

Simulação da Série Temporal de Massa Liberada de CO_2 Utilizando Autômato Celular

Marcos V. Andriolo¹
Eloy Kaviski²
DHS - UFPR, Curitiba, PR

Resumo. A propriedade que o carbonato de cálcio possui de se dissolver em ácido é responsável pela formação das cavernas de calcário, e também pelos efeitos destrutivos que a chuva ácida provoca em estátuas de mármore e materiais de construção. O objetivo deste trabalho é apresentar o método computacional desenvolvido para determinar, utilizando um modelo bidimensional de autômatos celulares, a série temporal acumulada da massa de dióxido de carbono (CO_2) que é liberado para o ambiente durante a reação de carbonato de cálcio ($CaCO_3$) com ácido hidrolórico (HCl).

Palavras-chave. Autômato Celular, Reação Química, Série Temporal

1 Introdução

As duas questões fundamentais da engenharia de reações químicas, quando é dado um conjunto de espécies reativas e as condições para que ocorra a reação, são: (a) determinação da composição final da mistura reacional; e (b) determinação da evolução temporal e o tempo necessário para atingir o estado de equilíbrio. A primeira questão é solucionada com termodinâmica do equilíbrio químico e a segunda é resolvida com cinética química [4].

Em geral, os problemas de cinética química podem ser solucionados realizando-se técnicas experimentais em laboratório e simulando-se com modelos matemáticos (solução de sistemas de equações diferenciais parciais) e com modelos computacionais (autômatos celulares). Em sistemas reacionais com algum componente gasoso o avanço da reação pode provocar modificações de pressão se o sistema operar a volume constante. A reação também poderá ser acompanhada pela modificação da pressão em função do tempo.

Este artigo apresenta um breve resumo sobre o autômato celular (AC), um item contendo o modelo de autômato celular bidimensional para solucionar um problema de cinética química, a aplicação deste modelo e as conclusões.

2 Autômato Celular

Os modelos computacionais representam todos os meios que são usados para realizar o estudo de fenômenos, através da imitação básica do processo num computador. Autômatos celulares são métodos usados para desenvolver modelos computacionais descritos através de regras simples, geralmente formuladas com a aplicação de física elementar para a realização da transição de estados [1].

Autômatos celulares podem ser considerados como simples idealizações matemáticas de sistemas naturais. Consistem de uma rede de células discretas e idênticas que são caracterizadas localmente

¹mvandriolo@yahoo.com.br

²eloy.dhs@gmail.com

por um conjunto de variáveis. Em função das regras que caracterizam o fenômeno analisado, em intervalos regulares de tempo, todas as variáveis são atualizadas simultaneamente. Autômatos celulares podem ser considerados como uma forma alternativa para representar as equações diferenciais parciais que são usadas para descrever sistemas naturais [6]. Autômatos celulares são métodos de uso geral com propósito para simular sistemas complexos [14]. Um sistema complexo é aquele cujas propriedades não podem ser completamente explicadas pelo entendimento das suas partes constituintes. A ciência dos sistemas complexos aborda as maneiras pelas quais os seus componentes mais elementares dão origem ao comportamento coletivo emergente do seu todo [8].

Na literatura existem comprovações sobre a aplicação de autômatos celulares para simular uma grande variedade de fenômenos, como por exemplo: fluxo de tráfego de pedestres e veículos; evacuação de ambientes; mecânica estatística; ecologia hidráulica (evolução de diversos tipos de algas), escoamentos unidimensionais em tubos e canais; hidrodinâmica em três dimensões (simulação da circulação de águas em oceanos); na formação de padrões em biologia; escoamentos com matérias complexas (em forma granular, fluido-fluido ou sólido-fluido); escoamentos térmicos e escoamentos térmicos multifásicos, com mudança de fase; erosão por cavitação em instalações industriais; processos com reações químicas [5, 10].

