

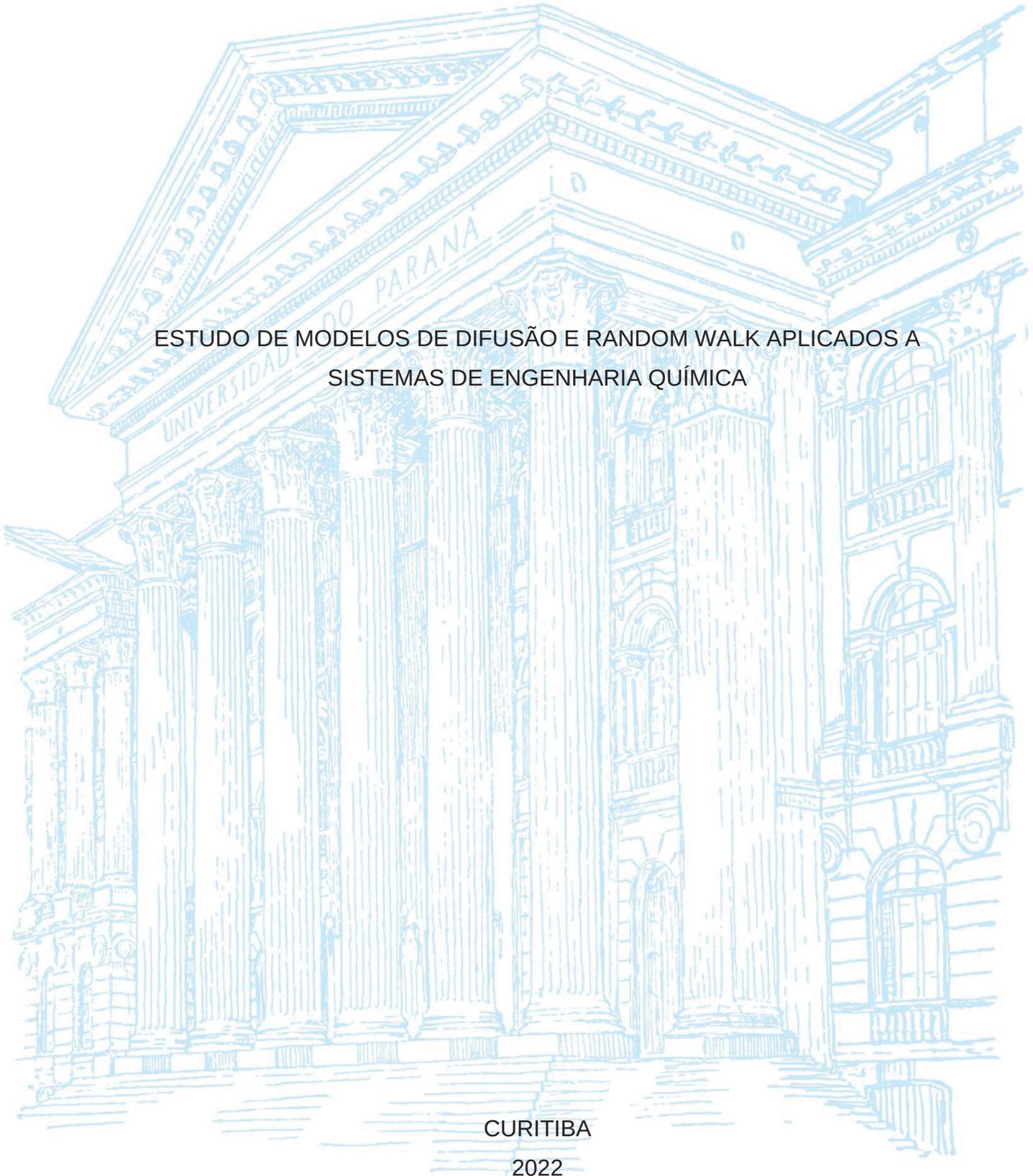
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PATRICKY ALBANI DE SOUZA

ESTUDO DE MODELOS DE DIFUSÃO E RANDOM WALK APLICADOS A
SISTEMAS DE ENGENHARIA QUÍMICA

CURITIBA

2022



PATRICKY ALBANI DE SOUZA

ESTUDO DE MODELOS DE DIFUSÃO E RANDOM WALK APLICADOS A
SISTEMAS DE ENGENHARIA QUÍMICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi

CURITIBA

2022

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Souza, Patricky Albani de
Estudo de modelos de difusão e random walk aplicados a sistemas de
engenharia química / Patricky Albani de Souza. – Curitiba, 2022.
1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de
Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Marcelo Kaminski Lenzi

1. Difusão. 2. Python (Linguagem de programação de computador). 3.
Passeio aleatório (Matemática). 4. Simulação (Computadores). I.
Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química. III. Lenzi, Marcelo Kaminski. IV. Título.



TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **PATRICKY ALBANI DE SOUZA** intitulada: **ESTUDO DE MODELOS DE DIFUSÃO E RANDOM WALK APLICADOS A SISTEMAS DE ENGENHARIA QUÍMICA**, sob orientação do Prof. Dr. MARCELO KAMINSKI LENZI, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 30 de Agosto de 2022.

Assinatura Eletrônica

30/08/2022 16:04:46.0

MARCELO KAMINSKI LENZI

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

30/08/2022 16:04:09.0

ALEXANDRE FERREIRA SANTOS

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

30/08/2022 16:03:17.0

HAROLDO VALENTIN RIBEIRO

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ)

ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE MESTRADO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA

No dia trinta de agosto de dois mil e vinte e dois às 14:00 horas, na sala EQ16, Prédio da Engenharia Química no Centro Politécnico da UFPR, foram instaladas as atividades pertinentes ao rito de defesa de dissertação do mestrando **PATRICKY ALBANI DE SOUZA**, intitulada: **ESTUDO DE MODELOS DE DIFUSÃO E RANDOM WALK APLICADOS A SISTEMAS DE ENGENHARIA QUÍMICA**, sob orientação do Prof. Dr. MARCELO KAMINSKI LENZI. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: MARCELO KAMINSKI LENZI (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ), ALEXANDRE FERREIRA SANTOS (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ), HAROLDO VALENTIN RIBEIRO (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ). A presidência iniciou os ritos definidos pelo Colegiado do Programa e, após exarados os pareceres dos membros do comitê examinador e da respectiva contra argumentação, ocorreu a leitura do parecer final da banca examinadora, que decidiu pela APROVAÇÃO. Este resultado deverá ser homologado pelo Colegiado do programa, mediante o atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca dentro dos prazos regimentais definidos pelo programa. A outorga de título de mestre está condicionada ao atendimento de todos os requisitos e prazos determinados no regimento do Programa de Pós-Graduação. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, MARCELO KAMINSKI LENZI, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos demais membros da Comissão Examinadora.

CURITIBA, 30 de Agosto de 2022.

Assinatura Eletrônica

30/08/2022 16:04:46.0

MARCELO KAMINSKI LENZI

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

30/08/2022 16:04:09.0

ALEXANDRE FERREIRA SANTOS

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

30/08/2022 16:03:17.0

HAROLDO VALENTIN RIBEIRO

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ)

*Ao saudoso Nióbio Futsal Clube, “o maior clube lendário
futebolístico que já pisou em quadras Starkianas”.*

AGRADECIMENTOS

Fica aqui o meu agradecimento não somente aos que contribuíram para a realização deste trabalho, mas também aos que estiveram ao meu lado em projetos pessoais que ocorreram concomitantemente com este projeto, e pelos quais possuo um carinho especial.

À minha mãe, Valmira, por não medir esforços para que eu tivesse a oportunidade de cursar uma faculdade.

Ao meu orientador, Marcelo Kaminski Lenzi, pela orientação ao longo destes mais de dois anos e, sobretudo, por estar sempre disposto a ouvir novas ideias e discutir a melhor forma de trazê-las para este projeto.

Aos professores Alexandre Ferreira Santos e Emerson Martim, membros da banca de qualificação, pelos questionamentos que me direcionaram no caminho certo para a sequência do projeto.

À UFPR, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, por esta oportunidade de capacitação.

À CAPES, pelo suporte financeiro.

Aos meus amigos Jardel, Lucas, Paulo e Yuri, companheiros de graduação, pelas risadas nestes mais de seis anos de amizade.

Aos amigos da Liga CWB Championship e a todos que me ajudaram a realizar o sonho de viajar para Londres, para a disputa do Campeonato Mundial de Pokémon GO.

“Some people will use a symbolism of the relationship of God to the universe, wherein God is a brilliant light, only somehow veiled, hiding underneath all these forms that you see as you look around you. So far, so good. But the truth is funnier than that. It is that you are looking right at the brilliant light now, that the experience you are having, which you call ordinary everyday consciousness - pretending you're not it - that experience is exactly the same thing as 'it'. There's no difference at all. And when you find that out, you laugh yourself silly. That's the great discovery.”

Alan Watts

RESUMO

Este projeto de pesquisa tem como finalidade o estudo comparativo entre os modelos de *random walk* e difusão, com o intuito de analisar o comportamento de sistemas reais sujeitos a um processo de difusão. Isto é feito com a validação de uma metodologia que propõe a simulação de um conjunto de partículas em difusão através de uma *random walk*. Esta validação é realizada para espaços uni e bidimensionais, e a partir dos resultados obtidos, é possível prever a movimentação das partículas em espaços tridimensionais, utilizando valores reais de coeficientes de difusão. São estudados três sistemas reais, selecionados com base na incerteza dos valores de coeficiente de difusão existentes na literatura: argônio-hélio-neônio (1% de incerteza), dióxido de carbono-hidrogênio-nitrogênio (2% de incerteza) e oxigênio-monóxido de carbono-hidrogênio (3% de incerteza), sendo estas incertezas relacionadas a valores de coeficiente de difusão obtidos em temperaturas próximas da temperatura ambiente. Por fim, o estudo aborda sistemas que apresentam coeficiente de difusão variável ao longo do tempo. A aproximação de um processo de difusão a uma *random walk* constitui uma alternativa relativamente simples e facilmente replicável quando comparada a outras abordagens de simulação, embora seja menos robusta.

Palavras-chave: concentração, difusão, Python, *random walk*, sistemas reais, simulação computacional.

ABSTRACT

This research project aims at the comparative study between the random walk and diffusion models, in order to analyze the behavior of real systems subject to a diffusion process. This is done with the validation of a methodology that proposes the simulation of a set of particles in diffusion through a random walk. This validation is performed for one- and two-dimensional spaces, and from the results obtained, it is possible to predict the movement of particles in three-dimensional spaces, using real values of diffusion coefficients. Three real systems are studied, selected based on the uncertainty of diffusion coefficient values existing in the literature: argon-helium-neon (1% uncertainty), carbon dioxide-hydrogen-nitrogen (2% uncertainty) and oxygen-carbon monoxide-hydrogen (3% uncertainty), with these uncertainties being related diffusion coefficient values obtained at temperatures near room temperature. Finally, the study addresses systems that present a time-dependent diffusion coefficient. The approximation of a diffusion process to a random walk constitutes a relatively simple and easily replicable alternative when compared to other simulation approaches, although being less robust.

Keywords: concentration, diffusion, Python, random walk, real systems, computer simulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exemplo de trajetória de uma <i>random walk</i> unidimensional.	23
Figura 2. Exemplos de trajetórias de <i>random walks</i> bidimensionais.	24
Figura 3. Perfis de concentração obtidos através da <i>random walk</i> discreta.....	26
Figura 4. Perfis normalizados de concentração obtidos através da <i>random walk</i> contínua.	27
Figura 5. Perfis de velocidade obtidos através da <i>random walk</i> e do modelo cinético.	28
Figura 6. Perfis de tempo de residência obtidos por medidas experimentais e pela <i>random walk</i>	29
Figura 7. Coeficientes de mistura em função da velocidade da fase gasosa.	30
Figura 8. Concentração adimensional em função do tempo adimensional para diferentes ordens de reação.....	31
Figura 9. Evolução do número normalizado de partículas na simulação de Monte Carlo.....	32
Figura 10. Transferência de massa por difusão em uma mistura binária gasosa.	33
Figura 11. Limites de incerteza do D_{AB} em função da temperatura.....	37
Figura 12. Gráfico da incerteza do D_{AB} para o par hélio-neônio.....	38
Figura 13. Taxa de autodifusão para metais puros.	39
Figura 14. Gráfico de mudança de fase do ferro antes e depois da normalização com os parâmetros de Lennard-Jones.....	42
Figura 15. Concentração de NaCl e KCl ao longo do tempo para o modelo aquoso SPC/E.	43
Figura 16. Coeficiente de difusão em função da fração mássica de metanol.	44
Figura 17. Coeficiente de difusão do ciclohexano em função da fração mássica de acetato de etila.	45
Figura 18. Coeficiente de difusão do etano em função da fração mássica de tolueno.	46
Figura 19. Coeficiente de difusão na liga cobre-níquel em função da porcentagem de cobre.	47
Figura 20. Comparação entre coeficientes de difusão aparente e instantâneo.....	48
Figura 21. Comparação entre as aproximações <i>back-up</i> e interpolação $t^{1/2}$	49

Figura 22. Deslocamento de íons cálcio através de uma solução tamponada em fase estacionária.	50
Figura 23. Movimento dos <i>walkers</i> pela malha.	51
Figura 24. Valores experimentais da difusão de íons cálcio através de soluções tamponadas.....	62
Figura 25. Histogramas do Caso I da comparação em uma dimensão para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.....	65
Figura 26. Histogramas do Caso II da comparação em uma dimensão para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.....	67
Figura 27. Histogramas do Caso III da comparação em uma dimensão para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.....	68
Figura 28. Histogramas do Caso IV da comparação em uma dimensão para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.....	70
Figura 29. Histogramas do Caso V da comparação em uma dimensão para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.....	71
Figura 30. Histogramas do Caso VI da comparação em uma dimensão para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.....	73
Figura 31. <i>Frames</i> do Caso VII da comparação em uma dimensão para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.	74
Figura 32. <i>Frames</i> do Caso VIII da comparação em uma dimensão para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.	75
Figura 33. <i>Frames</i> do Caso IX da comparação em uma dimensão para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.	76
Figura 34. <i>Frames</i> do Caso X da comparação em uma dimensão para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.	78
Figura 35. Histogramas do Caso I da comparação em duas dimensões para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.....	79
Figura 36. Histogramas do Caso II da comparação em duas dimensões para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.....	81
Figura 37. <i>Frames</i> da comparação em duas dimensões para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.	82
Figura 38. <i>Frames</i> da comparação em três dimensões para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.	84

Figura 39. <i>Frames</i> do Grupo I da simulação de sistemas reais para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.	88
Figura 40. <i>Frames</i> do Grupo II da simulação de sistemas reais para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.	91
Figura 41. <i>Frames</i> do Grupo III da simulação de sistemas reais para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.	93
Figura 42. <i>Frames</i> da simulação com coeficiente de difusão variável com o tempo para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.	95
Figura 43. <i>Frames</i> do Caso I da simulação com coeficiente de difusão variável com o tempo para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.	98
Figura 44. <i>Frames</i> do Caso II da simulação com coeficiente de difusão variável com o tempo para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.	101
Figura 45. <i>Frames</i> do Caso III da simulação com coeficiente de difusão variável com o tempo para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.	104
Figura 46. <i>Frames</i> do Caso IV da simulação com coeficiente de difusão variável com o tempo para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Agrupamento de sistemas de acordo com os limites de incerteza de D_{AB} .	37
Tabela 2. Bibliotecas utilizadas nas simulações.	54
Tabela 3. Parâmetros para a comparação entre difusão e <i>random walk</i> em uma dimensão.	55
Tabela 4. Parâmetros para a comparação entre difusão e <i>random walk</i> em duas dimensões.	57
Tabela 5. Parâmetros para a animação em três dimensões.	59
Tabela 6. Parâmetros para a simulação de sistemas reais.	60
Tabela 7. Parâmetros para a simulação com coeficiente de difusão variável.	63
Tabela 8. Valores atribuídos para as variáveis no Caso I da comparação em uma dimensão.	64
Tabela 9. Valores atribuídos para as variáveis no Caso II da comparação em uma dimensão.	66
Tabela 10. Valores atribuídos para as variáveis no Caso III da comparação em uma dimensão.	68
Tabela 11. Valores atribuídos para as variáveis no Caso IV da comparação em uma dimensão.	69
Tabela 12. Valores atribuídos para as variáveis no Caso V da comparação em uma dimensão.	71
Tabela 13. Valores atribuídos para as variáveis no Caso VII da comparação em uma dimensão.	74
Tabela 14. Valores atribuídos para as variáveis no Caso I da comparação em duas dimensões.	79
Tabela 15. Valores atribuídos para as variáveis no Caso II da comparação em duas dimensões.	80
Tabela 16. Valores atribuídos para as variáveis na animação da comparação em duas dimensões.	81
Tabela 17. Valores atribuídos para as variáveis na animação da <i>random walk</i> em três dimensões.	83
Tabela 18. Casos estudados na simulação de sistemas reais.	85
Tabela 19. Parâmetros de Lennard-Jones para o Grupo I.	86

Tabela 20. Valores atribuídos para as variáveis no Grupo I da simulação de sistemas reais.	87
Tabela 21. Parâmetros de Lennard-Jones para o Grupo II.	89
Tabela 22. Valores atribuídos para as variáveis no Grupo II da simulação de sistemas reais.	90
Tabela 23. Valores atribuídos para as variáveis no Grupo III da simulação de sistemas reais.	92
Tabela 24. Valores atribuídos para as variáveis na animação com coeficiente de difusão variável com o tempo.	94
Tabela 25. Determinação do valor de α para o Caso I com coeficiente de difusão variável com o tempo.	96
Tabela 26. Valores atribuídos para as variáveis no Caso I com coeficiente de difusão variável com o tempo.	97
Tabela 27. Determinação do valor de α para o Caso II com coeficiente de difusão variável com o tempo.	99
Tabela 28. Valores atribuídos para as variáveis no Caso II com coeficiente de difusão variável com o tempo.	100
Tabela 29. Determinação do valor de α para o Caso III com coeficiente de difusão variável com o tempo.	102
Tabela 30. Valores atribuídos para as variáveis no Caso III com coeficiente de difusão variável com o tempo.	103
Tabela 31. Determinação do valor de α para o Caso IV com coeficiente de difusão variável com o tempo.	105
Tabela 32. Valores atribuídos para as variáveis no Caso IV com coeficiente de difusão variável com o tempo.	106

LISTA DE SIGLAS

ARW	<i>Alternating Random Walk</i>
CFD	<i>Computational Fluid Dynamics</i>
CTRW	<i>Continuous-Time Random Walk</i>
DTR	Distribuição de Tempos de Residência
FCS	<i>Fluorescence Correlation Spectroscopy</i>
FFmpeg	<i>Fast Forward MPEG</i>
KMC	<i>Kinetic Monte Carlo</i>
LAMMPS	<i>Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator</i>
NRRW	<i>Nonreversing Random Walk</i>
PVA	Poliacetato de vinila
RANS	<i>Reynolds-Averaged Navier-Stokes</i>
RSTM	<i>Reynolds Stress Turbulent Transport</i>
RWRE	<i>Random Walks in Random Environments</i>
SAW	<i>Self-Avoiding Random Walk</i>
SI	Sistema Internacional
SPC/E	<i>Extended Simple Point Charge</i>
SRW	<i>Symmetric Random Walk</i>
TIP3P	<i>Transferable Intermolecular Potential with 3 Points</i>
TIP4P	<i>Transferable Intermolecular Potential with 4 Points</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área
D	Coeficiente de difusão
D_{AA}	Coeficiente de autodifusão
D_{AB}	Coeficiente de difusão de A em B
D_{eff}	Coeficiente de difusão efetivo
D_{ins}	Coeficiente de difusão instantâneo
J	Fluxo difusivo
k	Constante de Boltzmann
m	Massa
M	Massa molecular
N_i	Número de <i>walkers</i> na posição i
$N_{i,j}$	Número de <i>walkers</i> na posição (i, j)
P	Pressão
P_c	Pressão crítica
p	Probabilidade do <i>walker</i> se mover
T	Temperatura
T_b	Temperatura normal de ebulição
T_c	Temperatura crítica
T_m	Temperatura normal de fusão
t	Tempo
V	Volume molar
V_b	Volume molar na temperatura normal de ebulição
V_c	Volume molar crítico
x	Posição no eixo x
y	Posição no eixo y
α	Coeficiente de decaimento
ε	Parâmetro de energia de Lennard-Jones
μ	Viscosidade
ξ	Fator de associação
σ	Parâmetro de tamanho de Lennard-Jones
Ω_D	Função de kT/ε_{AB}

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	19
1.1.	JUSTIFICATIVA	20
2.	OBJETIVO	21
2.1.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3.	RANDOM WALK	22
3.1.	RANDOM WALK UNIDIMENSIONAL	22
3.2.	RANDOM WALK BIDIMENSIONAL	24
3.3.	RANDOM WALKS NA ENGENHARIA QUÍMICA	25
3.3.1.	Escoamento de misturas heterogêneas	25
3.3.2.	Dispersão de partículas	28
3.3.3.	Reações químicas	30
4.	DIFUSÃO	33
4.1.	LEIS DE FICK	34
4.2.	COEFICIENTE DE DIFUSÃO	35
4.2.1.	Parâmetros de Lennard-Jones	40
4.2.2.	Coeficiente de difusão como função da concentração	43
4.2.3.	Coeficiente de difusão como função do tempo	47
5.	METODOLOGIA	51
5.1.	COMPARAÇÃO EM UMA DIMENSÃO	55
5.2.	COMPARAÇÃO EM DUAS DIMENSÕES	57
5.3.	RANDOM WALK EM TRÊS DIMENSÕES	59
5.4.	APLICAÇÃO EM SISTEMAS REAIS	60
5.5.	COEFICIENTE DE DIFUSÃO VARIÁVEL COM O TEMPO	61
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
6.1.	COMPARAÇÃO EM UMA DIMENSÃO	64
6.1.1.	Histogramas	64
6.1.1.1.	Caso I: $M = 10000$, $p = 0,1$	64
6.1.1.2.	Caso II: $M = 100000$, $p = 0,1$	66
6.1.1.3.	Caso III: $M = 100000$, $p = 0,3$	67
6.1.1.4.	Caso IV: $M = 500000$, $p = 0,3$	69
6.1.1.5.	Caso V: $M = 100000$, $p = 0,5$	70

6.1.1.6. Caso VI: Walkers em -50 e +50, $M = 100000$, $p = 0,1$	72
6.1.2. Animações	73
6.1.2.1. Caso VII: Walkers em 0, $M = 100$	73
6.1.2.2. Caso VIII: Walkers em -50 e +50, $M = 100$	75
6.1.2.3. Caso IX: Walkers em posições aleatórias, $M = 100$	76
6.1.2.4. Caso X: Walkers em posições aleatórias, $M = 100$, malha com paredes	77
6.2. COMPARAÇÃO EM DUAS DIMENSÕES	78
6.2.1. Histogramas	78
6.2.1.1. Caso I: $M = 100000$, $p = 0,1$	78
6.2.1.2. Caso II: $M = 1000000$, $p = 0,1$	80
6.2.2. Animação	81
6.3. RANDOM WALK EM TRÊS DIMENSÕES	83
6.4. APLICAÇÃO EM SISTEMAS REAIS	85
6.4.1. Grupo I	85
6.4.2. Grupo II	89
6.4.3. Grupo III	92
6.5. COEFICIENTE DE DIFUSÃO VARIÁVEL COM O TEMPO	94
6.5.1. Caso I: $\alpha = 0,339061$	96
6.5.2. Caso II: $\alpha = 0,586964$	99
6.5.3. Caso III: $\alpha = 0,780372$	102
6.5.4. Caso IV: $\alpha = 0,829402$	105
7. CONCLUSÕES	108
REFERÊNCIAS	109
ANEXO I – CÓDIGOS UTILIZADOS NAS SIMULAÇÕES	113

1. INTRODUÇÃO

A difusão é um fenômeno que rege diversos sistemas presentes na engenharia química, possuindo grande importância em processos de separação e sistemas envolvendo reação química. Com isto, torna-se fundamental descrever a difusão, com o emprego de modelos matemáticos. Tais modelos apresentam diferentes ordens de complexidade, precisão e robustez, o que motiva a busca por modelos que sejam facilmente replicáveis e demandem menos esforço computacional, tornando as simulações cada vez mais otimizadas. Neste ponto, a representação de um processo difusivo através de uma *random walk* constitui uma alternativa válida.

Um trabalho bastante notável sobre a comparação entre difusão e *random walks* foi realizado pela Faculdade de Matemática e Ciências Naturais da Universidade de Oslo, na Noruega. Foram desenvolvidos códigos, na linguagem de programação Python, para a realização de diversos estudos relacionados a difusão e *random walk*. Em um destes códigos, é obtida a densidade de probabilidade para um *walker* ocupar uma determinada posição numa malha quadriculada. Também é proposto um equacionamento para uma comparação direta entre difusão e *random walk*, no qual existe uma equivalência entre o coeficiente de difusão e a probabilidade de um *walker* se mover. Foram gerados histogramas que apresentam a comparação entre difusão e *random walk*, nos quais é possível observar uma proximidade interessante nos resultados gerados por estas duas abordagens, o que sugere que um processo de difusão pode ser representado por uma *random walk* desde que determinadas condições sejam satisfeitas. O trabalho em questão, desenvolvido por MALTHE-SØRENSEN, 2017, ainda sugere que seria possível realizar uma análise comparativa para duas dimensões, construindo todo o equacionamento, porém sem a apresentação de resultados.

Sendo assim, este projeto visa, além da replicação dos resultados apresentados no trabalho desenvolvido por MALTHE-SØRENSEN, 2017, a construção daquilo que seria uma continuação lógica do trabalho, abrangendo uma série de possíveis ramificações que fortalecem a conexão destes conceitos com uma série de situações presentes na engenharia química.

1.1. JUSTIFICATIVA

O estudo proposto por MALTHE-SØRENSEN, 2017 limitou-se apenas à obtenção de resultados da comparação entre difusão e *random walk* em uma dimensão. Além disto, não foi realizada nenhuma simulação visando simular o comportamento de um conjunto de partículas cujo movimento é estimado por uma *random walk*, tampouco a aplicação desta abordagem para estudar o comportamento de sistemas reais.

Neste aspecto, o projeto visa estender o estudo inicialmente proposto por MALTHE-SØRENSEN, 2017 para sistemas bi e tridimensionais, utilizando o código apresentado e realizando as alterações necessárias para a representação destes novos sistemas. Tais alterações também incluem a utilização de bibliotecas mais modernas desenvolvidas para a linguagem de programação Python, com o intuito de reduzir o tempo necessário para a obtenção dos resultados.

A partir destes resultados, passam a ser propostos novas ramificações neste estudo, que incluem o desenvolvimento de novos códigos para a simulação do movimento de conjuntos de partículas, a utilização de valores reais de coeficientes de difusão e a implementação de um novo modelo para situações onde o coeficiente de difusão varia de acordo com o tempo.

2. OBJETIVO

O objetivo deste projeto é estabelecer uma comparação fiel entre modelos de *random walk* e difusão, que torne possível a representação de um processo de difusão através de uma *random walk*, com a finalidade de aplicar este modelo a sistemas reais da engenharia química.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A validação de uma metodologia que permita a representação de um processo de difusão através de uma *random walk* em uma e duas dimensões, com histogramas e animações que permitam a visualização dos resultados. Na sequência, a construção de um modelo que permita a simulação de um conjunto de partículas cujo movimento é determinado por uma *random walk*.

A partir deste modelo, o estudo de sistemas reais, com o uso de coeficientes de difusão obtidos na literatura ou através de correlações empíricas, bem como o estudo de sistemas com coeficiente de difusão variável com o tempo.

3. RANDOM WALK

As *random walks*, também conhecidas como passeios aleatórios, são derivadas a partir de uma sequência de ensaios de Bernoulli, e são utilizadas em várias áreas, tais como termodinâmica, biologia, física, química e economia (IBE, 2013). O termo “*random walk*” foi originalmente proposto por Karl Pearson, em 1905 (RYCROFT; BAZANT, 2005).

Random walks constituem um modelo simples para descrever vários processos de transporte, como a propagação de calor ou a difusão de matéria através de um meio. No entanto, em várias situações reais, o meio onde ocorre esta propagação é bastante irregular, em decorrência de fatores como impurezas, variações de propriedades, etc. Com isto, é possível modelar tais fatores como um ambiente aleatório (BOGACHEV, 2007).

No contexto das *random walks*, estes modelos são chamados de *random walks* em ambientes aleatórios (*Random Walks in Random Environments* – RWRE). O interesse inicial em RWRE, ocorrido na década de 1970, foi motivado por problemas nas áreas de biologia, cristalografia e física dos metais, embora outras aplicações tenham surgido nas mais variadas áreas (BOGACHEV, 2007).

A definição de uma RWRE envolve dois componentes: (1) o ambiente, que é determinado aleatoriamente, mas permanece fixo ao longo do tempo e (2) a *random walk*, cujas probabilidades são determinadas pelo ambiente (BOGACHEV, 2007).

3.1. RANDOM WALK UNIDIMENSIONAL

Considerando um ensaio de Bernoulli onde a probabilidade de um evento obter sucesso é dada por p e a probabilidade de falha é dada por $1-p$, assumindo que este evento será realizado a cada T unidades de tempo, e considerando uma variável X_k , responsável por denotar o resultado da k -ésima realização do evento (IBE, 2013). A função densidade de probabilidade de X_k é dada por:

$$p_{X_k}(x) = \begin{cases} p, & x = 1 \\ 1 - p, & x = -1 \end{cases} \quad (1)$$

Sendo assim, os vários X_k são variáveis aleatórias com distribuição idêntica e independentes entre si (IBE, 2013). Definindo a variável Y_n como:

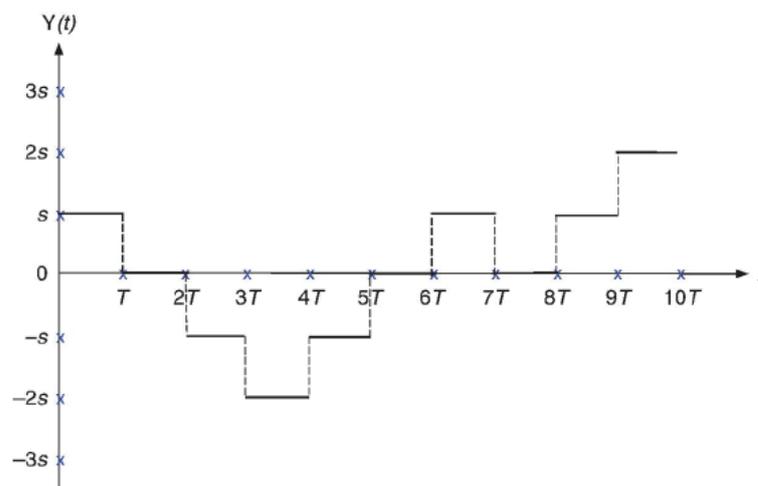
$$Y_0 = 0 \quad (2)$$

$$Y_n = \sum_{k=1}^n X_k = Y_{n-1} + X_n \quad n = 1, 2, \dots$$

Se X_k for utilizado para modelar um processo no qual um passo para a direita é dado cada vez que o k -ésimo evento resulta em sucesso e um passo para a esquerda é dado cada vez que resulta em falha, a variável aleatória Y_n representa a posição do processo em relação ao ponto inicial, após o n -ésimo ensaio (IBE, 2013).

