

Desenvolvimento de um Gêmeo Digital para um Processo de Geração de Arsina Integrado à Detecção QCM

Gutiérrez J.^{a,*}, Belén F.^b, Santos R.M.^a, Pistonesi M.F.^b, Bispo H.^c

^aDepartamento de Ingeniería Eléctrica y Computadoras, ICIC-CONICET, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca-BA, Argentina

^bDepartamento de Química, INQUISUR-CONICET, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca-BA, Argentina

^cDepartamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, Brasil

*julian.gutierrez@eq.ufcg.edu.br

RESUMO

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de um gêmeo digital integrado para um sistema analítico de geração de arsina acoplado à detecção por microbalança de cristal de quartzo (QCM). A modelagem do processo de geração foi implementada no AVEVA Process Simulation (APS), com formulação cinética explícita para a redução de espécies de arsênio e separação gás-líquido para obtenção da corrente contendo AsH₃. As variáveis termodinâmicas e composicionais calculadas no APS são transferidas em tempo real para um modelo eletromecânico do sensor implementado em Python, integrando a cinética de adsorção de Langmuir, a equação de Sauerbrey para a contribuição gravimétrica e a relação de Kanazawa–Gordon para o efeito hidrodinâmico, com atualização dinâmica dos parâmetros do circuito equivalente de Butterworth–Van Dyke (BVD). Os resultados demonstram deslocamentos de frequência distintos para concentrações de arsina entre 0,01 e 0,03 ppm, com separação explícita das contribuições gravimétrica e hidrodinâmica. A arquitetura desenvolvida estabelece uma base metodológica para a integração sistemática entre modelagem de processo e modelagem de sensores no âmbito da Engenharia de Sistemas em Processos.

Palavras-chave: Gêmeo digital; Geração de arsina; Microbalança de cristal de quartzo (QCM); Simulação de processos; Integração processo-sensor.

1. Motivação

A digitalização de processos tem transformado significativamente a forma como sistemas industriais e laboratoriais são projetados, operados e otimizados. No âmbito da Engenharia de Sistemas em Processos, o conceito de gêmeo digital emergiu como uma ferramenta para integrar modelagem matemática, simulação computacional e representação virtual de sistemas físicos. Esses modelos permitem analisar o comportamento de processos, avaliar cenários operacionais e explorar estratégias de otimização, estabelecendo uma conexão entre o sistema real e sua representação computacional [Pereira et al., 2023].

Embora amplamente aplicados em processos industriais de grande escala, os gêmeos digitais ainda são pouco explorados em sistemas analíticos reativos de pequena escala, especialmente naqueles que envolvem geração de espécies químicas voláteis e sua posterior detecção. Nesses sistemas, a integração entre o modelo do processo químico e o modelo do sensor é fundamental para compreender a relação entre condições operacionais e resposta analítica, mas essa abordagem integrada raramente é tratada de forma sistemática.

A geração de hidretos é uma técnica consolidada para a determinação de elementos traço, particularmente do arsênio, cuja conversão em arsina (AsH₃) facilita sua transferência para a fase gasosa e posterior detecção. Em sistemas flow-batch, a amostra contendo espécies de arsênio é acidificada e reduzida por borohidreto de sódio, produzindo simultaneamente arsina e hidrogênio. A fase gasosa resultante pode ser conduzida a diferentes dispositivos de detecção, entre eles a microbalança de cristal de quartzo (QCM), um transdutor piezoelétrico capaz de converter variações de massa superficial em mudanças mensuráveis de frequência [Burda, 2022; Gutiérrez et al., 2024].

A resposta da QCM depende não apenas da quantidade de espécie adsorvida, mas também das propriedades físico-químicas do meio circundante, estando diretamente relacionada às condições do processo que gera a fase gasosa, como vazão, composição, temperatura e pressão [Zhang et al., 2018]. A ausência de uma representação integrada entre o módulo reativo e o modelo do sensor limita a compreensão global do sistema e dificulta o desenvolvimento de estratégias baseadas em modelagem e simulação.