Stephen Wolfram (1959-) é parcialmente responsável pelo ressurgimento do interesse nos autômatos celulares, realizando modelagens em mecânica estatística, após a conclusão do seu doutorado, em 1979. Testando o comportamento dos autômatos celulares, Wolfram concluiu que os autômatos celulares podem ser usados para a modelagem de sistemas adaptativos complexos, organizando o comportamento dos autômatos celulares em quatro classes: (1) o sistema converge para um atrator pontual independentemente da configuração inicial; (2) o sistema estabiliza numa estrutura periódica simples, como se fosse atraído por um atrator periódico; (3) o sistema torna-se caótico, mudando de forma continuamente e de maneira não-periódica; e (4) são produzidas estruturas localizadas, que se propagam, crescem, separam-se e se recombina de forma complexa. Christopher Gale Langton (1948-), concluiu que do ponto de vista de sistemas dinâmicos as classes estariam na seguinte ordem: (1) \rightarrow (2) \rightarrow (4) \rightarrow (3), com comportamento seguindo o padrão: ordem \rightarrow complexidade \rightarrow caos. Langton denominou este comportamento de "margem do caos", com os autômatos celulares produzindo um comportamento entre instabilidade e estabilidade [7].

Uma métrica, λ foi definida para medir como regras diferentes de caóticas se comportam. *Lambda* é uma medida da fração das possíveis configurações iniciais que resultem num estado diferente da imobilidade. O estado de imobilidade pode ser escolhido como algum estado simples e válido para o autômato celular. A medida, $\lambda = 0$ caracteriza um autômato celular que permanece na imobilidade não dependendo da configuração inicial, enquanto que a medida, $\lambda = 1$ identifica um autômato celular completamente caótico [3].

Sukop e Thorne-Jr [12] resumem a ideia geral de um autômato celular, sendo que um autômato celular ocupa uma posição sobre um ponto do reticulado de formato especificado no espaço e interage com seus vizinhos. Para cada passo de tempo, o autômato celular examina seu próprio estado e os estados dos seus vizinhos mais próximos. Em seguida, no próximo passo de tempo e de acordo com as regras utilizadas, ocorre a redefinição do seu próprio estado. Assim, as regras e as condições iniciais e de contorno impostas ao grupo de autômatos celulares determinam unicamente a sua evolução no tempo.

O autômato celular é composto por um número de células dispostas em uma malha regular, sendo que cada uma das células usa um conjunto de estado finito, intitulado S . O estado de uma célula se altera conforme o estado das células vizinhas e as regras estabelecidas [11].

Formalmente um autômato celular pode ser definido por uma quintupla [13]: (T, S, s, N, \mathbf{F}) , sendo T um reticulado (ou mosaico) num espaço Euclidiano \mathbb{R}^d constituído por células c_i , com $i, d \in \mathbb{N}$; S é um conjunto finito com h estados, com $S \subset \mathbb{N}$; A função de saída $s : T \times \mathbb{N} \rightarrow S$, relaciona o valor do estado na célula c_i no instante de tempo discreto t , ou seja $s(c_i, t)$; N é uma

função de aproximação (ou de vizinhança), $N : T \rightarrow U_{q=1}^{\infty} T^q$, mapeando cada célula c_i numa sequência finita:

$$N(c_i) = (c_{i_j})_{j=1}^{|N(c_i)|}, \quad (1)$$

consistindo $|N(c_i)|$ de distintas células c_{i_j} ; e $F = (f_i)_{i \in \mathbb{N}}$ uma família de funções, $f_i : S^{|N(c_i)|} \rightarrow S$, com cada f_i governando a dinâmica da célula c_i , ou seja:

$$s(c_i, t + 1) = f_i[\tilde{s}(N(c_i), t)], \quad (2)$$

$$\tilde{s}(N(c_i), t) = (s(c_{i_j}, t))_{j=1}^{|N(c_i)|}. \quad (3)$$

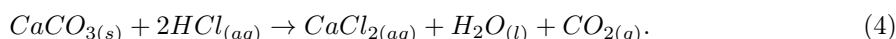
O reticulado T é uma coleção de entidades espaciais definidas num espaço Euclidiano. Em uma dimensão os elementos são definidos em segmentos sobre linhas retas ou curvas, com comprimentos iguais ou distintos. Em duas dimensões os elementos podem ser definidos com retângulos, triângulos, hexágonos ou com formatos irregulares. Em três dimensões os elementos podem ser definidos com prismas regulares ou irregulares. Cada um dos mosaicos de T consiste em uma célula c_i [2].

