu_d}{\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i_{FC}} \frac{i_{FC/i_{FC}} \nu_d}{\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i_{FC}} i_{FC} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/i_{FC}} + \right. \\ &+ \left(\frac{1}{C} \right)_{/i_{FC}} \frac{i_{FC/i_{FC}} \nu_d}{\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i_{FC}} \frac{i_{FC/i_{FC} i_{FC}} \nu_d}{\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i_{FC}} i_{FC/i_{FC}} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/i_{FC}} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i_{FC}} i_{FC} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/i_{FC}} \\ &+ \left(\frac{1}{C} \right)_{/i_{FC}} i_{FC/i_{FC}} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/i_{FC}} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i_{FC}} i_{FC} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/i_{FC} i_{FC}} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i_{FC} i_{FC}} i_{FC} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i_{FC}} i_{FC/i_{FC}} + \\ &+ \left. \left(\frac{1}{C} \right)_{/i_{FC}} i_{FC/i_{FC}} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i_{FC}} i_{FC/i_{FC} i_{FC}} \right] = - \left\{ \frac{-2 \nu_d}{C \Gamma^2} \left(\frac{\xi_4 T}{i_{FC}} - \frac{B}{(i_{\max} - i_{FC})} \right) + \right. \\ &+ \left. \frac{i_{FC} \nu_d}{C} \left[\frac{\left(\frac{\xi_4 T}{i_{FC}^2} + \frac{B}{(i_{\max} - i_{FC})^2} \right)}{\Gamma^2} + \frac{2 \left(\frac{\xi_4 T}{i_{FC}} - \frac{B}{(i_{\max} - i_{FC})} \right)^2}{\Gamma^3} \right] \right\} \\ &= - \left[\frac{-2 \nu_d \gamma}{C i_{FC} \Gamma^2} + \frac{\nu_d i_{FC}}{C \Gamma^2} \left(\omega + \frac{2 \gamma^2}{\Gamma i_{FC}^2} \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{B.69})$$

onde:

$$\omega \equiv \left(\frac{\xi_4 T}{i_{FC}^2} + \frac{B}{(i_{\max} - i_{FC})^2} \right) \quad (\text{B.70})$$

$$\begin{aligned}
\frac{\bar{\partial}^2 m}{\partial \xi_1 \partial i_{FC}} = & - \left[\left(\frac{1}{C} \right)_{/i_{FC} \xi_1} \frac{i_{FC} \nu_d}{\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i_{FC}} \frac{i_{FC/\xi_1} \nu_d}{\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i_{FC}} i_{FC} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/\xi_1} + \right. \\
& + \left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_1} \frac{i_{FC/i_{FC}} \nu_d}{\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_1} \frac{i_{FC/i_{FC} \xi_1} \nu_d}{\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i_{FC}} i_{FC/i_{FC}} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/\xi_1} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_1} i_{FC} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/i_{FC}} \\
& + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i_{FC}} i_{FC/\xi_1} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/i_{FC}} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i_{FC}} i_{FC} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/i_{FC} \xi_1} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i_{FC} \xi_1} i_{FC} + \\
& \left. + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i_{FC}} i_{FC/\xi_1} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_1} i_{FC/i_{FC}} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i_{FC} \xi_1} i_{FC/i_{FC}} \right] \\
= & - \left[\frac{-\nu_d}{C \Gamma^2} + \frac{2 i_{FC} \nu_d}{C \Gamma^3} \left(\frac{\xi_4 T}{i_{FC}} - \frac{B}{(i_{max} - i_{FC})} \right) \right] = \frac{\nu_d}{C \Gamma^2} - \frac{2 i_{FC} \nu_d}{C \Gamma^3} \left(\frac{\xi_4 T}{i_{FC}} - \frac{B}{(i_{max} - i_{FC})} \right) \\
= & \frac{\nu_d}{C \Gamma^2} \left(1 - \frac{2 \gamma}{\Gamma} \right)
\end{aligned} \tag{B.71}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\bar{\partial}^2 m}{\partial \xi_4 \partial i_{FC}} = & - \left[\left(\frac{1}{C} \right)_{/i_{FC} \xi_4} \frac{i_{FC} \nu_d}{\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i_{FC}} \frac{i_{FC/\xi_4} \nu_d}{\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i_{FC}} i_{FC} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/\xi_4} + \right. \\
& + \left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_4} \frac{i_{FC/i_{FC}} \nu_d}{\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_4} \frac{i_{FC/i_{FC} \xi_4} \nu_d}{\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i_{FC}} i_{FC/i_{FC}} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/\xi_4} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_4} i_{FC} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/i_{FC}} \\
& + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i_{FC}} i_{FC/\xi_4} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/i_{FC}} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i_{FC}} i_{FC} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/i_{FC} \xi_4} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i_{FC} \xi_4} i_{FC} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i_{FC}} i_{FC/\xi_4} + \\
& \left. + \left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_4} i_{FC/i_{FC}} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/i_{FC} \xi_4} i_{FC/i_{FC}} \right] = - \left[\frac{-\nu_d T \ln(i_{FC})}{C \Gamma^2} - \frac{\nu_d T}{C \Gamma^3} (\Gamma - 2 \gamma \ln(i_{FC})) \right] = \\
= & \frac{\nu_d T \ln(i_{FC})}{\Gamma^2} + \frac{\nu_d T}{C \Gamma^3} (\Gamma - 2 \gamma \ln(i_{FC}))
\end{aligned} \tag{B.72}$$

para : $\begin{cases} i = \xi_1; \\ j = C; i_{FC}; \xi_1; \xi_4. \end{cases}$

$$\frac{\overline{\partial^2} m}{\partial C \partial \xi_1} = \frac{\overline{\partial^2} m}{\partial \xi_1 \partial C} = \frac{i_{FC} \nu_d}{C^2 \Gamma^2} \quad (\text{B.73})$$

$$\frac{\overline{\partial^2} m}{\partial i_{FC} \partial \xi_1} = \frac{\overline{\partial^2} m}{\partial \xi_1 \partial i_{FC}} = \frac{\nu_d}{C \Gamma^2} \left(1 - \frac{2\gamma}{\Gamma} \right) \quad (\text{B.74})$$

$$\begin{aligned} \frac{\overline{\partial^2} m}{\partial \xi_1 \partial \xi_1} = & - \left[\left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_1 \xi_1} \frac{i_{FC} \nu_d}{\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_1} \frac{i_{FC/\xi_1} \nu_d}{\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_1} i_{FC} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/\xi_1} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_1} \frac{i_{FC/\xi_1} \nu_d}{\Gamma} \right. \\ & + \left(\frac{1}{C} \right) \frac{i_{FC/\xi_1 \xi_1} \nu_d}{\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/\xi_1} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/\xi_1} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_1} i_{FC} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/\xi_1} + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/\xi_1} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/\xi_1} \\ & + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/\xi_1 \xi_1} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_1 \xi_1} i_{FC} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_1} i_{FC/\xi_1} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_1} i_{FC/\xi_1} + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/\xi_1 \xi_1} \left. \right] \\ = & - \frac{i_{FC} \nu_d}{C} \frac{\partial}{\partial \xi_1} \left(\frac{-1}{\Gamma^2} \right) = - \frac{2 i_{FC} \nu_d}{C \Gamma^3} \end{aligned} \quad (\text{B.75})$$

$$\begin{aligned} \frac{\overline{\partial^2} m}{\partial \xi_4 \partial \xi_1} = & - \left[\left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_1 \xi_4} \frac{i_{FC} \nu_d}{\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_1} \frac{i_{FC/\xi_4} \nu_d}{\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_1} i_{FC} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/\xi_4} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_4} \frac{i_{FC/\xi_1} \nu_d}{\Gamma} \right. \\ & + \left(\frac{1}{C} \right) \frac{i_{FC/\xi_1 \xi_4} \nu_d}{\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/\xi_1} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/\xi_4} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_4} i_{FC} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/\xi_1} + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/\xi_4} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/\xi_1} \\ & + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/\xi_1 \xi_4} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_1 \xi_4} i_{FC} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_1} i_{FC/\xi_4} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_4} i_{FC/\xi_1} + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/\xi_1 \xi_4} \left. \right] \\ = & - \frac{i_{FC} \nu_d}{C} \frac{\partial}{\partial \xi_4} \left(\frac{-1}{\Gamma^2} \right) = - \frac{2 i_{FC} \nu_d T \ln(i_{FC})}{C \Gamma^3} \end{aligned} \quad (\text{B.76})$$

para : $\begin{cases} i = \xi_4; \\ j = C; i_{FC}; \xi_1; \xi_4. \end{cases}$

$$\frac{\overline{\partial^2} m}{\partial C \partial \xi_4} = \frac{\overline{\partial^2} m}{\partial \xi_4 \partial C} = - \frac{i_{FC} \nu_d T \ln(i_{FC})}{C^2 \Gamma^2} \quad (\text{B.77})$$

$$\frac{\overline{\partial^2 m}}{\partial i_{FC} \partial \xi_4} = \frac{\overline{\partial^2 m}}{\partial \xi_4 \partial i_{FC}} = \frac{\nu_d T \ln(i_{FC})}{\Gamma^2} + \frac{\nu_d T}{C \Gamma^3} (\Gamma - 2\gamma \ln(i_{FC})) \quad (\text{B.78})$$

$$\frac{\overline{\partial^2 m}}{\partial \xi_1 \partial \xi_4} = \frac{\overline{\partial^2 m}}{\partial \xi_4 \partial \xi_1} = -\frac{2i_{FC} \nu_d T \ln(i_{FC})}{C \Gamma^3} \quad (\text{B.79})$$

$$\begin{aligned} \frac{\overline{\partial^2 m}}{\partial \xi_4 \partial \xi_4} = & - \left[\left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_4 \xi_4} \frac{i_{FC} \nu_d}{\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_4} \frac{i_{FC/\xi_4} \nu_d}{\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_4} i_{FC} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/\xi_4} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_4} \frac{i_{FC/\xi_4} \nu_d}{\Gamma} \right. \\ & + \left(\frac{1}{C} \right) \frac{i_{FC/\xi_4 \xi_4} \nu_d}{\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/\xi_4} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/\xi_4} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_4} i_{FC} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/\xi_4} + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/\xi_4} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/\xi_4} \\ & \left. + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC} \nu_d \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/\xi_4 \xi_4} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_4 \xi_4} i_{FC} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_4} i_{FC/\xi_4} + \left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_4} i_{FC/\xi_4} + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC/\xi_4 \xi_4} \right] \\ = & - \frac{i_{FC} \nu_d}{C} \frac{\partial}{\partial \xi_4} \left(\frac{-T \ln(i_{FC})}{\Gamma^2} \right) = \frac{-2i_{FC} \nu_d (T \ln(i_{FC}))^2}{C \Gamma^3} \end{aligned} \quad (\text{B.80})$$