Neste contexto, este trabalho propõe o desenvolvimento de um gêmeo digital integrado para um sistema analítico de geração de arsina acoplado à detecção por QCM. O processo de geração foi modelado no AVEVA

Process Simulation (APS), utilizando um fluido composicional com equilíbrio vapor-líquido e formulação cinética para as etapas de redução e formação de arsina. As variáveis obtidas no APS são transferidas para um ambiente Python, no qual é implementado um modelo equivalente da QCM, permitindo gerar respostas digitais consistentes com o comportamento experimental. A arquitetura proposta estabelece uma base metodológica para integrar modelagem de processo e modelagem de sensores em plataformas analíticas digitalizadas.

2. Metodologia

2.1. Arquitetura do Gêmeo Digital

A arquitetura do gêmeo digital desenvolvida neste trabalho foi concebida como uma integração entre dois domínios principais de modelagem: (i) o domínio do processo químico de geração de arsina, implementado no APS, e (ii) o domínio do sensor, correspondente ao modelado computacional da QCM em ambiente Python.

No primeiro domínio, o APS é utilizado para representar digitalmente o módulo reativo responsável pela conversão de espécies de arsênio dissolvidas em arsina, incluindo a formação da fase gasosa e a determinação das variáveis termodinâmicas e composicionais associadas.

No segundo domínio, as variáveis calculadas no modelo de processo são empregadas como entradas para o modelo do sensor QCM desenvolvido em Python. Esse modelo estabelece a relação entre as condições da fase gasosa e a resposta digital associada ao comportamento do cristal piezoelétrico.

A comunicação entre os dois domínios ocorre de forma unidirecional, do modelo implementado no APS para o modelo do sensor em Python, caracterizando uma arquitetura de gêmeo digital preditivo em regime estacionário. Essa estrutura permite integrar o modelado da geração de arsina com o modelado do sensor QCM em uma plataforma computacional coerente.

2.2. Modelo do Processo de Geração de Arsina no AVEVA Process Simulation

O modelo do processo de geração de arsina foi desenvolvido no ambiente do APS, adotando uma abordagem fenomenológica com formulação cinética explícita e fechamento termodinâmico consistente.

2.2.1. Estrutura hidráulica e representação flow-batch

A estrutura hidráulica implementada no APS foi concebida para reproduzir, de forma estruturalmente fiel, a arquitetura do sistema experimental do tipo flow-batch. O modelo contempla três linhas de alimentação independentes correspondentes à solução de arsênio, à solução ácida e à solução do redutor em meio alcalino.

Cada linha foi modelada por meio de uma bomba de vazão constante seguida de uma válvula de três vias configurada em modo diverting. Essa configuração permite desacoplar o controle de vazão da definição do destino da corrente, reproduzindo a lógica operacional do sistema experimental, no qual as soluções circulam continuamente e são direcionadas ao volume reacional mediante comutação de válvulas. Embora o modelo seja resolvido em regime estacionário, as válvulas foram configuradas para direcionar integralmente as correntes ao reator, preservando a coerência estrutural necessária para futura implementação de lógica dinâmica.

As três correntes convergem diretamente para um reator do tipo CSTR operando a 298 K e 1 bar. O reator foi definido sobre base volumétrica com cálculo explícito das propriedades da fase líquida, permitindo descrição local das taxas de geração e consumo das espécies químicas envolvidas e assegurando rigor no fechamento dos balanços de massa e fase. O dimensionamento geométrico do reator foi estabelecido segundo critérios de similaridade, preservando o tempo de residência característico do sistema após o escalonamento aplicado às vazões volumétricas, de modo a manter coerência entre escala experimental e representação digital.

A jusante do reator, foi incorporado um separador gás-líquido operando sob equilíbrio vapor-líquido. Esse equipamento permite obter explicitamente duas correntes distintas: uma corrente líquida residual e uma corrente gasosa composta predominantemente por arsina e hidrogênio. A separação termodinâmica da fase vapor estabelece o desacoplamento físico necessário entre o domínio reativo e a etapa subsequente de modelagem do sensor.