As funções de aproximação, $N(c_i, t)$, são usadas nas funções f_i , para modificar o estado de cada célula, para o próximo instante de tempo discreto $t+1$. As funções de aproximação definem um conjunto de células consideradas próximas da célula que deverá ter o seu estado atualizado.

3 Aplicação

A propriedade que o carbonado de cálcio possui de se dissolver em ácido é responsável pela formação das cavernas de calcário, e também pelos efeitos destrutivos que a chuva ácida provoca em estátuas de mármore e materiais de construção [9].

Neste trabalho foi desenvolvido um método computacional para determinar, utilizando um modelo bidimensional de autômatos celulares, a série temporal acumulada da massa de dióxido de carbono (CO_2) que é liberada para o ambiente durante a reação de carbonato de cálcio ($CaCO_3$) com ácido hidrolórico (HCl):



Em sua tese, Van der Weeën [13], apresenta a série temporal acumulada da massa de dióxido de carbono (CO_2) liberada para o ambiente, da reação apresentada na Equação (4), que foi ensaiada em laboratório, à temperatura e pressão ambiente. A perda de peso de CO_2 foi medida durante 565 segundos, sendo no início feita uma leitura a cada 5 ou 10 segundos e no final do experimento a cada 100 segundos. A perda de peso máxima estequiométrica teórica devido à formação de CO_2 é de 3,3 g.

Van der Weeën [13] também resolveu a reação apresentada na Equação (4) com modelagem matemática e modelagem computacional. O autor diz que durante a execução do experimento, percebeu-se que outras fontes de perda de peso ocorreram como a evaporação ao ar livre, bem como a adesão do fluido ao béquer plástico. Essas fontes adicionais de perda de peso foram quantificadas por meio de um experimento em branco, nas mesmas condições, e somadas até 0,80 g ao final do experimento. Assim, Van der Weeën [13] diz que foram feitas correções na saída do modelo computacional desenvolvido por ele, utilizando a perda de peso adicional quantificada (0,8 g), adicionando esta perda de peso adicional à perda de peso simulada pelo modelo para obter uma perda de peso total simulada.

Neste trabalho o problema apresentado na Equação (4) foi solucionado com um autômato celular bidimensional, programado em linguagem GO (www.golang.org), e os resultados comparado com o ensaio descrito por Van der Weeën [13]. A mistura é composta pelos seguintes componentes: (a) 7,5 g de $CaCO_{3(s)}$; (b) 0,0356 L de $H_2O_{(l)}$; e (c) 0,0144 L com uma mistura (massa específica

igual a 1100 g/L) à 23%, em termos mássicos de $HCl_{(aq)}$ (com 3,64 g de HCl). Considerando-se que a massa específica do H_2O é igual a 1000 g/L, calculou-se a massa total de H_2O na mistura, referente a quantidade de H_2O adicionada e de H_2O na solução com HCl , resultando em 47,68 g.

Neste trabalho, foi utilizado um reticulado com dimensões de 99×99 , totalizando 9.801 células, e outro com dimensões de 999×999 , totalizando 998.001 células, com a finalidade de calcular a série temporal de massa de dióxido de carbono (CO_2), sendo adotada as seguintes etapas para solucionar esse problema:

a) Os estados das células são inicializados com quantidades molares iguais, distribuídos aleatoriamente, com um dos reagentes, $CaCO_3$, HCl ou H_2O . A quantidade de células para cada um dos reagentes é definida em função da massa total de cada um dos reagentes, que são adicionados na mistura. Os estados de cada célula, contém quantidades molares iguais, para somente um dos reagentes.

b) O reticulado é subdividido em blocos de 3×3 células, conforme apresentado na Figura 1.