A trajetória resultante do processo $\{Y_n\}$ através do plano cartesiano, onde o eixo x representa o tempo e o eixo y representa a localização num dado tempo, é chamada de *random walk* unidimensional gerada por X_k . Definindo um processo estocástico $Y(t) = \{Y_n | n \leq t < n+1\}$, a Figura 1 mostra um exemplo do caminho percorrido por $Y(t)$, onde o comprimento de cada passo é dado por s (IBE, 2013).

Figura 1. Exemplo de trajetória de uma *random walk* unidimensional.



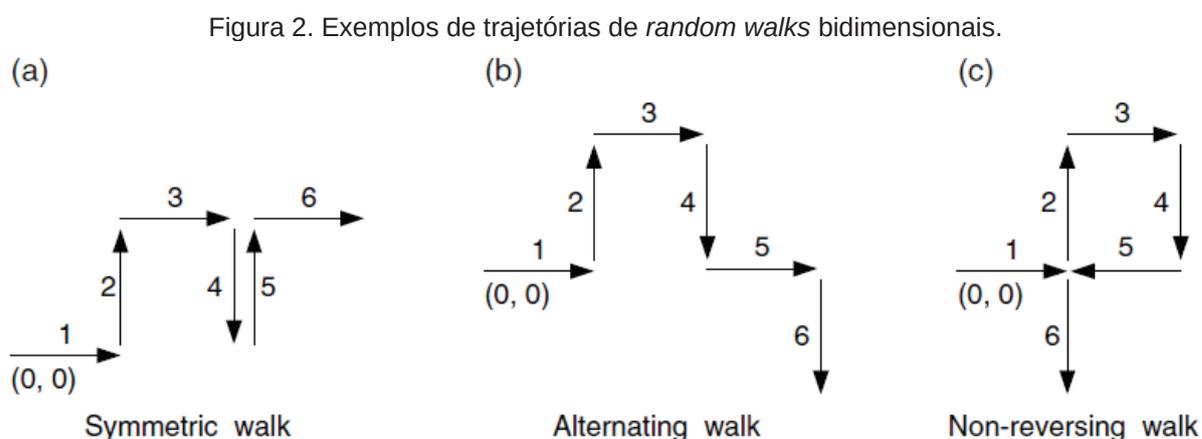
Fonte: IBE, 2013.

Uma *random walk* clássica é um processo de Bernoulli que permite apenas dois possíveis resultados para o evento, com os valores $+1$ e -1 . Em um caso mais geral, o tamanho do passo e o tempo entre os passos são variáveis aleatórias. Quando isto ocorre, trata-se de uma *random walk* de tempo contínuo (*Continuous-Time Random Walk* – CTRW). Elas são utilizadas para a modelagem de diversos fenômenos físicos, dentre eles a difusão (IBE, 2013).

3.2. RANDOM WALK BIDIMENSIONAL

As *random walks* bidimensionais são utilizadas em diversos estudos ecológicos, para visualizar a movimentação de animais, bem como na ciência dos polímeros (IBE, 2013). Uma partícula movendo-se aleatoriamente não possui tendência de se dirigir a regiões pelas quais não tenha passado antes, ou seja, não possui nenhuma memória do passado. Seu percurso não preenche o espaço uniformemente (BERG, 1983).

Existem cinco tipos de *random walks* bidimensionais: (1) *random walk* de Pearson, (2) *random walk* simétrica (*Symmetric Random Walk – SRW*), (3) *random walk* alternada (*Alternating Random Walk – ARW*), (4) *random walk* auto-evasiva (*Self-Avoiding Random Walk – SAW*) e (5) *random walk* não-reversível (*Nonreversing Random Walk – NRRW*) (IBE, 2013). A Figura 2 mostra três exemplos de diferentes *random walks* bidimensionais sobre uma malha.



Fonte: IBE, 2013.

A figura da esquerda representa uma *random walk* simétrica, onde o *walker* pode ir para as direções norte, sul, leste ou oeste com igual probabilidade. Inicialmente, ele está em $(0, 0)$. No próximo passo, ele se move para leste em $(1, 0)$. Depois, se move para norte em $(1, 1)$ e assim sucessivamente. Neste caso, a *random walk* não possui memória (IBE, 2013).

A figura do meio representa uma *random walk* alternada, onde um passo para as direções norte ou sul é seguido por um passo para as direções leste ou oeste, mas nunca para norte ou sul, e vice-versa (IBE, 2013).

A figura da direita representa uma *random walk* não-reversível, onde o *walker* inicia em (0, 0) e dá o seu primeiro passo para leste em (1, 0). No próximo passo, ele não pode se mover para leste, pois isso o levaria novamente para o local de onde veio restando apenas norte, sul e oeste. Assumindo que ele se move para norte em (1, 1), seu próximo passo não pode ser na direção sul, pois isso o levaria novamente para (1, 0). Desta forma, ele precisa se mover para norte, leste ou oeste, e assim sucessivamente. O *walker* pode retornar a uma posição por ele ocupada anteriormente, mas nunca imediatamente deixar aquela posição (IBE, 2013).

3.3. RANDOM WALKS NA ENGENHARIA QUÍMICA

As *random walks* são utilizadas para auxiliar na descrição de vários processos presentes na engenharia química, dentre os quais se destacam (1) descrição do escoamento de fluidos e/ou partículas, (2) descrição da dispersão de partículas em equipamentos e (3) descrição de reações químicas conduzidas por mecanismos de difusão.

3.3.1. Escoamento de misturas heterogêneas

A existência de modelos capazes de estimar de forma precisa a deposição de micro e nanopartículas em escoamentos turbulentos é de grande importância para a simulação de uma variada gama de processos industriais. A simulação destes escoamentos requer uma estimativa precisa do grau de turbulência e das interações entre as partículas (MOFAKHAM; AHMADI, 2020).

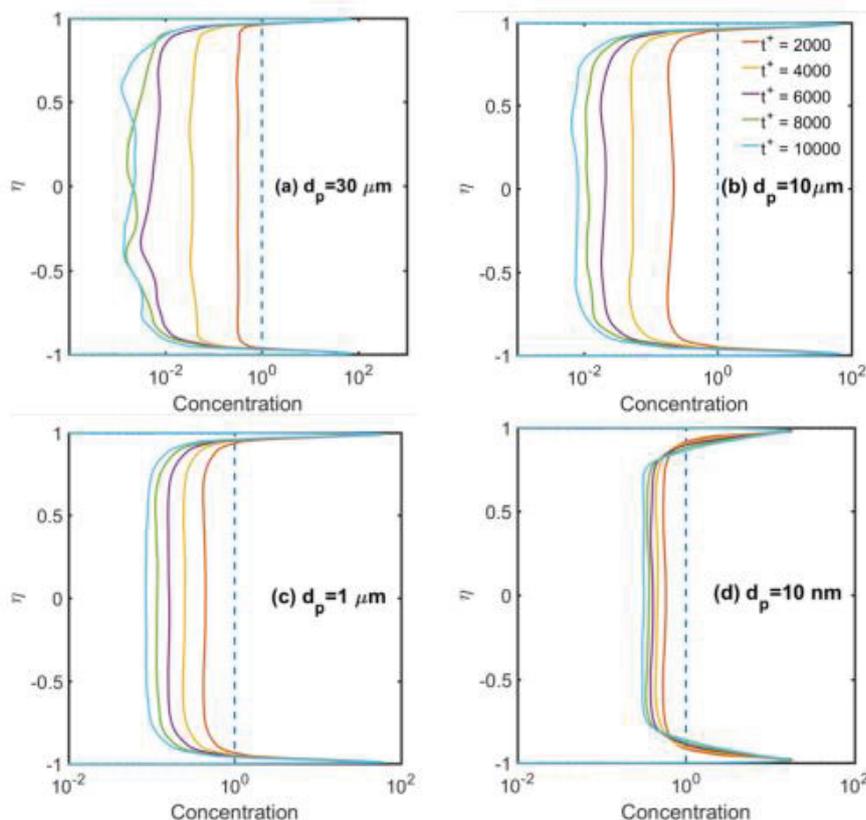
Para a simulação do carregamento de partículas, as *random walks* de tempo discreto e de tempo contínuo são amplamente utilizadas em códigos de fluidodinâmica computacional (*Computational Fluid Dynamics* - CFD), onde se assume que as velocidades sejam iguais à soma da velocidade média do fluido e das variações da turbulência. Estes modelos não são estritamente derivados a partir da equação de Navier-Stokes, e as variações de velocidade são tidas como processos de Markov (MOFAKHAM; AHMADI, 2020).

No estudo conduzido por MOFAKHAM; AHMADI, 2020, foi avaliado o desempenho de *random walks* na simulação do carregamento de partículas em um

fluxo turbulento. Este fluxo foi simulado utilizando a abordagem de Navier-Stokes com média de Reynolds (*Reynolds-Averaged Navier-Stokes – RANS*) juntamente com o modelo de tensão de Reynolds (*Reynolds Stress Transport Turbulence model – RSTM*).

A simulação foi realizada de forma a determinar a evolução do perfil de concentração de partículas de diversos tamanhos ao longo do tempo. Em um primeiro momento, a turbulência foi gerada a partir de uma *random walk* discreta, com o modelo proposto por GOSMAN; IOANNIDES, 1983. Os resultados obtidos para os perfis de concentração estão apresentados na Figura 3.

Figura 3. Perfis de concentração obtidos através da *random walk* discreta.

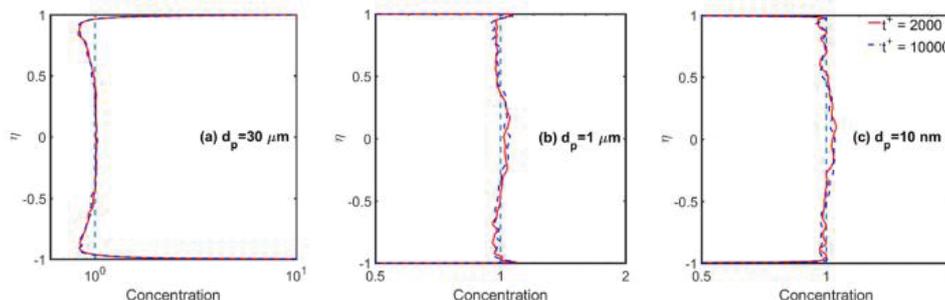


Fonte: MOFAKHAM; AHMADI, 2020.

Isto mostra que o modelo foi capaz de prever a deposição de partículas nas paredes, exatamente de acordo com verificações experimentais. As partículas tendem a migrar de regiões com maior turbulência para regiões com menor turbulência, num fenômeno denominado turboforese (MOFAKHAM; AHMADI, 2020).

Na sequência, foi utilizado um modelo normalizado de *random walk* de tempo contínuo para a descrição do fluxo turbulento. Neste caso, espera-se que as estimativas do fluxo turbulento sejam muito mais precisas em comparação com o caso anteriormente descrito (MOFAKHAM; AHMADI, 2020). A Figura 4 mostra a evolução dos perfis normalizados de concentração de partículas ao longo do tempo.

Figura 4. Perfis normalizados de concentração obtidos através da *random walk* contínua.



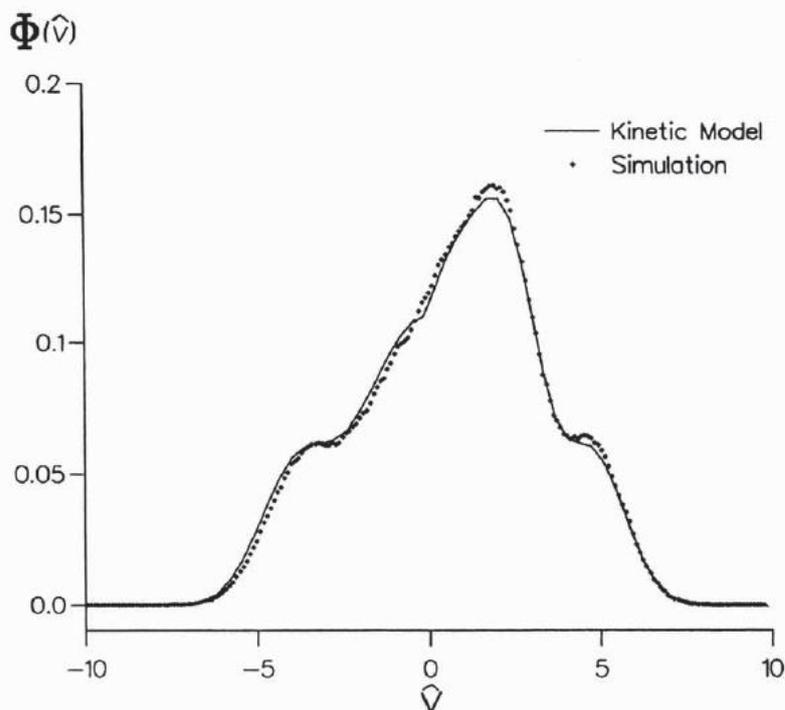
Fonte: MOFAKHAM; AHMADI, 2020.

O resultado obtido nesta simulação contrasta com a anterior, onde é prevista uma considerável deposição de partículas nas paredes, pois nesta simulação o estado estacionário é atingido após 2000 unidades de tempo. Este comportamento atende às expectativas, pois o modelo de *random walk* discreta apresenta grandes desvios ao tentar descrever o comportamento de misturas heterogêneas (MOFAKHAM; AHMADI, 2020).

Em outro estudo sobre o tema, conduzido por NAGY; SWAILES, 1996, foi estimada a taxa de deposição de partículas sólidas ou gotículas líquidas contidas numa corrente gasosa com o uso de uma *random walk*, através de uma abordagem lagrangiana. Os resultados foram utilizados para a validação de um modelo cinético proposto para a solução do mesmo problema.

O fluxo turbulento foi descrito por uma série de turbilhões independentes espacialmente (NAGY; SWAILES, 1996). A Figura 5 mostra a comparação entre os perfis de velocidade obtidos através da modelagem por *random walk* e do modelo cinético proposto, onde é possível observar o efeito gravitacional na deposição de partículas ao longo das paredes.

Figura 5. Perfis de velocidade obtidos através da *random walk* e do modelo cinético.



Fonte: NAGY; SWAILES, 1996.

Desta forma, foi possível concluir que o modelo cinético proposto é capaz de descrever o problema de forma precisa e, portanto, pode ser validado. A vantagem da utilização de uma *random walk* para a descrição do problema é a praticidade em inserir as condições de contorno dentro da simulação (NAGY; SWAILES, 1996).

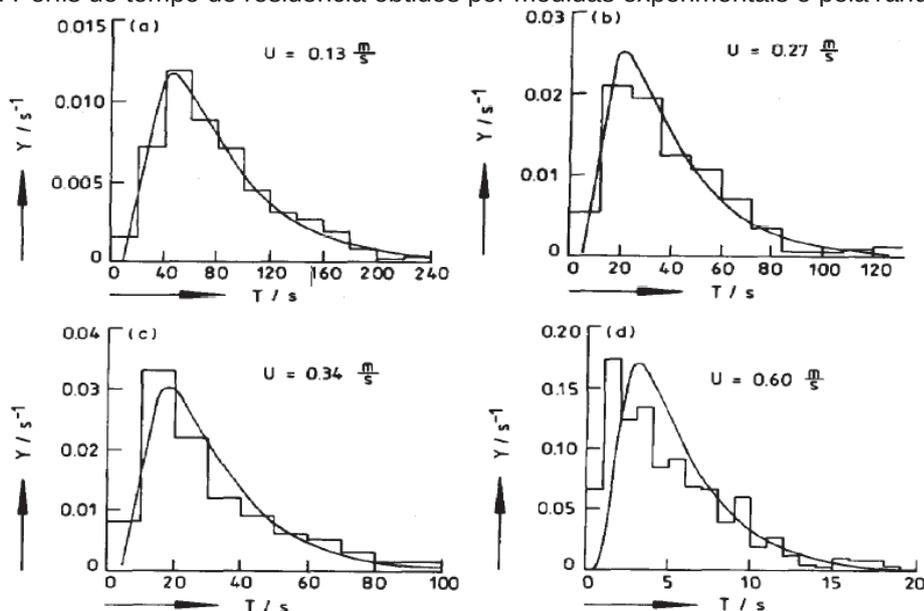
3.3.2. Dispersão de partículas

Leitos fluidizados sólido-líquido são amplamente utilizados na indústria, por apresentar alta taxa de transferência de quantidade de movimento, calor e massa. O grau de mistura das partículas sólidas no leito é um dos parâmetros que precisam ser conhecidos. Neste tipo de sistema fluidizado, apenas o grau de mistura na direção vertical (axial) é relevante. Este grau de mistura pode ser descrito por um coeficiente de dispersão axial (DORGELO; VAN DER MEER; WESSELINGH, 1985).

No estudo realizado por DORGELO; VAN DER MEER; WESSELINGH, 1985, cada partícula foi aproximada a uma *random walk* unidimensional, que se movem em sentido positivo ou negativo com probabilidades iguais, com um tamanho de passo constante. Esta modelagem foi comparada a resultados experimentais

obtidos num leito fluidizado de pequeno porte (DORGELO; VAN DER MEER; WESSELINGH, 1985). A Figura 6 mostra os resultados obtidos para o perfil do tempo de residência pela simulação através da *random walk* em comparação com os resultados experimentais obtidos, para diferentes velocidades do líquido.

Figura 6. Perfis de tempo de residência obtidos por medidas experimentais e pela *random walk*.

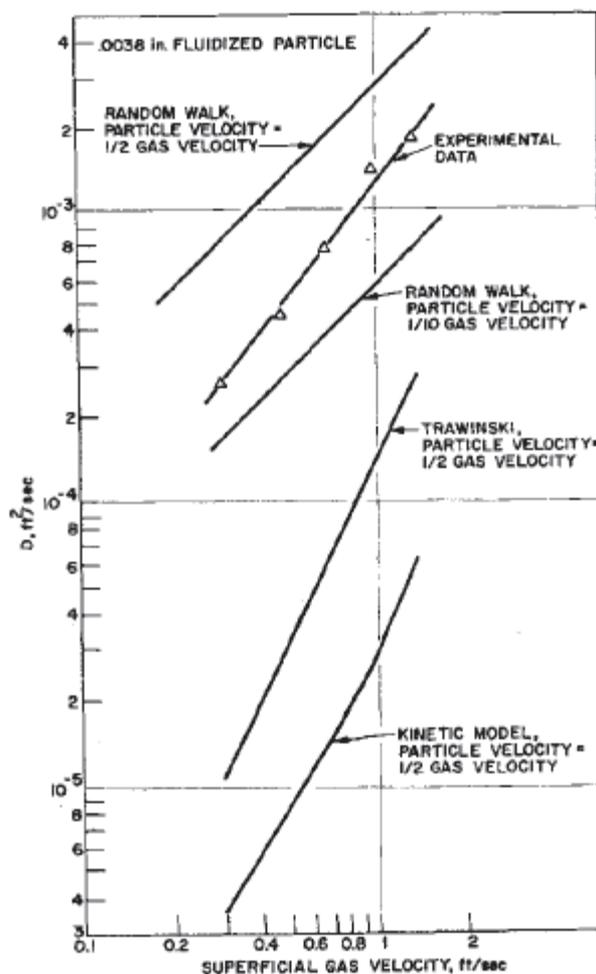


Fonte: DORGELO; VAN DER MEER; WESSELINGH, 1985.

Em altas velocidades, o movimento das partículas aparenta se tornar individual e o leito apresenta características homogêneas. Quando a porosidade do leito atinge o valor de 0,95, o distribuidor de líquido não foi mais capaz de promover um fluxo homogêneo através de toda a seção transversal do leito, ocasionando jateamento na região central. Isto explica a diferença entre a curva teórica e os valores experimentais na velocidade de 0,6 m/s (DORGELO; VAN DER MEER; WESSELINGH, 1985).

No estudo produzido por GABOR, 1964, foram avaliados os desempenhos de vários modelos para descrever o mecanismo de mistura de particulados em um leito fluidizado por uma fase gasosa, em comparação com dados experimentais, e dentre estes modelos foi estudada uma *random walk*. A Figura 10 apresenta os coeficientes de mistura em função da velocidade da fase gasosa para os diferentes modelos avaliados.

Figura 7. Coeficientes de mistura em função da velocidade da fase gasosa.



Fonte: GABOR, 1964.

Esperava-se que o modelo utilizando *random walk* se aplicaria durante toda a faixa de velocidades de fluidização. Em vazões pequenas, as bolhas são distribuídas uniformemente e as partículas carregadas pelas bolhas são desviadas pelo recheio do leito. Em vazões elevadas, as partículas se movimentam de forma agregada, sofrendo desvios radiais pelo recheio do leito. Desta forma, o modelo de *random walk* se aplica apenas à mistura radial e não axial (GABOR, 1964).

3.3.3. Reações químicas

Métodos cinéticos de Monte Carlo (*Kinetic Monte Carlo* – KMC), tais como o algoritmo de Gillespie, modelam as reações químicas como *random walks* de tempo contínuo (CTRW). Os tempos reacionais são exponencialmente distribuídos, sob a premissa de que o sistema possui agitação perfeita (AQUINO; DENTZ, 2017).

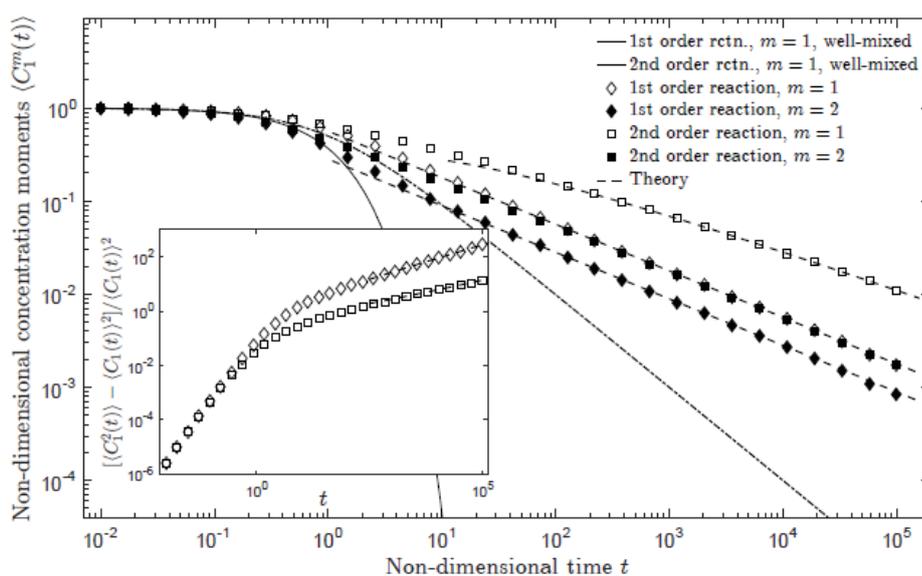
No trabalho desenvolvido por AQUINO; DENTZ, 2017, um sistema heterogêneo é descrito por uma *random walk* de tempo contínuo, da qual se origina uma equação mestra generalizada para reações químicas. Com base nisto, é possível definir as equações da taxa modificadas para diferentes tempos reacionais.

A equação mestra clássica reside em dois pilares: tempos de espera exponenciais entre as reações, e equivalência estatística de todas as partículas de uma dada substância. Neste estudo, o primeiro pilar foi desconsiderado, o que conseqüentemente torna o segundo mais flexível (AQUINO; DENTZ, 2017).

A *random walk* de tempo contínuo propicia um ponto de partida para generalizar os tempos de espera entre reações. A partir da teoria de uma CTRW, é possível gerar uma equação mestra generalizada capaz de levar em consideração tempos de espera não exponenciais. Esta abordagem deriva uma cinética como a que foi proposta por Michaelis-Menten como o resultado de tempos de espera aleatórios com média finita (AQUINO; DENTZ, 2017).

A Figura 8 mostra os resultados obtidos para a concentração adimensional em função do tempo adimensional para reações de primeira e segunda ordem, com diferentes estequiometrias e graus de mistura.

Figura 8. Concentração adimensional em função do tempo adimensional para diferentes ordens de reação.



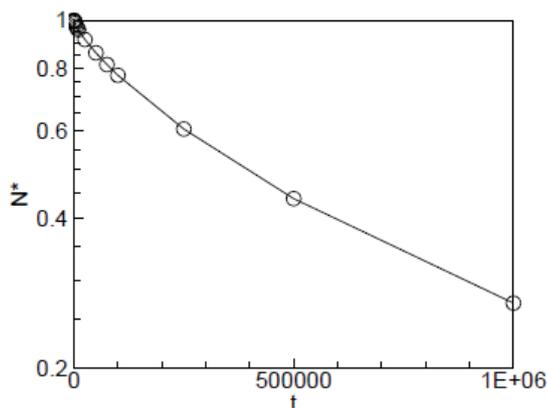
Fonte: AQUINO; DENTZ, 2017.

Em resumo, a aplicação de uma CTRW para descrição da reação química constitui uma interessante abordagem para levar em consideração quaisquer alterações no sistema, o que possibilita novas formas de entender e modelar os fenômenos reacionais em circunstâncias não ideais (AQUINO; DENTZ, 2017).

No trabalho desenvolvido por FEDOTOV; KIM; PITSCH, 2007, foi realizado um estudo sobre a utilização de *random walks* de tempo contínuo (CTRW) para descrever o processo de difusão de Knudsen em reações químicas ocorrendo em meio poroso, com o objetivo de desenvolver um modelo matemático capaz de representar a difusão anômala de moléculas, absorção e reação em meios porosos.

A Figura 9 mostra a evolução do número normalizado de partículas, em uma simulação de Monte Carlo, de uma *random walk* com a lei de potência da distribuição de tempos de residência (DTR).

Figura 9. Evolução do número normalizado de partículas na simulação de Monte Carlo.



Fonte: FEDOTOV; KIM; PITSCH, 2007.

De uma forma simples, quando uma molécula colide com a parede de um poro, ela pode reagir com a superfície do poro (com probabilidade α) ou ser temporariamente absorvida (com probabilidade $1-\alpha$), o que configura então uma *random walk* unidimensional (FEDOTOV; KIM; PITSCH, 2007).

4. DIFUSÃO

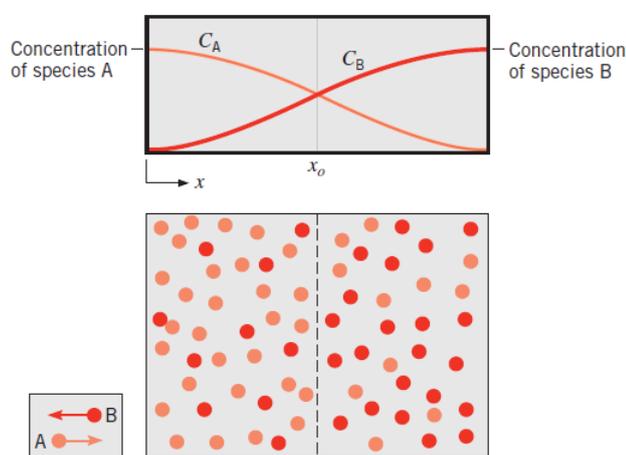
A difusão é o processo pelo qual a matéria é transportada de uma parte do sistema para outra, como resultado de uma movimentação aleatória de moléculas (CRANK, 1979). Ela pode ser descrita por uma abordagem mecanicista na qual considerar o movimento dos átomos é fundamental, ou por uma abordagem contínua, como a primeira lei de Fick, na qual nenhuma consideração é dada ao mecanismo pelo qual a transferência de átomos ocorre (HINES; MADDOX, 1985).

Processos de difusão são utilizados para modelar o movimento de diversos objetos em um determinado ambiente ou meio. Desta forma, os processos de difusão possuem grande importância em diversas aplicações na ciência e, sobretudo, na engenharia (IBE, 2013).

São usualmente descritos por equações diferenciais parciais, o que torna atrativa a aproximação de muitos processos discretos a um processo de difusão, tendo em vista que equações diferenciais parciais são geralmente mais simples de serem resolvidas, em comparação com as equações diferenciais de diferenças que normalmente são utilizadas para descrever estes processos (IBE, 2013).

Considerando uma câmara na qual duas substâncias gasosas, a uma mesma temperatura e pressão, estejam inicialmente separadas por uma partição. Se esta partição for removida sem perturbação dos fluidos, ambas as substâncias serão transportadas por difusão (BERGMAN; LAVINE; INCROPERA, 2017). A Figura 10 mostra como estaria o sistema logo após a partição ser removida.

Figura 10. Transferência de massa por difusão em uma mistura binária gasosa.



Fonte: BERGMAN; LAVINE; INCROPERA, 2017.

A transferência de massa por difusão ocorre não somente em gases, mas também em líquidos e sólidos. Entretanto, por ser fortemente influenciada pelo espaçamento entre as moléculas, a difusão ocorre mais facilmente em gases do que em líquidos, e mais facilmente em líquidos do que em sólidos (BERGMAN; LAVINE; INCROPERA, 2017).