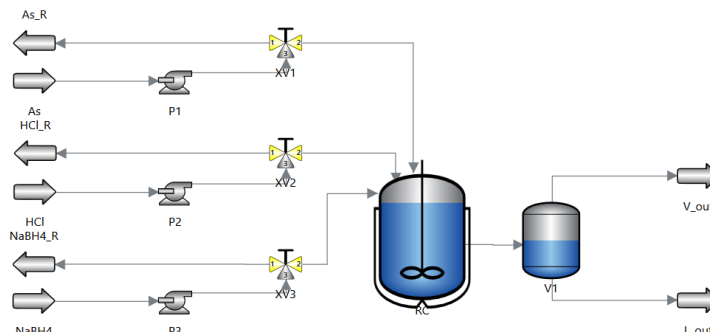
A representação esquemática da estrutura hidráulica implementada no APS é apresentada na Figura 1.

2.2.2. Definição termodinâmica e componentes

Foi definido um fluido composicional operando sob o pacote termodinâmico ideal com equilíbrio vapor-líquido (VLE). Essa escolha foi fundamentada na necessidade de garantir robustez numérica e estabilidade do modelo, considerando a presença de gases leves (AsH_3 e H_2) em concentrações relativamente baixas e a predominância de fase líquida no reator.

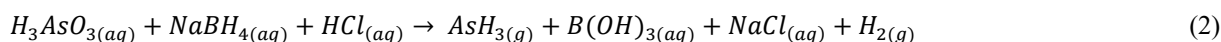
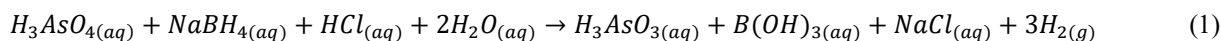
O fluido incluiu componentes reais da biblioteca padrão (H_2O , HCl , H_2 e AsH_3) e pseudo-componentes aquosos definidos pelo usuário para representar espécies dissolvidas relevantes no mecanismo reacional, tais como H_3AsO_4 , H_3AsO_3 , NaBH_4 e $\text{B}(\text{OH})_3$. Esses pseudo-componentes foram configurados com propriedades termodinâmicas constantes suficientes para garantir o fechamento dos balanços de massa e volume, assumindo comportamento não volátil consistente com sua natureza física no sistema.

Figura 1. Fluxograma do modelo de geração de arsina implementado no AVEVA Process Simulation.



2.2.3. Formulação Cinética

O mecanismo reacional foi representado pelas duas reações seguintes (1) e (2):



A primeira etapa descreve a redução de arsênio pentavalente para trivalente, enquanto a segunda representa a formação de arsina gasosa. Ambas as reações foram implementadas no APS por meio de expressões cinéticas do tipo rate-based, formuladas como reações homogêneas na fase líquida.

Devido à escassez de dados cinéticos quantitativos específicos para sistemas analíticos flow-batch sob condições comparáveis, adotou-se uma formulação fenomenológica de primeira ordem em relação às espécies de arsênio envolvidas em cada etapa. Essa escolha foi justificada pela necessidade de manter simplicidade estrutural, estabilidade numérica e coerência com o comportamento global esperado do sistema em condições de excesso de agente redutor. As constantes cinéticas foram selecionadas dentro de ordens de grandeza compatíveis com tempos característicos observados experimentalmente, garantindo convergência e consistência qualitativa dos resultados.

A implementação explícita das taxas de reação permitiu assegurar o fechamento rigoroso dos balanços de massa, incluindo a geração estequiométrica de hidrogênio, cuja presença na corrente gasosa influencia diretamente a etapa de detecção.

2.2.4. Separação Gás-Líquido

A jusante do reator, foi incorporado um separador operando sob equilíbrio vapor-líquido. A separação das fases é determinada automaticamente pelo cálculo termodinâmico do APS, resultando em duas correntes distintas: uma corrente líquida residual e uma corrente vapor contendo arsina e hidrogênio. Essa corrente gasosa constitui a interface entre o modelo de processo e o modelo do sensor, sendo utilizada como entrada para a etapa de modelagem no ambiente Python.