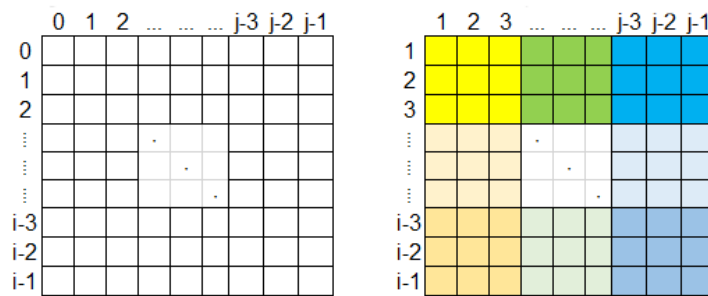


Figura 1: Divisão do mosaico em blocos de 3×3 células. Fonte: dos autores.

Em cada um dos blocos, com 3×3 células, a função de aproximação de Moore (ver Figura 2) é aplicado quando um dos reagentes, $CaCO_3$ ou HCl , for o estado presente na célula central.

c) Para simular o processo difusivo que ocorre durante a reação química, os estados das células, em cada bloco, deverão ser embaralhados aleatoriamente, como ilustrado na Figura 3.

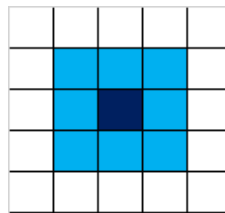


Figura 2: Função de Aproximação de Moore. Fonte: [14].

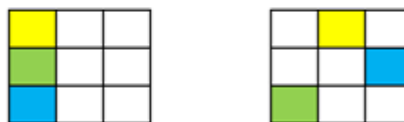


Figura 3: Simulação da difusão e redistribuição dos elementos nas células. Fonte: [14].

Na Figura 3 o quadrado em branco representa o estado de uma célula com H_2O ; em azul representa o estado de uma célula com $CaCO_3$; e em verde representa o estado de uma célula com HCl .

d) Recompor o reticulado para o próximo instante de tempo simulando a realização da reação química, em cada bloco. Se no bloco analisado, o estado das outras células completarem a reação (se na célula central o estado atual é $CaCO_3$, nas proximidades deverão existir pelo menos duas células com o estado HCl ; ou se na célula central o estado atual é HCl , nas proximidades deverão existir pelo menos uma célula com o estado HCl e pelo menos uma célula com o estado $CaCO_3$, o estado da célula central e das outras células, contendo os reagentes para ocorrer a reação, terão os seus estados atualizados para o próximo instante, com H_2O . Quando a reação química ocorrer num dos blocos, deve-se computar a quantidade em mol, de CO_2 (g), para compor a série temporal acumulada deste produto.

e) Como as reações químicas são simuladas somente em função do estado da célula central de cada bloco, as células deverão ser agitadas, usando-se alguma regra de mobilização, como esquematizado na Figura 4.

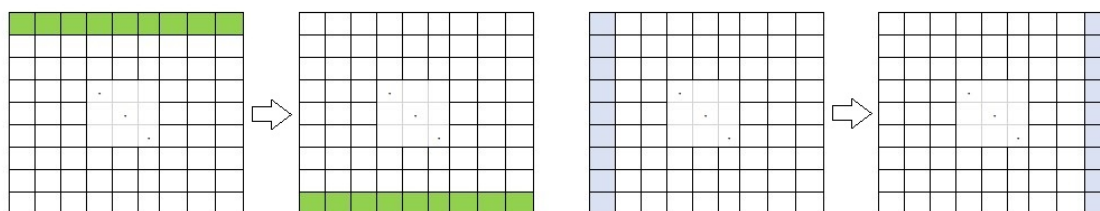


Figura 4: Mudanças que ocorrem com o modelo baseado em bloco AC: (a) mudança da linha superior para a inferior e (b) mudança da coluna totalmente à direita para a esquerda. Fonte: dos autores.