4.1. LEIS DE FICK

A difusão é um processo dependente do tempo, ou seja, do ponto de vista macroscópico, a quantidade de uma substância transportada dentro de outra substância é uma função do tempo. Em geral, é necessário saber o quão rápido a difusão ocorre, ou seja, conhecer a taxa de transferência de massa (CALLISTER; RETHWISCH, 2004). Esta taxa é usualmente expressada como sendo um fluxo difusivo, representado matematicamente pela equação a seguir:

$$J = \frac{m}{A * t}, \quad (3)$$

onde J é o fluxo difusivo, em $\text{kg}/\text{m}^2.\text{s}$; m é a massa (ou um equivalente, como o número de moléculas), em kg ; A é a área através da qual a difusão ocorre, em m^2 ; e t é o tempo de difusão, em segundos (CALLISTER; RETHWISCH, 2004). Para uma difusão em estado estacionário ocorrendo em uma única direção (x), o fluxo difusivo é proporcional ao gradiente de concentração, de acordo com a equação a seguir:

$$J = -D * \frac{dC}{dx}, \quad (4)$$

onde D é a constante de proporcionalidade entre o fluxo difusivo e o gradiente de concentração. A Equação (4) é conhecida como primeira lei de Fick. O sinal negativo indica que o sentido da difusão é contrário ao gradiente de concentração, da maior para a menor concentração (CALLISTER; RETHWISCH, 2004).

A maioria dos processos difusivos não ocorre em estado estacionário, ou seja, o fluxo difusivo e o gradiente de concentração em um dado momento variam com o tempo, existindo um acúmulo (positivo ou negativo) das substâncias em

difusão. Em condições não-estacionárias, o uso da Equação (4) é possível, porém não é conveniente (CALLISTER; RETHWISCH, 2004). Nestes casos, é utilizada a equação diferencial parcial a seguir:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D * \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (5)$$

Se a constante de proporcionalidade D for independente da composição (isto deve ser avaliado para cada sistema), a Equação (5) pode ser simplificada:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D * \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (6)$$

As Equações (5) e (6) são conhecidas como segunda lei de Fick. Soluções para estas equações (concentração em termos da posição e do tempo) são possíveis quando um conjunto de condições de contorno é especificado. Várias soluções são apresentadas por CARSLAW; JAEGER, 1956 e CRANK, 1979 (CALLISTER; RETHWISCH, 2004).

4.2. COEFICIENTE DE DIFUSÃO

A constante de proporcionalidade das leis de Fick, D_{AB} , é conhecida como coeficiente de difusão. Suas dimensões fundamentais são as mesmas das demais propriedades de transporte (viscosidade e condutividade térmica): é comumente reportada em cm^2/s , porém sua unidade no SI é m^2/s (WELTY et al., 2008).

O coeficiente de difusão depende da pressão, temperatura e composição do sistema. Como esperado, considerando o nível de mobilidade das moléculas, coeficientes de difusão de gases (na faixa de $5 \cdot 10^{-6}$ a $1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$) são maiores do que de líquidos (na faixa de 10^{-10} a $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$), que por sua vez são maiores do que de sólidos (na faixa de 10^{-14} a $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) (WELTY et al., 2008).

Na literatura, existem valores de coeficientes de difusão tabelados para diversos pares de substâncias, compilados originalmente por vários autores, tais como MARRERO; MASON, 1972 e REID; SHERWOOD, 1958, para gases;

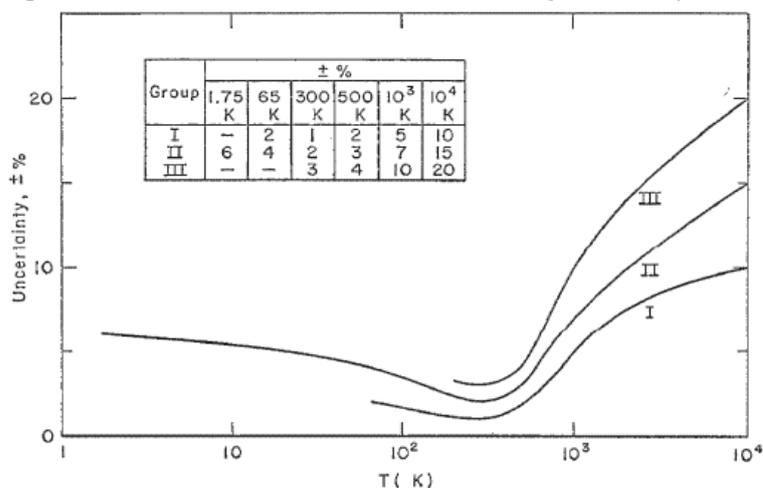
SHERWOOD; PIGFORD, 1975 e TREYBAL, 1955 para líquidos; e BARRER, 1941, para sólidos.

A estimativa do coeficiente de difusão para gases pode ser feita através de equações semiempíricas disponíveis na literatura, derivadas a partir da teoria cinética (HINES; MADDOX, 1985). A equação a seguir, proposta por GILLILAND, 1934, propõe que o coeficiente de difusão para uma mistura gasosa binária seja calculado como:

$$D_{AB} = 4,3 * 10^{-9} * \frac{T^{3/2}}{P * (V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2} * \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}, \quad (7)$$

onde D_{AB} é o coeficiente de difusão de A em B, em m²/s; T é a temperatura absoluta, em Kelvin; M_A e M_B são as massas moleculares de A e B, em kg/kgmol; V_A e V_B são os volumes molares nas temperaturas normais de ebulição de A e B, em m³/kgmol e P é a pressão absoluta, em kPa (HINES; MADDOX, 1985). Outras correlações foram desenvolvidas com base na equação proposta por GILLILAND, 1934, sendo notáveis as correlações propostas por HIRSCHFELDER; BIRD; SPOTZ, 1949 e FULLER; SCHETTLER; GIDDINGS, 1966.

MARRERO; MASON, 1972 apresentam uma revisão detalhada da literatura, com tabelas de valores de coeficientes de difusão para diversos pares gasosos e referências para estudos de valores experimentais de D_{AB} para centenas de sistemas (HINES; MADDOX, 1985). Os pares podem ser divididos em três grupos, de acordo com a confiabilidade dos dados experimentais, como mostra a Figura 11.

Figura 11. Limites de incerteza do D_{AB} em função da temperatura.

Fonte: MARRERO; MASON, 1972.

Um grupo de sistemas mistos também foi incluído, por conter pares gasosos de possível interesse. Este grupo contém sistemas nos quais um dos componentes é água, dióxido de carbono ou gases dissociados (hidrogênio, oxigênio e nitrogênio) (MARRERO; MASON, 1972). A Tabela 1 mostra os pares gasosos em termos de um composto comum numa série de pares.

Tabela 1. Agrupamento de sistemas de acordo com os limites de incerteza de D_{AB} .

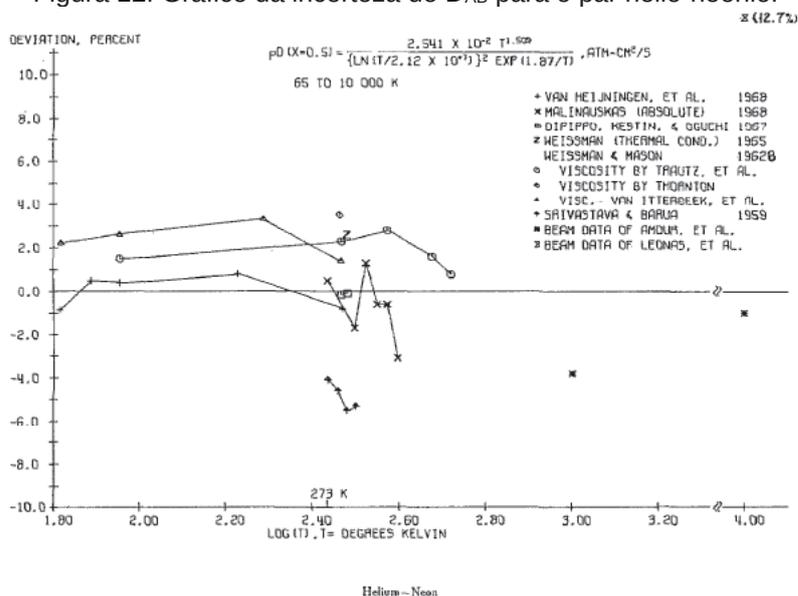
Grupo I	He-(Ne, Ar, Kr, Xe)
	Ne-(He, Ar, Kr, Xe)
	Ar-(He, Ne, Kr, Xe)
	Kr-(He, Ne, Ar, Xe)
	H ₂ -N ₂
Grupo II	³ He- ⁴ He
	He-(H ₂ , N ₂ , CO, O ₂ , ar atmosférico, CO ₂)
	H ₂ -(He, Ne, Ar, Kr, D ₂ , ar atmosférico, CO ₂)
	N ₂ -(Ar, CO, CO ₂)
Grupo III	Ar-(CH ₄ , CO, O ₂ , ar atmosférico, CO ₂ , SF ₆)
	H ₂ -(Xe, CH ₄ , O ₂ , SF ₆)
	CH ₄ -(He, Ar, H ₂ , N ₂ , O ₂ , ar atmosférico, SF ₆)
	N ₂ -(Ne, Kr, Xe, CH ₄ , O ₂ , SF ₆)
	CO-(Ar, Kr, O ₂ , ar atmosférico, CO ₂ , SF ₆)
	O ₂ -(Ar, H ₂ , CH ₄ , N ₂ , CO, CO ₂ , SF ₆)
	CO ₂ -(Ar, CO, O ₂ , ar atmosférico, N ₂ O, SF ₆)
SF ₆ -(He, Ar, H ₂ , CH ₄ , N ₂ , CO, O ₂ , ar atmosférico, CO ₂)	

	H ₂ O-(N ₂ , O ₂ , ar atmosférico, CO ₂)
	CO ₂ -(Ne, H ₂ O, C ₃ H ₈)
Sistemas mistos	H-(He, Ar, H ₂)
	N-N ₂
	O-(He, Ar, N ₂ , O ₂)

Fonte: MARRERO; MASON, 1972.

Para cada par gasoso, foi construído um gráfico que mostra o desvio entre valores experimentais de D_{AB} , obtidos por diversos pesquisadores, e valores previstos por equações de referência. A Figura 12 traz como exemplo o gráfico da incerteza do D_{AB} para o par gasoso hélio-neônio, pertencente ao Grupo I.

Figura 12. Gráfico da incerteza do D_{AB} para o par hélio-neônio.



Fonte: MARRERO; MASON, 1972.

Várias tentativas de prever a difusividade no estado líquido foram feitas, utilizando uma das três abordagens gerais, sendo elas as teorias hidrodinâmica, semicristalina e de flutuação (HINES; MADDOX, 1985). WILKE; CHANG, 1955 obtiveram uma equação para prever a difusividade em soluções não-eletrolíticas diluídas:

$$D_{AB}^o = \frac{1,17 * 10^{-13} * (\xi_B * M_B)^{1/2} * T}{V_A^{0,6} * \mu}, \quad (8)$$

de face centrada e hexagonal compacta e (3) estrutura de diamante (HINES; MADDOX, 1985).

$$D_{AA} = D_0 * \exp \left[-(K_0 + V) * \frac{T_m}{T} \right], \quad (9)$$

onde D_{AA} é o coeficiente de autodifusão, em cm^2/s ; D_0 é um coeficiente obtido por regressão linear gráfica, em cm^2/s ; V é a valência do metal; T_m é a temperatura normal de fusão, em Kelvin; T é a temperatura absoluta, em Kelvin; e K_0 é igual a 14 para a estrutura do grupo (1), 17 para as estruturas do grupo (2) e 21 para a estrutura do grupo (3) (HINES; MADDOX, 1985).

Uma extensa lista de dados de difusão para metais, ligas e óxidos foi apresentada por ASKILL, 1970. Discussões sobre difusão em sólidos foram trazidas por BARRER, 1941, MANNING, 1968 e SHEWMON, 1963.

4.2.1. Parâmetros de Lennard-Jones

Ao contrário dos outros coeficientes de transporte molecular associados aos gases (viscosidade e condutividade térmica), o coeficiente de difusão é dependente da pressão e da temperatura (WELTY et al., 2008).

A equação a seguir, proposta por HIRSCHFELDER; BIRD; SPOTZ, 1949, utiliza o potencial de Lennard-Jones para calcular a influência das forças intermoleculares, fornecendo uma estimativa para o coeficiente de difusão de um par gasoso apolar e não-reativo.

$$D_{AB} = \frac{0,001858 * T^{3/2} * \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{1/2}}{P * \sigma_{AB}^2 * \Omega_D}, \quad (10)$$

onde D_{AB} é o coeficiente de difusão de A em B, em cm^2/s ; T é a temperatura absoluta, em Kelvin; M_A e M_B são as massas moleculares de A e B, em g/gmol; P é a pressão absoluta, em atmosferas; σ_{AB} é o diâmetro de colisão, em Å e Ω_D é a integral de colisão. Ω_D é uma função de kT/ε_{AB} , sendo k a constante de Boltzmann e ε_{AB} a energia molecular de ativação entre A e B (WELTY et al., 2008).

Os parâmetros de Lennard-Jones, σ e ϵ_{AB} , são obtidos a partir de dados de viscosidade. Todavia, estas informações estão disponíveis apenas para alguns gases puros, compilados originalmente por vários autores, tais como HIRSCHFELDER; CURTISS; BIRD, 1954, REID; SHERWOOD, 1958 e SVEHLA, 1962, e apresentados por HINES; MADDOX, 1985 e WELTY et al., 2008.

Quando não existem dados experimentais, os valores para componentes puros podem ser estimados a partir das seguintes correlações empíricas:

$$\sigma = 1,18 * V_b^{1/3} \quad (11)$$

$$\sigma = 0,841 * V_c^{1/3} \quad (12)$$

$$\sigma = 2,44 * \left(\frac{T_c}{P_c}\right)^{1/3} \quad (13)$$

$$\frac{\epsilon_A}{k} = 0,77 * T_c \quad (14)$$

$$\frac{\epsilon_A}{k} = 1,15 * T_b, \quad (15)$$

onde V_b é o volume molar na temperatura normal de ebulição, em cm^3/gmol ; V_c é o volume molar crítico, cm^3/gmol ; T_c é a temperatura crítica, em Kelvin; P_c é a pressão crítica, em atmosferas e T_b é a temperatura normal de ebulição, em Kelvin.

Para um sistema binário composto por um par de moléculas apolares, os parâmetros de Lennard-Jones dos componentes puros podem ser combinados empiricamente pelas correlações a seguir:

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad (16)$$

$$\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A * \epsilon_B} \quad (17)$$

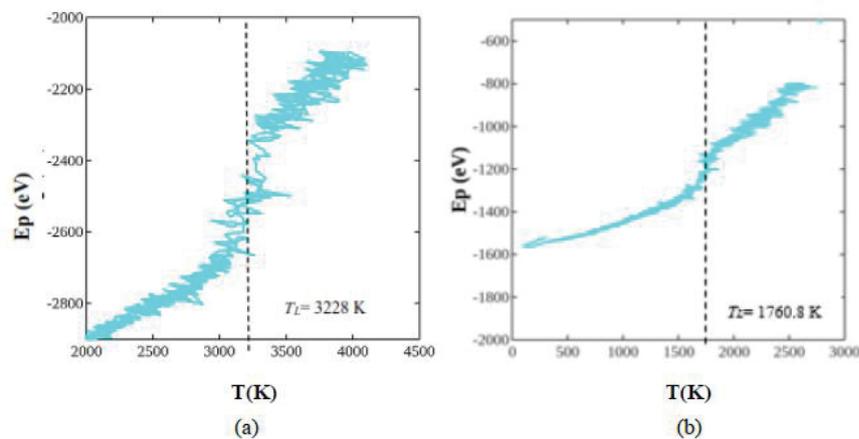
Estas correlações devem ser modificadas para sistemas binários compostos por duas substâncias polares ou uma substância polar e outra apolar, conforme discutido por HIRSCHFELDER; BIRD; SPOTZ, 1949. É possível estimar o coeficiente de difusão a qualquer temperatura e pressão a partir de um valor experimental conhecido, através da equação a seguir:

$$D_{AB,T_2,P_2} = D_{AB,T_1,P_1} * \left(\frac{P_1}{P_2}\right) * \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{3}{2}} * \frac{\Omega_{D|T_1}}{\Omega_{D|T_2}} \quad (18)$$

Existe uma série de estudos que visa a determinação dos parâmetros de Lennard-Jones para diversas substâncias, mesmo que não estejam em fase gasosa. No trabalho realizado por MAGHFIROH et al., 2020, foram estimados os parâmetros de Lennard-Jones para os metais ferro, níquel, chumbo e cromo com o uso do *software* LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*).

Os parâmetros de Lennard-Jones foram normalizados pelo *software* com base na temperatura de fusão destes metais, comparando as temperaturas de fusão obtidas experimentalmente com valores estimados pelo *software* (MAGHFIROH et al., 2020). A Figura 14 mostra o gráfico de mudança de fase para o ferro, antes e depois da normalização com os parâmetros de Lennard-Jones.

Figura 14. Gráfico de mudança de fase do ferro antes e depois da normalização com os parâmetros de Lennard-Jones.



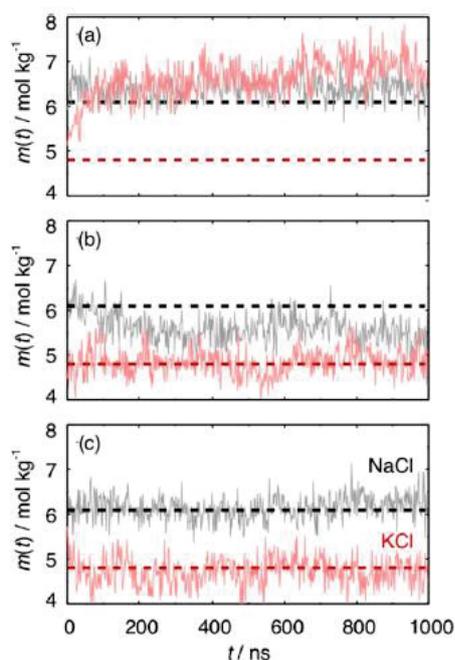
Fonte: MAGHFIROH et al., 2020.

Com isto, foi possível reavaliar os pontos de fusão dos metais analisados, e foram verificadas discrepâncias de até 69,57% nos resultados. Os valores dos parâmetros de Lennard-Jones também foram reavaliados e apresentaram discrepância máxima de 2,85% (MAGHFIROH et al., 2020).

Em outro estudo, desenvolvido por YAGASAKI; MATSUMOTO; TANAKA, 2020, os parâmetros de Lennard-Jones foram calculados para estimar a solubilidade dos sais NaCl e KCl em três modelos aquosos (SPC/E, TIP3P e TIP4P/2005).

São determinados os parâmetros de Lennard-Jones para os íons Na^+ , K^+ e Cl^- capazes de reproduzir tanto a solubilidade quanto a energia livre de hidratação em soluções diluídas (YAGASAKI; MATSUMOTO; TANAKA, 2020). A Figura 15 mostra a evolução da concentração de NaCl e KCl ao longo do tempo para o modelo aquoso SPC/E, para três ensaios utilizando diferentes valores para os parâmetros de Lennard-Jones. As linhas tracejadas representam os valores experimentais de solubilidade.

Figura 15. Concentração de NaCl e KCl ao longo do tempo para o modelo aquoso SPC/E.



Fonte: YAGASAKI; MATSUMOTO; TANAKA, 2020.

A relação entre os parâmetros ϵ e σ que reproduzem a energia livre de hidratação é aproximada por um polinômio. Os valores para estes parâmetros são restritos de forma a satisfazer este polinômio durante a parametrização (YAGASAKI; MATSUMOTO; TANAKA, 2020).

4.2.2. Coeficiente de difusão como função da concentração

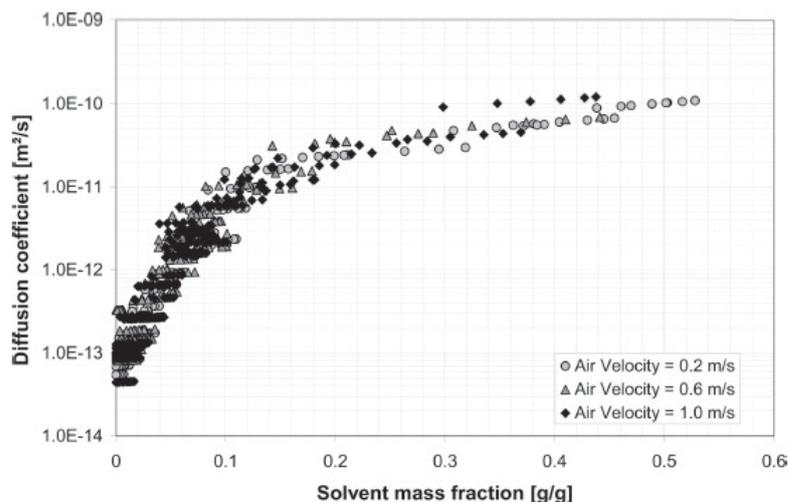
Na grande maioria dos casos, os sistemas regidos por processos de difusão não estão sujeitos a um coeficiente de difusão constante. Com isto, vários estudos visam estimar o efeito da concentração no valor do coeficiente de difusão. De uma

forma geral, o coeficiente de difusão tende a diminuir com a diminuição da concentração, e vice-versa.

No trabalho realizado por SIEBEL; SCHARFER; SCHABEL, 2015, foi realizada a determinação do coeficiente de difusão como função da concentração em soluções poliméricas. A difusão nestes sistemas é fortemente dependente da concentração e da temperatura.

Para isto, foram realizadas análises em soluções de poliacetato de vinila (PVA), sendo utilizados metanol e tolueno como solventes, e os resultados são comparados com dados existentes na literatura. A obtenção dos resultados é realizada através do método de espectroscopia Raman (SIEBEL; SCHARFER; SCHABEL, 2015). A Figura 16 mostra o comportamento do coeficiente de difusão em função da fração mássica de metanol.

Figura 16. Coeficiente de difusão em função da fração mássica de metanol.



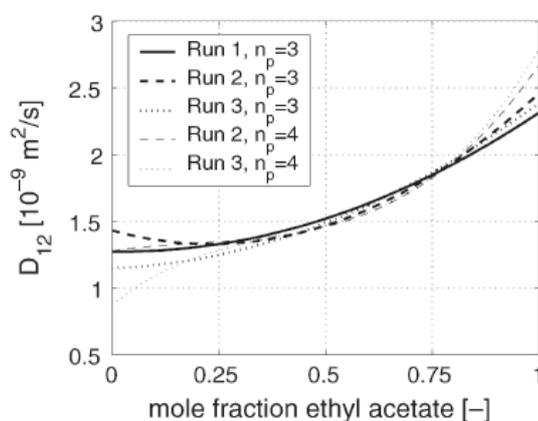
Fonte: SIEBEL; SCHARFER; SCHABEL, 2015.

Foi observado que os coeficientes de difusão calculados apresentaram boa correlação com dados da literatura, e que os dados gerados a partir desta metodologia podem ser utilizados para simular o comportamento de soluções poliméricas. Além disto, a praticidade na medição dos dados e a confiabilidade dos mesmos são vantagens deste método (SIEBEL; SCHARFER; SCHABEL, 2015) .

No estudo realizado por BARDOW et al., 2005, também foi utilizada a técnica de espectroscopia Raman para analisar a difusão em um sistema líquido binário composto por acetato de etila e ciclohexano.

Mesmo em sistemas binários, a influência da concentração no coeficiente de difusão não é simples e não existe uma correlação preditiva capaz de fornecer estimativas satisfatórias para todas as misturas. Desta forma, são necessários experimentos para determinar de forma precisa os coeficientes de difusão nos cálculos de transferência de massa (BARDOW et al., 2005). A Figura 17 mostra o comportamento do coeficiente de difusão em função da fração mássica de acetato de etila a 25°C, para diferentes experimentos.

Figura 17. Coeficiente de difusão do ciclohexano em função da fração mássica de acetato de etila.



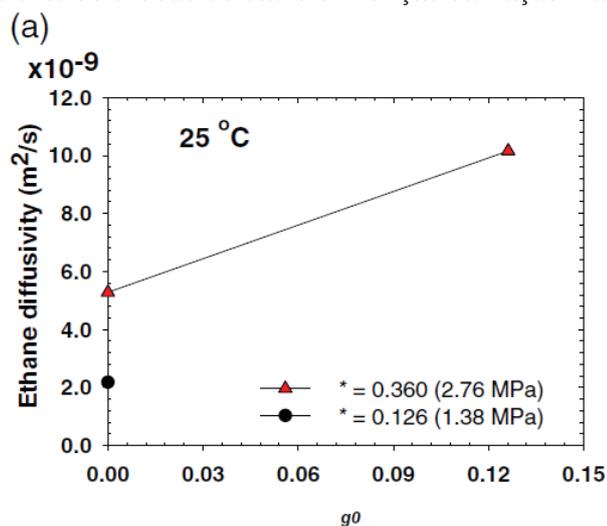
Fonte: BARDOW et al., 2005.

O método apresentado foi capaz de determinar com boa acurácia o coeficiente de difusão binário como uma função da concentração num intervalo de fração molar entre 0,2 e 0,85. Boas estimativas do coeficiente de difusão fora deste intervalo podem ser obtidas a partir do coeficiente de difusão a diluição infinita utilizando ressonância magnética nuclear (BARDOW et al., 2005).

Em outro estudo, realizado por KHALIFI et al., 2020, foram realizados experimentos para determinar o coeficiente de difusão em função da concentração para a mistura binária etano-tolueno, em temperaturas que variavam de 21 a 125°C e pressões de até 4,14 MPa.

Um modelo analítico foi desenvolvido para estimar o coeficiente de difusão utilizando dados experimentais da taxa de dissolução do gás na fase líquida (KHALIFI et al., 2020). A Figura 18 mostra o comportamento do coeficiente de difusão do etano em função da fração mássica de tolueno a 25°C.

Figura 18. Coeficiente de difusão do etano em função da fração mássica de tolueno.



Fonte: KHALIFI et al., 2020.

Os resultados indicaram que desconsiderar a dependência da concentração no coeficiente de difusão molecular resulta numa significativa subestimação do fluxo difusivo no sistema binário etano-tolueno, que pode chegar a até 60% nas condições em que o estudo foi realizado (KHALIFI et al., 2020).

No estudo desenvolvido por THOMAS; BIRCHENALL, 1952, foi avaliado o coeficiente de difusão em função da concentração para soluções metálicas sólidas, sendo analisados os sistemas cobre-paládio e cobre-níquel.

Este estudo tinha como objetivo gerar dados confiáveis relacionados à difusão nestas soluções metálicas, tendo em vista que os dados existentes na literatura até aquele momento apresentavam desvios de até 20% quando comparados diretamente (THOMAS; BIRCHENALL, 1952). A Figura 19 mostra o coeficiente de difusão numa liga cobre-níquel em função da porcentagem de cobre presente na liga.

Figura 19. Coeficiente de difusão na liga cobre-níquel em função da porcentagem de cobre.

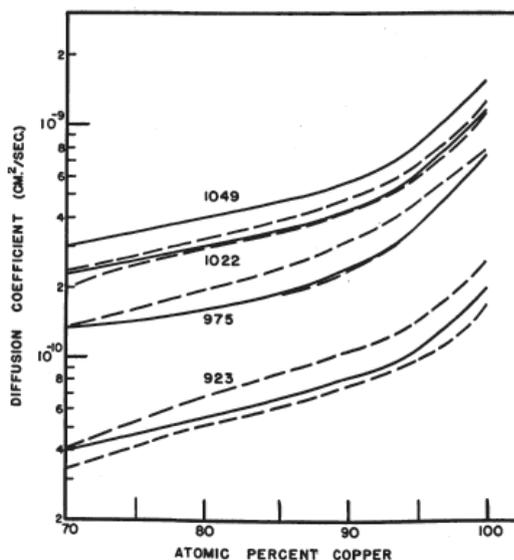


Fig. 4—Diffusion in Cu-Ni alloys.

Fonte: THOMAS; BIRCHENALL, 1952.

Como conclusões, a liga cobre-paládio apresentou coeficiente de difusão com leve dependência em concentrações situadas em ambos os extremos, e uma dependência mais acentuada em concentrações intermediárias. A liga cobre-níquel, por sua vez, apresentou uma dependência forte em sistemas diluídos, ou seja, com alta concentração de cobre (THOMAS; BIRCHENALL, 1952).

4.2.3. Coeficiente de difusão como função do tempo

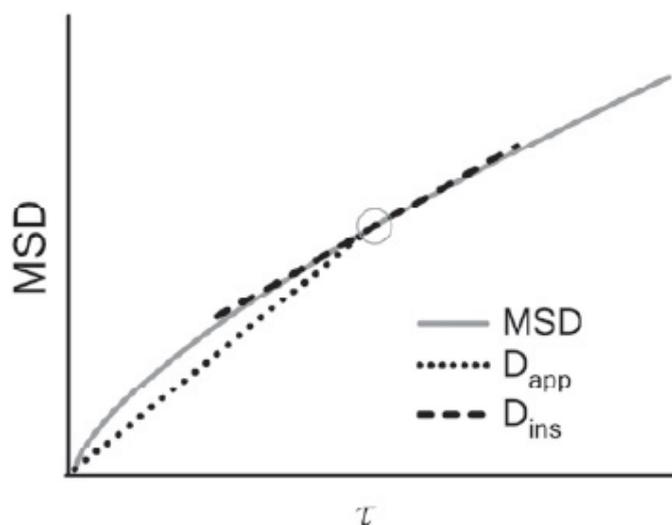
Estudos sobre este tema são menos numerosos, em comparação com o estudo do coeficiente de difusão como função da concentração. Ainda assim, é possível encontrar na literatura uma série de estudos que visam utilizar esta abordagem para explicar fenômenos regidos por processos de difusão anômala.

No estudo proposto por WU; BERLAND, 2008, o movimento de macromoléculas em organismos vivos e outros ambientes de alta complexidade foi avaliado com o uso de uma técnica denominada espectroscopia de correlação de fluorescência (*Fluorescence Correlation Spectroscopy – FCS*).

De forma simplificada, um modelo matemático é comumente utilizado para modelar processos regidos por difusão anômala, no qual o coeficiente de difusão $D(t)$ é definido como sendo uma lei de potência (WU; BERLAND, 2008). A Figura 20

mostra a comparação entre coeficiente de difusão aparente (D_{app}) e coeficiente de difusão instantâneo (D_{ins}).

Figura 20. Comparação entre coeficientes de difusão aparente e instantâneo.