B.4.7. Cálculo do 2º operador de $S_{(ij)}$

Os termos do desenvolvimento $E_i = \frac{\overline{\partial^2 m}}{\partial p_i \partial \nu_d}$ são :

para C

$$\begin{aligned} E_C = \frac{\overline{\partial^2 m}}{\partial C \partial \nu_d} = & - \left[\left(\frac{1}{C} \right)_{/C} \frac{i_{FC}}{\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right) \frac{i_{FC/C}}{\Gamma} + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC} \left(\frac{1}{\Gamma} \right)_{/C} \right] \\ = & \frac{i_{FC}}{C^2 \Gamma} \end{aligned} \quad (\text{B.81})$$

para i_{FC}

$$\begin{aligned}
E_{i_{FC}} &= \frac{\overline{\partial^2} m}{\partial i_{FC} \partial v_d} = - \left[\left(\frac{1}{C} \right)_{/i_{FC}} \frac{i_{FC}}{F} + \left(\frac{1}{C} \right) \frac{i_{FC/i_{FC}}}{F} + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC} \left(\frac{1}{F} \right)_{/i_{FC}} \right] = \\
&= - \left(\frac{1}{C} \right) \frac{1}{F} + \frac{i_{FC}}{C F^2} \left(\frac{\xi_4 T}{i_{FC}} - \frac{B}{(i_{máx} - i_{FC})} \right) \\
&= \frac{1}{C F} \left(\frac{\gamma}{F} - 1 \right)
\end{aligned} \tag{B.82}$$

para ξ_1

$$\begin{aligned}
E_{\xi_1} &= \frac{\overline{\partial^2} m}{\partial \xi_1 \partial v_d} = - \left[\left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_1} \frac{i_{FC}}{F} + \left(\frac{1}{C} \right) \frac{i_{FC/\xi_1}}{F} + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC} \left(\frac{1}{F} \right)_{/\xi_1} \right] = \\
&= \frac{i_{FC}}{C F^2}
\end{aligned} \tag{B.83}$$

para ξ_4

$$\begin{aligned}
E_{\xi_4} &= \frac{\overline{\partial^2} m}{\partial \xi_4 \partial v_d} = - \left[\left(\frac{1}{C} \right)_{/\xi_4} \frac{i_{FC}}{F} + \left(\frac{1}{C} \right) \frac{i_{FC/\xi_4}}{F} + \left(\frac{1}{C} \right) i_{FC} \left(\frac{1}{F} \right)_{/\xi_4} \right] = \\
&= \left(\frac{1}{C} \right) \frac{i_{FC} T \ln(i_{FC})}{F^2}
\end{aligned} \tag{B.84}$$

B.4.8. Cálculo das integrais no espaço de fase

Uma vez que :

$$\begin{cases} v_d^* = 1 - e^{\left(\frac{t}{\tau}-1\right)} \\ v_d = - F \left(1 - e^{\frac{-t}{\tau}} \right) \end{cases}, \text{ tem-se que:}$$

$$\langle 1 \rangle = \int_0^{\tau} dt = \tau \tag{B.85}$$

$$\left\langle e^{\frac{-t}{\tau}} \right\rangle = \int_0^{\tau} e^{\frac{-t}{\tau}} dt = \tau \left(\frac{e - 1}{e} \right) \quad (\text{B.86})$$

$$\left\langle e^{\left(\frac{t}{\tau} - 1\right)} \right\rangle = \int_0^{\tau} e^{\left(\frac{t}{\tau} - 1\right)} dt = \tau \left(\frac{e - 1}{e} \right) \quad (\text{B.87})$$

$$\langle \nu_d \rangle = \left\langle -\Gamma \left(1 - e^{\frac{-t}{\tau}} \right) \right\rangle = \int_0^{\tau} -\Gamma \left(1 - e^{\frac{-t}{\tau}} \right) dt = -\Gamma \langle 1 \rangle + \Gamma \left\langle e^{\frac{-t}{\tau}} \right\rangle = \frac{\Gamma^2 C}{C} \frac{1}{e} \quad (\text{B.88})$$

$$\langle \nu_d^* \rangle = \left\langle \left(1 - e^{\left(\frac{t}{\tau} - 1\right)} \right) \right\rangle = \int_0^{\tau} \left(1 - e^{\left(\frac{t}{\tau} - 1\right)} \right) dt = \langle 1 \rangle - \left\langle e^{\left(\frac{t}{\tau} - 1\right)} \right\rangle = \frac{\Gamma}{e} \quad (\text{B.89})$$

$$\begin{aligned} \langle \nu_d^* \nu_d \rangle &= \left\langle \left(1 - e^{\left(\frac{t}{\tau} - 1\right)} \right) \left(-\Gamma \left(1 - e^{\frac{-t}{\tau}} \right) \right) \right\rangle = -\langle \Gamma \rangle + \Gamma \left\langle e^{\left(\frac{t}{\tau} - 1\right)} \right\rangle + \Gamma \left\langle e^{\frac{-t}{\tau}} \right\rangle - \frac{\Gamma}{e} \langle 1 \rangle \\ &= -\Gamma \left[\langle 1 \rangle - \left\langle e^{\left(\frac{t}{\tau} - 1\right)} \right\rangle - \left\langle e^{\frac{-t}{\tau}} \right\rangle + \frac{1}{e} \langle 1 \rangle \right] = \frac{\Gamma^2 C}{i_{FC}} \left(\frac{3 - e}{e} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.90})$$

$$\left\langle \nu_d^* e^{\frac{-t}{\tau}} \right\rangle = \int_0^{\tau} \left(1 - e^{\left(\frac{t}{\tau} - 1\right)} \right) e^{\frac{-t}{\tau}} dt = \int_0^{\tau} e^{\frac{-t}{\tau}} dt - \int_0^{\tau} \frac{dt}{e} = -\frac{\Gamma C}{i_{FC}} \left(\frac{e - 2}{e} \right) \quad (\text{B.91})$$

$$\left\langle t e^{\frac{-t}{\tau}} \right\rangle = \int_0^{\tau} t e^{\frac{-t}{\tau}} dt = \frac{\Gamma^2 C^2}{i_{FC}^2} \left(\frac{e - 2}{e} \right) \quad (\text{B.92})$$

$$\left\langle \nu_d^* t e^{\frac{-t}{\tau}} \right\rangle = \int_0^{\tau} \left(1 - e^{\left(\frac{t}{\tau} - 1\right)} \right) t e^{\frac{-t}{\tau}} dt = \int_0^{\tau} t e^{\frac{-t}{\tau}} dt - \int_0^{\tau} \frac{t}{e} dt = \frac{\Gamma^2 C^2}{i_{FC}^2} \left(\frac{2e - 5}{2e} \right) \quad (\text{B.93})$$

B.4.9. Cálculo das integrais envolvendo as derivadas segunda do termo fonte

Antes deve-se observar que : $\langle \mathbf{S}_{ij}^{\dagger} \nu_d \rangle \Leftrightarrow \langle \mathbf{S}_{ji}^{\dagger} \nu_d \rangle$

$$\langle \mathbf{S}_{/CC}^\dagger \mathbf{v}_d \rangle = -\frac{2i_{FC}}{C^3 \Gamma} \langle \mathbf{v}_d \rangle = -\frac{2\Gamma}{C^2} \left(\frac{1}{e} \right) \quad (\text{B.94})$$

$$\langle \mathbf{S}_{/Ci_{FC}}^\dagger \mathbf{v}_d \rangle = -\left(\frac{\Gamma - \gamma}{C^2 \Gamma^2} \right) \langle \mathbf{v}_d \rangle = -\frac{2\Gamma}{C^2} \left(\frac{1}{e} \right) = \left(\frac{\Gamma - \gamma}{C i_{FC}} \right) \left(\frac{1}{e} \right) \quad (\text{B.95})$$

$$\langle \mathbf{S}_{/C\xi_1}^\dagger \mathbf{v}_d \rangle = -\frac{i_{FC}}{C^2 \Gamma^2} \langle \mathbf{v}_d \rangle = -\frac{1}{C} \left(\frac{1}{e} \right) \quad (\text{B.96})$$

$$\langle \mathbf{S}_{/C\xi_4}^\dagger \mathbf{v}_d \rangle = -\frac{i_{FC} T \ln(i_{FC})}{C^2 \Gamma^2} \langle \mathbf{v}_d \rangle = -\frac{T \ln(i_{FC})}{C} \left(\frac{1}{e} \right) \quad (\text{B.97})$$

$$\langle \mathbf{S}_{/i_{FC} i_{FC}}^\dagger \mathbf{v}_d \rangle = -\left[\frac{\left(\frac{\gamma}{i_{FC}} + \frac{B i_{\text{m}ax}}{(i_{\text{m}ax} - i_{FC})^2} \right)}{C \Gamma^2} - \frac{2}{C \Gamma^3} \left((\Gamma - \gamma) \frac{\gamma}{i_{FC}} \right) \right] \frac{\Gamma^2 C}{i_{FC}} \left(\frac{1}{e} \right) = \quad (\text{B.98})$$

$$= -\left[\frac{B i_{\text{m}ax}}{(i_{\text{m}ax} - i_{FC})^2} - \frac{\gamma}{i_{FC}} + \frac{2\gamma^2}{\Gamma i_{FC}} \right] \frac{1}{i_{FC}} \left(\frac{1}{e} \right)$$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{S}_{/i_{FC} \xi_1}^\dagger \mathbf{v}_d \rangle &= \left(\frac{1}{C \Gamma^2} - \frac{2\gamma}{C \Gamma^3} \right) \langle \mathbf{v}_d \rangle = \left(1 - \frac{2\gamma}{\Gamma} \right) \frac{1}{C \Gamma^2} \frac{\Gamma^2 C}{i_{FC}} \left(\frac{1}{e} \right) = \\ &= \left(1 - \frac{2\gamma}{\Gamma} \right) \frac{1}{i_{FC}} \left(\frac{1}{e} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.99})$$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{S}_{/i_{FC} \xi_4}^\dagger \mathbf{v}_d \rangle &= \left(T \frac{(\ln(i_{FC}) + 1)}{C \Gamma^2} - \frac{2\gamma T \ln(i_{FC})}{C \Gamma^3} \right) \langle \mathbf{v}_d \rangle = \\ &= \left(T \frac{(\ln(i_{FC}) + 1)}{C \Gamma^2} - \frac{2\gamma T \ln(i_{FC})}{C \Gamma^3} \right) \frac{\Gamma^2 C}{i_{FC}} \left(\frac{1}{e} \right) = \\ &= \left(T(\ln(i_{FC}) + 1) - \frac{2\gamma T \ln(i_{FC})}{\Gamma} \right) \frac{1}{i_{FC}} \left(\frac{1}{e} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.100})$$

$$\langle \mathbf{S}_{/\xi_1 \xi_1}^\dagger \mathbf{v}_d \rangle = -\frac{2i_{FC}}{C \Gamma^3} \langle \mathbf{v}_d \rangle = -\frac{2}{\Gamma} \left(\frac{1}{e} \right) \quad (\text{B.101})$$