Nestas figuras representam-se os deslocamentos que as linhas (figura (a)) e as colunas (figura (b)) do reticulado, deverão ser submetidos, de $n-2$ linhas e de $n-2$ colunas, respectivamente.

A Tabela 1 apresenta as regras utilizadas no autômato celular desenvolvido neste trabalho.

Tabela 1: Regras utilizadas.

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
0	2	0	1	2	$CaCO_3$
1	1	0	1	2	HCl
0	0	0	0	2	H_2O

Legenda: As três primeiras colunas definem o número de células com o estado dos componentes 0, 1 e 2, que deverão existir no bloco de 3×3 células, para que a reação seja realizada quando o estado da célula central é ocupado pelo componente j ; a coluna 4 define a quantidade em unidades molares (ver explicação no item a, das etapas descritas para a aplicação do método), do gás produzido; a coluna 5 identifica o componente que deverá ocupar o estado das células, do bloco 3×3 , com estados contendo os componentes que foram consumidos na reação química; a coluna 6 identifica a fórmula das substâncias.

4 Resultados

Utilizando o autômato celular proposto neste trabalho, aplicando as regras citadas, na mistura apresentada, calculou-se a perda de massa acumulada de CO_2 , sendo os resultados apresentados na Figura 5 e na Tabela 2.

Neste trabalho apresenta-se uma análise de sensibilidade considerando a variação do tamanho da malha, e a variação percentual entre a massa acumulada de CO_2 entre um instante de tempo e o instante de tempo seguinte. Nesta avaliação considerou duas malhas: a) 99×99 totalizando 9.801 células; b) 999×999 totalizando 998.001 células. Admitiu-se a variação máxima entre a perda acumulada de CO_2 entre um instante e outro igual: a) 1%; b) 0,5%; c) 0,1% e d) 0,01%. Os resultados são apresentados na Figura 5 e na Tabela 2.

Para a malha de 99×99 células a precisão máxima foi limitada em 0,5%, pois para essa malha, não houve convergência para precisões maiores.

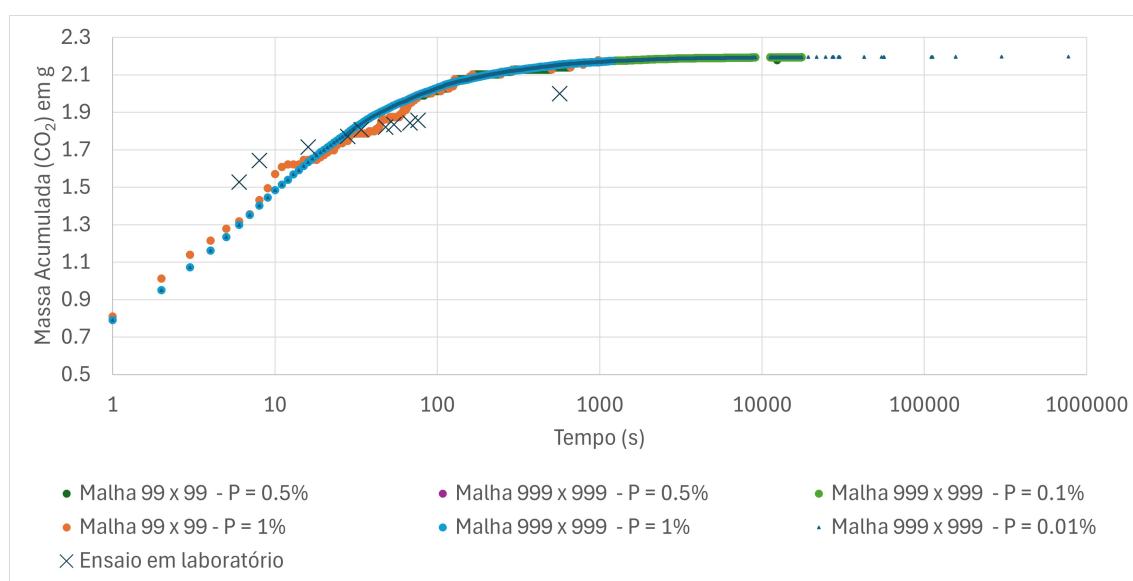


Figura 5: Perda de massa acumulada de CO_2 simulada em AC. Fonte: dos autores.