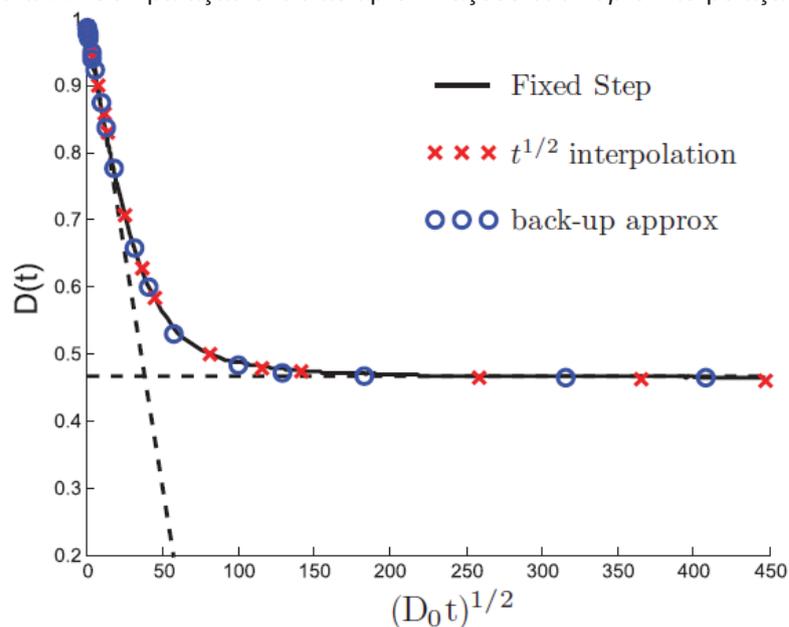
Fonte: WU; BERLAND, 2008.

O método FCS tornou-se uma importante ferramenta para mensurar a mobilidade de moléculas, concentrações e cinéticas químicas. Os modelos de ajuste de dados para FCS são derivados utilizando um modelo para o volume de observação e uma representação física apropriada das dinâmicas fundamentais da molécula (WU; BERLAND, 2008).

Em outro estudo, realizado por ZHANG; JOHNSON; SCHWARTZ, 2011, foi estudada a difusão de partículas através de meios porosos mistos, sendo o coeficiente de difusão dependente do tempo. Este coeficiente foi modelado utilizando uma *random walk* com tamanho de passo variável.

Para validar o uso desta *random walk* na descrição do processo de difusão, são propostas três aproximações, todas elas baseadas em tamanho de passo variável. Estas aproximações permitem o cálculo de $D(t)$ de forma precisa e eficiente (ZHANG; JOHNSON; SCHWARTZ, 2011). A Figura 21 mostra um comparativo entre os resultados das aproximações *back-up* e interpolação $t^{1/2}$.

Figura 21. Comparação entre as aproximações *back-up* e interpolação $t^{1/2}$.



Fonte: ZHANG; JOHNSON; SCHWARTZ, 2011.

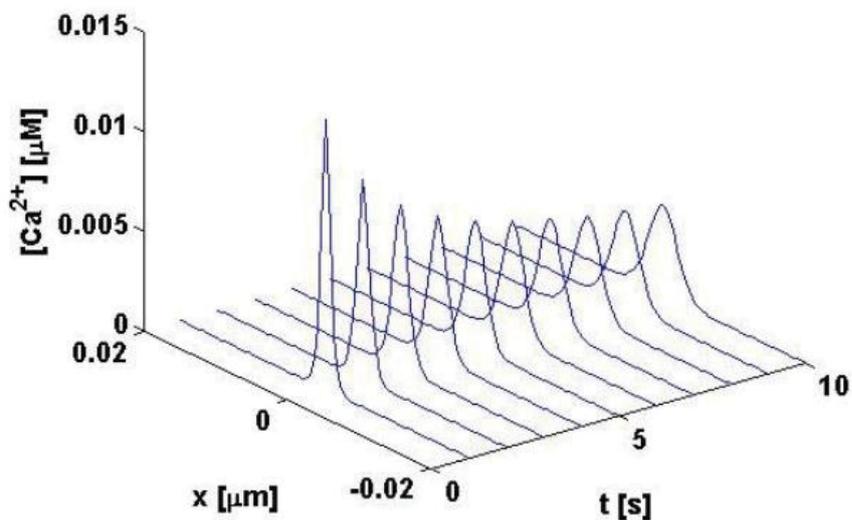
Foi mostrado que qualquer uma das três aproximações (*back-up*, $\langle \Delta r^2 \rangle$ e interpolação $t^{1/2}$) pode ser usada para calcular o coeficiente de difusão em função do tempo em um sistema com poros de diferentes tamanhos. Os resultados também podem servir como base para estimar o comportamento de outros sistemas porosos (ZHANG; JOHNSON; SCHWARTZ, 2011).

No estudo realizado por RUEANGKHAM; MODCHANG; TRIAMPO, 2020, a difusão de íons cálcio através de soluções tamponadas de diferentes concentrações, em fase estacionária ou móvel, foi utilizada para compreender a influência do tempo no coeficiente de difusão. Foi proposta uma lei de potência para o cálculo da difusividade instantânea $D_{ins}(t)$, sendo que o ajuste de um parâmetro α , denominado coeficiente de decaimento, era realizado a partir de coeficientes angulares obtidos graficamente.

Nos instantes de tempo iniciais, o valor de α é igual a 1, o que representa uma difusão normal. À medida que o tempo passa, o processo difusivo torna-se mais lento, o que implica em α menor do que 1. Isto significa que o coeficiente de difusão diminui de acordo com o tempo, mostrando que o sistema apresenta subdifusão anômala. Ao final do tempo, α volta a ser igual a 1, denotando uma estabilidade no coeficiente de difusão (RUEANGKHAM; MODCHANG; TRIAMPO,

2020). A Figura 22 mostra o deslocamento de íons cálcio através de uma solução tamponada em fase estacionária.

Figura 22. Deslocamento de íons cálcio através de uma solução tamponada em fase estacionária.



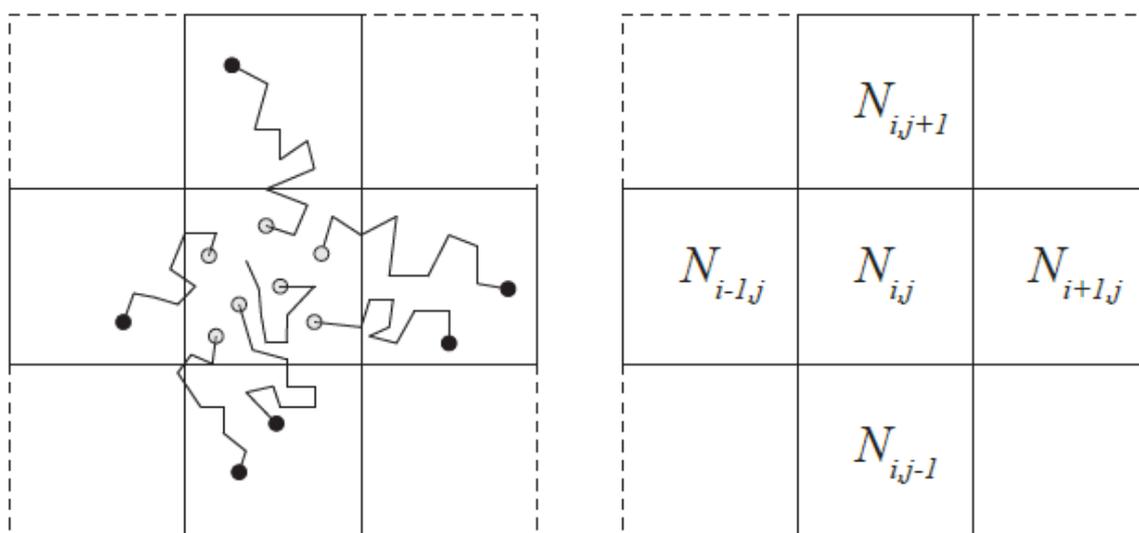
Fonte: RUEANGKHAM; MODCHANG; TRIAMPO, 2020.

Ao comparar os resultados da difusão livre de íons cálcio com os resultados obtidos em soluções tamponadas, foi possível concluir que o sistema reativo diminui significativamente o valor de $D_{ins}(t)$ até que este atinja um valor constante D_{eff} após um determinado período de tempo. O coeficiente de difusão é então dependente do tempo, na forma da lei de potência $D(t) \propto t^{\alpha-1}$ (RUEANGKHAM; MODCHANG; TRIAMPO, 2020).

5. METODOLOGIA

Para comparar o modelo de difusão com uma *random walk*, é proposto um sistema no qual um determinado número de partículas se movimentam através de uma malha (*grid*), como mostra a Figura 23, baseada no trabalho desenvolvido por MALTHER-SØRENSEN, 2017. Para isto, é considerado um número inicial de *walkers* $N_{i,j}$ posicionados no centro da malha e, depois de uma determinada quantidade de intervalos de tempo, que correspondem aos passos da *random walk*, alguns *walkers* deixam a posição $N_{i,j}$ para as posições adjacentes, e outros *walkers* saíram das posições adjacentes para a posição $N_{i,j}$.

Figura 23. Movimento dos *walkers* pela malha.



Fonte: MALTHER-SØRENSEN, 2017.

A partir disto, é possível estabelecer o equacionamento válido para um sistema unidimensional. Neste caso, existe um dado número de *walkers* $N_i(t)$, ocupando a posição i no tempo t . Assumindo que cada *walker* possui uma probabilidade $p = R\Delta t$ de deixar a posição i e mover-se para a posição $i+1$ durante o intervalo de tempo Δt , isto leva a um número de *walkers* pN_i saindo da posição i para a posição $i+1$ no intervalo de tempo Δt . De forma análoga, existirão pN_i *walkers* saindo da posição i para a posição $i-1$ no intervalo de tempo Δt , bem como os *walkers* que saem da posição i para as posições $i+1$ e $i-1$. Todos estes efeitos podem ser combinados em uma única equação para $N_i(t)$:

$$N_i(t + \Delta t) = N_i(t) - R\Delta t N_i(t) - R\Delta t N_i(t) + R\Delta t N_{i-1}(t) + R\Delta t N_{i+1}(t) \quad (19)$$

Multiplicando ambos os lados da equação por ΔX^2 e rearranjando os termos:

$$\frac{N_i(t + \Delta t) - N_i(t)}{\Delta t} = R\Delta X^2 \frac{(N_{i+1}(t) - N_i(t)) - (N_i(t) - N_{i-1}(t))}{\Delta X^2} \quad (20)$$

Isto corresponde à forma discreta de uma equação diferencial parcial em $N(x,t)$, ou seja:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = R\Delta X^2 \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} \quad (21)$$

Definindo o sistema em termos de concentração, ou seja, a razão entre o número de partículas e o volume:

$$c(x, t) = \frac{N}{V}, \quad (22)$$

onde V é o volume de cada posição da malha, obtém-se a equação de difusão, também conhecida como segunda lei de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (23)$$

$$D = R\Delta X^2, \quad (24)$$

onde D é denominado coeficiente de difusão. Desta forma, é possível pensar no problema da difusão através de duas abordagens distintas. A primeira diz respeito à análise individual da difusão das partículas e depois contar quantas partículas estão numa dada posição após um número de intervalos de tempo, e a segunda consiste em descrever o número de partículas por posição e observar a evolução deste número no decorrer do tempo.

Traçando uma comparação direta entre difusão e *random walk* num sistema unidimensional, é possível descrever o processo de difusão através do número de

walkers, N_i , em cada posição. No instante de tempo zero, existem $N_i = M$ *walkers* na posição $x = 0$, ou seja, $N_0 = M$ e $N_i = 0$ para todos os i diferentes de 0. A cada intervalo de tempo Δt , cada *walker* possui uma probabilidade p de mover-se para a esquerda, e uma probabilidade p de mover-se para a direita. Com isto, existe uma probabilidade $(1-2p)$ do *walker* não se mover. A cada intervalo de tempo, os números de *walkers* N_i são atualizados de acordo com a equação de difusão:

$$N_i(t + \Delta t) - N_i(t) = R\Delta t \left((N_{i+1}(t) - N_i(t)) - (N_i(t) - N_{i-1}(t)) \right) \quad (25)$$

$$N_i(t + \Delta t) = N_i(t) + R\Delta t (N_{i+1}(t) - 2N_i(t) + N_{i-1}(t)) \quad (26)$$

$$p = R\Delta t \quad (27)$$

Com isto, é possível uma comparação direta, em um sistema unidimensional, entre os modelos de difusão e de *random walk*. Uma abordagem similar pode ser feita, por exemplo, para duas ou mais dimensões. No caso de um sistema em duas dimensões, a equação de difusão leva em conta os índices i e j , referentes às posições nos eixos x e y . Cada *walker* possui, ao invés de duas, quatro posições para as quais pode se mover:

$$N_{i,j}(t + \Delta t) = N_{i,j}(t) + R\Delta t \left(-4N_{i,j}(t) + N_{i-1,j}(t) + N_{i+1,j}(t) + N_{i,j-1}(t) + N_{i,j+1}(t) \right) \quad (28)$$

De forma análoga, é possível rearranjar esta equação na forma de uma equação diferencial parcial:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = R\Delta X^2 \left(\frac{\partial^2 N}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 N}{\partial y^2} \right) \quad (29)$$

Novamente, o número de *walkers* é dividido pelo volume, dando origem a um operador laplaciano:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) = D\nabla^2 C \quad (30)$$

A partir deste equacionamento, é possível implementar a equação de difusão e a *random walk* simultaneamente, o que permite a comparação direta dos resultados. Para isto, é empregada a linguagem de programação Python, utilizando o ambiente Spyder. Além de comparar os perfis de concentração gerados por ambos os modelos por meio de histogramas, também são criadas animações que permitem observar a movimentação dos *walkers* pelos espaços em uma e duas dimensões. Para o salvamento das animações, é utilizado o *plugin* FFmpeg, capaz de converter uma série de imagens (*frames*) em um vídeo.

A programação em Python possibilita o uso de bibliotecas preexistentes, visando uma maior praticidade especificamente em tarefas que são executadas mais de uma vez durante as simulações. A Tabela 2 mostra as bibliotecas utilizadas nas simulações e as respectivas funcionalidades para as quais são empregadas.

Tabela 2. Bibliotecas utilizadas nas simulações.

Biblioteca	Abreviação	Funcionalidades
numpy	np	Realização de operações matemáticas diversas; criação e manipulação de vetores, matrizes, <i>arrays</i> 3D e grades quadriculados (<i>meshgrid</i>); criação de histogramas
matplotlib.pyplot	plt	Plotagem e salvamento de gráficos e histogramas, ajustes visuais diversos para gráficos
matplotlib.animation	animation	Geração e salvamento de animações
matplotlib.mpatches	mpatches	Correções de legenda dos gráficos
random	random	Geração de números aleatórios

Fonte: O autor, 2022.

Estabelecida a comparação entre os modelos de difusão e *random walk*, é possível simular o comportamento de um número finito de partículas em um espaço tridimensional, no qual a difusão destas partículas é determinada pela abordagem da *random walk*. A partir desta simulação, é possível expandir a aplicação deste modelo para sistemas reais, isto é, utilizando valores reais para os coeficientes de difusão, com o intuito de comparar duas ou mais substâncias em difusão através de um mesmo meio, bem como sistemas onde o coeficiente de difusão é variável de acordo com o tempo.

5.1. COMPARAÇÃO EM UMA DIMENSÃO

Para a construção dos histogramas que apresentam os perfis de concentração gerados pelos modelos de difusão e *random walk* em uma dimensão, são definidas as variáveis mostradas na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros para a comparação entre difusão e *random walk* em uma dimensão.

Variável	Tipo	Significado
M	int	Número de <i>walkers</i>
L	int	Tamanho da malha (-L, +L)
p	float	Probabilidade do <i>walker</i> se mover
pinv	float	Probabilidade do <i>walker</i> não se mover
nsteps	int	Número de intervalos de tempo
x	vetor	Posição dos <i>walkers</i>
c	matriz	Concentrações calculadas pela equação de difusão
D	float	Coefficiente de difusão
noutput	int	Frequência da geração de gráficos
it	int	Contador de iterações para o tempo
iw	int	Contador de iterações para os <i>walkers</i>
ix	int	Contador de iterações para a difusão

Fonte: O autor, 2022.

Definidas as variáveis, a construção dos histogramas se dá através dos seguintes passos:

1. Definição do número de *walkers* (M) e do tamanho da malha (L);
2. Definição da probabilidade do *walker* se mover (p) e cálculo da probabilidade do *walker* não se mover ($pinv$);
3. Definição do número de intervalos de tempo ($nsteps$) durante os quais a simulação ocorrerá;
4. Definição do vetor que armazena a posição dos *walkers* (x);
5. Definição da matriz que armazena as concentrações calculadas pela equação de difusão (c) e do coeficiente de difusão (D);
6. Definição da frequência de geração dos gráficos ($noutput$);
7. Iniciar o contador dos intervalos de tempo (it);
8. Iniciar o contador dos *walkers* (iw);

9. Com os valores de p e p_{inv} , calcular as novas posições dos *walkers*;
10. Iniciar o contador da difusão (ix);
11. Calcular as novas concentrações com a equação de difusão e armazenar os resultados na segunda coluna da matriz;
12. Transportar os valores da segunda para a primeira coluna da matriz;
13. Gerar um histograma sempre que a divisão entre it e $noutput$ possuir resto igual a zero, plotando as curvas geradas pela *random walk* e pela equação de difusão;
14. Salvar o histograma, com atualização dinâmica do título do gráfico e do nome do arquivo, considerando os valores de it , M e $nsteps$.

Para a construção da animação que apresenta a movimentação dos *walkers* em uma dimensão, são utilizadas as variáveis relacionadas à *random walk* mostradas na Tabela 3, e são executados os seguintes passos:

1. Definição do número de *walkers* (M) e do tamanho da malha (L);
2. Definição da probabilidade do *walker* se mover (p) e cálculo da probabilidade do *walker* não se mover (p_{inv});
3. Definição do número de intervalos de tempo ($nsteps$) durante os quais a simulação ocorrerá;
4. Definição do vetor que armazena a posição dos *walkers* (x);
5. Definição da função *animate*, responsável por gerar os gráficos da posição dos *walkers* e atualizar dinamicamente o título do gráfico, considerando o valor de $nsteps$;
6. Definição da função *get_data*, responsável por calcular as novas posições dos *walkers*;
7. Definição da frequência de geração dos gráficos ($noutput$);
8. Salvar a animação.

Os códigos utilizados para a geração dos histogramas e da animação estão disponíveis no repositório presente no Anexo A (Códigos 01 até 06).

5.2. COMPARAÇÃO EM DUAS DIMENSÕES

Para a construção dos histogramas que apresentam os perfis de concentração gerados pelos modelos de difusão e *random walk* em duas dimensões, são definidas as variáveis mostradas na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros para a comparação entre difusão e *random walk* em duas dimensões.

Variável	Tipo	Significado
M	int	Número de <i>walkers</i>
L	int	Tamanho da malha ($2*L+1 \times 2*L+1$)
p	float	Probabilidade do <i>walker</i> se mover
pinv	float	Probabilidade do <i>walker</i> não se mover
nsteps	int	Número de intervalos de tempo
Z	lista de <i>tuples</i> (x, y)	Posição dos <i>walkers</i>
c	array 3D	Concentrações calculadas pela equação de difusão
D	float	Coefficiente de difusão
noutput	int	Frequência da geração de gráficos
it	int	Contador de iterações para o tempo
iw	int	Contador de iterações para os <i>walkers</i>
ix	int	Contador de iterações para a difusão no eixo x
iy	int	Contador de iterações para a difusão no eixo y

Fonte: O autor, 2022.

Definidas as variáveis, a construção dos histogramas se dá através dos seguintes passos:

1. Definição do número de *walkers* (M) e do tamanho da malha (L);
2. Definição da probabilidade do *walker* se mover (p) e cálculo da probabilidade do *walker* não se mover ($pinv$);
3. Definição do número de intervalos de tempo ($nsteps$) durante os quais a simulação ocorrerá;
4. Definição da lista de *tuples* que armazena a posição dos *walkers* (Z);
5. Definição do *array* 3D que armazena as concentrações calculadas pela equação de difusão (c) e do coeficiente de difusão (D);
6. Definição da frequência de geração dos gráficos ($noutput$);
7. Iniciar o contador dos intervalos de tempo (it);

8. Iniciar o contador dos *walkers* (*iw*);
9. Com os valores de *p* e *pinv*, calcular as novas posições dos *walkers*;
10. Iniciar os contadores da difusão (*ix* e *iy*);
11. Calcular as novas concentrações com a equação de difusão e armazenar os resultados no segundo plano do *array* 3D;
12. Transportar os valores do segundo para o primeiro plano do *array* 3D;
13. Gerar um histograma sempre que a divisão entre *it* e *noutput* possuir resto igual a zero, plotando as superfícies geradas pela *random walk* e pela equação de difusão;
14. Salvar o histograma, com atualização dinâmica do título do gráfico e do nome do arquivo, considerando os valores de *it*, *M* e *p*.

Para a construção da animação que apresenta a movimentação dos *walkers* em duas dimensões, são utilizadas as variáveis relacionadas à *random walk* mostradas na Tabela 4, e são executados os seguintes passos:

1. Definição do número de *walkers* (*M*) e do tamanho da malha (*L*);
2. Definição da probabilidade do *walker* se mover (*p*) e cálculo da probabilidade do *walker* não se mover (*pinv*);
3. Definição do número de intervalos de tempo (*nsteps*) durante os quais a simulação ocorrerá;
4. Definição da lista de tuples que armazena a posição dos *walkers* (*Z*);
5. Definição da função *animate*, responsável por gerar os gráficos da posição dos *walkers* e atualizar dinamicamente o título do gráfico, considerando o valor de *nsteps*;
6. Definição da função *get_data*, responsável por calcular as novas posições dos *walkers*;
7. Definição da frequência de geração dos gráficos/*frames* (*noutput*);
8. Salvar a animação.

Os códigos utilizados para a geração dos histogramas e da animação estão disponíveis no repositório presente no Anexo A (Códigos 07 e 08).

5.3. RANDOM WALK EM TRÊS DIMENSÕES

Para a construção da animação que apresenta a movimentação dos *walkers* em três dimensões, são definidas as variáveis mostradas na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros para a animação em três dimensões.

Variável	Tipo	Significado
M	int	Número de <i>walkers</i>
L	int	Tamanho da malha ($2*L+1 \times 2*L+1 \times 2*L+1$)
p	float	Probabilidade do <i>walker</i> se mover
pinv	float	Probabilidade do <i>walker</i> não se mover
nsteps	int	Número de intervalos de tempo
Z	lista de <i>tuples</i> (x, y, z)	Posição dos <i>walkers</i>
noutput	int	Frequência da geração de gráficos/ <i>frames</i>
it	int	Contador de iterações para o tempo
iw	int	Contador de iterações para os <i>walkers</i>

Fonte: O autor, 2022.

Definidas as variáveis, a construção da animação se dá através dos seguintes passos:

1. Definição do número de *walkers* (M) e do tamanho da malha (L);
2. Definição da probabilidade do *walker* se mover (p) e cálculo da probabilidade do *walker* não se mover ($pinv$);
3. Definição do número de intervalos de tempo ($nsteps$) durante os quais a simulação ocorrerá;
4. Definição da lista de *tuples* que armazena a posição dos *walkers* (Z);
5. Definição da função *animate*, responsável por gerar os gráficos da posição dos *walkers* e atualizar dinamicamente o título do gráfico, considerando o valor de $nsteps$;
6. Definição da função *get_data*, responsável por calcular as novas posições dos *walkers*;
7. Definição da frequência de geração dos gráficos/*frames* ($noutput$);
8. Salvar a animação.

O código utilizado para a geração da animação em três dimensões está disponível no repositório presente no Anexo A (Código 09).

5.4. APLICAÇÃO EM SISTEMAS REAIS

Para a simulação de sistemas reais com duas substâncias difundindo-se em um mesmo meio, serão avaliados três pares de substâncias, cada um pertencente a um dos grupos (Grupo I, II e III) de acordo com a divisão proposta por MARRERO; MASON, 1972, que se baseia em limites de incerteza relacionados à temperatura nas quais os dados experimentais foram obtidos.

Para a construção da animação que apresenta a difusão simultânea de duas substâncias em um mesmo meio, são definidas as variáveis mostradas na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros para a simulação de sistemas reais.

Variável	Tipo	Significado
M	int	Número de <i>walkers</i>
L	int	Tamanho da malha ($2*L+1 \times 2*L+1 \times 2*L+1$)
p1	float	Probabilidade do <i>walker</i> (substância 1) se mover
p2	float	Probabilidade do <i>walker</i> (substância 2) se mover
pinv1	float	Probabilidade do <i>walker</i> (substância 1) não se mover
pinv2	float	Probabilidade do <i>walker</i> (substância 2) não se mover
nsteps	int	Número de intervalos de tempo
Z1	lista de <i>tuples</i> (x, y, z)	Posição dos <i>walkers</i> (substância 1)
Z2	lista de <i>tuples</i> (x, y, z)	Posição dos <i>walkers</i> (substância 2)
noutput	int	Frequência da geração de gráficos/ <i>frames</i>
it	int	Contador de iterações para o tempo
iw	int	Contador de iterações para os <i>walkers</i>

Fonte: O autor, 2022.

Definidas as variáveis, a construção da animação se dá através dos seguintes passos:

1. Definição do número de *walkers* (M) e do tamanho da malha (L);
2. Definição das probabilidades dos *walkers* de cada substância se moverem ($p1$ e $p2$, os valores dos coeficientes de difusão) e cálculo das probabilidades dos *walkers* de cada substância não se moverem ($pinv1$ e $pinv2$);

3. Definição do número de intervalos de tempo (*nsteps*) durante os quais a simulação ocorrerá;
4. Definição das listas de *tuples* que armazenam a posição dos *walkers* de cada substância (*Z1* e *Z2*);
5. Definição da função *animate*, responsável por gerar os gráficos da posição dos *walkers* e atualizar dinamicamente o título do gráfico, considerando o valor de *nsteps*;
6. Definição da função *get_data*, responsável por calcular as novas posições dos *walkers* de ambas as substâncias;
7. Definição da frequência de geração dos gráficos/*frames* (*noutput*);
8. Salvar a animação.

O código utilizado para a geração da animação de sistemas reais está disponível no repositório presente no Anexo A (Código 10).

5.5. COEFICIENTE DE DIFUSÃO VARIÁVEL COM O TEMPO

Para o estudo do coeficiente de difusão variável de acordo com o tempo, é feita uma análise da difusão de íons cálcio em soluções tamponadas, conforme o estudo publicado por RUEANGKHAM; MODCHANG; TRIAMPO, 2020. A determinação do valor do coeficiente de difusão ao decorrer do tempo é realizada utilizando a equação proposta por RUEANGKHAM; MODCHANG; TRIAMPO, 2020, a qual apresenta o coeficiente de difusão como sendo dependente do tempo de acordo com uma lei de potência:

$$D_{ins}(t) = D_{ins} * t^{\alpha-1} \quad (31)$$

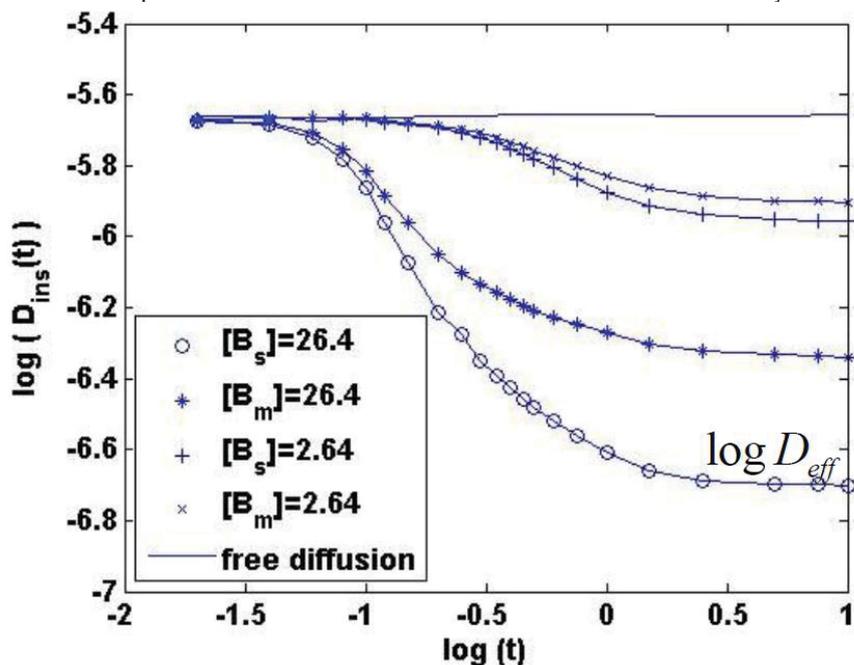
Aplicando o logaritmo em ambos os lados da equação:

$$\log D_{ins}(t) = \log D_{ins} + (\alpha - 1) * \log t \quad (32)$$

Desta forma, é possível estabelecer uma correlação linear entre $\log D_{ins}(t)$ e $\log t$, onde o coeficiente angular é igual a $1-\alpha$. Os dados obtidos experimentalmente

a partir de duas concentrações distintas da solução tamponada, tanto em fase estacionária como em fase móvel, estão apresentados na Figura 24.

Figura 24. Valores experimentais da difusão de íons cálcio através de soluções tamponadas.



Fonte: RUEANGKHAM; MODCHANG; TRIAMPO, 2020.

A obtenção dos valores de $\log D_{ins}(t)$ e $\log t$ para o cálculo parâmetro α , denominado coeficiente de decaimento, através de regressão linear é feita com o auxílio do software livre Pega Ponto, desenvolvido pelo Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Nesta regressão, são desconsiderados os primeiros e os últimos pontos de cada curva, pois nestas regiões o valor de $\log D_{ins}(t)$ se mantém aproximadamente constante, ou seja, o valor de α é igual a 1.

Para a construção da animação que apresenta a difusão dos íons cálcio com coeficiente de difusão variável com o tempo, são definidas as variáveis mostradas na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros para a simulação com coeficiente de difusão variável.

Variável	Tipo	Significado
M	int	Número de <i>walkers</i>
L	int	Tamanho da malha ($2*L+1 \times 2*L+1 \times 2*L+1$)
p	float	Probabilidade variável do <i>walker</i> se mover
p0	float	Valor inicial da probabilidade do <i>walker</i> se mover
pinv	float	Probabilidade do <i>walker</i> não se mover
alpha	float	Fator de decaimento do coeficiente de difusão
nsteps	int	Número de intervalos de tempo
Z	lista de <i>tuples</i> (x, y, z)	Posição dos <i>walkers</i>
noutput	int	Frequência da geração de gráficos/ <i>frames</i>
it	int	Contador de iterações para o tempo
iw	int	Contador de iterações para os <i>walkers</i>

Fonte: O autor, 2022.