$$\langle \mathbf{S}_{/\xi_1 \xi_4}^\dagger \nu_d \rangle = -\frac{2i_{FC} T \ln(i_{FC})}{C \Gamma^3} \langle \nu_d \rangle = -\frac{2T \ln(i_{FC})}{\Gamma} \left(\frac{1}{e} \right) \quad (\text{B.102})$$

$$\langle \mathbf{S}_{/\xi_4 \xi_4}^\dagger \nu_d \rangle = -\frac{2i_{FC} T^2 (\ln(i_{FC}))^2}{C \Gamma^3} \langle \nu_d \rangle = -\frac{2T^2 (\ln(i_{FC}))^2}{\Gamma} \left(\frac{1}{e} \right) \quad (\text{B.103})$$

$$\begin{aligned} \langle \nu_d^* \mathbf{S}_{(CC)} \rangle &= - \left\langle \nu_d^* \left[-\frac{2i_{FC}}{C^3} \left(\frac{\nu_d}{\Gamma} + 1 \right) + \frac{2i_{FC}}{C^2 \Gamma} \left(\frac{-i_{FC}}{C^2} t e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \right] \right\rangle \\ &= 2 \frac{i_{FC}}{C^3} \left(\frac{1}{\Gamma} \langle \nu_d^* \nu_d \rangle + \langle \nu_d^* \rangle \right) + 2 \frac{i_{FC}}{C^4 \Gamma} \langle \nu_d^* t e^{-\frac{t}{\tau}} \rangle = \\ &= 2 \frac{i_{FC}}{C^3} \left(\frac{\Gamma^2 C}{\Gamma i_{FC}} \left(\frac{3-e}{e} \right) - \frac{\Gamma C}{i_{FC}} \left(\frac{1}{e} \right) \right) + 2 \frac{i_{FC}^2}{C^4 \Gamma} \frac{\Gamma^2 C^2}{i_{FC}^2} \left(\frac{2e-5}{2e} \right) = \\ &= 2 \frac{\Gamma}{C^2} \left(\frac{2-e}{e} + \frac{2e-5}{2e} \right) = -\frac{\Gamma}{C^2} \left(\frac{1}{e} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.104})$$

$$\langle \nu_d^* \mathbf{S}_{(Ci_{FC})} \rangle = - \left\langle \nu_d^* \left[\frac{1}{C^2} \left(\frac{\nu_d}{\Gamma} - \frac{\nu_d \gamma}{\Gamma^2} + 1 \right) - \frac{i_{FC}}{\Gamma C^2} \left(\frac{\gamma}{i_{FC}} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) - \left(\frac{\Gamma - \gamma}{C \Gamma} \right) t e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \right] \right\rangle \quad (\text{B.105})$$

$$\begin{aligned} &- \frac{1}{C \Gamma} \left(\frac{\gamma}{\Gamma} - 1 \right) \frac{i_{FC}}{C^2} t e^{-\frac{t}{\tau}} \right] \rangle = - \frac{1}{C^2} \left(\frac{\langle \nu_d^* \nu_d \rangle}{\Gamma} - \frac{\gamma}{\Gamma^2} \langle \nu_d^* \nu_d \rangle + \langle \nu_d^* \rangle \right) + \\ &+ \frac{i_{FC}}{\Gamma C^2} \left(\frac{\gamma}{i_{FC}} \left(\langle \nu_d^* \rangle - \langle \nu_d^* e^{-\frac{t}{\tau}} \rangle \right) - \left(\frac{\Gamma - \gamma}{C \Gamma} \right) \langle \nu_d^* t e^{-\frac{t}{\tau}} \rangle \right) + \frac{1}{C \Gamma} \left(\frac{\gamma}{\Gamma} - 1 \right) \frac{i_{FC}}{C^2} \langle \nu_d^* t e^{-\frac{t}{\tau}} \rangle = \\ &= - \frac{1}{i_{FC} C} \left(\Gamma \left(\frac{2-e}{e} \right) - \gamma \left(\frac{3-e}{e} \right) \right) + \frac{1}{C i_{FC}} \left(\gamma \left(\frac{3e-8}{e} \right) - \Gamma \left(\frac{2e-5}{e} \right) \right) \\ &= \frac{1}{C i_{FC}} \left[\gamma \left(\frac{2e-5}{e} \right) - \Gamma \left(\frac{e-3}{e} \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{B.106})$$

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{v}_d^* \mathbf{S}_{(C\xi_1)} \rangle &= - \left\langle \mathbf{v}_d^* \left[\frac{-i_{FC}}{C^2 \Gamma^2} \mathbf{v}_d - \frac{i_{FC}}{C^2 \Gamma} \left(1 - e^{\frac{-t}{\tau}} + t e^{\frac{-t}{\tau}} \frac{i_{FC}}{C \Gamma} \right) - \frac{i_{FC}^2}{C^3 \Gamma^2} t e^{\frac{-t}{\tau}} \right] \right\rangle = \\
&= - \left[\frac{-i_{FC}}{C^2 \Gamma^2} \langle \mathbf{v}_d^* \mathbf{v}_d \rangle - \frac{i_{FC}}{C^2 \Gamma} \left(\langle \mathbf{v}_d^* \rangle - \langle \mathbf{v}_d^* e^{\frac{-t}{\tau}} \rangle + \langle \mathbf{v}_d^* t e^{\frac{-t}{\tau}} \rangle \frac{i_{FC}}{C \Gamma} \right) - \frac{i_{FC}}{C^3 \Gamma^2} \langle \mathbf{v}_d^* t e^{\frac{-t}{\tau}} \rangle \right] = \quad (B.107) \\
&= - \frac{1}{C} \left(\frac{5 - 2e}{e} \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{v}_d^* \mathbf{S}_{(C\xi_d)} \rangle &= - \left\langle \mathbf{v}_d^* \left[\frac{-i_{FC} T \ln(i_{FC})}{C^2 \Gamma^2} \mathbf{v}_d - \frac{i_{FC} T \ln(i_{FC})}{C^2 \Gamma} \left[\left(1 - \frac{-t}{\tau} \right) + \frac{i_{FC}}{C \Gamma} t e^{\frac{-t}{\tau}} \right] \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{i_{FC}^2 T \ln(i_{FC})}{C^2 \Gamma^2} t e^{\frac{-t}{\tau}} \right] \right\rangle = - \left[\frac{-i_{FC} T \ln(i_{FC})}{C^2 \Gamma^2} \langle \mathbf{v}_d^* \mathbf{v}_d \rangle - \frac{i_{FC} T \ln(i_{FC})}{C^2 \Gamma} \left(\langle \mathbf{v}_d^* \rangle - \langle \mathbf{v}_d^* e^{\frac{-t}{\tau}} \rangle + \right. \right. \quad (B.108) \\
&\quad \left. \left. \frac{i_{FC}}{C \Gamma} \langle \mathbf{v}_d^* t e^{\frac{-t}{\tau}} \rangle \right) - \frac{i_{FC}^2 T \ln(i_{FC})}{C^3 \Gamma^2} \langle \mathbf{v}_d^* t e^{\frac{-t}{\tau}} \rangle \right] = \frac{T \ln(i_{FC})}{C} \left(\frac{2e - 5}{e} \right)
\end{aligned}$$

B.4.10. Cálculo dos termos extras do coeficiente de sensibilidade devidos ao limite superior de integração ser uma função dos parâmetros em análise

Uma vez que os limites de integração no espaço de fase também são função dos parâmetros em estudo, uma ligeira correção deve ser acrescida ao desenvolvimento dos coeficientes de sensibilidade como descrito nas Equações A.19 e A.40.

$$\mathbf{S}^\dagger \beta_{/i} f(\beta, \vec{p}) = \frac{1}{\tau} \tau_{/i} \mathbf{v}_d(\tau) \quad (B.109)$$

para : $i=C$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/C} \mathbf{v}_d(\tau) = \frac{\Gamma}{C} \left(\frac{1-e}{e} \right) \quad (B.110)$$

para : $i=i_{FC}$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/i_{FC}} \nu_d(\tau) = \frac{\Gamma - \gamma}{i_{FC}} \left(\frac{e-1}{e} \right) \quad (\text{B.111})$$

para : $i=\xi_1$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/C} \nu_d(\tau) = \left(\frac{1-e}{e} \right) \quad (\text{B.112})$$

para : $i=\xi_4$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/C} \nu_d(\tau) = T \ln(i_{FC}) \left(\frac{1-e}{e} \right) \quad (\text{B.113})$$

$$\mathbf{S}^\dagger \beta_{/i} f(\beta, \vec{p})_{/j} = \frac{1}{\tau} \tau_{/i} [\nu_d(\tau)]_{/j} \quad (\text{B.114})$$

para : $\begin{cases} i = C; \\ j = C; i_{FC}; \xi_1; \xi_4. \end{cases}$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/C} [\nu_d(\tau)]_{/C} = \frac{1}{\tau} \tau_{/C} 0 = 0 \quad (\text{B.115})$$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/C} [\nu_d(\tau)]_{/i_{FC}} = \frac{\gamma}{C i_{FC}} \left(\frac{1-e}{e} \right) \quad (\text{B.116})$$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/C} [\nu_d(\tau)]_{/\xi_1} = \frac{1}{C} \left(\frac{1-e}{e} \right) \quad (\text{B.117})$$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/C} [\nu_d(\tau)]_{/\xi_4} = \frac{T \ln(i_{FC})}{C} \left(\frac{1-e}{e} \right) \quad (\text{B.118})$$

$$\text{para : } \begin{cases} i = i_{FC}; \\ j = C; i_{FC}; \xi_1; \xi_4. \end{cases} .$$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/i_{FC}} [\nu_d(\tau)]_{/C} = 0 \quad (\text{B.119})$$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/i_{FC}} [\nu_d(\tau)]_{/i_{FC}} = \frac{\gamma(\Gamma-\gamma)}{\Gamma i_{FC}^2} \left(\frac{e-1}{e} \right) \quad (\text{B.120})$$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/i_{FC}} [\nu_d(\tau)]_{/\xi_1} = \left(\frac{\Gamma-\gamma}{\Gamma i_{FC}} \right) \left(\frac{e-1}{e} \right) \quad (\text{B.121})$$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/i_{FC}} [\nu_d(\tau)]_{/\xi_4} = \frac{(\Gamma-\gamma) T \ln(i_{FC})}{\Gamma i_{FC}} \left(\frac{e-1}{e} \right) \quad (\text{B.122})$$

