

UM ESTRATÉGIA SISTEMÁTICA PARA A OTIMIZAÇÃO DE SIMULAÇÕES DE CATÁLISE HETEROGÊNEA PELO MÉTODO DE ELEMENTOS FINITOS COM MODELOS ADAPTATIVOS DE MESH

João Victor Sales Vital

Rafael Alessandro de Lima Chioquetti

Profa. Dra. Silvia Helena Pires Serrano

Instituto de Química/ Universidade de São Paulo

joao.vsvital@usp.br, rafaelchioquetti@usp.br, shps@iq.usp.br

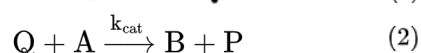
Introdução e Objetivos

O método de elementos finitos (FEM, da sigla em inglês) pode ser aplicado em simulações de sistemas eletroquímicos para modelar o transporte de massa nas proximidades do eletrodo, a partir das leis de Fick e das cinéticas química e eletródica. No FEM, o domínio é discretizado em um arranjo predeterminado de elementos geométricos, chamado de *mesh*, que define a precisão e o tempo computacional das simulações. Apesar de softwares comercialmente disponíveis serem capazes de resolver problemas básicos, sistemas mais complexos necessitam de códigos específicos. Assim, a aplicação do FEM em novos sistemas requer métodos práticos de otimização dos algoritmos de simulação, que ajustem as condições de geração de *mesh* de modo a garantir resultados rápidos e confiáveis.

O objetivo deste trabalho é propor uma abordagem sistemática para a criação de um modelo adaptativo de *mesh* e aplicá-la a um código de simulação em MATLAB de voltametria cíclica de um sistema de catálise heterogênea, previamente desenvolvido pelo grupo de pesquisa.

Métodos e Procedimentos

Neste trabalho, considera-se a reação Nernstiana de um catalisador P adsorvido em um eletrodo circular, em sua forma oxidada, a Q, na forma reduzida, (equação 1) e a reação química bimolecular de conversão em solução do reagente A ao produto B, em que ocorre a recuperação do catalisador em sua forma oxidada (equação 2). A distribuição de catalisador na superfície do eletrodo é tida como aleatória.



As principais variáveis experimentais de interesse, que interferem no transporte de massa do sistema, e os intervalos relevantes para o estudo são apresentados a seguir. Foram selecionados: velocidade de varredura (v); constante cinética da reação química (k_{cat}); concentração superficial local de catalisador no eletrodo (Γ^0); concentração de substrato em solução (C_s) e recobrimento percentual do eletrodo (Coverage).

A partir disso, baterias de testes foram realizadas de forma isolada para cada variável, por meio do algoritmo genético multiobjetivo disponível no MATLAB 2022b, a fim de obter as tendências dos parâmetros que produzem resultados com melhores exatidão e velocidade

para as variáveis estudadas. Os parâmetros de *mesh* testados foram o tamanho mínimo de elemento (Hmin) e a gradação do tamanho dos elementos (Hgrad). Para computar o erro dos voltamogramas gerados, os resultados foram comparados com simulações de *meshes* altamente refinadas (Hmin = 0,0001 e Hgrad = 1,2).

As tendências dos parâmetros de geração de *mesh* observadas para as variáveis de forma isolada foram extrapoladas para condições experimentais genéricas através de uma extensão da série de Taylor para espaços multidimensionais, de modo a definir um modelo adaptativo de *mesh* que se adequa, no intervalo definido, a todas as variáveis selecionadas para estudo.

A variabilidade inerente ao problema foi tratada com o teste t de Welch. Assim, os resultados reportados apresentam, a um nível de significância de 5%, os mesmos valores médios de corrente elétrica que os de referência. Todos os testes foram realizados em quintuplicata.

Para o código de FEM bidimensional utilizado, considera-se um eletrodo planar de raio 0,15 cm em um domínio quadrado de 0,5 cm de lado com *mesh* triangular quadrática. Os voltamogramas cíclicos foram simulados em uma janela de 1,0 V, com um incremento de potencial (*step*) de 0,005 V. Os valores de tempo reportados foram processados em um Avell A52 HYB 12th gen. Intel i5 32GB RAM.

Resultados

O algoritmo genético multiobjetivo foi capaz de obter, em 10 gerações de 5 indivíduos (condições teste de *mesh*), resultados dentro do intervalo de confiança estabelecido para todas as variáveis testadas. Os ajustes gráficos dos parâmetros de geração de *mesh*, apesar de apresentarem perfis esparsos e pouco regulares, determinaram uma faixa de Hmin e Hgrad em que os voltamogramas simulados se aproximam, em tempos otimizados, aos valores de referência.

Testes preliminares de validação do modelo proposto em condições experimentais randômicas evidenciaram uma média de tempo gasto de (146 ± 4) s, o que representa uma melhora expressiva da velocidade do código sem que haja perda significativa de precisão, conforme a Figura 1. O tempo médio de referência, anterior à aplicação do modelo adaptativo, era de (1051 ± 36) s.

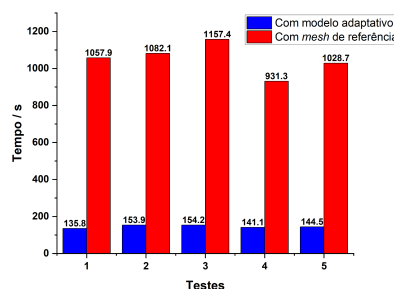


Figura 1. Tempo computacional gasto por simulação nas condições de referência e com a aplicação do modelo proposto, nos testes preliminares.

Conclusões

Diante dos resultados preliminares obtidos, o método proposto para otimização de simulações bidimensionais pelo FEM para sistemas multivariáveis proposto apresentou resultados promissores, quando aplicado no código de simulação de catálise heterogênea. Este trabalho facilita estudos posteriores de sistemas eletrocatalíticos. Para melhor verificar a reprodutibilidade do modelo adaptativo, novos testes de validação precisam ser realizados a fim de verificar a sua eficiência em toda a extensão do intervalo selecionado.

Os autores declaram não haver conflito de interesses. J.V.S.V. realizou as simulações, etapas de otimização e tratamento estatístico dos dados; R.A.L.C escreveu o código original para simulações de reações eletrocatalíticas em superfícies heterogêneas; S.H.P.S. supervisionou e orientou o projeto.

Referências

- [1] Nann T, Heinze J, Electrochem. Commun., 1, p. 289–294 (1999).
- [2] Cutress IJ, Dickinson EJF, Compton RG, J. Electroanal. Chem., 638, p. 76-83 (2010).