Definidas as variáveis, a construção da animação se dá através dos seguintes passos:

1. Definição do número de *walkers* (*M*) e do tamanho da malha (*L*);
2. Definição da probabilidade do *walker* se mover (*p*) e cálculo da probabilidade do *walker* não se mover (*pinv*);
3. Definição do número de intervalos de tempo (*nsteps*) durante os quais a simulação ocorrerá;
4. Definição do fator de decaimento do coeficiente de difusão (*alpha*);
5. Definição da lista de *tuples* que armazena a posição dos *walkers* (*Z*);
6. Definição da função *animate*, responsável por gerar os gráficos da posição dos *walkers*, atualizar dinamicamente o título do gráfico, considerando o valor de *nsteps* e recalculando o valor de *p* com base nos valores de *it* e *alpha*;
7. Definição da função *get_data*, responsável por calcular as novas posições dos *walkers*;
8. Definição da frequência de geração dos gráficos/*frames* (*noutput*);
9. Salvar a animação.

Os códigos utilizados para a geração das animações com coeficiente de difusão variável estão disponíveis no repositório presente no Anexo A (Códigos 11 e 12).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão apresentados e discutidos os resultados obtidos, em ordem crescente de complexidade dos estudos realizados. Desta forma, os primeiros resultados apresentados serão as comparações entre difusão e *random walk* em uma dimensão, seguidos das comparações em duas dimensões, *random walk* em três dimensões, a simulação de sistemas reais e por fim considerando o coeficiente de difusão variável com o tempo.

Dentro destas seções, serão propostos diferentes casos, nos quais algumas das variáveis são alteradas, de forma a explorar as implicações dos valores atribuídos às variáveis nos resultados, bem como os limites do modelo empregado. No caso das animações, serão separados *frames* específicos para a visualização dos resultados.

6.1. COMPARAÇÃO EM UMA DIMENSÃO

6.1.1. Histogramas

6.1.1.1. Caso I: $M = 10000$, $p = 0,1$

Para este caso, é proposto um conjunto de 10000 *walkers* que se movem com probabilidade igual a 0,1. Ou seja, a cada instante de tempo, os *walkers* possuem 10% de chance de se moverem para a esquerda, 10% de chance de se moverem para a direita e 80% de chance de não se moverem. Os valores atribuídos para as variáveis na simulação deste caso estão apresentados na Tabela 8.

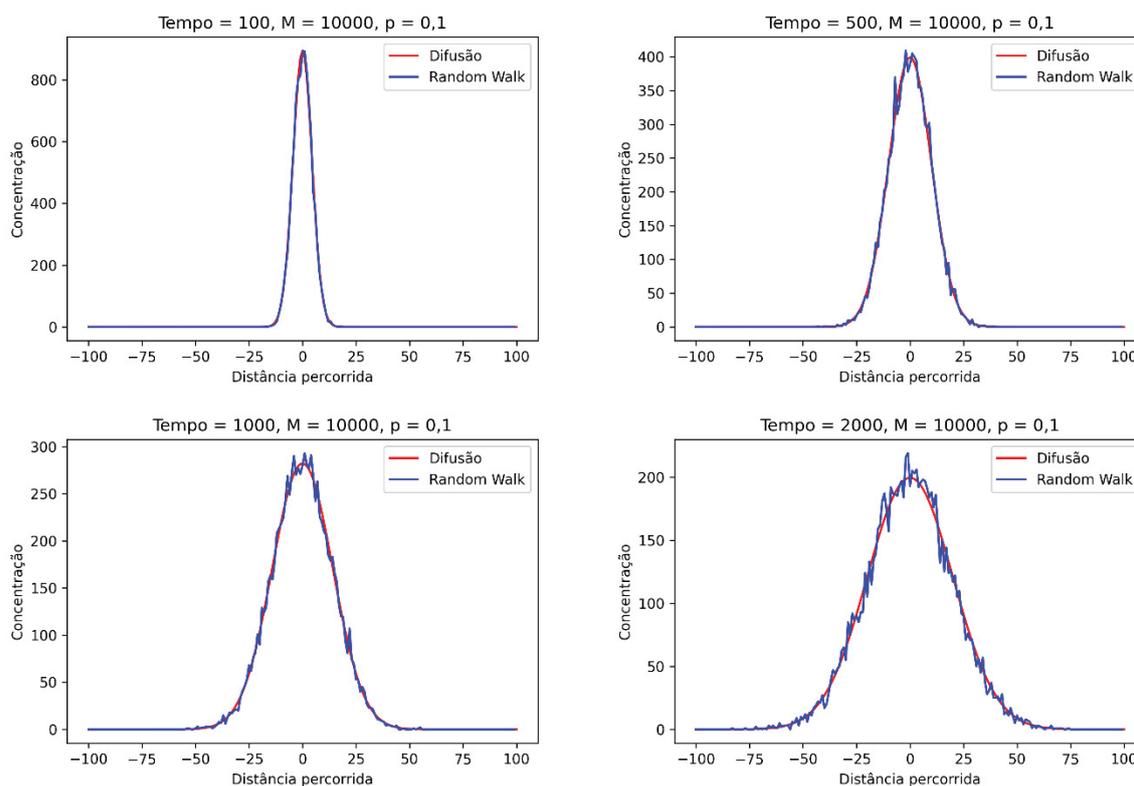
Tabela 8. Valores atribuídos para as variáveis no Caso I da comparação em uma dimensão.

Variável	Valor
M	10000
L	100
p	0,1
nsteps	2001
noutput	100

Fonte: O autor, 2022.

Com isto, foram gerados os histogramas a cada 100 intervalos de tempo. Os histogramas correspondentes aos instantes de tempo 100, 500, 1000 e 2000 são mostrados na Figura 25.

Figura 25. Histogramas do Caso I da comparação em uma dimensão para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.



Fonte: O autor, 2022.

A partir destes histogramas, é possível observar que o modelo da *random walk* se aproxima bastante do resultado previsto pela equação de difusão, que pode ser entendido como uma distribuição normal centrada em $x = 0$ (posição inicial dos *walkers*), e conforme os intervalos de tempo são percorridos, os *walkers* passam a ocupar as demais posições da malha em maior número.

É importante ressaltar que o resultado previsto pelo modelo da *random walk* apresenta um certo nível de ruído, tendo em vista que se trata de uma modelagem discreta, ou seja, não contempla posições não-inteiras e concentrações (número de *walkers*) não-inteiros. Uma das formas de minimizar este ruído consiste no aumento do número de *walkers*.

6.1.1.2. Caso II: $M = 100000$, $p = 0,1$

Para este caso, é proposto um conjunto de 10000 *walkers* que se movem com probabilidade igual a 0,1. Os valores atribuídos para as variáveis na simulação deste caso estão apresentados na Tabela 9.

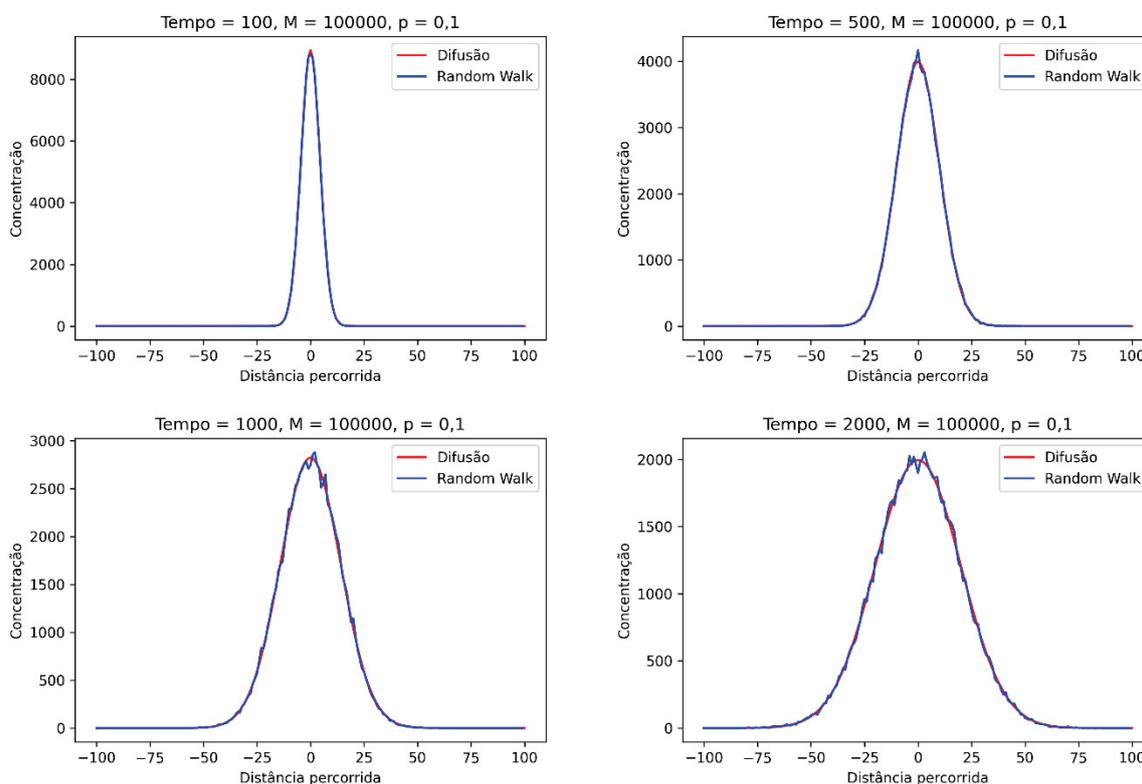
Tabela 9. Valores atribuídos para as variáveis no Caso II da comparação em uma dimensão.

Variável	Valor
M	100000
L	100
p	0,1
nsteps	2001
noutput	100

Fonte: O autor, 2022.

Com isto, foram gerados os histogramas a cada 100 intervalos de tempo. Os histogramas correspondentes aos instantes de tempo 100, 500, 1000 e 2000 são mostrados na Figura 26.

Figura 26. Histogramas do Caso II da comparação em uma dimensão para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.



Fonte: O autor, 2022.

A partir destes histogramas, é possível observar que o modelo da *random walk* passou a apresentar menos ruído, em comparação com o Caso I, sendo assim uma melhor aproximação ao resultado previsto pela equação de difusão.

6.1.1.3. Caso III: $M = 100000$, $p = 0,3$

Para este caso, é proposto um conjunto de 100000 *walkers* que se movem com probabilidade igual a 0,3. Ou seja, a cada instante de tempo, os *walkers* possuem 30% de chance de se moverem para a esquerda, 30% de chance de se moverem para a direita e 40% de chance de não se moverem. Os valores atribuídos para as variáveis na simulação deste caso estão apresentados na Tabela 10.

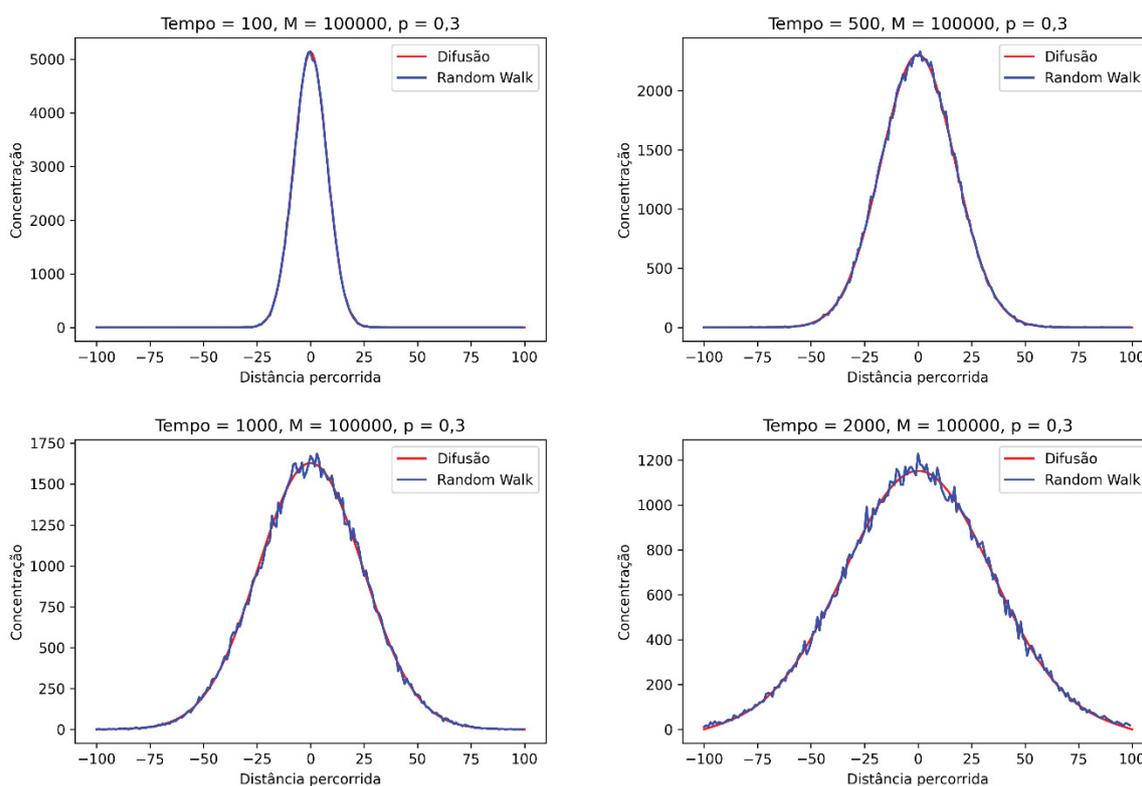
Tabela 10. Valores atribuídos para as variáveis no Caso III da comparação em uma dimensão.

Variável	Valor
M	100000
L	100
p	0,3
nsteps	2001
noutput	100

Fonte: O autor, 2022.

Com isto, foram gerados os histogramas a cada 100 intervalos de tempo. Os histogramas correspondentes aos instantes de tempo 100, 500, 1000 e 2000 são mostrados na Figura 27.

Figura 27. Histogramas do Caso III da comparação em uma dimensão para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.



Fonte: O autor, 2022.

A partir destes histogramas, é possível observar que o modelo da *random walk* voltou a apresentar um ruído mais significativo. Além disto, a distribuição normal apresentada pelos histogramas distancia-se da origem mais rapidamente em comparação aos Casos I e II.

Estes dois fenômenos são uma consequência direta do aumento do valor da probabilidade p , tendo em vista que neste caso os *walkers* apresentam, em geral, uma movimentação maior do que a registrada nos casos anteriores, e isto faz com que o modelo da *random walk* volte a apresentar uma maior imprecisão. Novamente, este problema pode ser minimizado com o aumento do número de *walkers*.

6.1.1.4. Caso IV: $M = 500000$, $p = 0,3$

Para este caso, é proposto um conjunto de 500000 *walkers* que se movem com probabilidade igual a 0,3. Os valores atribuídos para as variáveis na simulação deste caso estão apresentados na Tabela 11.

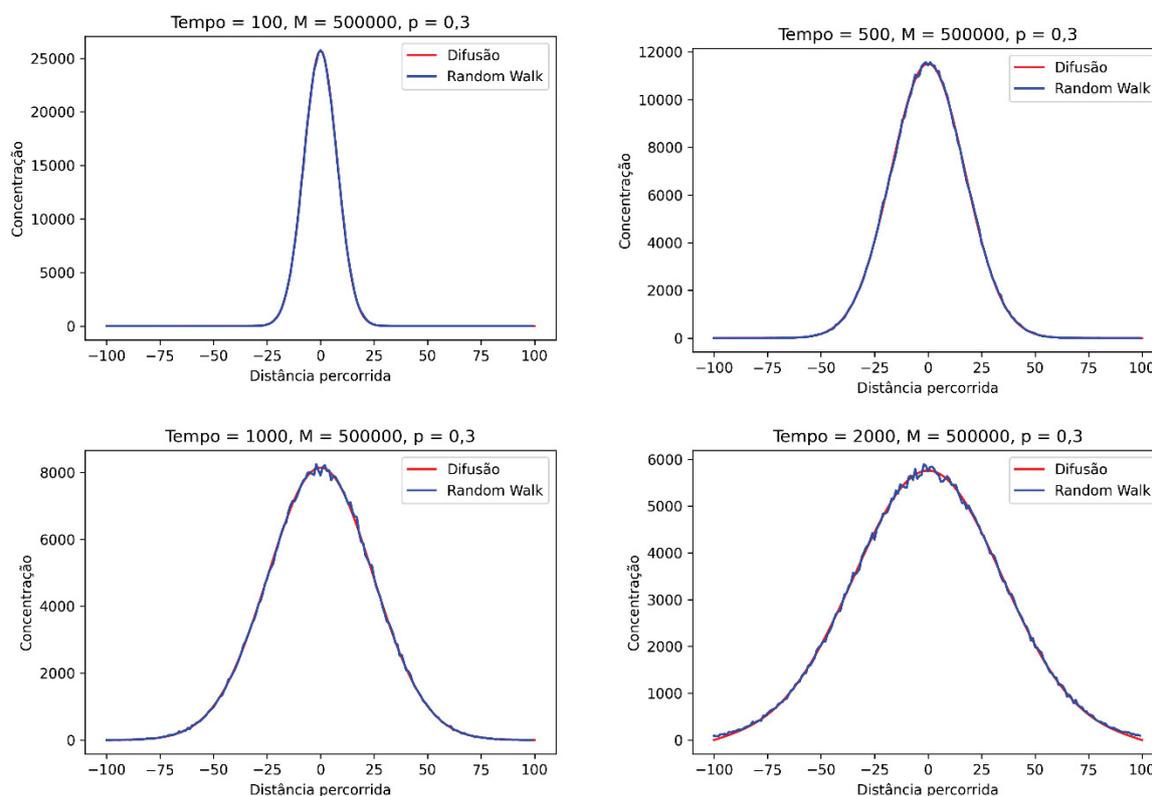
Tabela 11. Valores atribuídos para as variáveis no Caso IV da comparação em uma dimensão.

Variável	Valor
M	500000
L	100
p	0,3
nsteps	2001
noutput	100

Fonte: O autor, 2022.

Com isto, foram gerados os histogramas a cada 100 intervalos de tempo. Os histogramas correspondentes aos instantes de tempo 100, 500, 1000 e 2000 são mostrados na Figura 28.

Figura 28. Histogramas do Caso IV da comparação em uma dimensão para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.



Fonte: O autor, 2022.

A partir destes histogramas, é possível observar que, conforme esperado, o ruído presente no modelo da *random walk* diminuiu significativamente. Entretanto, a simulação do movimento de 500000 *walkers* demonstrou ser muito mais lenta: cerca de 2 horas de duração, contra menos de 30 minutos dos demais casos.

6.1.1.5. Caso V: $M = 100000$, $p = 0,5$

Para este caso, é proposto um conjunto de 100000 *walkers* que se movem com probabilidade igual a 0,5. Ou seja, a cada instante de tempo, os *walkers* possuem 50% de chance de se moverem para a esquerda, 50% de chance de se moverem para a direita e 0% de chance de não se moverem. Os valores atribuídos para as variáveis na simulação deste caso estão apresentados na Tabela 12.

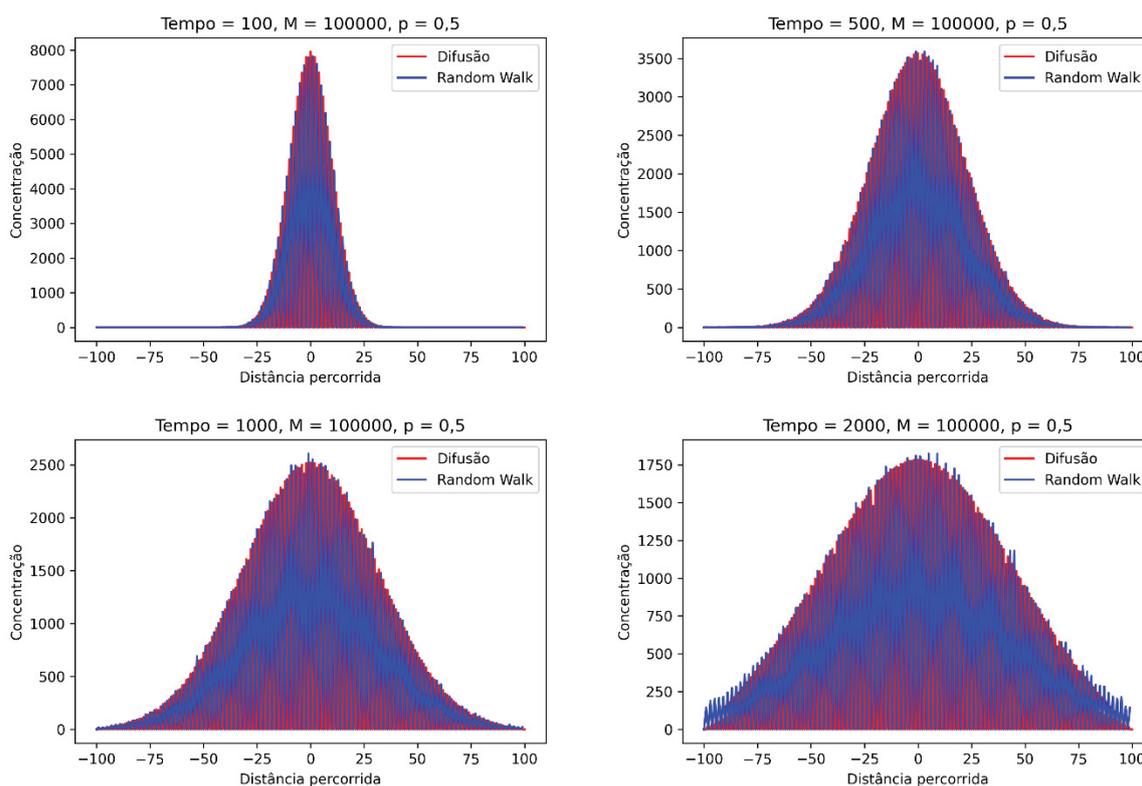
Tabela 12. Valores atribuídos para as variáveis no Caso V da comparação em uma dimensão.

Variável	Valor
M	100000
L	100
p	0,5
nsteps	2001
noutput	100

Fonte: O autor, 2022.

Com isto, foram gerados os histogramas a cada 100 intervalos de tempo. Os histogramas correspondentes aos instantes de tempo 100, 500, 1000 e 2000 são mostrados na Figura 29.

Figura 29. Histogramas do Caso V da comparação em uma dimensão para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.



Fonte: O autor, 2022.

A partir destes histogramas, é possível observar que tanto o modelo da *random walk* como a equação de difusão apresentam comportamentos incompatíveis com o esperado, pelo fato de que não existe nenhuma chance dos *walkers* não se moverem.

Isto faz com que os resultados previstos pela equação de difusão também se tornem discretizados, o que não é um comportamento desejado num modelo que por definição é contínuo. Com isto, fica evidente que esta comparação possui, como uma de suas restrições, o valor de p ser necessariamente inferior a 0,5.

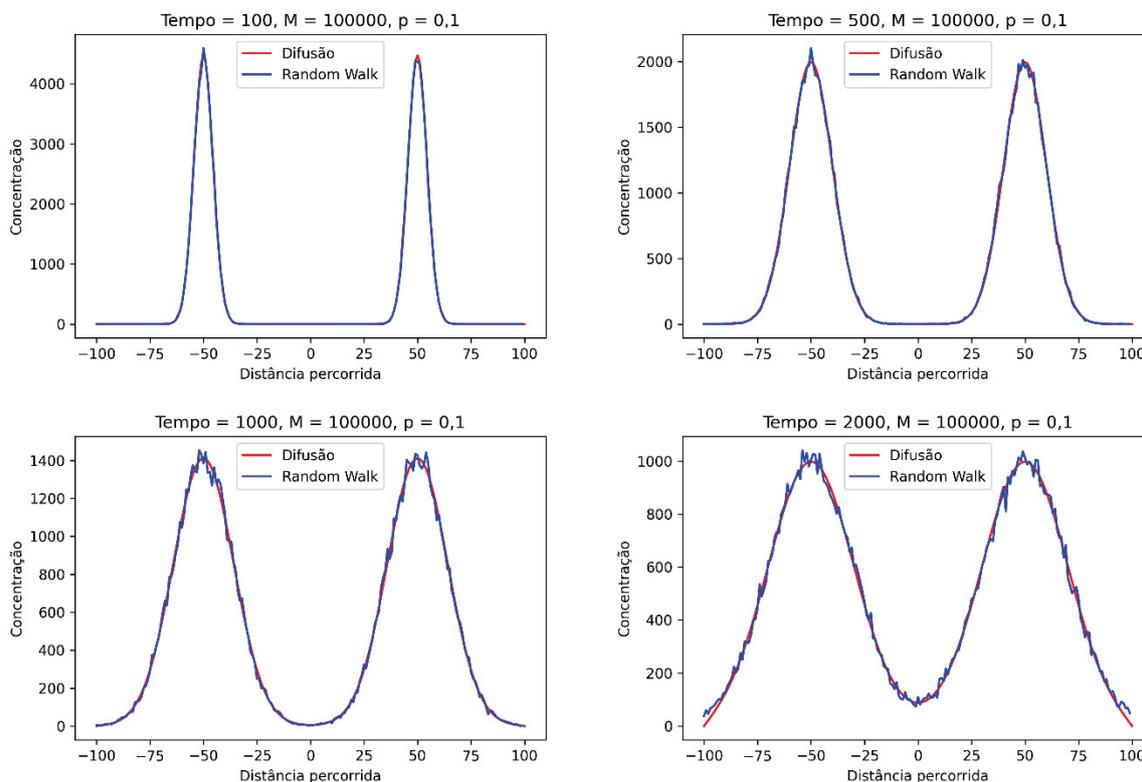
6.1.1.6. Caso VI: Walkers em -50 e +50, $M = 100000$, $p = 0,1$

Para este caso, é proposto um conjunto de 100000 *walkers* que se movem com probabilidade igual a 0,1. Entretanto, diferentemente dos casos anteriores, os *walkers* não iniciam em $x = 0$, e são divididos entre as posições $x = 50$ e $x = -50$ numa mesma proporção.

Os valores atribuídos às variáveis foram iguais aos do Caso II, porém tanto o vetor responsável por armazenar a posição dos *walkers* como a matriz responsável por armazenar as concentrações calculadas pela equação de difusão foram definidos de forma a representar esta nova condição.

Com isto, foram gerados os histogramas a cada 100 intervalos de tempo. Os histogramas correspondentes aos instantes de tempo 100, 500, 1000 e 2000 são mostrados na Figura 30.

Figura 30. Histogramas do Caso VI da comparação em uma dimensão para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.



Fonte: O autor, 2022.

A partir destes histogramas, é possível observar que os dois picos de concentração vão se dispersando ao longo do tempo, e os *walkers* passam a ocupar todas as posições da malha. De forma análoga aos demais casos, o modelo da *random walk* apresenta um certo nível de ruído.

6.1.2. Animações

6.1.2.1. Caso VII: Walkers em 0, $M = 100$

Para este caso, é proposto um conjunto de 100 *walkers* iniciados na posição $x = 0$ que se movem com probabilidade igual a 0,1. Os valores atribuídos para as variáveis na simulação deste caso estão apresentados na Tabela 13.

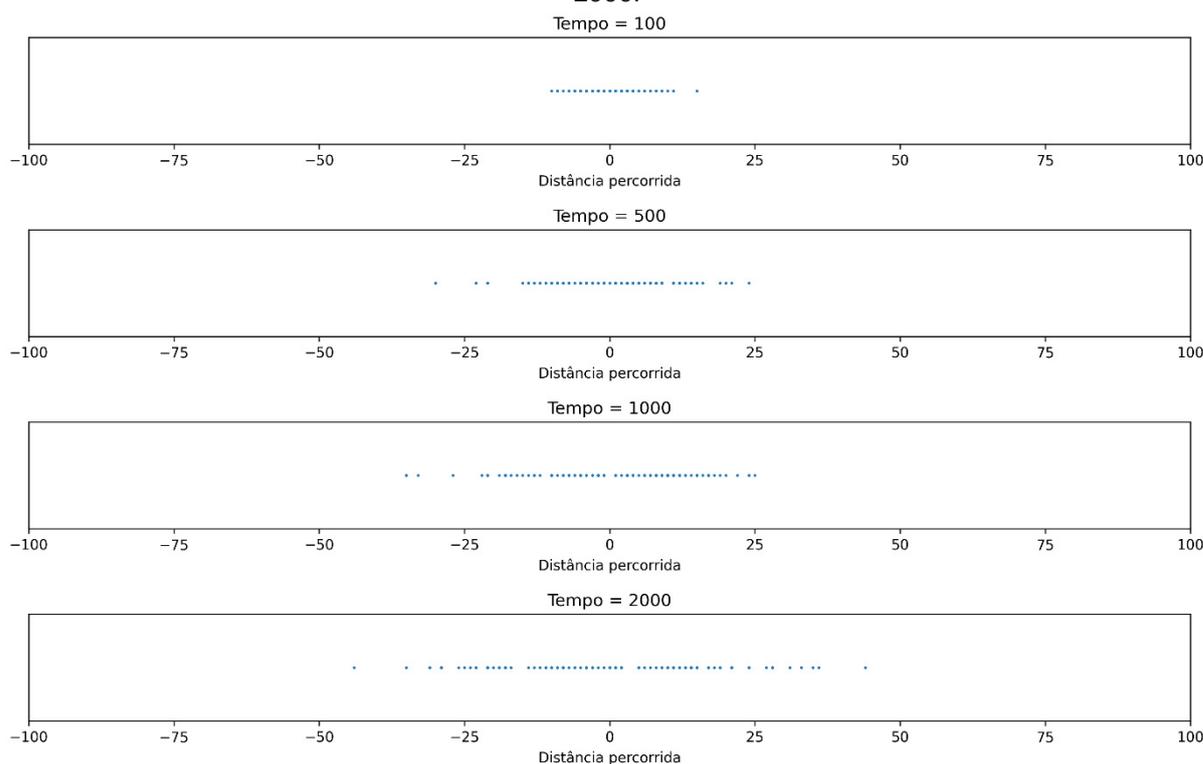
Tabela 13. Valores atribuídos para as variáveis no Caso VII da comparação em uma dimensão.