2.3. Modelagem do Sensor QCM em Ambiente Python

O modelo digital do sensor QCM foi desenvolvido em ambiente Python com o objetivo de representar dinamicamente o comportamento eletromecânico do cristal sob diferentes condições de processo. O modelo foi integrado ao ambiente de simulação de processos APS por meio da API *SimCentral Connect*, permitindo a leitura em tempo real das variáveis termodinâmicas e de composição calculadas no simulador. A abordagem adotada integra três níveis de descrição:

- i. modelagem cinética da adsorção superficial da arsina;
- ii. conversão gravimétrica e hidrodinâmica da resposta em deslocamento de frequência;
- iii. representação elétrica por meio do circuito equivalente de Butterworth–Van Dyke (BVD).

Essa estrutura permite que alterações nas condições de processo simuladas no APS sejam imediatamente refletidas na resposta elétrica do sensor modelado, reproduzindo o comportamento dinâmico observado experimentalmente.

2.3.1. Modelo Dinâmico de Adsorção Superficial

A adsorção superficial da arsina sobre o cristal foi descrita pelo modelo cinético de Langmuir, no qual a cobertura superficial normalizada $\theta = \Gamma/\Gamma_{max}$ evolui exponencialmente em direção a um valor de equilíbrio, com taxa de relaxação $\lambda = k_a \cdot C + k_d$ que depende da concentração local C. A cobertura de equilíbrio é dada pela isoterma de Langmuir:

$$\theta_{ss} = Keq \cdot C / (1 + Keq \cdot C)$$

onde $K_{eq} = k_a/k_d$ é a constante de equilíbrio de adsorção e C é a concentração molar de arsina na fase gasosa. A cobertura evolui exponencialmente em direção a θ_{ss} com taxa $\lambda = k_a \cdot C + k_d$, e a massa superficial adsorvida é obtida como $\Gamma = \theta \cdot \Gamma_{max}$.

2.3.2. Conversão Gravimétrica e Efeito do Meio

A variação de massa superficial calculada a partir do modelo cinético de adsorção é convertida em deslocamento de frequência utilizando a equação de Sauerbrey, válida para filmes rígidos e finos acoplados elasticamente ao cristal. A contribuição gravimétrica foi implementada computacionalmente conforme:

$$\Delta f_{massa} = -\frac{2f_0^2}{\sqrt{\pi\rho_q\mu_q}}\Gamma$$

onde f_0 é a frequência nominal do cristal (10 MHz), ρ_q a densidade do quartzo, μ_q o módulo de cisalhamento e Γ a massa superficial adsorvida calculada dinamicamente.

Além da contribuição gravimétrica, o modelo incorpora o efeito das propriedades do meio gasoso fornecidas pelo APS. A influência da densidade e viscosidade da fase vapor foi considerada por meio da relação de Kanazawa–Gordon:

$$\Delta f_{visc} = -f_0^{3/2} \sqrt{\frac{\rho\eta}{\pi\rho_q\mu_q}}$$

onde ρ e μ são, respectivamente, a densidade e viscosidade dinâmica do gás obtidas em tempo real da simulação de processo. A frequência efetiva do cristal é então determinada pela superposição das contribuições:

$$f_{eff} = f_0 + \Delta f_{massa} + \Delta f_{visc}$$

Essa formulação permite separar explicitamente o efeito da adsorção superficial da arsina do efeito físico-hidrodinâmico associado às propriedades do meio, possibilitando a integração direta das variáveis termodinâmicas calculadas no ambiente de simulação de processos ao modelo eletromecânico do sensor.