$$\text{para : } \begin{cases} i = \xi_1; \\ j = C; i_{FC}; \xi_1; \xi_4. \end{cases} .$$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/\xi_1} [\nu_d(\tau)]_{/C} = 0 \quad (\text{B.123})$$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/\xi_1} [\nu_d(\tau)]_{/i_{FC}} = \frac{\gamma}{\Gamma i_{FC}} \left(\frac{1-e}{e} \right) \quad (\text{B.124})$$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/\xi_1} [\nu_d(\tau)]_{/\xi_1} = \frac{1}{\Gamma} \left(\frac{1-e}{e} \right) \quad (\text{B.125})$$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/\xi_1} [\nu_d(\tau)]_{/\xi_4} = \frac{T \ln(i_{FC})}{\Gamma} \left(\frac{1-e}{e} \right) \quad (\text{B.126})$$

$$\text{para : } \begin{cases} i = \xi_4; \\ j = C; i_{FC}; \xi_1; \xi_4. \end{cases} .$$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/\xi_4} [\nu_d(\tau)]_{/C} = 0 \quad (\text{B.127})$$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/\xi_4} [\nu_d(\tau)]_{/i_{FC}} = \frac{\gamma T \ln(i_{FC})}{\Gamma i_{FC}} \left(\frac{1-e}{e} \right) \quad (\text{B.128})$$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/\xi_4} [\nu_d(\tau)]_{/\xi_1} = \frac{T \ln(i_{FC})}{\Gamma} \left(\frac{1-e}{e} \right) \quad (\text{B.129})$$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/\xi_4} [\nu_d(\tau)]_{/\xi_4} = \frac{[T \ln(i_{FC})]^2}{\Gamma} \left(\frac{1-e}{e} \right) \quad (\text{B.130})$$

$$\mathbf{S}^\dagger \beta_{/i} f(\beta, \vec{p})_{/j} = \frac{1}{\tau} \tau_{/i} [\nu_d(\tau)]_{/j} \quad (\text{B.131})$$

Para : $\begin{cases} i = C; \\ j = C; i_{FC}; \xi_1; \xi_4. \end{cases}$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/j} [\nu_{d / j}(t)]|_{t=\tau} = \frac{\Gamma}{C^2} \left(\frac{1}{e} \right) \quad (\text{B.132})$$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/i_{FC}} [\nu_{d / C}(t)]|_{t=\tau} = -\frac{(\Gamma - \gamma)}{C i_{FC}} \left(\frac{1}{e} \right) \quad (\text{B.133})$$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/\xi_1} [\nu_{d / C}(t)]|_{t=\tau} = \frac{1}{C} \left(\frac{1}{e} \right) \quad (\text{B.134})$$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/\xi_4} [\nu_{d / C}(t)]|_{t=\tau} = \frac{T \ln(i_{FC})}{C} \left(\frac{1}{e} \right) \quad (\text{B.135})$$

Para : $\begin{cases} i = i_{FC}; \\ j = C; i_{FC}; \xi_1; \xi_4. \end{cases}$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/C} [\nu_{d/i_{FC}}(t)]|_{t=\tau} = -\frac{\gamma}{C i_{FC}} \left(\frac{e-2}{e} \right) - \frac{\Gamma}{C i_{FC}} \left(\frac{1}{e} \right) \quad (\text{B.136})$$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/i_{FC}} [\nu_{d/i_{FC}}(t)]|_{t=\tau} = \left(\frac{\Gamma-\gamma}{i_{FC}^2 \Gamma} \right) \left[\gamma \left(\frac{e-2}{e} \right) + \Gamma \left(\frac{1}{e} \right) \right] \quad (\text{B.137})$$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/\xi_1} [\nu_{d/i_{FC}}(t)]|_{t=\tau} = -\frac{1}{\Gamma i_{FC}} \left[\gamma \left(\frac{e-2}{e} \right) + \Gamma \left(\frac{1}{e} \right) \right] \quad (\text{B.138})$$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/\xi_4} [\nu_{d/i_{FC}}(t)]|_{t=\tau} = -\frac{T \ln(i_{FC})}{\Gamma i_{FC}} \left[\gamma \left(\frac{e-2}{e} \right) + \Gamma \left(\frac{1}{e} \right) \right] \quad (\text{B.139})$$

Para : $\begin{cases} i = \xi_1; \\ j = C; i_{FC}; \xi_1; \xi_4. \end{cases}$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/C} [\nu_{d/\xi_1}(t)]|_{t=\tau} = \frac{1}{C} \left(\frac{2-e}{e} \right) \quad (\text{B.140})$$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/i_{FC}} [\nu_{d/\xi_1}(t)]|_{t=\tau} = \frac{\Gamma-\gamma}{i_{FC} \Gamma} \left(\frac{e-2}{e} \right) \quad (\text{B.141})$$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/\xi_1} [\nu_{d/\xi_1}(t)]|_{t=\tau} = \frac{1}{\Gamma} \left(\frac{2-e}{e} \right) \quad (\text{B.142})$$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/\xi_4} [\nu_{d/\xi_1}(t)]|_{t=\tau} = \frac{T \ln(i_{FC})}{\Gamma} \left(\frac{2-e}{e} \right) \quad (\text{B.143})$$

Para : $\begin{cases} i = \xi_4; \\ j = C; i_{FC}; \xi_1; \xi_4. \end{cases}$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/C} [\nu_{d/\xi_4}(t)]|_{t=\tau} = \frac{T \ln(i_{FC})}{C} \left(\frac{2-e}{e} \right) \quad (\text{B.144})$$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/i_{FC}} [\nu_{d / \xi_4}(t)]|_{t=\tau} = \frac{(\Gamma - \gamma) T \ln(i_{FC})}{i_{FC} \Gamma} \left(\frac{e-2}{e} \right) \quad (\text{B.145})$$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/\xi_1} [\nu_{d / \xi_4}(t)]|_{t=\tau} = \frac{T \ln(i_{FC})}{\Gamma} \left(\frac{2-e}{e} \right) \quad (\text{B.146})$$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/\xi_4} [\nu_{d / \xi_4}(t)]|_{t=\tau} = \frac{[T \ln(i_{FC})]^2}{\Gamma} \left(\frac{2-e}{e} \right) \quad (\text{B.147})$$

$$\mathbf{S}^\dagger \beta_{/ij} f(\beta, \vec{p}) = \frac{1}{\tau} \tau_{/ij} \nu_d(\tau) \quad (\text{B.148})$$

para : $\begin{cases} i = C; \\ j = C; i_{FC}; \xi_1; \xi_4. \end{cases}$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/CC} \nu_d(\tau) = 0 \quad (\text{B.149})$$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/Ci_{FC}} \nu_d(\tau) = \frac{\Gamma - \gamma}{C i_{FC}} \left(\frac{e-1}{e} \right) \quad (\text{B.150})$$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/C\xi_1} \nu_d(\tau) = \frac{1}{C} \left(\frac{1-e}{e} \right) \quad (\text{B.151})$$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/C\xi_4} \nu_d(\tau) = \frac{T \ln(i_{FC})}{C} \left(\frac{1-e}{e} \right) \quad (\text{B.152})$$

para : $\begin{cases} i = i_{FC}; \\ j = C; i_{FC}; \xi_1; \xi_4. \end{cases}$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/i_{FC}C} \nu_d(\tau) = \frac{\Gamma - \gamma}{C i_{FC}} \left(\frac{e-1}{e} \right) \quad (\text{B.153})$$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/i_{FC} i_{FC}} \nu_d(\tau) = \frac{1}{i_{FC}^2} \left[3\Gamma - 2\gamma + \frac{B i_{FC} i_{m\acute{a}x}}{(i_{m\acute{a}x} - i_{FC})^2} \right] \left(\frac{e-1}{e} \right) \quad (\text{B.154})$$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/i_{FC} \xi_1} \nu_d(\tau) = \frac{1}{i_{FC}} \left(\frac{e-1}{e} \right) \quad (\text{B.155})$$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/i_{FC} \xi_4} \nu_d(\tau) = \frac{T[\ln(i_{FC})-1]}{i_{FC}} \left(\frac{e-1}{e} \right) \quad (\text{B.156})$$

para : $\begin{cases} i = \xi_1; \\ j = C; i_{FC}; \xi_1; \xi_4. \end{cases}$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/\xi_1 C} \nu_d(\tau) = \frac{1}{C} \left(\frac{1-e}{e} \right) \quad (\text{B.157})$$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/\xi_1 i_{FC}} \nu_d(\tau) = \frac{1}{i_{FC}} \left(\frac{e-1}{e} \right) \quad (\text{B.158})$$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/\xi_1 \xi_1} \nu_d(\tau) = 0 \quad (\text{B.159})$$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/\xi_1 \xi_4} \nu_d(\tau) = 0 \quad (\text{B.160})$$

para : $\begin{cases} i = \xi_4; \\ j = C; i_{FC}; \xi_1; \xi_4. \end{cases}$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/\xi_4 C} \nu_d(\tau) = \frac{T \ln(i_{FC})}{C} \left(\frac{1-e}{e} \right) \quad (\text{B.161})$$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/\xi_4 i_{FC}} \nu_d(\tau) = \frac{T[\ln(i_{FC})-1]}{i_{FC}} \left(\frac{e-1}{e} \right) \quad (\text{B.162})$$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/\xi_4 \xi_1} \nu_d(\tau) = 0 \quad (\text{B.163})$$

$$\frac{1}{\tau} \tau_{/\xi_4 \xi_4} \nu_d(\tau) = 0 \quad (\text{B.164})$$

$$\mathbf{S}_{/i}^\dagger \beta_{/j} f(\beta, \vec{p}) = \left(\frac{1}{\tau} \right)_{/i} \tau_{/j} \nu_d(\tau) \quad (\text{B.165})$$

para : $\begin{cases} i = C; \\ j = C; i_{FC}; \xi_1; \xi_4. \end{cases}$

$$\left(\frac{1}{\tau} \right)_{/C} \tau_{/C} \nu_d(\tau) = \frac{\Gamma}{C^2} \left(\frac{e-1}{e} \right) \quad (\text{B.166})$$

$$\left(\frac{1}{\tau} \right)_{/C} \tau_{/i_{FC}} \nu_d(\tau) = \frac{\Gamma - \gamma}{C i_{FC}} \left(\frac{1-e}{e} \right) \quad (\text{B.167})$$

$$\left(\frac{1}{\tau} \right)_{/C} \tau_{/\xi_1} \nu_d(\tau) = \frac{1}{C} \left(\frac{e-1}{e} \right) \quad (\text{B.168})$$

$$\left(\frac{1}{\tau} \right)_{/C} \tau_{/\xi_4} \nu_d(\tau) = \frac{T \ln(i_{FC})}{C} \left(\frac{e-1}{e} \right) \quad (\text{B.169})$$

para : $\begin{cases} i = i_{FC}; \\ j = C; i_{FC}; \xi_1; \xi_4. \end{cases}$

$$\left(\frac{1}{\tau} \right)_{/i_{FC}} \tau_{/C} \nu_d(\tau) = \frac{\Gamma - \gamma}{C i_{FC}} \left(\frac{1-e}{e} \right) \quad (\text{B.170})$$

