

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

APLICAÇÃO DO MÉTODO DE SIMULAÇÃO MONTE CARLO AO
ESTUDO DOS MECANISMOS DE CURA CO-REATIVA DE
RESINAS EPÓXI COM ANIDRIDOS DICARBOXÍLICOS
EM PRESENÇA DE AMINA TERCIÁRIA

MARCO FLÔRES FERRÃO

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em 15 de maio de 1992 , para obtenção do título de Mestre em Química.

O presente trabalho foi realizado essencialmente pelo autor na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, durante o período de agosto de 1990 a abril de 1992 sob a orientação do Prof. Dr. Dimitrios Samios.

Os seguintes Doutores constituíram a banca de defesa da dissertação de Mestrado: Dr. Dimitrios Samios (Coordenador da banca), Dra. Marly J. Maldaner (IQ-UFRGS), Dr. Valentim E. U. Costa (IQ-UFRGS), Dr. Marçal de Oliveira Neto (IQ-UNB) e Dr. Paulo Zingano (IM-UFRGS), os quais aprovaram a defesa por unanimidade.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Dimitrios Samios pela oportunidade singular dada ao desenvolvimento deste trabalho e incentivo a conclusão do mesmo.

- Ao amigo, colega e parceiro Paulo A. Netz pela vivência e convivência gratificante que partilhamos durante a realização dessa dissertação.

- Aos amigos Ivonete O. Barcelos e Geraldo L. Crossetti pela amizade, incentivo e colaboração.

- Aos funcionários da biblioteca do Instituto de Química da UFRGS pelo profissionalismo que demonstraram e aos secretários do CPG em Química da UFRGS.

- Aos professores Maria Augusta de Luca, Tania M. Salgado, Ático I. Chassot e Edmundo Cidade da Rocha que através de sua amizade e dedicação contribuirão para que eu me torne profissional.

- Aos computadores Cobra 1000 e Vax 3000/400 do Instituto de Física da UFRGS e aos profissionais do Instituto de Informática da UFRGS.

A minha mãe Teresa e irmão Clóvis
que me fazem acreditar em família.

A minha vó Floriana

E especialmente a minha falecida vó

Irene

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS UTILIZADOS

| | |
|----------------------|--|
| ^{13}C -RMN | - Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 |
| CCA | - Cluster Cluster Aggregation |
| D | - Coeficiente de difusão |
| D | - Dimensão Fractal |
| DGEBPA | - Diglicidil Éter do Bisfenol-A |
| DLA | - Diffusion Limited Aggregation |
| DSC | - Análise Calorimétrica de Varredura Diferencial |
| E | - Energia total |
| f | - Funcionalidade |
| G | - Energia Livre de Gibbs |
| H | - Hamiltoniano |
| IKEPT | - Parâmetro de tolerância |
| INI | - Iniciador para o gerador de números aleatórios |
| IXMT | - Número de colunas da matriz tela |
| IYMT | - Número de linhas da matriz tela |
| m | - Massa |
| \bar{M}_{n1} | - Massa molecular média numérica das partículas |
| \bar{M}_{n2} | - Massa molecular média numérica dos agregados |
| \bar{M}_{v1} | - Massa molecular média ponderal das partículas |
| \bar{M}_{v2} | - Massa molecular média ponderal dos agregados |
| N | - Número de partículas |
| NAD | - Número inicial de anidridos |
| NAM | - Número inicial de aminas |

| | |
|-----------|--|
| NAG | - Número de agregados |
| NCONT | - Contador de etapas computacionais |
| NCR | - Contador do número de reações |
| NEP | - Número inicial de epóxidos |
| NPAR | - Número de etapas computacionais para verificação de parâmetros |
| NREA | - Número de reações |
| NRUNS | - Número de etapas computacionais |
| NTM | - Número inicial do total de partículas |
| N1 | - Número de anéis de epóxi parcialmente reagidos |
| N2 | - Número de anéis de epóxi totalmente reagidos |
| P | - Probabilidade |
| p | - Momento generalizado |
| \dot{p} | - Derivada do momento em relação ao tempo |
| PVC | - Poli-cloreto de vinila |
| q | - Coordenada generalizada |
| \dot{q} | - Derivada da Coordenada em relação ao tempo |
| r | - Vetor posição |
| RAM | - Número de aminas não reagidas ou regeneradas |
| RAD | - Número de anidridos não reagidos |
| REP | - Número de epóxidos não reagidos |
| Rg | - Raio de giro |
| RTM | - Número instantâneo de partículas |
| t | - Tempo |
| T | - Temperatura |
| v | - Velocidade |

| | |
|------------|---|
| V | - Volume |
| x | - Fração molar |
| X_{CM} | - Coordenada x do centro de massa |
| Y_{CM} | - Coordenada y do centro de massa |
| z | - Função de partição |
| γ | - Expoente crítico |
| ϵ | - Energia de interação |
| ϕ | - Fração volumétrica |
| μ | - Potencial Químico |
| χ | - Parâmetro de interação de Flory-Huggins |

RESUMO

Neste trabalho faz-se uso do método de Monte Carlo para simular processos de formação de cadeias poliméricas. O foco deste trabalho reside na reação de cura co-reativa do 1,4-butano-dioldiglicidil éter com anidrido 1,2-cyclohexanodicarboxílico em presença de amina terciária.

O sistema aqui estudado é modelado para uma rede quadrada bidimensional com condições de contorno periódicas, e as moléculas, após serem aleatoriamente distribuídas nesta rede, são movimentadas por translação/redefinição sendo o processo reticulação similar a agregação de *clusters*.

Como tema deste trabalho, tem-se o estudo da influência na dinâmica da agregação através dos mecanismos de cura aqui modelados. Para sua efetivação, foram desenvolvidos quatro modelos através de diferentes mecanismos, com os quais alguns aspectos de estrutura, da cinética e dinâmica da agregação e dos agregados formados são comparados

Os resultados nos permitem inferir sobre o comportamento dos próprios mecanismos, a coerência interna a cada um deles, bem como da especificidade da agregação em duas dimensões.

ABSTRACT

The aim of this work is to use the Monte Carlo method in order to simulate a network formation process. Here we focus on the curing of 1,4 - butanedioldiglicidyl ether with cis-1,2-cyclohexanedicarboxylic anhydride in presence of the tertiary amine.

The system is modeled in two dimensional square lattice with periodic boundary conditions, and the molecules, after the random placement, are moved in a way similar to a cluster-cluster aggregation.

The aim of this work is to study the dynamical aspects of the aggregation according to the reaction mechanisms used in this simulation. Four different simulations models are developed and studied with respect to structural, kinetic and dynamical aspects of the aggregation process and the behavior of the aggregates.

The results permitted us to give some inference about some aspects of the mechanisms themselves and the specificity of the two dimensional aggregation.

ÍNDICE GERAL

| | |
|--|----|
| 1 - INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2 - RESINAS EPÓXI..... | 3 |
| 2.1 - GENERALIDADES..... | 3 |
| 2.2 - HISTÓRICO..... | 5 |
| 2.3 - SÍNTESE DE RESINAS EPÓXI..... | 7 |
| 3 - CURA DE RESINAS EPÓXI..... | 10 |
| 3.1 - CURA POR AGENTES CATALÍTICOS..... | 11 |
| 3.2 - CURA POR AGENTES CO-REATIVOS..... | 13 |
| 4 - MECANISMOS DE CURA CO-REATIVA DE RESINAS EPÓXI COM ANIDRIDOS DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS CATALISADA POR A-MINA TERCIÁRIA..... | 19 |
| 5 - O MÉTODO DE MONTE CARLO..... | 40 |
| 5.1 - A SIMULAÇÃO..... | 40 |
| 5.2 - MÉTODOS DE SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL..... | 43 |
| 5.2.1 - MÉTODOS DETERMINÍSTICOS: DINÂMICA MOLECULAR..... | 43 |
| 5.2.2 - MÉTODOS HÍBRIDOS: DINÂMICA BROWNIANA..... | 45 |
| 5.2.3 - MÉTODOS ESTOCÁSTICOS: MÉTODOS DE MONTE CARLO..... | 46 |
| 5.3 - SIMULAÇÃO DE PROCESSOS DE AGREGAÇÃO..... | 48 |
| 5.4 - SIMULAÇÃO NO ESTUDO DE POLÍMEROS..... | 53 |
| 6 - O EXPERIMENTO..... | 58 |
| 6.1 - ASPECTOS GERAIS..... | 58 |
| 6.2 - O ALGORITMO..... | 60 |
| 6.2.1 - DEFINIÇÃO DO SISTEMA..... | 63 |

| | |
|--|-----|
| 6.2.2 - COLOCAÇÃO DAS ESPÉCIES..... | 63 |
| 6.2.3 - MOVIMENTAÇÃO DAS ESPÉCIES..... | 64 |
| 6.2.4 - VERIFICAÇÃO DA REAÇÃO..... | 66 |
| 6.2.5 - CÁLCULO DE PARÂMETROS..... | 67 |
| 6.3 - MODELOS MECANÍSTICOS COMPUTACIONAIS..... | 68 |
| 6.3.1 - MODELO A..... | 68 |
| 6.3.2 - MODELO B..... | 71 |
| 6.3.3 - MODELO C..... | 74 |
| 6.3.4 - MODELO D..... | 76 |
| 7 - RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 79 |
| 7.1 - GENERALIDADES..... | 79 |
| 7.1.1 - TAMANHO DE REDE..... | 79 |
| 7.1.2 - PERCENTAGEM DE AMINAS INICIAIS..... | 81 |
| 7.1.3 - ESTEQUIOMETRIA EPÓXI/ANIDRIDO..... | 82 |
| 7.1.4 - INICIADORES DO EXPERIMENTO..... | 82 |
| 7.1.5 - TRATAMENTO ESTATÍSTICO..... | 83 |
| 7.1.6 - PARÂMETRO DE TOLERÂNCIA..... | 86 |
| 7.1.7 - PARÂMETROS OBTENÍVEIS DA SIMILAÇÃO..... | 87 |
| 7.2 - ANÁLISE DO NÚMERO DE REAÇÕES EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE ETAPAS COMPUTACIONAIS..... | 94 |
| 7.3 - ANÁLISE DO GRAU DE CONVERSÃO DAS ESPÉCIES EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE ETAPAS COMPUTACIONAIS..... | 100 |
| 7.3.1 - GRAU DE CONVERSÃO DOS ANIDRIDOS..... | 100 |
| 7.3.2 - GRAU DE CONVERSÃO DOS EPÓXIDOS..... | 102 |
| 7.3.3 - GRAU DE CONVERSÃO DAS AMINAS..... | 106 |
| 7.4 - ANÁLISE DA MASSA MOLECULAR EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE ETAPAS COMPUTACIONAIS..... | 109 |

| | |
|--|-----|
| 7.4.1 - MASSA MOLECULAR MÉDIA NUMÉRICA E PONDERAL... | 109 |
| 7.4.2 - A POLIDISPERSÃO..... | 117 |
| 7.5 - ANÁLISE DA EVOLUÇÃO DA REAÇÃO DE CURA..... | 121 |
| 7.5.1 - DO PROCESSO DE RETICULAÇÃO..... | 121 |
| 7.5.2 - GRAU DE RETICULAÇÃO..... | 122 |
| 7.5.3 - ORDEM DE REAÇÃO EM RELAÇÃO AS AMINAS..... | 129 |
| 7.5.4 - DIMENSÃO FRACTAL..... | 131 |
| 8 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS..... | 135 |
| 8.1 - CONCLUSÕES..... | 135 |
| 8.2 - PERSPECTIVAS..... | 138 |
| 9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 139 |
| 10 - APÊNDICES..... | 150 |
| 10.1 - APÊNDICE I..... | 150 |
| 10.2 - APÊNDICE II..... | 196 |
| 10.3 - APÊNDICE III..... | 207 |
| 10.4 - APÊNDICE IV..... | 216 |
| 10.5 - APÊNDICE V..... | 224 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| TABELA 6.1 - Convenção numérica das unidades químicas... | 61 |
| TABELA 7.1 - Planilha base de experimentos..... | 80 |
| TABELA 7.2 - Arquivo relatório I (1 ^a Parte)..... | 89 |
| TABELA 7.2 - Arquivo relatório I (2 ^a Parte)..... | 90 |
| TABELA 7.2 - Arquivo relatório I (3 ^a Parte)..... | 91 |
| TABELA 7.3 - Arquivo relatório II..... | 92 |
| TABELA 7.4 - Arquivo relatório III..... | 93 |
| TABELA 7.5 - Número máximo médio de reações..... | 99 |
| TABELA 7.6 - Conversão média máxima dos epóxidos..... | 105 |
| TABELA 7.7 - Número máximo médio de Mn_2 (agregados)..... | 114 |
| TABELA 7.8 - Número máximo médio de Mw_2 (agregados)..... | 118 |
| TABELA 7.9 - Polidispersão (Mw_2/Mn_2)..... | 119 |
| TABELA 7.10 - Inclinação inicial das curvas NREA * NRUNS | 130 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | | |
|------------|--|-------|
| FIGURA 2.1 | - Compostos que apresentam o grupo epóxi..... | 2 |
| FIGURA 2.2 | - Apresentação dos grupos epóxi..... | 3 |
| FIGURA 2.3 | - Síntese da epicloridrina..... | 6 |
| FIGURA 2.4 | - Síntese de resinas epóxi..... | 7 |
| FIGURA 2.5 | - Síntese do bisfenol-A..... | 7 |
| FIGURA 2.6 | - Síntese do diglicidil éter do bisfenol-A.. | 8 |
| FIGURA 3.1 | - Mecanismo de cura por base de Lewis..... | 11 |
| FIGURA 3.2 | - Mecanismo de cura por ácido de Lewis..... | 12 |
| FIGURA 3.3 | - Mecanismo de cura por amina primária..... | 13 |
| FIGURA 3.4 | - Cura com amina tetrafuncional..... | 14 |
| FIGURA 3.5 | - Representação da formação de redes para a cura com agentes co-reativos..... | 16 |
| FIGURA 3.6 | - Etapas da cura de resinas epóxi por anidri- do..... | 17-18 |
| FIGURA 4.1 | - Mecanismo de Fisch et alli (1954-1956).... | 20 |
| FIGURA 4.2 | - Mecanismo de Fischer (1960)..... | 22 |
| FIGURA 4.3 | - Mecanismo de Tanaka e Kakiuchi (1963-1964) | 24 |
| FIGURA 4.4 | - Isomerização do anel epóxi - Steiner et alli..... | 25 |
| FIGURA 4.5 | - Isomerização do anel epóxi - Tanaka e Kakiuchi..... | 26 |
| FIGURA 4.6 | - Mecanismo de Feltzin e colaboradores (1969) | 27 |
| FIGURA 4.7 | - Mecanismo de Peyser e Bascom (1977)..... | 29 |

| | | |
|-------------|--|----|
| FIGURA 4.8 | - Mecanismo de Luston e Manazek (1978)..... | 31 |
| FIGURA 4.9 | - Mecanismo de Antoon e Koenig (1981)..... | 33 |
| FIGURA 4.10 | - Mecanismo de Matejka et alli (1983)..... | 35 |
| FIGURA 4.11 | - Mecanismo de Fedtke e Domaratus (1986)... | 37 |
| FIGURA 4.12 | - Mecanismo de Steinmann (1989)..... | 39 |
| FIGURA 5.1 | - Conexão entre o experimento, a teoria e a simulação..... | 41 |
| FIGURA 5.2 | - Seqüência de crescimento do <i>cluster</i> para o modelo de Eden..... | 49 |
| FIGURA 5.3 | - Representação dos <i>clusters</i> de Eden e de Witten-Sander..... | 51 |
| FIGURA 5.4 | - Modelo de agregação de <i>clusters</i> | 52 |
| FIGURA 5.5 | - Movimentação segundo Verdier-Stckmayer.... | 54 |
| FIGURA 6.1 | - Espécies reagentes..... | 58 |
| FIGURA 6.2 | - Representação simplificada das espécies químicas..... | 60 |
| FIGURA 6.3 | - Espécies químicas codificadas..... | 61 |
| FIGURA 6.4 | - Fluxograma simplificado do algoritmo..... | 62 |
| FIGURA 6.5 | - Mecanismo de Matejka et alli simplificado. | 69 |
| FIGURA 6.6 | - Modelo mecanístico computacional A | 70 |
| FIGURA 6.7 | - Mecanismo catalisado por amina terciária.. | 72 |
| FIGURA 6.8 | - Modelo mecanístico computacional B..... | 73 |
| FIGURA 6.9 | - Mecanismo com isomerização do anel de epóxi..... | 75 |
| FIGURA 6.10 | - Modelo mecanístico computacional C..... | 75 |
| FIGURA 6.11 | - Mecanismo híbrido de Matejka/Steinmann.... | 77 |

| | |
|--|-----|
| FIGURA 6.12 - Modelo mecanístico computacional D..... | 78 |
| FIGURA 7.1 - Curvas para cada iniciador..... | 84 |
| FIGURA 7.2 - Curva média comparada com iniciadores..... | 85 |
| FIGURA 7.3 - Curvas médias com 4 e 8 simulações..... | 86 |
| FIGURA 7.4 - Gráfico NREAC x NRUNS - Rede 164*164 - Série 11 - 2 aminas..... | 96 |
| FIGURA 7.5 - Gráfico NREAC x NRUNS - Rede 232*232 - Série 12 - 2 aminas..... | 96 |
| FIGURA 7.6 - Gráfico NREAC x NRUNS - Rede 164*164 - Série 11 - 1 amina..... | 97 |
| FIGURA 7.7 - Gráfico NREAC x NRUNS - Rede 164*164 - Série 11 - 5 aminas..... | 97 |
| FIGURA 7.8 - Gráfico RAD x NRUNS - Rede 232*232 - Série 12 - 10 aminas..... | 101 |
| FIGURA 7.9 - Gráfico RAD x NRUNS - Rede 232*232 - Série 12 - 10 aminas (Expandido)..... | 102 |
| FIGURA 7.10 - Gráfico REP x NRUNS - Rede 232*232 - Série 12 - 2 aminas..... | 103 |
| FIGURA 7.11 - Gráfico REP x NRUNS - Rede 232*232 - Série 12 - 10 aminas..... | 103 |
| FIGURA 7.12 - Gráfico RAM x NRUNS - Rede 232*232 - Série 12 - 10 aminas..... | 107 |
| FIGURA 7.13 - Gráfico RAM x NRUNS - Rede 368*368 - Série 13 - 10 aminas..... | 107 |
| FIGURA 7.14 - Gráfico RAM x NRUNS - Rede 368*368 - Série 13 - 25 aminas..... | 108 |

| | |
|--|-----|
| FIGURA 7.15 - Gráfico Mn_2 x NRUNS - Rede 164*164 - | |
| Série 11 - Modelo A..... | 112 |
| FIGURA 7.16 - Gráfico Mn_2 x NRUNS - Rede 164*164 - | |
| Série 11 - Modelo B..... | 112 |
| FIGURA 7.17 - Gráfico Mn_2 x NRUNS - Rede 164*164 - | |
| Série 11 - Modelo C..... | 113 |
| FIGURA 7.18 - Gráfico Mn_2 x NRUNS - Rede 164*164 - | |
| Série 11 - Modelo D..... | 113 |
| FIGURA 7.19 - Gráfico Mn_2 x NRUNS - Rede 232*232 - | |
| Série 12 - Modelo C..... | 116 |
| FIGURA 7.20 - Gráfico Mn_2 x NRUNS - Rede 202*202 - | |
| Série 41 - Modelo C..... | 116 |
| FIGURA 7.21 - Gráfico NAG x NRUNS - Rede 164*164 - | |
| Série 11 - 5 aminas..... | 124 |
| FIGURA 7.22 - Gráfico NAG x NRUNS - Rede 232*232 - | |
| Série 12 - 10 aminas..... | 124 |
| FIGURA 7.23 - Gráfico NAG x NRUNS - Rede 368*368 - | |
| Série 13 - 25 aminas..... | 125 |
| FIGURA 7.24 - Gráfico REP/RAD x NRUNS - Rede 164*164 - | |
| Série 13 - 25 aminas - modelos A e B..... | 126 |
| FIGURA 7.25 - Gráfico REP/RAD x NRUNS - Rede 164*164 - | |
| Série 13 - 25 aminas - modelos C e D..... | 126 |
| FIGURA 7.26 - Gráfico REP/RAD x NRUNS - Rede 368*368 - | |
| Série 13 - 10 aminas - modelos A e B..... | 127 |
| FIGURA 7.27 - Gráfico REP/RAD x NRUNS - Rede 368*368 - | |
| Série 13 - 10 aminas - modelos C e D..... | 127 |

| | |
|---|-----|
| FIGURA 7.28 - Gráfico REP/RAD x NRUNS - Rede 202*202 - | |
| Série 41 - Modelo C..... | 128 |
| FIGURA 7.29 - Gráfico $\ln(M)$ x $\ln(\langle Rg \rangle)$ - Modelo C - | |
| Série 11 - 2 aminos - $25.6 * 10^6$ RUNS.... | 132 |
| FIGURA 7.30 - Gráfico $\ln(M)$ x $\ln(\langle Rg \rangle)$ - Modelo C - | |
| Série 11 - 5 aminos - $25.6 * 10^6$ RUNS.... | 132 |
| FIGURA 7.31 - Gráfico $\ln(M)$ x $\ln(\langle Rg \rangle)$ - Modelo B - | |
| Série 11 - 5 aminos - $12.8 * 10^6$ RUNS.... | 133 |
| FIGURA 7.32 - Distribuição da dimensão fractal - Mod. A. | 133 |

ACONTECIMENTOS

*Encontro-me rodeado por fatos
figuras que me surgem em momentos poéticos
transformando o mito que sou em sonho
que devo permitir ao acaso ...*

*... Me faço na necessidade de transformar
este acaso em que me encontro numa subjetividade:
com vida própria e essência mágica que somos ...*

*... Desejo é a necessidade de abraçar o sujeito
nos levando a um único verbo
que nos faz dissimular este acaso em que nos encontramos.*

POA, março de 89

1 - INTRODUÇÃO:

O desenvolvimento das resinas epóxi remonta à década de 30 com a síntese de resinas derivadas da epiclohidrina e do bisfenol-A.¹ Durante várias décadas o estudo destes materiais tem se intensificado em função da singularidade de propriedades que estas resinas apresentam. Diversas aplicações tem sido desenvolvidas e seu uso como matéria prima abrange a indústria de revestimentos, adesivos e principalmente a indústria de componentes elétricos, em função do seu alto poder adesivo e de suas excelentes propriedades mecânicas e elétricas.

Na década passada, particularmente, um intenso estudo das resinas epóxi produzidas a partir do 1,4-butanodiol-diglicidil éter e pelo anidrido cis-1,2-ciclohexano-dicarboxílico em presença de amina terciária foi apresentado na literatura²⁻⁷, cujo mecanismo de reticulação (cura) não está totalmente esclarecido.

A investigação do processo de cura através de simulação computacional, utilizando-se o método de Monte Carlo, foi recentemente introduzido por Netz e Samios⁸⁻¹⁰, com o intuito de comparar os resultados da simulação com os trabalhos experimentais de Chu e colaboradores³⁻⁶, bem como os experimentos desenvolvidos por Soprana e Samios⁷ com outros sistemas epóxis.

Neste trabalho é estudado o processo de reticulação da resina epóxi (1,4-butanodiol diglicidil éter) e pelo anidrido (cis-1,2-ciclohexano-dicarboxílico) em presença de amina terciária através de um algoritmo de colocação e movimentação aleatórias, observando a dinâmica da cura, bem como suas limitações.

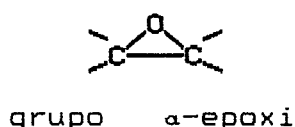
O modelo Monte Carlo aqui empregado tem por simplificação a utilização do modelo de esfera rígida, não se fazendo uso de quaisquer interações energéticas de atração ou repulsão na definição do movimento das partículas do sistema.

Foram estudados quatro modelos, diferenciando-se na ação da amina, isto é, a amina podendo atuar como agente catalítico e iniciador ou somente como iniciador. O estudo destes modelos em combinação com variações na estequiometria das espécies reagentes (epóxido e anidrido), bem como do agente iniciador/catalítico (amina) e ainda da saturação e dimensões da rede, nos possibilitaram inferir sobre o comportamento do sistema frente a simulação em duas dimensões.

2 - RESINAS EPÓXI

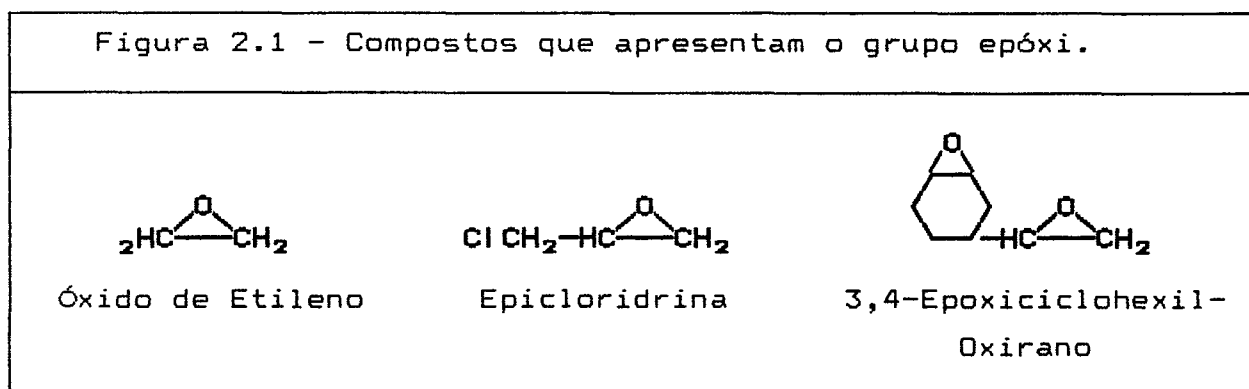
2.1 - GENERALIDADES:

O anel *epóxi* (ou oxirano) é contituido de três membros, apresentando em sua estrutura um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono:



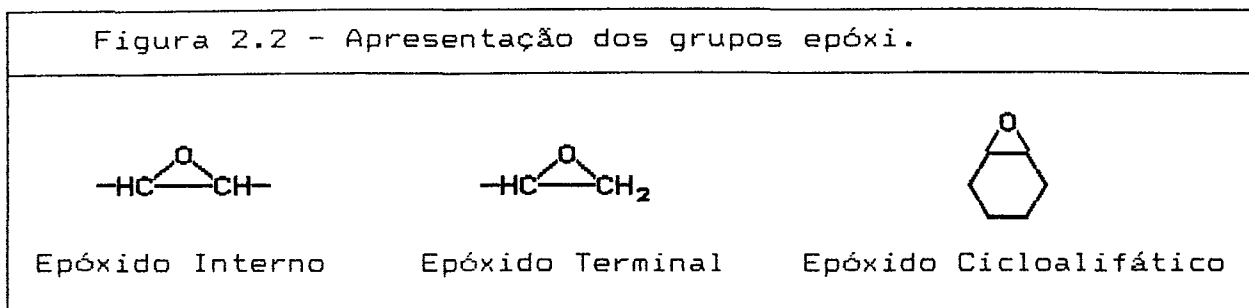
O grupo epóxi representa um dos heterocíclicos mais simples podendo combinar-se com outros átomos e/ou grupos resultando numa grande variedade de compostos (figura 2.1).

Figura 2.1 - Compostos que apresentam o grupo epóxi.

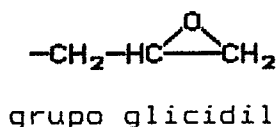


São consideradas *Resinas Epóxi* todos os compostos cujas moléculas apresentam, pelo menos, dois grupos epóxi reativos.¹ Estes grupos epóxi podem se apresentar internamente, terminalmente ou através de estruturas cíclicas¹¹ (figura 2.2).

Figura 2.2 - Apresentação dos grupos epóxi.



Um grupo epóxi terminal particularmente conhecido é o glicidil apresentando um grupo $-CH_2-$ ligado ao grupo terminal epóxi:



As resinas epóxi comerciais apresentam estruturas alifáticas, cicloalifáticas ou aromáticas. A versatilidade destas resinas é devida a capacidade do anel oxirano reagir com uma grande variedade de substratos¹².

As propriedades singulares das resinas epóxi são alcançadas através da cura destas resinas, quando então, se dá a formação de uma rede tridimensional reticulada.¹² Pode-se modificar as propriedades das resinas curadas pela escolha do agente de cura e das condições de cura ou ainda pela inclusão de outros agentes na sua composição, tais como: cargas, solventes, diluentes, plastificantes e aceleradores.¹¹

As características básicas das resinas epoxi são: baixa viscosidade, baixa contração durante a cura, curto tempo para realização da cura, alto poder adesivo, boas propriedades mecânicas e elétricas, resistência à agentes químicos e à corrosão.¹³

2.2 - HISTÓRICO:

As primeiras investidas para sintetizar as resinas epóxi, a partir da epicloridrina, datam de 1927 nos Estados Unidos da América.^{1,1} Entretanto o reconhecimento da síntese destas resinas foi dado aos pesquisadores Pierre Castan da Suíça e Sylvan Greenlee dos Estados Unidos, que produziram resinas derivadas da epicloridrina e do bisfenol-A.¹

Em 1936, Castan produz uma resina âmbar de baixo ponto de fusão, a qual, reagindo com anidrido ftálico produzia um polímero termorrígido. Castan trabalhava para a companhia *De Trey Freres* da Suíça, que em 1930 havia decidido pesquisar e encontrar um substituto para a borracha vulcanizada utilizada na fabricação de dentaduras.

No início do ano de 1939 nos Estados Unidos, Greenlee, trabalhando para a *Devoe-Reynolds*, formulou uma síntese de resinas de alto peso molecular para revestimentos, a partir da epicloridrina e do bisfenol-A, que não possuíssem ligações do tipo éster, sensíveis ao ataque cáustico.

A resina de Greenlee, desenvolvida em 1939, foi esterificada com ácidos graxos insaturados, produzindo um revestimento de secagem ao ar. Esta resina foi patenteada em dezembro de 1943. Nos anos seguintes, Greenlee desenvolveu novas formulações perfazendo aproximadamente quarenta patentes, atribuídas a *Devoe-Reynolds*, que formaram a base dos acordos com as empresas *American Marietta, Dow, Reich-hold, Shell, Union Carbide e Ciba*.

Pesquisas na *Shell*, até então o único fornecedor de epicloridrina, produziram um grande número de patentes relacionadas com a cura de resinas epóxi e o uso dos epóxidos como estabilizadores de PVC.

No final da década de 50, início dos anos 60, outros tipos de resinas, tais como, *epóxi-novolacs* e resinas de chama auto-extinguível, começaram a aparecer no mercado.

As pesquisas da *Union Carbide* em epoxidação de perácidos, resultou na fabricação e comercialização de epóxidos ciclo-alifáticos. As resinas epóxi ciclo-alifáticas foram introduzidas primeiramente em 1955 na Europa pela *Ciba* e nos Estados Unidos, no ano seguinte, pela *Union Carbide*.

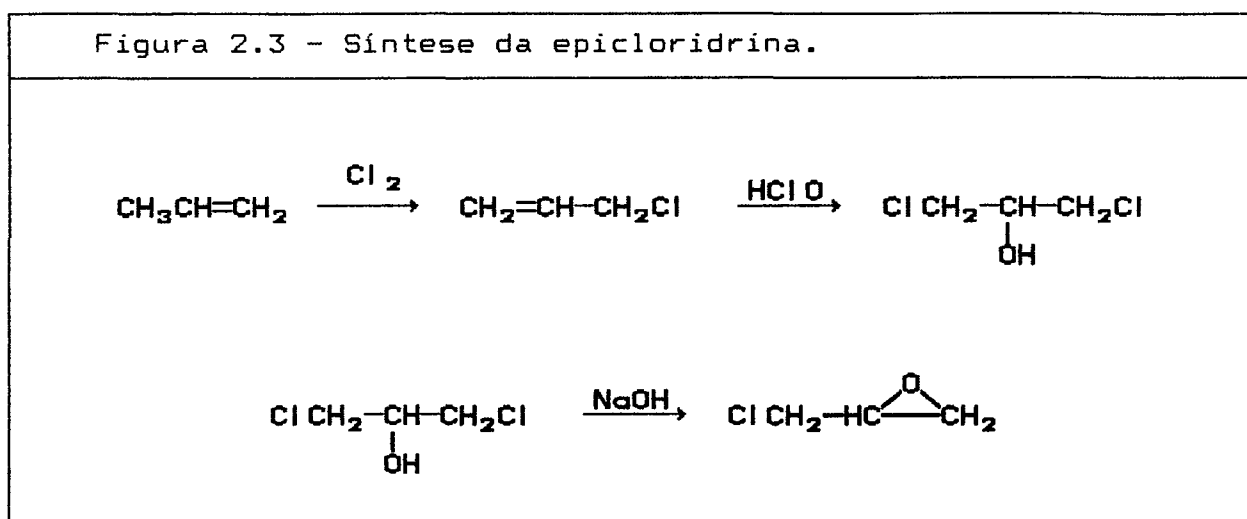
Os *epóxi-acrilatos* foram introduzidos pela *Shell* em 1965 e mais tarde pela *Dow*.

Em 1970, a *Apogee Chemicals* ofereceu versões metiladas da resina epóxi convencional sob acordo com a *Shell*. Estas resinas possuem características de cura rápida.

Neste mesmo ano, resinas epóxi baseadas na metil-epicloridrina foram introduzidas comercialmente pela *Danippon Ink and Chemical* do Japão. Ainda, pesquisadores do Laboratório de Pesquisa Naval dos Estados Unidos produziram resinas epóxi com alto teor de flúor, com propriedades similares ao poli-tetrafluoretileno.

2.3 - SÍNTESE DE RESINAS EPÓXI:

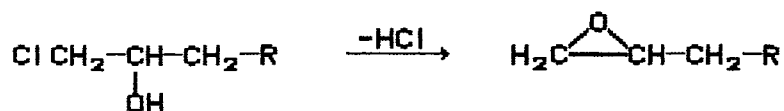
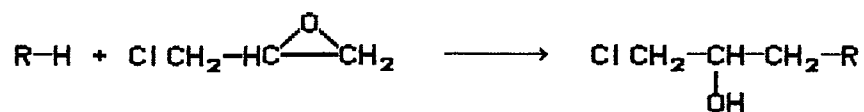
Na síntese de resinas epóxi comerciais, a epicloridrina constitui o principal reagente empregado para a epoxidação. Compostos halogenados análogos também podem ser empregados, entretanto seus custos os tornam economicamente inviáveis. A epicloridrina, pe 115^oC, é geralmente sintetizada a partir do propeno, conforme apresenta o esquema da figura 2.3.



Grande parte das resinas epóxi podem ser preparadas através da reações de compostos que contem hidrogênio ativo com epicloridrina, seguidas de uma de-hidrohalogenação^{11,12}, conforme apresentado na figura 2.4. Outros processos, empregam a epoxidação de olefinas com perácidos.

Figura 2.4 - Síntese de resinas epóxi.

I- Apartir da epicloridrina seguido de de-hidrohalogenação

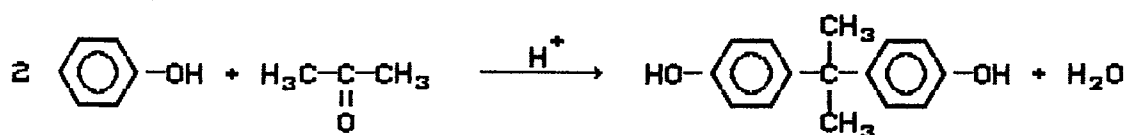


II - Apartir de olefinas por epoxidação com perácidos:

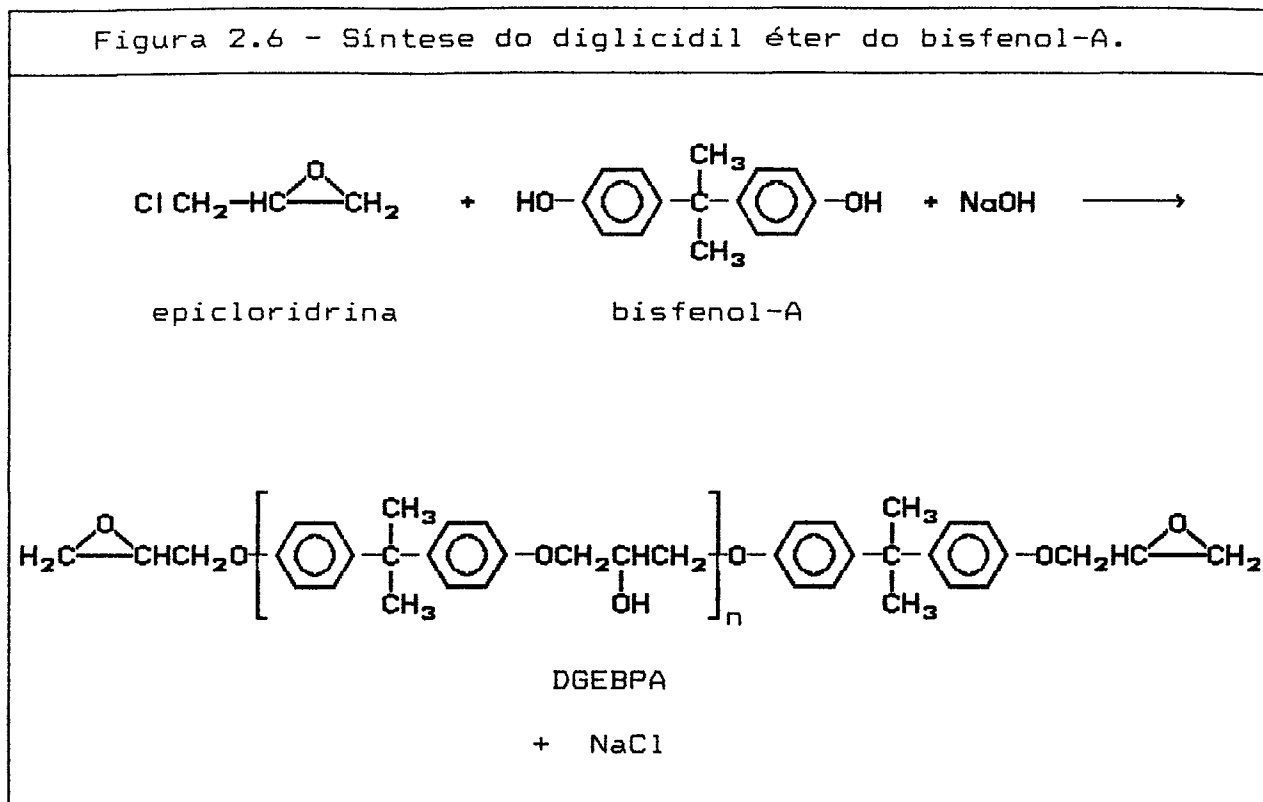


As resinas epóxi líquidas à base de bisfenol-A e epicloridrina são os intermediários mais importantes na tecnologia das resinas epoxi. O bisfenol-A, pf 153°C, também conhecido como 2,2-bis(p-hidroxi fenil)propano é preparado pela reação de 2 mol de fenol e 1 mol de acetona, conforme reação representada na figura 2.5.

Figura 2.5 - Síntese do bisfenol-A.



A resina epóxi de maior versatilidade (figura 2.6) é um produto líquido da reação de excesso de epícloridrina com bisfenol-A conhecida por diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBPA). Esta resina , o DGEBPA, apresenta um grau de polimerização quase zero ($n \cong 0.2$)¹¹.



Na preparação do DGEBPA comercial, um excesso de epícloridrina é utilizado para minimizar a polimerização dos reagentes a polímeros de mais alto peso molecular. A polimerização da epícloridrina com bisfenol-A é um processo em etapas. Quanto mais a razão molar dos co-reagentes se aproximar da unidade, mais alto será o peso molecular dos produtos.

3 - CURA DE RESINAS EPÓXI

As resinas epóxi podem ser submetidas a processos de cura, pelos quais se obtém resinas tridimensionais insolúveis e termorígidas, sendo que as propriedades desta resina dependem do processo de cura utilizado . Segundo McAdams e Gannon¹², os processos de cura de resinas epóxi podem ser divididos em dois grupos:

- Cura por agentes catalíticos: Processos onde a cura se dá por agentes que atuam como iniciadores de uma homopolimerização. Os agentes de cura mais empregados nesses processos são ácidos ou bases de Lewis.

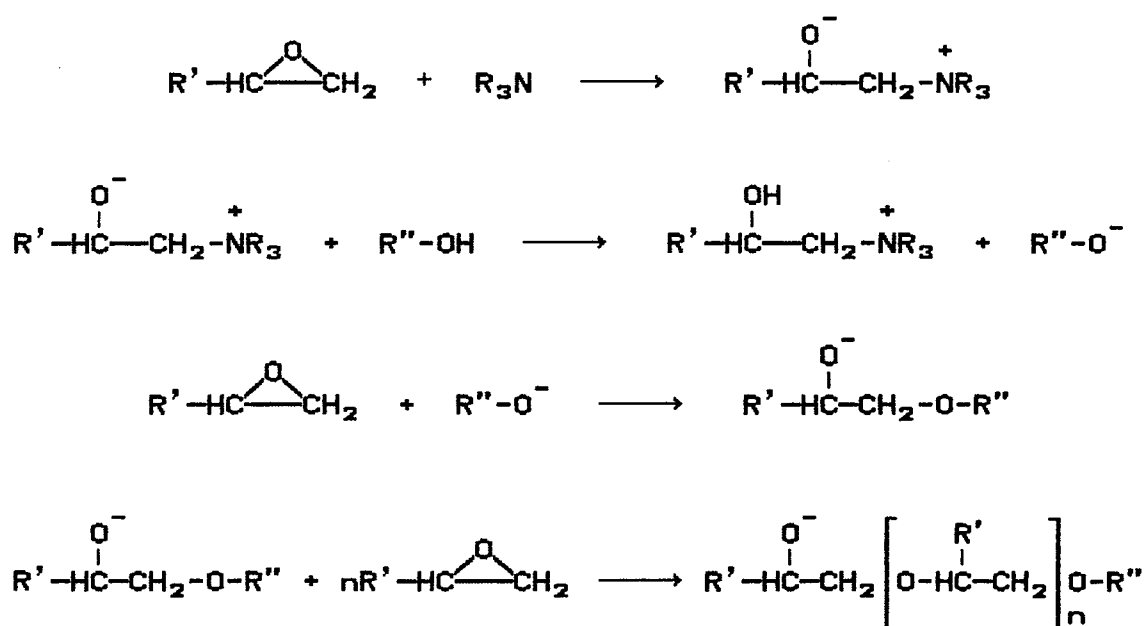
- Cura por agentes co-reativos: Nestes processos a cura ocorre pela ação de substâncias que atuam na forma de co-mônômeros de uma polimerização. Os agentes co-reativos normalmente empregados são aminas primárias e secundárias, mercaptanas, isocianatos, resinas aldeídicas, ácidos carboxílicos e anidridos.

Os processos de cura das resinas epóxi ocorrem através de reações que promovem a abertura do anel. Os anéis de epóxi geralmente apresentam funcionalidade 2 (dois), isto é, são considerados bifuncionais, exceto quando empregados agentes de cura que apresentam hidrogênio ativo, para os quais o anel epóxi apresenta funcionalidade 1 (um)¹⁴. A expressão da funcionalidade é importante na medida que deseja-se inferir sobre a estrutura da rede tridimensional obtida no processo de cura.

3.1 - CURA POR AGENTES CATALÍTICOS:

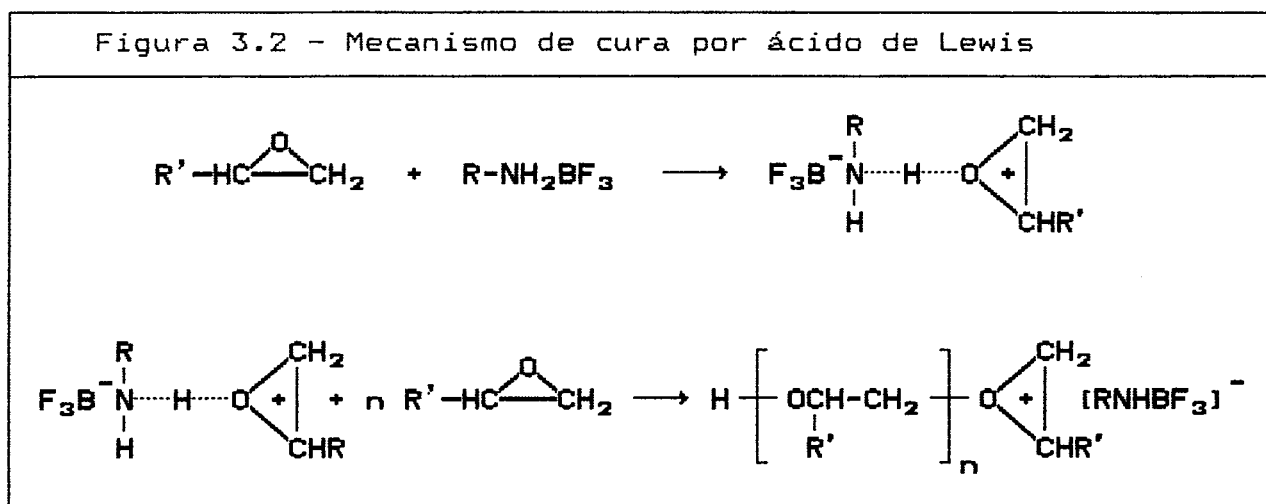
A cura catalítica pode ser conduzida tanto por ácidos como por bases de Lewis. No caso da cura por bases, por exemplo com aminas terciárias, é proposto que a mesma ocorra pela formação de um intermediário *zwitterion* conforme mostra a figura 3.1.

Figura 3.1 - Mecanismo de cura por base de Lewis



Acreditava-se que o *zwitterion* não reagia diretamente com o grupo epóxi, sendo então necessária a formação do íon alcóxido para dar prosseguimento a reação. Entretanto, trabalhos posteriores foram realizados em ausência de grupos hidroxila e experimentalmente verificou-se que o *zwitterion* efetivamente reagia com os anéis epóxis proporcionando a polimerização.^{1,2}

Por outro lado, a cura catalítica quando se emprega ácidos de Lewis, como por exemplo trihaletos de boro, não está totalmente esclarecida. McAdams e Gannon¹² consideram que o mecanismo mais consistente é o apresentado por Harris e Temin segundo o qual o complexo formado pelo ácido de Lewis é solvatado pelos grupos epóxi formando uma espécie que contém íon oxônio sendo este responsável pela propagação da polimerização conforme ilustrado na figura 3.2.



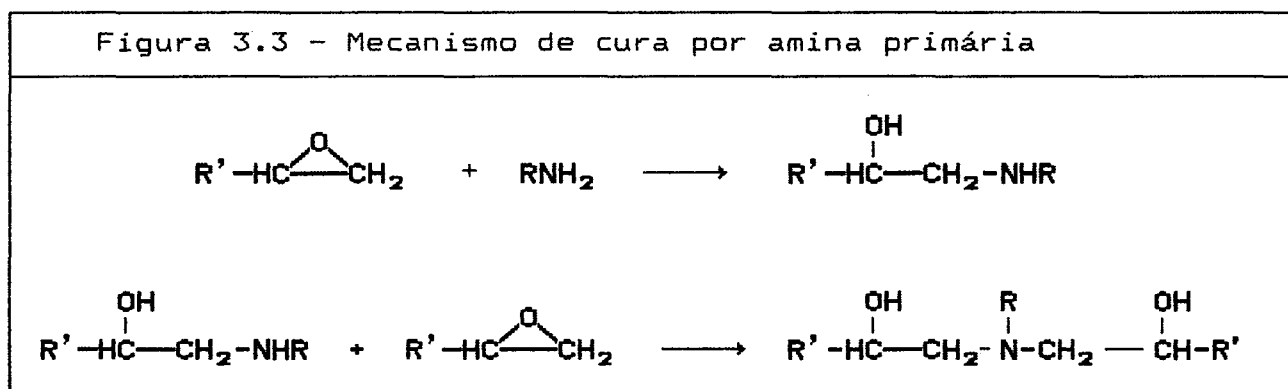
A cura por ação catalítica é um exemplo de processo onde cada anel de epóxi apresenta bifuncionalidade, assim um resina clássica como a DGEBA apresentará funcionalidade quatro possibilitando a formação de uma rede tridimensional após ser submetida a cura.

Assim para os processos de cura por agentes catalíticos a funcionalidade das resinas epóxi será sempre o dobro do número de anéis de epóxi que a mesma apresentar em sua estrutura.

3.2 - CURA POR AGENTES CO-REATIVOS:

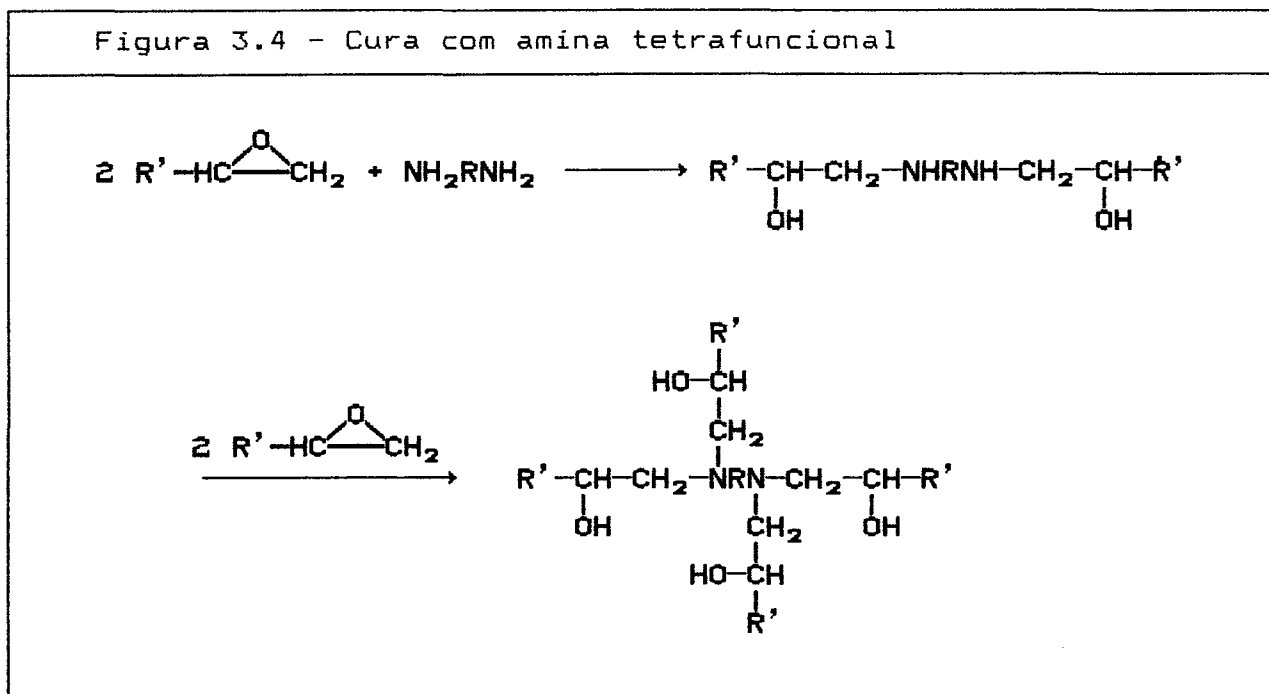
Os processos de cura por agentes co-reativos geralmente conduzem a formação de produtos com reticulação bastante diversificada, pois além da funcionalidade da resina epóxi empregada podemos utilizar uma grande variedade de agentes co-reativos, obtendo-se assim produtos bem mais específicos.