2.3.3. Atualização do Circuito Equivalente BVD

A frequência efetiva f_{eff} , obtida a partir da superposição das contribuições gravimétrica e hidrodinâmica, é utilizada para atualizar dinamicamente os parâmetros do circuito equivalente de BVD. Essa etapa permite converter o deslocamento mecânico do cristal em uma representação elétrica consistente com a resposta experimental de admitância. A variação de frequência é associada a uma modificação da indutância motional L_s , mantendo-se constante a capacitância motional C_s . A atualização é realizada conforme:

$$L_s = 1 / ((2\pi f_{eff})^2 C_s)$$

Essa relação garante que a frequência de ressonância do ramo motional do circuito permaneça consistente com o deslocamento calculado pelo modelo físico. As perdas dissipativas associadas à interação entre o cristal e o meio gasoso são representadas por um incremento na resistência motional R_s . Em consistência com o acoplamento hidrodinâmico descrito por Kanazawa–Gordon, o aumento da resistência é assumido proporcional à raiz do produto entre frequência angular, densidade e viscosidade do meio:

$$R_s = R_{s,0} + k_R \sqrt{\omega_0 \rho \eta}$$

onde $R_{s,0}$ é a resistência motional na condição de referência, ρ e η são fornecidos em tempo real pelo APS, $\omega_0 = 2\pi f_0$ é a frequência angular nominal e k_R é um parâmetro ajustável relacionado às características geométricas e eletromecânicas do cristal. A partir desses parâmetros atualizados, o modelo calcula o espectro completo de admitância elétrica do sensor, estabelecendo a ligação direta entre as variáveis físico-químicas do processo e a resposta elétrica do transdutor no gêmeo digital.

2.3.4. Integração com o Modelo de Processo

A integração entre o modelo do sensor QCM e o ambiente APS foi implementada por meio da API *SimCentral Connect*, utilizando os serviços *ISimulationManager* e *IVariableManager* para acesso direto às variáveis de processo. As variáveis calculadas no APS — incluindo fração molar de arsina (y_{AsH_3}), pressão (P), temperatura (T), densidade (ρ) e viscosidade dinâmica (η) da corrente gasosa — são transferidas em tempo real para o ambiente Python, onde alimentam o modelo dinâmico do sensor. A concentração molar da arsina é calculada a partir da relação dos gases ideais:

$$C_{AsH_3} = y_{AsH_3} \frac{P}{RT}$$

sendo R a constante universal dos gases. Essa concentração é então utilizada no modelo cinético de adsorção para atualizar a cobertura superficial e a massa areal adsorvida.

A atualização do modelo ocorre de forma iterativa com passo temporal definido (Δt), permitindo que alterações nas condições estacionárias do processo simuladas no APS sejam refletidas dinamicamente na resposta do sensor. A comunicação é realizada de forma unidirecional, caracterizando um gêmeo digital preditivo no qual o processo físico é representado virtualmente e sua resposta transdutora é calculada digitalmente.

Essa arquitetura estabelece uma integração consistente entre modelagem de processo e modelagem de sensor, possibilitando a avaliação computacional conjunta da geração de arsina e do comportamento analítico do sistema de detecção.