Variável	Valor
M	100
L	100
p	0,1
nsteps	2001
noutput	5

Fonte: O autor, 2022.

Com isto, foi gerada a animação que apresenta a movimentação dos *walkers*, com um novo *frame* sendo gerado a cada 5 intervalos de tempo. Os *frames* correspondentes aos instantes de tempo 100, 500, 1000 e 2000 são mostrados na Figura 31.

Figura 31. *Frames* do Caso VII da comparação em uma dimensão para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.



Fonte: O autor, 2022.

É possível observar que, inicialmente, os *walkers* ocupam majoritariamente as posições próximas a $x = 0$, e conforme são percorridos os intervalos de tempo, passam a ocupar posições mais distantes da origem. Desta forma, fica estabelecido

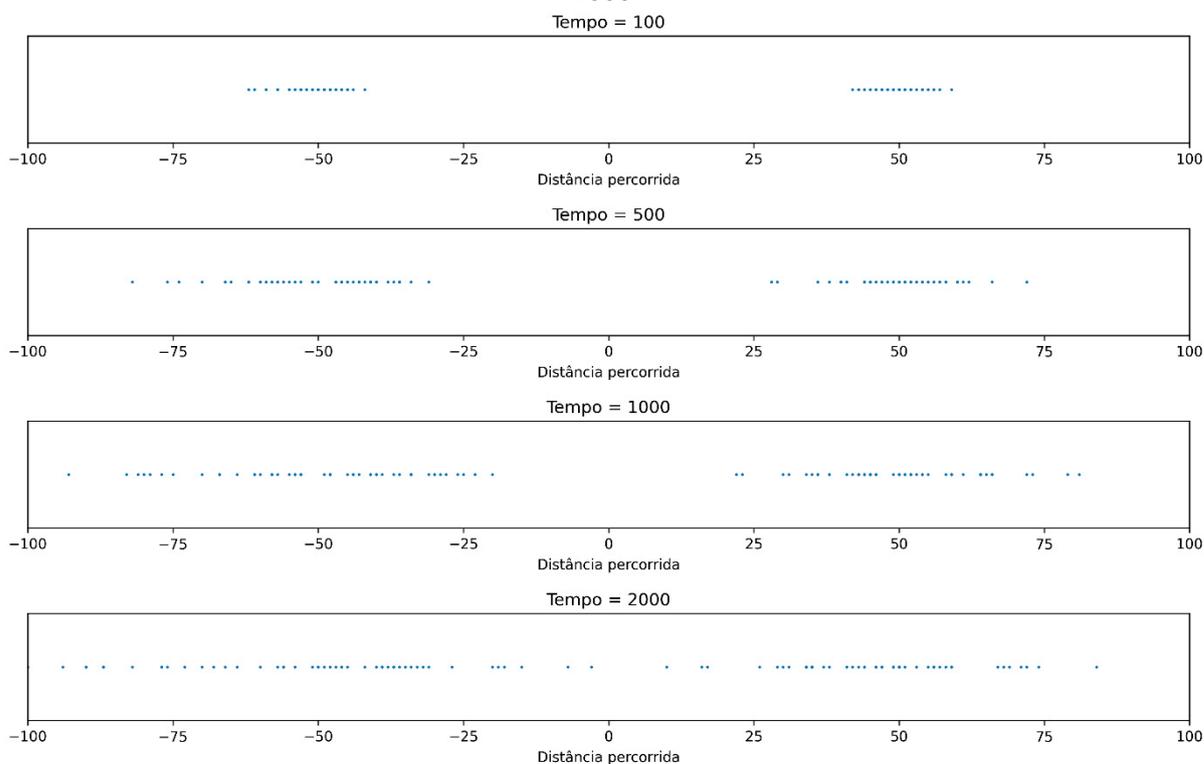
um modelo capaz de estimar a movimentação de um conjunto de *walkers* ao longo de uma malha unidimensional.

6.1.2.2. Caso VIII: Walkers em -50 e +50, $M = 100$

Para este caso, é proposto um conjunto de 100 *walkers* que se movem com probabilidade igual a 0,1. Entretanto, diferentemente do Caso VII, os *walkers* não iniciam em $x = 0$, e são divididos entre as posições $x = 50$ e $x = -50$ numa mesma proporção. Os valores atribuídos às variáveis foram iguais aos do Caso VII, porém o vetor responsável por armazenar a posição dos *walkers* foi definido de forma a representar esta nova condição.

Com isto, foi gerada a animação que apresenta a movimentação dos *walkers*, com um novo *frame* sendo gerado a cada 5 intervalos de tempo. Os *frames* correspondentes aos instantes de tempo 100, 500, 1000 e 2000 são mostrados na Figura 32.

Figura 32. *Frames* do Caso VIII da comparação em uma dimensão para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.



Fonte: O autor, 2022.

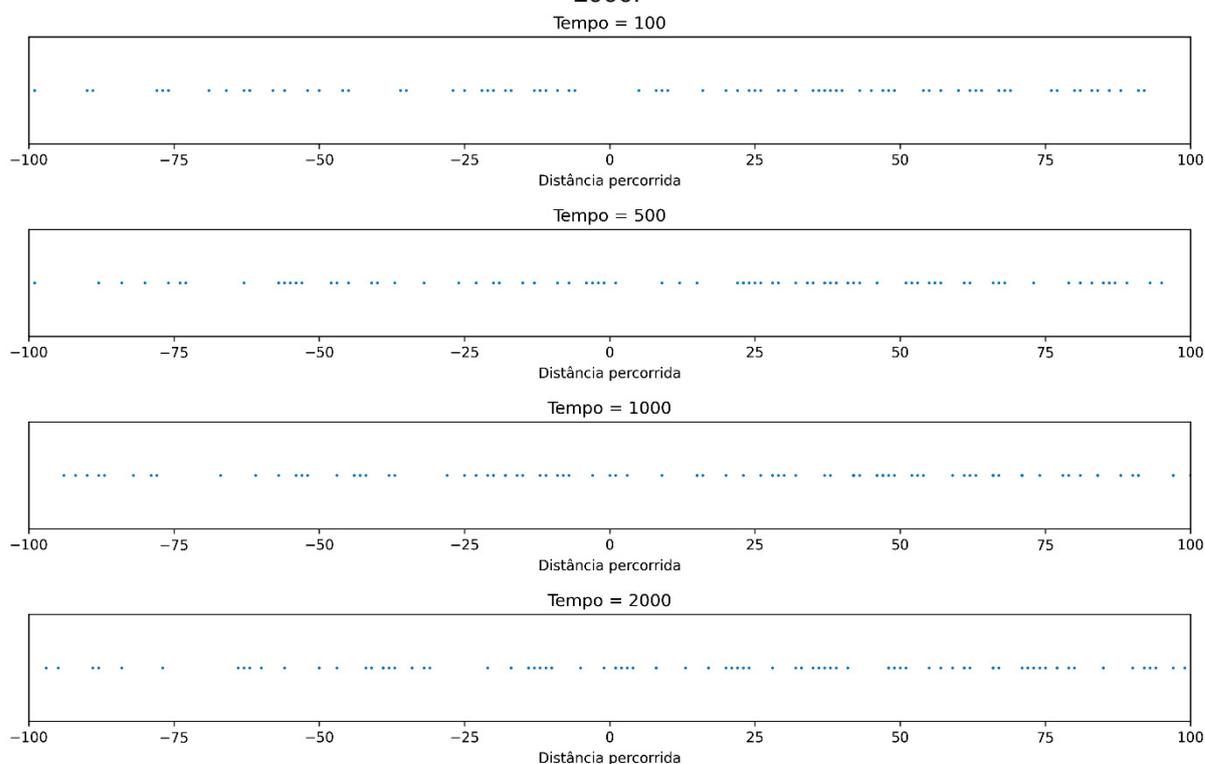
É possível observar que, neste caso, os *walkers* se aproximam bastante das extremidades da malha, em virtude das posições iniciais nas quais foram colocados, sendo que alguns *walkers* chegam a exceder os limites mostrados graficamente.

6.1.2.3. Caso IX: Walkers em posições aleatórias, $M = 100$

Para este caso, é proposto um conjunto de 100 *walkers* que se movem com probabilidade igual a 0,1. Entretanto, diferentemente dos Casos VII e VIII, os *walkers* iniciam em posições aleatórias ao longo da malha. Os valores atribuídos às variáveis foram iguais aos do Caso VII, porém o vetor responsável por armazenar a posição dos *walkers* foi definido com valores gerados aleatoriamente entre -100 e +100, de forma a representar esta nova condição.

Com isto, foi gerada a animação que apresenta a movimentação dos *walkers*, com um novo *frame* sendo gerado a cada 5 intervalos de tempo. Os *frames* correspondentes aos instantes de tempo 100, 500, 1000 e 2000 são mostrados na Figura 33.

Figura 33. Frames do Caso IX da comparação em uma dimensão para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.



Fonte: O autor, 2022.

Neste caso, como existem *walkers* iniciando muito próximos das extremidades da malha, a ocorrência de *walkers* que excedem os limites gráficos é muito maior. Uma alternativa para contornar este problema é a implementação de um efeito que simule a presença de paredes nas extremidades da malha.

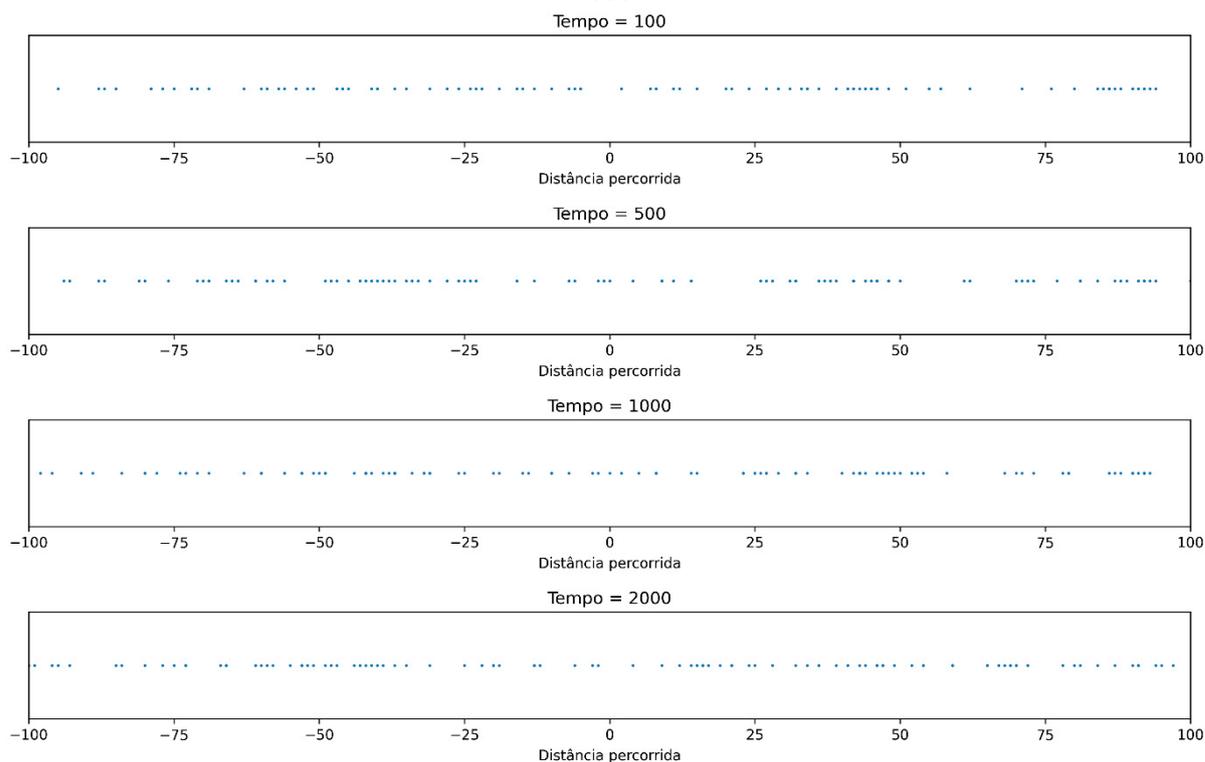
6.1.2.4. Caso X: Walkers em posições aleatórias, $M = 100$, malha com paredes

Para este caso, é proposto um conjunto de 100 *walkers* que se movem com probabilidade igual a 0,1. De forma análoga ao Caso IX, os *walkers* iniciam em posições aleatórias ao longo da malha, porém existem condicionais responsáveis por impedir que os *walkers* excedam os limites da malha (+100 e -100).

Quando um *walker* na posição +100 recebe um deslocamento para a direita (+101), a condicional atua para que ele se mova para a esquerda (+99), e quando um *walker* na posição -100 recebe um deslocamento para a esquerda (-101), a condicional atua para que ele se mova para a direita (-99), num efeito que simula uma malha cercada por paredes.

Com isto, foi gerada a animação que apresenta a movimentação dos *walkers*, com um novo *frame* sendo gerado a cada 5 intervalos de tempo. Os *frames* correspondentes aos instantes de tempo 100, 500, 1000 e 2000 são mostrados na Figura 34.

Figura 34. *Frames* do Caso X da comparação em uma dimensão para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.



Fonte: O autor, 2022.

Neste caso, é possível observar que não há mais nenhum *walker* excedendo os limites da malha, comprovando que as condicionais implementadas na simulação forneceram o resultado esperado.

6.2. COMPARAÇÃO EM DUAS DIMENSÕES

6.2.1. Histogramas

6.2.1.1. Caso I: $M = 100000$, $p = 0,1$

Para este caso, é proposto um conjunto de 100000 *walkers* que se movem com probabilidade igual a 0,1. Os valores atribuídos para as variáveis na simulação deste caso estão apresentados na Tabela 14.

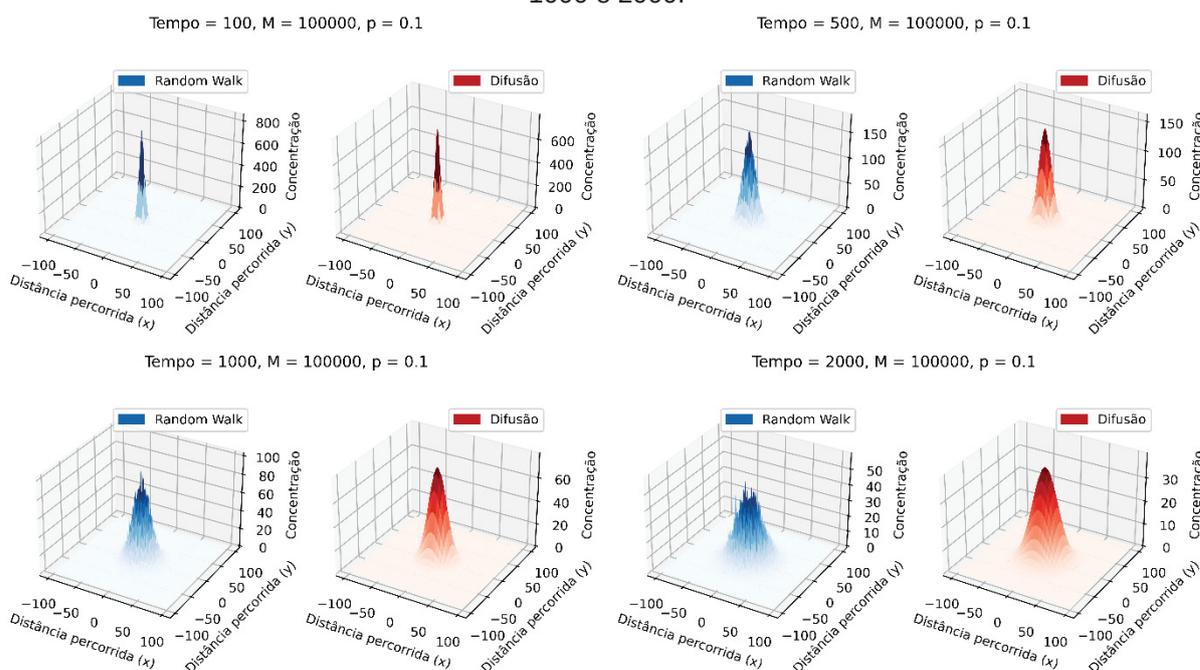
Tabela 14. Valores atribuídos para as variáveis no Caso I da comparação em duas dimensões.

Variável	Valor
M	100000
L	100
p	0,1
nsteps	2001
noutput	100

Fonte: O autor, 2022.

Com isto, foram gerados os histogramas a cada 100 intervalos de tempo. Os histogramas correspondentes aos instantes de tempo 100, 500, 1000 e 2000 são mostrados na Figura 35.

Figura 35. Histogramas do Caso I da comparação em duas dimensões para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.



Fonte: O autor, 2022.

Neste caso, as superfícies geradas não são exibidas de forma sobreposta, para facilitar a visualização. A partir destes histogramas, é possível observar o modelo de *random walk* apresenta resultados próximos da equação de difusão, embora ainda apresente ruído, a exemplo do que aconteceu na comparação em uma dimensão. De forma análoga, uma das maneiras de minimizar este ruído consiste em aumentar o número de *walkers*.

Ao contrário do que se esperava, a comparação em duas dimensões foi mais rápida do que a comparação em uma dimensão. Isto pode ser explicado pela mudança na forma de armazenamento da posição dos *walkers*, com o uso de uma lista de *tuples* em vez de um vetor. Além disto, o uso da biblioteca *random* para a geração de números aleatórios no lugar da função *np.random.rand* também contribui para a velocidade da simulação.

6.2.1.2. Caso II: $M = 1000000$, $p = 0,1$

Para este caso, é proposto um conjunto de 1000000 *walkers* que se movem com probabilidade igual a 0,1. Os valores atribuídos para as variáveis na simulação deste caso estão apresentados na Tabela 15.

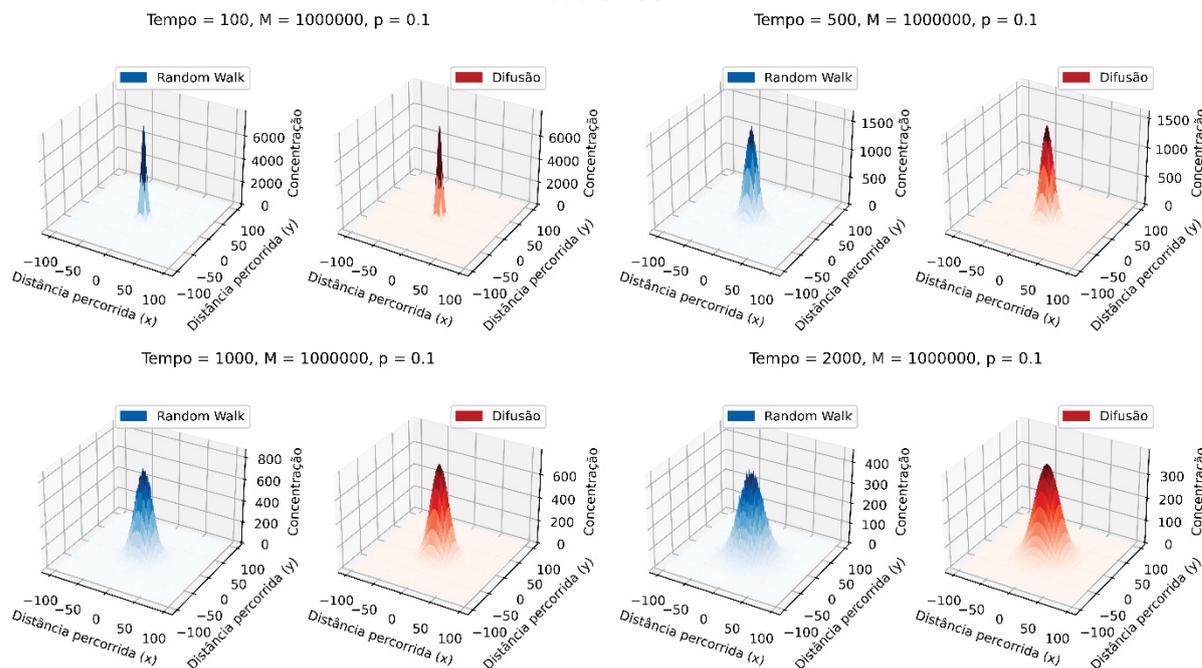
Tabela 15. Valores atribuídos para as variáveis no Caso II da comparação em duas dimensões.

Variável	Valor
M	1000000
L	100
p	0,1
nsteps	2001
noutput	100

Fonte: O autor, 2022.

Com isto, foram gerados os histogramas a cada 100 intervalos de tempo. Os histogramas correspondentes aos instantes de tempo 100, 500, 1000 e 2000 são mostrados na Figura 36.

Figura 36. Histogramas do Caso II da comparação em duas dimensões para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.



Fonte: O autor, 2022.

A partir destes histogramas, é possível observar que, a exemplo do que aconteceu na comparação em uma dimensão, o aumento no número de *walkers* foi capaz de diminuir significativamente o ruído nos resultados obtidos.

6.2.2. Animação

Para esta animação, é proposto um conjunto de 100 *walkers* iniciados na posição (0,0) que se movem com probabilidade igual a 0,1. Os valores atribuídos para as variáveis na simulação deste caso estão apresentados na Tabela 16.

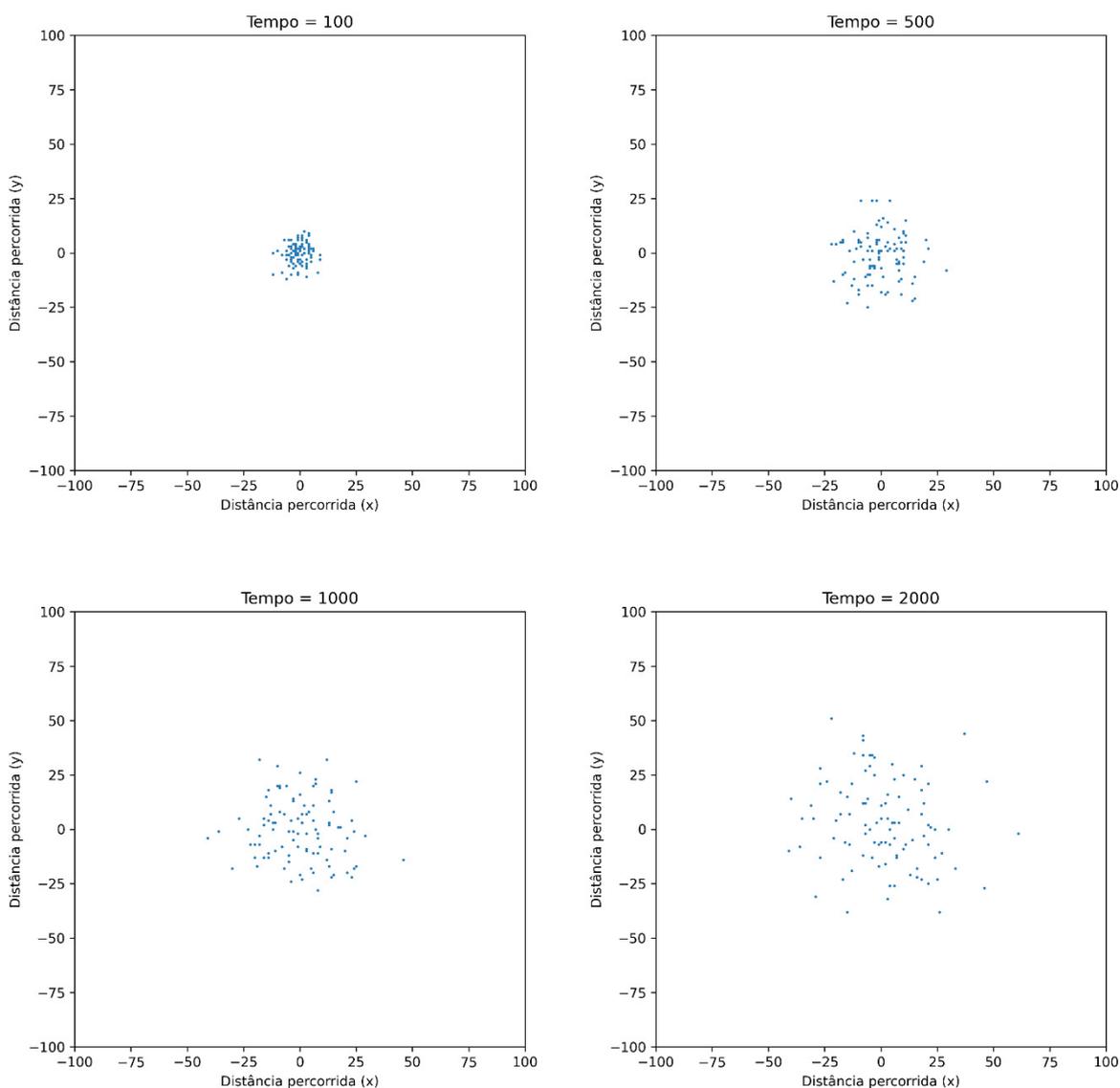
Tabela 16. Valores atribuídos para as variáveis na animação da comparação em duas dimensões.

Variável	Valor
M	100
L	100
p	0,1
nsteps	2001
noutput	5

Fonte: O autor, 2022.

Com isto, foi gerada a animação que apresenta a movimentação dos *walkers*, com um novo *frame* sendo gerado a cada 5 intervalos de tempo. Os *frames* correspondentes aos instantes de tempo 100, 500, 1000 e 2000 são mostrados na Figura 37.

Figura 37. *Frames* da comparação em duas dimensões para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.



Fonte: O autor, 2022.

Desta forma, fica estabelecido um modelo capaz de estimar a movimentação de um conjunto de *walkers* ao longo de uma malha bidimensional.

6.3. RANDOM WALK EM TRÊS DIMENSÕES

Para esta animação, é proposto um conjunto de 100 *walkers* iniciados na posição (0,0,0) que se movem com probabilidade igual a 0,1. Os valores atribuídos para as variáveis na simulação deste caso estão apresentados na Tabela 17.

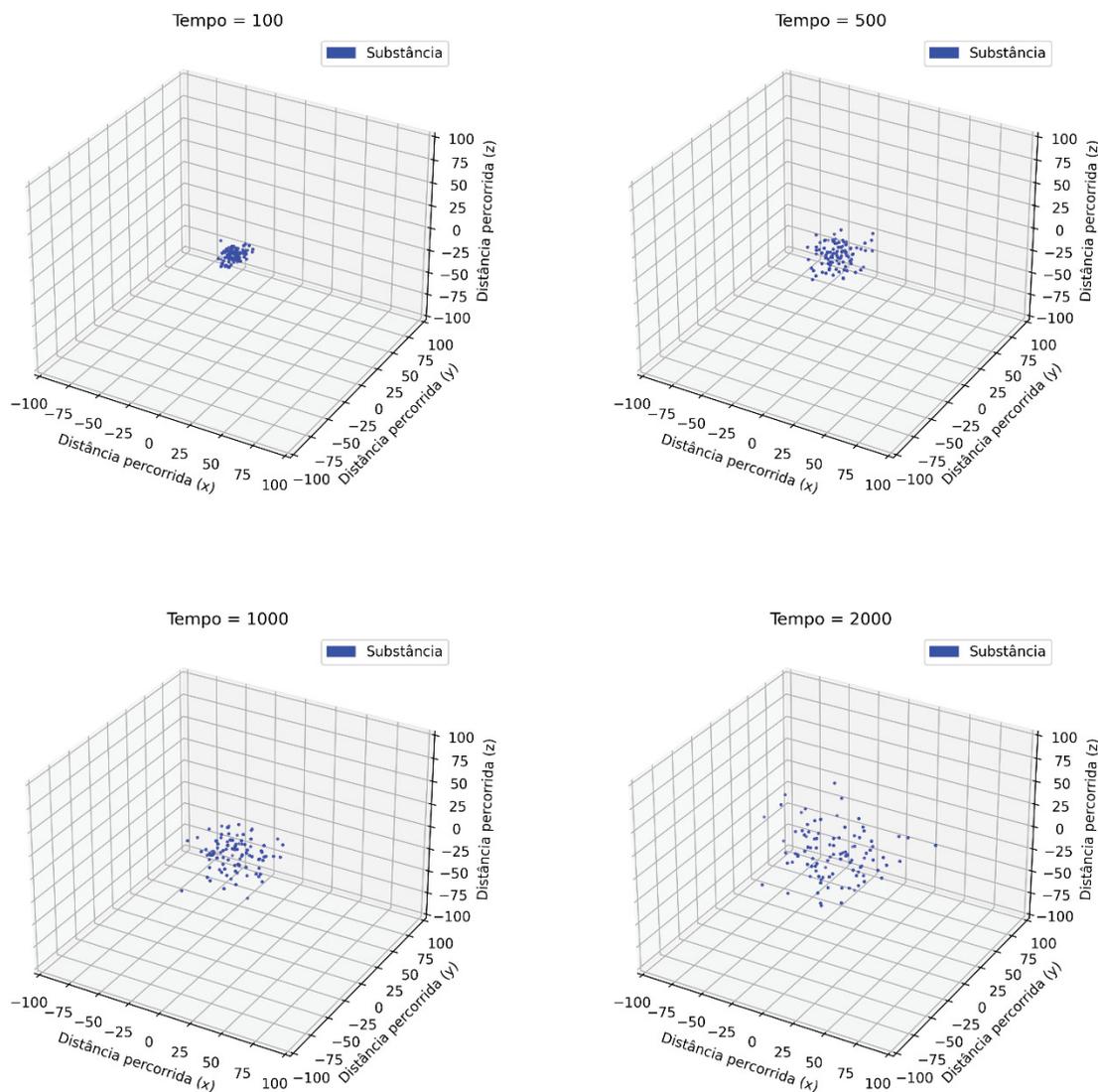
Tabela 17. Valores atribuídos para as variáveis na animação da *random walk* em três dimensões.

Variável	Valor
M	100
L	100
p	0,1
nsteps	2001
noutput	5

Fonte: O autor, 2022.

Com isto, foi gerada a animação que apresenta a movimentação dos *walkers*, com um novo *frame* sendo gerado a cada 5 intervalos de tempo. Os *frames* correspondentes aos instantes de tempo 100, 500, 1000 e 2000 são mostrados na **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

Figura 38. Frames da comparação em três dimensões para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.



Fonte: O autor, 2022.