Exemplos desta maior diversidade podem ser facilmente observados quando utilizamos como agentes co-reativos aminas primárias. Considerando o mecanismo de cura proposto por Shechter e colaboradores^{15,16}, no qual a reação da amina primária com o grupo epóxi produz inicialmente álcool e amina secundários conforme a seguir representado pela figura 3.3.



De forma semelhante a amina secundária assim produzida reage com outro grupo epóxi resultando um álcool secundário, porém a amina torna-se terciária. Neste processo é constatado a monofuncionalidade do anel epóxi e a bifuncionalidade do grupo amina primária que atua como elo entre as resinas epóxi.

Se ao invés de reagir os anéis epóxidos com um agente mono-amínico bifuncional, como o apresentado anteriormente, fosse utilizado um agente contendo dois grupos amina primária por molécula, isto é, um agente tetrafuncional e mantida a monofuncionalidade por anel de epóxi, seria de se esperar que a estrutura da resina curada fosse próxima a representada na figura 3.4.



Com isso podemos observar, que a resina curada depende não somente do mecanismo, pelo qual ocorre a cura, mas também pelas características estruturais do co-reativo empregado.

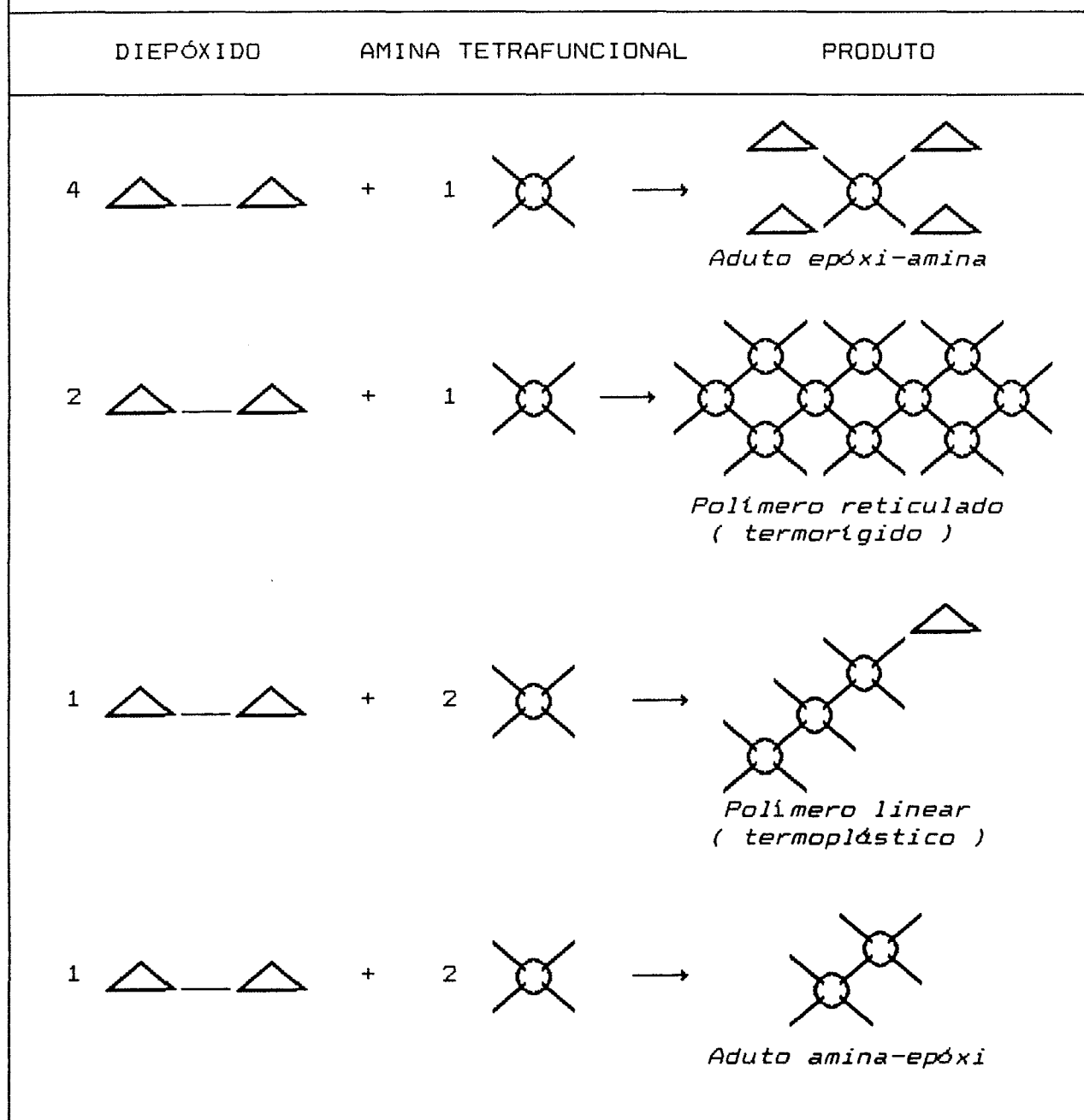
A funcionalidade do agente co-reativo e a funcionalidade da resina epóxi desempenham papéis decisivos nas propriedades da resina após o processo de reticulação.

Um número significativo de trabalhos tem sido publicados para enfatizar estas características, exemplos disso podem ser encontrados no artigo de Fischer e colaboradores¹⁷ onde são apresentadas em forma de revisão as redes reticuladas esperadas pela cura de resinas epóxi não só com poliaminas, mas também com polifenóis e compostos heterocíclicos utilizando-se uma grande variedade de resinas epóxi.

Outro trabalho que integra não só a funcionalidade das resinas e co-reativos, mas também a proporção molar destes no processo de cura, é habilmente esquematizado por Bauer¹⁸ conforme apresentado na figura 3.5. Neste artigo o autor exemplifica a dependência da rede obtida em função da funcionalidade da resina epóxi e do co-mônômero, fazendo-se variar as proporções molares destes e por fim sugere características estruturais singulares para o produto de cada combinação.

No exemplo mais específico apresentado por Bauer, o agente de cura é do tipo próton doador fazendo com que a resina atue com funcionalidade igual a dois. Dado a funcionalidade quatro do co-reativo, espera-se que o produto mais reticulado seja o proveniente da reação de cura que envolva dois moles da resina para um mol do agente co-reativo, conforme ratifica o esquema apresentado a seguir.

Figura 3.5 - Representação da formação de redes para a cura com agentes co-reativos.



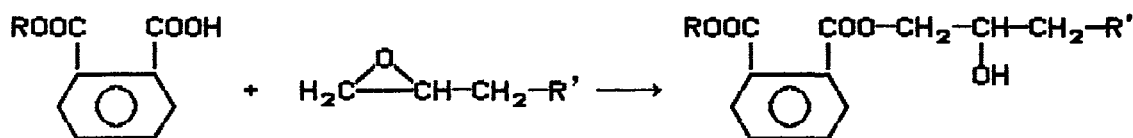
Outros processos clássicos são os que envolvem ácidos orgânicos ou derivados de ácidos carboxílicos como por exemplo os anidridos. O mecanismo de ambos é bastante similar conforme apresentam Lee e Neville¹⁹. Para os anidridos a reação é mais complexa pelo fato dos mesmos não apresentarem prótons ácidos em suas moléculas sendo necessária uma etapa de ativação conforme descritas na figura 3.6.

Figura 3.6 - Etapas da cura de resina epóxi por anidrido

I - Ruptura do anel do anidrido:



II - Ruptura do anel epóxi pelo monoester ftálico:



III - Eterificação dos grupos epóxi:

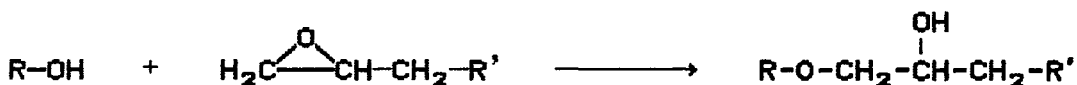
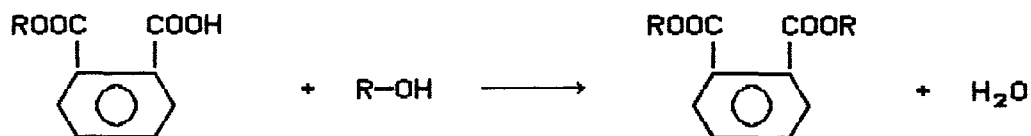
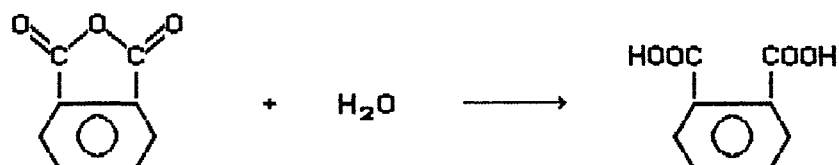


Figura 3.6 - Etapas da cura de resina epóxi por anidrido

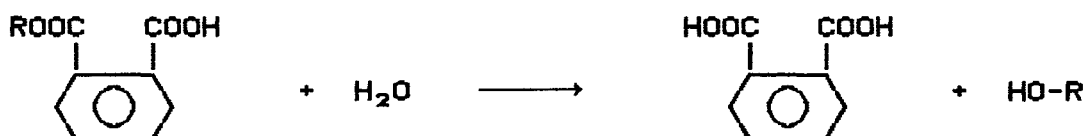
IV - Reação do monoéster com grupos hidroxilas:



V - Hidrólise do anidrido:



VI - Hidrólise do monoéster:



Na prática verifica-se que as reações I, II e III são as que efetivamente ocorrem e que as eterificações e esterificações ocorrem em igual frequência na estrutura curada.

Por outro lado quando ao invés de espécies próton doadoras utilizarmos como agente de cura uma amina terciária o mecanismo torna-se bastante controvertido. O ponto de partida para nossa discussão é exatamente o que acabamos de apresentar, sendo dedicado o próximo capítulo a apresentação dos principais aspectos que pretendem fundamentar esta dissertação.

4 - MECANISMOS DE CURA CO-REATIVA DE RESINAS EPÓXI COM ANIDRIDOS DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS CATALISADA POR AMINAS TERCIÁRIAS

A cura co-reativa de resinas epóxi, utilizando anidridos, constitui um dos processos amplamente empregados em função das singulares propriedades que o produto após curado apresenta. Na indústria elétrica, por exemplo, esta resina é modificada sendo usada como material isolante.

Um número significativo de trabalhos apresentam a participação de aminas terciárias no processo de cura co-reativa de resinas epóxi com anidridos de ácidos carboxílicos.²⁰⁻³⁹

Deste extenso estudo mecanístico, apresentado pela literatura, não é possível abstrair-se conclusões definitivas, isto se deva talvez aos complexos sistemas que são avaliados neste modelo de reação ou pela intrincada cinética que pode vir a apresentar o processo de cura em questão.

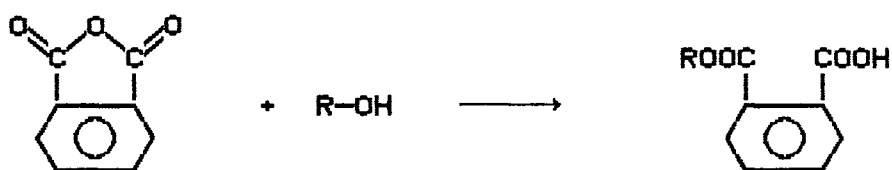
Um estudo preliminar para o mecanismo foi apresentado em 1954 por Fisch e Hofmann⁴⁰ para a cura co-reativa de resinas epóxi com anidridos iniciada por espécies próton doadoras.

Em 1956, Fisch e colaboradores⁴¹, utilizando bis-fenol A e anidrido ftálico fundamentam uma proposta mecanística. Neste trabalho os autores apresentam um mecanismo cuja etapa principal corresponde a reação de esterificação, conforme apresentado na figura 4.1.

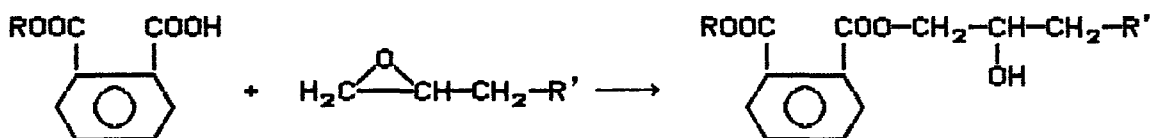
A etapa de iniciação ,descrita pelo mecanismo de Fisch , refere-se a abertura do anidrido por um grupo hidroxila formando um monoéster e um grupo ácido carboxílico. A etapa posterior corresponde ao ataque do ácido carboxílico ao anel epóxi formando um diéster e um grupo hidroxila. A propagação da cura se dá por um ataque da hidroxila formada a um novo anidrido e pelo subsequente ataque da carboxila formada a um novo epóxi.

Figura 4.1 - Mecanismo de Fisch et alli (1954-1956)

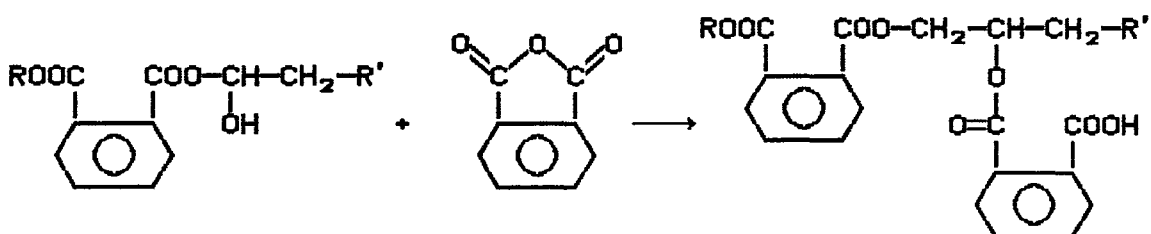
I - Abertura do anel do anidrido:



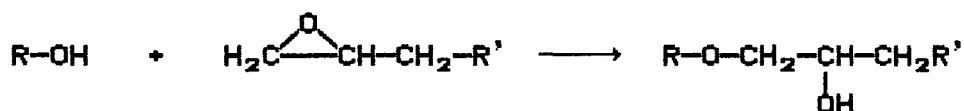
II - Abertura do anel epóxi:



III - Propagação da polimerização:



IV - Eterificação dos grupos epóxi:



Entretanto tais autores sugerem que o polímero obtido não encontra-se totalmente alternado e que possa também ocorrer um mecanismo competitivo através da eterificação dos anéis de epóxi, visto que experimentalmente foi detectado um consumo mais rápido dos grupos epóxi do que os anidridos.

As condições para a ruptura dos anéis epóxi em temperatura ambiente e homopolimerização estavam sendo avaliadas neste mesmo período, sendo a publicação de St. Pierre e Price⁴² uma aplicação do ataque nucleofílico através de reações com algumas bases inorgânicas.

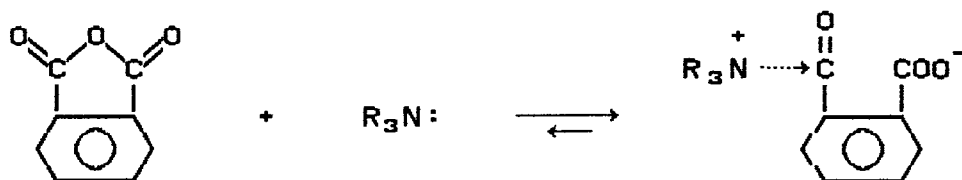
Nesta época Shechter e Wynstra¹⁵ investigavam a abertura do anel de epóxi pela reação com álcoois, verificando que os produtos formados correspondiam a uma mistura isomérica devido a possibilidade do ataque se dar em qualquer um dos dois carbonos do anel de epóxi. Os autores discutiram também a reatividade das aminas terciárias frente ao grupo epóxi.

Contudo, somente em 1960 através da publicação dos experimentos de Fischer^{20,21}, usando anidrido ftálico, alilglicidil éter e amina terciária, o mecanismo da cura de resinas epóxi co-reativa com anidridos de ácidos carboxílicos catalisada por aminas terciárias é formalmente sugerido.

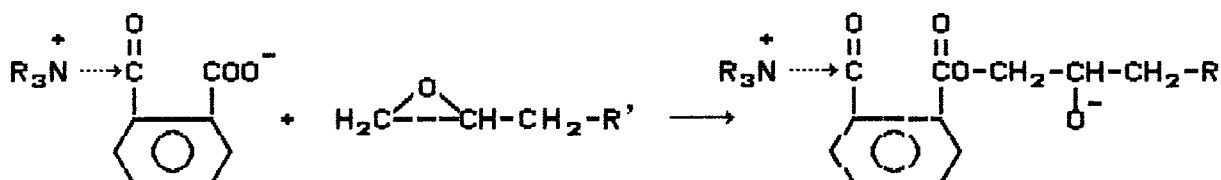
A figura 4.2 apresenta o mecanismo de Fischer no qual a etapa de iniciação corresponde a ativação do anidrido pela amina terciária.

Figura 4.2 - Mecanismo de Fischer (1960)

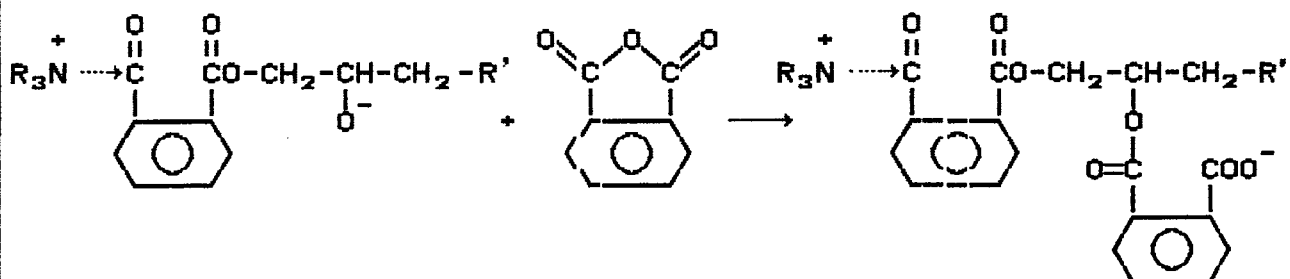
I - Ativação do anidrido pela amina:



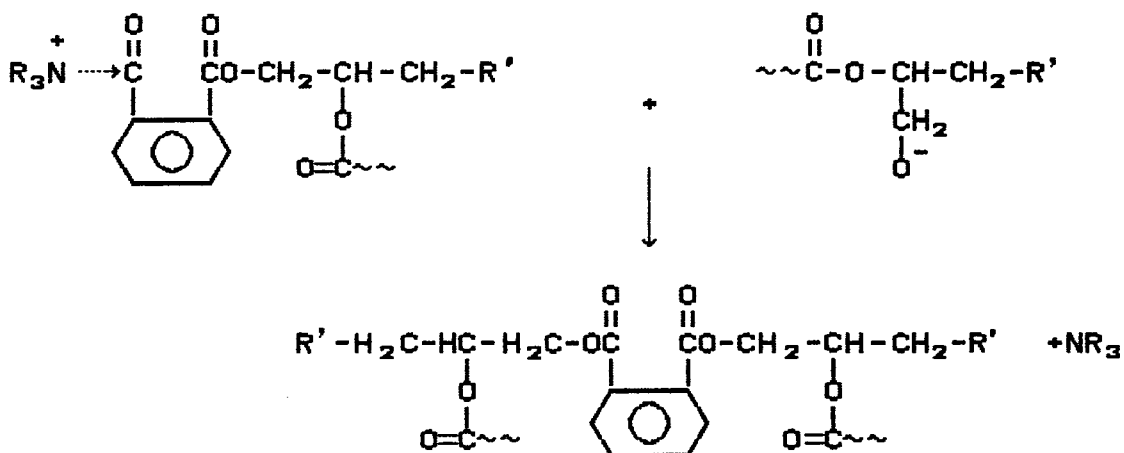
II - Reação do ânion carboxílico com o anel epóxi:



III - Reação do ânion alcóxido com o anidrido:



IV - Deslocamento da amina pelo ânion alcóxido:



Segundo Fischer o par eletrônico isolado da amina através de um ataque nucleofílico aos carbonos carbonílicos do anidrido promove a ruptura do anidrido formando um *zwitterion*.

Na etapa seguinte o ânion carboxílico formado reage com o anel epóxi formando um éster e sítio alcóxido. O ânion alcóxido que é produzido na etapa anterior é responsável pela propagação da reação quando então ataca um novo anidrido e regenera um sítio ânion carboxílico. A reação se propaga alternadamente produzindo um poliéster linear.

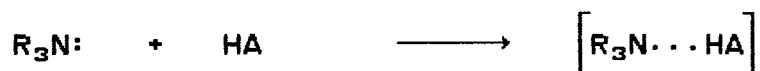
O modelo mecanístico proposto por este autor prevê ainda uma etapa de terminação onde um íon alcóxido atacaria o carbono carbonílico, ao qual encontra-se associada a amina, fazendo com que a mesma seja liberada para o meio reacional.

Em 1963, Tanaka e Kakiuchi²² através de estudos inicialmente realizados com resinas epóxi comerciais avaliam a cura com anidrido hexahidroftálico e aminas terciárias sugerindo no ano seguinte um novo modelo mecanístico.²³ Neste modelo, apresentado na figura 4.3, uma espécie próton doadora atuaria como um co-catalisador formando um complexo com a amina terciária. Este complexo formado seria o responsável pela etapa de iniciação na qual o mesmo ataca os carbonos carbonílicos do anidrido produzindo um *zwitterion*.

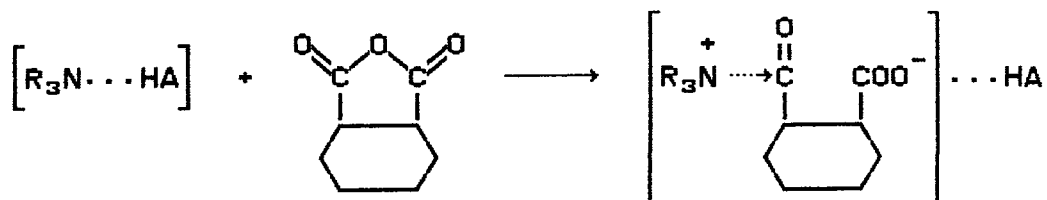
As etapas posteriores da reação são análogas as descritas no modelo de Fischer²⁰⁻²¹ não sendo entretanto proposta nenhuma etapa de liberação da amina.

Figura 4.3 - Mecanismo de Tanaka e Kakiuchi (1963-1964)

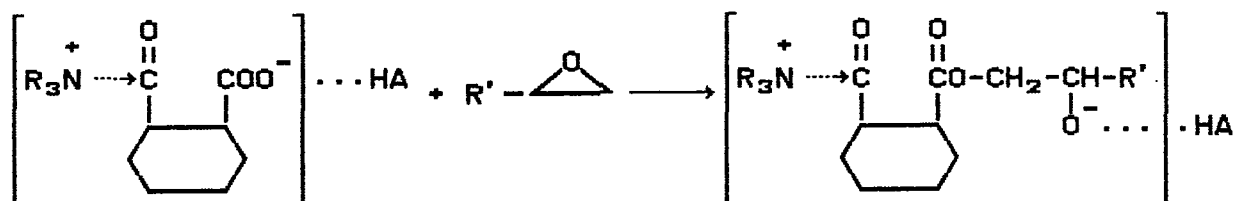
I - Formação do complexo amina/espécie próton doadora:



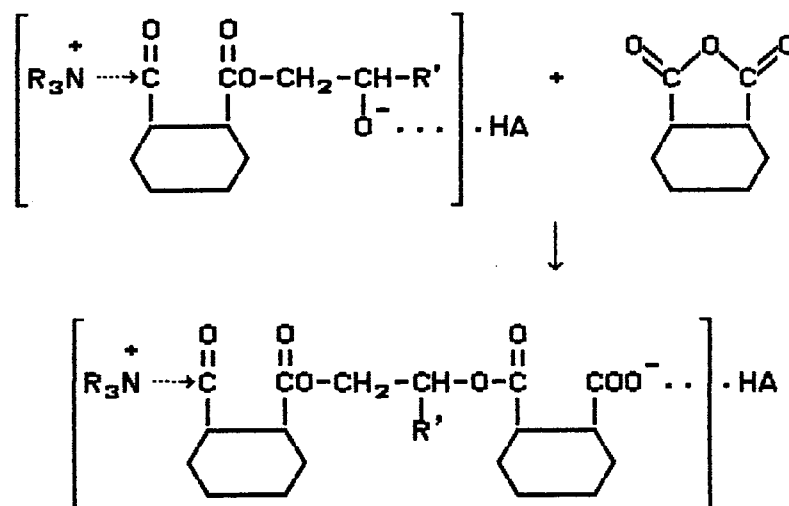
II - Abertura do anel de anidrido:



III - Abertura do anel epóxi:



IV - Propagação da polimerização:



Ainda em 1964 , Arnold²⁴ apresenta um estudo com aminas terciárias usadas como aceleradores nas reações de resinas epóxi e anidridos. Arnold faz um estudo detalhado com diversas aminas terciárias , usadas como aceleradores, levando principalmente em consideração os efeitos eletrônicos dos grupos substituintes.

Neste mesmo período, Steiner e colaboradores²⁵ estudando a polimerização do óxido de propileno catalisada por hidróxido de potássio anidro , apresentam uma etapa de iniciação na qual ocorreria um rearranjo com ruptura do anel epóxi e formação de uma ligação insaturada, conforme figura 4.4 .

Figura 4.4 - Isomerização do anel epóxi - Steiner et alli.



Dois anos mais tarde, Tanaka e Kakiuchi²⁶ publicam um novo trabalho realizado com fenilglicidil éter, anidrido hexahidroftálico e tri-n-butilamina, com o qual apresentam a formação da espécie próton doadora através da isomerização do epóxido à álcool alílico catalisada pela amina conforme ilustra a figura 4.5.

Segundo eles , a reação poderia iniciar sem a espécie próton-doadora porque ocorreria a sua formação durante a própria cura através da isomerização proposta.

Com esta suposição os autores explicariam a existência de um período de indução durante o qual foi observado a formação de produtos contendo grupos OH e C=C.

Figura 4.5 - Isomerização do anel epóxi - Tanaka e Kakiuchi



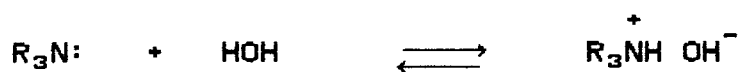
Em 1967, Tomio junta-se a Tanaka e Kakiuchi²⁶ no estudo da oligomerização de éteres fenil glicidil substituídos com aminas terciárias. Os dados de infravermelho apresentados indicam presença de olefinas internas nos oligômeros formados. Com isto os referidos autores reforçaram a etapa de iniciação por isomerização do anel de epóxi.

O tratamento cinético passa a ser mais rigoroso a partir de Feltzin e colaboradores²⁸ que estudaram a cinética de polimerização de reações envolvendo resinas epóxi, anidridos de ácidos carboxílicos e aminas terciárias. Estes pesquisadores encontraram cinética de ordem zero para o epóxi e também para o anidrido, enquanto que em relação ao catalisador a cinética foi de ordem um.

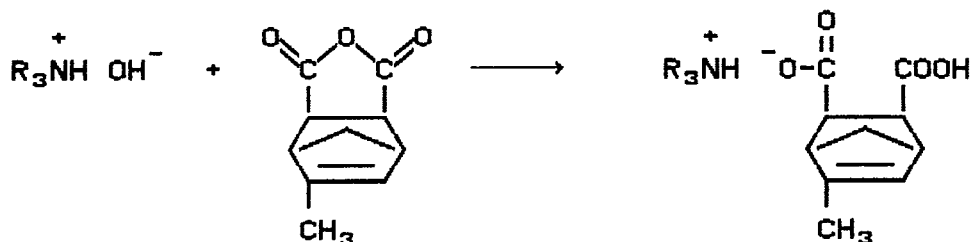
Feltzin e colaboradores postularam que a etapa determinante da velocidade da polimerização corresponde a ativação do catalisador e que o mecanismo do processo é análogo aos anteriormente descritos, conforme ilustra a figura 4.6.

Figura 4.6 - Mecanismo de Feltzin e colaboradores (1969)

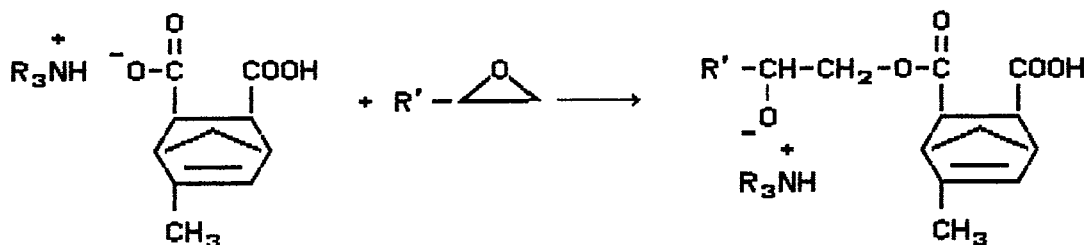
I - Ativação do catalisador:



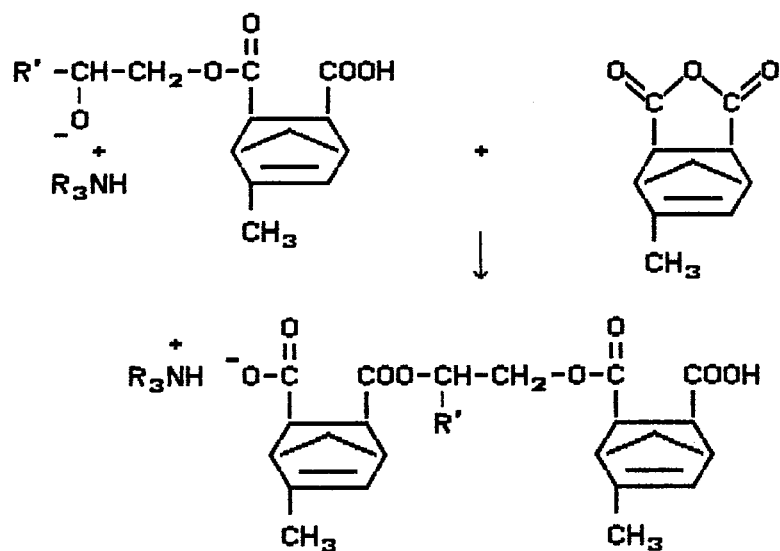
II - Abertura do anel de anidrido:



III - Abertura do anel epóxi:



IV - Propagação da polimerização:



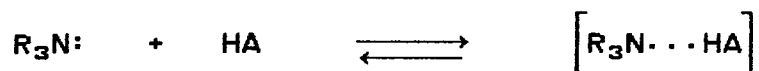
Em 1977 , Peyser e Bascom^{2º} retomam a discussão mecanística ao estudarem a cura co-reativa do diglicidiléter do bisfenol A com anidrido hexahidroftálico e benzildimetilamina. Estes pesquisadores sugerem que a reação apresenta um período de indução até alcançar um estado estacionário , postulando que com isso a etapa determinante se modifique com o decorrer da reação. O modelo de mecanismo destes autores não difere muito dos demais apresentados, a não ser pelo fato de que a espécie ativada, inicialmente formada, reage preferencialmente com os anéis epóxi. Este fato encontra-se ilustrado na figura 4.7.

Por outro lado , estes autores através de medidas via DSC afirmam que a amina não parece alterar significativamente a energia de ativação do processo (em acordo com dados obtidos via DSC). Segundo Peyser e Bascom, a variação encontrada por outros autores deve-se ao fato dos mesmos considerarem a ordem da reação constante durante o processo. Estes autores consideram ainda que o processo de cura seja controlado pela difusão e com isto a evolução da cura possa ser acompanhada por alteração da ordem da reação.

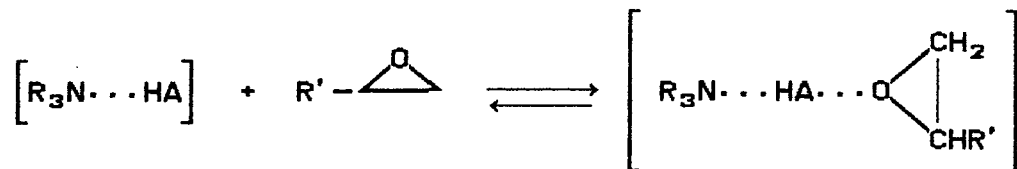
No ano seguinte , Luston e Manasek^{9º}, trabalhando com 2-hidróxi-4-(2,3-epóxi-propóxi)-benzofenona , anidrido ftálico e tri-n-hexilamina , estudam a natureza dos centros ativos na cura co-reativa através de medidas de condutividade e espectroscópicas. Segundo eles a presença de uma substância próton doadora não é imprescindível visto que os sítios de propagação apresentam natureza iônica.

Figura 4.7 - Mecanismo de Peyser e Bascom (1977)

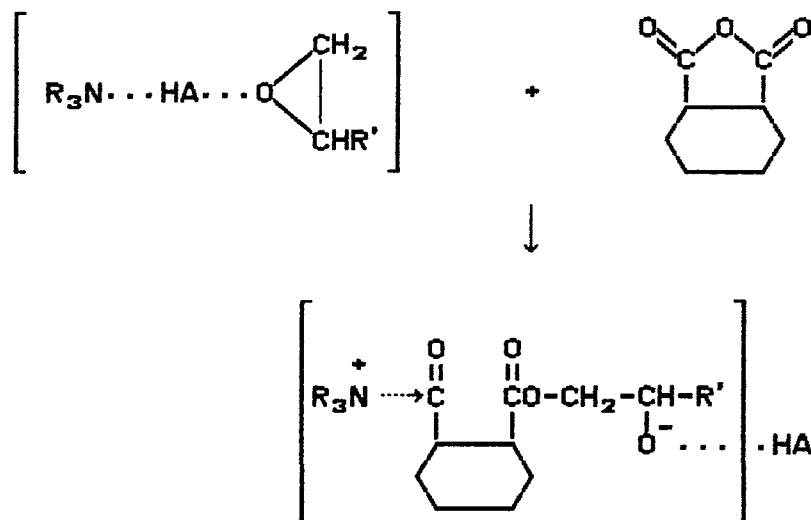
I - Formação do complexo amina/espécie próton doadora:



II - Formação de um complexo com o anel epóxi:



III - Abertura do anel do anidrido:



Ainda neste mesmo ano, Luston e Manasek⁹¹ propõem que o mecanismo de cura seja iniciado pela isomerização dos anéis epóxi a álcoois alílicos em presença de amina terciária, conforme figura 4.8.

Segundo eles , a propagação da cura ocorre através de um complexo com os três componentes (epóxi, anidrido e amina) formando um centro ativo aniônico , que por sua vez é responsável pelo ataque a um novo anel epóxi e, conseqüentemente, pelo prosseguimento da polimerização.

Os autores também propõem uma etapa de terminação pela qual ocorre a decomposição do centro ativo através da regeneração da amina terciária e formação de grupos carboxílicos e/ou hidroxílicos.

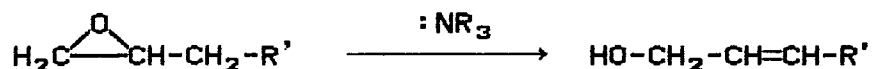
Em 1979 , Luston e Manazek³², publicam um novo artigo para a mesma co-polimerização abordada no ano anterior, porém em presença de compostos próton doadores. São utilizados ácidos carboxílicos, álcoois e fenóis e como solvente o-xileno.

Os resultados apresentados por Luston e Manazek mantêm em essência o mecanismo anteriormente proposto sendo que as principais modificações dizem respeito a formação de uma espécie ativada entre a amina e o composto próton doador analoga a que se forma em mecanismos anteriores. Esta espécie ativada corresponde a um sal de amônio quaternário.

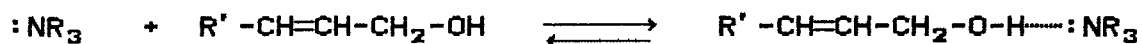
Estes autores evidenciam uma modificação na velocidade da polimerização em função da natureza da espécie próton doadora postulando qualitativamente um efeito acelerador na seguinte ordem: ácidos > álcoois > fenóis , que estaria de acordo com os resultados experimentais apresentados no trabalho de Tanaka e Kakiuchi.²³

Figura 4.8 - Mecanismo de Luston e Manazek (1978)

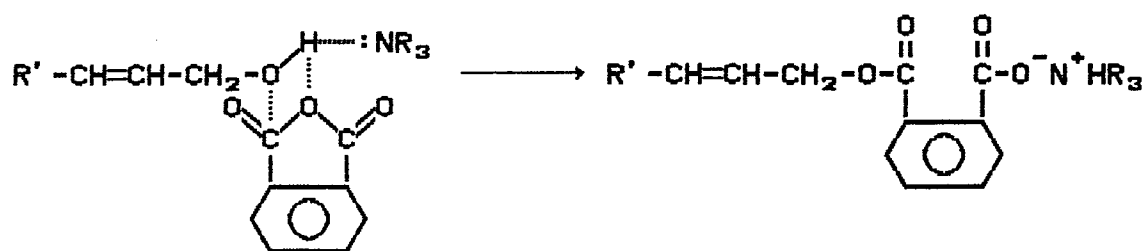
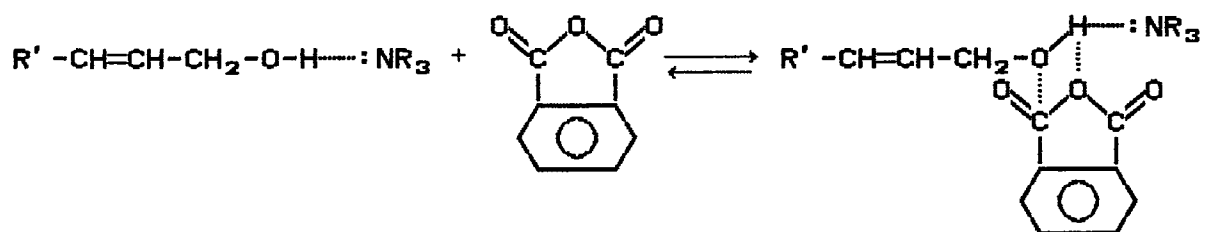
I - Abertura do anel epóxi:



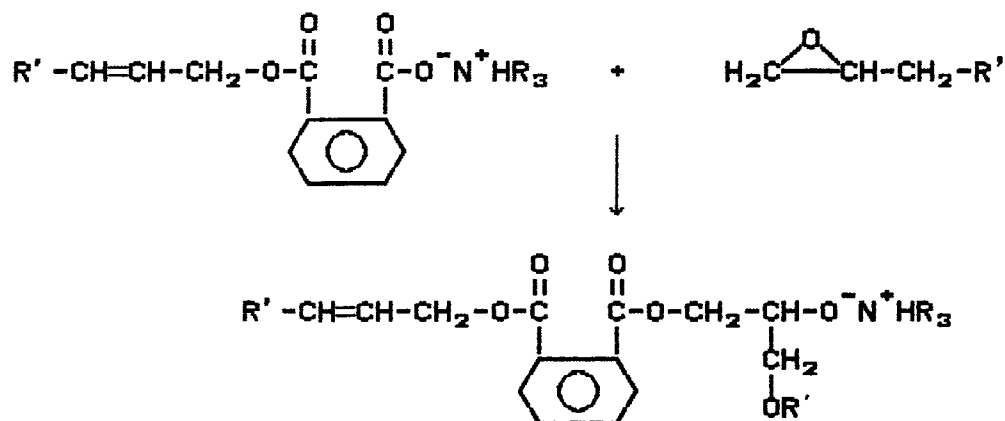
II - Formação do complexo álcool alílico/amina terciária:



III - Ruptura do anidrido:



IV - Propagação da polimerização:



Em 1981 , Antoon e Koenig⁹⁹ publicam o estudo da cura co-reativa da resina epóxi EPON 828 com anidrido metil-nádico (anidrido metil-biciclo-[2,2,1]-hepteno-2,3-dicarboxílico) catalisada por dimetil-benzilamina utilizando espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier.

O mecanismo proposto por Antoon e Koenig é bastante similar ao de Luston e Manazek , conforme apresenta a figura 4.9.

Eles concordam que a propagação da reação ocorra através dos centros ativos carboxila/amina e hidroxila/amina . Entretanto nas análises realizadas por estes autores não foram encontrados sinais que evidenciassem a isomerização do anel epóxi à álcool alílico , conforme prevê a proposta de Luston e Manazek. Desta forma Antoon e Koenig acreditam que a iniciação se dê simplesmente através da ativação do catalisador por grupos hidroxila.

De acordo com o mecanismo proposto por Antoon e Koenig a propagação pode se realizar através dos centros ativos por formação de complexos bem como por estrutura iônica. Para isso postulam a interconversão das formas complexa e iônica.

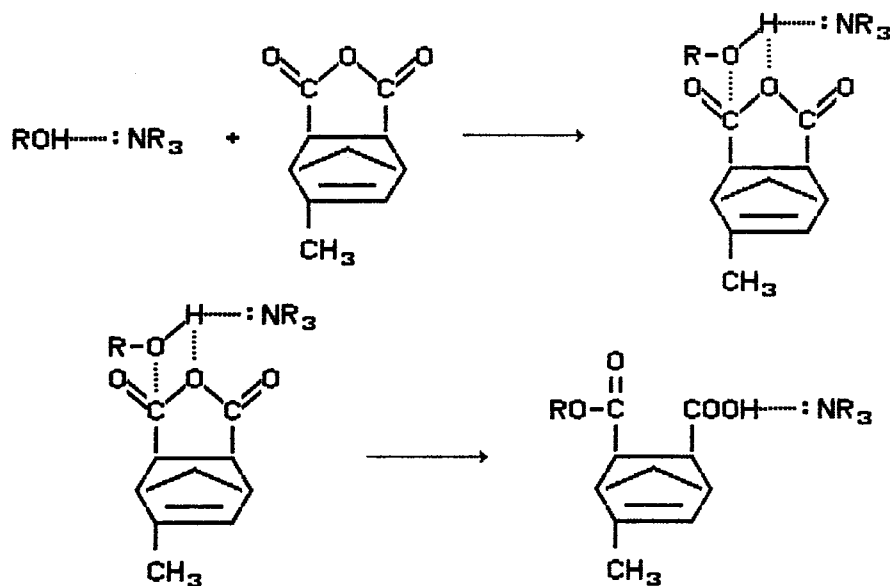
Outras conclusões destes autores dizem respeito a determinação da ordem de reação para o processo de cura estudado. Segundo eles a ordem de reação é dificultada por dois motivos: pelo efeito da formação de gel e perda do estado estacionário.

Figura 4.9 - Mecanismo de Antoon e Koenig (1981)

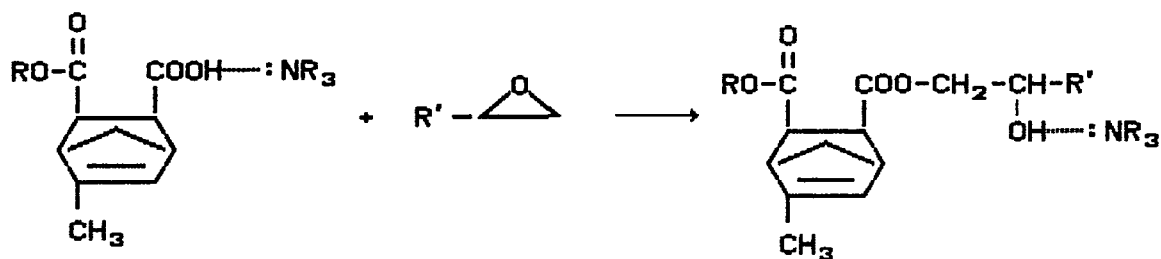
I - Ativação da amina terciária:



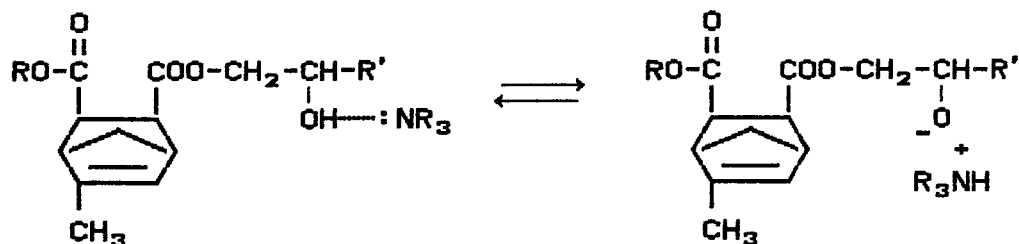
II - Ruptura do anidrido:



III - Abertura do anel epóxi:



IV - Rearranjo:



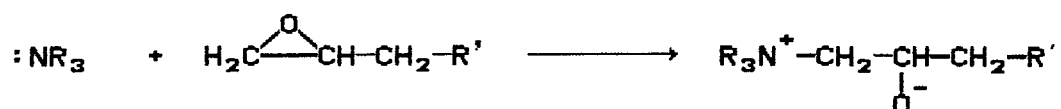
No ano de 1983 é publicado um dos trabalhos mais consistentes para o estudo do mecanismo de cura co-reativa catalisada por amins terciárias. Matejka e colaboradores³⁴, mediante um trabalho envolvendo espectroscopia de ressonância nuclear, cromatografia líquida e análise de absorção de ozônio estudam a cura do fenil-glicidil-éter com anidrido de ácido benzóico acético em presença de butil-dimetilamina.

Segundo Matejka e colaboradores a etapa de iniciação corresponde ao ataque da amina sobre o anel epóxi formando um *zwitterion* conforme, apresentado na figura 4.10. Estes autores afirmam que esta iniciação ocorreria pela formação de uma ligação irreversível entre o nitrogênio da amina e o carbono terminal do anel epóxi e simultâneo rompimento da ligação entre este carbono e o oxigênio do anel. Para a reação de monoepóxidos com anidridos cíclicos isto significaria que nenhuma reação de transferência ou terminação ocorre e que somente a concentração do catalisador determina o peso molecular resultante do polímero. Assim, uma cadeia polimérica conteria um íon amônio quaternário na extremidade.

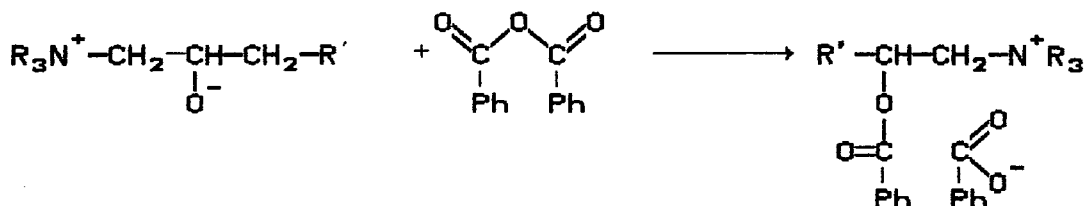
A próxima etapa refere-se ao ataque do ânion alcóxido formado na etapa inicial aos carbonos carbonílicos do anidrido produzindo um monoéster e sítio ânion carboxílico. A propagação da reação se dá alternadamente pelo ataque dos ânions carboxílicos a anéis epóxi e dos ânios alcóxidos aos carbonos carbonílicos dos anidridos.

Figura 4.10 - Mecanismo de Matejka et alli (1983)

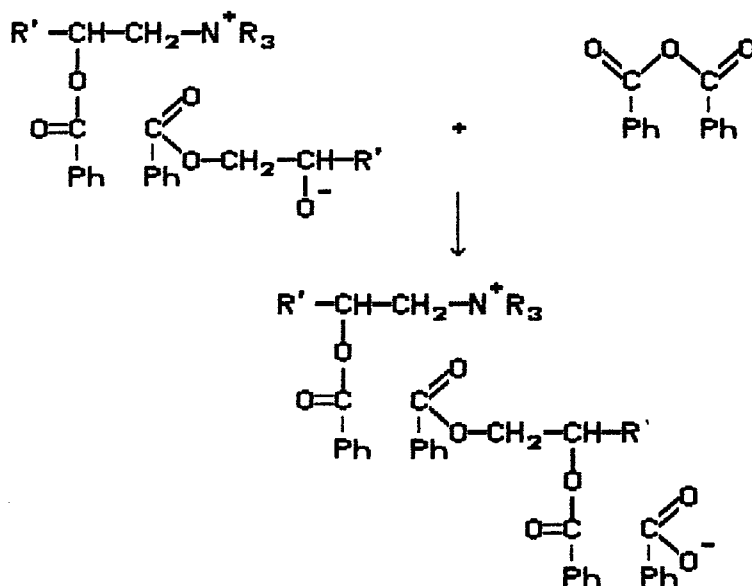
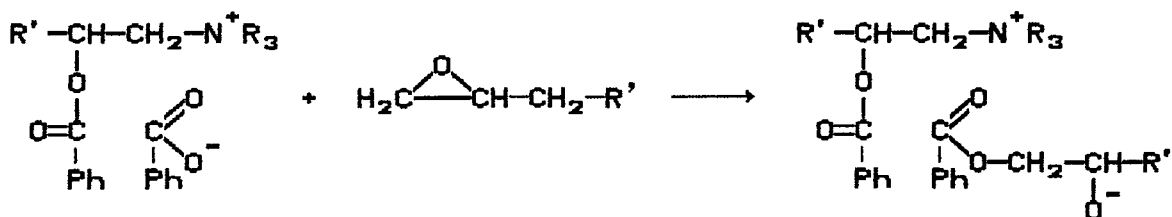
I - Abertura do anel epóxi pela amina terciária:



II - Abertura do anel de anidrido:



III - Propagação da polimerização:



O mecanismo de Matejka e colaboradores foi bastante aceito para os casos de cura na ausência de substâncias próton-doadoras, isto é, para os casos onde se utilizam monômeros puros. Dois anos mais tarde, Matejka e colaboradores⁹⁵, ampliam seus estudos para diepóxidos e formação de poliésteres.