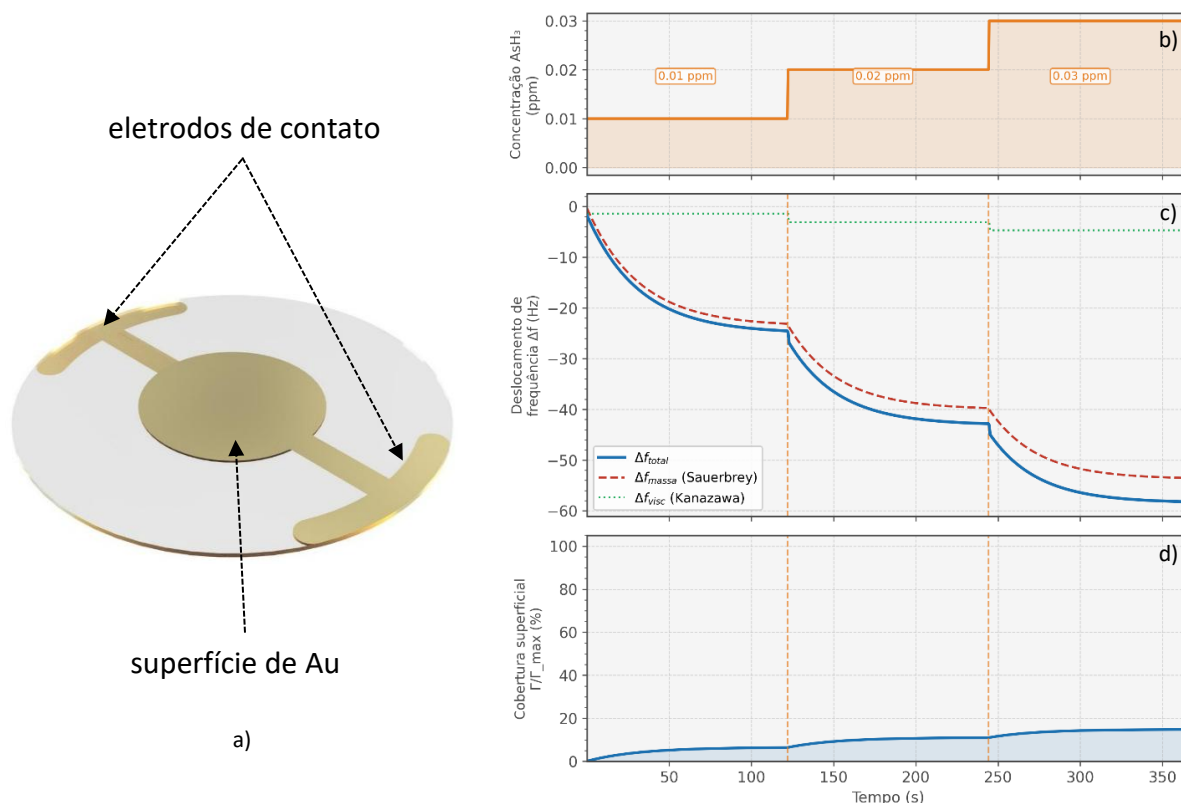
3. Resultados

3.1. Resposta Dinâmica do Sensor

A integração entre o modelo do sensor QCM e o ambiente APS permitiu avaliar a resposta dinâmica do gêmeo digital frente a variações nas condições de processo. Alterações na fração molar de arsina na corrente gasosa foram introduzidas no APS, enquanto o modelo Python atualizou em tempo real a cobertura superficial e o deslocamento de frequência correspondente. A Figura 2 apresenta a evolução temporal do deslocamento total de frequência (Δf_{total}) após a aplicação de degraus na concentração de arsina. Observa-se um comportamento transiente típico de adsorção, caracterizado por crescimento assintótico até um novo estado estacionário. O tempo de estabilização depende dos parâmetros cinéticos adotados e das propriedades do meio fornecidas pelo simulador.

A decomposição do sinal permite distinguir explicitamente a contribuição gravimétrica (Δf_{massa}), associada à adsorção superficial, da contribuição hidrodinâmica (Δf_{visc}), relacionada às propriedades de densidade e viscosidade do gás. Essa separação evidencia que o modelo é capaz de discriminar efeitos físico-químicos distintos, reforçando sua consistência como representação digital do sensor físico.

Figura 2. (a) Esquema do cristal QCM. (b) Perfil temporal da concentração de AsH₃. (c) Resposta dinâmica do deslocamento frequência (Δf) do sensor. (d) Evolução da cobertura superficial normalizada (Γ/Γ_{max}).