Desta forma, fica então estabelecido um modelo capaz de calcular a movimentação de um conjunto de *walkers* dentro de um espaço tridimensional, que pode ser utilizado para estudar o comportamento de sistemas reais. Considerando que os resultados das comparações em uma e duas dimensões trouxeram resultados que, em sua maioria, foram satisfatórios, é possível obter uma aproximação um processo de difusão utilizando o modelo da *random walk*.

6.4. APLICAÇÃO EM SISTEMAS REAIS

Serão estudados três sistemas reais, escolhidos com base na divisão proposta por MARRERO; MASON, 1972, com base em limites de incerteza dos valores do coeficiente de difusão. Para a representação dos sistemas escolhidos, serão utilizados os coeficientes de difusão compilados originalmente por vários autores, tais como HIRSCHFELDER; CURTISS; BIRD, 1954, REID; SHERWOOD, 1958 e SVEHLA, 1962, e apresentados por HINES; MADDOX, 1985 e WELTY et al., 2008. Quando necessário, será realizada a correção do valor tabelado para uma temperatura diferente utilizando os parâmetros de Lennard-Jones, também tabelados por SHERWOOD; PIGFORD, 1975.

A Tabela 18 mostra os sistemas escolhidos para cada um dos grupos, bem como os coeficientes de difusão utilizados nas simulações e as temperaturas nas quais foram obtidos.

Tabela 18. Casos estudados na simulação de sistemas reais.

Grupo	Meio	Substâncias	$D_{a,b}$ (cm ² /s)	T (K)
I	Argônio	Hélio	0,641	273
		Neônio	0,329	293
II	Dióxido de carbono	Hidrogênio	0,550	273
		Nitrogênio	0,165	298
III	Oxigênio	Monóxido de carbono	0,185	273
		Hidrogênio	0,651	273

Fonte: O autor, 2022.

6.4.1. Grupo I

Neste caso, os coeficientes de difusão se referem a temperaturas diferentes (273 K para o par hélio-argônio e 293 K para o par neônio-argônio), logo faz-se necessária a utilização dos parâmetros de Lennard-Jones para a correção de um dos valores. Será ajustado o coeficiente de difusão do par hélio-argônio para a temperatura de 293 K. Os parâmetros de Lennard-Jones para o par hélio-argônio estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19. Parâmetros de Lennard-Jones para o Grupo I.

Substância	ϵ_A/κ
Hélio	10,22
Argônio	124

Fonte: SHERWOOD; PIGFORD, 1975.

Com isto, é calculado o valor de ϵ_{AB}/κ :

$$\frac{\epsilon_{AB}}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon_A}{\kappa} * \frac{\epsilon_B}{\kappa}} = \sqrt{10,22 * 124} = 35,59888$$

Para $T_1 = 273$ K e $T_2 = 293$ K:

$$\frac{\epsilon_{AB}}{\kappa T_1} = \frac{35,59888}{273} = 0,130399$$

$$\frac{\kappa T_1}{\epsilon_{AB}} = 7,668781$$

$$\frac{\epsilon_{AB}}{\kappa T_2} = \frac{35,59888}{293} = 0,121498$$

$$\frac{\kappa T_2}{\epsilon_{AB}} = 8,230597$$

Os valores de Ω_D são obtidos por interpolação:

$$\Omega_{D|T_1} = 0,7712 - (8 - 7,668781) * \frac{0,7712 - 0,7896}{8 - 7} = 0,777294$$

$$\Omega_{D|T_2} = 0,7244 - (10 - 8,230597) * \frac{0,7424 - 0,7712}{10 - 8} = 0,767879$$

Com isto, é possível determinar o coeficiente de difusão do par hélio-argônio a 293 K:

$$D_{AB,293 K} = \left(\frac{293}{273}\right)^{3/2} * \frac{0,777294}{0,767879} = 0,721453 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Portanto, para esta animação, são propostos dois conjuntos de 100 *walkers* cada, ambos iniciados na posição (0,0,0), sendo que o primeiro conjunto se move com probabilidade igual a 0,721453 e o segundo se move com probabilidade igual a 0,329. Os valores atribuídos para as variáveis na simulação deste caso estão apresentados na Tabela 20.

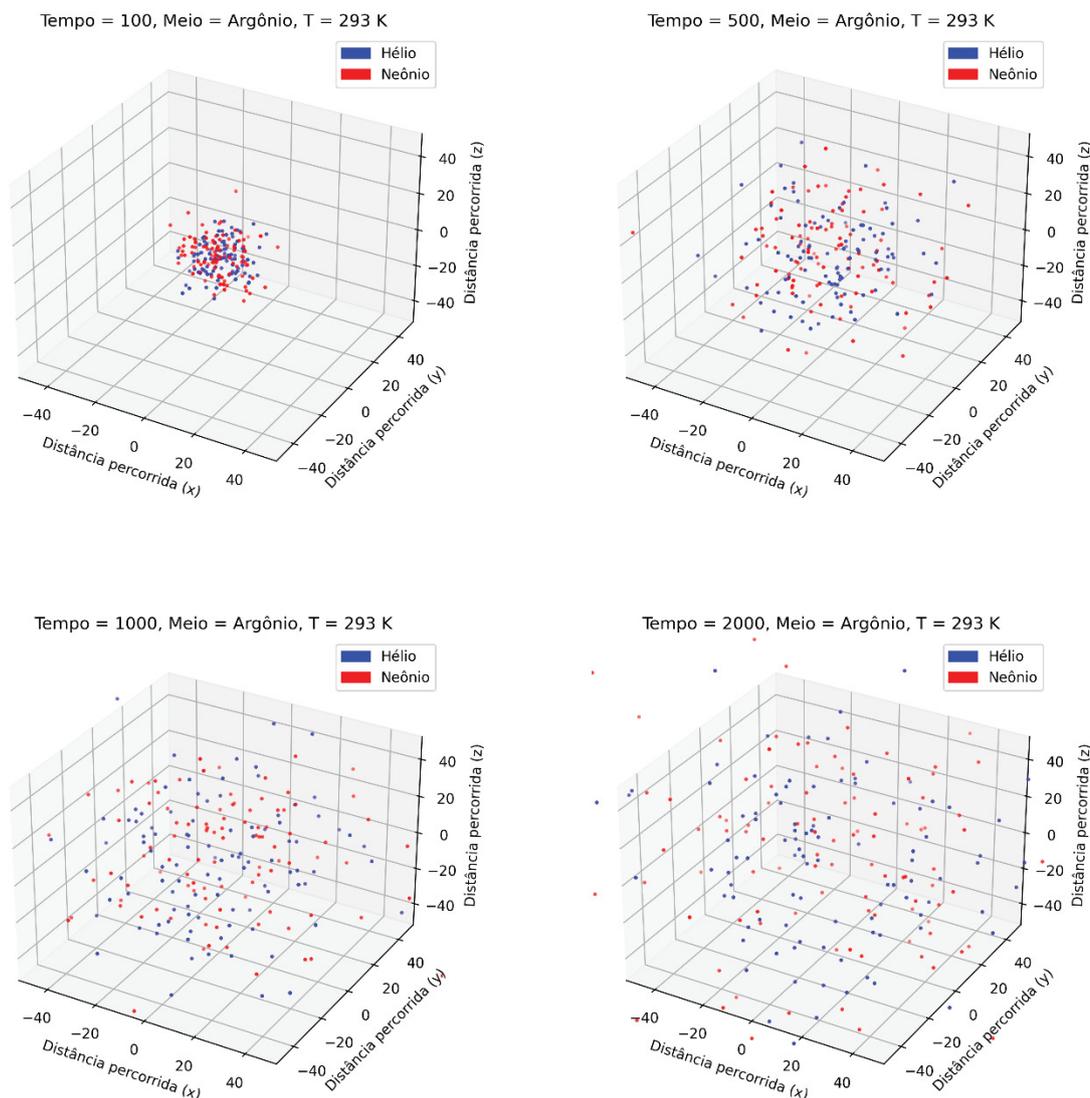
Tabela 20. Valores atribuídos para as variáveis no Grupo I da simulação de sistemas reais.

Variável	Valor
M	100
L	50
p1	0,721453
p2	0,329
nsteps	2001
noutput	5

Fonte: O autor, 2022.

Com isto, foi gerada a animação que apresenta a movimentação dos *walkers*, com um novo *frame* sendo gerado a cada 5 intervalos de tempo. Os *frames* correspondentes aos instantes de tempo 100, 500, 1000 e 2000 são mostrados na Figura 39.

Figura 39. Frames do Grupo I da simulação de sistemas reais para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.



Fonte: O autor, 2022.

Neste caso, como ambos os valores dos coeficientes de difusão são consideravelmente elevados, os *walkers* rapidamente ocupam os espaços do espaço tridimensional, não sendo exatamente clara a maior movimentação do conjunto de *walkers* que representa o hélio, com base no coeficiente de difusão superior ao do neônio. O coeficiente de difusão do hélio é superior, dentre outras razões, por se tratar de uma molécula menor do que o neônio.

6.4.2. Grupo II

Neste caso, os coeficientes de difusão se referem a temperaturas diferentes (273 K para o par hidrogênio-dióxido de carbono e 298 K para o par nitrogênio-dióxido de carbono), logo faz-se necessária a utilização dos parâmetros de Lennard-Jones para a correção de um dos valores. Será ajustado o coeficiente de difusão do par hidrogênio-dióxido de carbono para a temperatura de 298 K. Os parâmetros de Lennard-Jones para o par hidrogênio-dióxido de carbono estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 21. Parâmetros de Lennard-Jones para o Grupo II.

Substância	ϵ_A/K
Hidrogênio	33,3
Dióxido de carbono	190

Fonte: SHERWOOD; PIGFORD, 1975.

Com isto, é calculado o valor de ϵ_{AB}/K :

$$\frac{\epsilon_{AB}}{K} = \sqrt{\frac{\epsilon_A}{K} * \frac{\epsilon_B}{K}} = \sqrt{33,3 * 190} = 79,54244$$

Para $T_1 = 273$ K e $T_2 = 298$ K:

$$\frac{\epsilon_{AB}}{\kappa T_1} = \frac{79,54244}{273} = 0,291364$$

$$\frac{\kappa T_1}{\epsilon_{AB}} = 3,43213$$

$$\frac{\epsilon_{AB}}{\kappa T_2} = \frac{79,54244}{298} = 0,266921$$

$$\frac{\kappa T_2}{\epsilon_{AB}} = 3,746428$$

Os valores de Ω_D são obtidos por interpolação:

$$\Omega_{D|T_1} = 0,912 - (3,5 - 3,43213) * \frac{0,912 - 0,9186}{3,5 - 3,4} = 0,916479$$

$$\Omega_{D|T_2} = 0,8942 - (3,8 - 3,746428) * \frac{0,8942 - 0,8998}{3,8 - 3,7} = 0,8972$$

Com isto, é possível determinar o coeficiente de difusão do par hidrogênio-dióxido de carbono a 298 K:

$$D_{AB.298 K} = \left(\frac{298}{273}\right)^{3/2} * \frac{0,916479}{0,8972} = 0,640732 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Portanto, para esta animação, são propostos dois conjuntos de 100 *walkers* cada, ambos iniciados na posição (0,0,0), sendo que o primeiro conjunto se move com probabilidade igual a 0,640732 e o segundo se move com probabilidade igual a 0,165. Os valores atribuídos para as variáveis na simulação deste caso estão apresentados na Tabela 22.

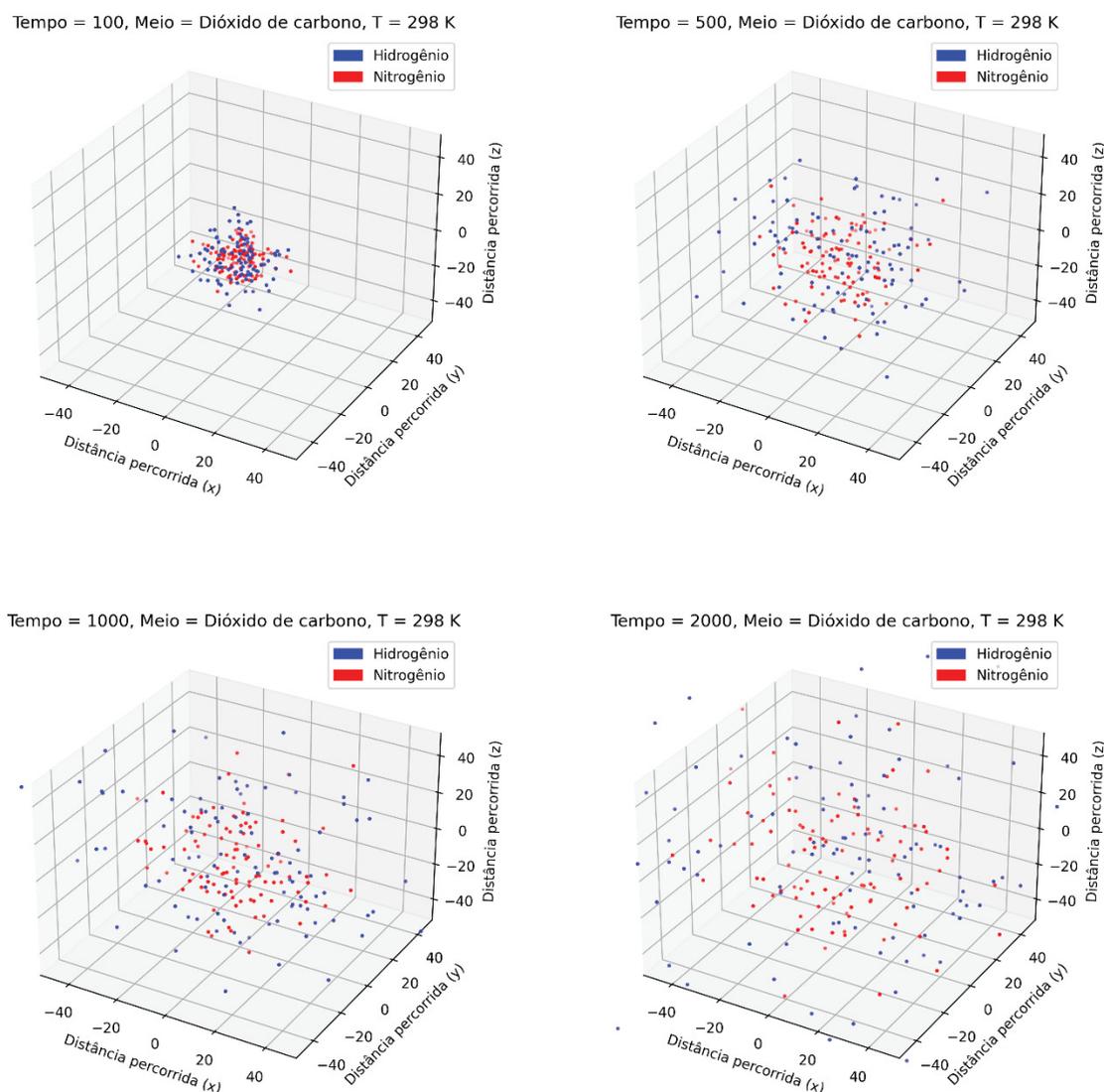
Tabela 22. Valores atribuídos para as variáveis no Grupo II da simulação de sistemas reais.

Variável	Valor
M	100
L	50
p1	0,640732
p2	0,165
nsteps	2001
noutput	5

Fonte: O autor, 2022.

Com isto, foi gerada a animação que apresenta a movimentação dos *walkers*, com um novo *frame* sendo gerado a cada 5 intervalos de tempo. Os *frames* correspondentes aos instantes de tempo 100, 500, 1000 e 2000 são mostrados na Figura 40.

Figura 40. Frames do Grupo II da simulação de sistemas reais para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.



Fonte: O autor, 2022.

Neste caso, é possível observar com mais clareza o conjunto de *walkers* que representa o hidrogênio atingindo mais rapidamente as posições distantes da origem, efeito justificado pelo seu maior coeficiente de difusão. Novamente, o fato de o hidrogênio ser uma molécula menor do que o nitrogênio é um dos fatores que justifica o maior coeficiente de difusão.

6.4.3. Grupo III

Neste caso, ambos os coeficientes de difusão se referem a uma mesma temperatura (273 K), logo não há a necessidade da utilização dos parâmetros de Lennard-Jones para a correção de um dos valores.

Portanto, para esta animação, são propostos dois conjuntos de 100 *walkers* cada, ambos iniciados na posição (0,0,0), sendo que o primeiro conjunto se move com probabilidade igual a 0,185 e o segundo se move com probabilidade igual a 0,651. Os valores atribuídos para as variáveis na simulação deste caso estão apresentados na Tabela 23.

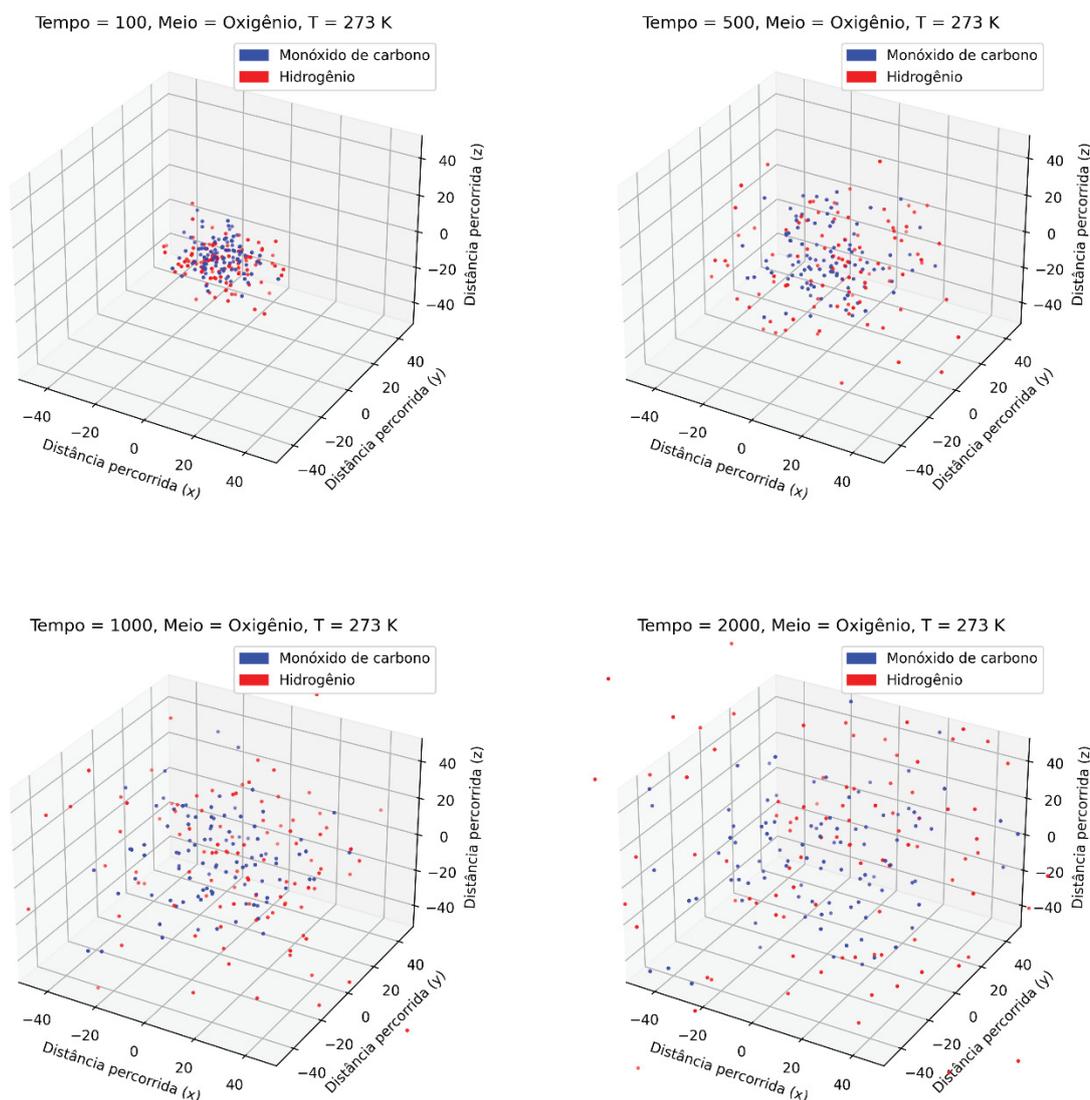
Tabela 23. Valores atribuídos para as variáveis no Grupo III da simulação de sistemas reais.

Variável	Valor
M	100
L	50
p1	0,185
p2	0,651
nsteps	2001
noutput	5

Fonte: O autor, 2022.

Com isto, foi gerada a animação que apresenta a movimentação dos *walkers*, com um novo *frame* sendo gerado a cada 5 intervalos de tempo. Os *frames* correspondentes aos instantes de tempo 100, 500, 1000 e 2000 são mostrados na Figura 41.

Figura 41. Frames do Grupo III da simulação de sistemas reais para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.



Fonte: O autor, 2022.

Neste caso, também é possível observar a difusão mais acelerada do conjunto de *walkers* que representa o hidrogênio, o qual atinge mais rapidamente as posições mais distantes da origem. A exemplo dos dois casos anteriores, uma das justificativas para que o hidrogênio apresente um coeficiente de difusão superior ao do monóxido de carbono é o fato de a molécula possuir um tamanho inferior.

6.5. COEFICIENTE DE DIFUSÃO VARIÁVEL COM O TEMPO

Para esta animação, é proposto um conjunto de 100 *walkers* iniciados na posição (0,0,0) que se movem com probabilidade inicial igual a 0,22 e coeficiente de decaimento α igual a 0,9. Os valores atribuídos para as variáveis na simulação deste caso estão apresentados na Tabela 24.

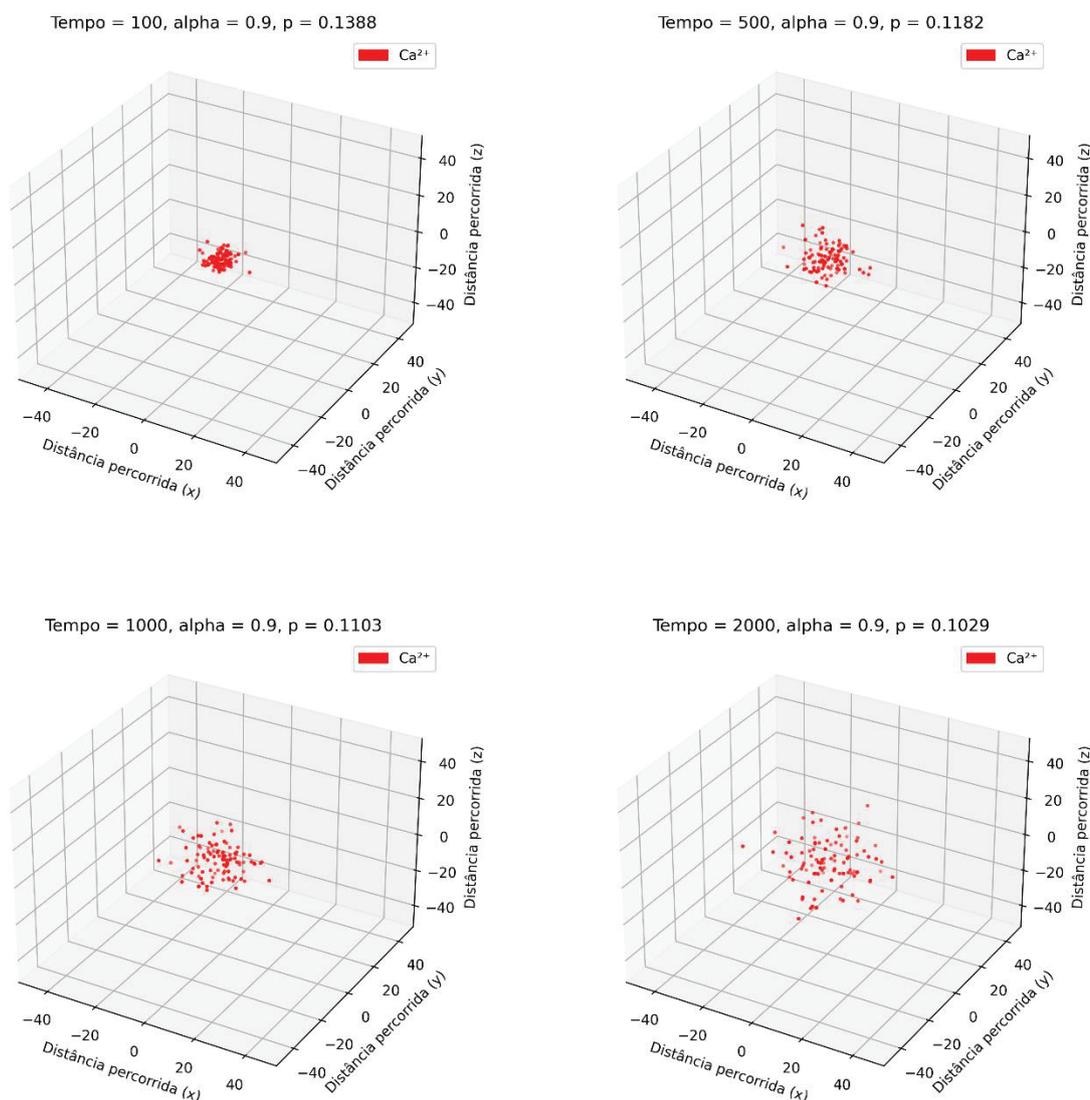
Tabela 24. Valores atribuídos para as variáveis na animação com coeficiente de difusão variável com o tempo.

Variável	Valor
M	100
L	50
p	0,22
p0	0,22
alpha	0,9
nsteps	2001
noutput	5

Fonte: O autor, 2022.

Com isto, foi gerada a animação que apresenta a movimentação dos *walkers*, com um novo *frame* sendo gerado a cada 5 intervalos de tempo. Os *frames* correspondentes aos instantes de tempo 100, 500, 1000 e 2000 são mostrados na Figura 42.

Figura 42. *Frames* da simulação com coeficiente de difusão variável com o tempo para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.



Fonte: O autor, 2022.

Desta forma, fica estabelecido um modelo capaz de recalculer a probabilidade p com base no tempo decorrido da simulação e utilizar este novo valor no instante de tempo seguinte. Vale a pena ressaltar que, juntamente com o instante de tempo, o valor de p no referido instante também é mostrado no título do *frame*.

6.5.1. Caso I: $\alpha = 0,339061$

Para a obtenção do coeficiente de decaimento α , é realizada a regressão linear dos valores experimentais de $\log D_{ins}(t)$ e $\log t$. Estes valores estão apresentados na Tabela 25, bem como o resultado para α .

Tabela 25. Determinação do valor de α para o Caso I com coeficiente de difusão variável com o tempo.

$\log D_{ins}(t)$	$\log t$
-5,7212	-1,2251
-5,7796	-1,0996
-5,8584	-1
-5,9577	-0,92641
-6,0715	-0,82684
-6,2088	-0,70563
-6,2701	-0,60606
-6,346	-0,53247
-6,3869	-0,45887
-6,4219	-0,40693
-6,4569	-0,35065
6,4774	-0,30736
-6,5153	-0,22511
-6,5562	-0,12554
-6,6058	0
-6,6555	0,17316
-6,6847	0,39827
Coefficiente angular	-0,660939
α	0,339061

Fonte: O autor, 2022.

Portanto, para esta animação, são propostos dois conjuntos de 100 *walkers* cada, ambos iniciados na posição (0,0,0). O primeiro conjunto se move com probabilidade constante e igual a 0,22. O segundo se move com probabilidade inicial igual a 0,22 e coeficiente de decaimento α igual a 0,339061. Os valores atribuídos para as variáveis na simulação deste caso estão apresentados na Tabela 26.

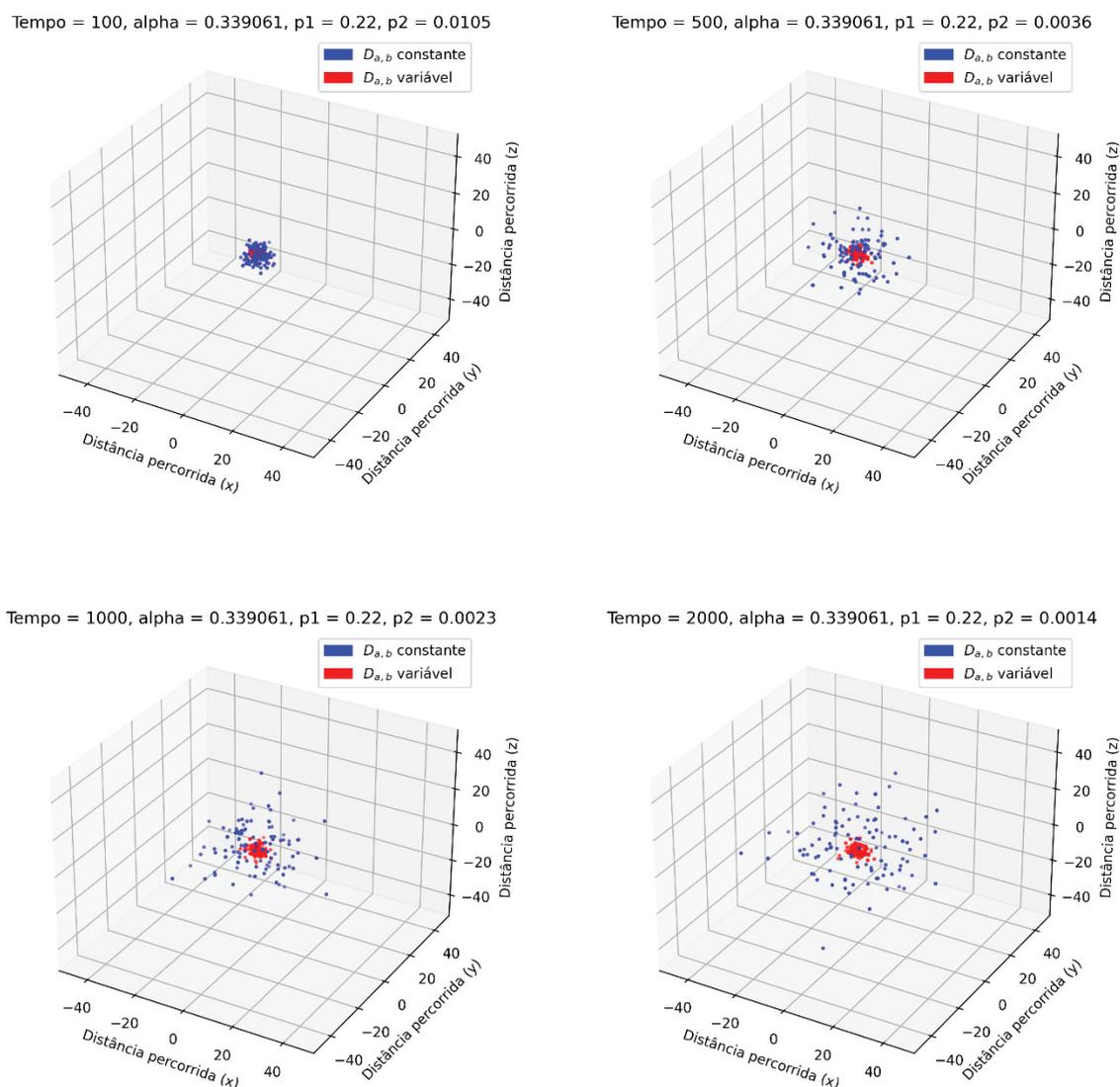
Tabela 26. Valores atribuídos para as variáveis no Caso I com coeficiente de difusão variável com o tempo.