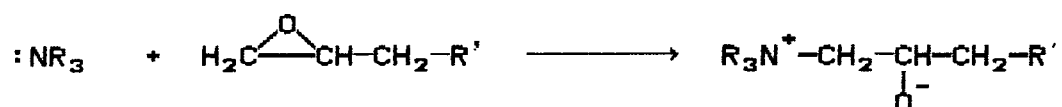
Em 1986, Shimbo e Nakaya⁹⁶ estudam os efeitos de aceleração que as aminas terciárias propiciam nas reações de cura de resinas epóxi, reforçando os processos de esterificação e eterificação, já bastante estudados. Eles também enfatizam a dependência da estrutura formada com os valores de pKa das várias aminas terciárias experimentadas. Foi observado que a medida que diminuem os valores de pKa, mais lineares são os ésteres obtidos, mostrando a dependência do mecanismo em função da basicidade da amina.

Nesta mesma época Fedtke e Domaratus⁹⁷ propõem uma modificação na proposta mecanística de Matejka, sugerindo uma etapa de terminação na qual a amina é liberada do epóxi através da formação de uma ligação dupla e formação de íon amônio. Esta sugestão é apresentada na figura 4.11.

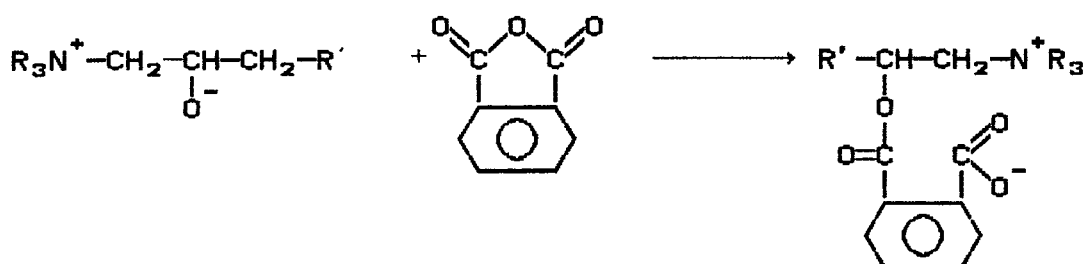
Em 1989, Bettina Steinmann⁹⁸ através do estudo da reação de cura de resinas epóxi com anidrido hexahidroftálico apresenta um extenso review mecanístico fundamentando seu trabalho através do emprego de técnicas espectroscópicas. Neste trabalho ela utiliza benzil-dimetilamina e 1-metil-imidazol como aminas terciárias.

Figura 4.11 - Mecanismo de Fedtke e Domaratus (1986)

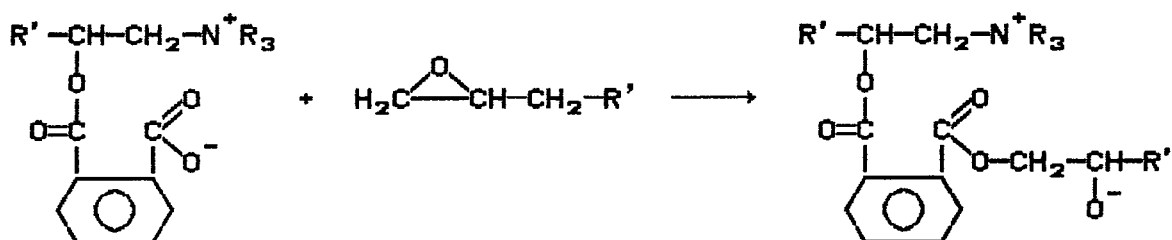
I - Abertura do anel epóxi pela amina terciária:



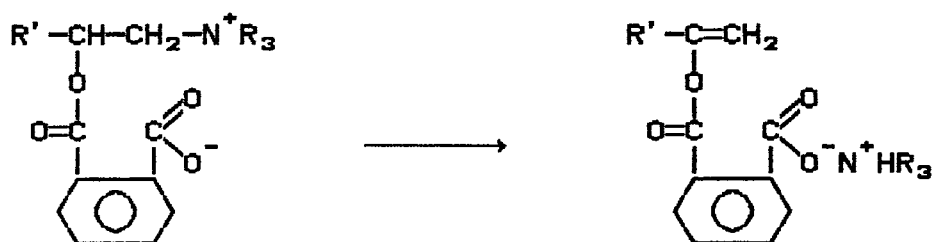
II - Abertura do anel de anidrido:



III - Propagação da polimerização:



IV - Etapa de terminação com formação de íon amônio:



Apartir dos resultados obtidos , Steinmann apresenta diversas conclusões avaliando principalmente os mecanismos mais consistentes. Entre elas podemos citar:

- O anidrido empregado influi significativamente no mecanismo da polimerização.

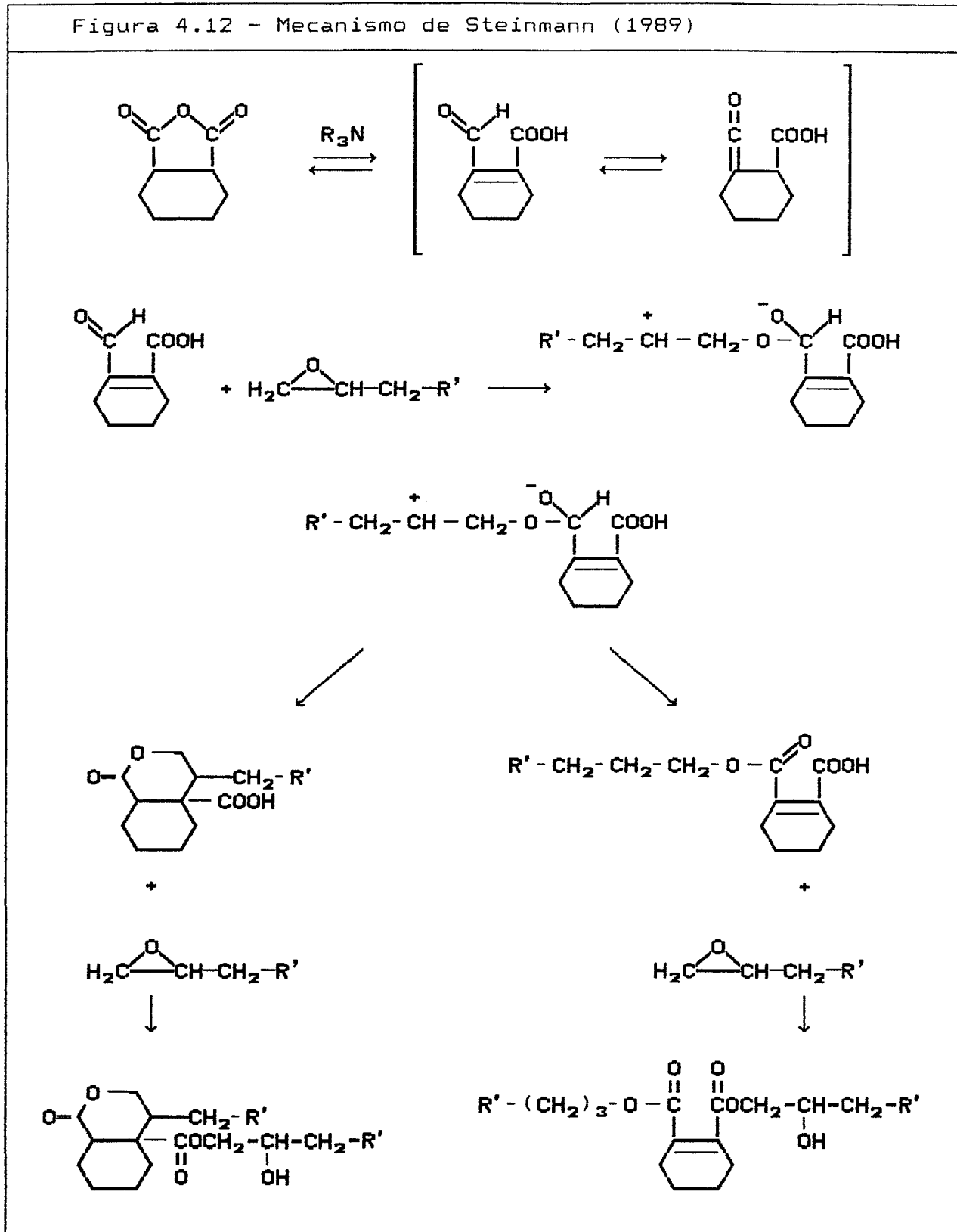
- O mecanismo de Matejka é bastante provável , entretanto não é o único. Ela sugere a liberação com subsequente transferência da amina.

- O mecanismo de Tanaka e Kakiuchi é muito pouco provável pois através de medidas de ^{13}C -RMN a autora não observou o aparecimento de um sinal que evidenciasse a existência de olefina como produto da isomerização do anel epóxi à álcool alílico. O mesmo vale para o mecanismo de Luston e Manasek.

- Já o mecanismo de Fedtke e Domaratus pode vir a ocorrer , pois ela observou sinais nos espectros de ^{13}C -RMN de que podem corresponder a insaturação contida no produto proposto na etapa de terminação.

Por outro lado , Steinmann propõem que também ocorra uma rota alternativa de iniciação pela qual o anidrido hexahidroftálico sofreria uma isomerização em presença de aminas terciárias propiciando dois novos caminhos reacionais , um deles inclusive pela formação de derivados de lactonas. Esta proposta , fundamentada por dados espectroscópicos , encontra-se reproduzida na figura 4.12. Em 1990 , Steinmann³⁹ investiga a cura com anidrido ftálico com produção de copolímeros regularmente alternados.

Figura 4.12 - Mecanismo de Steinmann (1989)



5 - O MÉTODO DE MONTE CARLO

5.1 - A SIMULAÇÃO:

Na tentativa de entender a realidade, a ciência tem feito uso de modelos que por muitas vezes transformam esta realidade, complexa e difusa, em representações simples.

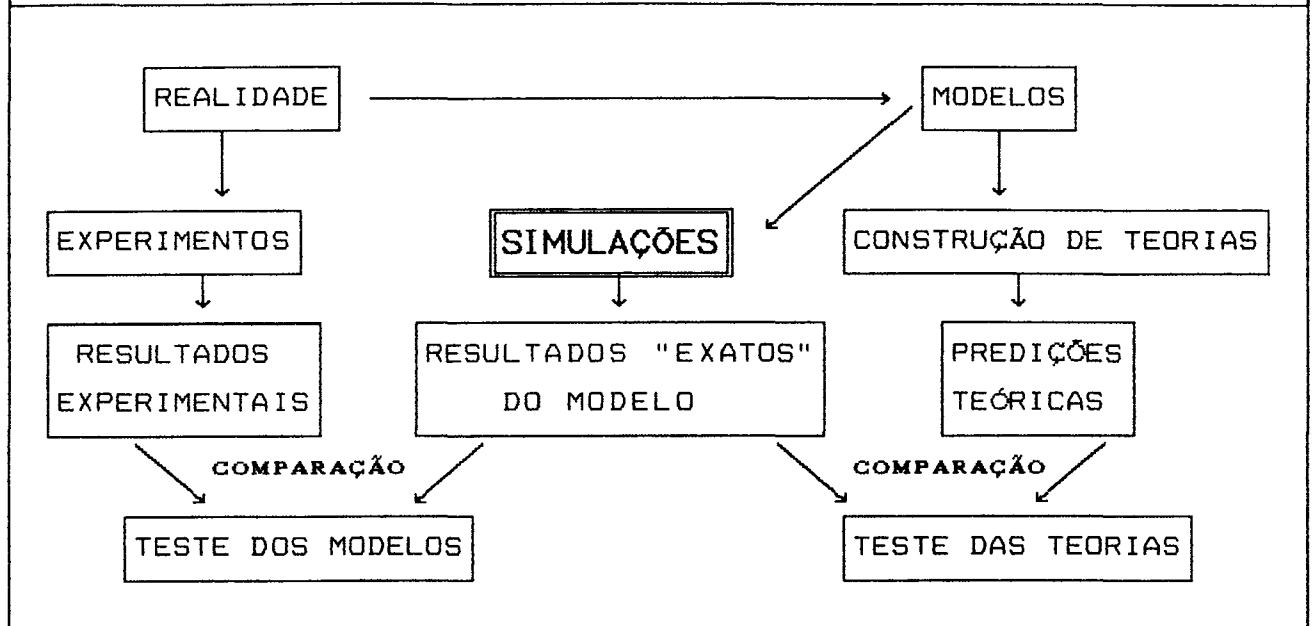
A simulação tenta, da maneira mais direta, reproduzir o comportamento de um modelo, explicitando, na medida do possível, todas as suas variáveis e graus de liberdade.

Deste ponto de vista, a simulação é diferente das teorias pois estas, embora baseadas nos modelos, precisam fazer uma interpretação da linguagem do modelo à linguagem matemático-analítica, processo este que via de regra inclui simplificações, cortes e aproximações.

Como ilustração, podemos apresentar o esquema proposto por Allen e Tildesley⁴³ (figura 5.1) que relaciona os processos de simulação com a teoria e o experimento.

Pode-se propor que a simulação atue como um elo de ligação entre a teoria e o experimento⁴⁴. Ela pode agir como um teste ao modelo, comparando modelos com o experimento e permitindo descartar modelos inadequados. Pode também atuar como um teste da fidelidade da teoria ao modelo, permitindo-nos avaliar se a falha de uma teoria reside nos seus pressupostos (modelo) ou nas simplificações analítico-matemáticas.

Figura 5.1 - Conexão entre o experimento, a teoria e a simulação.



A simulação pode vir a se constituir numa ferramenta notável, possibilitando ao sistema configurações dificilmente atingíveis na realização do experimento real. Em alguns casos mais complexos, como por exemplo os líquidos, a simulação substitui quase que inteiramente a teoria.⁴³

Entretanto a simulação também apresenta suas limitações, dentre as quais podemos citar:

- O tempo de observação finito;
- O desenvolvimento de um software por vezes específico;
- O efeito do tamanho finito.

Também é de se destacar o conflito entre realismo e simplicidade, pois os modelos realísticos raramente são os mais simples e vice-versa.⁴⁵

A simulação de sistemas materiais , tanto do ponto de vista da Química ou da Física , em sua maior parte, apresenta um enfoque mecânico-estatístico.^{43,45} Sob este enfoque, as propriedades são médias tomadas sobre um espaço amostral.⁴⁵

A descrição mecânico-estatística usa o conceito de espaço de fases, de dimensão igual à do número total de variáveis necessárias para descrever o sistema. Desta forma, um sistema de N partículas em 3 dimensões terá um espaço de fases de dimensão $6N$: $3N$ dimensões relativas às coordenadas generalizadas (posições) e $3N$ dimensões relativas aos momentos generalizados. Cada ponto no espaço de fases corresponde a um conjunto definido de coordenadas de posição e momento, portanto, a um estado (microscopicamente falando). A evolução dinâmica do sistema é esboçada geometricamente como uma sequência de pontos (trajetória) no espaço de fases. Há uma infinidade de estados microscópicos compatíveis com a descrição macroscópica do sistema. Gibbs chamou de "Ensemble" a um conjunto suficientemente representativo de estados microscópicos correspondentes a um estado macroscópico do sistema⁴⁶.

De acordo com as restrições impostas ao sistema, podemos classificar os ensembles como microcanônico, correspondente ao sistema isolado, onde N , V e E (energia total) são constantes, o ensemble canônico, correspondente a um sistema fechado isotérmico, onde N, V e T são constantes e um ensemble gran-canônico, correspondente a um sistema aberto isotérmico, onde as restrições impostas ao sistema são V , T e μ (potencial químico) constantes.

5.2 - MÉTODOS DE SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL:

Os métodos de simulação computacional podem ser divididos em dois grandes grupos:

- Métodos determinísticos: nos quais a amostragem e a evolução do sistema dão-se de forma determinística, isto é, de acordo com as características dinâmicas do próprio sistema;

- Métodos estocásticos: nos quais a amostragem e a evolução do sistema ocorrem de forma aleatória.

Existem, também, métodos híbridos, que incorporam elementos determinísticos e estocásticos de evolução e amostragem.

5.2.1- MÉTODOS DETERMINÍSTICOS: DINÂMICA MOLECULAR

O método de simulação Dinâmica Molecular é um método de simulação determinístico onde parte-se de uma descrição clássica do sistema (em termos newtonianos, lagrangianos ou hamiltonianos) e determina-se a evolução do sistema pelas equações do movimento de cada partícula, que podem ser escritas, se vistos de um ponto de vista hamiltoniano, como representado nas equações 5.1 e 5.2, onde q e p são respectivamente o momento e a posição.

$$\dot{q}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j} \quad (5.1)$$

$$\dot{p}_j = - \frac{\partial H}{\partial q_j} \quad (5.2)$$

A solução numérica destas equações diferenciais leva ao estabelecimento de uma sequência de estados, sequência esta determinada pela dinâmica interna do sistema. Todos os graus de liberdade são explicitamente levados em conta, podendo-se obter informações estáticas e dinâmicas a respeito do sistema.

De um ponto de vista mecânico-estatístico, pode-se dizer que o método de simulação Dinâmica Molecular itera trajetórias no espaço de fases, obedecendo às equações clássicas do movimento. ⁴⁷

A resolução numérica das equações diferenciais, correspondentes à descrição clássica do sistema, envolve a sua discretização, isto é: o conjunto de variáveis num instante $n+1$ é obtido em função do conjunto de variáveis do estado n e do incremento discreto de tempo h que separa estes estados (de um ponto de vista matemático é o que chamamos de um problema do valor inicial). Assim, obtém-se uma trajetória discreta que tenta reproduzir de maneira mais fiel possível a trajetória real do sistema.

As restrições impostas à trajetória são determinadas pelo tipo de ensemble: por exemplo, no ensemble microcanônico, são trajetórias de energia constante.

O pressuposto básico da aplicação da dinâmica molecular na mecânica estatística é o de que a média da trajetória, definida pela expressão 5.3, é igual à média do ensemble microcanônico (expressão 5.4), para trajetórias onde a energia se conserva.

$$\bar{A} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t-t_0} \int_{t_0}^t A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) dt \quad (5.3)$$

$$\bar{A} = \langle A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rangle_{N, V, T} \quad (5.4)$$

Por outro lado, através de modificações nas equações do movimento, para condições de energia não constante, pode-se utilizar a simulação dinâmica molecular para a determinação de propriedades termodinâmicas em ensembles diferentes do microcanônico.⁴⁷

5.2.2- MÉTODOS HÍBRIDOS: DINÂMICA BROWNIANA

Os métodos determinísticos não estão em oposição direta aos métodos estocásticos: uma prova disto é a existência de métodos híbridos. Nos métodos híbridos, nem todos os graus de liberdade são explicitamente levados em conta: alguns são contabilizados apenas pelo seu efeito estocástico.

De acordo com Heermann⁴⁷, a Dinâmica Browniana computa trajetórias no espaço de fases de um conjunto de moléculas que individualmente obedecem a equações de Langevin num campo de força.

A evolução do sistema dá-se mediante a resolução de equações diferenciais estocásticas, a exemplo da equação 5.5, onde $R(t)$ é uma força estocástica e as variáveis v , m e t são respectivamente a velocidade, a massa e o tempo.

$$m \frac{dv}{dt} = R(t) - \beta v \quad (5.5)$$

5.2.3- MÉTODOS ESTOCÁSTICOS : MÉTODOS DE MONTE CARLO

A origem do método de Monte Carlo é marcada pela publicação do artigo "The Monte Carlo method" em 1949, devendo-se a sua existência aos esforços de J. von Neumann e S. Ulam.^{46,49}

A denominação do método provém de Monte Carlo, cidade do principado de Mônaco, conhecidas pelos seus famosos cassinos e principalmente pelo jogo da roleta que constitui um dos dispositivos mecânicos mais simples capazes de gerar números aleatórios.⁴⁹

Os métodos estocásticos baseiam-se essencialmente na simulação de variáveis aleatórias, sendo fundamentados pela teoria das probabilidades e pelo entendimento do processo de Markov.

Um processo ou cadeia de Markov é uma seqüência de etapas caracterizada pela perda de memória, isto é, as propriedades estatísticas são determinadas unicamente pelo presente, não importando o passado.⁴⁷

Se considerarmos uma seqüência q_0, q_1, \dots, q_n de estados no espaço de fase configuracional, temos que a seqüência será dita uma seqüência markoviana quando a probabilidade de se atingir um estado n depender apenas do estado $n-1$, não importando a história pela qual foi gerado o estado $n-1$, conforme apresenta a equação 5.6.

$$P(q_n | q_{n-1}, \dots, q_0) = P(q_n | q_{n-1}) \quad (5.6)$$

Um clássico exemplo de um processo de Markov é o passeio ou marcha ao acaso (random walk), onde uma partícula é colocada em um ponto aleatório (por exemplo num determinado sítio de um retículo) e desenvolve uma trajetória aleatória.

Os processos de Markov são fundamentais na simulação Monte Carlo uma vez que é por meio destes que são geradas populações hipotéticas, das quais se estimam, estatisticamente, os parâmetros desejados.

Do ponto de vista mecânico-estatístico, a simulação Monte Carlo consiste numa amostragem no espaço de fases, não mais de acordo com uma trajetória determinística moldada pelas leis clássicas do movimento como na dinâmica molecular, mas sim mediante uma trajetória markoviana no espaço de fases configuracional.

A amostragem estocástica pode se dar de forma direta ou utilizando o conceito de importância da amostragem. Nas aplicações mecânico estatísticas a amostragem direta do espaço de fases configuracional é, geralmente, pouco eficaz.

Estes conceitos foram utilizados por Metropolis et al⁵⁰ num dos mais clássicos artigos sobre Monte Carlo. Metropolis e seus pares estudaram um modelo bidimensional de líquidos de moléculas discóides e postularam uma seqüência markoviana de estados onde a probabilidade de transição de um estado para o outro é definida pela diferença energética. No caso de ocorrer diminuição ou manutenção de energia, o novo estado é aceito. Por outro lado, ocorrendo aumento de energia, o novo estado é aceito

com probabilidade definida pela expressão 5.7, onde ΔE é a variação de energia entre o estado inicial e o final.

$$p = \exp \left[\frac{-\Delta E}{k_B T} \right] \quad (5.7)$$

O Método de Monte Carlo desenvolveu-se extraordinariamente nestes últimos anos sendo amplamente utilizado no campo da Mecânica Estatística, onde pode ser utilizado para amostrar o sistema de acordo com qualquer um dos ensembles, seja ele: microcanônico, canônico, gran-canônico ou isotérmico-isobárico.⁴⁷

Por outro lado, as aplicações do método de Monte Carlo não se limitam somente a problemas diretamente vinculados à expressão de um hamiltoniano do sistema ou às formulações clássicas da mecânica estatística. Ele apresenta aplicações bem mais amplas como por exemplo no estudo do fenômeno da percolação, onde há aplicação da amostragem simples (amostragem direta) e nos fenômenos de agregação irreversível, onde o instrumental da mecânica estatística de equilíbrio torna-se insuficiente.

5.3 SIMULAÇÃO DE PROCESSOS DE AGREGAÇÃO:

O modelo computacional precursor aos modelos de simulação de processos de agregação é apresentado na literatura como o modelo de Eden. Segundo Herrmann⁵¹ e outros autores^{52,53}, o modelo de Eden foi apresentado em 1961 pelo pesquisador M.Eden com o intuito de descrever o crescimento de tumores.

Na versão simplificada, o modelo de Eden apresenta o desenvolvimento de um *cluster* em uma rede bidimensional. As principais etapas deste modelo são: inicialmente um sítio da rede é aleatoriamente escolhido e ocupado, constituindo-se o sítio semente. Vizinhanças ao sítio semente são então sorteadas e preenchidas, dando origem ao crescimento do agregado. O processo prossegue pesquisando randomicamente quaisquer vizinhanças, seguida por incorporação desta ao agregado.

Um esboço do crescimento do *cluster* deste modelo pode ser visualizado na figura 5.2, considerando a seqüência numérica como a própria seqüência do crescimento aleatório. A característica fundamental deste modelo é a formação de um agregado compacto.

Figura 5.2 - Seqüência de crescimento do *cluster* para o modelo de Eden.

```

                22    26
            18 12 08 04 11
        19 13 05 01 02 07 16
    24 21 06 03 09 15 20 23
        25 14    10 17
    
```

Na mesma linha do modelo de Eden, a literatura⁵¹⁻⁵³ apresenta outro modelo de agregação, denominado de modelo balístico.

O modelo de agregação balístico também parte-se de uma partícula semente, porém o crescimento dá-se através de partículas que são geradas nas vizinhanças da partícula fixa descrevendo trajetórias lineares. Quando ocorrer contato ao sítio semente, a partícula é incorporada e o algoritmo se repete por um número desejado de etapas. O *cluster* gerado por este modelo apresenta-se menos compacto do que o de Eden.

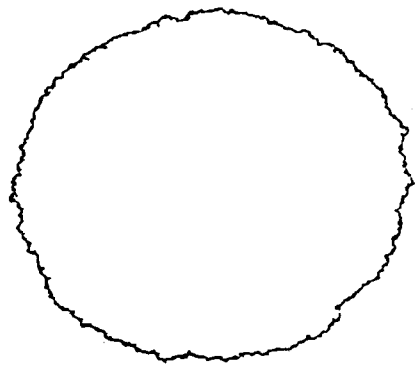
Um número significativo de variantes foram realizados com base no modelo de Eden⁵² sendo que o trabalho mais relevante foi o modelo DLA, proposto em 1981 por Witten e Sander⁵⁴.

O estudo de modelos de agregação desenvolveu-se a partir do modelo DLA⁵⁴ (agregação limitada por difusão). Neste modelo, Witten e Sander procuram, mediante simulação computacional, a compreensão do processo de agregação sem fazer referência a detalhes das forças atuantes entre as partículas.

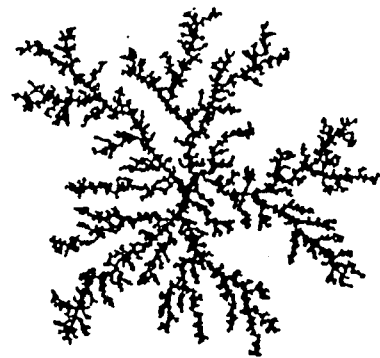
O modelo DLA consiste nas seguintes etapas: no centro de uma rede quadrada bidimensional é colocada uma partícula-semente. Após, uma segunda partícula executa passeio aleatório a partir de uma posição ao acaso distante da "semente" até à adjacência da mesma. Quando isto ocorre, ela é incorporada ao cluster. O mesmo procedimento é repetido para as partículas seguintes.

Neste modelo, a agregação é irreversível e é formado apenas 1 agregado, geralmente menos compacto que o gerado pelos modelos de Eden e balístico. A diferença entre os modelos de Eden e o de Witten e Sander pode ser observada na figura 5.3.

Figura 5.3 - Representação dos *clusters* de Eden e Witten-Sander



Modelo de Eden
 2×10^5 partículas



Modelo de Witten-Sander
 10^5 partículas

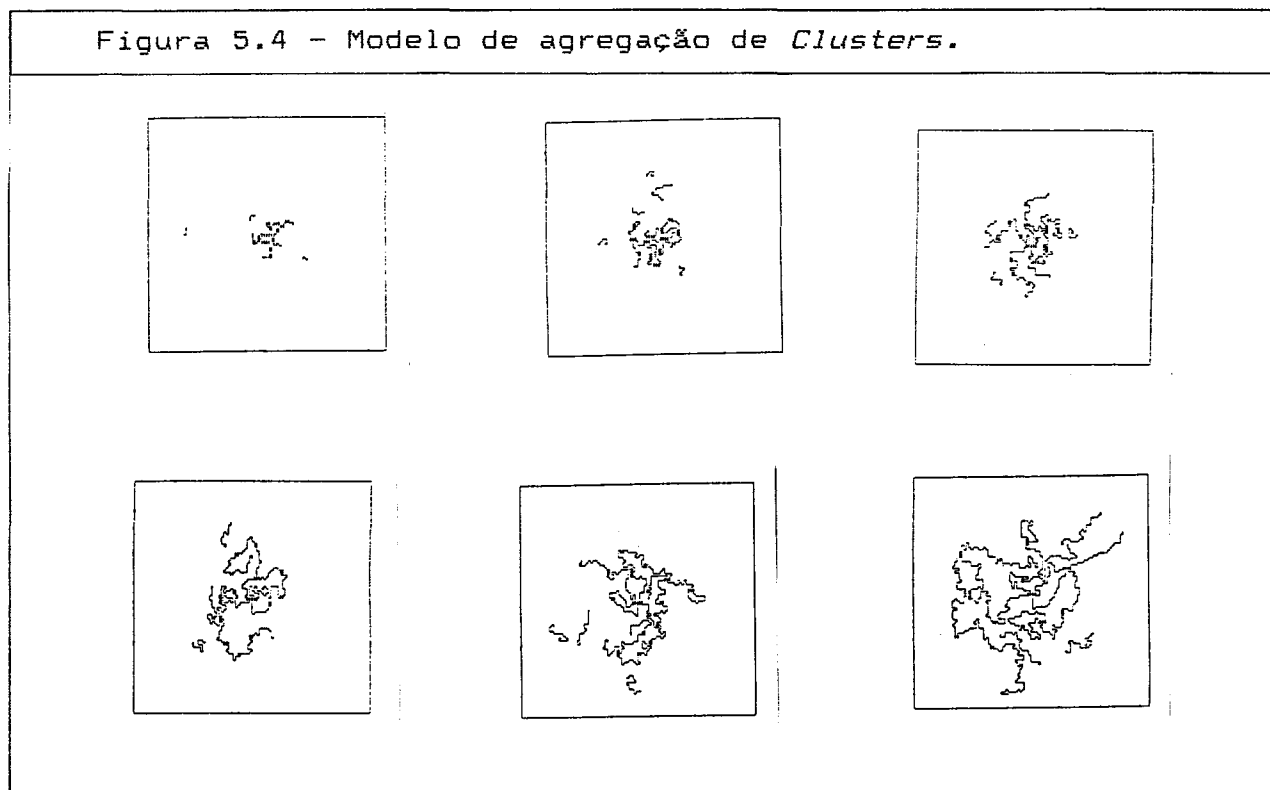
Um parâmetro importante que pode ser avaliado nestes modelos de agregação refere-se a dependência do número de unidades incorporadas com a dimensão expresso pela relação 5.8, onde R_g representa o raio de giro e N o número de partículas.

$$R_g \sim N^{1/D} \quad (5.8)$$

Para o modelo DLA o valor de D , denominado de dimensão fractal é da ordem de 1,7 para simulações bidimensionais, enquanto que para o modelo de Eden é praticamente 2. O modelo DLA foi posteriormente desenvolvido para uma rede tridimensional.⁵⁵

O modelo DLA serviu de base para o desenvolvimento de um novo modelo de agregação, o modelo da agregação de *clusters* (cluster-cluster aggregation)^{59, 56-58}. Neste modelo, não apenas partículas com movimentação aleatória são incorporadas aos agregados já existentes, mas os próprios agregados são móveis e, mediante contato, formam-se agregados maiores.

A agregação dá-se, como no modelo DLA, pela vizinhança entre agregados ou partículas e sua dimensão fractal é da ordem de 1,4 para redes bidimensionais. A evolução de um sistema segundo o modelo de agregação de *clusters* pode ser acompanhada na figura 5.4.



O modelo CCA mostrou-se mais adequado que o DLA para a descrição de resultados de experimentos de agregação em colóides e aerossóis.⁵⁹

Além da dimensionalidade fractal, os modelos de agregação apresentam uma dependência do coeficiente de difusão em relação a massa descrita pela relação 5.9, onde para $\gamma=0$ o movimento é independente da massa.

$$D(M) \sim M^{-\gamma} \quad (5.9)$$

5.4 - A SIMULAÇÃO NO ESTUDO DOS POLÍMEROS

Segundo Binder⁴⁴, a simulação em polímeros pode ser classificada de acordo com o seu objeto, em três classes:

- Simulação de misturas de polímeros (blendas);
- Simulação de polímeros no estado fundido;
- Estudo da adsorção de polímeros a superfícies.

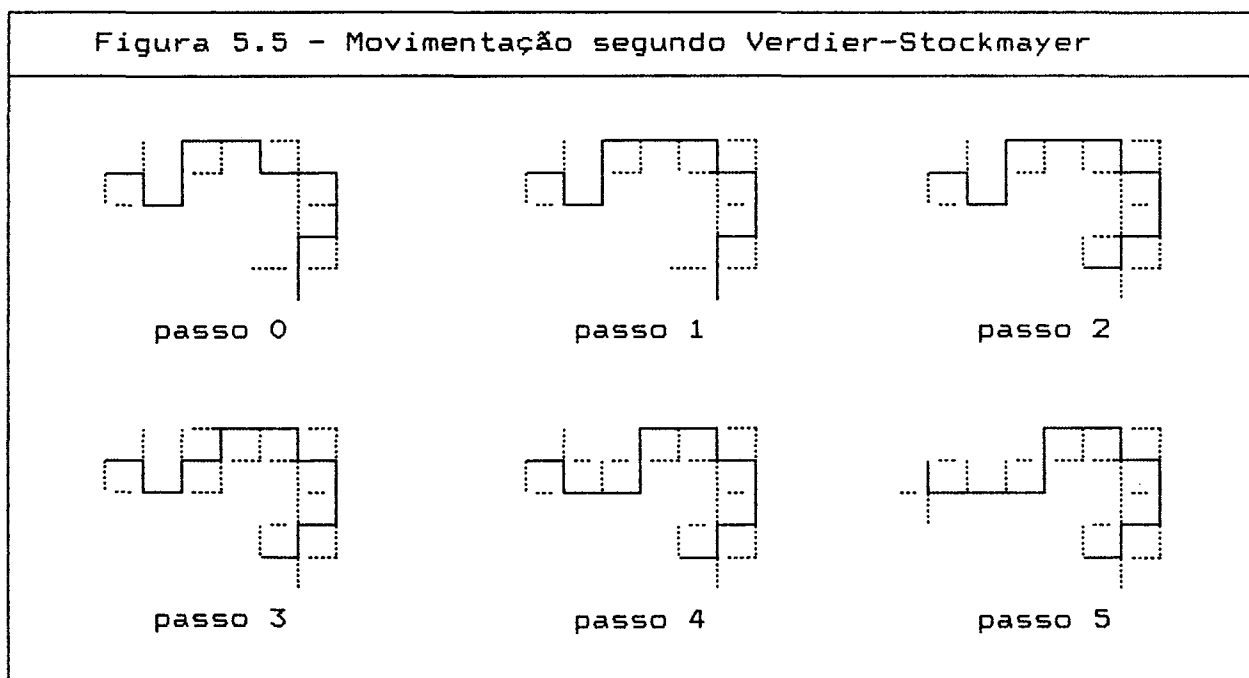
De acordo com Baumgartner⁶⁰, o comportamento dinâmico dos polímeros é, devido à conectividade da cadeia, bastante diferente do movimento de moléculas pequenas. A simulação computacional da dinâmica de sistemas poliméricos pode focar o movimento browniano interno de uma cadeia isolada (relacionado à sua elasticidade) ou o movimento coletivo das cadeias, onde são importantes as restrições topológicas.

No que diz respeito ao movimento interno das cadeias isoladas, distinguem-se processos locais de relaxação rápida dos efeitos de relaxação de tempo mais longo. Os primeiros consistem em transições conformacionais estudadas, via de regra, por Dinâmica Molecular e Dinâmica Browniana. Já os efeitos de relaxação de tempo mais longo estão ligados ao comportamento difusional de cadeias isoladas que podem ser estudados através de simulações que empregam o método de Monte Carlo. Quanto ao estudo desses últimos, podemos apresentar o algoritmo de Verdier e Stockmayer⁶¹.

No trabalho apresentado por Verdier e Stockmayer, os autores utilizam uma rede cúbica tridimensional onde uma cadeia de $N+1$ unidades é simulada por um passeio aleatório de N etapas. A condição de volume excluído é satisfeita impedindo-se a dupla ocupação dos sítios da rede. O movimento é então simulado através de saltos dos "nós" da cadeia para uma posição definida pelos "nós" vizinhos definida pela expressão 5.8, onde r representa quaisquer das coordenadas da partícula ("nó").

$$r'_n = r_{n+1} + r_{n-1} - r_n \quad (5.8)$$

Na figura 5.5 podemos observar uma seqüência deste movimento pela consideração das possíveis posições a serem atingidas pelos nós. A configuração original é representada pela linha cheia, enquanto que os possíveis movimentos encontram-se tracejados.



Outros modelos de efeitos de relaxação de tempos longos são o modelo de Rouse ("kink-jump")⁶², o modelo de Kron ("slithering-snake") cuja referência encontra-se citada no trabalho de Baumgartner⁶⁰ e o modelo da reptação sugerido por De Gennes⁶³.

O modelo de Rouse é bastante semelhante ao de Verdier-Stockmayer, a diferença básica reside no número de elos da cadeia que se movimentam. Enquanto Verdier-Stockmayer propõem a movimentação de um elo, quando for selecionada uma extremidade, e dois elos, quando for selecionado uma partícula do interior, o modelo de Rouse propõem a movimentação simultânea de vários elos.

O modelo de Kron é bem diferente destes dois últimos, pois ao invés de movimentar elos internos a cadeia, Kron propõem o corte de um elo extremo da cadeia e reagregação em uma outra extremidade gerando uma nova configuração do sistema.

Já De Gennes⁶³, utiliza um modelo que descreve o movimento de cadeias com diferentes dimensões numa rede pré-definida com obstáculos fixos denominado de modelo da reptação. Este modelo parece bastante útil para descrever o comportamento das diferentes cadeias em um percurso fixo, podendo-se, por exemplo, simular uma cromatografia em fase líquida.

No que diz respeito à dinâmica de cadeias entrelaçadas, a simulação computacional, empregando modelos semelhantes aos do comportamento difusional da cadeia, não encontrou ainda uma explicação para o índice 3,4 relativo à variação da viscosidade com o tamanho da cadeia.

Segundo Baumgartner⁶⁰, as falhas da simulação na modelagem da dinâmica de cadeias entrelaçadas devem-se, principalmente, aos seguintes fatores:

- A utilização de cadeias demasiado curtas na simulação;
- A densidade pequena;
- A "temperatura" ($kt/\epsilon=3$) alta;
- Ao uso de um conceito inadequado de reptação.

No estudo computacional de misturas de polímeros, é feito o uso da simulação MC para se obter parâmetros comparáveis com a experiência, mediante o uso da termodinâmica estatística. Assim, são possíveis estudos da curva de coexistência e diagrama de fases, a "predição" da temperatura crítica e da intensidade do espalhamento de luz.

A simulação Monte Carlo permite evitar aproximações analítico-matemáticas necessárias para a derivação de grandezas observáveis a partir de teorias como a de Flory-Huggins⁴⁴. De acordo com esta teoria, a cadeia de polímero é descrita como gerada mediante passeio aleatório numa rede. A tendência à imiscibilidade é explicada pela introdução de energias atrativas entre os segmentos de mesma natureza (ϵ_{AA} , ϵ_{BB}) e energias repulsivas entre segmentos de natureza diferente (ϵ_{AB}).

Através da definição de $\chi = z\epsilon/k_B T$, a energia livre fica expressa como representado na expressão 5.10.

$$\frac{G}{RT} = x_A \ln \phi_A + x_B \ln \phi_B + N \chi \phi_A \phi_B \quad (5.10)$$

onde o ϕ e x são respectivamente fração volumétrica e molar.

Nesta expressão, a aproximação feita na dedução dos termos entrópicos é a da independência da ocupação de sítios, que não leva em conta a impossibilidade de intersecção de cadeias. Já os termos entálpicos negligenciam a correlação na ocupação (provinda da conectividade das cadeias) e consideram a densidade de vizinhos como sendo igual em todo o sistema.

A simulação Monte Carlo que parte do mesmo modelo mas evita as aproximações feitas pela teoria permite uma estimativa mais realista da temperatura crítica e mostra que a teoria superestima este parâmetro. A simulação também permite mostrar que a superestimação de T_c pela teoria de Flory-Huggins provém de uma superestimação no número de contatos⁴⁴.

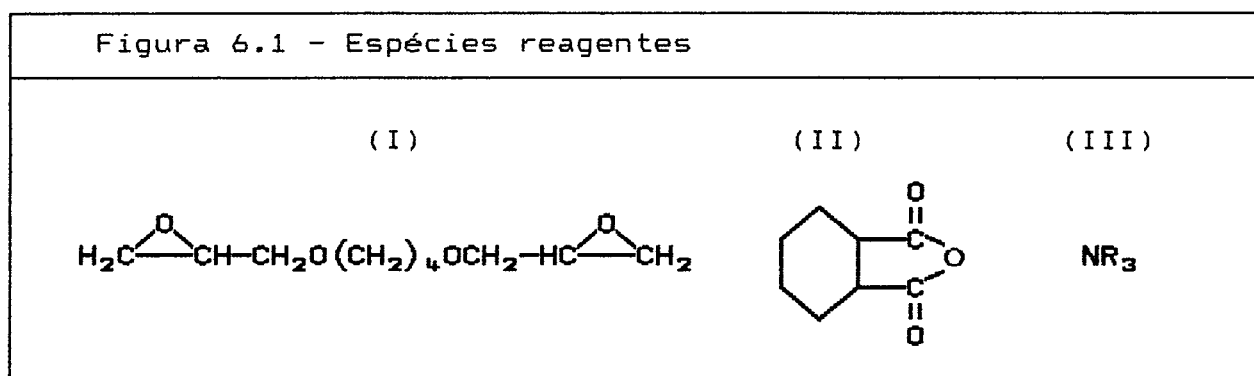
Fora os modelos mais clássicos mencionados por Baumgartner, encontramos também a aplicação dos processos de agregação ao estudo dos polímeros. Estudos recentes nesta área tem sido desenvolvidos, como por exemplo, o trabalho publicado por Balazs e colaboradores⁵⁹ onde tais pesquisadores apresentam um modelo de agregação para a formação de cadeias poliméricas flexíveis.

Outra aplicação dos processos de agregação ao estudo dos polímeros, foi recentemente apresentado na literatura por Chakrabarti e Toral⁶⁶, consistindo na simulação do processo de agregação de telequéricos.

6 - O EXPERIMENTO

6.1 - ASPECTOS GERAIS

O objetivo central deste trabalho é o estudo, através de métodos de simulação Monte Carlo, dos mecanismos de cura do butanodioldiglicidil éter (I) com anidrido ciclohexano-dicarboxílico (II), em presença de amina terciária (III) como iniciador, espécies estas representadas na figura 6.1.



A aplicação do método de Monte Carlo ao estudo da cura co-reativa de resinas epóxi com anidridos de ácidos carboxílicos em presença de aminas terciárias já encontra antecedentes em nosso grupo de trabalho.

Recentemente Netz¹⁰, estudou o mesmo sistema descrito acima, com base no mecanismo de cura proposto por Matejka e colaboradores, já anteriormente apresentado. Neste modelo, Netz apresenta um algoritmo baseado em quatro etapas fundamentais a saber: colocação, movimentação, verificação de reação e cálculo de parâmetros.

Neste trabalho , a semelhança do modelo proposto por Netz, o método de Monte Carlo é aplicado de forma análoga aos estudos de agregação apresentados na literatura⁵¹⁻⁵⁹, para os quais segue-se a evolução do sistema por geração aleatória utilizando um algoritmo estocástico. Outro aspecto a salientar diz respeito a utilização do modelo de potencial de esfera rígida com o qual dispensamos o cálculo de interações atrativas ou repulsivas para a realização do movimento das partículas.

No processo de cura que pretendemos simular, a polimerização dá-se através da agregação das espécies monoméricas puras bem como dos produtos de qualquer reação, por nós denominados de agregados.

Com relação aos modelos de agregação referendados, o modelo por nós proposto apresenta como diferença fundamental a mobilidade interna dos agregados respeitando a conectividade e a especificação da natureza química dos constituintes.

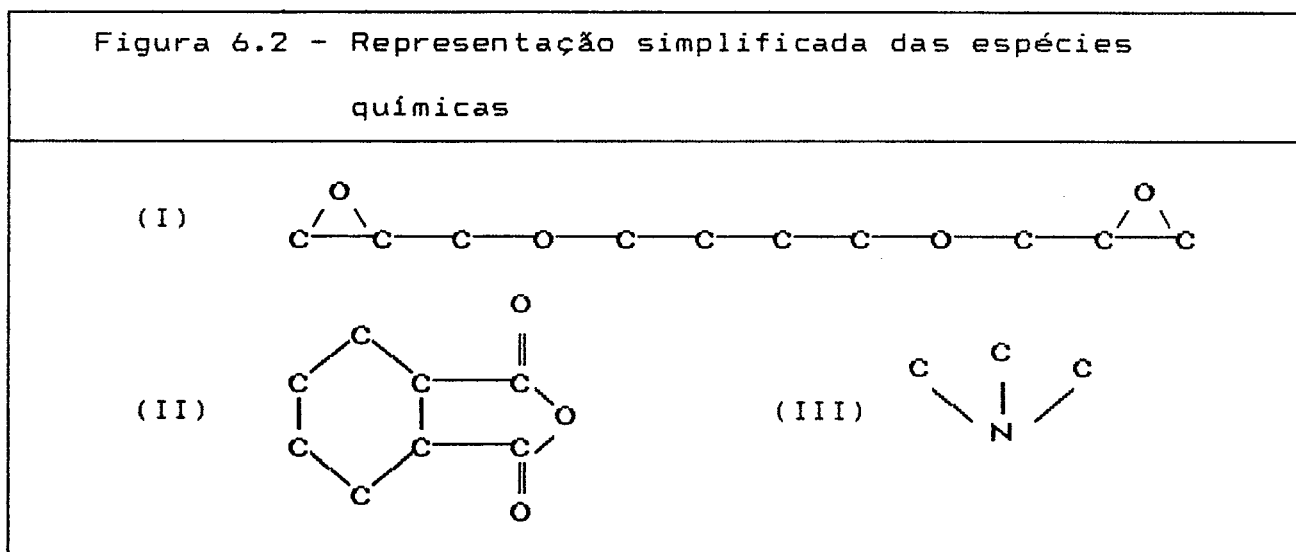
Outra diferença em relação aos modelos de agregação mais clássicos, está no fato de que a união entre dois agregados (uma reticulação do ponto de vista químico ou uma agregação do ponto de vista físico) dá-se mediante a proximidade de sítios ativos, de localização bem definida em cada molécula ou agregado.

Por fim, a sequência de etapas que traduzem os mecanismos por nós estudados : mecanismo de Matejka (avaliado por Netz) , mecanismo de Steinmman , bem como algumas variantes, podem ser codificados mediante uma representação adequada da natureza dos sítios ativos , visto que as espécies químicas e os mecanismos por nós revisados servem bem a este propósito, conforme será esclarecido no decorrer deste texto.

6.2 - O ALGORITMO

Em virtude da complexidade inerente ao sistema químico estudado, o modelo computacional por nós desenvolvido apresenta algumas simplificações: as espécies (anidrido, epóxido e amina) são modeladas em uma rede quadrada bidimensional, na qual cada sítio guarda correspondência com um elemento de uma matriz, que denominamos de matriz tela. Além disso os hidrogênios não foram representados por não estarem envolvidos diretamente com os mecanismos por nós escolhidos.

Na matriz tela, cada posição pode estar ou não ocupada por um elemento estrutural pertencente a alguma molécula de qualquer uma das espécies. O modelo bidimensional das espécies foi feito omitindo-se os átomos de hidrogênio e tomando-se cada um dos átomos de carbono, oxigênio ou nitrogênio como elementos estruturais conforme figura 6.2.



A natureza de cada átomo ou dos espaços vazios, é especificada mediante um número característico, que é gravado na matriz tela conforme apresenta a tabela 6.1.

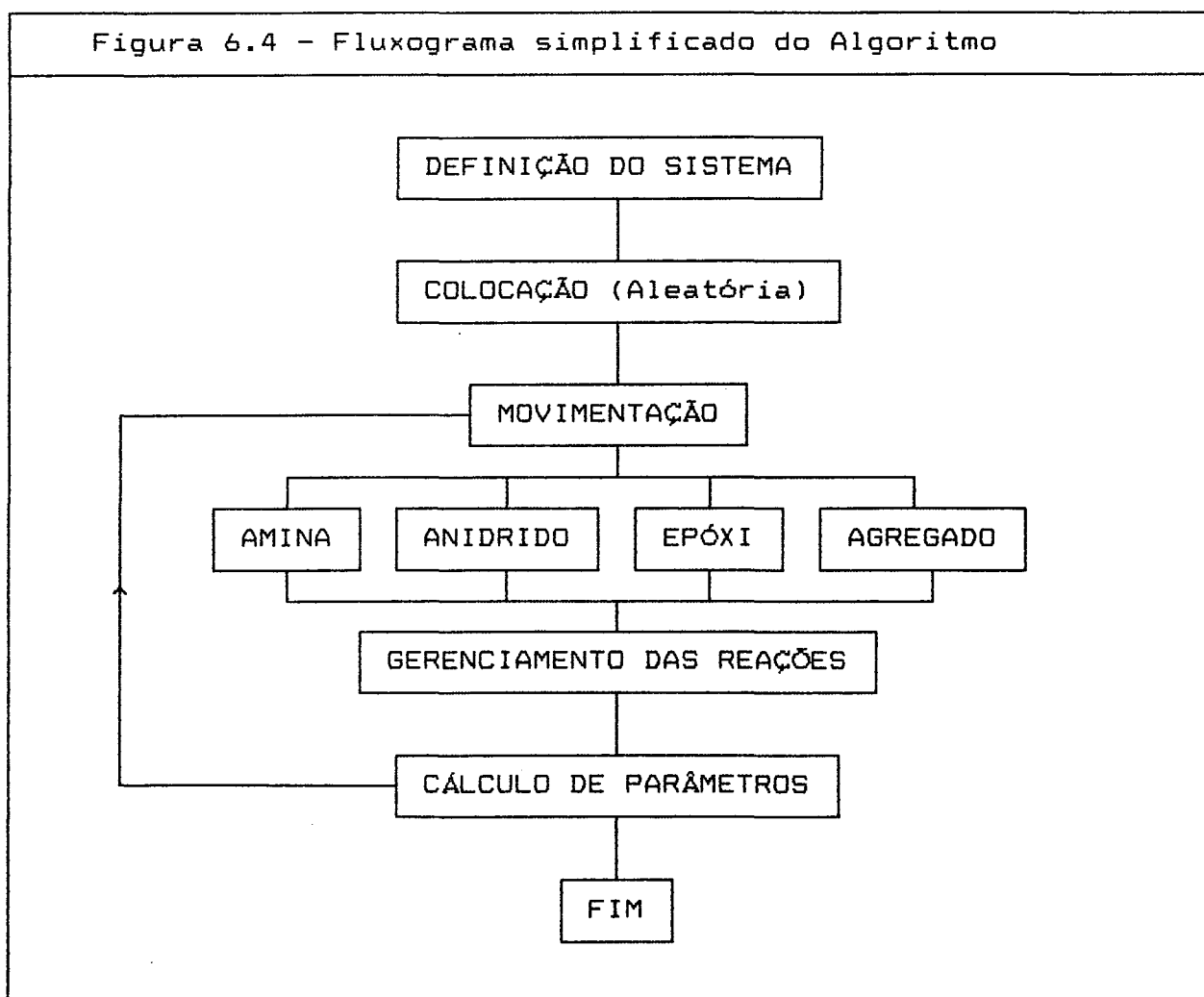
| Tabela 6.1 - Convenção numérica das unidades químicas | |
|---|-----------------------------------|
| Valor Numérico | Significado Químico |
| 0 | ESPAÇOS VAZIOS |
| 1 | CARBONOS INERTES |
| 2 | OXIGÊNIOS INERTES |
| 3 | ESPAÇOS CHEIOS: "FRONTEIRAS" |
| 4 | CARBONOS ATIVOS DO EPOXI |
| 5 | OXIGÊNIOS ATIVOS DO EPOXI |
| 6 | NITROGÊNIOS ATIVOS |
| 7 | CARBONOS ATIVOS DO ANIDRIDO |
| 8 | OXIGÊNIOS ATIVOS DO ANIDRIDO |
| 9 | NITROGÊNIOS DESATIVADOS |
| 10 | CARBONOS INATIVOS OU DESATIVADOS |
| 11 | OXIGÊNIOS INATIVOS OU DESATIVADOS |

Pela aplicação da tabela 6.1 às estruturas simplificadas das espécies químicas iniciais, obtém-se a representação codificada, conforme ilustra a figura 6.3.

| Figura 6.3 - Espécies químicas codificadas | | |
|--|--|--|
| <pre> 11 4 1 1 2 1 1 1 2 1 1 4 </pre> | <pre> 1 11 1 3 1 7 11 1 3 1 7 11 1 </pre> | <pre> 1 1 6 1 </pre> |
| (I) | (II) | (III) |

A representação codificada através de números, nos permite gerenciar a seqüência de etapas de cada mecanismo, conforme apresentaremos no decorrer deste capítulo.