Na Figura 5 os resultados obtidos neste trabalho, utilizando o autômato celular proposto, foram comparados com o resultado de laboratório apresentado por Van der Weeën [13], sendo que neste comparativo, a perda de massa igual a 0,8g de CO_2 mencionadas no item 3, foi proporcionalmente retirada do resultado do ensaio de laboratório para comparação dos resultados.

Tabela 2: Perda de massa acumulada de CO_2 simulada em AC.

Tamanho da malha	Precisão (%)	Instante de tempo	CO_2 acumulado (g)
99×99	1	979	2,1791
99×99	0,5	12379	2,1917
999×999	1	1191	2,1749
999×999	0,5	2589	2,1859
999×999	0,1	17528	2,1947
999×999	0,01	769940	2,1967

5 Conclusão

A utilização de autômatos celulares para simular sistemas complexos é uma ferramenta promissora, sendo utilizado para solucionar diversos tipos de problemas em uma e duas dimensões. Neste trabalho, a série temporal acumulada de massa de dióxido de carbono (CO_2) liberada para o ambiente, durante a reação de carbonato de cálcio ($CaCO_3$) com ácido clorídrico (HCl), foi simulada utilizando o autômato celular proposto, sendo os resultados obtidos compatíveis com os resultados do experimento em laboratório utilizado como referência.

Referências

- [1] H. Agrawal. “Construction of Molecular Dynamics Like Cellular Automata Models for Simulation of Compressible Fluid Dynamic Systems”. Em: **arXiv: Cellular Automata and Lattice Gases** (1999). URL: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:62457896>.
- [2] M. V. Andriolo e E. Kaviski. “Modelo de Autômato Celular para Simulação da Propagação de um Hidrograma ao Longo de um Canal”. Em: **XXV Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, Aracaju, SE** (2023).
- [3] E. T. Bye. “Investigation of Elementary Cellular Automata for Reservoir Computing”. Tese de doutorado. Norwegian University of Science e Technology, 2016.
- [4] R. M. Felder e R. W. Rousseaud. **Princípios Elementares dos Processos Químicos**. LTC, 2005. ISBN: 978-3-319-22575-3.
- [5] J. Kantic, F. C. Legl e W. Stechele. “ReLiCADA: Reservoir Computing Using Linear Cellular Automata design algorithm”. Em: **Complex Intell. Syst.** (2024). DOI: 10.1007/s40747-023-01330-x.
- [6] L.B. Kier, P.G. Seybold e C. K Cheng. **Modeling Chemical Systems Using Cellular Automata**. 2005.
- [7] R. Lewin. **Complexidade: a vida no limite do caos**. Rocco, 1994.
- [8] D. A. Magalhães e F. F. S. Souza Cruz. “Sistema climático e corpo humano: conceitos da física”. Em: **Revista Brasileira de Ensino de Física** (2021).
- [9] J. W. Russel, J. E. Brady e J. R. Holum. **Química: A Matéria e suas Transformações**. LTC, 2002. ISBN: 8521613059.
- [10] V. Sanz, A. Urquia e A. Leva. “1D/2D Cellular Automata Modeling with Modelica”. Em: **Proceedings of the 10th International Modelica Conference; Lund; Sweden** (2014).
- [11] P. Subrata. “Cellular Automata: Temporal Stochasticity and Computability”. Tese de doutorado. Indian Institute of Engineering Science e Technology, 2022. DOI: 10.48550/arXiv.2210.13971.
- [12] M. C. Sukop e D. T. Thorne-Jr. **Lattice Boltzmann Mod Model: An introduction for geoscientists and engineers**. Springer, 2006.
- [13] P. Van Der Weenen. “Meso-scale modeling of reaction-diffusion processes using cellular automata”. Tese de doutorado. Ghent University, 2014.
- [14] S. A. Wolfram. **New Kind of Science**. Wolfram Media, 2002.