$$\left(\frac{1}{\tau} \right)_{/i_{FC}} \tau_{/i_{FC}} \nu_d(\tau) = \frac{(\Gamma - \gamma)^2}{\Gamma i_{FC}^2} \left(\frac{e-1}{e} \right) \quad (\text{B.171})$$

$$\left(\frac{1}{\tau}\right)_{/i_{FC}} \tau_{/\xi_1} \nu_d(\tau) = \frac{\Gamma - \gamma}{\Gamma i_{FC}} \left(\frac{1-e}{e}\right) \quad (\text{B.172})$$

$$\left(\frac{1}{\tau}\right)_{/i_{FC}} \tau_{/\xi_4} \nu_d(\tau) = \frac{(\Gamma - \gamma) T \ln(i_{FC})}{\Gamma i_{FC}} \left(\frac{1-e}{e}\right) \quad (\text{B.173})$$

para : $\begin{cases} i = \xi_1; \\ j = C; i_{FC}; \xi_1; \xi_4. \end{cases}$

$$\left(\frac{1}{\tau}\right)_{/\xi_1} \tau_{/C} \nu_d(\tau) = \frac{1}{C} \left(\frac{e-1}{e}\right) \quad (\text{B.174})$$

$$\left(\frac{1}{\tau}\right)_{/\xi_1} \tau_{/i_{FC}} \nu_d(\tau) = \frac{\Gamma - \gamma}{\Gamma i_{FC}} \left(\frac{1-e}{e}\right) \quad (\text{B.175})$$

$$\left(\frac{1}{\tau}\right)_{/\xi_1} \tau_{/\xi_1} \nu_d(\tau) = \frac{1}{\Gamma} \left(\frac{e-1}{e}\right) \quad (\text{B.176})$$

$$\left(\frac{1}{\tau}\right)_{/\xi_1} \tau_{/C} \nu_d(\tau) = \frac{T \ln(i_{FC})}{\Gamma} \left(\frac{e-1}{e}\right) \quad (\text{B.177})$$

para : $\begin{cases} i = \xi_4; \\ j = C; i_{FC}; \xi_1; \xi_4. \end{cases}$

$$\left(\frac{1}{\tau}\right)_{/\xi_4} \tau_{/C} \nu_d(\tau) = \frac{T \ln(i_{FC})}{C} \left(\frac{e-1}{e}\right) \quad (\text{B.178})$$

$$\left(\frac{1}{\tau}\right)_{/\xi_4} \tau_{/i_{FC}} \nu_d(\tau) = \frac{(\Gamma - \gamma) T \ln(i_{FC})}{\Gamma i_{FC}} \left(\frac{1-e}{e}\right) \quad (\text{B.179})$$

$$\left(\frac{1}{\tau}\right)_{/\xi_4} \tau_{/\xi_1} \nu_d(\tau) = \frac{T \ln(i_{FC})}{\Gamma} \left(\frac{e-1}{e}\right) \quad (\text{B.180})$$

$$\left(\frac{1}{\tau}\right)_{/\xi_4} \tau_{/C} \nu_d(\tau) = \frac{[T \ln(i_{FC})]^2}{\Gamma} \left(\frac{e-1}{e}\right) \quad (\text{B.181})$$

B.4.11. Cálculo dos coeficientes de sensibilidade de 1º ordem:

De posse dos termos calculados previamente nas seções anteriores, obtém-se facilmente os coeficientes de 1ª ordem empregando-se a Equação A.43:

para C

$$\begin{aligned} \frac{\delta \nu_d}{\delta C} &= \langle \nu_d \mathbf{S}_{/C}^\dagger \rangle + \langle \nu_d^* \mathbf{S}_{(C)} \rangle + \mathbf{S}^\dagger \tau_{/C} \nu_d = \left\langle \nu_d \frac{i_{FC}}{C^2 \Gamma} \right\rangle - \\ &- \left\langle \nu_d^* \frac{i_{FC}}{C^2} \left(\frac{\nu_d}{\Gamma} + 1 \right) \right\rangle + \frac{1}{\tau} \tau_{/C} \nu_d(\tau) = \\ &= \frac{i_{FC}}{C^2 \Gamma} \langle \nu_d \rangle - \frac{i_{FC}}{C^2} \left\langle \nu_d^* \left(\frac{\nu_d}{\Gamma} + 1 \right) \right\rangle + \frac{\Gamma}{C} \left(\frac{1-e}{e} \right) = \\ &= \frac{i_{FC}}{C^2 \Gamma} \langle \nu_d \rangle - \frac{i_{FC}}{C^2 \Gamma} \langle \nu_d^* \nu_d \rangle + \langle \nu_d^* \rangle + \frac{\Gamma}{C} \left(\frac{1-e}{e} \right) = 0 \end{aligned} \quad (\text{B.182})$$

para i_{FC}

$$\begin{aligned} \frac{\delta \nu_d}{\delta i_{FC}} &= \langle \nu_d \mathbf{S}_{/i_{FC}}^\dagger \rangle + \langle \nu_d^* \mathbf{S}_{(i_{FC})} \rangle + \mathbf{S}^\dagger \tau_{/i_{FC}} \nu_d = - \left\langle \nu_d \left(\frac{\Gamma - \gamma}{C \Gamma^2} \right) \right\rangle + \\ &+ \left\langle \nu_d^* \left[\frac{\nu_d}{C \Gamma} - \frac{\gamma \nu_d}{C \Gamma^2} + \left(\frac{1}{C} \right) \right] \right\rangle + \frac{1}{\tau} \tau_{/i_{FC}} \nu_d(\tau) = \\ &= - \left(\frac{\Gamma - \gamma}{C \Gamma^2} \right) \langle \nu_d \rangle + \frac{1}{C \Gamma} \langle \nu_d^* \nu_d \rangle + - \frac{\gamma}{C \Gamma^2} \langle \nu_d^* \nu_d \rangle + \\ &+ \left(\frac{1}{C} \right) \langle \nu_d^* \rangle + \frac{\Gamma - \gamma}{i_{FC}} \left(\frac{e-1}{e} \right) = - \frac{\gamma}{i_{FC}} \left(\frac{1}{e} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.183})$$

para ξ_1

$$\begin{aligned}
 \frac{\delta v_d}{\delta \xi_1} &= \langle v_d \mathbf{S}_{/\xi_1}^\dagger \rangle + \langle v_d^* \mathbf{S}_{(\xi_1)} \rangle + \mathbf{S}^\dagger \tau_{/\xi_1} v_d = \left\langle v_d \frac{i_{FC}}{C \Gamma^2} \right\rangle + \\
 &+ \left\langle v_d^* \frac{i_{FC} v_d}{C \Gamma^2} \right\rangle + \frac{1}{\tau} \tau_{/C} v_d(\tau) = \frac{i_{FC}}{C \Gamma^2} (\langle v_d \rangle - \langle v_d^* v_d \rangle) + \\
 &+ \left(\frac{1-e}{e} \right) = \left(\frac{-1}{e} \right)
 \end{aligned} \tag{B.184}$$

para ξ_4

$$\begin{aligned}
 \frac{\delta v_d}{\delta \xi_4} &= \langle v_d \mathbf{S}_{/\xi_4}^\dagger \rangle + \langle v_d^* \mathbf{S}_{(\xi_4)} \rangle + \mathbf{S}^\dagger \tau_{/\xi_4} v_d = \left\langle v_d \frac{i_{FC} T \ln(i_{FC})}{C \Gamma^2} \right\rangle - \\
 &- \left\langle v_d^* \frac{i_{FC} T \ln(i_{FC}) v_d}{C \Gamma^2} \right\rangle + \frac{1}{\tau} \tau_{/\xi_4} v_d(\tau) = \frac{i_{FC} T \ln(i_{FC})}{C \Gamma^2} \langle v_d \rangle - \\
 &\frac{-i_{FC} T \ln(i_{FC})}{C \Gamma^2} \langle v_d^* v_d \rangle + T \ln(i_{FC}) \left(\frac{1-e}{e} \right) = -T \ln(i_{FC}) \left(\frac{1}{e} \right)
 \end{aligned} \tag{B.185}$$

B.4.12. Cálculo dos termos de 2º ordem dos coeficientes de sensibilidade:

Os termos de 2º ordem dos coeficientes de sensibilidade podem ser obtidos da Equação A.45, onde já esta sendo levado em conta a correção dada pela dos termos extras:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \bar{v}_d}{\partial p_i} &= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^I \delta p_j \left[\langle \mathbf{S}_{/ij}^\dagger \vec{f} \rangle + \langle \mathbf{S}_{/i}^\dagger \vec{f}_{/j} \rangle + \langle \mathbf{S}_{/j}^\dagger \vec{f}_{/i} \rangle + \langle \vec{f}^* \mathbf{S}_{(ij)} \rangle \right. \\
 &+ \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \beta) [\beta_{/ij} f(\vec{p}, \beta) + \beta_{/i} f_{/j}(\vec{p}, \beta)] + \mathbf{S}_{/j}^\dagger(\vec{p}, \beta) \beta_{/i} f(\vec{p}, \beta) \\
 &\left. + \mathbf{S}_{/i}^\dagger(\vec{p}, \vec{r}) \beta_{/j} f(\vec{p}, \vec{r}) \Big|_{\vec{r}=\beta} + \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \vec{r}) \beta_{/j} f_{/i}(\vec{p}, \vec{r}) \Big|_{\vec{r}=\beta} \right].
 \end{aligned} \tag{B.186}$$