A conectividade interna de cada molécula é gerenciada pelas matrizes espécie, nas quais se armazenam as coordenadas de cada um dos átomos de cada molécula, bem como a sua natureza. As principais etapas deste algoritmo podem ser visualizadas no fluxograma da figura 6.4, onde apresentamos as seqüências aplicadas a qualquer um dos modelos que foram por nós estudados.



6.2.1 - DEFINIÇÃO DO SISTEMA:

O ponto de partida da simulação é a entrada dos parâmetros de definição do sistema : tamanho da rede, número de moléculas de cada uma das espécies, número de etapas computacionais, iniciador do gerador de números aleatórios, frequência com que se deseja o cálculo de parâmetros , escolha do tipo de colocação e o parâmetro de tolerância. O parâmetro de tolerância define o número máximo de vezes que pode ser repetida uma tentativa sem sucesso , antes de ser escolhida uma outra espécie, molécula ou átomo.

6.2.2 - COLOCAÇÃO DAS ESPÉCIES:

A próxima etapa consiste na colocação das moléculas na rede quadrada. Nesta colocação é permitida: a escolha de modo consecutivo, onde, todas as moléculas de uma determinada espécie são colocadas em posições aleatórias ; ou ainda o modo aleatório, onde o gerador de números aleatórios seleciona tanto a espécie quanto a molécula .

Tanto a etapa da colocação, como a da movimentação, devem obedecer ao critério da não-sobreposição , o que equivale à proibição da dupla ocupação de um mesmo endereço na matriz tela , bem como respeitar a conectividade das moléculas.

6.2.3 - MOVIMENTAÇÃO DAS ESPÉCIES:

Na etapa de movimentação das moléculas a espécie a ser movimentada (anidrido, amina, epóxido ou agregado) é selecionada ao acaso , sendo que cada espécie possui um tipo distinto de movimentação. Para cada seleção de espécie, é sorteada uma molécula (ou agregado) para a movimentação.

Para que o algoritmo investigue na medida do possível todas (ou quase todas) as possibilidades de movimentação e redefinição, sem cair num ciclo infinito, criamos o parâmetro de tolerância.

Para as moléculas de amina o movimento é realizado por translação e redefinição. As aminas são apagadas da matriz tela e posteriormente é escolhida ao acaso uma nova posição para o átomo de nitrogênio. Estando livre esta nova posição, tenta-se definir os átomos de carbono em posições vizinhas ao nitrogênio, respeitando também a impossibilidade de dupla ocupação. Somente quando todo o processo estiver completo, a molécula é reescrita para a matriz espécie.

Para os anidridos a movimentação é mediante um algoritmo de translação e redefinição. Neste algoritmo, o átomo em torno do qual a molécula é definida trata-se de um carbono "ativo". Como, no caso do anidrido, deve-se manter intacto o anel de 6 membros , este algoritmo funciona basicamente como uma translação seguida de rotação em torno do carbono de referência.

Como o anidrido apresenta uma estrutura bem definida o algoritmo não seleciona posições aleatórias, mas sim uma das possíveis configurações já pré-definidas.

Situação completamente diversa é a das moléculas de epóxido, onde a cadeia confere muitos graus de liberdade à estrutura. Assim, ao contrário da translação e redefinição, adota-se a translação seguida de movimentos locais das partes da cadeia. Isto é feito mediante a seleção aleatória de um dos átomos da molécula de epóxido.

Se o átomo escolhido fizer parte da cadeia linear do epóxi aplica-se o algoritmo de Verdier-Stockmayer^{51,52} no que se refere a movimentação de elos internos para o qual o n-ésimo elo da cadeia é movimentado para uma nova posição definida pelos elos n-1 e n+1, conforme a equação 6.1 onde r representa qualquer uma das coordenadas.

$$r'_n = r_{n+1} + r_{n-1} - r_n \quad (6.1)$$

Na hipótese da escolha de um átomo pertencente a um dos anéis, emprega-se uma modificação do algoritmo de Verdier-Stockmayer na qual redefine-se o anel em torno do carbono diretamente ligado ao éter. Somente após a translação e movimento de uma das partes da cadeia é que a molécula é reescrita para a matriz espécie. Já a movimentação dos agregados dá-se mediante translação seguida de uma pesquisa para movimentar, dentre as suas moléculas constituintes, aquelas que porventura possam ser movimentadas.

6.2.4 - VERIFICAÇÃO DE REAÇÃO:

Estando a molécula (ou o agregado) na nova posição, investiga-se a presença de sítios ativos de outras moléculas/agregados nas vizinhanças dos sítios ativos da molécula/agregado movimentada.

Se for constatada a presença de sítios ativos que, de acordo com o mecanismo em questão, reagiriam entre si, é definida a reação respeitando as seguintes considerações:

- Os números relativos à natureza das moléculas são modificados;
- Os sítios ativos são congelados;
- A conectividade do agregado formado deve levar em conta a presença da nova molécula/agregado.

As reações que podem ocorrer, de acordo com a previsão de cada mecanismo, são enquadradas nas seguintes categorias:

- a) Amina/Epóxi
- b) Amina/Anidrido
- c) Amina/Agregado
- d) Epóxi/Anidrido ou Anidrido/Epóxi
- e) Agregado/Anidrido ou Anidrido/Agregado
- f) Agregado/Epóxi ou Epóxi/Agregado
- g) Agregado/Agregado

Onde considera-se o primeiro membro de cada par como sendo a espécie ativada.

6.2.5 - CÁLCULO DE PARÂMETROS:

Após um número determinado de etapas de movimentação, são calculados os parâmetros que descrevem a situação atual do sistema, a saber:

- O número de reações (NCR);
- A quantidade de cada uma das espécies reagentes (RAM, RAD e REP);
- O número de agregados (NAG);
- A massa de cada agregado (MN e MW);
- As coordenadas do centro de massa de cada agregado (XCM e YCM);
- O raio de giro de cada agregado (RG), calculado mediante a equação 6.2, onde m_i e r_i são respectivamente a massa e o vetor que descreve a distância do centro de massa a cada extremidade.⁶⁷

$$R_g = \left[\frac{\sum_i m_i r_i^2}{\sum_i m_i} \right]^{1/2} \quad (6.2)$$

Os resultados obtidos podem então ser analisados de modo a fornecer informações sobre:

- A variação da concentração das espécies no decurso do processo de cura;
- A distribuição de massa dos agregados formados;
- A variação da massa dos agregados em função do raio de giro (que nos dá informações a respeito da dimensão fractal do agregado)^{4,68}.

6.3 - MODELOS MECANÍSTICOS COMPUTACIONAIS:

No trabalho desenvolvido por Netz¹⁰, foi avaliado o modelo mecanístico proposto por Matejka e colaboradores³⁴ através da codificação de um programa que corresponde as etapas algorítmicas anteriormente apresentadas. Entretanto, Netz em seu trabalho propõem que seja feito um estudo mais abrangente envolvendo outras propostas mecanísticas para melhor fundamentar o algoritmo por hora desenvolvido. Para isto, vamos considerar o modelo algoritmo do mecanismo de Matejka/Netz como base chamando-o de modelo A e serão ainda apresentados, para efeito de comparação, os modelos B, C e D, sendo este último fundamentado numa das propostas de Steinmann⁹⁸.

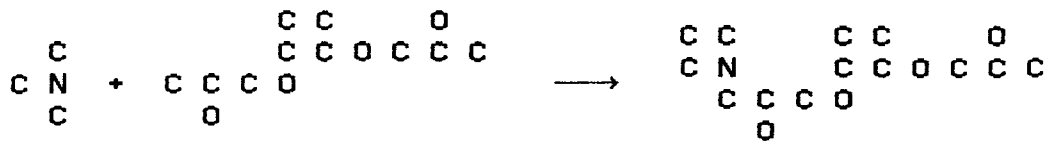
6.3.1 - MODELO A

Conforme já declarado, o modelo A corresponde ao modelo mecanístico computacional proposto por Netz com base no mecanismo de Matejka e colaboradores para a cura co-reativa de resinas epóxi com anidridos de ácidos carboxílicos em presença de aminas terciárias.

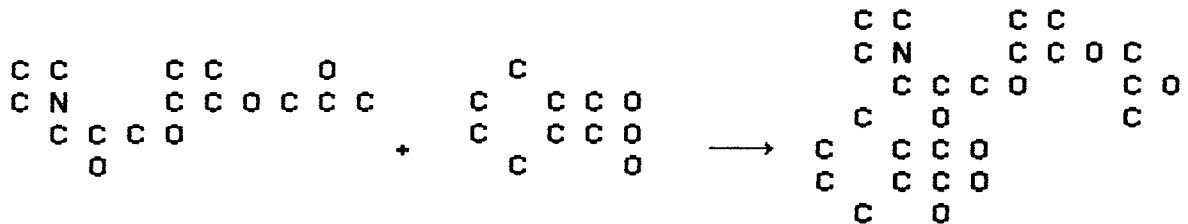
A adaptação do mecanismo de Matejka ao sistema por nós estudado pode ser entendido como apresentado na figura 6.5, compreendendo as etapas de iniciação e de propagação da reação de cura e considerando a omissão dos hidrogênios e das ligações.

Figura 6.5 - Mecanismo de Matejka et alli simplificado

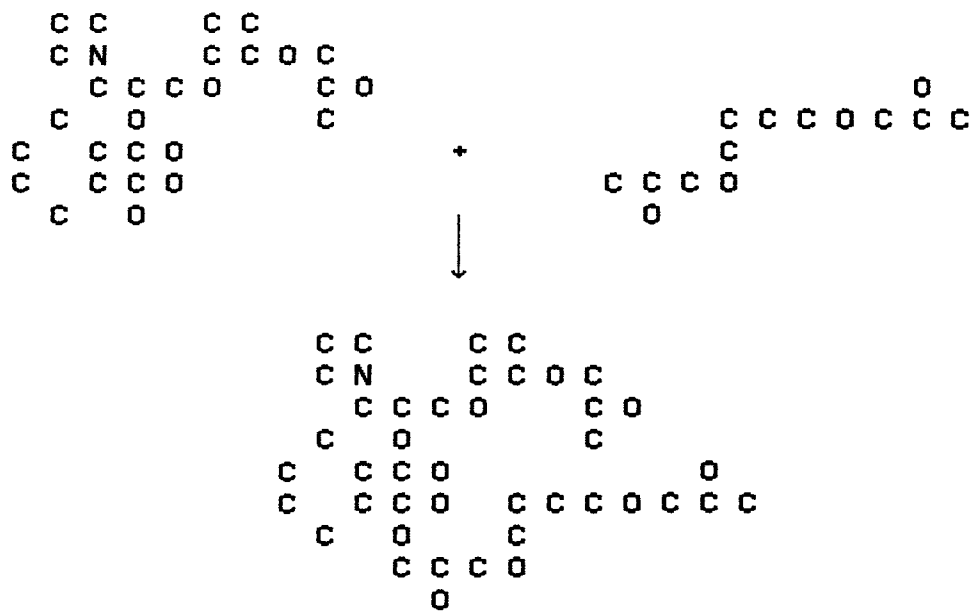
I - Abertura do anel epóxi pela amina terciária:



II - Abertura do anel de anidrido:



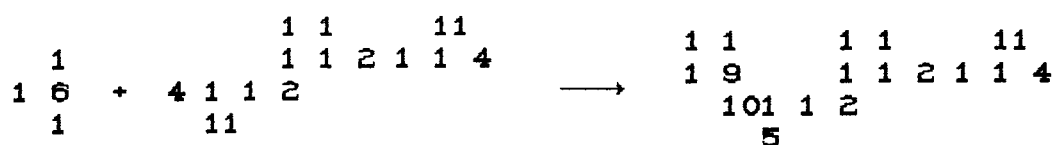
III - Propagação da polimerização:



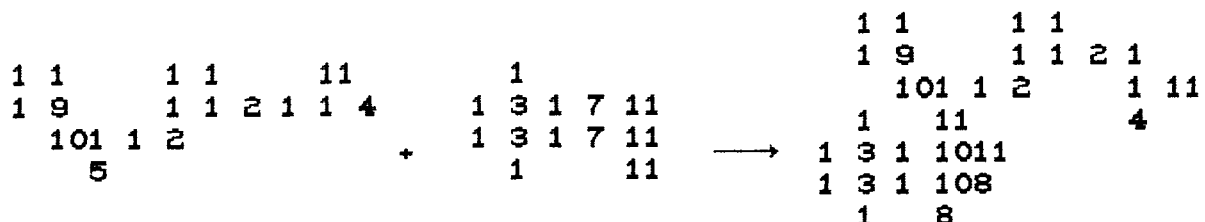
Em seguida faz-se necessária a codificação deste mecanismo através da aplicação do modelo algorítmico o que resulta numa sequência de etapas facilmente programável (fig.6.6).

Figura 6.6 - Modelo Mecanístico Computacional A

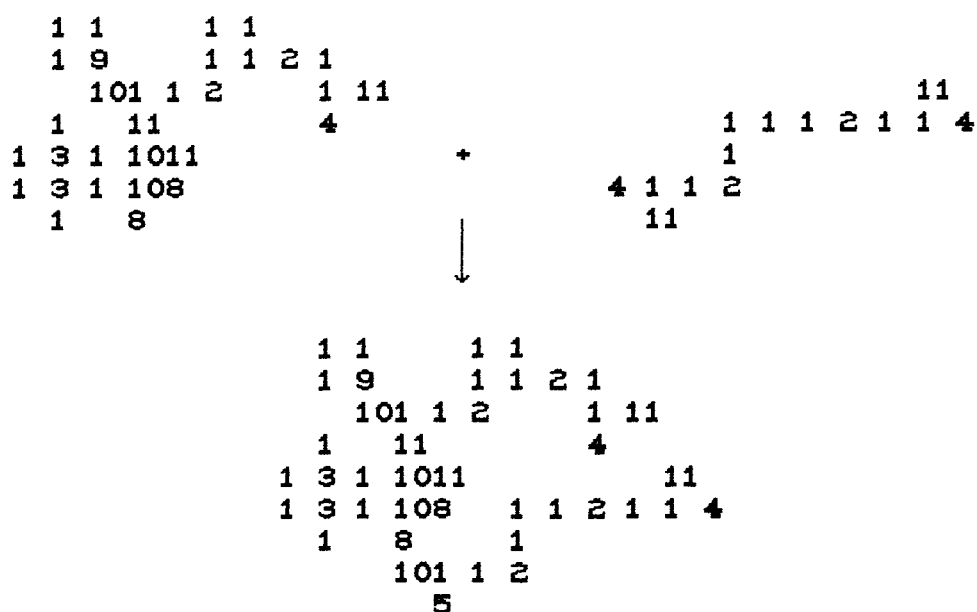
I - Abertura do anel epóxi pela amina terciária:



II - Abertura do anel de anidrido:



III - Propagação da polimerização:



O programa que executa as etapas mecanísticas para o algoritmo segundo o modelo A encontra-se como anexo I ao final deste trabalho.

6.3.2 - MODELO B

O modelo B representa uma variante por nós formulada considerando uma possibilidade de reversibilidade da ligação amina/epóxi. Esta modificação propoem fundamentalmente que a amina seja liberada quando dá-se o ataque deste epóxi, ativado pela amina, a um anidrido.

Esta labilidade da amina está relacionada com a série de mecanismos que apresentam formação de um intermediário ativado e posterior reação a três centros, sendo de nosso conhecimento a pouca efetividade de uma colisão termolecular.

Com vistas a estes fatos o modelo B deve ser entendido como um processo de iniciação do crescimento da cadeia (ativação) promovido em duas etapas, a saber:

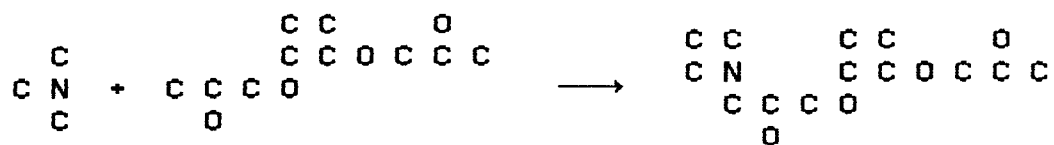
- Formação de uma espécie ativada amina/epóxi;
- Deslocamento da amina pelo anidrido.

De forma análoga ao modelo A, podemos apresentar um mecanismo simplificado que represente estas etapas de iniciação bem como a propagação da reação de cura. A figura 6.7 apresenta esta simplificação.

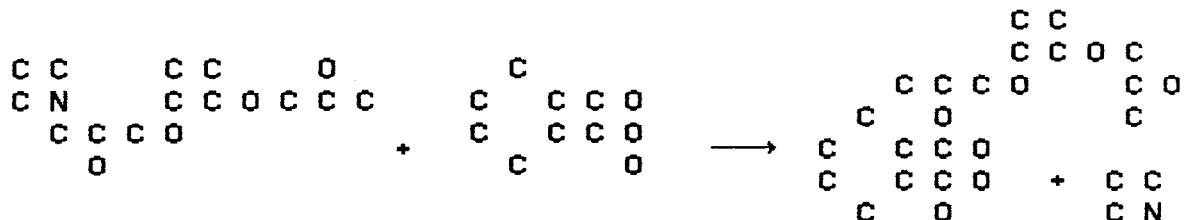
Em função das características peculiares deste modelo que apresenta a regeneração da amina, o modelo B é encarado como se a amina efetivamente atuasse como um catalisador e portanto pode ser tratado como um modelo catalítico.

Figura 6.7 - Mecanismo catalisado por amina terciária

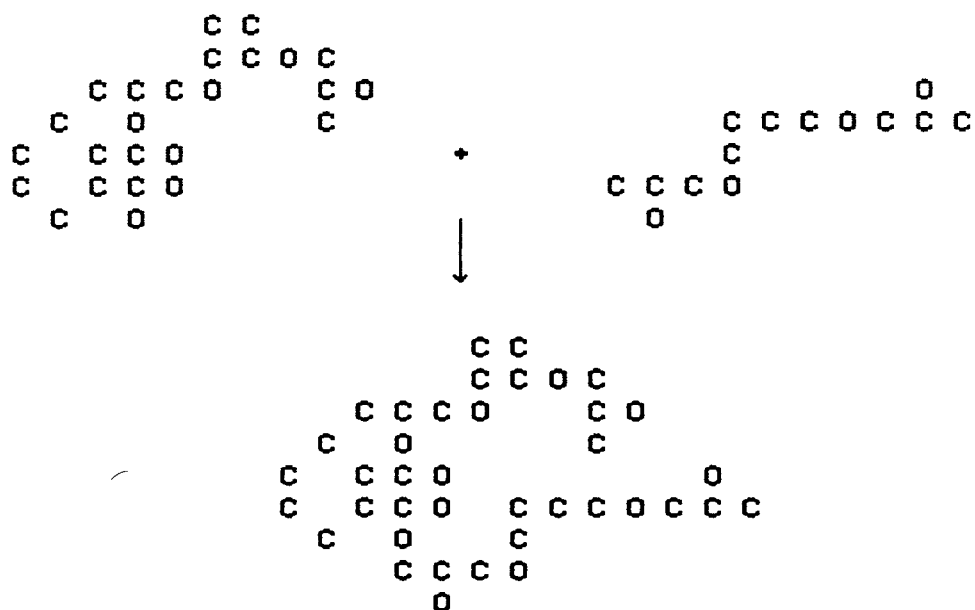
I - Ativação do anel epóxi pela amina terciária:



II - Deslocamento da amina terciária pelo anidrido:



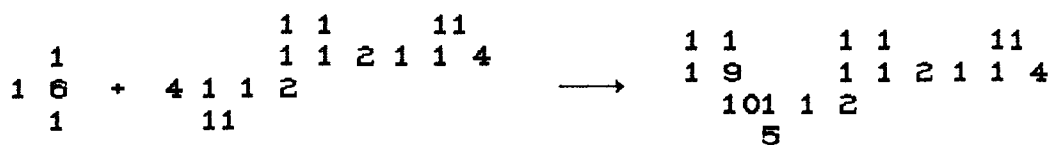
III - Propagação da polimerização:



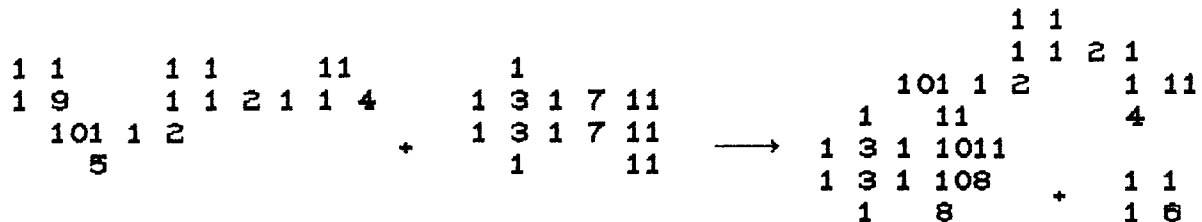
Dando continuidade apresentamos a codificação deste mecanismo através da aplicação do modelo algorítmico resultando numa sequência de etapas facilmente programável (fig.6.8).

Figura 6.8 - Modelo Mecanístico Computacional B

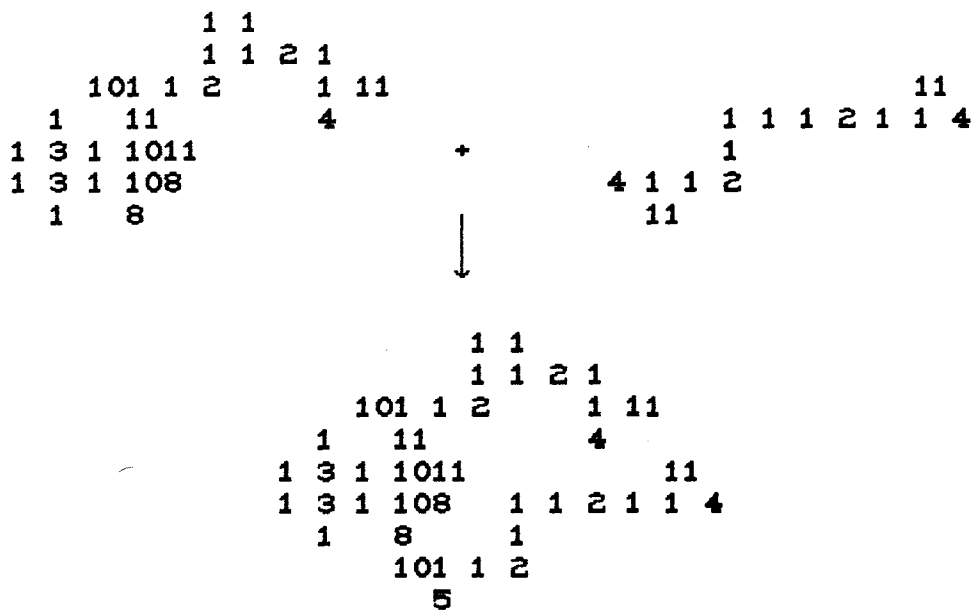
I - Ativação do anel epóxi pela amina terciária:



II - Deslocamento da amina terciária pelo anidrido:



III - Propagação da polimerização:



As principais diferenças entre os programas que simulam os algoritmos dos modelos A e B encontra-se como anexo II no final deste trabalho.

6.3.3 - MODELO C

O modelo C corresponde a uma aproximação aos mecanismos de Tanaka/Kakiuchi e Luston/Manasek que apresentam a formação de uma espécie próton-doadora a partir da isomerização do anel epóxi à álcool alílico.

Neste modelo a amina apresentaria a propriedade de isomerizar o epóxi à álcool alílico sem formação de uma ligação entre a amina e o álcool resultante. Desta forma propõem-se que o álcool alílico represente uma espécie ativada suficiente para reagir com os anidridos sem necessidade da formação de um complexo ativado com a amina.

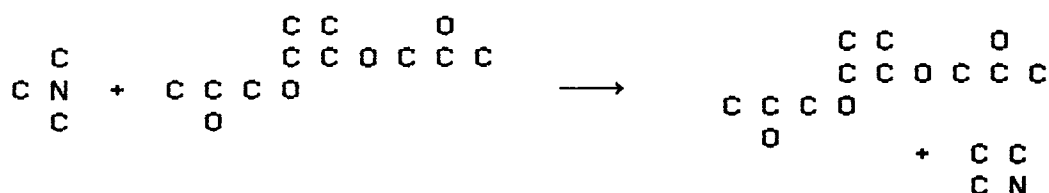
Este modelo trata-se portanto de um modelo especulativo que representa em nossa concepção a total labilidade da amina, isto é, o tempo de interação entre esta e o epóxi pode ser comparado ao de uma colisão, sem formação de uma ligação mais efetiva.

A ilustração desta etapa de ativação do modelo C pode ser acompanhada na figura 6.9 onde apresentamos de forma simplificada as espécies químicas envolvidas. Apesar da participação dos hidrogênios neste processo de isomerização optamos por mantê-los omitidos pela simplificação que obtém-se no programa.

A codificação deste modelo algorítmico também é por nós apresentada na figura 6.10, sendo omitida a etapa de propagação por ser idêntica a do modelo B.

Figura 6.9 - Mecanismo com isomerização do anel de epóxi

I - Isomerização do anel epóxi pela amina terciária:



II - Abertura do anel de anidrido:

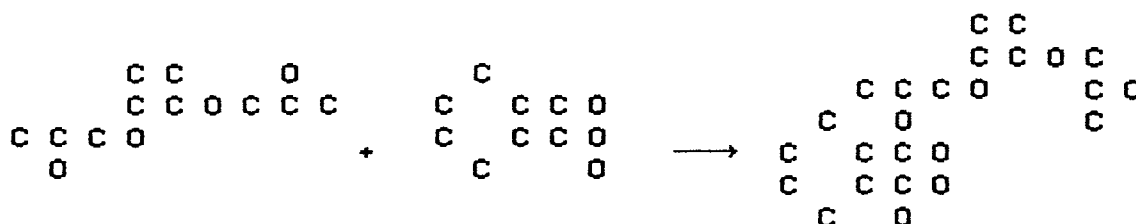
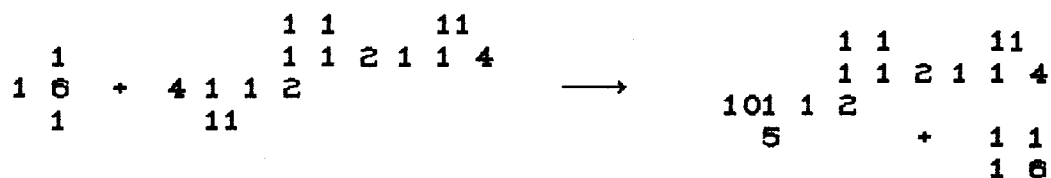
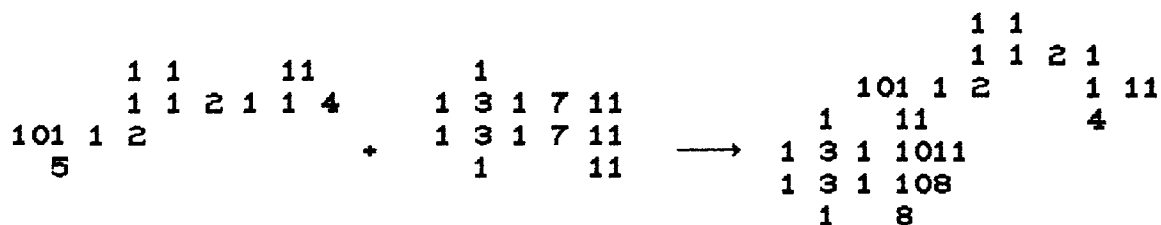


Figura 6.10 - Modelo Mecanístico Computacional C

I - Isomerização do anel epóxi pela amina terciária:



II - Abertura do anel de anidrido:



As diferenças dos programas que simulam os modelos A e C encontram-se no anexo III.

6.3.4 - MODELO D

Por fim o modelo D trata-se da algorimização da proposta alternativa de Steinmann³⁸ simultânea ao mecanismo de Matejka representado pelo modelo A. Trata-se portanto de um modelo híbrido em acordo com o que propoem a própria Bettina em seu trabalho experimental.

A parte inovadora deste modelo é considerar que a iniciação possa se processar segundo duas rotas:

- A primeira é a postulada por Matejka representada por nosso modelo A onde a amina liga-se irreversivelmente ao epóxi formando um íon de carga dupla responsável pela propagação da reação;

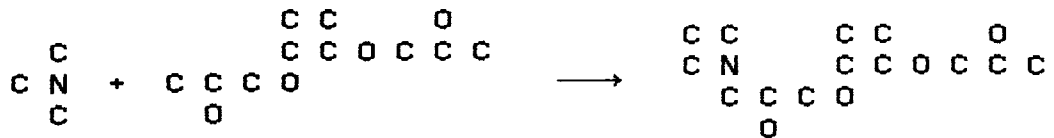
- A segunda trata-se da isomerização do anidrido hexa-hidroftálico pela amina terciária e propagação da reação pelo ataque de uma das espécies isoméricas aos anéis epóxidos formando também um íon de carga dupla porém sem retenção da amina.

O modelo mecanístico simplificado bem como a codificação do modelo D encontram-se ilustrados respectivamente pelas figuras 6.11 e 6.12. As etapas de iniciação correspondem as etapas IA e IB das ilustrações e por ser análoga representamos somente uma etapa III que refere-se a propagação da rota IA - IIA.

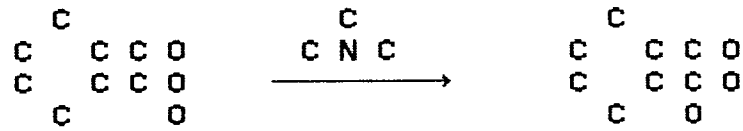
As diferenças básicas do programa deste modelo em relação ao programa do modelo A são apresentadas no apêndice IV ao final desta dissertação.

Figura 6.11 - Mecanismo híbrido de Matejka/Steinmann

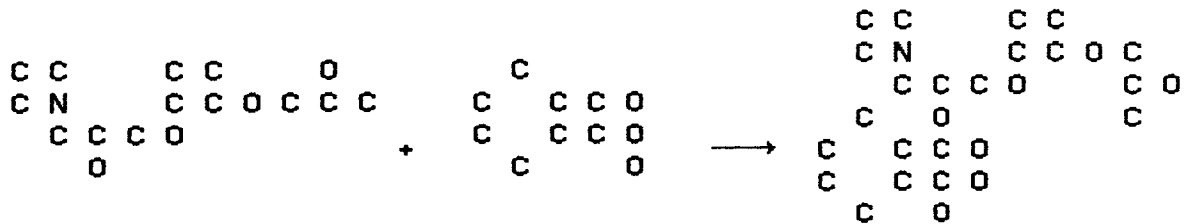
IA - Abertura do anel epóxi pela amina terciária:



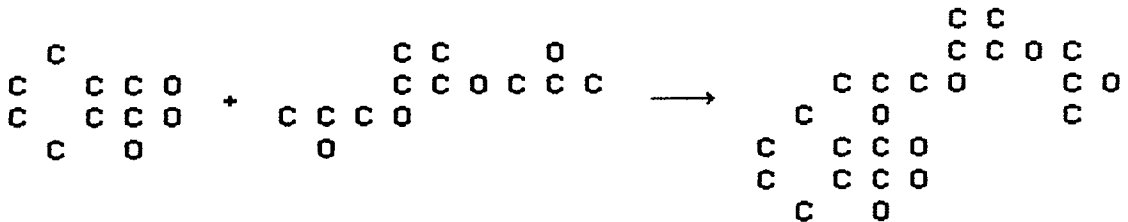
IB - Isomerização do anidrido pela amina terciária:



IIA - Abertura do anel de anidrido:



IIB - Abertura do anel epóxi:



III - Propagação da polimerização:

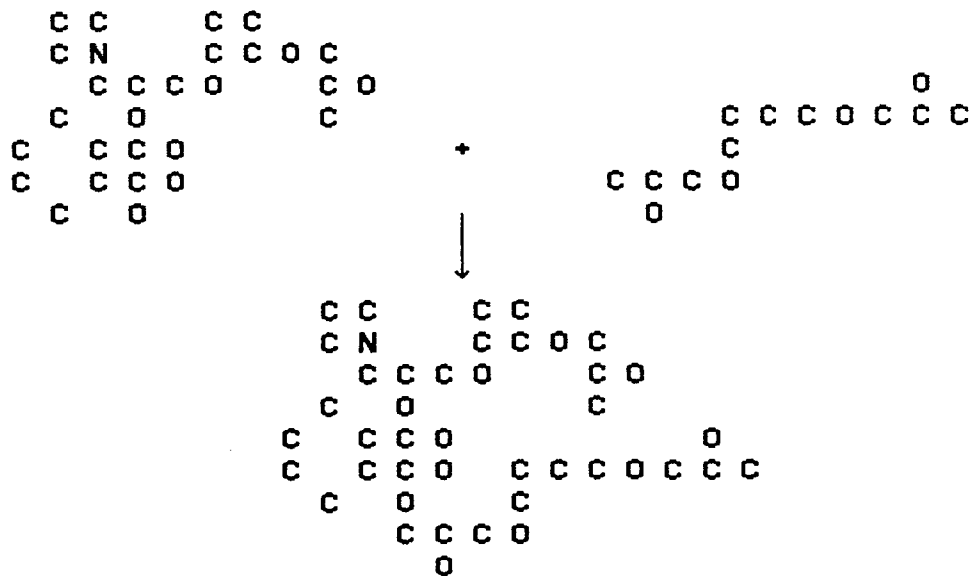
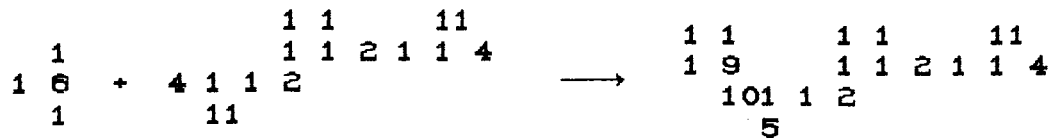
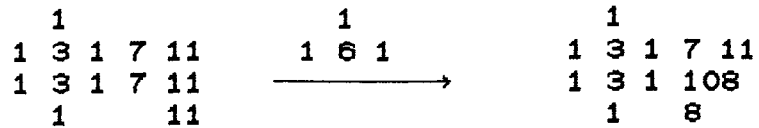


Figura 6.12 - Modelo Mecanístico Computacional D

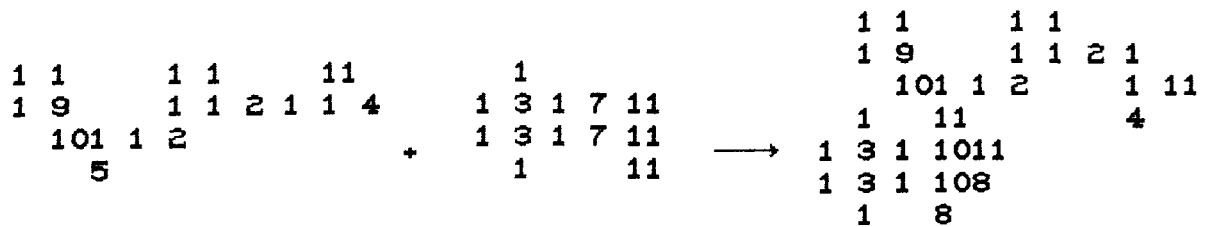
IA - Abertura do anel epóxi pela amina terciária:



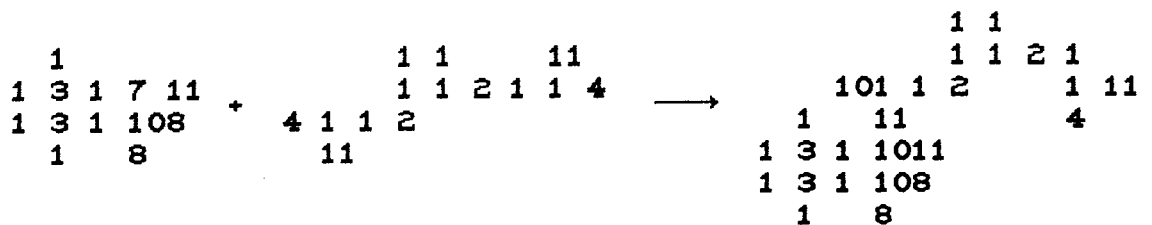
IB - Isomerização do anidrido pela amina terciária:



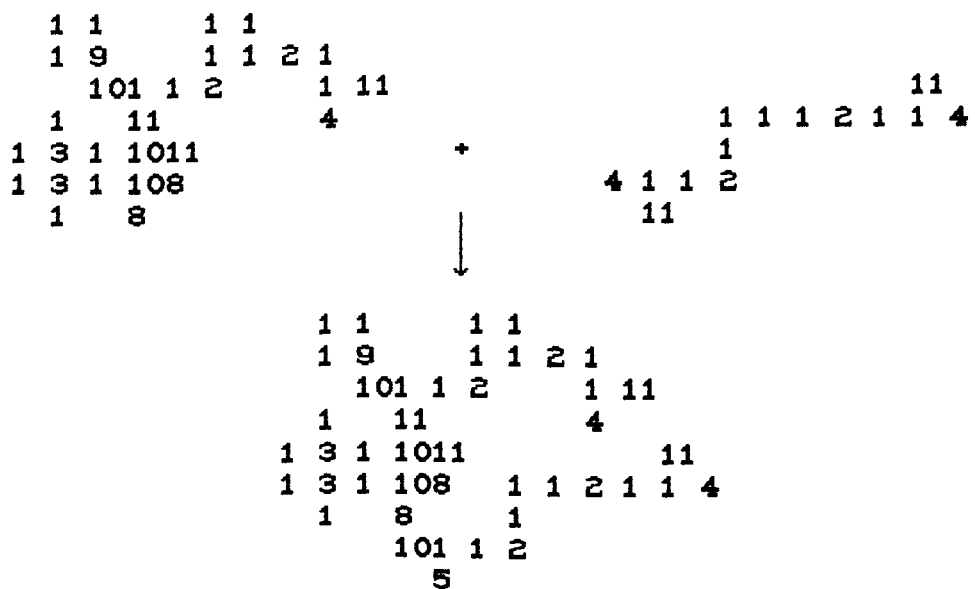
IIA - Abertura do anel de anidrido:



IIB - Abertura do anel epóxi:



III - Propagação da polimerização:



7 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1 - GENERALIDADES:

No que diz respeito a apresentação dos resultados, cabe primeiramente apresentar a sistemática utilizada, tanto do ponto de vista da coleta dos dados quanto da apresentação dos mesmos.

Com referência ao primeiro, a coleta de dados, que foi realizada para cada modelo tomando como base uma planilha de experimentos (tabela 7.1), na qual variam-se :

- tamanho de rede;
- percentagem de aminas iniciais;
- relação estequiométrica epóxi/anidrido;
- iniciadores de cada experimento.

7.1.1 - TAMANHO DE REDE:

Com objetivo de analisar a dependência da evolução de cada um dos modelos com o tamanho da rede, foram realizados experimentos com redes quadradas, isto é, $ixmt=iymt$, onde contemplam-se três diferentes dimensões para a série principal (séries 11,12 e 13).

| Tabela 7.1 - Planilha base de experimentos | | | | | |
|--|---------|-----|-----|-----|-----------|
| Série | Rede | NAM | NAD | NEP | Saturação |
| 11 | 164*164 | 1 | 100 | 100 | 10% |
| | 164*164 | 2 | 100 | 100 | 10% |
| | 164*164 | 5 | 100 | 100 | 10% |
| 12 | 232*232 | 2 | 200 | 200 | 10% |
| | 232*232 | 4 | 200 | 200 | 10% |
| | 232*232 | 10 | 200 | 200 | 10% |
| 13 | 368*368 | 5 | 500 | 500 | 10% |
| | 368*368 | 10 | 500 | 500 | 10% |
| | 368*368 | 25 | 500 | 500 | 10% |
| 22 | 164*164 | 2 | 200 | 200 | 20% |
| | 164*164 | 4 | 200 | 200 | 20% |
| | 164*164 | 10 | 200 | 200 | 20% |
| 32 | 134*134 | 2 | 200 | 200 | 30% |
| | 134*134 | 4 | 200 | 200 | 30% |
| | 134*134 | 10 | 200 | 200 | 30% |
| 41 | 202*202 | 1 | 200 | 100 | 10% |
| | 202*202 | 2 | 200 | 100 | 10% |
| | 202*202 | 5 | 200 | 100 | 10% |
| 42 | 286*286 | 2 | 400 | 200 | 10% |
| | 286*286 | 4 | 400 | 200 | 10% |
| | 286*286 | 10 | 400 | 200 | 10% |

A determinação dos valores $ixmt$ e $iymt$ levaram em consideração um outro fator dependente da rede: a saturação. Para a série principal, por exemplo, foi arbitrado o valor de saturação para 10% , isto significa dizer que em cada uma das sub-séries 10% do número total de elementos da matriz tela são ocupados por partículas das espécies reagentes. Fixados os valores de NEP em 100, 200 e 500 e considerando a estequiometria dos epóxidos em relação ao anidridos faz-se o cálculo para os valores IXMT e IYMT para uma dada saturação.

É importante ressaltar que as dimensões da rede só se modificam para valores diferentes de NEP e NAD ou de saturação. As amins praticamente pouco alteram os valores de saturação , por isso são desprezadas.

7.12 - PERCENTAGEM DE AMINAS INICIAIS:

Com vistas a observar a dependência da evolução da reação com a percentagem de amins iniciais , foram realizados experimentos (correspondentes às sub-séries) com 1 , 2 e 5% em moléculas de amins pelo total de moléculas de epóxido de cada série. Estes experimentos correspondem às três linhas de cada série e foram realizados para cada modelo estudado.

7.13 - ESTEQUIOMETRIA EPÓXI/ANIDRIDO:

Como é de nosso conhecimento o anidrido aqui estudado é bifuncional enquanto que o epóxido, em função dos mecanismos estudados, é tetrafuncional. Com a finalidade de avaliar a dependência da evolução da simulação foram realizados dois grupos de experimentos: um primeiro onde a relação estequiométrica foi mantida 1:1 respectivamente em anidrido e epóxido; e um segundo onde a relação foi mantida 2:1 respectivamente em anidrido e epóxido.

7.14 - INICIADORES DO EXPERIMENTO:

O modelo de simulação aqui estudado apresenta uma dependência de evolução em função de como se inicia o processo, desde a etapa de colocação bem como da movimentação da espécie. Com isso cada experimento é "pré-estabelecido" quando da escolha do parâmetro inicial do gerador de números aleatórios (vide apêndice V). Isto porque não se têm um gerador de números aleatórios ideal e sim um gerador de números pseudo-aleatórios.

Seria necessário um número muito elevado de experimentos para simular todas as possíveis evoluções de configuração para um determinado sistema (qualquer linha da tabela 7.1).

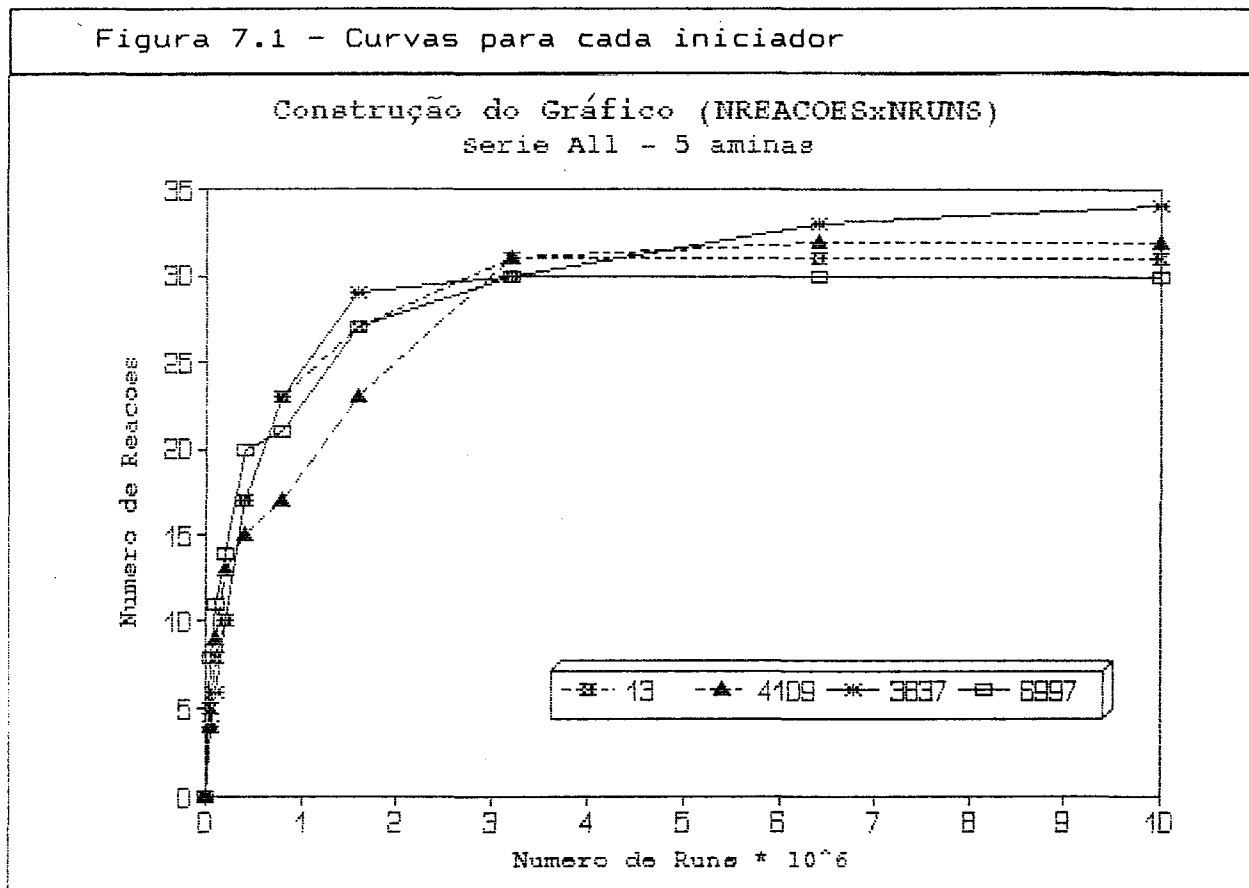
Por outro lado , uma única experimentação (um único iniciador) pode vir a ser demasiadamente dependente do caminho pelo qual procede-se a evolução, não sendo assim representativo.

Para contornar essa problemática de probabilidades na evolução do sistema , consideramos a combinação de duas estratégias de amostragem. A primeira consiste em ao invés de avaliar cada evento (movimentação ou reação), contabilizam-se um conjunto deles , após ter sido satisfeita uma condição temporal (NPAR). Em segundo lugar , utiliza-se, para a avaliação de cada parâmetro do sistema, a média (simples ou específica para o parâmetro em questão) de um conjunto de experimentos (diferentes iniciadores) para cada uma das linhas da tabela 7.1.

7.15 - TRATAMENTO ESTATÍSTICO:

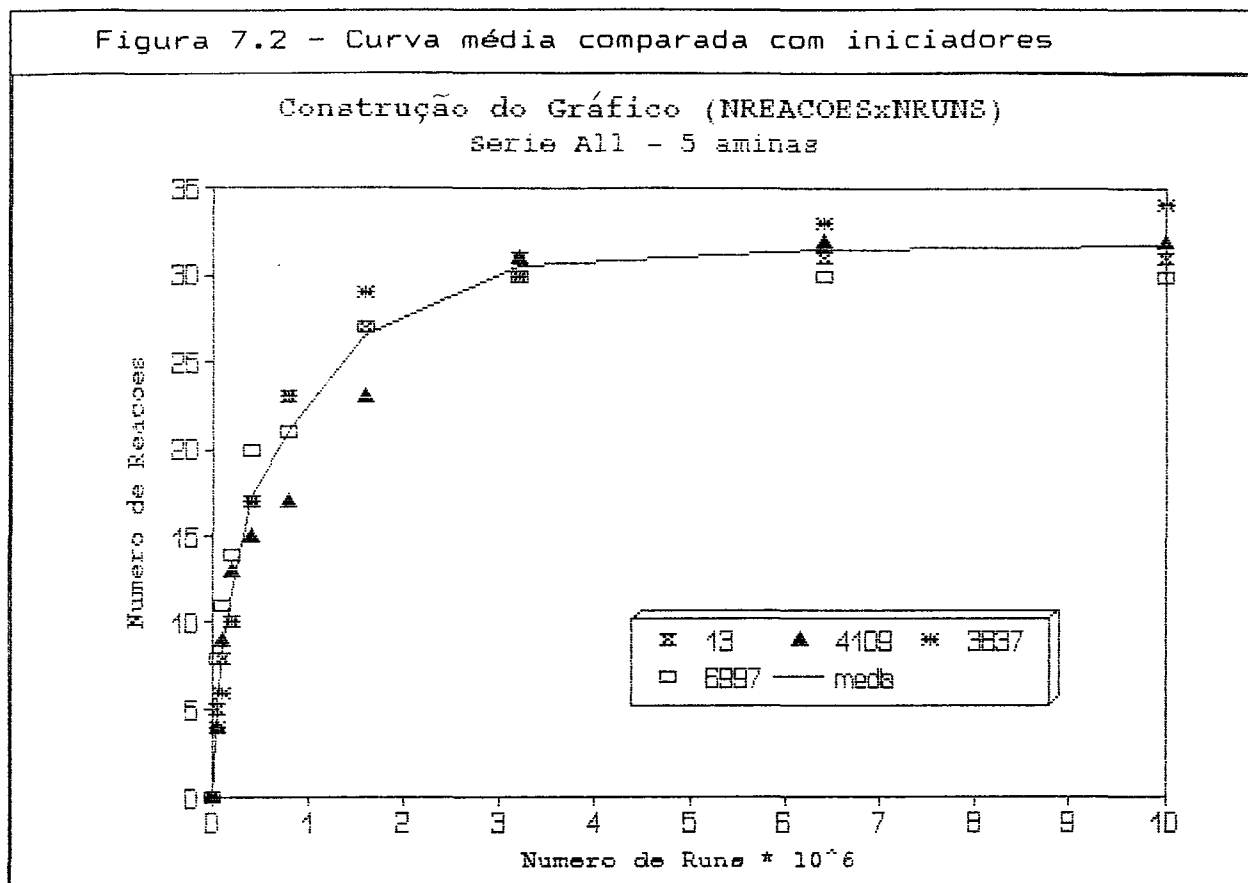
A realização de mais de um experimento (mais de um iniciador) visa um tratamento estatístico dos dados na obtenção dos resultados. Um estudo clássico para o desenvolvimento de números pseudo-aleatórios é apresentado na literatura , sendo a rotina geradora (apêndice V) aquela que apresenta uma distribuição uniforme para o iniciador 13 e seus correspondentes. Um estudo preliminar , dividindo o intervalo que compreende esta série em oito subdivisões , apresentou alguns desses valores igualmente espaçados , dos quais foram selecionados quatro deles (INI= 13, 4109, 3837 e 6997) para serem experimentados.