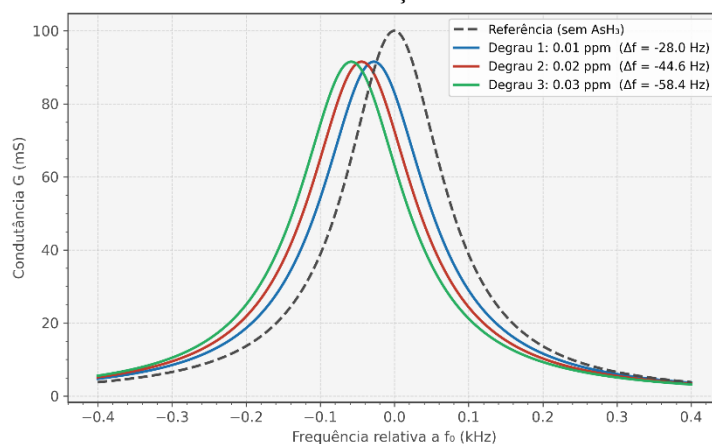
3.2. Resposta Elétrica do Gêmeo Digital

A atualização dinâmica dos parâmetros do circuito equivalente BVD permitiu converter o deslocamento de frequência em curvas completas de admitância elétrica. A Figura 3 apresenta a comparação entre o espectro de condutância do cristal na condição de referência e após a exposição à arsina. O deslocamento da frequência de ressonância e a modificação da largura do pico refletem simultaneamente o efeito gravimétrico e o aumento das perdas dissipativas associadas ao meio gasoso. Essa resposta elétrica é calculada diretamente a partir das variáveis

de processo obtidas do APS, estabelecendo uma ligação formal entre condições termodinâmicas simuladas e comportamento eletromecânico do sensor.

A arquitetura implementada caracteriza um gêmeo digital funcional, no qual alterações no processo químico são propagadas em tempo real até a resposta elétrica do transdutor, permitindo a análise integrada processo-sensor em ambiente computacional unificado.

Figura 3. Espectro de condutância do sensor QCM obtido pelo modelo BVD para a condição de referência e três níveis de concentração de arsina.



4. Conclusões

O presente trabalho apresentou o desenvolvimento de um gêmeo digital integrado para um sistema analítico de geração de arsina acoplado à detecção por QCM. A arquitetura proposta estabelece uma comunicação unidirecional entre o APS, responsável pela modelagem do módulo reativo, e um modelo eletromecânico implementado em Python, permitindo que as condições termodinâmicas da corrente gasosa sejam propagadas diretamente à resposta do transdutor.

O modelo do sensor integrou a cinética de adsorção de Langmuir, a conversão gravimétrica via equação de Sauerbrey e o efeito hidrodinâmico via relação de Kanazawa–Gordon, com atualização dinâmica dos parâmetros do circuito equivalente BVD. Essa estrutura permitiu separar explicitamente as contribuições gravimétrica e hidrodinâmica ao deslocamento de frequência, e gerar espectros de admitância elétrica coerentes com as condições simuladas.

Como perspectiva, o trabalho abre caminho para a validação experimental do gêmeo digital, a incorporação de dinâmica no modelo de processo e o desenvolvimento de estratégias de calibração virtual baseadas na resposta integrada processo-sensor.

Agradecimentos: Este estudo foi financiado em parte pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 e pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). J. Gutiérrez, F. Belén e R.M. Santos agradecem ao Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET, Argentina). F. Belén também agradece ao CiMol-CNPq. M.F. Pistonesi agradece à Comisión de Investigaciones Científicas (CIC, Argentina). H. Bispo agradece à Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

Referências

- I. Burda: Quartz Crystal Microbalance with Impedance Analysis Based on Virtual Instruments: Experimental Study, *Sensors* (22), 1506, 2022.
- J. Gutiérrez, Y. N. Robein, J. Juan, M. S. Di Nezio, C. Pistonesi, E. A. González, R. Santos e M. F. Pistonesi: A combined experimental and DFT study on the zero valent iron/reduced graphene oxide doped QCM sensor for determination of trace concentrations of As using a flow-batch system, *Sensors and Actuators B: Chemical* (404), 135233, 2024.
- Geisiane R. Pereira, H. Bispo, T. Vaz da Costa e S. M. da Silva Neiro: From Process Simulation to Digital Twin: Custom Gasifier Modelling, Complex Kinetics and Optimisation in AVEVA Process Simulation, *Digital Twins and Applications* (2), 2023.
- C. Zhang, S. Kaluvan, H. Zhang, G. Wang e L. Zuo: A study on the Langmuir adsorption for quartz crystal resonator based low pressure CO₂ gas sensor, *Measurement* (124), 286–290, 2018.