para : $\begin{cases} i = C; \\ j = C; i_{FC}; \xi_1; \xi_4 \end{cases}$ e visto que : $P_2(\vec{f}^*; \vec{f}_{/ij}) = 0$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \bar{v}_d}{\partial C} &= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^4 \delta p_j [\langle \mathbf{S}_{/Cj}^\dagger \mathbf{v}_d \rangle + \langle \mathbf{S}_{/C}^\dagger \mathbf{v}_{d/j} \rangle + \langle \mathbf{S}_{/j}^\dagger \mathbf{v}_{d/C} \rangle + \langle \mathbf{v}_d^* \mathbf{S}_{(Cj)} \rangle \\
&+ \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \beta) [\beta_{/Cj} f(\vec{p}, \beta) + \beta_{/C} f_{/j}(\vec{p}, \beta)] + \mathbf{S}_{/j}^\dagger(\vec{p}, \beta) \beta_{/C} f(\vec{p}, \beta) \\
&+ \mathbf{S}_{/C}^\dagger(\vec{p}, \vec{r}) \beta_{/j} f(\vec{p}, \vec{r})|_{\vec{r}=\beta} + \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \vec{r}) \beta_{/j} f_{/C}(\vec{p}, \vec{r})|_{\vec{r}=\beta}] = \\
&= \frac{1}{2} \left\{ \delta C [\langle \mathbf{S}_{/CC}^\dagger \mathbf{v}_d \rangle + \langle \mathbf{S}_{/C}^\dagger \mathbf{v}_{d/C} \rangle + \langle \mathbf{S}_{/C}^\dagger \mathbf{v}_{d/C} \rangle + \langle \mathbf{v}_d^* \mathbf{S}_{(CC)} \rangle \right. \\
&+ \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \beta) [\beta_{/CC} f(\vec{p}, \beta) + \beta_{/C} f_{/C}(\vec{p}, \beta)] + \mathbf{S}_{/C}^\dagger(\vec{p}, \beta) \beta_{/C} f(\vec{p}, \beta) \\
&+ \mathbf{S}_{/C}^\dagger(\vec{p}, \vec{r}) \beta_{/C} f(\vec{p}, \vec{r})|_{\vec{r}=\beta} + \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \vec{r}) \beta_{/C} f_{/C}(\vec{p}, \vec{r})|_{\vec{r}=\beta}] + \\
&+ \delta i_{FC} [\langle \mathbf{S}_{/Ci_{FC}}^\dagger \mathbf{v}_d \rangle + \langle \mathbf{S}_{/C}^\dagger \mathbf{v}_{d/i_{FC}} \rangle + \langle \mathbf{S}_{/i_{FC}}^\dagger \mathbf{v}_{d/C} \rangle + \langle \mathbf{v}_d^* \mathbf{S}_{(Ci_{FC})} \rangle \\
&+ \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \beta) [\beta_{/Ci_{FC}} f(\vec{p}, \beta) + \beta_{/C} f_{/i_{FC}}(\vec{p}, \beta)] + \mathbf{S}_{/i_{FC}}^\dagger(\vec{p}, \beta) \beta_{/C} f(\vec{p}, \beta) \\
&+ \mathbf{S}_{/C}^\dagger(\vec{p}, \vec{r}) \beta_{/i_{FC}} f(\vec{p}, \vec{r})|_{\vec{r}=\beta} + \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \vec{r}) \beta_{/i_{FC}} f_{/C}(\vec{p}, \vec{r})|_{\vec{r}=\beta}] + \\
&+ \delta \xi_1 [\langle \mathbf{S}_{/C\xi_1}^\dagger \mathbf{v}_d \rangle + \langle \mathbf{S}_{/C}^\dagger \mathbf{v}_{d/\xi_1} \rangle + \langle \mathbf{S}_{/\xi_1}^\dagger \mathbf{v}_{d/C} \rangle + \langle \mathbf{v}_d^* \mathbf{S}_{(C\xi_1)} \rangle \\
&+ \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \beta) [\beta_{/C\xi_1} f(\vec{p}, \beta) + \beta_{/\xi_1} f_{/C}(\vec{p}, \beta)] + \mathbf{S}_{/\xi_1}^\dagger(\vec{p}, \beta) \beta_{/C} f(\vec{p}, \beta) \\
&+ \mathbf{S}_{/C}^\dagger(\vec{p}, \vec{r}) \beta_{/\xi_1} f(\vec{p}, \vec{r})|_{\vec{r}=\beta} + \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \vec{r}) \beta_{/\xi_1} f_{/C}(\vec{p}, \vec{r})|_{\vec{r}=\beta}] + \\
&+ \delta \xi_4 [\langle \mathbf{S}_{/C\xi_4}^\dagger \mathbf{v}_d \rangle + \langle \mathbf{S}_{/C}^\dagger \mathbf{v}_{d/\xi_4} \rangle + \langle \mathbf{S}_{/\xi_4}^\dagger \mathbf{v}_{d/C} \rangle + \langle \mathbf{v}_d^* \mathbf{S}_{(C\xi_4)} \rangle \\
&+ \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \beta) [\beta_{/C\xi_4} f(\vec{p}, \beta) + \beta_{/\xi_4} f_{/C}(\vec{p}, \beta)] + \mathbf{S}_{/\xi_4}^\dagger(\vec{p}, \beta) \beta_{/C} f(\vec{p}, \beta) \\
&+ \mathbf{S}_{/C}^\dagger(\vec{p}, \vec{r}) \beta_{/\xi_4} f(\vec{p}, \vec{r})|_{\vec{r}=\beta} + \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \vec{r}) \beta_{/\xi_4} f_{/C}(\vec{p}, \vec{r})|_{\vec{r}=\beta}] \Big\} = \\
&= \frac{1}{2} \left\{ \delta C \left[-2 \frac{\Gamma}{C^2} \left(\frac{1}{e} \right) + 2 \frac{\Gamma}{C^2} \left(\frac{2-e}{e} \right) - \frac{\Gamma}{C^2} \left(\frac{1}{e} \right) + \frac{\Gamma}{C^2} \left(\frac{1}{e} \right) + \right. \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\Gamma}{C^2} \left(\frac{e-1}{e} \right) + \frac{\Gamma}{C^2} \left(\frac{e-1}{e} \right) \Big] + \delta i_{FC} \left[\left(\frac{\Gamma - \gamma}{C i_{FC}} \right) \left(\frac{1}{e} \right) + \right. \\
& + \frac{1}{C i_{FC}} \left(\Gamma \left(\frac{e-2}{e} \right) - \gamma \left(\frac{e-3}{e} \right) \right) + \left(\frac{\Gamma - \gamma}{C i_{FC}} \right) \left(\frac{e-2}{e} \right) + \\
& + \frac{1}{C i_{FC}} \left(\gamma \left(\frac{2e-5}{e} \right) - \Gamma \left(\frac{e-3}{e} \right) \right) + \left(\frac{\gamma}{C i_{FC}} \right) \left(\frac{1-e}{e} \right) \Big] - \\
& - \left(\frac{\Gamma - \gamma}{C i_{FC}} \right) \left(\frac{1}{e} \right) + \left(\frac{\Gamma - \gamma}{C i_{FC}} \right) \left(\frac{e-1}{e} \right) + 2 \left(\frac{\Gamma - \gamma}{C i_{FC}} \right) \left(\frac{1-e}{e} \right) + \\
& \delta \xi_1 \left[\frac{-1}{C} \left(\frac{1}{e} \right) + \frac{1}{C} \left(\frac{3-e}{e} \right) - \frac{1}{C} \left(\frac{e-2}{e} \right) + \frac{1}{C} \left(\frac{2e-5}{e} \right) + \right. \\
& \left. + \frac{2}{C} \left(\frac{1-e}{e} \right) + \frac{1}{C} \left(\frac{1}{e} \right) - \frac{2}{C} \left(\frac{e-1}{e} \right) \right] + \delta \xi_4 \left[- \frac{T \ln(i_{FC})}{C} \left(\frac{1}{e} \right) + \right. \\
& \left. \frac{T \ln(i_{FC})}{C} \left(\frac{3-e}{e} \right) + \frac{T \ln(i_{FC})}{C} \left(\frac{2-e}{e} \right) + \frac{T \ln(i_{FC})}{C} \left(\frac{2e-5}{e} \right) + \right. \\
& \left. + \frac{2 T \ln(i_{FC})}{C} \left(\frac{1-e}{e} \right) + \frac{T \ln(i_{FC})}{C} \left(\frac{1}{e} \right) + \frac{T \ln(i_{FC})}{C} \left(\frac{e-1}{e} \right) \right] \Big\} = 0
\end{aligned}$$

para $p_i = i_{FC}$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \bar{\mathbf{v}}_d}{\partial i_{FC}} &= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^4 \delta p_j \left[\langle \mathbf{S}_{/i_{FC}j}^\dagger \mathbf{v}_d \rangle + \langle \mathbf{S}_{/i_{FC}}^\dagger \mathbf{v}_{d/j} \rangle + \langle \mathbf{S}_{/j}^\dagger \mathbf{v}_{d/i_{FC}} \rangle + \langle \mathbf{v}_d^* \mathbf{S}_{(i_{FC}j)} \rangle \right. \\
& + \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \beta) \left[\beta_{/i_{FC}j} f(\vec{p}, \beta) + \beta_{/i_{FC}} f_{/j}(\vec{p}, \beta) \right] + \mathbf{S}_{/j}^\dagger(\vec{p}, \beta) \beta_{/i_{FC}} f(\vec{p}, \beta) \\
& \left. + \mathbf{S}_{/i_{FC}}^\dagger(\vec{p}, \vec{r}) \beta_{/j} f(\vec{p}, \vec{r}) \Big|_{\vec{r}=\beta} + \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \vec{r}) \beta_{/j} f_{/i_{FC}}(\vec{p}, \vec{r}) \Big|_{\vec{r}=\beta} \right] =
\end{aligned} \tag{B.188}$$