O tratamento estatístico simplificado pode então ser ilustrado na construção dos gráficos NREACOES X NRUNS para a série A11 que parte de 5 aminas. A figura 7.1 representa os experimentos para cada um dos iniciadores, enquanto a figura 7.2 representa a média comparada com cada um dos experimentos.



Na figura 7.1 podemos observar que a maior parte das curvas geradas para um determinado iniciador apresentam mudanças de inclinação brusca e flutuações visíveis se comparadas entre si. Por outro lado a curva da média, apresentada na figura 7.2, é mais suave mostrando um comportamento mais representativo da evolução do sistema.

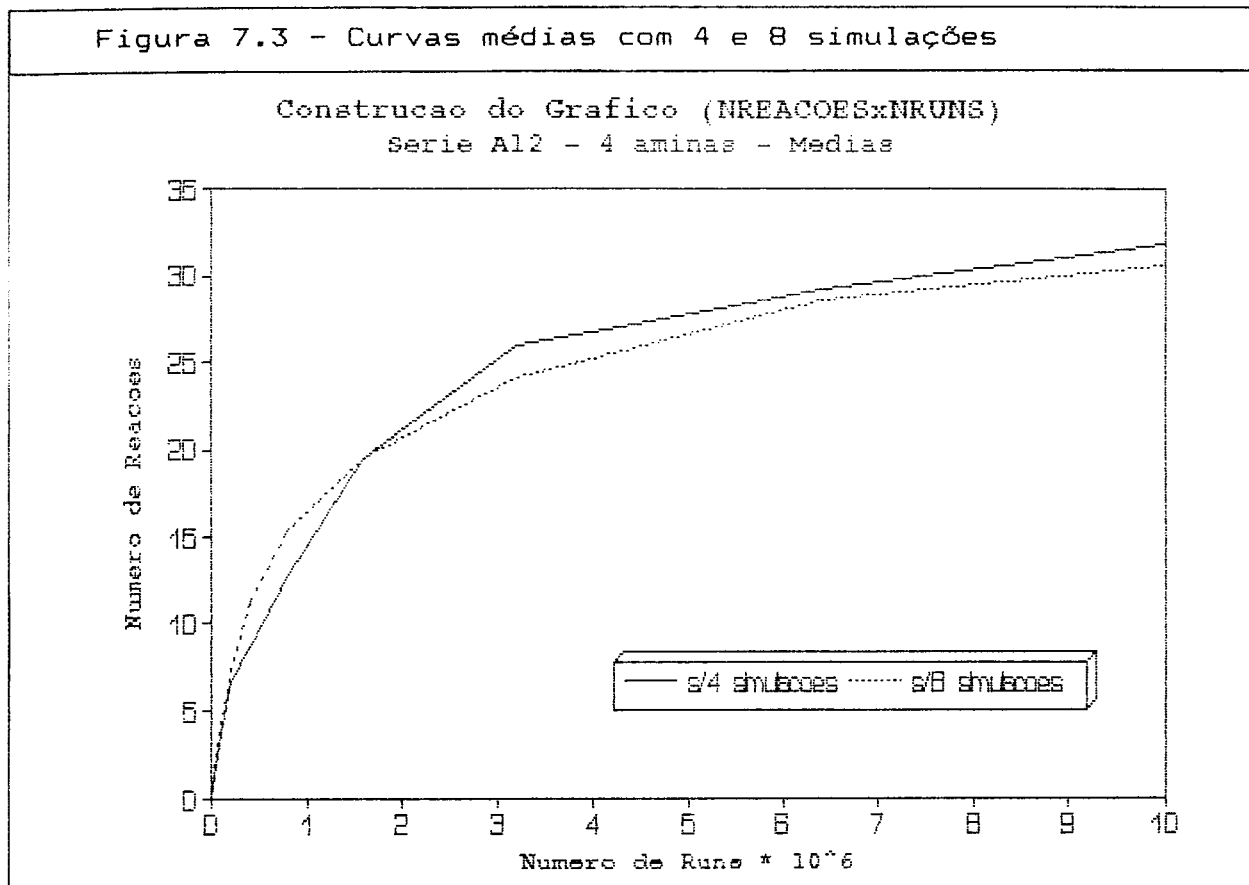
Figura 7.2 - Curva média comparada com iniciadores



No trabalho realizado por Netz , com base no modelo A , o autor realizou seu tratamento estatístico expandindo para oito iniciadores. Entretanto , como aqui se faz necessário um grande número de experimentos, para contemplar o número de modelos a serem avaliados, optou por reduzir para quatro iniciadores.

A figura 7.3 apresenta a curva obtida para a média de oito simulações (diferentes iniciadores) comparada com a obtida para quatro na série A11 com 5 aminas. É possível mostrar que a curva sobre 8 simulações é mais representativa, pois apresenta menor desvio padrão, porém a curva sobre 4 simulações é uma aproximação suficiente para o que pretendemos avaliar, além, é claro, da redução de 50% no tempo computacional.

Figura 7.3 - Curvas médias com 4 e 8 simulações



7.16 - PARÂMETRO DE TOLERÂNCIA:

Dentre os parâmetros de entrada , que definem um determinado experimento, figura o parâmetro de tolerância (IKEPT). Este parâmetro poderia ter sido fixado dentre as diversas variáveis que são definidas na fase inicial do programa, entretanto verificou-se que dependendo do valor utilizado (1,2,3...) a evolução do sistema era influenciada. Embora o IKEPT não altere diretamente o número de etapas computacionais para se chegar a uma dada configuração, ele o faz indiretamente agindo desde a etapa de colocação , bem como na subsequente movimentação das partículas.

Não constitui objetivo deste trabalho apresentar um estudo detalhado da dependência da simulação com a definição deste parâmetro. Porém, um estudo preliminar realizado por Netz revelou ser o valor IKEPT=5 o que apresentou melhores resultados para simulações realizadas com o modelo A com condições de fronteira rígida, onde tanto uma maior conversão dos reatantes como um menor tempo computacional foram alcançados. Diante do exposto, todas as simulações aqui descritas, foram realizadas com o IKEPT=5 para que possamos comparar os resultados dos diferentes modelos por nós experimentados.

7.17 - PARÂMETROS OBTENÍVEIS DA SIMULAÇÃO:

A simulação do processo de reticulação permite a avaliação da evolução do próprio processo de cura através do gerenciamento de parâmetros de saída, dentre os quais podemos destacar:

- Inferências sobre os resultados para cada modelo adotado;
- Verificação da coerência interna de cada um dos programas de simulação;
- O número de reações em função do número de etapas computacionais;
- O número médio final de reações para cada modelo;
- Massa molecular média numérica e ponderal;

- O grau de reticulação;
- A aproximação do ponto de gel;
- A funcionalidade dos grupos epóxi e anidrido;
- Alguma inferência cinética (ordem de reação);
- A polidispersão do sistema em cada modelo estudado;
- A dimensão fractal dos agregados formados.

Para o estudo dos resultados e avaliação dos parâmetros acima relacionados, o programa gera três tipos de relatórios.

O primeiro, exemplificado na tabela 7.2, apresenta a evolução do sistema passo a passo, isto é, a cada reação é computada a etapa computacional bem como as espécies presentes no meio reacional.

O segundo, gerenciado a cada NPAR ou múltiplo dele, apresenta informações sobre cada agregado existente no dado instante (massa, coordenadas do centro de massa, raio de giro), apresentado na tabela 7.3.

E um terceiro, o mais significativo, que apresenta um resumo geral do estado em que se encontra o sistema, a cada vez que se alcança o NPAR ou correspondente múltiplo (tabela 7.4).

Cada um dos experimentos gera estes relatórios que posteriormente são então tratados, tabelados e/ou graficados, conforme for o caso. No prosseguimento deste trabalho são então apresentados os principais resultados obtidos pelo conjunto de simulações (tabela 7.1) realizado para cada um dos modelos mecanísticos computacionais estudados.

Tabela 7.2 - Arquivo relatório I (1ª parte)

| NRUNS | NCR | RAM | RAD | REP | NAG |
|---------|-----|---------|-----------|----------|-----|
| 1063 | 1 | 0.00000 | 100.00000 | 99.00000 | 1 |
| 50000 | 1 | 0.00000 | 100.00000 | 99.00000 | 1 |
| 100000 | 1 | 0.00000 | 100.00000 | 99.00000 | 1 |
| 103063 | 2 | 1.00000 | 99.00000 | 99.00000 | 1 |
| 131032 | 3 | 0.00000 | 99.00000 | 98.00000 | 2 |
| 150722 | 4 | 0.00000 | 99.00000 | 97.00000 | 2 |
| 182737 | 5 | 1.00000 | 98.00000 | 97.00000 | 2 |
| 200000 | 5 | 1.00000 | 98.00000 | 97.00000 | 2 |
| 203168 | 6 | 1.00000 | 98.00000 | 96.00000 | 2 |
| 212790 | 7 | 1.00000 | 97.00000 | 96.00000 | 2 |
| 234938 | 8 | 0.00000 | 97.00000 | 95.00000 | 3 |
| 240165 | 9 | 1.00000 | 96.00000 | 95.00000 | 3 |
| 242618 | 10 | 0.00000 | 96.00000 | 94.00000 | 4 |
| 260027 | 11 | 0.00000 | 96.00000 | 93.00000 | 4 |
| 264402 | 12 | 0.00000 | 95.00000 | 93.00000 | 4 |
| 266809 | 13 | 0.00000 | 95.00000 | 92.00000 | 4 |
| 277020 | 14 | 0.00000 | 95.00000 | 91.00000 | 4 |
| 311701 | 15 | 0.00000 | 94.00000 | 91.00000 | 4 |
| 322633 | 16 | 0.00000 | 94.00000 | 90.00000 | 4 |
| 344282 | 17 | 0.00000 | 93.00000 | 90.00000 | 4 |
| 348598 | 18 | 0.00000 | 93.00000 | 89.00000 | 4 |
| 390131 | 19 | 0.00000 | 92.00000 | 89.00000 | 4 |
| 400000 | 19 | 0.00000 | 92.00000 | 89.00000 | 4 |
| 463521 | 20 | 0.00000 | 92.00000 | 88.00000 | 4 |
| 520843 | 21 | 0.00000 | 91.00000 | 88.00000 | 4 |
| 547089 | 22 | 1.00000 | 90.00000 | 88.00000 | 4 |
| 547124 | 23 | 0.00000 | 90.00000 | 88.00000 | 4 |
| 547321 | 24 | 0.00000 | 90.00000 | 87.00000 | 4 |
| 581565 | 25 | 0.00000 | 90.00000 | 86.00000 | 4 |
| 650292 | 26 | 0.00000 | 89.00000 | 86.00000 | 4 |
| 713233 | 27 | 0.00000 | 89.00000 | 85.00000 | 4 |
| 800000 | 27 | 0.00000 | 89.00000 | 85.00000 | 4 |
| 830952 | 28 | 0.00000 | 88.00000 | 85.00000 | 4 |
| 856476 | 29 | 0.00000 | 88.00000 | 84.00000 | 4 |
| 1126669 | 30 | 0.00000 | 87.00000 | 84.00000 | 4 |
| 1230800 | 31 | 0.00000 | 87.00000 | 84.00000 | 3 |
| 1347753 | 32 | 0.00000 | 86.00000 | 84.00000 | 3 |
| 1354587 | 33 | 0.00000 | 86.00000 | 83.00000 | 3 |
| 1542780 | 34 | 0.00000 | 85.00000 | 83.00000 | 3 |
| 1579613 | 35 | 0.00000 | 84.00000 | 83.00000 | 3 |
| 1600000 | 35 | 0.00000 | 84.00000 | 83.00000 | 3 |
| 1606094 | 36 | 0.00000 | 84.00000 | 82.00000 | 3 |
| 1796447 | 37 | 0.00000 | 84.00000 | 81.00000 | 3 |
| 2079349 | 38 | 0.00000 | 83.00000 | 81.00000 | 3 |
| 2103071 | 39 | 0.00000 | 83.00000 | 80.00000 | 3 |
| 2280779 | 40 | 0.00000 | 82.00000 | 80.00000 | 3 |
| 2284855 | 41 | 0.00000 | 82.00000 | 79.00000 | 3 |

Tabela 7.2 - Arquivo relatório I (2ª parte)

| NRUNS | NCR | RAM | RAD | REP | NAG |
|---------|-----|---------|----------|----------|-----|
| 2403095 | 42 | 0.00000 | 81.00000 | 79.00000 | 3 |
| 2430963 | 43 | 0.00000 | 81.00000 | 78.00000 | 3 |
| 3054936 | 44 | 0.00000 | 80.00000 | 78.00000 | 3 |
| 3103327 | 45 | 0.00000 | 79.00000 | 78.00000 | 3 |
| 3200000 | 45 | 0.00000 | 79.00000 | 78.00000 | 3 |
| 3212464 | 46 | 0.00000 | 79.00000 | 77.00000 | 3 |
| 3311857 | 47 | 0.00000 | 79.00000 | 76.00000 | 3 |
| 3348877 | 48 | 0.00000 | 78.00000 | 76.00000 | 3 |
| 3440607 | 49 | 0.00000 | 78.00000 | 75.00000 | 3 |
| 3626141 | 50 | 0.00000 | 77.00000 | 75.00000 | 3 |
| 3634392 | 51 | 0.00000 | 77.00000 | 74.00000 | 3 |
| 3717220 | 52 | 1.00000 | 76.00000 | 74.00000 | 3 |
| 3761940 | 53 | 0.00000 | 76.00000 | 73.00000 | 4 |
| 3776916 | 54 | 0.00000 | 76.00000 | 72.00000 | 4 |
| 4069393 | 55 | 0.00000 | 75.00000 | 72.00000 | 4 |
| 4123512 | 56 | 0.00000 | 75.00000 | 71.00000 | 4 |
| 4323469 | 57 | 1.00000 | 74.00000 | 71.00000 | 4 |
| 4333820 | 58 | 0.00000 | 74.00000 | 70.00000 | 5 |
| 4372444 | 59 | 0.00000 | 73.00000 | 70.00000 | 5 |
| 4390120 | 60 | 1.00000 | 72.00000 | 70.00000 | 5 |
| 4417996 | 61 | 0.00000 | 72.00000 | 69.00000 | 6 |
| 4428109 | 62 | 0.00000 | 72.00000 | 68.00000 | 6 |
| 4444327 | 63 | 0.00000 | 72.00000 | 67.00000 | 6 |
| 4455104 | 64 | 0.00000 | 71.00000 | 67.00000 | 6 |
| 4456164 | 65 | 0.00000 | 71.00000 | 66.00000 | 6 |
| 4700778 | 66 | 0.00000 | 70.00000 | 66.00000 | 6 |
| 4708831 | 67 | 0.00000 | 70.00000 | 65.00000 | 6 |
| 4710868 | 68 | 0.00000 | 69.00000 | 65.00000 | 6 |
| 4806193 | 69 | 0.00000 | 68.00000 | 65.00000 | 6 |
| 4839359 | 70 | 1.00000 | 67.00000 | 65.00000 | 6 |
| 4847977 | 71 | 0.00000 | 67.00000 | 64.00000 | 7 |
| 4858159 | 72 | 0.00000 | 67.00000 | 63.00000 | 7 |
| 4861158 | 73 | 0.00000 | 66.00000 | 63.00000 | 7 |
| 4882989 | 74 | 1.00000 | 65.00000 | 63.00000 | 7 |
| 4890294 | 75 | 1.00000 | 65.00000 | 62.00000 | 7 |
| 4901138 | 76 | 0.00000 | 65.00000 | 61.00000 | 8 |
| 4927719 | 77 | 0.00000 | 65.00000 | 60.00000 | 8 |
| 4931648 | 78 | 0.00000 | 64.00000 | 60.00000 | 8 |
| 4961870 | 79 | 0.00000 | 63.00000 | 60.00000 | 8 |
| 5021430 | 80 | 0.00000 | 63.00000 | 59.00000 | 8 |
| 5050041 | 81 | 0.00000 | 63.00000 | 58.00000 | 8 |
| 5058146 | 82 | 0.00000 | 63.00000 | 57.00000 | 8 |
| 5164330 | 83 | 0.00000 | 63.00000 | 56.00000 | 8 |
| 5333833 | 84 | 0.00000 | 62.00000 | 56.00000 | 8 |
| 5348206 | 85 | 0.00000 | 62.00000 | 55.00000 | 8 |
| 5389852 | 86 | 0.00000 | 61.00000 | 55.00000 | 8 |
| 5463184 | 87 | 0.00000 | 61.00000 | 54.00000 | 8 |

Tabela 7.2 - Arquivo relatório I (3ª parte)

| NRUNS | NCR | RAM | RAD | REP | NAG |
|----------|-----|---------|----------|----------|-----|
| 5553030 | 88 | 1.00000 | 60.00000 | 54.00000 | 8 |
| 5565138 | 89 | 0.00000 | 60.00000 | 54.00000 | 8 |
| 5571089 | 90 | 1.00000 | 59.00000 | 54.00000 | 8 |
| 5615529 | 91 | 0.00000 | 59.00000 | 53.00000 | 9 |
| 5621573 | 92 | 0.00000 | 59.00000 | 52.00000 | 9 |
| 5626861 | 93 | 0.00000 | 59.00000 | 51.00000 | 9 |
| 5737135 | 94 | 1.00000 | 58.00000 | 51.00000 | 9 |
| 5738975 | 95 | 0.00000 | 58.00000 | 51.00000 | 9 |
| 5776860 | 96 | 0.00000 | 57.00000 | 51.00000 | 9 |
| 5802105 | 97 | 0.00000 | 57.00000 | 50.00000 | 9 |
| 5824644 | 98 | 0.00000 | 57.00000 | 49.00000 | 9 |
| 5870434 | 99 | 0.00000 | 56.00000 | 49.00000 | 9 |
| 5958029 | 100 | 0.00000 | 56.00000 | 48.00000 | 9 |
| 6042944 | 101 | 0.00000 | 55.00000 | 48.00000 | 9 |
| 6056588 | 102 | 0.00000 | 55.00000 | 47.00000 | 9 |
| 6093683 | 103 | 0.00000 | 54.00000 | 47.00000 | 9 |
| 6142409 | 104 | 0.00000 | 54.00000 | 46.00000 | 9 |
| 6177618 | 105 | 0.00000 | 53.00000 | 46.00000 | 9 |
| 6188011 | 106 | 1.00000 | 52.00000 | 46.00000 | 9 |
| 6232867 | 107 | 0.00000 | 52.00000 | 45.00000 | 10 |
| 6234188 | 108 | 0.00000 | 51.00000 | 45.00000 | 10 |
| 6261881 | 109 | 0.00000 | 51.00000 | 44.00000 | 10 |
| 6272259 | 110 | 0.00000 | 50.00000 | 44.00000 | 10 |
| 6278056 | 111 | 0.00000 | 50.00000 | 43.00000 | 10 |
| 6292861 | 112 | 0.00000 | 50.00000 | 42.00000 | 10 |
| 6343211 | 113 | 0.00000 | 49.00000 | 42.00000 | 10 |
| 6379303 | 114 | 0.00000 | 48.00000 | 42.00000 | 10 |
| 6396857 | 115 | 0.00000 | 47.00000 | 42.00000 | 10 |
| 6398746 | 116 | 0.00000 | 47.00000 | 41.00000 | 10 |
| 6400000 | 116 | 0.00000 | 47.00000 | 41.00000 | 10 |
| 6450342 | 117 | 0.00000 | 47.00000 | 40.00000 | 10 |
| 6476494 | 118 | 0.00000 | 46.00000 | 40.00000 | 10 |
| 6550656 | 119 | 0.00000 | 46.00000 | 39.00000 | 10 |
| 6576422 | 120 | 0.00000 | 46.00000 | 38.00000 | 10 |
| 6801783 | 121 | 1.00000 | 45.00000 | 38.00000 | 10 |
| 6808432 | 122 | 1.00000 | 45.00000 | 37.00000 | 10 |
| 6843207 | 123 | 1.00000 | 45.00000 | 36.00000 | 10 |
| 6857601 | 124 | 0.00000 | 45.00000 | 35.00000 | 11 |
| 6883097 | 125 | 0.00000 | 44.00000 | 35.00000 | 11 |
| 7050784 | 126 | 0.00000 | 43.00000 | 35.00000 | 11 |
| 7053378 | 127 | 0.00000 | 43.00000 | 35.00000 | 10 |
| 7231564 | 128 | 0.00000 | 43.00000 | 34.00000 | 10 |
| 8228419 | 129 | 0.00000 | 42.00000 | 34.00000 | 10 |
| 8282080 | 130 | 0.00000 | 42.00000 | 33.00000 | 10 |
| 8480224 | 131 | 0.00000 | 41.00000 | 33.00000 | 10 |
| 8750967 | 132 | 0.00000 | 41.00000 | 32.00000 | 10 |
| 10000000 | 132 | 0.00000 | 41.00000 | 32.00000 | 10 |

Tabela 7.3 - Arquivo relatório II

| n | m | XCM | | YCM | | Rg | |
|-----|------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------|----|
| | | Mn ₁ | Mw ₁ | Mn ₂ | Mw ₂ | N1 | N2 |
| 1 | 261 | 99.00000 | | 98.16092 | | 2.97579 | |
| 178 | 181 | | 261 | | 261 | 1 | 0 |
| 1 | 261 | 100.00766 | | 109.15326 | | 2.91899 | |
| 178 | 181 | | 261 | | 261 | 1 | 0 |
| 1 | 558 | 116.51792 | | 140.09677 | | 4.90375 | |
| 2 | 356 | 94.34270 | | 75.36517 | | 3.12417 | |
| 180 | 188 | | 457 | | 479 | 1 | 2 |
| 1 | 558 | 137.44266 | | 82.21864 | | 4.64530 | |
| 2 | 1626 | 16.48647 | | 49.35301 | | 6.66735 | |
| 3 | 1068 | 34.24625 | | 154.81180 | | 5.10667 | |
| 4 | 261 | 16.34866 | | 24.79693 | | 2.78027 | |
| 192 | 279 | | 878 | | 1185 | 3 | 8 |
| 1 | 558 | 115.72222 | | 44.30107 | | 4.96716 | |
| 2 | 1982 | 53.92785 | | 30.03128 | | 7.05381 | |
| 3 | 1626 | 88.50062 | | 104.11501 | | 7.23273 | |
| 4 | 617 | 87.94165 | | 164.17180 | | 4.17442 | |
| 200 | 360 | | 1195 | | 1518 | 5 | 11 |
| 1 | 3560 | 58.29073 | | 62.78118 | | 9.87285 | |
| 3 | 1626 | 134.25954 | | 141.17773 | | 7.22474 | |
| 4 | 771 | 96.94293 | | 160.38651 | | 4.24024 | |
| 209 | 597 | | 1985 | | 2671 | 3 | 16 |
| 1 | 4118 | 61.58451 | | 56.93395 | | 10.46561 | |
| 3 | 2136 | 96.11189 | | 30.14654 | | 9.12100 | |
| 4 | 1483 | 101.66824 | | 160.95415 | | 6.33370 | |
| 222 | 806 | | 2579 | | 3065 | 3 | 21 |
| 1 | 4830 | 95.87660 | | 134.79730 | | 11.79586 | |
| 3 | 2338 | 169.48119 | | 17.28315 | | 9.97272 | |
| 4 | 4474 | 119.39584 | | 171.80376 | | 13.23863 | |
| 5 | 712 | 154.86377 | | 52.32444 | | 4.19099 | |
| 6 | 914 | 106.11597 | | 73.88950 | | 4.30759 | |
| 7 | 1780 | 93.30899 | | 162.12473 | | 7.35796 | |
| 8 | 914 | 115.47702 | | 28.19584 | | 4.94654 | |
| 9 | 2694 | 125.78990 | | 30.85041 | | 11.25360 | |
| 10 | 1222 | 169.08429 | | 111.81833 | | 5.29042 | |
| 11 | 261 | 33.65900 | | 94.68199 | | 2.60508 | |
| 363 | 1844 | | 2013 | | 3127 | 10 | 53 |
| 1 | 4830 | 109.90062 | | 100.84824 | | 11.78589 | |
| 3 | 2338 | 87.48032 | | 160.21814 | | 10.06184 | |
| 4 | 5186 | 120.23409 | | 159.82010 | | 13.46617 | |
| 5 | 712 | 58.75983 | | 11.34410 | | 4.11980 | |
| 6 | 914 | 76.23195 | | 142.96608 | | 4.22672 | |
| 7 | 1982 | 128.98032 | | 15.30272 | | 8.18667 | |
| 8 | 914 | 155.44640 | | 15.25930 | | 5.05932 | |
| 9 | 4118 | 160.47717 | | 167.23410 | | 14.59400 | |
| 10 | 1626 | 142.05597 | | 139.50185 | | 6.54488 | |
| 12 | 261 | 145.36015 | | 17.98851 | | 2.05770 | |
| 429 | 2348 | | 2288 | | 3560 | 14 | 59 |

Tabela 7.4 - Arquivo relatório III

| NRUNS | NCR | RAM | RAD | | REP | NAG | Mn ₁ | Mw ₁ |
|----------|-----------------|-----------------|-----------|----------|-----|-----|-----------------|-----------------|
| | Mn ₂ | Mw ₂ | N1 | N2 | | | | |
| 50000 | 1 | 0.00000 | 100.00000 | 99.00000 | 1 | 178 | 181 | |
| | 261 | 261 | 1 | 0 | | | | |
| 100000 | 1 | 0.00000 | 100.00000 | 99.00000 | 1 | 178 | 181 | |
| | 261 | 261 | 1 | 0 | | | | |
| 200000 | 5 | 1.00000 | 98.00000 | 97.00000 | 2 | 180 | 188 | |
| | 457 | 479 | 1 | 2 | | | | |
| 400000 | 19 | 0.00000 | 92.00000 | 89.00000 | 4 | 192 | 279 | |
| | 878 | 1185 | 3 | 8 | | | | |
| 800000 | 27 | 0.00000 | 89.00000 | 85.00000 | 4 | 200 | 360 | |
| | 1195 | 1518 | 5 | 11 | | | | |
| 1600000 | 35 | 0.00000 | 84.00000 | 83.00000 | 3 | 209 | 597 | |
| | 1985 | 2671 | 3 | 16 | | | | |
| 3200000 | 45 | 0.00000 | 79.00000 | 78.00000 | 3 | 222 | 806 | |
| | 2579 | 3065 | 3 | 21 | | | | |
| 6400000 | 116 | 0.00000 | 47.00000 | 41.00000 | 10 | 363 | 1844 | |
| | 2013 | 3127 | 10 | 53 | | | | |
| 10000000 | 132 | 0.00000 | 41.00000 | 32.00000 | 10 | 429 | 2348 | |
| | 2288 | 3560 | 14 | 59 | | | | |

7.2 - ANÁLISE DO NÚMERO DE REAÇÕES EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE ETAPAS COMPUTACIONAIS:

A avaliação do desempenho de cada modelo pode ser realizada através da análise da evolução do sistema em relação ao "tempo" (número de etapas computacionais). No entanto, esta avaliação não é absoluta, necessitando de outras considerações dado o grande número de variáveis envolvidas.

A avaliação preliminar pode ser estabelecida de duas formas: a primeira interna a cada modelo fazendo-se variar as aminas e o tamanho da rede; a outra por comparação dos modelos estudados tomando-se um determinado experimento. Por simplicidade vamos adotar a segunda forma, que fornece uma comparação mais direta.

Durante a realização dos experimentos, observou-se que alguns dos modelos, aqui apresentados, continuavam a evoluir mesmo após o $NRUNS = 10^7$. Ainda que lentamente, ocorressem reações para valores de $NRUNS > 10^7$, optamos por acompanhar alguns experimentos até $12,8 \times 10^6$ ou ainda $25,6 \times 10^6$, quando se acreditou necessário. Em virtude disso, em alguns gráficos, que na seqüência serão apresentados, nem todas as curvas foram traçadas até o fim da escala. Por outro lado, isso não parece prejudicar as avaliações dos modelos, sendo porém apresentando como vantagem a racionalização do tempo computacional.

A observação das figuras 7.4 e 7.5, onde encontram-se graficadas as evoluções das reações para os diversos modelos, nos permite inferir sobre número de reações máximo para uma mesma quantidade de amina inicial ($NAM = 2$) e diferentes tamanhos de rede.

Tanto para a série 11 (figura 7.4) quanto para a série 12 (figura 7.5) a ordem crescente para o número de reações se mantém a mesma: $A < D < B < C$; resultado este esperado, se considerarmos que a evolução do sistema depende fundamentalmente da etapa de iniciação.

O número máximo de reações de uma série para outra é, nestas condições, pouco afetado, exceto para o modelo C onde observa-se um aumento significativo. Isso talvez se deva a uma maior quantidade de epóxidos no meio reacional, sendo a quantidade de amina livre constante, neste modelo, o resultado obtido parece ser consistente.

Outra constatação diz respeito as inclinações iniciais de cada uma das curvas, para as quais as da série 11 apresentam-se sempre maiores do que as da série 12. Esta dependência pode estar associada a efetividade de cada rede, isto é, redes menores são mais eficientes (reagem mais rápido) do que análogas maiores de mesma saturação.

Por outro lado, a comparação da figura 7.4 com as figuras 7.6 e 7.7, que correspondem a uma mesma rede (série 11) mas com número diferente de aminas ($NAM = 1, 2$ e 5), mostram que para redes pequenas o modelo B apresenta maior variação na sua eficiência quando comparado aos demais.

Figura 7.4 - Gráfico NREAC x NRUNS - REDE 164*164

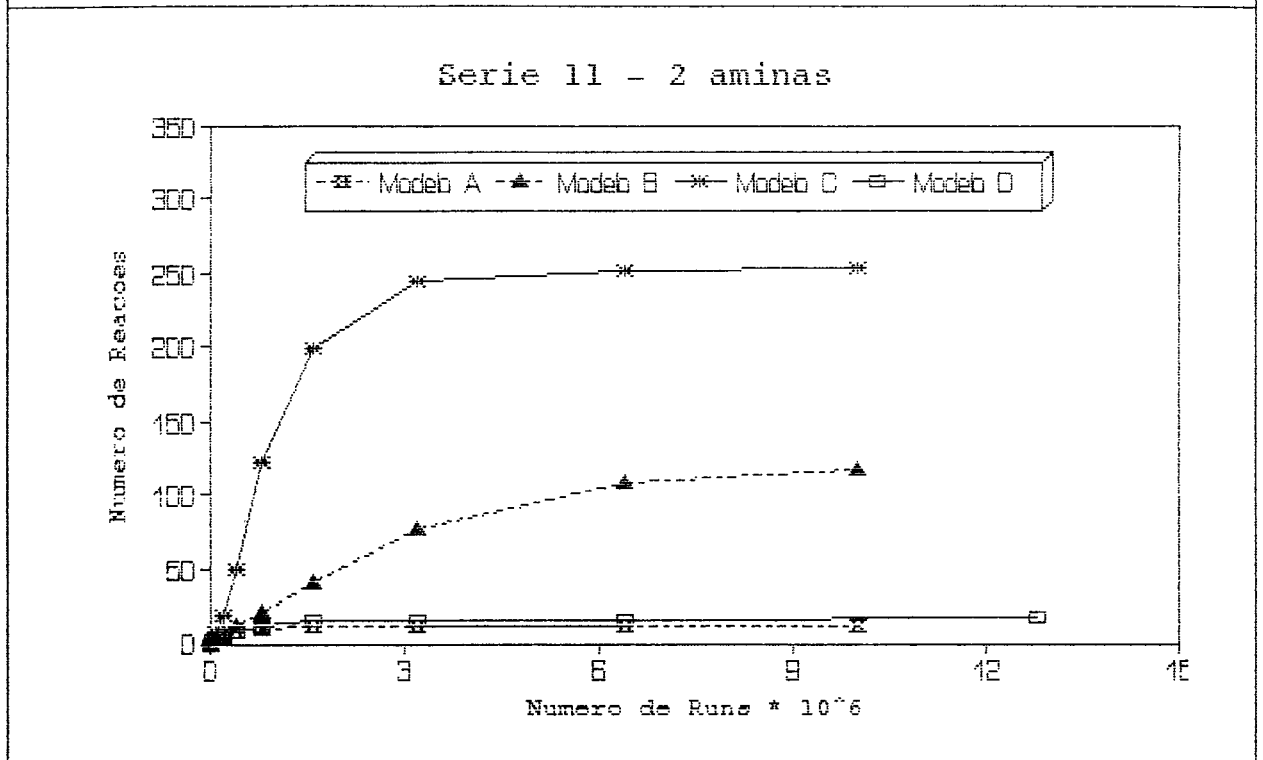


Figura 7.5 - Gráfico NREAC x NRUNS - REDE 232*232

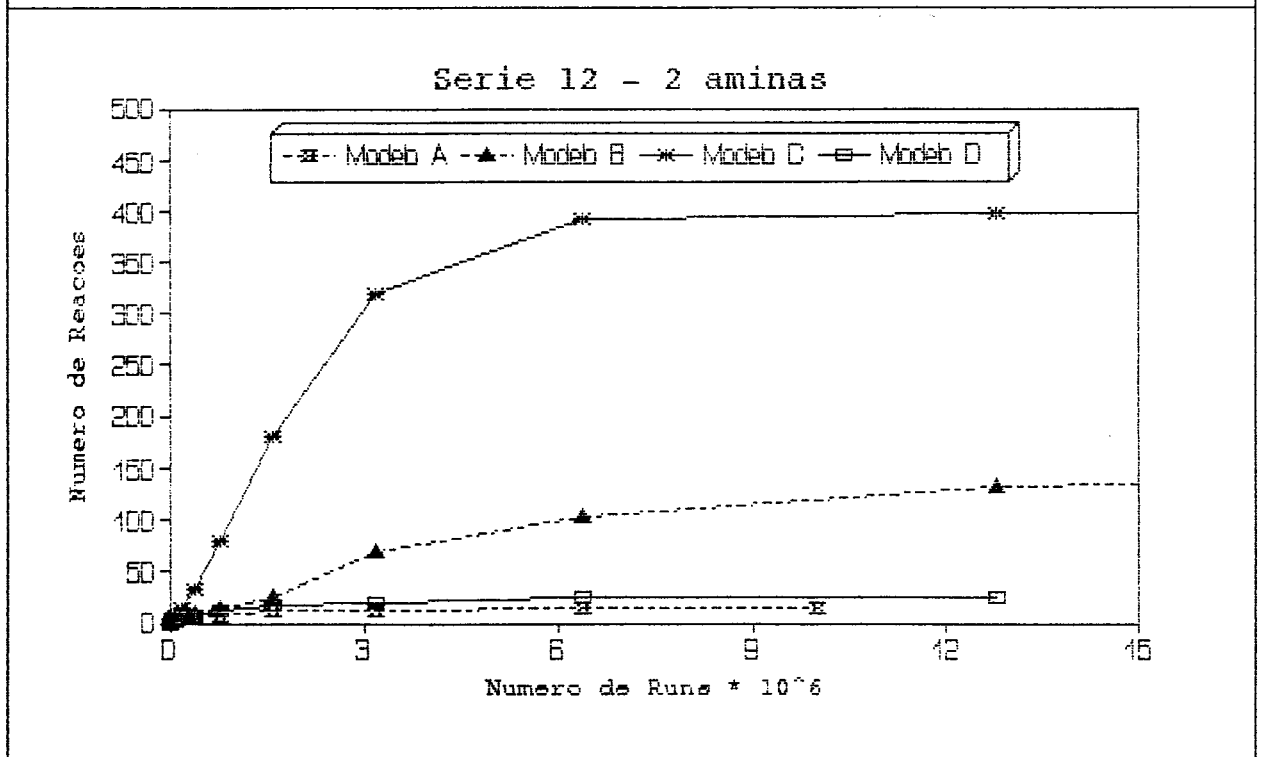


Figura 7.6 - Gráfico NREAC x NRUNS - REDE 164*164

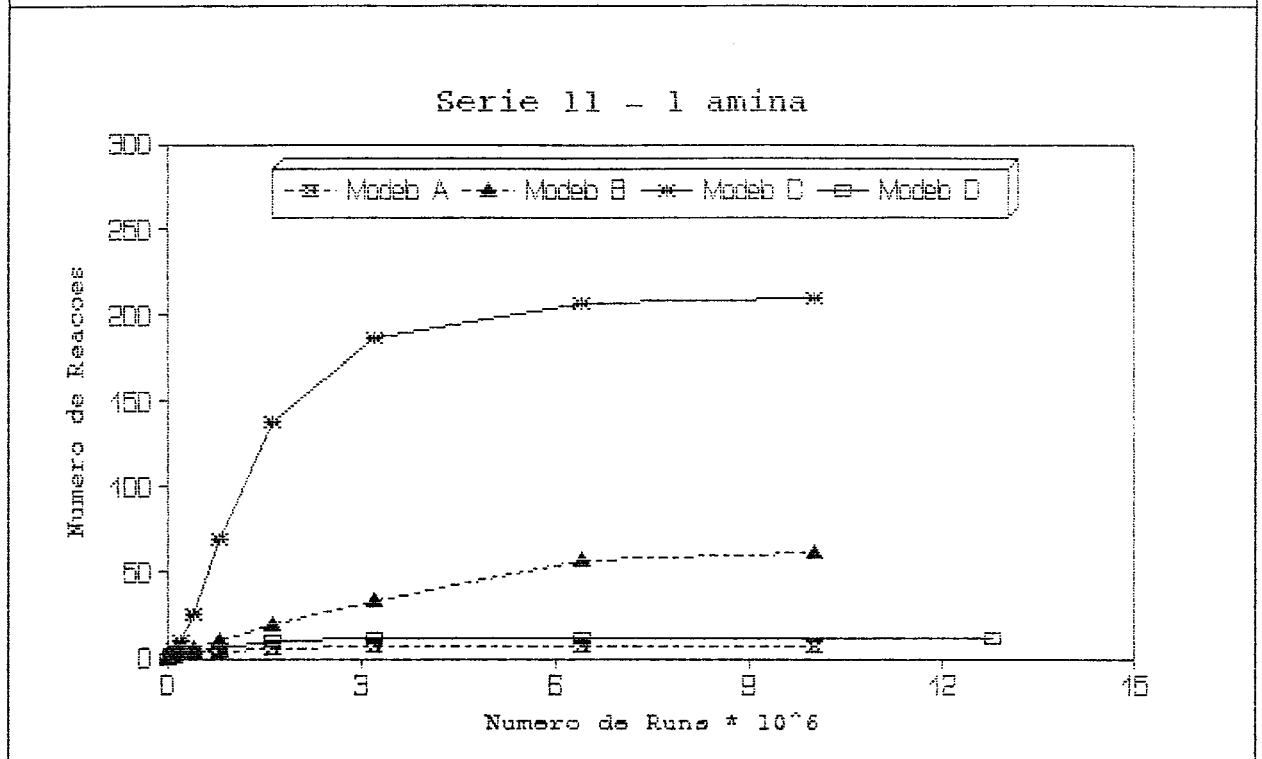
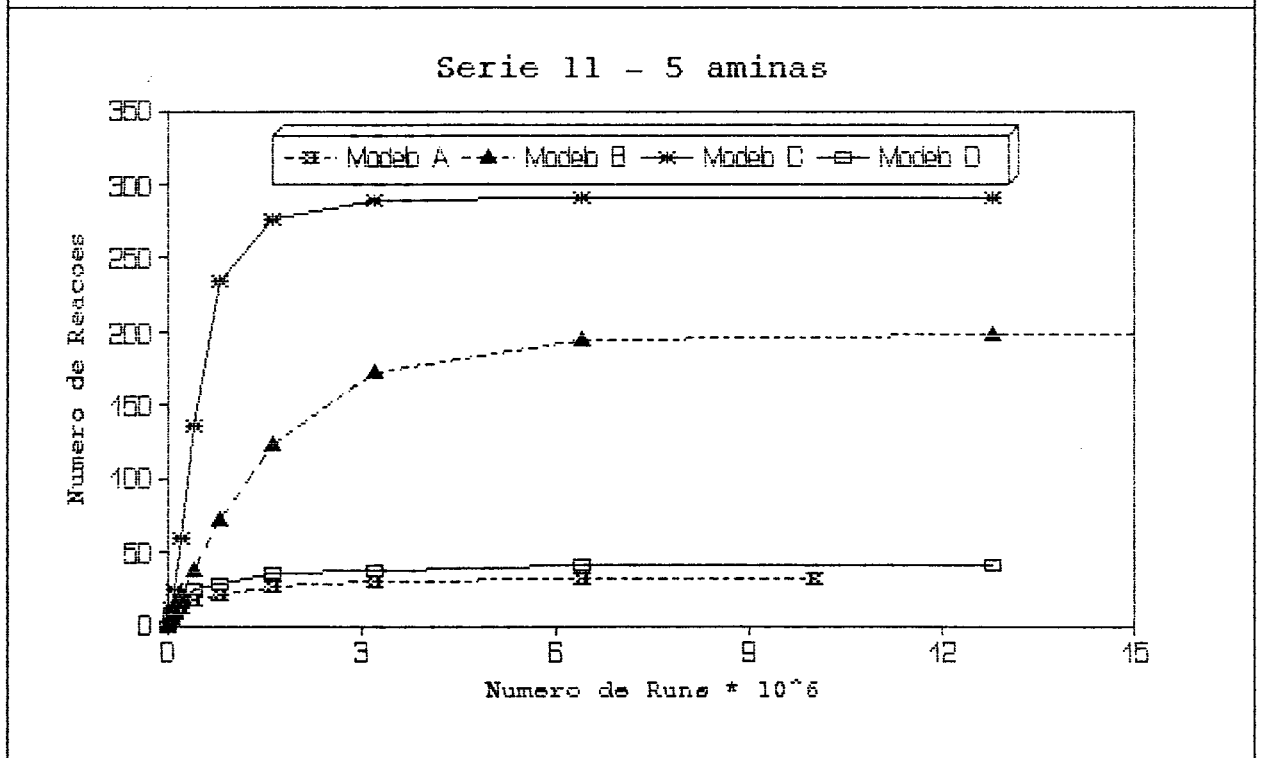


Figura 7.7 - Gráfico NREAC x NRUNS - REDE 164*164



Também podemos realizar uma análise simplificada com base na tabela 7.5 que apresenta o valor máximo encontrado, tomando a média das 4 simulações, para o número de reações em cada um dos modelos estudados. Este valor descreve o máximo das curvas de evolução, anteriormente exemplificadas, supondo que não ocorra mais reação no sistema. Trata-se aqui de uma simplificação, visto que torna-se difícil seguir indefinidamente cada um dos experimentos.

Todavia, a tabela 7.5 é rica em informações, como por exemplo: em redes maiores (série 11 < série 12 < série 13) o modelo C é claramente o mais favorecido. Por outro lado a saturação (série 12 < série 22 < série 32) pouco afeta em linhas gerais todos os modelos, parece haver uma pequena tendência dos experimentos da série 22 serem mais efetivos.

Um resultado surpreendente vem com relação a estequiometria do sistema, que com base na tabela 7.5 (séries 11/41 e séries 12/42) não parece afetar o máximo de reação. Porém esta inferência merece maiores considerações que em momento oportuno serão reconsideradas.

Outra observação, que é facilmente fundamentada, se refere ao desempenho do modelo D frente ao modelo A. Temos na totalidade dos experimentos que o modelo D sempre se mostra mais evoluído (mais reagido) que o A, sendo isso sempre mais marcado para um número maior de aminas (série 13). Este fato se deve ao fato do modelo A ter um número de sítios ativos constante e igual ao número de aminas, enquanto que no D eles flutuam e sempre são maiores ou igual a NAM.

| Tabela 7.5 - Numero máximo médio de Reações | | | | | |
|---|-----|----------|----------|----------|----------|
| Série | NAM | Modelo A | Modelo B | Modelo C | Modelo D |
| 11 | 1 | 7 | 62 | 209 | 12 |
| | 2 | 12 | 118 | 253 | 17 |
| | 5 | 32 | 199 | 291 | 42 |
| 12 | 2 | 13 | 148 | 398 | 25 |
| | 4 | 31 | 195 | 473 | 45 |
| | 10 | 70 | 318 | 576 | 114 |
| 13 | 5 | 33 | 154 | 635 | 40 |
| | 10 | 57 | 278 | 800 | 99 |
| | 25 | 133 | 455 | 1183 | 172 |
| 22 | 2 | 13 | 124 | 366 | 17 |
| | 4 | 32 | 216 | 442 | 37 |
| | 10 | 76 | 352 | 557 | 91 |
| 32 | 2 | 17 | 116 | 315 | 20 |
| | 4 | 27 | 174 | 369 | 43 |
| | 10 | 70 | 319 | 542 | 92 |
| 41 | 1 | 5 | 56 | 202 | *** |
| | 2 | 21 | 107 | 283 | *** |
| | 5 | 44 | 202 | 313 | *** |
| 42 | 2 | 14 | 101 | 362 | *** |
| | 4 | 27 | 211 | 452 | *** |
| | 10 | 78 | 318 | 512 | *** |

Nota: A coluna referente ao modelo A foi extraída do Trabalho de Mestrado de Netz¹⁰, cujas médias foram realizadas sobre 8 simulações.

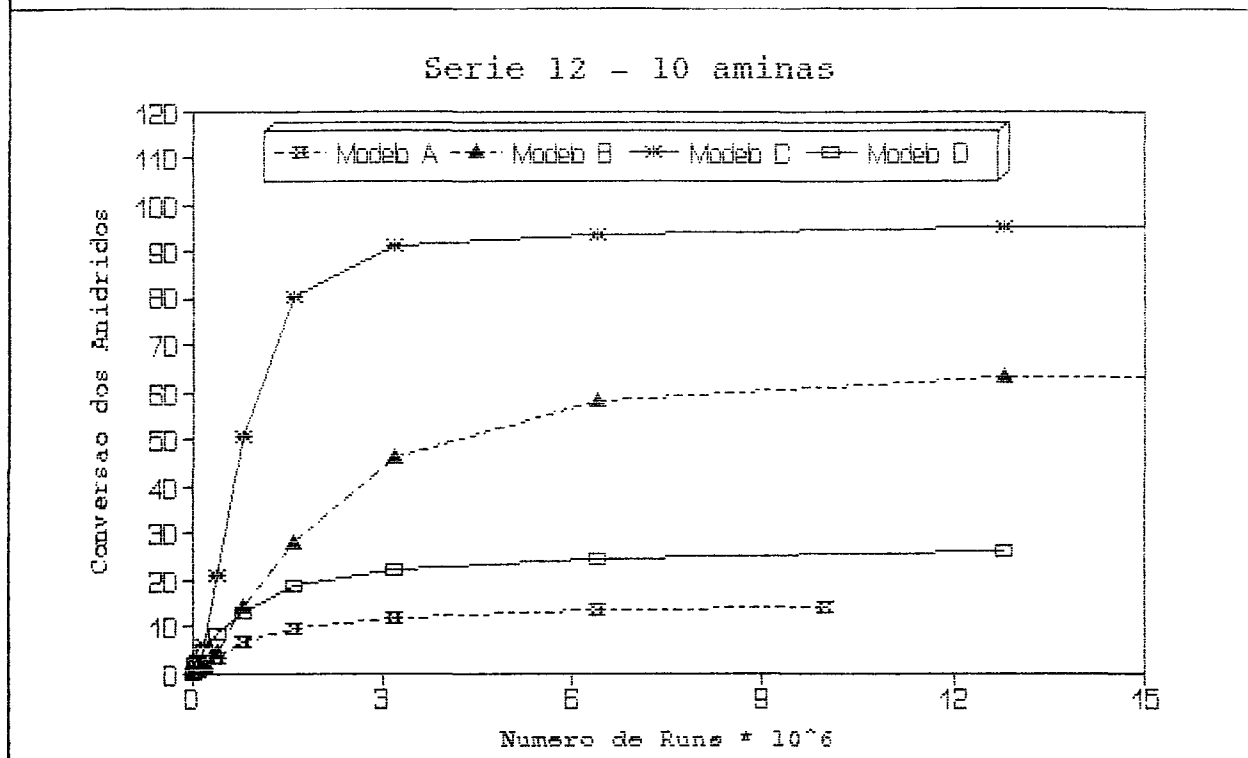
7.3 - ANÁLISE DO GRAU DE CONVERSÃO DAS ESPÉCIES EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE ETAPAS COMPUTACIONAIS:

A avaliação do grau de conversão pode ser tomado de um número bastante variado de modos, sejam eles: o consumo de cada uma das espécies, a evolução do número total de espécies no sistema, o crescimento dos agregados ou ainda da inter-relação de muitos parâmetros (como por exemplo a polidispersão). Entretanto, com a finalidade de inferir sobre a cinética do sistema deve-se avaliar, em primeira mão, a evolução de cada uma das espécies do sistema.