Variável	Valor
M	100
L	50
p1	0,22
p20	0,22
alpha	0,339061
nsteps	2001
noutput	5

Fonte: O autor, 2022.

Com isto, foi gerada a animação que apresenta a movimentação de ambos os conjuntos de *walkers*, com um novo *frame* sendo gerado a cada 5 intervalos de tempo. Os *frames* correspondentes aos instantes de tempo 100, 500, 1000 e 2000 são mostrados na Figura 43.

Figura 43. Frames do Caso I da simulação com coeficiente de difusão variável com o tempo para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.



Fonte: O autor, 2022.

É possível observar que o conjunto de *walkers* que está sob o efeito do coeficiente de decaimento α se desloca muito pouco em relação à origem. Isto ocorre porque o expoente $\alpha-1$ que eleva o tempo é um valor muito baixo, fazendo com que o valor da probabilidade p caia muito rapidamente. Este baixo valor de α está atrelado a uma maior concentração da solução tamponada em fase estacionária.

6.5.2. Caso II: $\alpha = 0,586964$

Para a obtenção do coeficiente de decaimento α , é realizada a regressão linear dos valores experimentais de $\log D_{ins}(t)$ e $\log t$. Estes valores estão apresentados na Tabela 27, bem como o resultado para α .

Tabela 27. Determinação do valor de α para o Caso II com coeficiente de difusão variável com o tempo.

$\log D_{ins}(t)$	$\log t$
-5,7007	-1,2208
-5,7474	-1,1039
-5,8117	-1
-5,8788	-0,92208
-5,9547	-0,82684
-6,0423	-0,70563
-6,0949	-0,60173
-6,1328	-0,52814
-6,1533	-0,45455
-6,1737	-0,4026
-6,1912	-0,35065
-6,2088	-0,30303
-6,2234	-0,22511
-6,2467	-0,12554
-6,2672	0
-6,2993	0,17749
-6,3197	0,39827
Coefficiente angular	-0,413036
α	0,586964

Fonte: O autor, 2022.

Portanto, para esta animação, são propostos dois conjuntos de 100 *walkers* cada, ambos iniciados na posição (0,0,0). O primeiro conjunto se move com probabilidade constante e igual a 0,22. O segundo se move com probabilidade inicial igual a 0,22 e coeficiente de decaimento α igual a 0,586964. Os valores atribuídos para as variáveis na simulação deste caso estão apresentados na Tabela 28.

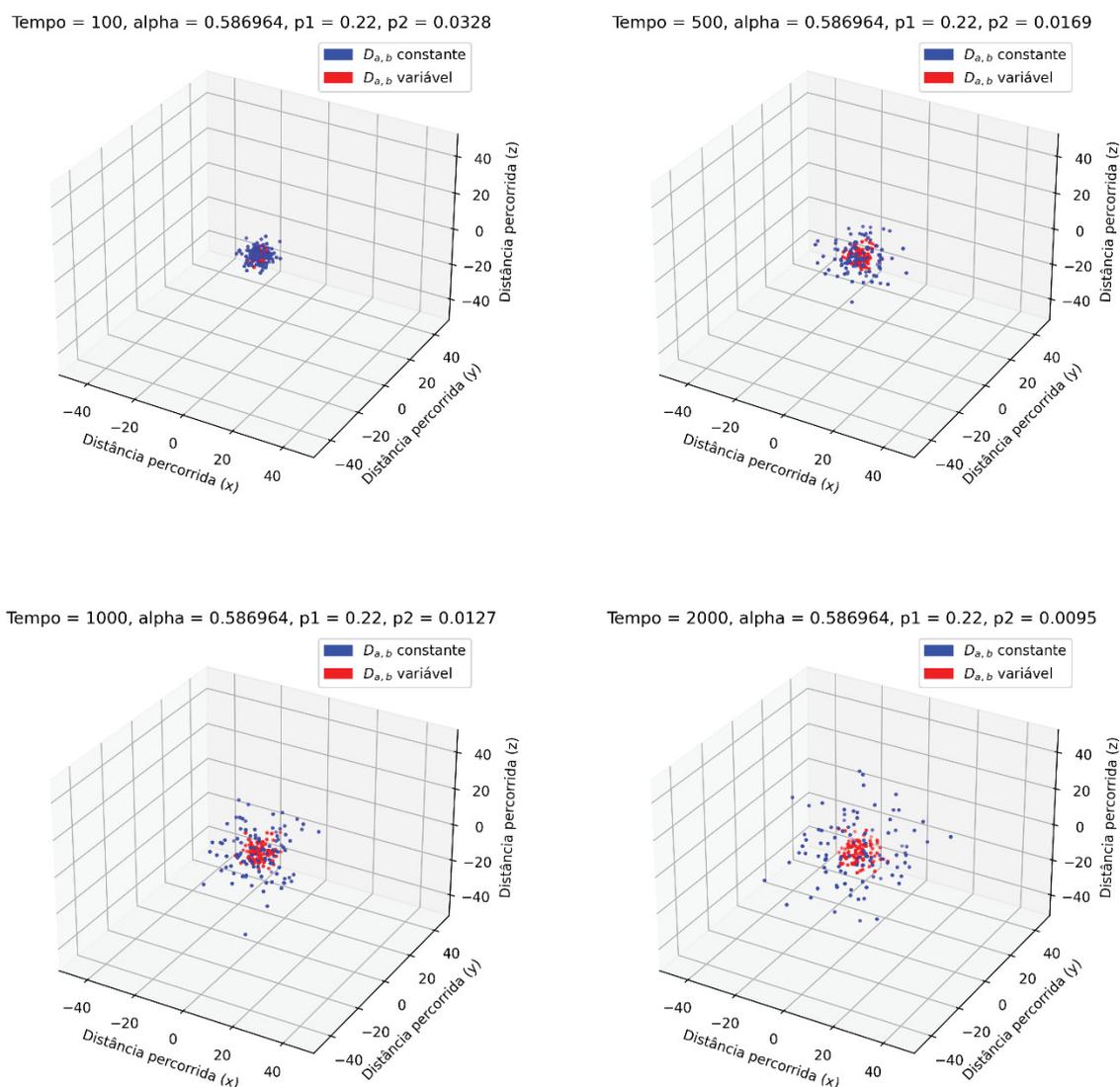
Tabela 28. Valores atribuídos para as variáveis no Caso II com coeficiente de difusão variável com o tempo.

Variável	Valor
M	100
L	50
p1	0,22
p20	0,22
alpha	0,586964
nsteps	2001
noutput	5

Fonte: O autor, 2022.

Com isto, foi gerada a animação que apresenta a movimentação de ambos os conjuntos de *walkers*, com um novo *frame* sendo gerado a cada 5 intervalos de tempo. Os *frames* correspondentes aos instantes de tempo 100, 500, 1000 e 2000 são mostrados na Figura 44.

Figura 44. Frames do Caso II da simulação com coeficiente de difusão variável com o tempo para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.



Fonte: O autor, 2022.

Neste caso, é possível observar uma movimentação ligeiramente maior dos *walkers* que estão sob o efeito do coeficiente de decaimento α . Como a concentração da solução tamponada era a mesma do Caso I, o aumento do valor de α se deve ao fato de que a solução tamponada está em fase móvel.

6.5.3. Caso III: $\alpha = 0,780372$

Para a obtenção do coeficiente de decaimento α , é realizada a regressão linear dos valores experimentais de $\log D_{ins}(t)$ e $\log t$. Estes valores estão apresentados na Tabela 29, bem como o resultado para α .

Tabela 29. Determinação do valor de α para o Caso III com coeficiente de difusão variável com o tempo.

$\log D_{ins}(t)$	$\log t$
-5,6628	-1
-5,6715	-0,92208
-5,6674	-0,83117
-5,6861	-0,70563
-5,6978	-0,61039
-5,7182	-0,53247
-5,7299	-0,45887
-5,7504	-0,4026
-5,765	-0,34632
-5,7766	-0,30736
-5,8029	-0,22511
-5,835	-0,12121
-5,8759	-0,00433
-5,9109	0,17316
-5,9372	0,3934
Coeficiente angular	-0,219628
α	0,780372

Fonte: O autor, 2022.

Portanto, para esta animação, são propostos dois conjuntos de 100 *walkers* cada, ambos iniciados na posição (0,0,0). O primeiro conjunto se move com probabilidade constante e igual a 0,22. O segundo se move com probabilidade inicial igual a 0,22 e coeficiente de decaimento α igual a 0,780372. Os valores atribuídos para as variáveis na simulação deste caso estão apresentados na Tabela 30.

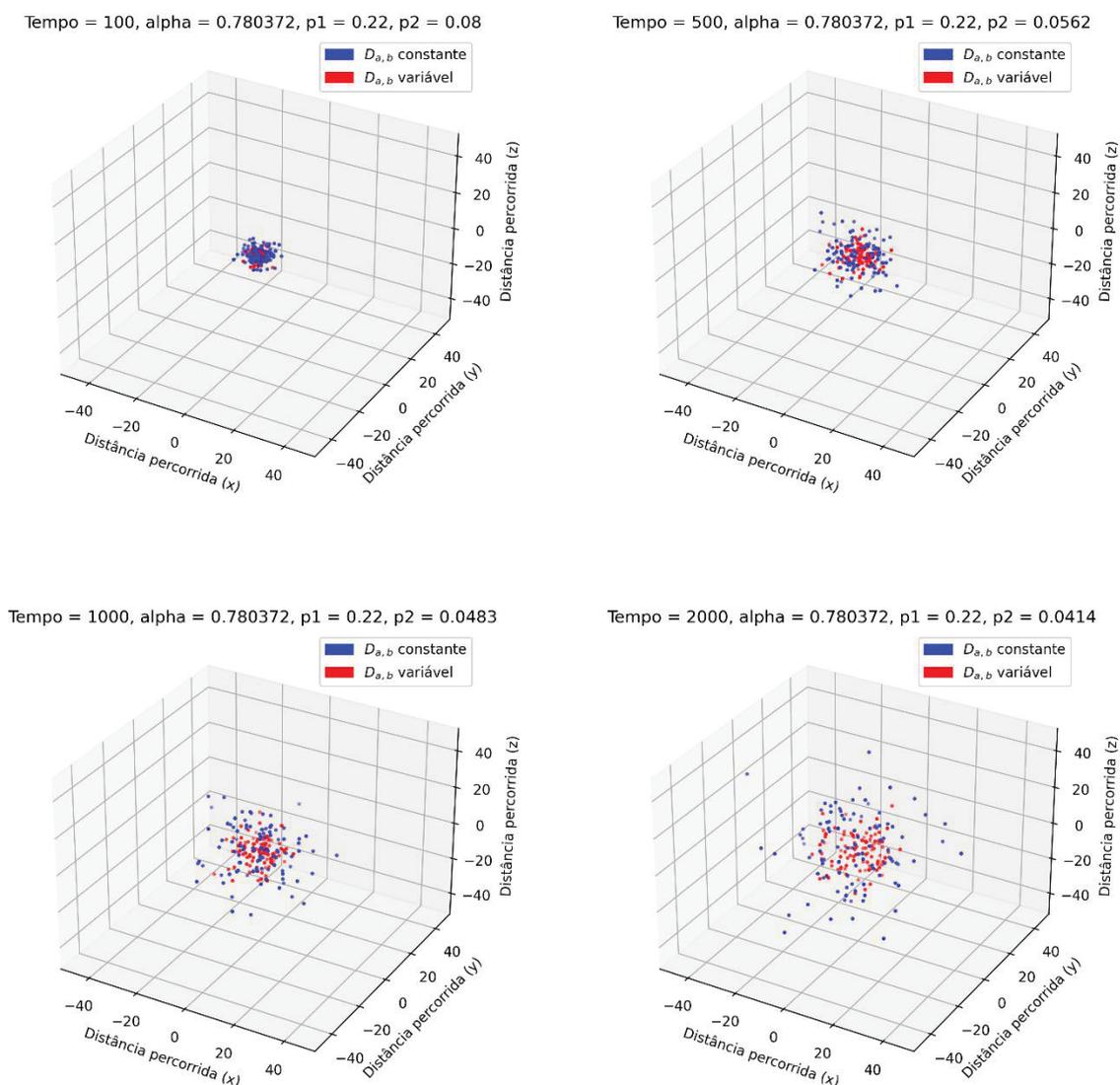
Tabela 30. Valores atribuídos para as variáveis no Caso III com coeficiente de difusão variável com o tempo.

Variável	Valor
M	100
L	50
p1	0,22
p20	0,22
alpha	0,787302
nsteps	2001
noutput	5

Fonte: O autor, 2022.

Com isto, foi gerada a animação que apresenta a movimentação de ambos os conjuntos de *walkers*, com um novo *frame* sendo gerado a cada 5 intervalos de tempo. Os *frames* correspondentes aos instantes de tempo 100, 500, 1000 e 2000 são mostrados na Figura 45.

Figura 45. Frames do Caso III da simulação com coeficiente de difusão variável com o tempo para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.



Fonte: O autor, 2022.

Neste caso, é possível observar que a redução da concentração da solução tamponada contribui significativamente para o aumento do valor de α , tendo em vista que a movimentação do conjunto de *walkers* sob o efeito do coeficiente de decaimento foi muito maior, comparada à dos Casos I e II.

6.5.4. Caso IV: $\alpha = 0,829402$

Para a obtenção do coeficiente de decaimento α , é realizada a regressão linear dos valores experimentais de $\log D_{ins}(t)$ e $\log t$. Estes valores estão apresentados na Tabela 31, bem como o resultado para α .

Tabela 31. Determinação do valor de α para o Caso IV com coeficiente de difusão variável com o tempo.

$\log D_{ins}(t)$	$\log t$
-5,6657	-1
-5,6715	-0,92641
-5,6745	-0,82251
-5,6861	-0,7013
-5,6949	-0,60606
-5,7036	-0,52814
-5,7182	-0,45587
-5,7328	-0,4026
-5,7416	-0,34632
-5,7533	-0,30303
-5,7737	-0,22511
-5,7971	-0,12554
-5,8263	0
-5,8584	0,17749
-5,8818	0,39827
Coeficiente angular	-0,170598
α	0,829402

Fonte: O autor, 2022.

Portanto, para esta animação, são propostos dois conjuntos de 100 *walkers* cada, ambos iniciados na posição (0,0,0). O primeiro conjunto se move com probabilidade constante e igual a 0,22. O segundo se move com probabilidade inicial igual a 0,22 e coeficiente de decaimento α igual a 0,829402. Os valores atribuídos para as variáveis na simulação deste caso estão apresentados na Tabela 32.

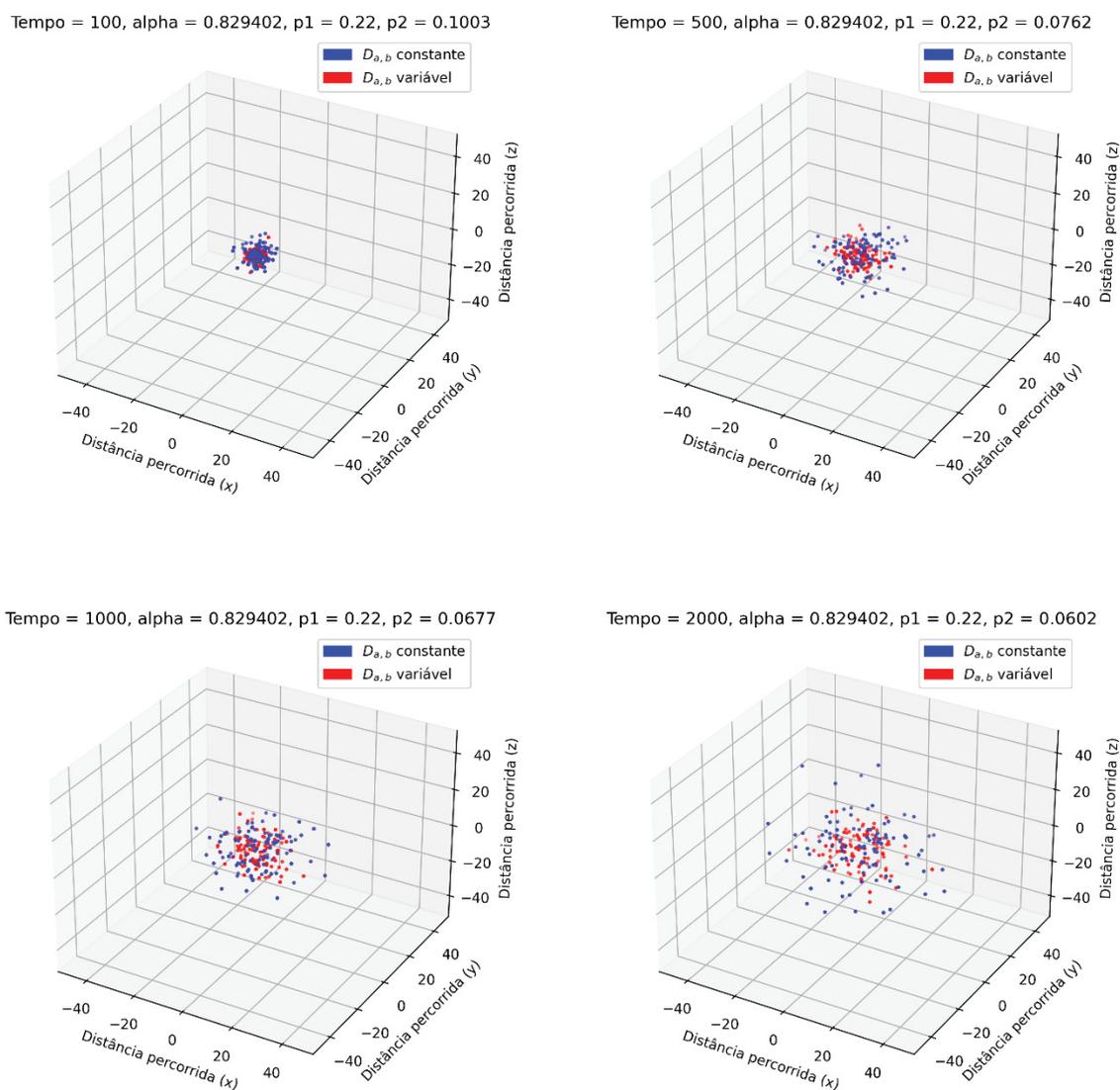
Tabela 32. Valores atribuídos para as variáveis no Caso IV com coeficiente de difusão variável com o tempo.

Variável	Valor
M	100
L	50
p1	0,22
p20	0,22
alpha	0,829402
nsteps	2001
noutput	5

Fonte: O autor, 2022.

Com isto, foi gerada a animação que apresenta a movimentação de ambos os conjuntos de *walkers*, com um novo *frame* sendo gerado a cada 5 intervalos de tempo. Os *frames* correspondentes aos instantes de tempo 100, 500, 1000 e 2000 são mostrados na Figura 46.

Figura 46. Frames do Caso IV da simulação com coeficiente de difusão variável com o tempo para os tempos 100, 500, 1000 e 2000.



Fonte: O autor, 2022.

Neste caso, é possível observar que a mudança da solução tamponada para a fase móvel contribuiu novamente para o aumento do valor de α e para uma maior mobilidade dos *walkers*, a exemplo do que ocorreu no Caso II.

7. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos nos histogramas que mostram a comparação entre difusão e *random walk*, tanto em uma dimensão como em duas dimensões, é possível concluir que o uso de uma *random walk* para simular um processo de difusão é capaz de produzir resultados satisfatórios, desde que o número de *walkers* seja suficientemente alto. Isto faz-se necessário devido ao fato de que a *random walk*, na maneira em que foi empregada, constitui uma modelagem estritamente discreta, que não contempla posições não-inteiras e concentrações não-inteiras. Com isto, um alto número de *walkers* visa minimizar o ruído presente nos resultados.

A simulação do movimento de um conjunto de partículas através da linguagem de programação Python representa uma alternativa menos onerosa do ponto de vista computacional, quando comparada com outros métodos de simulação, para observar o comportamento de sistemas reais, através da geração de animações que permitem a visualização dos resultados. Fatores como o número de intervalos de tempo a serem simulados, a quantidade de *walkers* presentes no sistema e a resolução da animação gerada influenciam diretamente no tempo necessário para a simulação ser completada.

O uso de valores reais de coeficientes de difusão e a utilização dos parâmetros de Lennard-Jones visam aproximar este estudo das situações presentes na engenharia química, tendo em vista que a modelagem de processos de difusão é uma etapa fundamental em diversos projetos. O modelo proposto é replicável para mais de duas substâncias, podendo também conter diferentes números de *walkers* em cada conjunto. Com isto, a simulação de conjuntos maiores de *walkers* é um aspecto a ser considerado, tendo em mente as implicações causadas no tempo de simulação, conforme mencionado anteriormente.

REFERÊNCIAS

- AQUINO, T.; DENTZ, M. Chemical Continuous Time Random Walks. **Physical Review Letters**, v. 119, n. 23, 2017.
- ASKILL, J. **Tracer Diffusion Data for Metals, Alloys, and Simple Oxides**. New York: Plenum, 1970.
- BARDOW, A. et al. Concentration-dependent diffusion coefficients from a single experiment using model-based Raman spectroscopy. **Fluid Phase Equilibria**, v. 228–229, p. 357–366, fev. 2005.
- BARRER, R. M. **Diffusion In and Through Solids**. New York: Macmillan, 1941.
- BERG, H. C. **Random Walks in Biology**. New Jersey: Princeton University Press, 1983.
- BERGMAN, T. L.; LAVINE, ADRIENNE.; INCROPERA, F. P. **Fundamentals of Heat and Mass Transfer**. 8th. ed. [s.l.] Wiley, 2017.
- BOGACHEV, L. V. Random Walks in Random Environments. **Encyclopedia of Mathematical Physics**, 20 jul. 2007.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering - An Introduction**. 9th. ed. [s.l.] Wiley, 2004.
- CARSLAW, H. S.; JAEGER, J. C. **Conduction of Heat in Solids**. 2nd. ed. [s.l.] Oxford University Press, 1956.
- CRANK, J. **The mathematics of Diffusion**. 2nd. ed. [s.l.] Oxford University Press, 1979.
- DORGELO, E. A. H.; VAN DER MEER, A. P.; WESSELINGH, J. A. Measurement of the axial dispersion of particles in a liquid fluidized bed applying a random walk method. **Chemical Engineering Science**, v. 40, n. 11, p. 2105–2111, 1985.
- FEDOTOV, S.; KIM, S.; PITSCH, H. Anomalous Knudsen diffusion and reactions in disordered porous media. **Annual Research Briefs (Center for Turbulence Research)**, p. 323–331, 2007.
- FULLER, E. N.; SCHETTLER, P. D.; GIDDINGS, J. C. **A New Method for Prediction of Binary Gas-Phase Diffusion Coefficients**. [s.l.: s.n.].
- GABOR, J. D. Lateral solids mixing in fluidized-packed beds. **AIChE Journal**, v. 10, n. 3, p. 345–350, 1964.
- GILLILAND, E. R. **Diffusion Coefficients in Gaseous Systems**. Cambridge: [s.n.].

- GOSMAN, A. D.; IOANNIDES, E. Aspects of Computer Simulation of Liquid-Fueled Combustors. **Journal of energy**, v. 7, n. 6, p. 482–490, nov. 1983.
- HINES, A. L.; MADDOX, R. N. **Mass Transfer - Fundamentals and Applications**. [s.l.] Prentice Hall PTR, 1985.
- HINES, A. L.; WALLS, H. A. Determination of Self Diffusion Coefficients Using the Radial Distribution Function. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 10, p. 1365, 1979.
- HINES, A. L.; WALLS, H. A.; ARNOLD, D. W. A Small Fluctuation Theory for Diffusion in Liquids. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 6, p. 484, 1975.
- HIRSCHFELDER, J. O.; BIRD, R. B.; SPOTZ, E. L. The Transport Properties of Gases and Gaseous Mixtures, II. **Chemical Reviews**, v. 44, p. 205–231, 1949.
- HIRSCHFELDER, J. O.; CURTISS, C. F.; BIRD, R. B. **Molecular theory of gases and liquids**. New York: John Wiley & Sons, 1954.
- IBE, O. C. **Elements of Random Walk and Diffusion Processes**. Lowell: Wiley, 2013.
- KHALIFI, M. et al. Concentration-dependent molecular diffusion coefficient of gaseous ethane in liquid toluene. **AIChE Journal**, v. 66, n. 6, 1 jun. 2020.
- LEFFLER, J.; CULLINAN, H. T. Variation of Liquid Diffusion Coefficients with Composition Binary Systems. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, p. 84–88, 1970.
- MAGHFIROH, C. Y. et al. Parameters (σ , ϵ) of Lennard-Jones for Fe, Ni, Pb for Potential and Cr based on Melting Point Values Using the Molecular Dynamics Method of the Lammmps Program. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1491, n. 1, 5 jun. 2020.
- MALTHE-SØRENSEN, A. Introduction to diffusion and random walks. 2017.
- MANNING, J. R. **Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals**. Princeton: Van Nostrand, 1968.
- MARRERO, T. R.; MASON, E. A. Gaseous Diffusion Coefficients. **J. Phys. Chem. Ref. Data**, v. 1, 1972.
- MOFAKHAM, A. A.; AHMADI, G. On random walk models for simulation of particle-laden turbulent flows. **International Journal of Multiphase Flow**, v. 122, p. 103157, 2020.

- NAGY, T. K.; SWAILES, D. Random walk approach for simulation of particle deposition from turbulent flows. **Periodica Polytechnica Mechanical Engineering**, v. 40, n. 2, p. 143–156, 1996.
- NERNST, W. Zur Kinetik der in Lösung befindlichen Körper. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, p. 613, 1888.
- REID, R. C.; SHERWOOD, T. K. **The Properties of Gases and Liquids**. 1st. ed. New York: McGraw-Hill, 1958.
- RUEANGKHAM, N.; MODCHANG, C.; TRIAMPO, W. Time-Dependent Diffusion Coefficient in Reaction-Diffusion Systems. 2020.
- RYCROFT, C. H.; BAZANT, M. Z. **Lecture 1: Introduction to Random Walks and Diffusion**. Massachusetts: [s.n.].
- SHERBY, O. D.; SIMNAD, M. T. Prediction of Atomic Mobility in Metallic Systems. **Transactions of American Society for Metals**, p. 227, 1961.
- SHERWOOD, T. K.; PIGFORD, R. L. **Mass Transfer**. [s.l.] McGraw-Hill, 1975.
- SHEWMON, P. **Diffusion in solids**. New York: McGraw-Hill, 1963.
- SIEBEL, D.; SCHARFER, P.; SCHABEL, W. Determination of Concentration-Dependent Diffusion Coefficients in Polymer-Solvent Systems: Analysis of Concentration Profiles Measured by Raman Spectroscopy during Single Drying Experiments Excluding Boundary Conditions and Phase Equilibrium. **Macromolecules**, v. 48, n. 23, p. 8608–8614, 17 nov. 2015.
- SITARAMAN, R.; IBRAHIM, S. H.; KULOOR, N. R. **A Generalized Equation for Diffusion in Liquids**. Washington D.C.: [s.n.].
- SKELLAND, A. H. P. **Diffusional Mass Transfer**. New York: John Wiley & Sons, 1974.
- SVEHLA, R. A. **Technical Report R-132 - Estimated Viscosities and Thermal Conductivities of Gases at High Temperatures**. Washington D.C.: [s.n.].
- SWALIN, R. A. On the Theory of Self-Diffusion in Liquid Metals. **Acta Metallurgica**, v. 7, p. 736, 1959.
- THOMAS, D. E.; BIRCHENALL, C. E. **Concentration Dependence of Diffusion Coefficients In Metallic Solid Solution**. [s.l: s.n.].
- TREYBAL, R. E. **Mass-Transfer Operations**. 1st. ed. New York: McGraw-Hill, 1955.
- VIGNES, A. Diffusion in Binary Solutions - Variation of Diffusion Coefficient with Composition. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, p. 189, 1966.

WALLS, H. A.; UPTHEGROVE, W. R. Theory of Liquid Diffusion Phenomena. **Acta Metallurgica**, v. 12, p. 461, 1964.

WELTY, J. R. et al. **Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer**. 5th. ed. [s.l.] Wiley, 2008.

WILKE, C. R.; CHANG, P. Correlation of Diffusion Coefficient in Dilute Solutions. **AiChE Journal**, p. 264, 1955.

WU, J.; BERLAND, K. M. Propagators and time-dependent diffusion coefficients for anomalous diffusion. **Biophysical Journal**, v. 95, n. 4, p. 2049–2052, 15 ago. 2008.

YAGASAKI, T.; MATSUMOTO, M.; TANAKA, H. Lennard-Jones Parameters Determined to Reproduce the Solubility of NaCl and KCl in SPC/E, TIP3P, and TIP4P/2005 Water. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 16, n. 4, p. 2460–2473, 14 abr. 2020.

ZHANG, Z.; JOHNSON, D. L.; SCHWARTZ, L. M. Simulating the time-dependent diffusion coefficient in mixed-pore-size materials. **Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics**, v. 84, n. 3, 28 set. 2011.

ANEXO I – CÓDIGOS UTILIZADOS NAS SIMULAÇÕES

<https://github.com/PatrickyAlbani/diffrw>