$$\begin{aligned}
& + \mathbf{S}_{/i_{FC}}^\dagger(\vec{p}, \vec{r})\beta_{/C}f(\vec{p}, \vec{r})\Big|_{\vec{r}=\beta} + \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \vec{r})\beta_{/C}f_{/i_{FC}}(\vec{p}, \vec{r})\Big|_{\vec{r}=\beta} \Big] + \\
& = \frac{1}{2} \left\{ \delta C \left[\langle \mathbf{S}_{/i_{FC}C}^\dagger \nu_d \rangle + \langle \mathbf{S}_{/i_{FC}}^\dagger \nu_{d/C} \rangle + \langle \mathbf{S}_{/C}^\dagger \nu_{d/i_{FC}} \rangle + \langle \nu_d^* \mathbf{S}_{(i_{FC}C)} \rangle \right] \right. \\
& + \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \beta) \left[\beta_{/i_{FC}C} f(\vec{p}, \beta) + \beta_{/i_{FC}} f_{/C}(\vec{p}, \beta) \right] + \mathbf{S}_{/C}^\dagger(\vec{p}, \beta) \beta_{/i_{FC}} f(\vec{p}, \beta) \\
& + \delta i_{FC} \left[\langle \mathbf{S}_{/i_{FC}i_{FC}}^\dagger \nu_d \rangle + \langle \mathbf{S}_{/i_{FC}}^\dagger \nu_{d/i_{FC}} \rangle + \langle \mathbf{S}_{/i_{FC}}^\dagger \nu_{d/i_{FC}} \rangle + \langle \nu_d^* \mathbf{S}_{(i_{FC}i_{FC})} \rangle \right] \\
& + \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \beta) \left[\beta_{/i_{FC}i_{FC}} f(\vec{p}, \beta) + \beta_{/i_{FC}} f_{/i_{FC}}(\vec{p}, \beta) \right] + \mathbf{S}_{/i_{FC}}^\dagger(\vec{p}, \beta) \beta_{/i_{FC}} f(\vec{p}, \beta) \\
& + \mathbf{S}_{/i_{FC}}^\dagger(\vec{p}, \vec{r})\beta_{/i_{FC}}f(\vec{p}, \vec{r})\Big|_{\vec{r}=\beta} + \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \vec{r})\beta_{/i_{FC}}f_{/i_{FC}}(\vec{p}, \vec{r})\Big|_{\vec{r}=\beta} \Big] + \\
& + \delta \xi_1 \left[\langle \mathbf{S}_{/i_{FC}\xi_1}^\dagger \nu_d \rangle + \langle \mathbf{S}_{/i_{FC}}^\dagger \nu_{d/\xi_1} \rangle + \langle \mathbf{S}_{/\xi_1}^\dagger \nu_{d/i_{FC}} \rangle + \langle \nu_d^* \mathbf{S}_{(i_{FC}\xi_1)} \rangle \right] \\
& + \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \beta) \left[\beta_{/i_{FC}\xi_1} f(\vec{p}, \beta) + \beta_{/\xi_1} f_{/i_{FC}}(\vec{p}, \beta) \right] + \mathbf{S}_{/\xi_1}^\dagger(\vec{p}, \beta) \beta_{/i_{FC}} f(\vec{p}, \beta) \\
& + \mathbf{S}_{/i_{FC}}^\dagger(\vec{p}, \vec{r})\beta_{/\xi_1}f(\vec{p}, \vec{r})\Big|_{\vec{r}=\beta} + \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \vec{r})\beta_{/\xi_1}f_{/i_{FC}}(\vec{p}, \vec{r})\Big|_{\vec{r}=\beta} \Big] + \\
& + \delta \xi_4 \left[\langle \mathbf{S}_{/i_{FC}\xi_4}^\dagger \nu_d \rangle + \langle \mathbf{S}_{/i_{FC}}^\dagger \nu_{d/\xi_4} \rangle + \langle \mathbf{S}_{/\xi_4}^\dagger \nu_{d/i_{FC}} \rangle + \langle \nu_d^* \mathbf{S}_{(i_{FC}\xi_4)} \rangle \right] \\
& + \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \beta) \left[\beta_{/i_{FC}\xi_4} f(\vec{p}, \beta) + \beta_{/i_{FC}} f_{/\xi_4}(\vec{p}, \beta) \right] + \mathbf{S}_{/\xi_4}^\dagger(\vec{p}, \beta) \beta_{/i_{FC}} f(\vec{p}, \beta) \\
& + \mathbf{S}_{/i_{FC}}^\dagger(\vec{p}, \vec{r})\beta_{/\xi_4}f(\vec{p}, \vec{r})\Big|_{\vec{r}=\beta} + \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \vec{r})\beta_{/\xi_4}f_{/i_{FC}}(\vec{p}, \vec{r})\Big|_{\vec{r}=\beta} \Big] \Big\} = \\
& = \frac{1}{2} \left\{ \delta C \left[\left(\frac{\Gamma - \gamma}{Ci_{FC}} \right) \left(\frac{1}{e} \right) + \left(\frac{\Gamma - \gamma}{Ci_{FC}} \right) \left(\frac{e-2}{e} \right) + \frac{1}{Ci_{FC}} \left(\Gamma \left(\frac{e-2}{e} \right) - \gamma \left(\frac{e-3}{e} \right) \right) \right] \right. \\
& - \frac{1}{Ci_{FC}} \left(\Gamma \left(\frac{e-3}{e} \right) - \gamma \left(\frac{2e-5}{e} \right) \right) - \frac{1}{Ci_{FC}} \left(\Gamma \left(\frac{e-2}{e} \right) + \gamma \left(\frac{1}{e} \right) \right) + \\
& \left. + \frac{\Gamma - \gamma}{Ci_{FC}} \left(\frac{e-1}{e} \right) + \frac{\Gamma - \gamma}{Ci_{FC}} \left(\frac{1-e}{e} \right) + \frac{\Gamma - \gamma}{Ci_{FC}} \left(\frac{1-e}{e} \right) \right] \Big\} +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \delta i_{FC} \left[- \left(\frac{B i_{\max}}{(i_{\max} - i_{FC})^2} - \frac{\gamma}{i_{FC}} + \frac{2\gamma^2}{\Gamma i_{FC}} \right) \frac{1}{i_{FC}} \left(\frac{1}{e} \right) + \right. \\
& + 2 \left(\frac{\Gamma - \gamma}{\Gamma i_{FC}^2} \right) \left[\Gamma \left(\frac{2-e}{e} \right) - \gamma \left(\frac{2-e}{e} \right) \right] + \frac{1}{i_{FC}^2} \left[\left(\Gamma - 2\gamma + \frac{\gamma^2}{\Gamma} \right) \left(\frac{2e-5}{e} \right) + \right. \\
& + \omega i_{FC}^2 \left(\frac{3-e}{e} \right) \left. \right] + \frac{\gamma(\Gamma - \gamma)}{\Gamma i_{FC}^2} \left(\frac{e-1}{e} \right) + \left(\frac{\Gamma - \gamma}{\Gamma i_{FC}^2} \right) \left[\gamma \left(\frac{e-2}{e} \right) + \right. \\
& + \Gamma \left(\frac{1}{e} \right) \left. \right] + \frac{1}{i_{FC}^2} \left[3\gamma - 2\Gamma + \frac{B i_{FC} i_{\max}}{(i_{\max} - i_{FC})^2} \right] \left(\frac{e-1}{e} \right) + \\
& + 2 \left(\frac{(\Gamma - \gamma)^2}{\Gamma i_{FC}^2} \right) \left(\frac{e-1}{e} \right) + \delta \xi_1 \left[\frac{(1 - \frac{2\gamma}{\Gamma})}{i_{FC}} \left(\frac{1}{e} \right) + \right. \\
& + \frac{1}{i_{FC}} \left(1 - \frac{\gamma}{\Gamma i_{FC}} \right) \left(\frac{e-3}{e} \right) + \frac{1}{i_{FC} \Gamma} \left[\Gamma \left(\frac{e-2}{e} \right) - \gamma \left(\frac{e-3}{e} \right) \right] - \\
& - \frac{1}{i_{FC}} \left[1 - \frac{\gamma}{\Gamma} \right] \left(\frac{2e-5}{e} \right) + \frac{1}{i_{FC}} \left(\frac{e-1}{e} \right) - \frac{\gamma}{\Gamma i_{FC}} \left(\frac{e-1}{e} \right) - \frac{\gamma}{\Gamma i_{FC}} \left(\frac{e-2}{e} \right) - \\
& - \frac{1}{i_{FC}} \left(\frac{1}{e} \right) + \frac{1}{i_{FC}} \left(\frac{e-1}{e} \right) + \frac{1}{i_{FC}} \left(\frac{1-e}{e} \right) - \frac{\gamma}{\Gamma i_{FC}} \left(\frac{1-e}{e} \right) + \\
& + \frac{1}{i_{FC}} \left(\frac{1-e}{e} \right) - \frac{\gamma}{\Gamma i_{FC}} \left(\frac{1-e}{e} \right) + \delta \xi_4 \left[\frac{T}{i_{FC}} \left(\ln(i_{FC}) + 1 - \frac{2\gamma \ln(i_{FC})}{\Gamma} \right) \left(\frac{1}{e} \right) + \right. \\
& + \frac{T \ln(i_{FC})}{i_{FC}} \left(\frac{e-3}{e} \right) - \frac{\gamma T \ln(i_{FC})}{\Gamma i_{FC}} \left(\frac{e-3}{e} \right) + \frac{T \ln(i_{FC})}{\Gamma i_{FC}} \left[-\gamma \left(\frac{e-3}{e} \right) + \right. \\
& + \Gamma \left(\frac{e-2}{e} \right) \left. \right] + \frac{T \ln(i_{FC})}{\Gamma i_{FC}} \left(\frac{\gamma}{\Gamma} - 1 \right) \left(\frac{2e-5}{e} \right) + \frac{T}{i_{FC}} \left(\frac{e-3}{e} \right) + \\
& + \frac{T \ln(i_{FC})}{i_{FC}} \left(\frac{e-1}{e} \right) - \frac{\gamma T \ln(i_{FC})}{\Gamma i_{FC}} \left(\frac{e-1}{e} \right) - \frac{T \ln(i_{FC})}{i_{FC}} \left(\frac{1}{e} \right) - \\
& - \frac{\gamma T \ln(i_{FC})}{\Gamma i_{FC}} \left(\frac{e-2}{e} \right) + \frac{T \ln(i_{FC})}{i_{FC}} \left(\frac{e-1}{e} \right) + \frac{T}{i_{FC}} \left(\frac{1-e}{e} \right) +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{T \ln(i_{FC})}{i_{FC}} \left(\frac{1-e}{e} \right) - \frac{2\gamma T \ln(i_{FC})}{\Gamma i_{FC}} \left(\frac{1-e}{e} \right) + \frac{T \ln(i_{FC})}{i_{FC}} \left(\frac{1-e}{e} \right) \Bigg] = \\
& = \frac{1}{2} \left\{ \omega \left(\frac{1}{e} \right) \delta i_{FC} - \frac{T}{i_{FC}} \left(\frac{1}{e} \right) \delta \xi_4 \right\}
\end{aligned}$$