7.3.1 - GRAU DE CONVERSÃO DOS ANIDRIDOS:

Na maior parte dos mecanismos aqui estudados, o anidrido não participa diretamente da etapa de iniciação da reação, tendo como exceção o modelo D, para o qual propõem-se um modelo de isomerização paralelo ao clássico de Matejka (modelo A). Por outro lado, as diferentes funcionalidades das espécies reatantes podem ser avaliadas pelo acompanhamento das conversões dos mesmos, em especial do anidrido. Contudo deixaremos esta avaliação para ser tratada juntamente com a estequiometria e grau de reticulação. A figura 7.8, ilustra o consumo dos anidridos para a série 22 em relação ao número de passos computacionais, entre os diversos modelos.

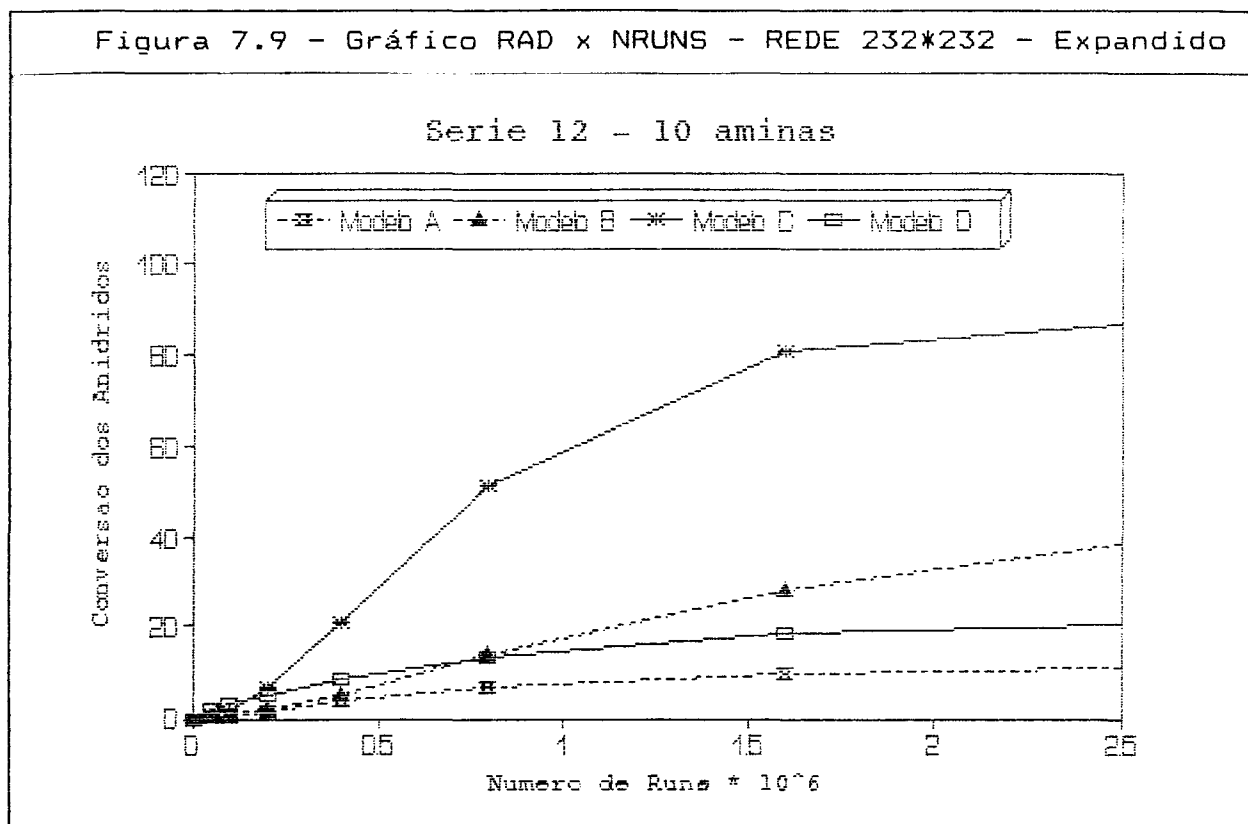
Figura 7.8 - Gráfico RAD x NRUNS - REDE 232*232



No gráfico da figura 7.8, podemos confirmar as expectativas com relação a conversão dos anidridos em cada um dos modelos, concebidas informações das curvas anteriormente apresentadas. Para os referidos modelos observamos a quase que total conversão dos anidridos na curva do modelo C, apresentando a mesma uma alta inclinação (velocidade alta de conversão).

Por outro lado, cabe ressaltar a inclinação inicial maior esperada para o modelo D, em função da própria proposta mecanística. Esta constatação é mais facilmente visualizada na figura 7.9, onde apresenta-se uma expansão na região de interesse. Porém, no seguimento da simulação observamos a predominância da iniciação do epóxido pela amina e das variantes empregadas nos demais modelos.

Figura 7.9 - Gráfico RAD x NRUNS - REDE 232*232 - Expandido



7.3.2 - GRAU DE CONVERSÃO DOS EPÓXIDOS:

Para os epóxidos, o grau de conversão deve se aproximar muito das curvas de reação, já que em quase totalidade dos mecanismos a etapa de iniciação ocorre com consumo de epóxidos. Soma-se também a esse fato que os mecanismos de propagação consomem alternadamente os epóxidos e os anidridos dando prosseguimento a simulação.

Os gráficos de conversão dos epóxidos (figuras 7.10 e 7.11) ratificam as considerações anteriores. Todavia, cabe relevar que isso ocorre em função do comportamento bifuncional que os epóxidos apresentam na simulação.

Figura 7.10 - Gráfico REP x NRUNS - REDE 232*232

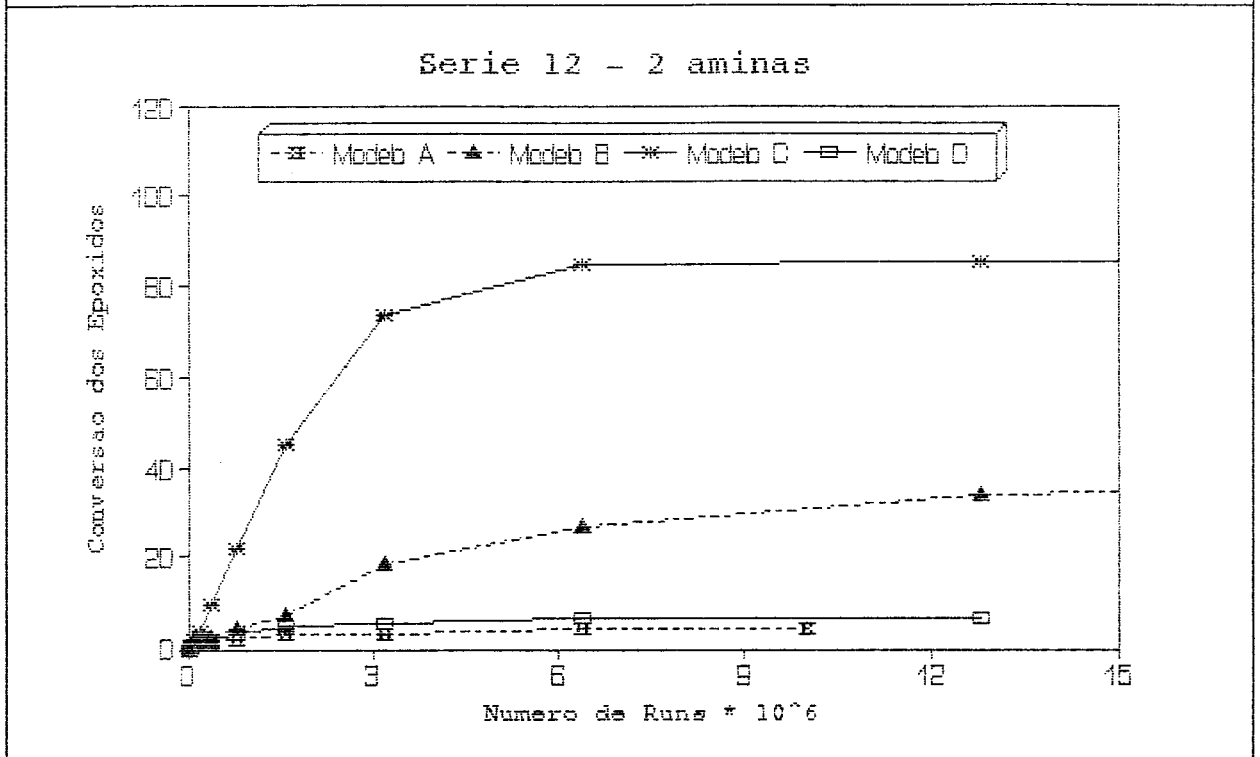
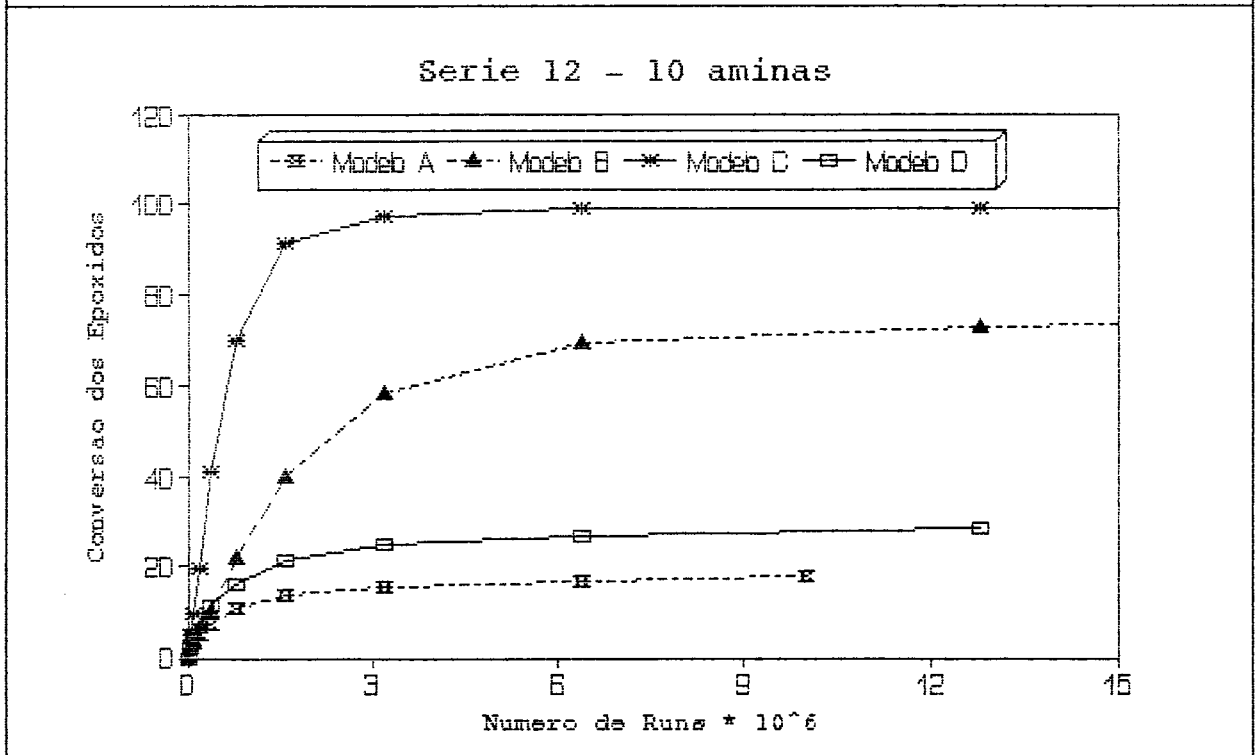


Figura 7.11 - Gráfico REP x NRUNS - REDE 232*232



Também podemos realizar uma análise mais abrangente dos modelos entre si e em relação a cada uma das séries, para isso toma-se como base os dados apresentados na tabela 7.6. Nesta tabela encontram-se registrados a conversão média máxima alcançada para cada modelo nas respectivas séries de experimentos. Desta tabela pode-se inferir a respeito da eficiência de cada modelo se tomarmos como base a conversão de epóxidos.

Numa visão panorâmica dos resultados obtidos para a conversão dos epóxidos podemos citar a proporcionalidade dos valores com o número de aminas de cada experimento. Não parece sensível a saturação diferenciada nos experimentos das séries 12, 22 e 32. Por outro lado, as dimensões da rede parecem influenciar marcadamente alguns modelos, principalmente o modelo B (séries 11, 12 e 13).

Com respeito a variação de estequiometria (séries 11/41 e 12/42) nada sistemático ocorre. Algumas melhorias para o modelo A nas séries 2:1 (séries 41 e 42) e para o modelo C nas séries 1:1 (séries 11 e 12).

É oportuno dizer, que embora as curvas referentes ao número de reações com o número de etapas computacionais apresentarem, de forma geral, inclinações comparáveis com as curvas de conversão dos epóxidos em relação ao NRUNS, os valores máximos só podem ser relacionados diretamente dentro de cada série. Isso se deve ao fato das séries (11, 12 e 13) diferirem não só em tamanho, mas também em número de espécies e, conseqüentemente, diferem também nos valores de reação para conversão 100% de epóxidos.

| Tabela 7.6 - Conversão média máxima dos epóxidos (%) | | | | | |
|--|-----|----------|----------|----------|----------|
| Série | NAM | Modelo A | Modelo B | Modelo C | Modelo D |
| 11 | 1 | 3.8 | 32 | 86.8 | 6 |
| | 2 | 7 | 57.8 | 95.5 | 9.2 |
| | 5 | 18 | 85.8 | 100 | 22.3 |
| 12 | 2 | 3.7 | 34 | 85.3 | 6.5 |
| | 4 | 8.5 | 45.4 | 93.9 | 12.5 |
| | 10 | 19 | 74 | 95.1 | 28.6 |
| 13 | 5 | 3.8 | 17 | 61.6 | 4.5 |
| | 10 | 6.6 | 30.9 | 74.4 | 10.5 |
| | 25 | 15 | 47.8 | 92.6 | 18.8 |
| 22 | 2 | 3.7 | 31.9 | 80.5 | 4.6 |
| | 4 | 8.6 | 55.6 | 89.8 | 10 |
| | 10 | 21 | 90.6 | 98.8 | 10.1 |
| 32 | 2 | 4.8 | 29.8 | 72.5 | 5.4 |
| | 4 | 7.6 | 44.7 | 80.5 | 13.8 |
| | 10 | 20 | 82 | 97.5 | 23.5 |
| 41 | 1 | 2.8 | 53.2 | 76.8 | *** |
| | 2 | 11 | 52.2 | 96.3 | *** |
| | 5 | 24 | 87 | 98 | *** |
| 42 | 2 | 3.8 | 51.4 | 86.5 | *** |
| | 4 | 7.5 | 52.5 | 89.3 | *** |
| | 10 | 21 | 75.1 | 92.1 | *** |

Nota: A coluna referente ao modelo A foi extraída do Trabalho de Mestrado de Netz¹⁰, cujas médias foram realizadas sobre 8 simulações.

7.3.3 - GRAU DE CONVERSÃO DAS AMINAS:

As amins desempenham o papel principal em todos os modelos por nós simulados. Isto porque, elas participam em todas as etapas de iniciação das reações em quaisquer dos modelos mecânicos. Poucas informações podem ser obtidas diretamente das suas curvas de conversão, todavia o comportamento singular de cada modelo pode ser aqui visualizado com clareza e simplicidade.

Ao observarmos um típico gráfico de conversão de amins (figura 7.12), percebemos três comportamentos bem distintos: o primeiro, referente ao modelo C, é a invariância do número de amins livres no sistema (nesse caso sempre $RAM=NAM$); comportamento extremo é o referente aos modelos A e D que apresentam um consumo quase que instantâneo das amins levando-as a combinação total (100% de conversão); já o modelo B apresenta uma queda inicial brusca nas amins livres, porém não converte 100% .

Pela observação das figuras 7.12, 7.13 e 7.14 pode-se estimar que o teor de amina livre é aproximadamente 20% dos valores iniciais de RAM, para o modelo B. Como este modelo está fundamentado na labilidade da amina, o patamar observado corresponde a um equilíbrio dinâmico no sistema, e não um valor limite estático. Dessa forma pode-se estimar a velocidade de colisão efetiva entre amina/epóxido (retenção de amina) contra a velocidade das colisões entre agregado e anidrido (liberação da amina).

Figura 7.12 - Gráfico RAM x NRUNS - REDE 232*232

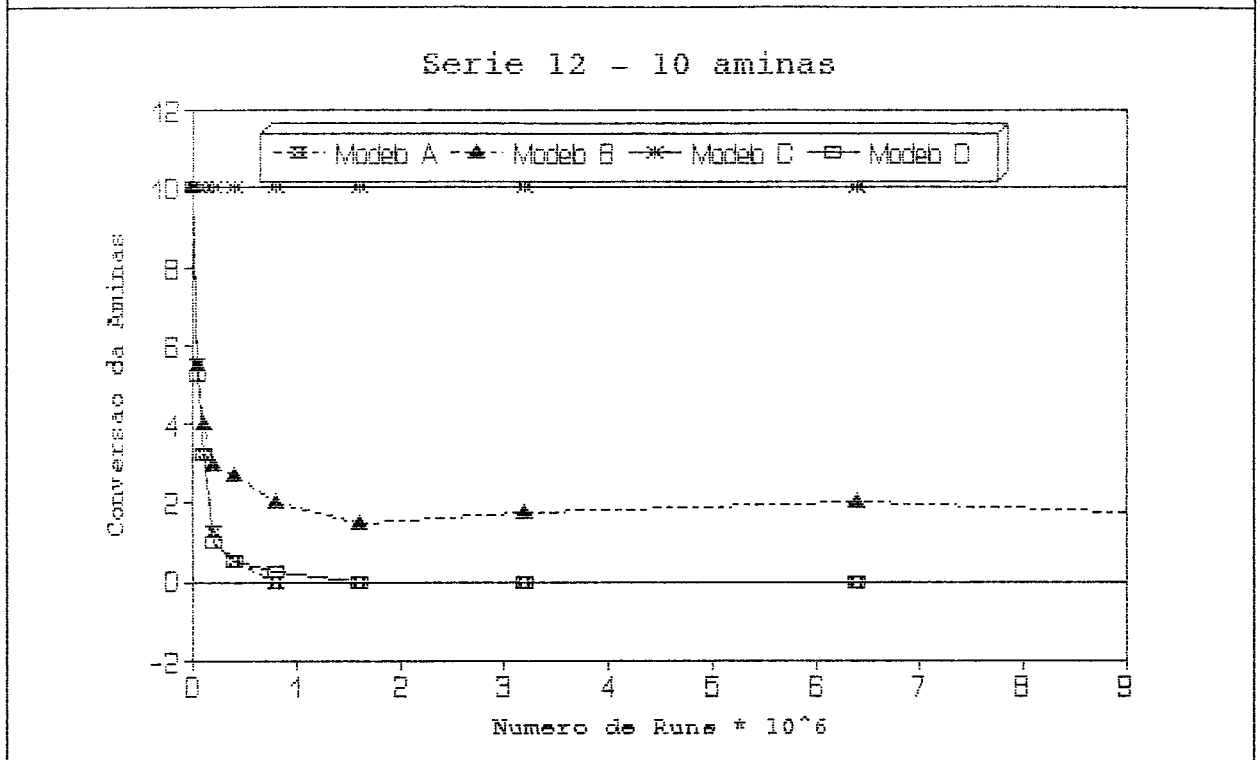


Figura 7.13 - Gráfico RAM x NRUNS - REDE 368*368

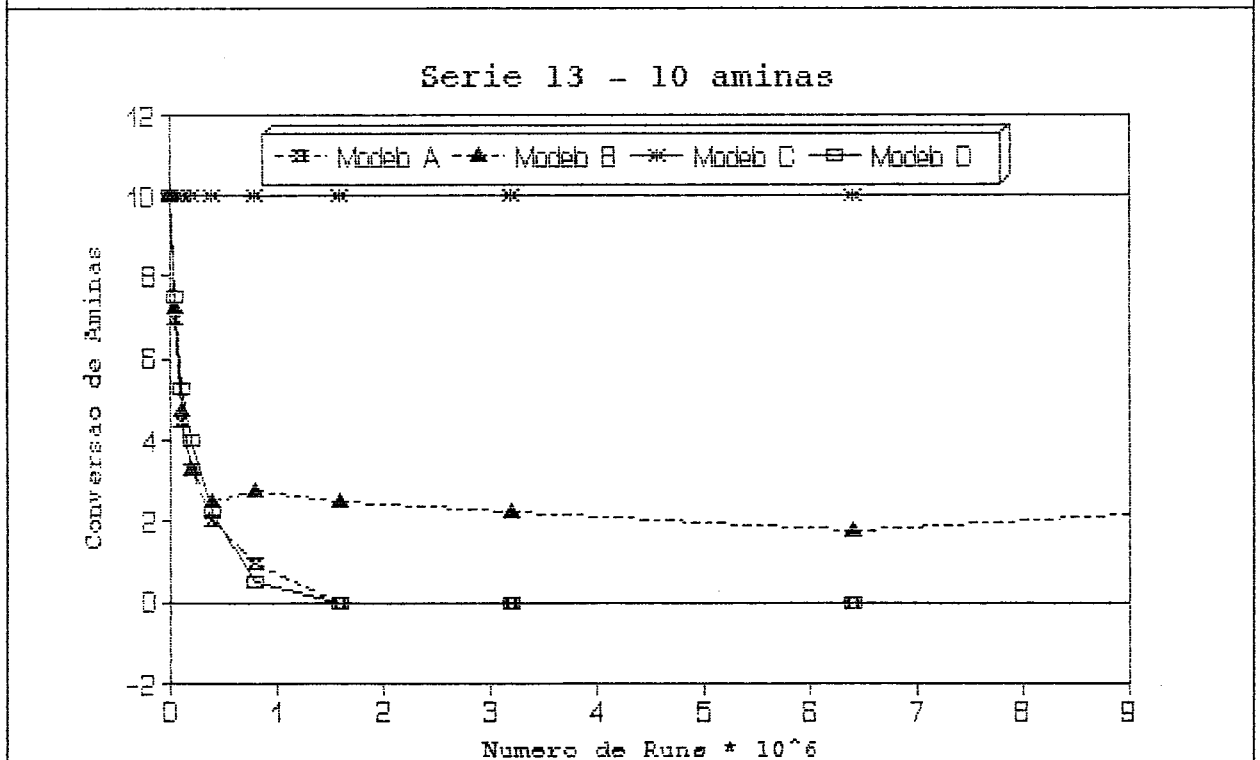
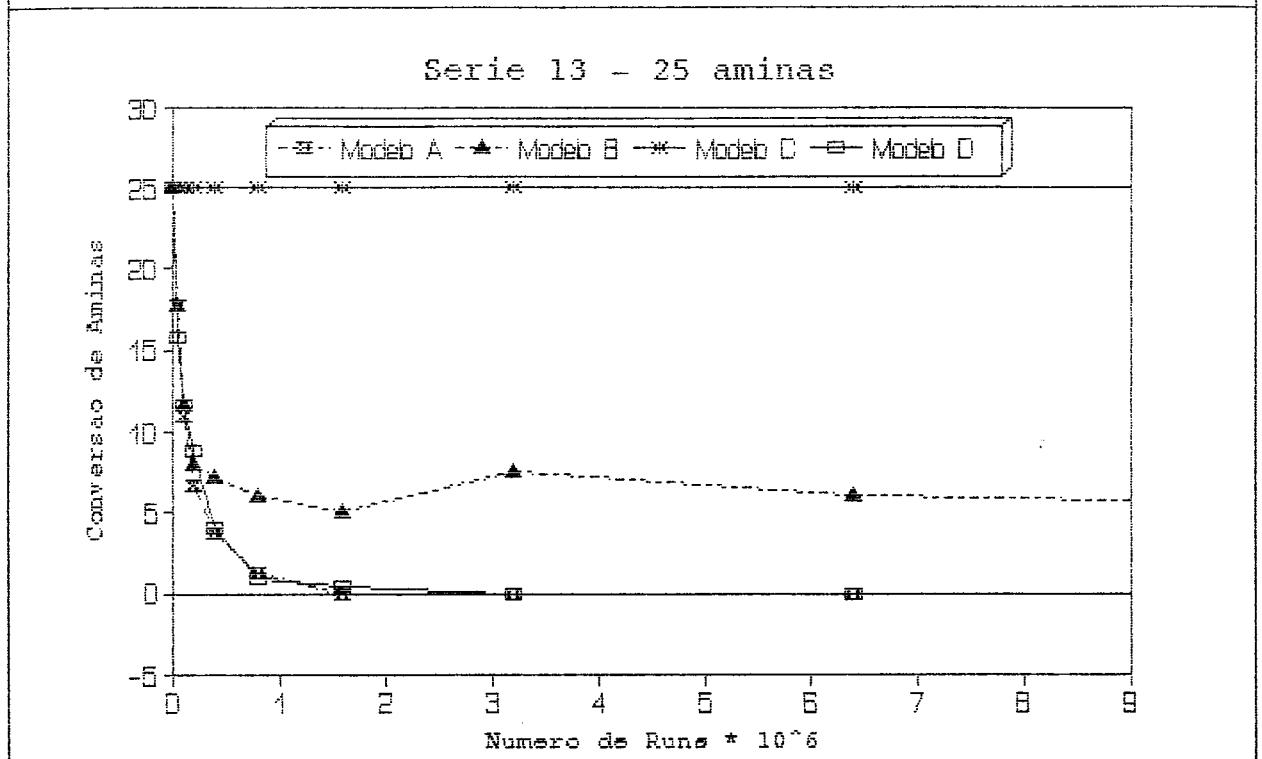


Figura 7.14 - Gráfico RAM x NRUNS - REDE 368*368



7.4 – ANÁLISE DA MASSA MOLECULAR EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE ETAPAS COMPUTACIONAIS:

7.4.1 – MASSA MOLECULAR MÉDIA NUMÉRICA E PONDERAL:

O programa (subrotina de parâmetros) calcula as massas moleculares através de duas definições possíveis: tomando como universo todas as moléculas, tendo ou não reagido ou tomando como universo apenas os agregados. O primeiro caso é calculado pelo próprio programa mediante:

$$\bar{M}_{n1} = \frac{\sum m_i}{\sum n_i} \quad \text{e} \quad \bar{M}_{v1} = \frac{\sum m_i^2}{\sum m_i} \quad (7.1)$$

onde i refere-se a todas as moléculas ou agregados.

A massa molecular relativa aos agregados também é calculada pelo próprio programa mediante:

$$\bar{M}_{n2} = \frac{\sum m_{i'}}{\sum n_{i'}} \quad \text{e} \quad \bar{M}_{v2} = \frac{\sum m_{i'}^2}{\sum m_{i'}} \quad (7.2)$$

onde i' refere-se apenas aos agregados.

As massas moleculares médias numéricas e ponderais relativas à média entre as simulações são obtidas por:

$$\bar{M}_{n1T} = \frac{\sum m_k}{\sum n_k} \quad \text{e} \quad \bar{M}_{v1T} = \frac{\sum m_k^2}{\sum m_k} \quad (7.3)$$

onde k refere-se a todas as moléculas ou agregados de todas as simulações;

e por:

$$\bar{M}_{n2T} = \frac{\sum m_{k'}}{\sum n_{k'}} \quad \text{e} \quad \bar{M}_{v2T} = \frac{\sum m_{k'}^2}{\sum m_{k'}} \quad (7.4)$$

onde k' refere-se apenas aos agregados de todas as simulações.

Este cálculo, porém é externo ao programa, desejando-se obter as massas médias em função das massas das simulações individuais. Para se obter os parâmetros das equações (7.3 e 7.4) a partir das equações (7.1 e 7.2) basta levar em conta a média sobre j simulações:

$$\bar{M}_{n1T} = \frac{\sum m_k}{\sum n_k} = \frac{\sum_j \sum m_i}{\sum_j \sum n_i} = \frac{\sum_j (\bar{M}_{n1})_j (n_{tot})_j}{\sum_j (n_{tot})_j} \quad (7.5)$$

c/ $n_{tot} = n_{ag} + n_{am} + n_{ad} + n_{ep}$

Analogamente, temos:

$$\bar{M}_{n2T} = \frac{\sum_j (\bar{M}_{n2})_j (n_{ag})_j}{\sum_j (n_{ag})_j} \quad (7.6)$$

e também:

$$\bar{M}_{v1T} = \frac{\sum_j (\bar{M}_{v1})_j (n_{tot})_j (\bar{M}_{n1})_j}{\sum_j (n_{tot})_j (\bar{M}_{n1})_j} \quad (7.7)$$

$$\bar{M}_{v2T} = \frac{\sum_j (\bar{M}_{v2})_j (n_{ag})_j (\bar{M}_{n2})_j}{\sum_j (n_{ag})_j (\bar{M}_{n2})_j} \quad (7.8)$$

Com base nas equações anteriormente apresentadas foram calculados os valores médios para as massas ponderais e numéricas para quatro simulações de cada sub-série em cada modelo, exceto para o modelo A cujas médias foram calculadas sobre 8 simulações (experimentos).

Os valores de Mn_1 e Mw_1 não fornecem informações consistentes, pois na maior parte dos experimentos o grau de conversão das espécies é baixo. Todavia suas variações podem ser inferidas indiretamente pela análise de Mn_2 e Mw_2 . A opção de análise dos valores Mn_2 e Mw_2 se justifica uma vez que a evolução da reação dá-se por formação ou crescimento de agregados.

A avaliação dos valores de Mn_2 nos permite dizer qual modelo forma agregados significativos, porém carece de informações da influência do número de aminas na formação e/ou crescimento dos agregados. Isso pode ser mais facilmente compreendido se observarmos os gráficos das curvas de Mn_2 em função do número de etapas computacionais (figuras 7.15, 7.16, 7.17 e 7.18). Nestes gráficos encontram-se representados as curvas de diferentes quantidades de amina para a série 11 para cada modelo. Observa-se que não há comportamento sistematizado para a evolução dos agregados.

Uma visão mais representativa da independência da quantidade de amina na massa média numérica final pode ser obtida da tabela 7.7, onde estão representados os valores máximos de Mn_2 obtidos para a média dos experimentos em cada uma das sub-séries pela aplicação da equação 7.6.

Figura 7.15 - Gráfico Mn_2 x NRUNS - REDE 164*164

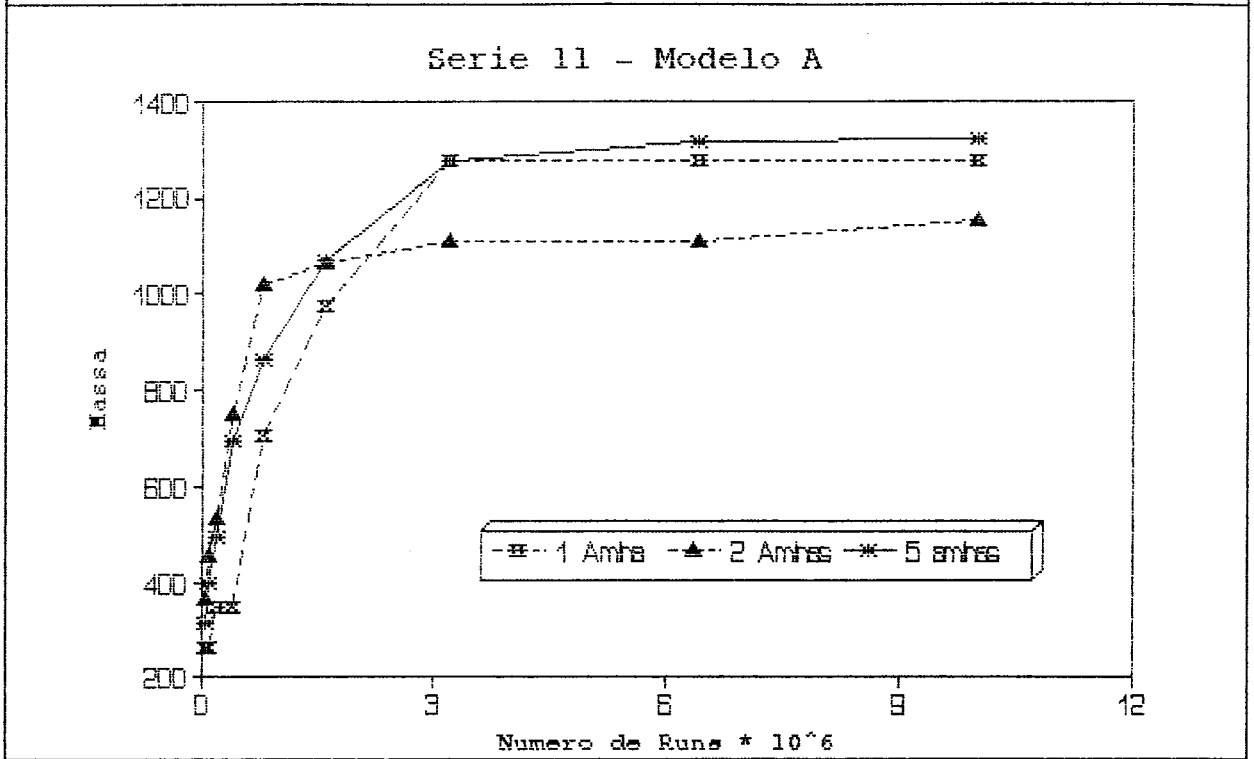


Figura 7.16 - Gráfico Mn_2 x NRUNS - REDE 164*164

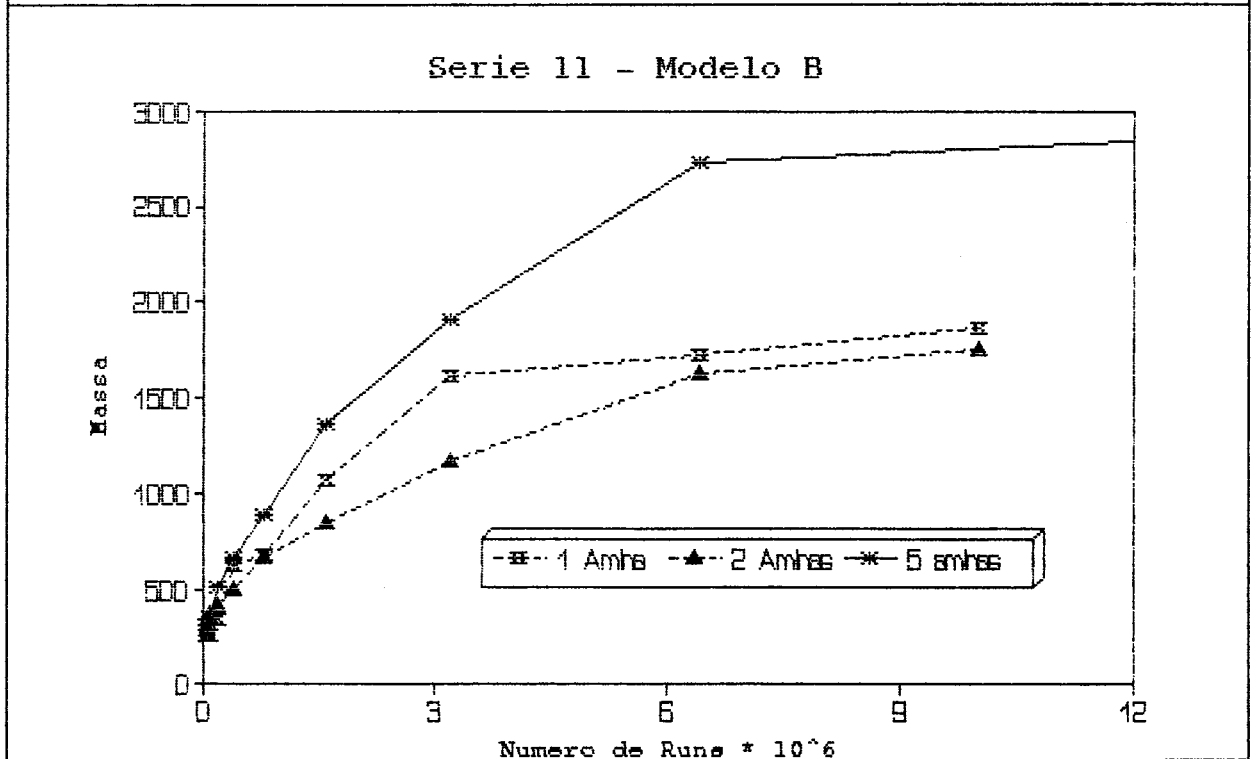


Figura 7.17 - Gráfico Mn_2 x NRUNS - REDE 164*164

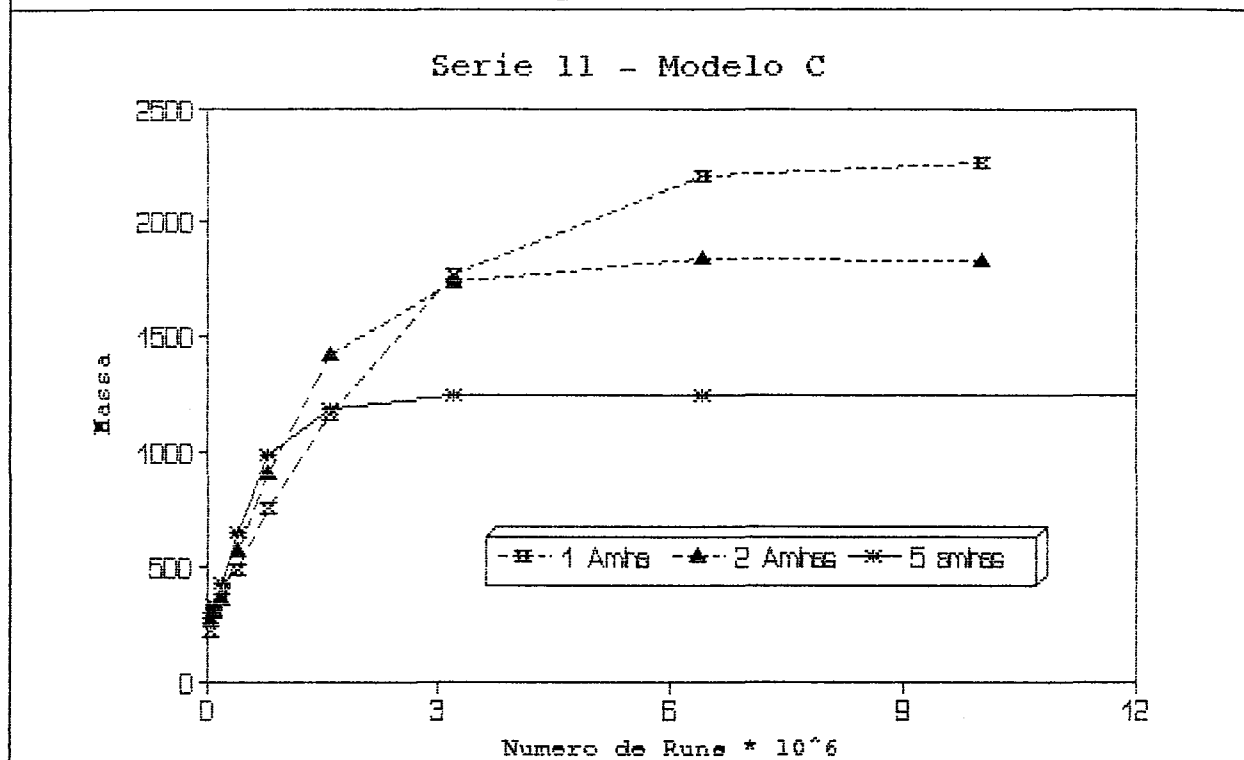
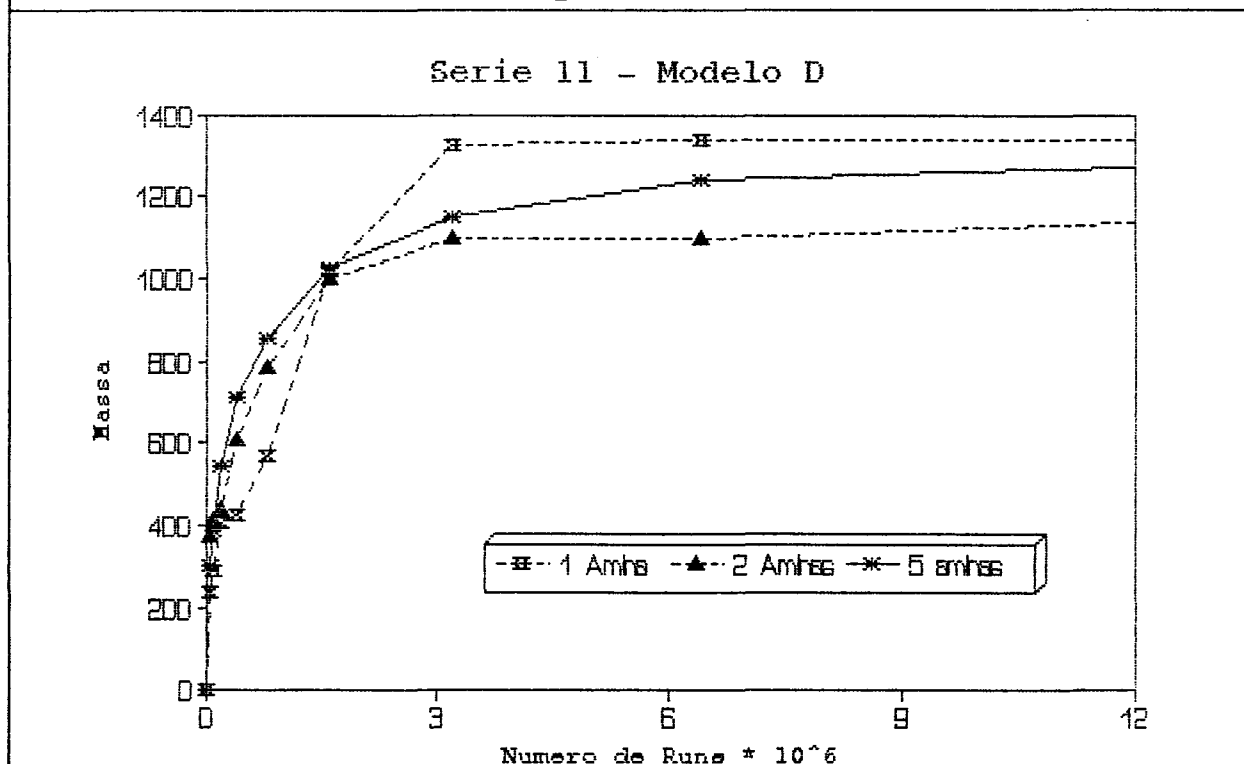


Figura 7.18 - Gráfico Mn_2 x NRUNS - REDE 164*164



| Tabela 7.7 - Número máximo médio de Mn ₂ (agregados) | | | | | |
|---|-----|----------|----------|----------|----------|
| Série | NAM | Modelo A | Modelo B | Modelo C | Modelo D |
| 11 | 1 | 1279 | 1858 | 2266 | 1337 |
| | 2 | 1151 | 1754 | 1835 | 1142 |
| | 5 | 1321 | 2874 | 1250 | 1273 |
| 12 | 2 | 1309 | 1534 | 1778 | 1648 |
| | 4 | 1479 | 1558 | 1654 | 1327 |
| | 10 | 1599 | 1856 | 1308 | 1652 |
| 13 | 5 | 1240 | 900 | 1072 | 1285 |
| | 10 | 1124 | 1072 | 1024 | 1259 |
| | 25 | 1192 | 1044 | 983 | 1148 |
| 22 | 2 | 1247 | 1502 | 1555 | 1341 |
| | 4 | 1614 | 1530 | 1551 | 1551 |
| | 10 | 1617 | 1603 | 1088 | 1437 |
| 32 | 2 | 1615 | 1607 | 1315 | 1819 |
| | 4 | 1277 | 1508 | 1227 | 1640 |
| | 10 | 1377 | 1743 | 1027 | 1569 |
| 41 | 1 | 884 | 1982 | 2760 | ** |
| | 2 | 1902 | 1909 | 2615 | ** |
| | 5 | 1892 | 2387 | 1993 | ** |
| 42 | 2 | 1377 | 1449 | 1877 | ** |
| | 4 | 1300 | 1449 | 1935 | ** |
| | 10 | 1558 | 1644 | 1688 | ** |

Nota: A coluna referente ao modelo A foi extraída do Trabalho de Mestrado de Netz¹⁰, cujas médias foram realizadas sobre 8 simulações.

Com relação a saturação, os modelos A e D em geral são bem menos afetados que os modelos C e B. Uma possível justificativa para essa constatação deve-se ao fato de nos modelos A e D após um pequeno período de iniciação (onde são consumidas as aminas) o sistema evolui apenas no sentido de crescimento da reação, enquanto que nos modelos B e C continuam ocorrendo simultaneamente crescimento e formação de novos agregados. De um lado temos o crescimento que ocorre por agregação de partículas maiores e do outro a formação de novos agregados na qual sempre há participação das aminas, com isso se dificultarmos a difusão das partículas (aumentarmos a saturação) estaremos favorecendo a formação , em detrimento do crescimento dos agregados, conseqüentemente a média da massa numérica dos agregados evolui mais lentamente em redes mais saturadas.

Ainda podemos complementar essa discussão com base na tabela 7.7 de que o modelo C parece ser o mais comportado em relação aos demais, uma prova disso é a tendência que o mesmo apresenta em reduzir o valor de Mn_2 , qualitativamente em relação ao número de aminas. Um modelo desse comportamento é ilustrado na figura 7.17, porém na análise das demais séries embora este comportamento se mantenha (figuras 7.19 e 7.20) verifica-se muita flutuação na evolução dos valores experimentais. Outra sensível diferença esta na sensibilidade do modelo C a variação da estequiometria (séries 11/41 e séries 12/42) , se mostrando sempre mais eficiente no crescimento dos agregados quando as estequiometrias são de 2:1 respectivamente em anidrido e epóxido.

Figura 7.19 - Gráfico Mn_2 x NRUNS - REDE 232*232

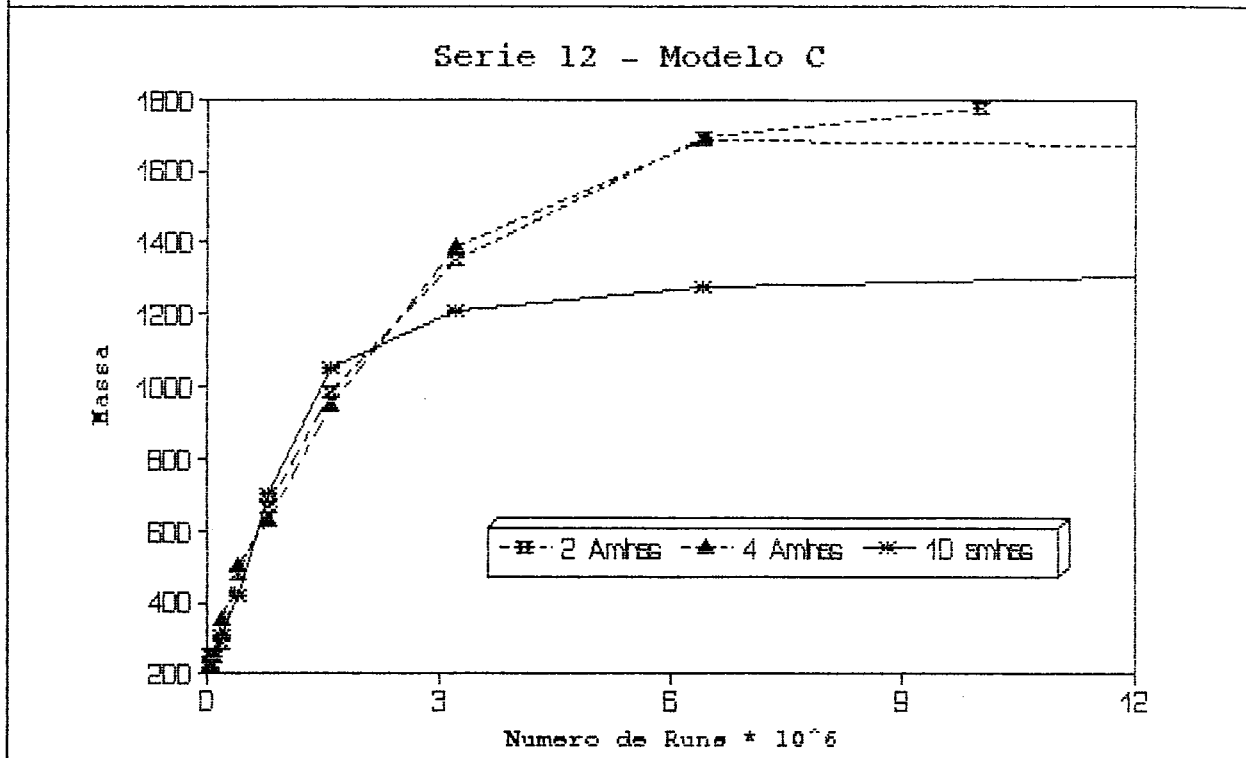
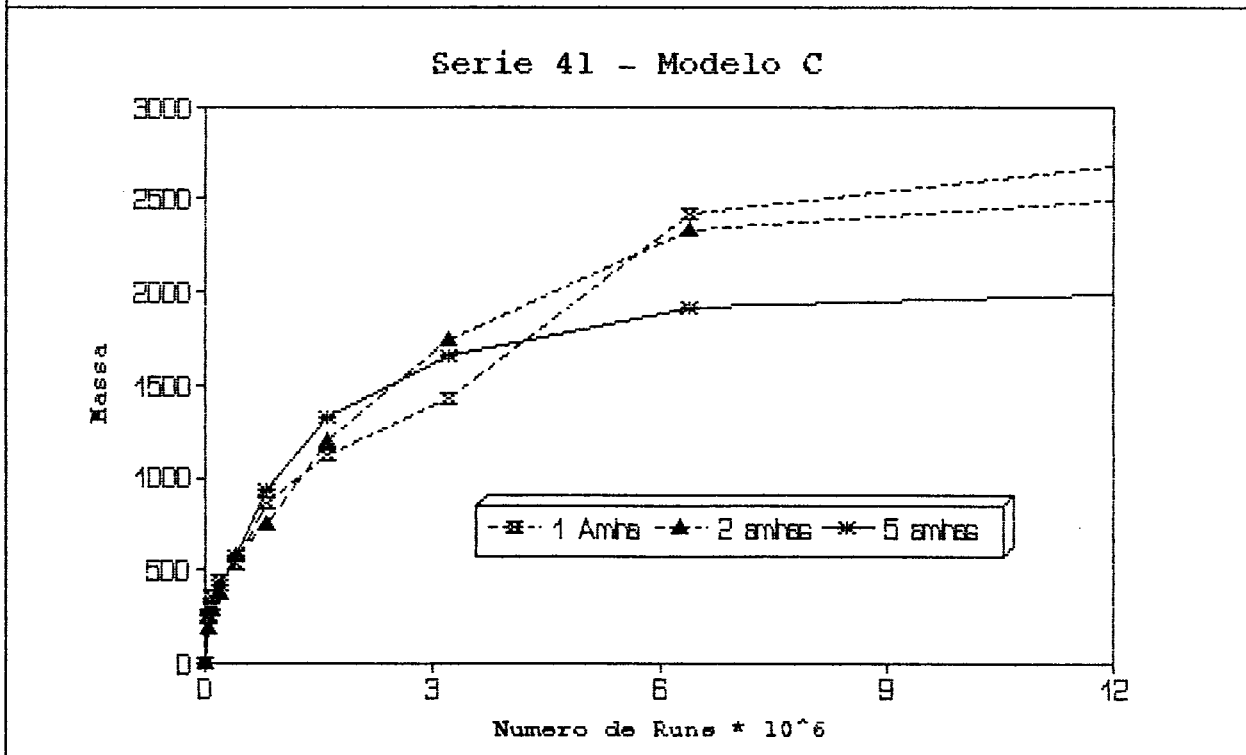


Figura 7.20 - Gráfico Mn_2 x NRUNS - REDE 202*202



Com relação as massas quadráticas médias dos agregados, cujos valores apresentam maior sensibilidade as massas maiores, pouca informação consegue-se obter por via direta. Isso porque os resultados das massas numéricas são bastante díspares.

A tabela 7.8 apresenta um resumo dos valores máximos calculados para as médias dos experimentos. A primeira vista estes resultados não parecem divergir muito do esperado, considerando a abordagem apresentada até o presente momento.

7.4.2 - A POLIDISPERSÃO:

Se por um lado as massas quadráticas isoladas pouco contribuem para a análise dos modelos, por outro, elas combinadas às massas numéricas parecem constituir em uma poderosa ferramenta.

A polidispersão definida pela razão entre a massa quadrática média e a massa numérica média, é por assim dizer o parâmetro mais simples que relacionas estes diferentes modos de expressar a massa. Valores de polidispersão próximos a unidade representam sistemas onde as massas são similares (homogeneamente distribuídas), por outro lado, valores muito elevados sugerem presença de agregados com massa muito superior a da maioria da população existente no sistema.

A polidispersão não é calculada diretamente via programa, todavia sua determinação é simples, uma vez que já se tenha calculado os valores de M_n e M_w . A tabela 7.9 apresenta os valores da polidispersão, calculados para M_n e M_w máximos.

| Tabela 7.8 - Número máximo médio de Mw_2 (agregados) | | | | | |
|--|-----|----------|----------|----------|----------|
| Série | NAM | Modelo A | Modelo B | Modelo C | Modelo D |
| 11 | 1 | 1575 | 3017 | 7807 | 1421 |
| | 2 | 1261 | 2964 | 7945 | 1606 |
| | 5 | 1476 | 7411 | 4518 | 1608 |
| 12 | 2 | 1784 | 2280 | 4055 | 1925 |
| | 4 | 2022 | 3292 | 5630 | 2631 |
| | 10 | 2273 | 4272 | 3751 | 2569 |
| 13 | 5 | 1555 | 1270 | 1830 | 1446 |
| | 10 | 1332 | 1449 | 1942 | 1594 |
| | 25 | 1588 | 1572 | 2498 | 1409 |
| 22 | 2 | 1588 | 2299 | 3170 | 1752 |
| | 4 | 1920 | 2149 | 3967 | 2053 |
| | 10 | 2468 | 2690 | 2832 | 2017 |
| 32 | 2 | 2143 | 2719 | 2479 | 2179 |
| | 4 | 1843 | 2775 | 2350 | 1929 |
| | 10 | 1682 | 4369 | 2914 | 2181 |
| 41 | 1 | 983 | 1960 | 5394 | ** |
| | 2 | 2039 | 2303 | 6931 | ** |
| | 5 | 2671 | 2942 | 5357 | ** |
| 42 | 2 | 1679 | 1449 | 4527 | ** |
| | 4 | 1717 | 1449 | 3174 | ** |
| | 10 | 1925 | 1449 | 3386 | ** |

Nota: A coluna referente ao modelo A foi extraída do Trabalho de Mestrado de Netz¹⁰, cujas médias foram realizadas sobre 8 simulações.

| Tabela 7.9 - Polidispersão (Mw_2/Mn_2) | | | | | |
|--|-----|----------|----------|----------|----------|
| Série | NAM | Modelo A | Modelo B | Modelo C | Modelo D |
| 11 | 1 | 1.23 | 1.62 | 3.45 | 1.06 |
| | 2 | 1.10 | 1.69 | 4.33 | 1.41 |
| | 5 | 1.12 | 2.58 | 3.61 | 1.26 |
| 12 | 2 | 1.36 | 1.49 | 2.28 | 1.17 |
| | 4 | 1.37 | 2.11 | 3.40 | 1.98 |
| | 10 | 1.42 | 2.30 | 2.86 | 1.56 |
| 13 | 5 | 1.25 | 1.41 | 1.71 | 1.13 |
| | 10 | 1.19 | 1.35 | 1.90 | 1.27 |
| | 25 | 1.33 | 1.51 | 2.54 | 1.23 |
| 22 | 2 | 1.27 | 1.52 | 2.04 | 1.31 |
| | 4 | 1.19 | 1.57 | 2.56 | 1.32 |
| | 10 | 1.52 | 1.75 | 2.60 | 1.40 |
| 32 | 2 | 1.33 | 1.37 | 1.89 | 1.20 |
| | 4 | 1.44 | 1.43 | 1.91 | 1.18 |
| | 10 | 1.22 | 1.54 | 2.84 | 1.39 |
| 41 | 1 | 1.11 | 1.37 | 1.95 | ** |
| | 2 | 1.07 | 1.45 | 3.48 | ** |
| | 5 | 1.41 | 1.80 | 2.69 | ** |
| 42 | 2 | 1.21 | 1.35 | 2.41 | ** |
| | 4 | 1.32 | 1.59 | 1.64 | ** |
| | 10 | 1.24 | 1.79 | 2.00 | ** |

Nota: A coluna referente ao modelo A foi extraída do Trabalho de Mestrado de Netz¹⁰, cujas médias foram realizadas sobre 8 simulações.

Os resultados de polidispersão, se friamente analisados (sem levar em consideração um determinado M_n), descrevem de forma bastante transparente as diferenças entre cada um dos mecanismos (modelos) frente ao resultado final da simulação. Com base na tabela 7.9 , o modelo C é o que apresenta , na maioria dos experimentos, a maior polidispersão, que pode ser aqui entendida como derivada da competitividade da iniciação versus propagação da reação, além é claro da influência do aumento dos sítios ativos no decorrer da reação. Os modelos A e D quase que são indistingüíveis em sua evolução, com base na polidispersão. E finalmente o modelo B parece funcionar como um híbrido entre os demais.

7.5 - ANÁLISE DA EVOLUÇÃO DA REAÇÃO DE CURA:

Os parâmetros anteriormente avaliados , nos fornecem informações tanto da consistência de cada um dos modelos desenvolvidos , quanto da evolução do processo que se pretende simular. Com vistas a um estudo mais particularizado do processo, necessita-se da descrição mais aprofundada do mesmo e conseqüente análise de parâmetros mais pertinentes.

7.5.1 - DO PROCESSO DE RETICULAÇÃO:

O termo reticulação ou cura é aplicado às reações químicas onde, a partir de um material monomérico ou polimérico de baixo peso molecular, é produzido um material de alto peso molecular, com estrutura reticular tridimensional. Esta formação de retículo pode-se dar a partir de polímeros que tenham grupos funcionais pendentes capazes de reagirem entre si , seja diretamente ou mediante um agente de cura ou ainda a partir de monômeros com funcionalidade maior que dois.⁷⁰ A cura que se processa no nosso sistema enquadra-se neste último caso.

A reticulação caracteriza-se pela formação de gel em um dado grau de conversão da reação: neste ponto - o ponto de gel - uma fração do polímero formado é insolúvel, tendo uma estrutura de molécula macroscópica.⁷¹

A estrutura rígida dota o polímero de uma resistência física elevada, passando este a não mais fluir sob aquecimento, sendo, portanto, chamado de um polímero termofixo.

Com referência a este processo de reticulação, a simulação por nós empregada não possibilita uma avaliação direta, visto que o processo de cura ocorre na tridimensionalidade enquanto que a simulação aqui utilizada está restrita a duas dimensões. Nem mesmo uma projeção ou corte do sistema tridimensional poderia ser inferido em consequência da concepção original do programa de simulação aqui implementado. Entretanto parâmetros correlacionados a cura podem ser analisados.

7.5.2 - GRAU DE RETICULAÇÃO:

Outro parâmetro útil na caracterização da reticulação é o grau de reticulação (C), que expressa o número de reticulações por unidade de massa ou de volume⁷⁰. Sendo

n número de cadeias por unidade de volume

d densidade do polímero reticulado

M_c peso médio (numérico) de segmentos entre os retículos,

$$C = \frac{n}{2} = \frac{d}{2M_c} \quad (7.17)$$

A reticulação provoca marcantes efeitos nas propriedades físicas:

- Os pesos moleculares médios (numérico e ponderal) divergem ao grau de conversão correspondente ao ponto de gel.

- O módulo, bem como a resistência à tração, aumentam com o grau de reticulação. Também aumentam o índice de refração e a temperatura de transição vítrea. Já o coeficiente de expansão térmica e a capacidade calorífica diminuem com a reticulação.⁷⁰

A reticulação do processo, por hora estudado, pode também ser alternativamente avaliada pela análise da funcionalidade efetiva das espécies no meio reacional. Para que efetivamente ocorra reticulação é imprescindível que o epóxido atue de forma que ambos os anéis oxiranos (neste caso dois) venham a reagir.

A tetrafuncionalidade dos epóxidos podem ser monitorada de duas formas: a primeira consiste em avaliar a evolução dos agregados, verificando assim a ocorrência de reações agregado-agregado e conseqüente diminuição destas espécies no meio reacional; a segunda é através da comparação do consumo de epóxidos paralelo ao de anidridos.

As figuras 7.21, 7.22 e 7.23 apresentam a evolução da formação dos agregados em relação ao número de etapas computacionais. A partir destes gráficos podemos constatar a pouca efetividade das reações agregado-agregado sugerindo que ocorra pouca reticulação em quaisquer um dos modelos envolvidos, resultados melhores mas não muito significativos podem ser referidos aos modelos B e C pela presença de um máximo nas respectivas curvas.

Figura 7.21 - Gráfico NAG x NRUNS - REDE 164*164

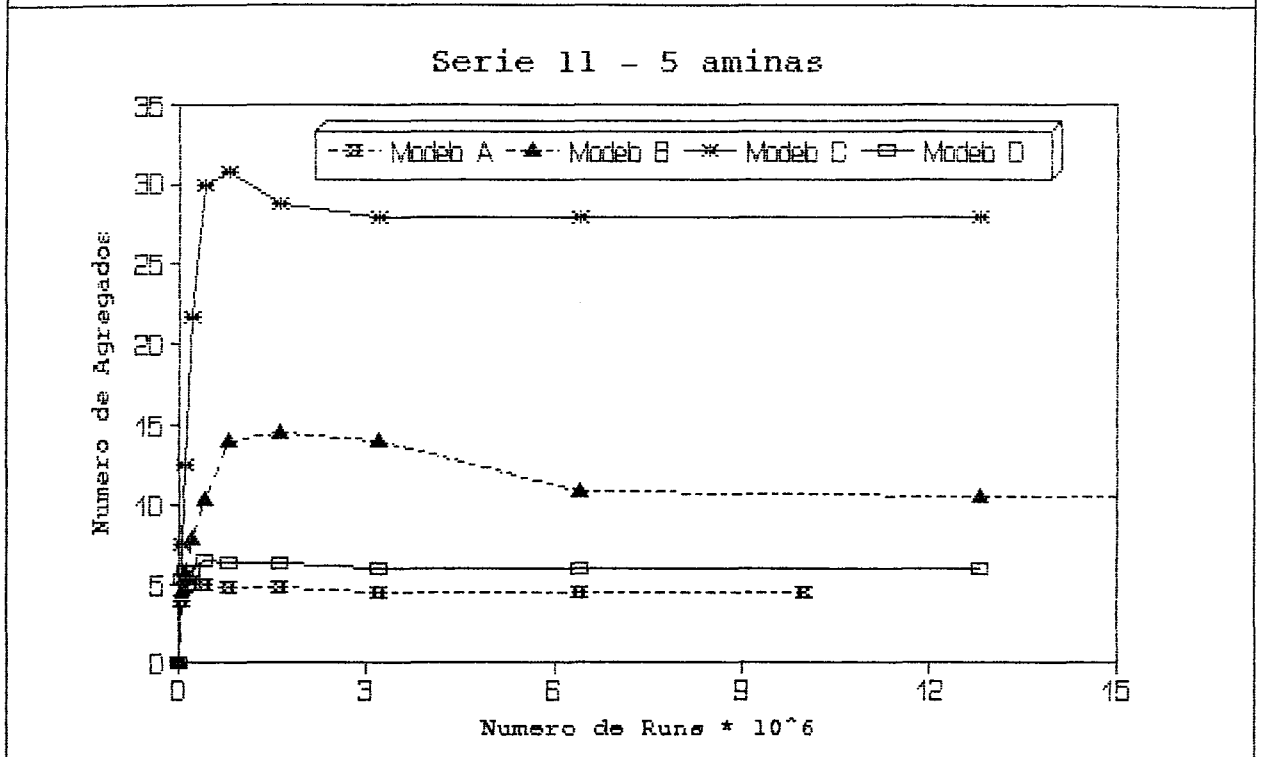


Figura 7.22 - Gráfico NAG x NRUNS - REDE 232*232

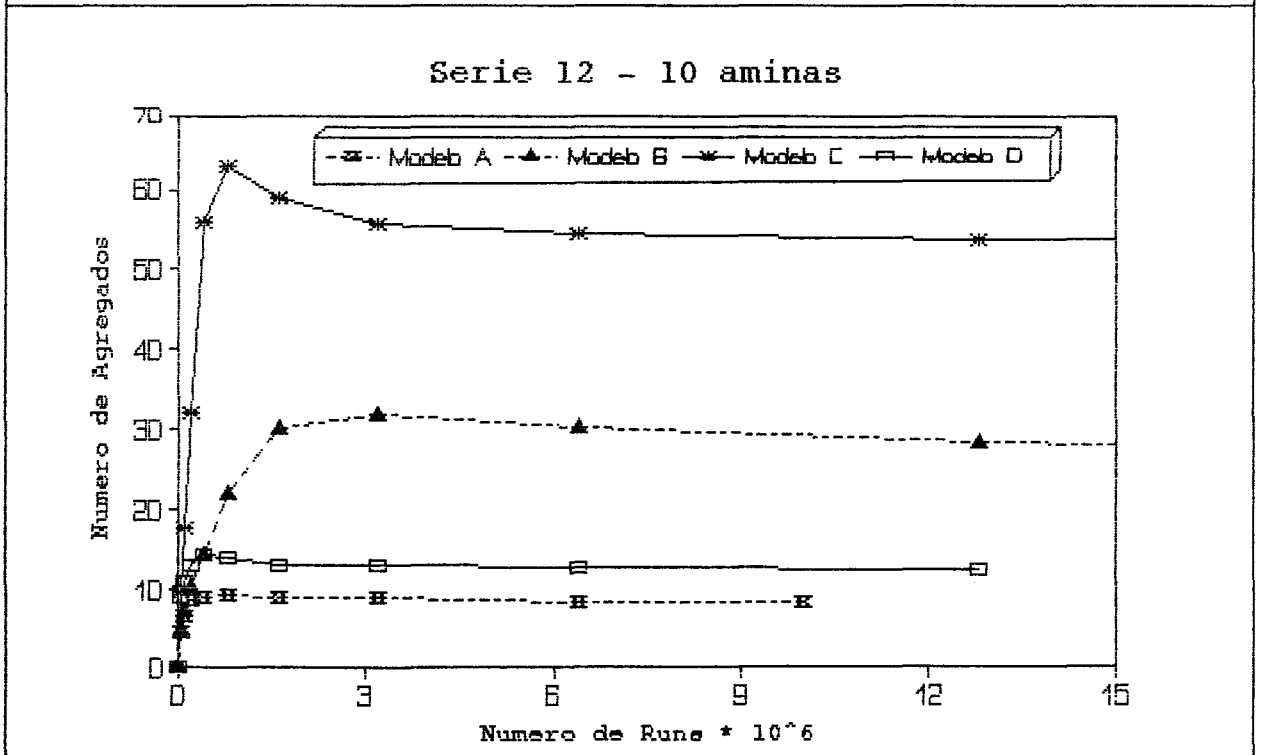
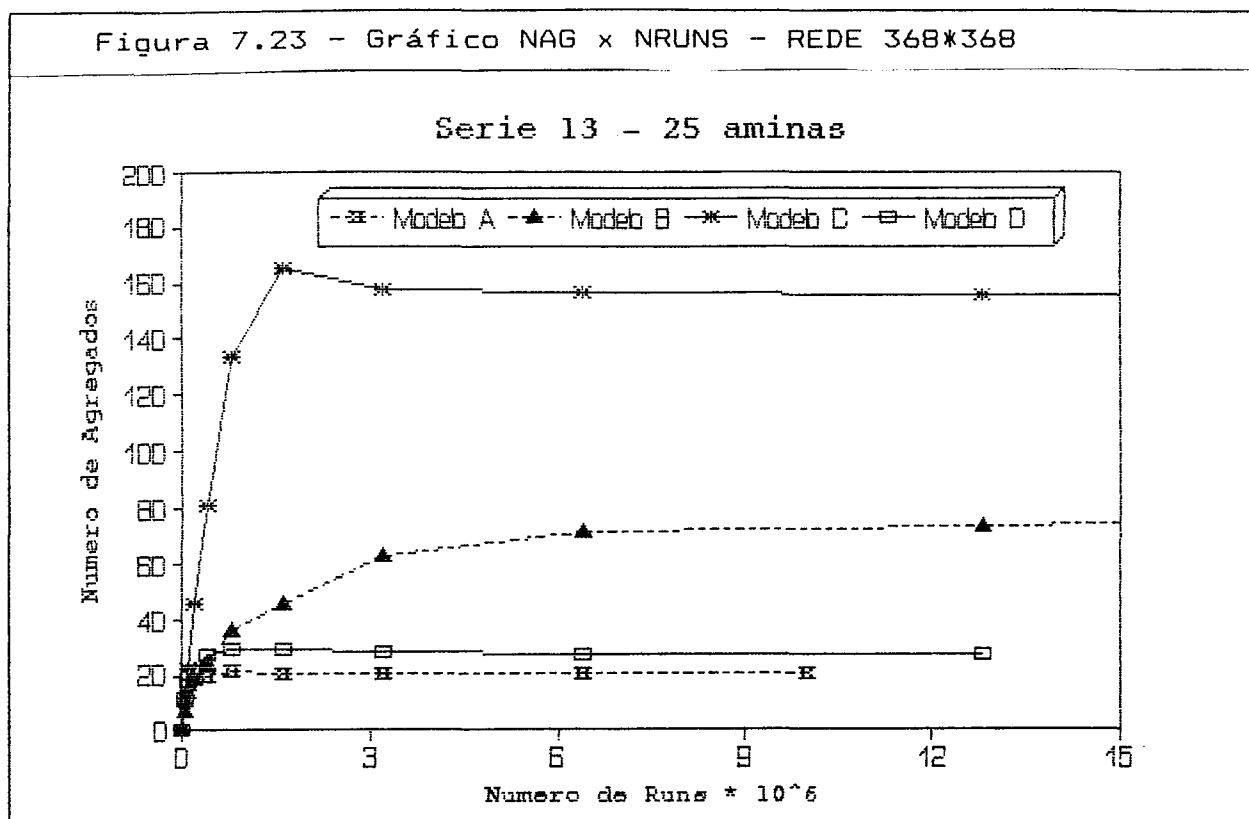


Figura 7.23 - Gráfico NAG x NRUNS - REDE 368*368



Com referência ao consumo de epóxidos comparado ao de anidridos, uma vez que são computados as espécies epóxidos e não cada sítio (anel oxirano), seria de se esperar que em dado momento o número de anidridos consumidos fosse maior do que o de epóxidos. Experimentalmente verifica-se que isto não ocorre, sendo as figuras 7.24, 7.25, 7.26 e 7.27 alguns dos exemplos de como a reação evolui. Nestas figuras (gráficos) estão representados por linhas a variação dos epóxidos e por somente símbolos a variação dos anidridos. É visível que as evoluções são proporcionais a 1:1 em anidridos e epóxidos e não 1:1 em anidrido e anel oxirano, portanto a funcionalidade efetiva dos epóxidos é virtualmente dois (igual a do anidrido).

Figura 7.24 - Gráfico REP e RAD x NRUNS - REDE 368*368

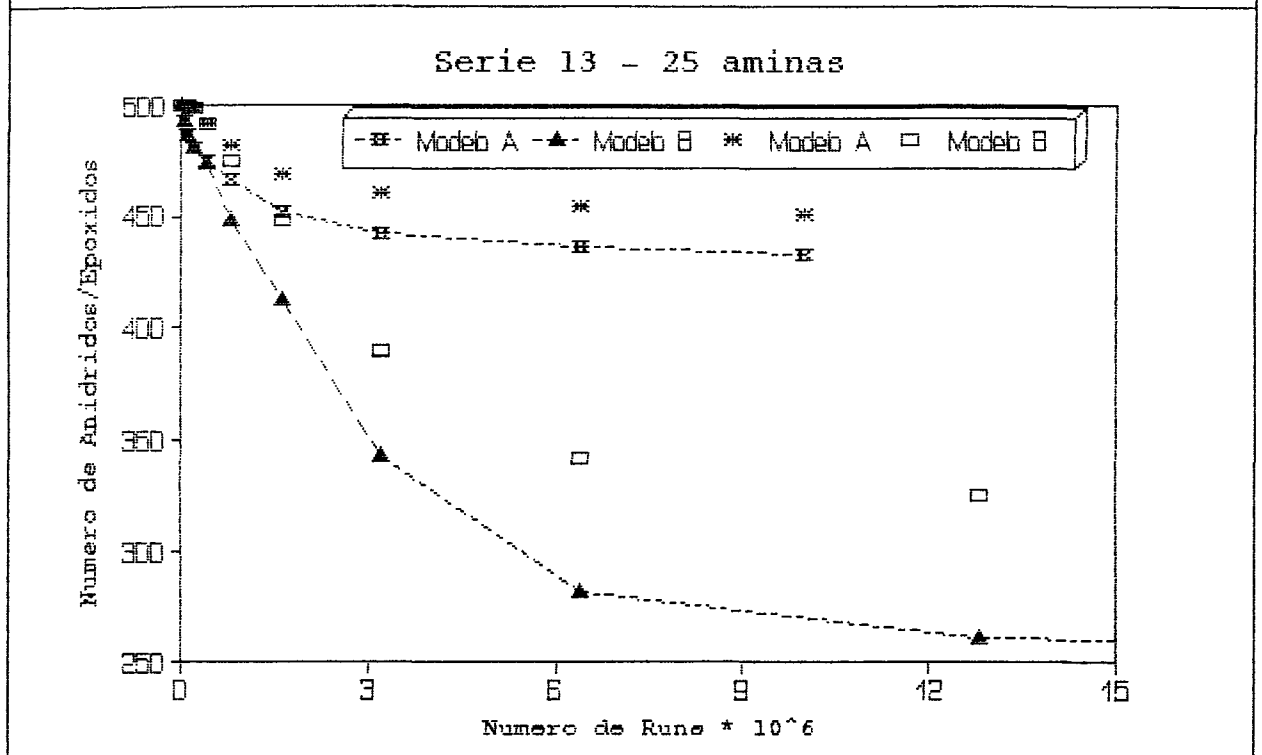


Figura 7.25 - Gráfico REP e RAD x NRUNS - REDE 368*368

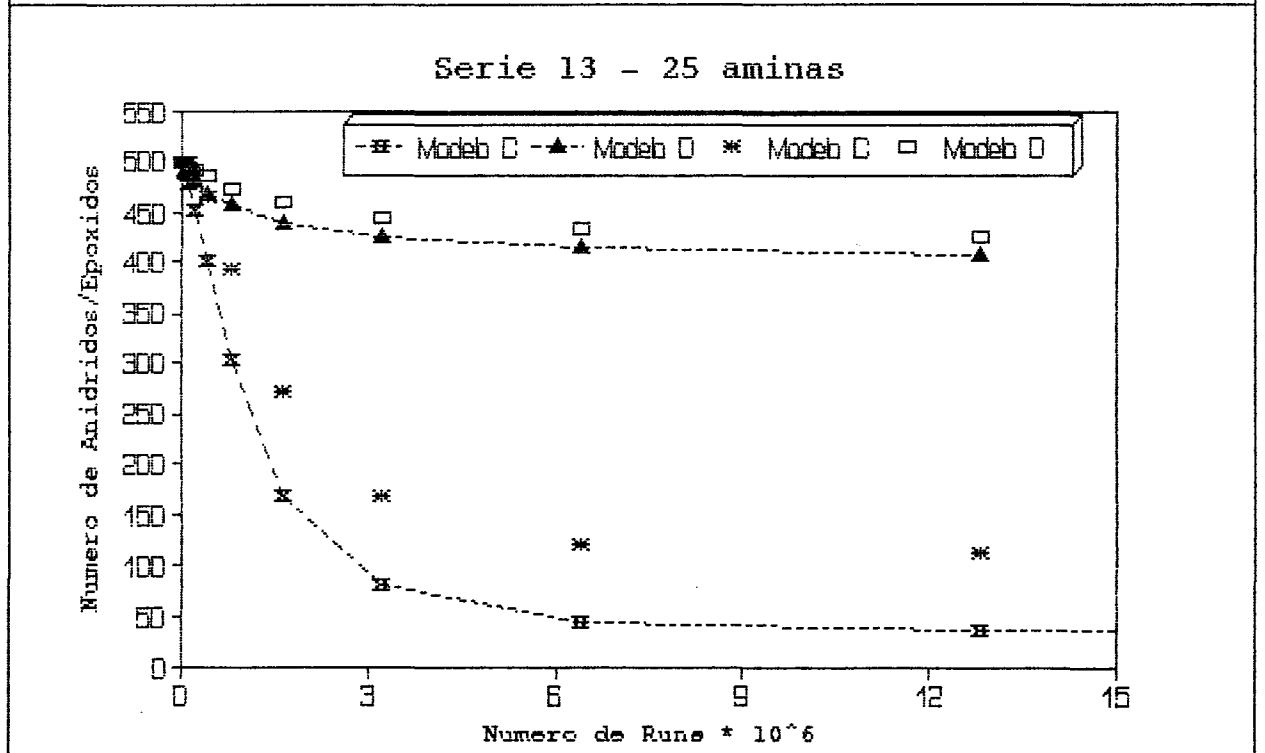


Figura 7.26 - Gráfico REP e RAD x NRUNS - REDE 368*368

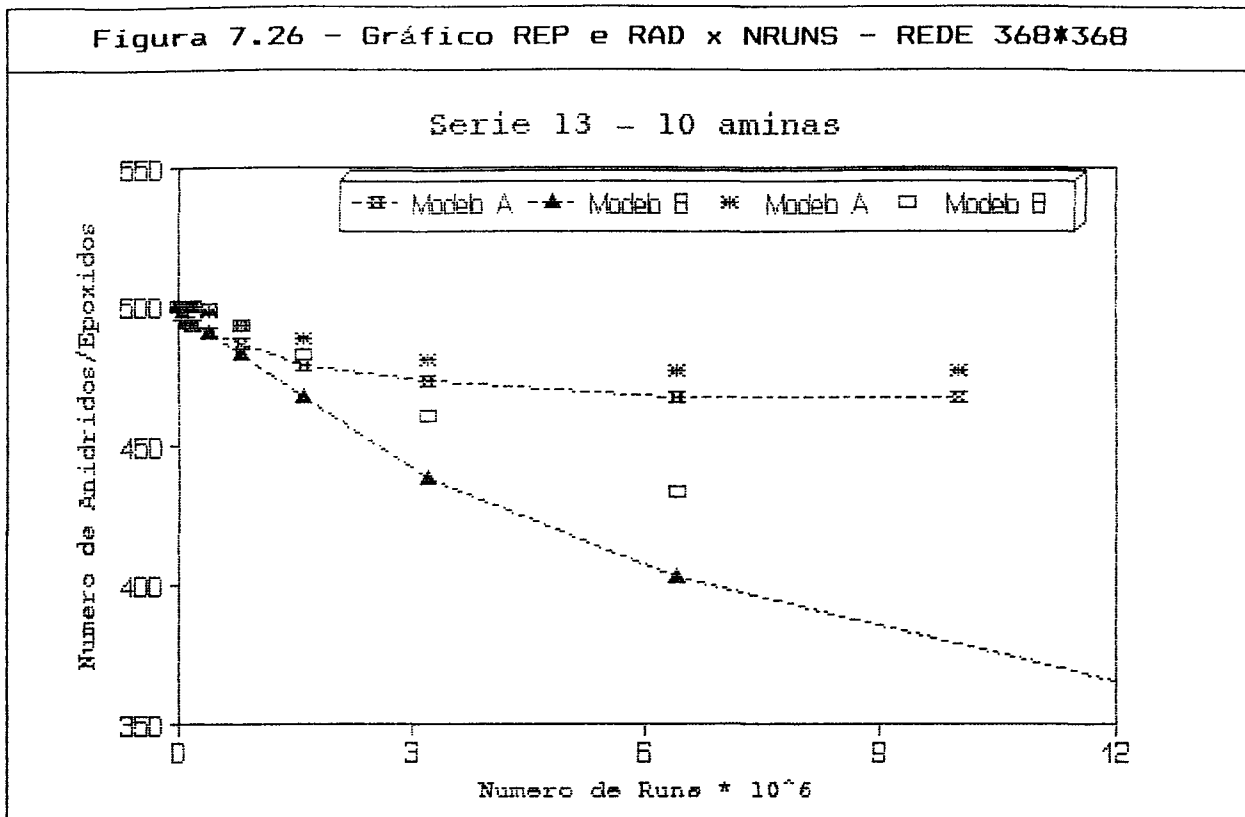


Figura 7.27 - Gráfico REP e RAD x NRUNS - REDE 368*368

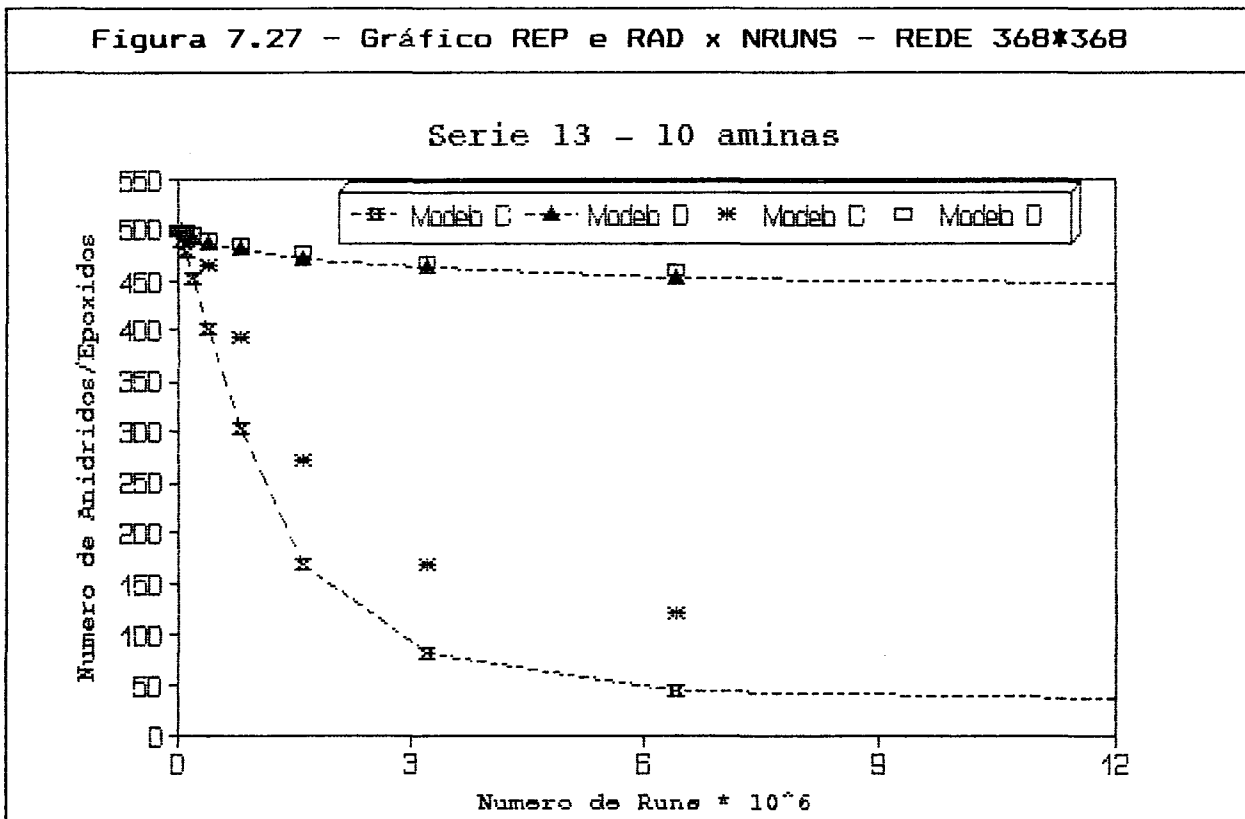
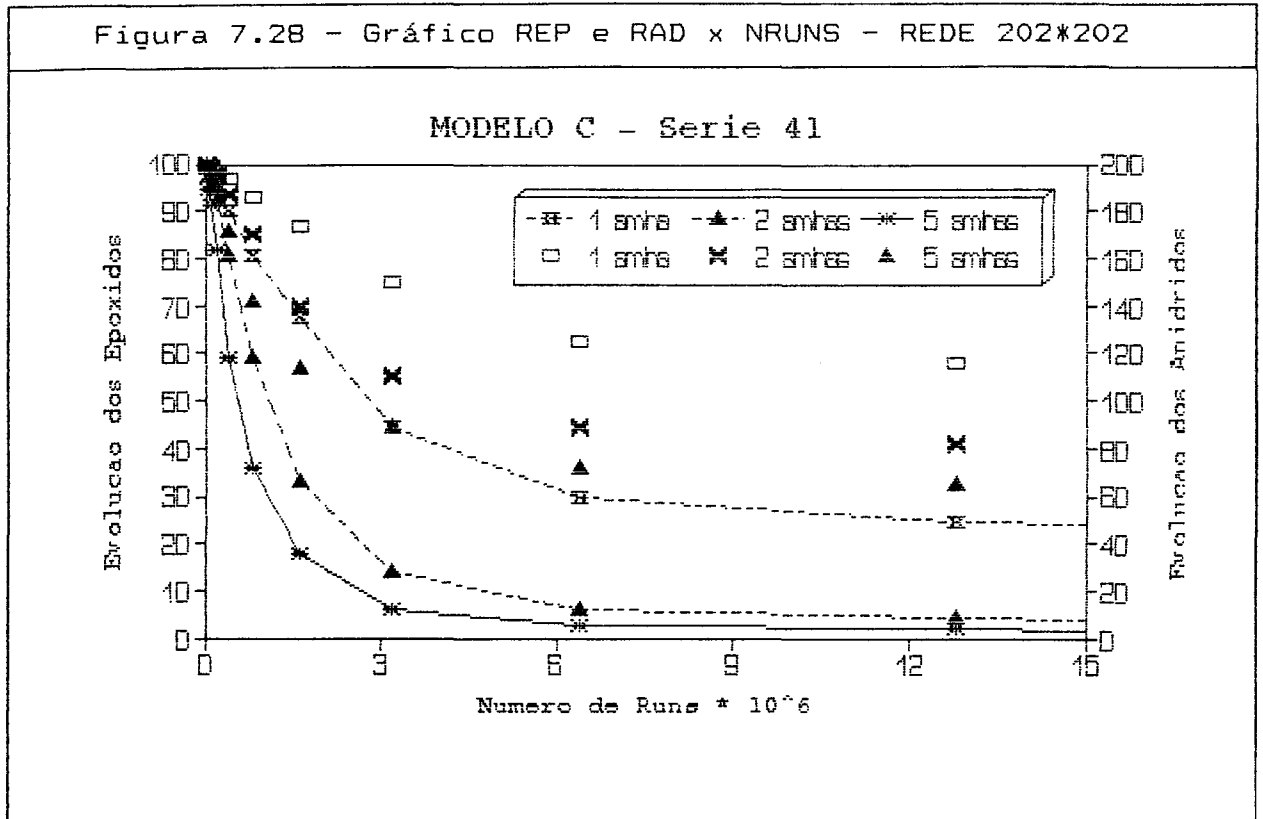


Figura 7.28 - Gráfico REP e RAD x NRUNS - REDE 202*202



Poderíamos ainda supor que este comportamento, ocorresse em função da própria estequiometria 1:1 respectivamente em anidridos e epóxidos, característica das séries 11, 12 e 13. Entretanto, esta análise foi também realizada para as séries 41 e 42. Como resultados temos um exemplo do mesmo comportamento apresentado na séries anteriores. A figura 7.28, particularmente escolhida pois o modelo C mostrou um aumento de Mn_2 significativo da estequiometria 1:1 para a 2:1 (vide tabela 7.7), onde as linhas contínuas representam os epóxidos e as curvas de somente símbolos as anidridos, verifica-se novamente um bifuncionalidade para os epóxidos mesmo em proporções diferenciadas de aminas.

7.5.3 - ORDEM DE REAÇÃO EM RELAÇÃO AS AMINAS:

Na Dissertação de Mestrado de Netz¹⁰, o autor evidenciou uma dependência linear da inclinação inicial com a estequiometria da amina. Para tanto o mesmo calculou a inclinação tomando os cinco primeiros pontos das curvas de número de reações em função do número de etapas computacionais através de um regressão linear. Este mesmo procedimento foi realizados para os demais modelos aqui estudados e os resultados encontram-se sumariados na tabela 7.10.

Para efeito de comparação a tabela 7.10 não apresenta o valor real da inclinação e sim um valor relativo. Para a determinação dos valores relativos foi arbitrado o valor 2 para as subséries intermediárias a cada série. Os demais valores são então calculados por uma simples regra de três entre o valor arbitrado e os valores reais. Com este procedimento podemos comparar todas as séries, bem como todos os modelos entre si.

Como em cada sub-série a variação de amina é respectivamente 1, 2 e 5%, quanto mais os valores experimentais se aproximarem da proporção 1:2:5, tanto mais fiel será a dependência linear da inclinação inicial com a estequiometria da amina. Com efeito a análise da tabela 7.10 nos permite ratificar os resultados apresentados por Netz com respeito a dependência de primeira ordem da etapa inicial da reação com relação a estequiometria da amina.

| Tabela 7.10 - Inclinação inicial das curvas NREA*NRUNS | | | | | |
|--|-----|----------|----------|----------|----------|
| Série | NAM | Modelo A | Modelo B | Modelo C | Modelo D |
| 11 | 1 | 0.4 | 0.9 | 1.0 | 0.8 |
| | 2 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| | 5 | 4.6 | 6.3 | 5.5 | 5.8 |
| 12 | 2 | 0.7 | 1.1 | 1.2 | 0.9 |
| | 4 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| | 10 | 3.8 | 4.3 | 5.1 | 4.8 |
| 13 | 5 | 0.9 | 0.9 | 0.8 | 0.6 |
| | 10 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| | 25 | 5.4 | 7.1 | 5.1 | 4.5 |
| 22 | 2 | 0.9 | 0.7 | 1.0 | 1.1 |
| | 4 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| | 10 | 5.2 | 5.3 | 4.2 | 7.3 |
| 32 | 2 | 1.2 | 0.8 | 0.9 | 0.5 |
| | 4 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| | 10 | 5.4 | 5.5 | 3.4 | 3.5 |
| 41 | 1 | 1.0 | 1.2 | 1.0 | ** |
| | 2 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | ** |
| | 5 | 4.9 | 3.9 | 7.2 | ** |
| 42 | 2 | 1.0 | 1.5 | 1.1 | ** |
| | 4 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | ** |
| | 10 | 5.5 | 5.4 | 3.5 | ** |

Nota: A coluna referente ao modelo A foi extraída do Trabalho de Mestrado de Netz¹⁰, cujas médias foram realizadas sobre 8 simulações.

7.5.4 - DIMENSÃO FRACTAL:

De grande importância na caracterização geométrica de estruturas não regulares é o conceito de dimensão fractal. Os agregados gerados nas simulações de processos de agregação, já mencionadas anteriormente, baseadas nos modelos DLA (agregação limitada por difusão) e CCA (agregação cluster-cluster) apresentam estrutura fractal.

Existem várias formas de se estimar a dimensão fractal, uma delas é através da função correlação de densidades, isto é mediante a relação entre massa e tamanho. A grandeza tomada para avaliar o tamanho do sistema é o raio de giro (raio de giração). Neste trabalho o cálculo da dimensão fractal é realizado via raio de giro, tomando-se a média sobre todos os agregados de mesma massa ao final do experimento. Calculadas estas médias, extraem-se os logaritmos de massa e do valor médio do raio de giro. A inclinação do gráfico $\ln(M) \times \ln(\langle Rg \rangle)$ representa a dimensão fractal para o sistema estudado.

Nas figuras 7.29, 7.30 e 7.31, encontram-se representados os gráficos que auxiliam o cálculo da dimensão fractal. Através dos pontos, obtém-se a regressão linear representada pela reta. Os valores de inclinação calculados são respectivamente 1.56, 1.40 e 1.60, que estão de acordo com o gráfico de distribuição (extraído do Trabalho de Netz¹⁰) apresentado na figura 7.32.

Figura 7.29 - Gráfico $\ln(M) \times \ln(\langle Rg \rangle)$ - Modelo C

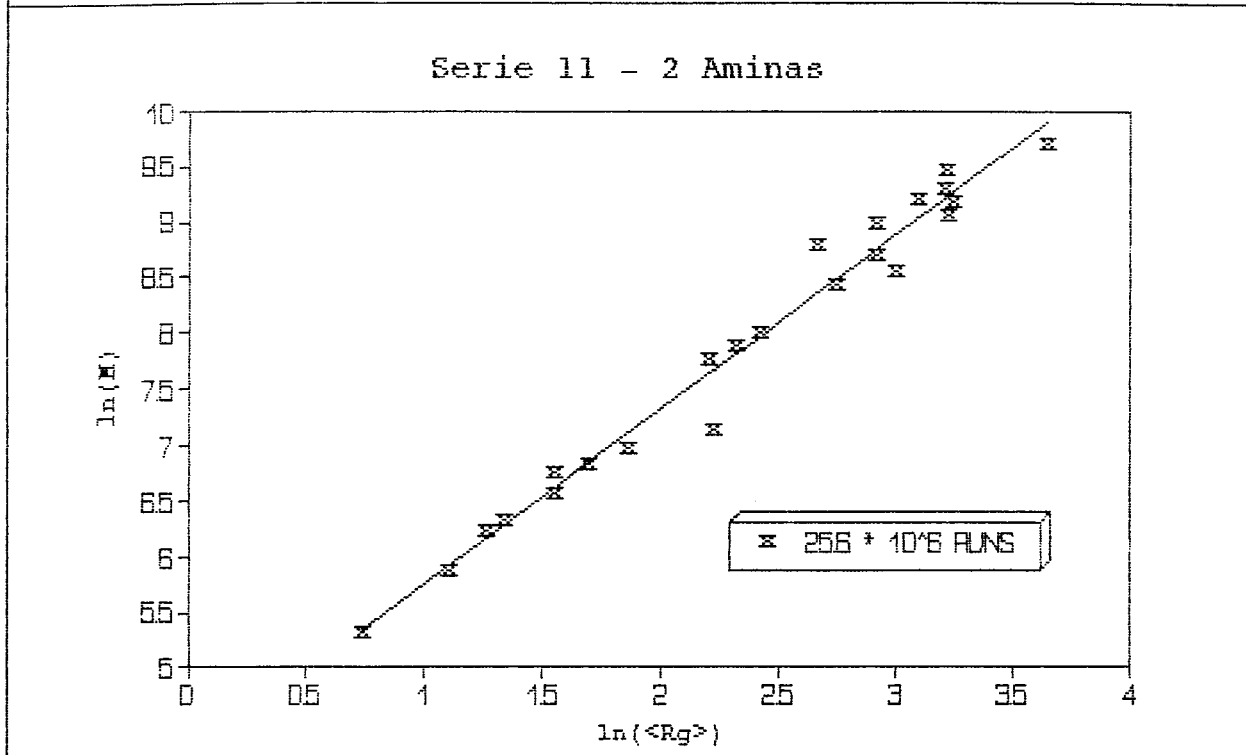


Figura 7.30 - Gráfico $\ln(M) \times \ln(\langle Rg \rangle)$ - Modelo C

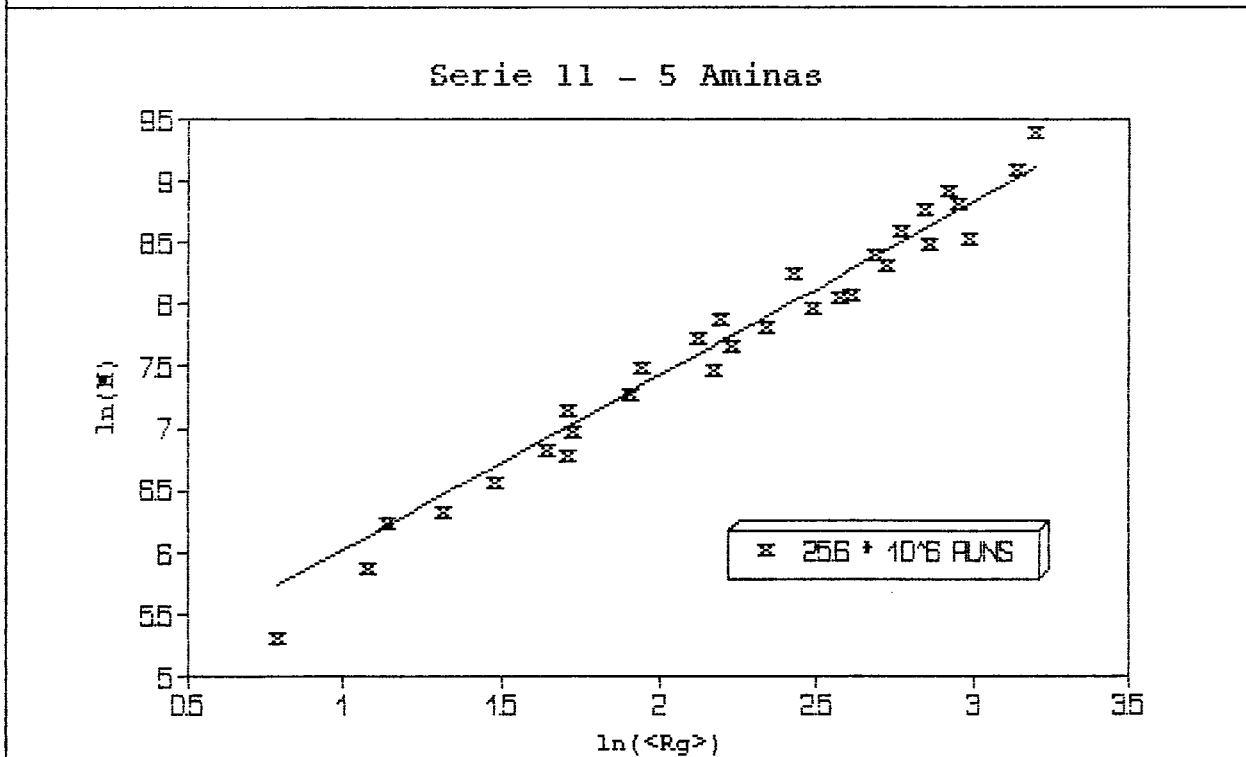


Figura 7.31 - Gráfico $\ln(M) \times \ln(\langle Rg \rangle)$ - Modelo B

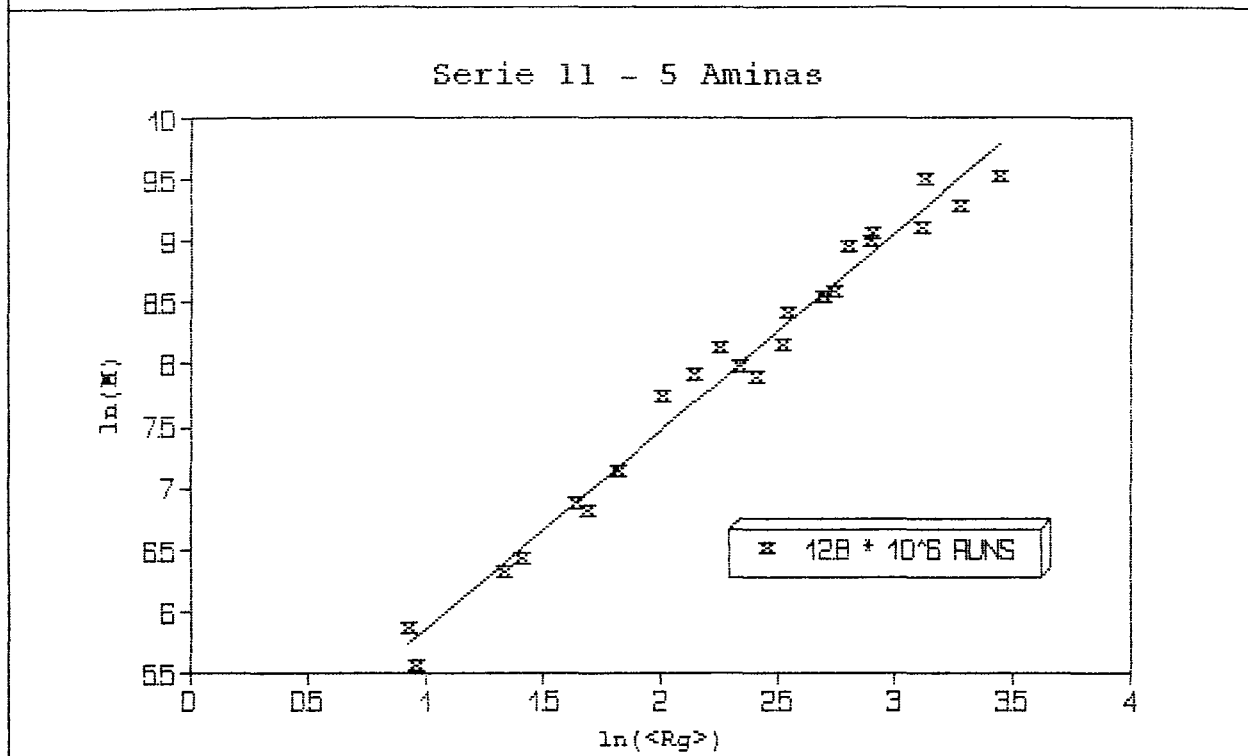
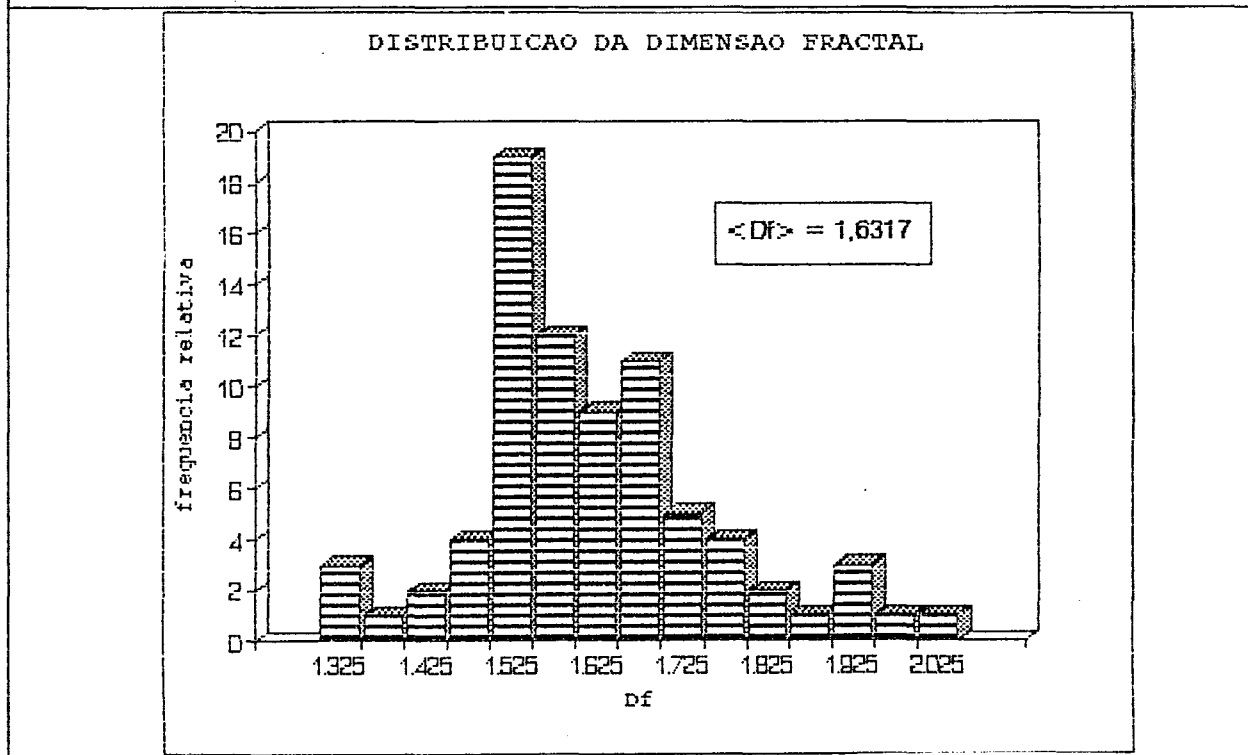


Figura 7.32 - Distribuição da Dimensão Fractal - Modelo A



Entretanto, aqui ainda persistem as dúvidas, se as flutuações nos valores calculados para a dimensão fractal são consequência do pequeno número de agregados formados, ou por outro lado, da inadequação da metodologia empregada para o cálculo, visto que esta é regularmente empregada para agregados formados a partir de um só tipo de partícula.