para : $p_i = \xi_1$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \bar{v}_d}{\partial \xi_1} &= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^4 \delta p_j \left[\langle \mathbf{S}_{/\xi_1 j}^\dagger \mathbf{v}_d \rangle + \langle \mathbf{S}_{/\xi_1}^\dagger \mathbf{v}_{d/j} \rangle + \langle \mathbf{S}_{/j}^\dagger \mathbf{v}_{d/\xi_1} \rangle + \langle \mathbf{v}_d^* \mathbf{S}_{(\xi_1 j)} \rangle \right. \\
&+ \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \beta) [\beta_{/\xi_1 j} f(\vec{p}, \beta) + \beta_{/\xi_1} f_{/j}(\vec{p}, \beta)] + \mathbf{S}_{/j}^\dagger(\vec{p}, \beta) \beta_{/\xi_1} f(\vec{p}, \beta) \\
&+ \mathbf{S}_{/\xi_1}^\dagger(\vec{p}, \vec{r}) \beta_{/j} f(\vec{p}, \vec{r}) \Big|_{\vec{r}=\beta} + \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \vec{r}) \beta_{/j} f_{/\xi_1}(\vec{p}, \vec{r}) \Big|_{\vec{r}=\beta} \Big] = \\
&= \frac{1}{2} \left\{ \delta C \left[\langle \mathbf{S}_{/\xi_1 C}^\dagger \mathbf{v}_d \rangle + \langle \mathbf{S}_{/\xi_1}^\dagger \mathbf{v}_{d/C} \rangle + \langle \mathbf{S}_{/C}^\dagger \mathbf{v}_{d/\xi_1} \rangle + \langle \mathbf{v}_d^* \mathbf{S}_{(\xi_1 C)} \rangle \right. \right. \\
&+ \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \beta) [\beta_{/\xi_1 C} f(\vec{p}, \beta) + \beta_{/\xi_1} f_{/C}(\vec{p}, \beta)] + \mathbf{S}_{/C}^\dagger(\vec{p}, \beta) \beta_{/\xi_1} f(\vec{p}, \beta) \\
&+ \mathbf{S}_{/\xi_1}^\dagger(\vec{p}, \vec{r}) \beta_{/C} f(\vec{p}, \vec{r}) \Big|_{\vec{r}=\beta} + \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \vec{r}) \beta_{/C} f_{/\xi_1}(\vec{p}, \vec{r}) \Big|_{\vec{r}=\beta} \Big] + \\
&+ \delta i_{FC} \left[\langle \mathbf{S}_{/\xi_1 i_{FC}}^\dagger \mathbf{v}_d \rangle + \langle \mathbf{S}_{/\xi_1}^\dagger \mathbf{v}_{d/i_{FC}} \rangle + \langle \mathbf{S}_{/i_{FC}}^\dagger \mathbf{v}_{d/\xi_1} \rangle + \langle \mathbf{v}_d^* \mathbf{S}_{(\xi_1 i_{FC})} \rangle \right. \\
&+ \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \beta) [\beta_{/\xi_1 i_{FC}} f(\vec{p}, \beta) + \beta_{/\xi_1} f_{/i_{FC}}(\vec{p}, \beta)] + \mathbf{S}_{/i_{FC}}^\dagger(\vec{p}, \beta) \beta_{/\xi_1} f(\vec{p}, \beta) \\
&+ \mathbf{S}_{/i_{FC}}^\dagger(\vec{p}, \vec{r}) \beta_{/\xi_1} f(\vec{p}, \vec{r}) \Big|_{\vec{r}=\beta} + \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \vec{r}) \beta_{/\xi_1} f_{/i_{FC}}(\vec{p}, \vec{r}) \Big|_{\vec{r}=\beta} \Big] + \\
&+ \delta \xi_1 \left[\langle \mathbf{S}_{/\xi_1 \xi_1}^\dagger \mathbf{v}_d \rangle + \langle \mathbf{S}_{/\xi_1}^\dagger \mathbf{v}_{d/\xi_1} \rangle + \langle \mathbf{S}_{/\xi_1}^\dagger \mathbf{v}_{d/\xi_1} \rangle + \langle \mathbf{v}_d^* \mathbf{S}_{(\xi_1 \xi_1)} \rangle \right. \\
&+ \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \beta) [\beta_{/\xi_1 \xi_1} f(\vec{p}, \beta) + \beta_{/\xi_1} f_{/\xi_1}(\vec{p}, \beta)] + \mathbf{S}_{/\xi_1}^\dagger(\vec{p}, \beta) \beta_{/\xi_1} f(\vec{p}, \beta) \\
&+ \mathbf{S}_{/\xi_1}^\dagger(\vec{p}, \vec{r}) \beta_{/\xi_1} f(\vec{p}, \vec{r}) \Big|_{\vec{r}=\beta} + \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \vec{r}) \beta_{/\xi_1} f_{/\xi_1}(\vec{p}, \vec{r}) \Big|_{\vec{r}=\beta} \Big] +
\end{aligned} \tag{B.189}$$

$$\begin{aligned}
& + \delta \xi_4 \left[\langle \mathbf{S}_{/\xi_1 \xi_4}^\dagger \mathbf{v}_d \rangle + \langle \mathbf{S}_{/\xi_1}^\dagger \mathbf{v}_{d/\xi_4} \rangle + \langle \mathbf{S}_{/\xi_4}^\dagger \mathbf{v}_{d/\xi_1} \rangle + \langle \mathbf{v}_d^* \mathbf{S}_{(\xi_1 \xi_4)} \rangle \right. \\
& + \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \beta) [\beta_{/\xi_1 \xi_4} f(\vec{p}, \beta) + \beta_{/\xi_1} f_{/\xi_4}(\vec{p}, \beta)] + \mathbf{S}_{/\xi_4}^\dagger(\vec{p}, \beta) \beta_{/\xi_1} f(\vec{p}, \beta) \\
& \left. + \mathbf{S}_{/\xi_1}^\dagger(\vec{p}, \vec{r}) \beta_{/\xi_4} f(\vec{p}, \vec{r}) \Big|_{\vec{r}=\beta} + \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \vec{r}) \beta_{/\xi_4} f_{/\xi_1}(\vec{p}, \vec{r}) \Big|_{\vec{r}=\beta} \right] = -\left(\frac{1}{e}\right)
\end{aligned}$$

para: $p_i = \xi_4$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \bar{\mathbf{v}}_d}{\partial \xi_4} &= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^4 \delta p_j \left[\langle \mathbf{S}_{/\xi_4 j}^\dagger \mathbf{v}_d \rangle + \langle \mathbf{S}_{/\xi_4}^\dagger \mathbf{v}_{d/j} \rangle + \langle \mathbf{S}_{/j}^\dagger \mathbf{v}_{d/\xi_4} \rangle + \langle \mathbf{v}_d^* \mathbf{S}_{(\xi_1 j)} \rangle \right. \\
& + \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \beta) [\beta_{/\xi_4 j} f(\vec{p}, \beta) + \beta_{/\xi_4} f_{/j}(\vec{p}, \beta)] + \mathbf{S}_{/j}^\dagger(\vec{p}, \beta) \beta_{/\xi_4} f(\vec{p}, \beta) \\
& \left. + \mathbf{S}_{/\xi_4}^\dagger(\vec{p}, \vec{r}) \beta_{/j} f(\vec{p}, \vec{r}) \Big|_{\vec{r}=\beta} + \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \vec{r}) \beta_{/j} f_{/\xi_4}(\vec{p}, \vec{r}) \Big|_{\vec{r}=\beta} \right] = \\
&= \frac{1}{2} \left\{ \delta C \left[\langle \mathbf{S}_{/\xi_4 C}^\dagger \mathbf{v}_d \rangle + \langle \mathbf{S}_{/\xi_4}^\dagger \mathbf{v}_{d/C} \rangle + \langle \mathbf{S}_{/C}^\dagger \mathbf{v}_{d/\xi_4} \rangle + \langle \mathbf{v}_d^* \mathbf{S}_{(\xi_4 C)} \rangle \right. \right. \\
& + \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \beta) [\beta_{/\xi_4 C} f(\vec{p}, \beta) + \beta_{/\xi_4} f_{/C}(\vec{p}, \beta)] + \mathbf{S}_{/C}^\dagger(\vec{p}, \beta) \beta_{/\xi_4} f(\vec{p}, \beta) \\
& \left. + \mathbf{S}_{/\xi_4}^\dagger(\vec{p}, \vec{r}) \beta_{/C} f(\vec{p}, \vec{r}) \Big|_{\vec{r}=\beta} + \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \vec{r}) \beta_{/C} f_{/\xi_4}(\vec{p}, \vec{r}) \Big|_{\vec{r}=\beta} \right] + \\
& + \delta i_{FC} \left[\langle \mathbf{S}_{/\xi_4 i_{FC}}^\dagger \mathbf{v}_d \rangle + \langle \mathbf{S}_{/\xi_4}^\dagger \mathbf{v}_{d/i_{FC}} \rangle + \langle \mathbf{S}_{/i_{FC}}^\dagger \mathbf{v}_{d/\xi_4} \rangle + \langle \mathbf{v}_d^* \mathbf{S}_{(\xi_4 i_{FC})} \rangle \right. \\
& + \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \beta) [\beta_{/\xi_4 i_{FC}} f(\vec{p}, \beta) + \beta_{/\xi_4} f_{/i_{FC}}(\vec{p}, \beta)] + \mathbf{S}_{/\xi_4}^\dagger(\vec{p}, \beta) \beta_{/i_{FC}} f(\vec{p}, \beta) \\
& \left. + \mathbf{S}_{/\xi_4}^\dagger(\vec{p}, \vec{r}) \beta_{/i_{FC}} f(\vec{p}, \vec{r}) \Big|_{\vec{r}=\beta} + \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \vec{r}) \beta_{/i_{FC}} f_{/\xi_4}(\vec{p}, \vec{r}) \Big|_{\vec{r}=\beta} \right] + \\
& + \delta \xi_1 \left[\langle \mathbf{S}_{/\xi_4 \xi_1}^\dagger \mathbf{v}_d \rangle + \langle \mathbf{S}_{/\xi_4}^\dagger \mathbf{v}_{d/\xi_1} \rangle + \langle \mathbf{S}_{/\xi_1}^\dagger \mathbf{v}_{d/\xi_4} \rangle + \langle \mathbf{v}_d^* \mathbf{S}_{(\xi_4 \xi_1)} \rangle \right. \\
& + \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \beta) [\beta_{/\xi_4 \xi_1} f(\vec{p}, \beta) + \beta_{/\xi_4} f_{/\xi_1}(\vec{p}, \beta)] + \mathbf{S}_{/\xi_4}^\dagger(\vec{p}, \beta) \beta_{/\xi_1} f(\vec{p}, \beta) \\
& \left. + \mathbf{S}_{/\xi_4}^\dagger(\vec{p}, \vec{r}) \beta_{/\xi_1} f(\vec{p}, \vec{r}) \Big|_{\vec{r}=\beta} + \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \vec{r}) \beta_{/\xi_1} f_{/\xi_4}(\vec{p}, \vec{r}) \Big|_{\vec{r}=\beta} \right] +
\end{aligned} \tag{B.190}$$

$$\begin{aligned}
& + \delta \xi_4 \left[\left\langle \mathbf{S}_{/\xi_4 \xi_4}^\dagger \boldsymbol{\nu}_d \right\rangle + \left\langle \mathbf{S}_{/\xi_4}^\dagger \boldsymbol{\nu}_{d/\xi_4} \right\rangle + \left\langle \mathbf{S}_{/\xi_4}^\dagger \boldsymbol{\nu}_{d/\xi_4} \right\rangle + \left\langle \boldsymbol{\nu}_d^* \mathbf{S}_{(\xi_4 \xi_4)} \right\rangle \right. \\
& + \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \beta) \left[\beta_{/\xi_4 \xi_4} f(\vec{p}, \beta) + \beta_{/\xi_4} f_{/\xi_4}(\vec{p}, \beta) \right] + \mathbf{S}_{/\xi_4}^\dagger(\vec{p}, \beta) \beta_{/\xi_4} f(\vec{p}, \beta) \\
& + \left. \mathbf{S}_{/\xi_4}^\dagger(\vec{p}, \vec{r}) \beta_{/\xi_4} f(\vec{p}, \vec{r}) \Big|_{\vec{r}=\beta} + \mathbf{S}^\dagger(\vec{p}, \vec{r}) \beta_{/\xi_4} f_{/\xi_4}(\vec{p}, \vec{r}) \Big|_{\vec{r}=\beta} \right] = \\
& = -T \ln(i_{FC}) \left(\frac{1}{e} \right) - \frac{1}{2} \frac{T}{i_{FC}} \left(\frac{1}{e} \right) \delta i_{FC}
\end{aligned}$$