Segundo Balazs e colaboradores⁵⁹, essa inconsistência do método empregado pode ser justificada caso ocorra uma dependência em separado das dimensões do agregado em função do número de partículas e da sua natureza. Com isso necessariamente não existiria um expoente que caracterize a relação entre a dimensão do agregado e a sua massa.

8 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS:

8.1 - CONCLUSÕES:

A Simulação Computacional através do Método de Monte Carlo mostra-se sensível ao estudo de mecanismos de reação, mesmo para aqueles onde as diferenças pareçam insignificantes. Foram estudados quatro modelos diferenciando-se na ação da amina, isto é, a amina pode atuar como agente catalítico e iniciador ou puramente iniciador. O estudo destes modelos em combinação com variações da estequiometria e da saturação levaram a seguintes conclusões:

- As etapas de iniciação são determinantes da evolução do sistema, quando não são computados valores de energia de interação entre as partículas reagentes.

- Para o sistema estudado, a etapa de iniciação mostrou-se mais efetiva do que a propagação. Esse comportamento parece ser característico de sistemas de agregação irreversíveis, onde a evolução necessariamente implica em restrições na difusão, bem como inacessabilidade aos sítios ativos com o decorrer do processo.

- A simulação de sistemas maiores (redes maiores), mesmo em condições semelhantes de estequiometria e de saturação, apresentam conversões inferiores às redes menores. Não está clara se esta ineficácia dos experimentos com redes maiores é determinada pela modelagem ou pela limitação computacional (tempo de processamento).

- A maioria dos valores de conversão, bem como a "velocidade" de consumo da amina, mostram uma dependência da etapa de iniciação com a difusão da amina, e uma independência com a morfologia do anidrido.

- A modelagem proposta por nós neste trabalho, pode vir a esclarecer aspectos sobre a natureza catalítica ou iniciadora da amina observada em trabalhos experimentais? Para isso, foi constatado que a reação segue primeira ordem em relação a amina e independe da relação estequiométrica dos anidridos em relação aos epóxidos.

- Na modelagem bidimensional do processo de cura, a resina epóxi (butanodioldiglicidil éter) apresenta comportamento predominantemente bifuncional e baixa reticulação, mesmo para experimentos que apresentam valores de conversão elevado para as espécies reagentes.

- A reticulação qualitativamente apresenta-se muito baixa, sugerindo que a reação ocorra via mecanismo em cadeia, justificando assim o alto grau de conversão encontrado para alguns modelos do processo de simulação bidimensional. Uma avaliação mais adequada, poderá nos fornecer informações mais precisas sobre a natureza da polimerização, isto é se a mesma dá-se por etapas ou efetivamente em cadeia.

- A geometria fractal do sistema parece ser independente do mecanismo experimentado e seu valor está compreendido entre 1,4 e 1,7 para a rede bidimensional.

- A massa numérica média dos agregados formados mostra-se independente do mecanismo, saturação ou estequiometria empregados para quaisquer dos modelos mecanísticos computacionais.

- A polidispersão é característica de cada modelo mecanístico, apresentando valores significativamente elevados para o modelo onde amina apresenta concentração constante em todo o decorrer do processo de cura.

- Finalmente com relação aos modelos experimentados pode-se concluir que a alternativa proposta por Steinmann ao mecanismo de Matejka, pouco afeta o desempenho deste modelo, não sendo por isto aqui ratificada.

8.2 - PERSPECTIVAS:

Os modelos aqui desenvolvidos podem ser utilizados para o estudo de problemas reais em duas dimensões, como por exemplo no estudo da Eletroquímica dos fenômenos de corrosão superficial e no estudo dos filmes usados como revestimentos.

Faz-se necessária uma modelagem tridimensional do sistema para efetiva comparação com os dados aqui obtidos. Este estudo também oportunizará uma avaliação mais precisa do processo de reticulação.

Paralelamente ao desenvolvimento do modelo tridimensional, pode-se redefinir o modelo bidimensional, com a mesma resina estudada, desativando um dos anéis de oxirano, porém mantendo as características estruturais para observar este efeito sobre a bifuncionalidade.

O modelo tridimensional, também possibilitará uma comparação mais efetiva com o experimento, no que diz respeito a evolução da massa e da dimensionalidade fractal do sistema.

Por fim, a extensão da modelagem tridimensional ao estudo de diferentes mecanismos poderá apresentar, dentre os experimentados, aquele mais provável de ocorrer, bem como sugerir a combinação de alguns dentre eles.

9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1 - SAVLA,M. and SKEIST,I.

Epoxy Resins.

In: SCHILDKNECHT,C.E. ed. **Polimerization Process.**

New York: John Wiley and Sons (1977)

High Polymers, v. 29, 582.

2 - SAMIOS,D.

Anais do I Seminário de Caracterização de Sistemas Poliméricos

CENPES - 2 , 463 (1987)

3 - CHU,B. , WU,C. , WU,D. and PHILLIPS,J.C.

Macromolecules 20 , 2642 (1987)

4 - CHU,B. and WU,C.

Macromolecules 21 , 1729 (1988)

5 - WU,C. , ZUO,J. and CHU,B.

Macromolecules 22 , 633 (1989)

6 - WU,C. , ZUO,J. and CHU,B.

Macromolecules 22 , 838 (1989)

7 - SOPRANA, J.C.

Estudo da reação de cura de resina epóxi com anidrido carboxílico e amina terciária como iniciador.

Tese de Mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul
(1990)

8 - NETZ, P.A. and Samios, D.

Anais do V Simpósio Brasileiro de Química Teórica
Caxambú, Minas Gerais, 16 (1989)

9 - NETZ, P.A. and Samios, D.

Anais do 4th Colloquium on Macromolecules Freiburg-Porto Alegre
Gramado, Rio Grande do Sul, 129 (1990)

10 - NETZ, P.A.

Simulação computacional de processos de agregação: aplicação do método de Monte Carlo no estudo da cura de resinas epóxi com anidrido e amina terciária como iniciador

Tese de Mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul
(1992)

11 - LEE, H. and NEVILLE, K.

An Introduction to Epoxy Resins.

In: **Handbook of Epoxy Resins.**

New York: McGraw-Hill (1967), cap.1, 1.

- 12 - McADAMS,L.V. and GANNON,J.A.
Epoxy Resins.
In: MARK,F. et al., ed. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering.**
New York: John Wiley and Sons (1986), v.6, 322.
- 13 - Kline,G.M.
In: KIRK-OTHOMER , ed. **Encyclopedia of Chemical Technology.**
New York: Interscience Publishers (1953), v.10, 809.
- 14 - LABANA,S.S.
Cross-Linking
In: MARK,F. et al., ed. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering.**
New York: John Wiley and Sons (1986), v.4 , 350.
- 15 - SHECHTER,L. and WYNSTRA,J.
Industrial and Engineering Chemistry **48** , 86 (1956)
- 16 - SHECHTER,L. , WYNSTRA,J. and KURKJY,R.P.
Industrial and Engineering Chemistry **48** , 94 (1956)
- 17 - FISCHER,M. , LOHSE,F. and SCHMID,R.
Makromol. Chemie **181** , 1251 (1980)

- 18 - BAUER,R.S.
CHEMTECH 11 , 692 (1980)
- 19 - LEE,H. and NEVILLE,K.
Epoxy Resins - Their Applications and Technology
New York , McGraw-Hill Book Company , 1957 , 305.
- 20 - FISCHER,R.F.
Industrial and Engineering Chemistry 52 , 321 (1960)
- 21 - FISCHER,R.F.
Journal of Polymer Science 44 , 155 (1960)
- 22 - TANAKA,Y. and KAKIUCHI,H.
Journal of Applied Polimer Science 7 , 1063 (1963)
- 23 - TANAKA,Y. and KAKIUCHI,H.
Journal of Applied Polimer Science : Part A 2 , 3405 (1964)
- 24 - ARNOLD,R.J.
Modern Plastics 41 , 149 (1964)
- 25 - STEINER,E.C. , PELLETIER,R.R and TRUCKS,R.O.
Journal of American Chemical Society 86 , 4678 (1964)

- 26 - TANAKA, Y. and KAKIUCHI, H.
Journal of Macromolecular Chemistry 1 , 307 (1966)
- 27 - TANAKA, Y. ; TOMIO, M. and KAKIUCHI, H.
Journal of Macromol. Science (Chem.) A1 , 471 (1967)
- 28 - FELTZIN, J. ; BARSH, M.K. ; PEER, E.J. and PETKER, I.
Journal of Macromol. Science (Chem.) A3 , 261 (1969)
- 29 - PEYSER, P. and BASCOM, W.D.
Journal of Applied Polymer Science 21 , 2359 (1977)
- 30 - LUSTON, J. and MANASEK, J.
Journal of Macromol. Science (Chem.) 12 , 983 (1978)
- 31 - LUSTON, J. and MANASEK, J.
Journal of Macromol. Science (Chem.) 12 , 995 (1978)
- 32 - LUSTON, J. and MANASEK, J.
Journal of Macromol. Science (Chem.) A12 , 853 (1979)
- 33 - ANTOON, M.K. and KOENIG, J.L.
Journal of Polymer Science: Pol. Chem. Ed. 19 , 549 (1981)

- 34 - MATEJKA,L. ; LOVY,J. ; POKORNY,S. ; BOUCHAL,K. and DUSEK,K.
Journal of Polymer Science: Pol. Chem. Ed. 21 , 2873 (1983)
- 35 - MATEJKA,L. ; POKORNY,S. and DUSEK,K.
Makromol. Chemie 186 , 2036 (1985)
- 36 - SHIMBO,M. and NAKAYA,T.
Journal of Polymer Science: Pol. Phys. Ed. 24 , 1931 (1986)
- 37 - FEDTKE,M. and DOMARATIUS,F.
Polymer Bulletin 15 , 13 (1986)
- 38 - STEINMANN,B.
Journal of Applied Polymer Science 37 , 1753 (1989)
- 39 - STEINMANN,B.
Journal of Applied Polymer Science 39 , 2005 (1990)
- 40 - FISCH,W. and HOFMANN,W.
Journal of Polymer Science 12 , 497 (1954)
- 41 - FISCH,W.; HOFMANN,W. and KOSKIKALLIO,J.
J. Appl. Chem. 6 , 429 (1956)

- 42 - St. PIERRE,L. and PRICE,C.C.
Journal of American Chemical Society 78 , 2432 (1956)
- 43 - ALLEN,M.P. and TILDESLEY,D.J.
Computer Simulation Of Liquids
Oxford: Clarendon Press (1987)
- 44 - BINDER,K.
Colloid and Polymer Science 266 , 871 (1988)
- 45 - NAYLOR,T. , BALINTFY,J.L. , BURDICK,D.S. e CHU,K.
Técnicas de Simulação em Computadores
São Paulo: Vozes/USP (1971)
- 46 - BLINDER,S.M.
Advanced Physical Chemistry: A Survey of Modern Theoretical Principles
London: The Macmillan Company (1969)
- 47 - HEERMANN,D.W.
Computer Simulation Methods in Theoretical Physics
Berlin: Springer-Verlag (1986)
- 48 - METROPOLIS,N. and ULAM,S.
Jornal American Statistical Assoc. 44 , 335 (1949)

- 49 - SOBOL, I.
O Método de Monte Carlo
Moscou: Editora Mir (1983)
- 50 - METROPOLIS, N. ; ROSENBLUTH, A.W. ; ROSENBLUTH, M.N. ; TELLER, A.H.
and TELLER, E.
The Journal Of Chemical Physics 21 , 1087 (1953)
- 51 - HERRMANN, H.J.
Growth an Introduction
In: STANLEY, H.E. et al., ed. **On Growth and Form, a Modern View**
Boston: Kluwer Academic (1985) , 3.
- 52 - MEAKIN, P.
Computer Simulation of Growth and Aggregation Processes
In: STANLEY, H.E. et al., ed. **On Growth and Form, a Modern View**
Boston: Kluwer Academic (1985) , 111.
- 53 - JULLIEN, R. and BOTET, R.
Particle-Cluster Aggregation
In: **Aggregation and Fractal Aggregates**
Singapore: World Scientific Publishing Co Pte Ltd (1987)
- 54 - WITTEN Jr., T.A. and SANDER, L.M.
Physical Reveiw Letters 47 , 1400 (1981)

- 55 - MEAKIN,P.
Physical Review A 27 , 604 (1983)
- 56 - MEAKIN,P.
Physical Reveiw Letters 51 , 1119 (1983)
- 57 - JULLIEN,R. ; KOLB,M. and BOTET,R.
Physical Reveiw Letters 51 , 1123 (1983)
- 58 - JULLIEN,R. ; BOTET,R. and MORS,P.M.
Faraday Discussions Chemical Society 83 , 125 (1987)
- 59 - BALAZS,A.C. ; ANDERSON,C. and MUTHUKURMAR,M.
Macromolecules 20 , 1999 (1987)
- 60 - BAUMGARTNER,A.
Ann. Rev. Phys. Chem. 35 , 419 (1984)
- 61 - VERDIER,P. ; STOCKMAYER,W.H.
Journal of Chemical Physics 36 , 227 (1962)
- 62 - ROUSE,P.E.
Journal of Chemical Physics 21 , 1272 (1953)

- 63 - KREMER,K. and BINDER,K.
Computer Physics Reports 7 , 259 (1988)
- 64 - BINDER,K.
Introduction: Theory and "Technical" Aspects of Monte Carlo Simulations
In: BINDER,K. , ed. Monte Carlo Methods in Statistical Physics
Germany: Springer-Verlag (1986)
- 65 - DE GENNES,P.G.
Journal of Chemical Physics 55 , 572 (1971)
- 66 - CHABRATARTI,A. and TORAL,R.
Journal Of Chemical Physics 91 , 5687 (1989)
- 67 - HIEMENZ,P.C.
The Chains and Averages of Polymers: An Overview.
In: Polymer Chemistry: The Basic Concepts.
New York: Marcel Dekker,Inc. (1984), cap.1, 1.
- 68 - MEAKIN,P.
Fractals.
In: MARK,F. at al., ed. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering.
New York: John Wiley and Sons (1986), supplement , 323.

69 - ODIAN,G.

Principles of Polymerization

New York: John Wiley & Sons (1981)

10 - APÊNDICES:

10.1 - APÊNDICE I :

PROGRAMA DO MODELO A : ESTUDO DE REAÇÕES DE
POLIMERIZAÇÃO PELO MÉTODO DE MONTE CARLO - ERPMC
VERSÃO COM FRONTEIRAS PERIÓDICAS

É vedado o uso deste programa sem autorização expressa

Jos autores:

Paulo Augusto Netz

Marco Flôres Ferrão

Dimitrios Samios

```

c#####
c
c          erpmc          versao 2.3
c
c      estudo de reacoes de polimerizacao pelo metodo de monte carlo
c
c      reacao
c          1,4 butanodiol diglicidil eter
c          ciclohexanodicarboxil anidrido
c          trimetilamina
c
c      modelo bidimensional
c      condicoes de contorno periodicas
c      rede quadrada
c      condicoes de reacao totalmente irreversivel
c
c      este programa simula a evolucao de um sistema constituido
c      por n ad moleculas de ciclohexanodicarboxil anidrido e n ep mole-
c      culas de 1,4 butanodiol diglicidil eter, que "reagem" em pre-
c      senca de n am moleculas de amina terciaria, de acordo com meca-
c      nismo de matejka. a movimentacao consta de translacao segui-
c      da de rotacao e redefinicao da cadeia, de acordo com uma vari-
c      ante do algoritmo de verdier-stockmayer e se processa em rede
c      quadrada de dimensoes ixm por iymt, com condicoes de contorno
c      periodicas
c
c
c
c          data: 08/11/1991
c
c
c          pesquisa de quimica teorica
c          metodo de monte carlo
c          iq ufrgs
c
c#####
c#####
c
c      block data
c
c      preenchendo as matrizes ponto: a matriz ip1 e uma matriz
c      cuja funcao reside no posicionamento e movimentacao de
c      epoxidos e a matriz ip2 tem sua funcao na definicao de uma
c      molecula de anidrido.
c
c      block data inic
c      common /ptos/ip1(4,2),ip2(8,24)

```

```

common /mass/imas(3,14)
data ip1(1,0,0,-1,0,1,-1,0/
data (ip2(1,j),j=1,24) / -1,0,-2,1,-3,0,-3,-1,-2,-2,-1,-1,0,-1,3*1,0,1,-1,-2,0,-2,-1/
data (ip2(2,j),j=1,24) / -1,0,-2,1,-3,0,-3,-1,-2,-2,-1,-1,0,-1,1,0,1,-1,1,-2,-2,0,-2,-1/
data (ip2(3,j),j=1,24) / 0,1,1,2,0,3,-1,3,-2,2,-1,1,-1,0,1,-1,0,3*-1,0,2,-1,2/
data (ip2(4,j),j=1,24) / 0,1,1,2,0,3,-1,3,-2,2,-1,1,-1,0,0,-1,-1,-1,-2,-1,0,2,-1,2/
data (ip2(5,j),j=1,24) / 1,0,2,-1,3,0,3,1,2,2,1,1,0,1,-1,-1,-1,0,-1,1,2,0,2,1/
  data (ip2(6,j),j=1,24) / 1,0,2,-1,3,0,3,1,2,2,1,1,0,1,-1,0,-1,1,-1,2,2,0,2,1/
  data (ip2(7,j),j=1,24) / 0,-1,-1,-2,0,-3,1,-3,2,-2,1,-1,1,0,1,-1,0,3*1,0,-2,1,-2/
  data (ip2(8,j),j=1,24) / 0,-1,-1,-2,0,-3,1,-3,2,-2,1,-1,1,0,0,1,1,1,2,1,0,-2,1,-2/
data (imas(1,j),j=1,14) / 14,15,15,15,10*0/
data (imas(2,j),j=1,14) / 12,13,14,14,14,14,13,12,16,16,16,3*0/
data (imas(3,j),j=1,14) / 16,14,13,14,16,14,14,14,14,16,14,13,14,16/
end

```

```

c
c*****
c*****

```

```

c
c      definicoes e atribuicoes

```

```

c      definicao das matrizes

```

```

c      itela(500,500)      - matriz tela
c      irasc(2,14)        - matriz rascunho
c      itaux(500,500)     - matriz tela auxiliar
c      icum(500)          - vetor acumulador de massa
c      iam(50,3,5)        - matriz amina
c      iad(1000,3,14)     - matriz anidrido
c      iep(500,3,15)      - matriz epoxi
c      imga(50,800)       - matriz gerenciadora de agregados
c      ip1(4,2)           - matriz "pontos 1"- pos/mov.
c      ip2(8,24)          - matriz "pontos 2"- pos/mov.
c      ieocm(3)           - matriz escolha da ordem coloc.

```

```

c      dimensionando as matrizes e vetores

```

```

dimension ieocm(3)
common /glob/itela(500,500),irasc(2,14)
common /auxi/itaux(500,500),icum(500)
common /amin/iam(50,3,5)
common /anid/iad(1000,3,14)
common /epox/iep(500,3,15)
common /ptos/ip1(4,2),ip2(8,24)
common /agre/imga(50,800)
common /mass/imas(3,14)
c character*1 gra(12)
c character*1 telag(250,250)
real*8 w,x,rpar
integer*4 nruns,ncont,npar,ncc,ncr
c data gra/' ','c','o','+','c','o','n','c','o','n','c','o'
open(15,file='inputa',status='old')
open(16,file='parama',status='fresh')
open(17,file='telas',status='fresh')

```

```

open(18,file='para1',status='fresh')
open(19,file='para2',status='fresh')
open(20,file='para3',status='fresh')

ran=0
c
c#####
c#####
c
c      instrucoes e introducao de parametros
c
c      passo inicial : cabecalho e definicao do numero de runs total
c      (nruns) e do numero de runs apos o qual desvia-se o programa
c      para o calculo de parametros. introducao dos demais parametros
5 write(1,5000)
  read(15,1)nruns,npar,nam,nad,nep,ixmt,iymt,ikept,ini,ieoc,fat
  write(1,1015)nruns,npar,nam,nad,nep,ixmt,iymt,ikept,ini,ieoc,fat
  write(16,1015)nruns,npar,nam,nad,nep,ixmt,iymt,ikept,ini,ieoc,fat
c      desvio para o caso zero
  if(nruns)6000,6000,10
c      instrucoes de entrada
10 continue
c      calcula a "saturacao da rede" e a imprime
c      anuncia opcao de redefinicao
  call satur(nam,nad,nep,ixmt,iymt,ntpo,sat)
  write(1,5050)ntpo,sat
  write(16,1)"numero de pontos= ",ntpo," saturacao= ",sat
  do 15 l=1,iymt
  do 14 m=1,ixmt
    itela(m,l)=0
14 continue
15 continue
c      definindo parametros da quantidade de especies e
c      do avanco da reacao
  ram=nam
  rad=nad
  rep=nep
  ntm=nam+nad+nep
  rtm=ntm
  rpar=npar
  ncont=1
  nca=1
  ncr=0
  ncc=0
  nag=0
c      preenche as matrizes das especies com os numeros correspond.
  call nummat(nam,nad,nep)
c
c#####
c#####
c
c      colocacao

```

```

c
c      ieoc=1  coloc. consecut. de cada especie
c      ieoc=2  coloc. aleat. das m. disponiveis
c      if(ieoc-2)110,160,160
c
c      escolha de coloc=1: consecutiva:
c
c      entra-se com 3 numeros indicativos da ordem na colocacao
c      1- amina ; 2- anidrido ; 3 - epoxi
110 write(1,1020)
c      do 115 l=1,3
c          read(1,1000)ieocm(l)
115 continue
c      do 120 l=1,3
c          ia=ieocm(l)
c      escolhe a subrotina adequada a ordem escolhida
c      go to (130,140,150)ia
c      posicionamento das moleculas de amina
130 do 132 jk=1,nam
c          jak=jk
c          call posam(jak,ixmt,iytm,ini,ran,ikept,nruns,npar)
132 continue
c      go to 120
c      posicionamento das moleculas de anidrido
140 do 142 jk=1,nad
c          jak=jk
c          call posad(jak,ixmt,iytm,ini,ran,ikept,nruns,npar)
142 continue
c      go to 120
c      posicionamento das moleculas de epoxi
150 do 152 jk=1,nep
c          jak=jk
c          call posep(jak,ixmt,iytm,ini,ran,ikept,nruns,npar)
152 continue
120 continue
c      go to 190
c
c      escolha de coloc=2: aleatoria
c
c
160 write(1,1030)
c      call posal(ram,rad,rep,rtm,ixmt,iytm,ini,ran,ikept,nruns,npar)
c      ram=nam
c      rad=nad
c      rep=nep
c      rtm=ntm
190 continue
c      do 197 l=1,iytm
c          do 195 m=1,ixmt
c              ji=itela(m,l)+1
c              telag(m,l)=gra(ji)
c      195 continue
c      197 continue

```

```

c   do 199 j=1,iyzt
c   print *,(telag(i,j),i=1,ixzt)
c 199   continue
      write(*,5090)
c
c
c*****
c*****
c
c       movimentacao
c
c       comeco da movimentacao
c       fixa os parametros que definem qual especie sera movimentada.
200 idm=0
      rag=rtm+nag
      e1=ram/rag
      e2=(ram+rad)/rag
      e3=(ram+rad+rep)/rag
      call alea(ini,ran)
      if(ran-e1)400,400,490
c       movimentacao de uma amina
400 call movam(nam,nad,nep,ikept,ram,rad,rep,rtm,ncr,nca,idm,ia,ini,ran,nag,ixzt,iyzt)
      go to 300
490 if(ran-e2)500,500,590
c       movimentacao de um anidrido
500 call movad(nam,nad,nep,ikept,ram,rad,rep,rtm,ncr,nca,idm,ia,ini,ran,nag,ixzt,iyzt)
      go to 300
590 if(ran-e3)600,600,690
c       movimentacao de um epoxido
600 call movep(nam,nad,nep,ikept,ram,rad,rep,rtm,ncr,nca,idm,ia,ini,ran,nag,ixzt,iyzt)
      go to 300
c       movimentacao de um agregado
690 call movag(nam,nad,nep,ikept,ram,rad,rep,rtm,ncr,nca,idm,ia,ini,ran,nag,ixzt,iyzt)
c
c       a cada npar runs, desvia para 800, para calcular os
c       parametros
c
c   if(ram+rad+rep)5999,5999,300
300 w=(float(ncont))/rpar
      x=w-ncont/npar
      if(ncr.eq.ncc) goto 310
      ncc=ncr
      call paramc(ram,rad,rep,rtm,ncont,nag,ncr)
310 if(x)350,320,350
c 320   do 397 l=1,iyzt
c       do 395 m=1,ixzt
c         ji=itela(m,l)+1
c         telag(m,l)=gra(ji)
c 395   continue
c 397   continue
c   do 399 j=1,iyzt
c   write(17,*)(telag(i,j),i=1,ixzt)

```

```

C   print *,(telag(i,j),i=1,ixmt)
320 continue
    call param(ram,rad,rep,rtm,ncont,nag,ncr,nam,ixmt,iymt,nca)
    if(npar-nruns/2)349,350,350
349   rpar=rpar*fat
    npar=int(rpar)
350   ncont=ncont+1
    if(ncont-nruns)200,200,6000
c#####
c#####
c
c           "format's"
c
c
c
c
1000 format(i10)
1010 format(i10)
1015 format(1x,'nruns= ',i10,' npar= ',i10,' nmolec= ',3i4,' dim= ',2i5,' ikept= ',i4,2i5,f10.5)
5000 format(11x,/, '#####',/,/,/, '                               programa erpmc
5050 format(11x,/, ' num. de ptos na rede = ',i7,/,11x,' saturacao',f10.5,
    1/,11x,' redefine?(s/n)')
5090 format(/,11x,' colocacao terminada!')
1020 format(11x,' colocacao consecutiva           ',/,
    1'      entre com ordem de colocacao: 3 numeros (i3): ',/,
    2'      1- amina; 2- anidrido; 3- epoxi           ')
1030 format(11x,' colocacao aleatoria           ',/)
1040 format(11x,' colocacao determinada(via teclado) ',/)
c
c   #####
c   5999 print *, 'finalizacao por reacao de monomeros'
c   call param(ram,rad,rep,rtm,ncont,nag,ncr,nam,ixmt,iymt)
6000 call param(ram,rad,rep,rtm,ncont,nag,ncr,nam,ixmt,iymt,nca)
    end
c
c#####
c
c           fim do programa principal
c
c#####
c
c           subrotina satur
c           calcula a saturacao da rede:fracao de pontos ocupados
c           por moleculas sobre o total de pontos disponiveis
c
c
subroutine satur(nam,nad,nep,ixmt,iymt,ntpo,sat)
ntpo=nam*4+nad*13+nep*14
xtpo=ntpo
sat=float(ixmt*iymt)
sat=xtpo/sat
sat=sat*100.
return
end

```

```

c*****
c*****
c
c      subrotina nummat
c      numera as matrizes com os numeros dos atomos correspondentes,
c      estabelecendo os sitios ativos
c      0   espacos vazios
c      1   carbonos inertes
c      2   oxigenios inertes
c      3   espacos cheios:"fronteiras" e interior anidrido
c      4   carbonos ativos do epoxi
c      5   oxigenios ativos do epoxi
c      6   nitrogenios ativos
c      7   carbonos ativos do anidrido
c      8   oxigenios ativos do anidrido
c      9   nitrogenios desativados
c      10  carbonos inativos ou desativados
c      11  oxigenios inativos ou desativados
c
c      subroutine nummat(nam,nad,nep)
c      common /amin/iam(50,3,5)
c      common /anid/iad(1000,3,14)
c      common /epox/iep(500,3,15)
c      numeracao da matriz das aminas
c      do 10 l=1,nam
c      iam(l,1,2)=6
c      iam(l,1,3)=1
c      iam(l,1,4)=1
c      iam(l,1,5)=1
c      10 continue
c      numeracao da matriz dos anidridos
c      do 20 l=1,nad
c      iad(l,1,2)=7
c      do 25 i=3,8
c      iad(l,1,i)=1
c      25 continue
c      iad(l,1,9)=7
c      iad(l,1,10)=11
c      iad(l,1,11)=11
c      iad(l,1,12)=11
c      iad(l,1,13)=3
c      iad(l,1,14)=3
c      20 continue
c      numeracao da matriz dos epoxidos
c      do 30 l=1,nep
c      iep(l,1,2)=11
c      iep(l,1,3)=4
c      iep(l,1,4)=1
c      iep(l,1,5)=1
c      iep(l,1,6)=2
c      iep(l,1,7)=1

```



```

    iep(1,1,8)=1
    iep(1,1,9)=1
    iep(1,1,10)=1
    iep(1,1,11)=2
    iep(1,1,12)=1
    iep(1,1,13)=1
    iep(1,1,14)=4
    iep(1,1,15)=11
30 continue
    return
end

c#####
c#####
c
c      subrotina alea
c      gerador de um numero aleatorio uniformemente distribuido
c      entre 0 e 1
c
c      subroutine alea(ini,ran)
15 ini=iabs(899*ini)
    if(ini-32767)2,1,1
    1 ini=ini-32768*(ini/32768)
    2 continue
    ran=ini
    ran=ran/32767.
    if(ran-1.)3,15,3
    3 continue
    return
end

c#####
c#####
c
c      subrotina teste
c
c      subroutine teste(ini,ran,tst,itst)
    call alea(ini,ran)
    tst=-1.5+int(ran*4)
    itst=int(tst+2.5)
    return
end

c#####
c#####
c
c      subrotina alint
c      gera aleatorio inteiro entre -1 e 1
c
c      subroutine alint(ik,ran)
    ik=int(ran*3.)-1
    return
end

```

```

c#####
c#####
c
c      subrotina coordg
c      desloca a coordenada (ix,iy) para um sitio imediatamente
c      vizinho, aleatoriamente escolhido gerenciando tambem as
c      condicoes de contorno periodicas.
c
c      subroutine coordg(ixmt,iymt,ixb,iyb,i,j,ixs,iys)
c      common /glob/itela(500,500),irasc(2,14)
c      ixs=ixb+i
c      iys=iyb+j
c      if(ixs-1)15,20,10
c 10 if(ixs-ixmt)20,20,18
c 15 ixs=ixs+ixmt
c      go to 20
c 18 ixs=ixs-ixmt
c 20 if(iys-1)35,40,30
c 30 if(iys-iymt)40,40,38
c 35 iys=iys+iymt
c      go to 40
c 38 iys=iys-iymt
c 40 continue
c      return
c      end

```

```

c#####
c#####
c
c      subrotina posam
c      posicionamento aleatorio de uma molecula de amina
c
c      subroutine posam(jk,ixmt,iymt,ini,ran,ikept,nruns,npar)
c      common /glob/itela(500,500),irasc(2,14)
c      common /amin/iam(50,3,5)
c
c      posiciona um atomo de nitrogenio
c 15 call alea(ini,ran)
c      ix=int(ran*ixmt)+1
c      call alea(ini,ran)
c      iy=int(ran*iymt)+1
c
c      confere se o volume esta livre
c      if(itela(ix,iy))15,20,15
c
c      marca a matriz rascunho e a matriz tela
c 20 irasc(1,1)=ix
c      irasc(2,1)=iy
c      itela(ix,iy)=6
c
c      a partir da posicao do nitrogenio, posiciona os demais atomos
c      call defam(ix,iy,ird,ikept,nruns,ini,ran,ixmt,iymt)
c
c      redefinicao, caso seja impossivel prosseguir
c      ird=0 significa nao redefinir

```

```

c      ird<>0 significa redefinir
c      if(ird)15,30,15
c      30 continue
c      copia a matriz rascunho para a matriz da amina
c      do 120 l=1,4
c      iam(jk,2,l+1)=irasc(1,l)
c      iam(jk,3,l+1)=irasc(2,l)
c      120 continue
c      return
c      end

c#####
c#####
c
c      subrotina movam
c      movimenta, aleatoriamente, uma molecula de amina via
c      translacao-redefinicao
c
c      subroutine movam(nam,nad,nep,ikept,ram,rad,rep,rtm,ncr,nca,idm,ia,ini,ran,nag,ixmt,iymt)
c      common /glob/itela(500,500),irasc(2,14)
c      common /amin/iam(50,3,5)
c      common /anid/iad(1000,3,14)
c      common /epox/iep(500,3,15)
c      common /agre/imga(50,800)
c
c      parte i- movimentacao das moleculas
c
c      o movimento da amina e composto por translacao e redefinicao
c      kin=1
c      se a amina tiver sido chamada por rotina movag,
c      vai direto para a movimentacao de amina reagida
c      if(idm)10,10,299
c      verifica se a molecula sera movimentada ou nao
c      chama uma amina entre 1 e nam
c      10 call alea(ini,ran)
c      nae=1+int(ran#nam)
c      antes do movimento de translacao, "apagar" a amina
c      da matriz tela
c      call apagar(1,nae)
c      testa se a amina e ligada ou nao, ou seja, se , numa etapa
c      anterior, reagiu ou nao
c      if(iam(nae,1,1))300,20,300
c      opcao amina reagida: redefine em torno do carbono do epoxi
c      299 nae=ia
c      call apagar(1,nae)
c      300 ix=iam(nae,2,2)
c      iy=iam(nae,3,2)
c      procura atomo em torno do qual deve fazer redefinicao
c      ks=0
c      do 310 l=1,4
c      la=l
c      call viz(ix,iy,la,k,ixr,iyr,ixmt,iymt)

```

```

        if(k-10)310,305,310
305 ks=ks+1
        ixre=ixr
        iyre=iyr
310 continue
        if(ks-1)57,315,57
315 ixr=ixre
        iyr=iyre
c      recomposicao para restaurar a conectividade
320 irasc(1,1)=ix
        irasc(2,1)=iy
        irasc(1,2)=ixr
        irasc(2,2)=iyr
c      confirmacao do carbono ligado a amina
        do 325 l=1,nep
            if(iep(1,2,3)-ixr)327,326,327
326 if(iep(1,3,3)-iyr)327,331,327
327 if(iep(1,2,14)-ixr)325,328,325
328 if(iep(1,3,14)-iyr)325,331,325
325 continue
331 if(iep(1,1,1)-iam(nae,1,1))57,332,57
332 continue
        call recomp(ixmt,iytm,2)
c      aplica a redefinicao do nitrogenio em torno do carbono
c      do epoxi
        call coordg(ixmt,iytm,2*ixr,2*iyr,-ix,-iy,ixs,iys)
        if(itela(ixs,iys))57,60,57
c      prossegue, para o caso de aminas nao reagidas
20 kt=1
c
c      aqui comeca o movimento de translacao
40 ix=iam(nae,2,2)
        iy=iam(nae,3,2)
c      a partir da posicao original do nitrogenio, calcula uma
c      nova posicao para o mesmo atomo
        call alea(ini,ran)
        call alint(it,ran)
        call alea(ini,ran)
        call alint(jt,ran)
        call coordg(ixmt,iytm,ix,iy,it,jt,ixs,iys)
c      testa a condicao de volume livre na posicao escolhida
        if(itela(ixs,iys))50,60,50
50 if(kt-ikept)55,57,57
55 kt=kt+1
        go to 40
c      no caso de ser impossivel a movimentacao reescrever
c      a molecula na matriz tela
57 call escrev(1,nae,0,0,ixmt,iytm)
        go to 100
c      caso aceito o movimento, "marca" a matriz tela
60 irasc(1,1)=ixs
        irasc(2,1)=iys

```

```

        itela(ixs,iys)=iam(nae,1,2)
c      aqui comeca a etapa de redefinicao dos carbonos
call defam(it,jt,ird,ikept,nruns,ini,ran,ixmt,iytm)
c      retorno ao inicio, caso seja impossivel prosseguir
if(ird)57,80,57
c      copia a matriz rascunho para a matriz da amina
80 do 120 l=1,4
    iam(nae,2,l+1)=irasc(1,l)
    iam(nae,3,l+1)=irasc(2,l)
120 continue
    if(iam(nae,1,l))100,130,100
c      parte ii- verificacao da reacao
c
c      toma as coordenadas do sitio ativo: o nitrogenio
130 ix=iam(nae,2,2)
    iy=iam(nae,3,2)
c      inspeciona a natureza dos sitios vizinhos ao sitio ativo
do 140 l=1,4
    la=l
    call viz(ix,iy,la,k,ixs,iys,ixmt,iytm)
    if(k-4)140,150,140
140 continue
    go to 100
c      caso encontre um numero 4(carbono ativo do epoxi), procura
c      o numero do epoxi ao qual pertence este carbono.
150 do 160 l=1,nep
    if(iep(1,2,3)-ixs)170,180,170
180 if(iep(1,3,3)-iys)170,165,170
170 if(iep(1,2,14)-ixs)160,190,160
190 if(iep(1,3,14)-iys)160,230,160
160 continue
    go to 100
c      o carbono do l-esimo epoxido e um carbono-2:
c      desativar o carbono-2 do epoxido
c      ativar o oxigenio-1 do epoxido
c      marcar, na matriz epoxi, o indicativo do rompimento do
c      anel de oxirano 1-2-3
165 iep(1,1,3)=10
    iep(1,1,2)=5
    iep(1,2,1)=-1
    itela(iep(1,2,3),iep(1,3,3))=10
    itela(iep(1,2,2),iep(1,3,2))=5
    go to 250
c      o carbono do l-esimo epoxido e um carbono-13:
c      desativar o carbono-13 do epoxido
c      marcar, na matriz epoxi, o indicativo do rompimento do
c      anel de oxirano 12-13-14
230 iep(1,1,14)=10
    iep(1,1,15)=5
    iep(1,3,1)=-1
    itela(iep(1,2,14),iep(1,3,14))=10
    itela(iep(1,2,15),iep(1,3,15))=5

```

```

c      desativar o nitrogenio da amina
250 iam(nae,1,2)=9
      itela(iam(nae,2,2),iam(nae,3,2))=9
c      incrementar o contador de reacoes e decrementar os
c      contadores de amina e numero total de moleculas
      ncr=ncr+1
      ram=ram-1.
      rtm=rtm-1.
c      verifica se o epoxido envolvido ja reagira anteriormente
      if(iep(1,1,1))270,260,270
c      opcao epoxido nao reagido
c      tanto amina como epoxi devem receber o numero relativo ao numero do agregado
c      marca a matriz gerenciadora de moleculas na sua nca-esima
c      linha com o numero de coordenadas maximo(imga(nca,1)) e com
c      os indices relativos as especies e as moleculas do agregado.
260 iam(nae,1,1)=nca
      iep(1,1,1)=nca
      imga(nca,1)=4
      imga(nca,2)=1
      imga(nca,3)=nae
      imga(nca,4)=3
      imga(nca,5)=1
c      incrementa o contador de agregados e decrementa o contador de
c      epoxidos
      nca=nca+1
      rep=rep-1.
      rtm=rtm-1.
      nag=nag+1
      go to 100
c      opcao epoxido reagido
c      a amina deve receber o numero relativo ao agregado do epoxido
c      marca a matriz gerenciadora de moleculas na sua nca-esima
c      linha com o numero de coordenadas maximo(imga(nca,1)) e com
c      os indices relativos as especies e as moleculas do agregado.

270 k=iep(1,1,1)
      iam(nae,1,1)=k
      kl=imga(k,1)
      imga(k,kl+2)=1
      imga(k,kl+3)=nae
      imga(k,1)=kl+2
100 return
      end

```

```

c#####
c#####

```

```

c
c      subrotina defam
c      define uma molecula de amina colocando os atomos de
c      carbono vizinhos a uma posicao dada do nitrogenio
c
      subroutine defam(ix,iy,ird,ikept,nruns,ini,ran,ixmt,iymt)

```

```

common /glob/itela(500,500),irasc(2,14)
common /amin/iam(50,3,5)
c      kt e o contador usado para verificar se o numero de tentativas
c      supera ou nao o parametro de tolerancia ikept
      kt=1
c      ird=0 significa nao-redefinicao
c      ird<>0 significa redefinicao da molecula de amina
      ird=0
c      faz um loop sobre os carbonos
      do 120 k=2,4
c      chama um par de coordenadas para o k-esimo carbono
10 ix=irasc(1,1)
   iy=irasc(2,1)
   call alea(ini,ran)
   call alint(it,ran)
   call alea(ini,ran)
   call alint(jt,ran)
   call coordg(ixmt,iymt,ix,iy,it,jt,ixs,iys)
c      testa a condicao de volume livre na posicao escolhida
      if(itela(ixs,iys))40,30,40
40 if(kt-ikept)60,50,50
60 kt=kt+1
   go to 10
c      caso seja necessaria a redefinicao, atribui 1 a ird
c      e chama a subrotina para zerar a matriz tela
50 ird=1
   call zmt(1,k-1)
   go to 130
c      caso aceito o movimento, "marca" a matriz tela
30 irasc(1,k)=ixs
   irasc(2,k)=iys
   itela(ixs,iys)=1
120 continue
130 return
end

```

```

c*****
c*****

```

```

c
c      subrotina zmt
c      zera a matriz a partir da matriz rascunho, desde uma
c      posicao inicial izmti ate uma posicao final izmtf
c

```

```

subroutine zmt(izmti,izmtf)
common /glob/itela(500,500),irasc(2,14)
if(izmtf-izmti)20,5,5
5 do 10 l=izmti,izmtf
   ixz=irasc(1,l)
   iyz=irasc(2,l)
   itela(ixz,iyz)=0
10 continue
20 return

```

end

```
c*****
c*****
c
c      subrotina posal
c      posiciona, com selecao e colocacao aleatorias as moleculas
c      reagentes previamente definidas
c
c      subroutine posal(ram,rad,rep,rtm,ixmt,iymt,ini,ran,ikept,nruns,npar)
c      common /glob/itela(500,500),irasc(2,14)
c      common /amin/iam(50,3,5)
c      common /anid/iad(1000,3,14)
c      common /ptos/ip1(4,2),ip2(8,24)
c      common /epox/iep(500,3,15)
c      rtm=ram+rad+rep
c      in-especie e o numero da molecula selecionada
c      inam=0
c      inad=0
c      inep=0
10  if(rtm)12,100,12
c      cria uma "peneira" de selecao ponderada de moleculas
12  e1=ram/rtm
c      e2=(ram+rad)/rtm
c      call alea(ini,ran)
c
c      selecao de uma molecula de amina
c      if(ran-e1)20,20,25
20  inam=inam+1
c      jk=inam
c      posicionamento de uma molecula de amina
c      call posam(jk,ixmt,iymt,ini,ran,ikept,nruns,npar)
c      ram=ram-1.
c      rtm=rtm-1.
c      go to 10
c      selecao de uma molecula de anidrido
25  if(ran-e2)30,30,35
30  inad=inad+1
c      jk=inad
c      posicionamento de uma molecula de anidrido
c      call posad(jk,ixmt,iymt,ini,ran,ikept,nruns,npar)
c      rad=rad-1.
c      rtm=rtm-1.
c      go to 10
c      selecao de uma molecula de epoxi
35  inep=inep+1
c      jk=inep
c      posicionamento de uma molecula de epoxido
c      call posep(jk,ixmt,iymt,ini,ran,ikept,nruns,npar)
c      rep=rep-1.
c      rtm=rtm-1.
c      go to 10
```



```

100 return
    end
c
c!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
c!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
c
c          subrotina posad
c    posiciona aleatoriamente uma molecula de anidrido
c
c    subroutine posad(jk,ixmt,iymt,ini,ran,ikept,nruns,npar)
c    common /anid/iad(1000,3,14)
c    common /amin/iam(50,3,5)
c    common /epox/iep(500,3,15)
c    common /ptos/ip1(4,2),ip2(8,24)
c    common /glob/itela(500,500),irasc(2,14)
c    ird=0
c    posiciona o atomo de carbono 1
15 call alea(ini,ran)
    ix=int(ran*ixmt)+1
    call alea(ini,ran)
    iy=int(ran*iymt)+1
c    confere se o volume esta livre
    if(itela(ix,iy))15,20,15
c    marca a matriz rascunho e a matriz tela
20 irasc(1,1)=ix
    irasc(2,1)=iy
    itela(ix,iy)=7
c
c    a partir da colocacao do ponto, chama a rotina de definicao
c    call defad(ix,iy,ird,jk,ini,ran,ikept,nruns,ixmt,iymt)
c    recolocacao, caso seja impossivel prosseguir
    if(ird)15,30,15
c    copia a matriz rascunho para a matriz do anidrido
30 do 120 l=1,13
    iad(jk,2,l+1)=irasc(1,l)
    iad(jk,3,l+1)=irasc(2,l)
120 continue
    return
    end

c!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
c!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
c
c          subrotina defad
c    define a molecula de anidrido, com base
c    na matriz de pontos 2, a partir do carbono 1
c
c    subroutine defad(ix,iy,ird,jk,ini,ran,ikept,nruns,ixmt,iymt)
c    common /glob/itela(500,500),irasc(2,14)
c    common /ptos/ip1(4,2),ip2(8,24)
c    common /anid/iad(1000,3,14)
c    kt e o contador usado para verificar se o numero de tentativas

```

```

c      supera ou nao o parametro de tolerancia ikept
      kt=1
c      ird=0 significa nao-redefinicao
c      ird<>0 significa redefinicao da molecula de anidrido
      ird=0
10 call alea(ini,ran)
c      chama um aleatorio (iand) entre 1 e 8
      iand=1+int(ran*8.)
c      a definicao do anidrido e feita com base nas coordenadas do c-1
c      ix e iy e fazendo-se um loop sobre os 10 atomos restantes
      do 100 l=2,13
        la=l
        call coordg(ixmt,iymt,ix,iy,ip2(iand,2*la-3),ip2(iand,2*la-2),irasc(1,la),irasc(2,la))
        ixts=irasc(1,l)
        iyts=irasc(2,l)
c      verificar condicao de volume livre
        if(itela(ixts,iyts))40,80,40
c      volume ocupado
40 if(kt-ikept)60,50,50
60 kt=kt+1
      call zmt(2,l-1)
      go to 10
c      caso seja necessaria a redefinicao, atribui 1 a ird
c      e chama a subrotina para zerar a matriz tela
50 ird=1
      call zmt(1,l-1)
      go to 130
c      volume livre
c      caso aceite o movimento, "marca" a matriz tela
80 itela(ixts,iyts)=iad(jk,l,l+1)
100 continue
130 return
      end

```

```

c*****
c*****

```

```

c
c      subrotina posep
c      posiciona, aleatoriamente, uma molecula de epoxi
c
c      subroutine posep(jk,ixmt,iymt,ini,ran,ikept,nruns,npar)
c      common /glob/itela(500,500),irasc(2,14)
c      common /amin/iam(50,3,5)
c      common /anid/iad(1000,3,14)
c      common /epox/iep(500,3,15)
c      common /ptos/ip1(4,2),ip2(8,24)
c      posiciona o atomo de carbono 3
15 call alea(ini,ran)
      ix=int(ran*ixmt)+1
      call alea(ini,ran)
      iy=int(ran*iymt)+1
c      confere se o volume esta livre

```

```

        if(itela(ix,iy))15,20,15
c      marca a matriz rascunho e a matriz tela
c      o atomo de referencia para a colocacao do epoxi e o carbono 3
20 irasc(1,3)=ix
   irasc(2,3)=iy
   itela(ix,iy)=1
c      a partir da posicao do carbono 3, posiciona os demais atomos
c      kt e uma constante de teste
   kt=1
30 ix=irasc(1,3)
   iy=irasc(2,3)
   call teste(ini,ran,tst,itst)
   vt=tst
c      chama uma linha da matriz pontos1 para definir
c      o primeiro atomo de oxigenio
   call pontos1(itst,ix,iy,ixmt,iymt)
c      izi e izf sao indices para eventual zeragem da matriz
   izi=3
   izf=3
c      testa a condicao de volume livre na posicao escolhida
   if(itela(ix,iy))50,40,50
50 if(kt-ikept)60,70,70
60 kt=kt+1
   go to 30
c      se for impossivel a movimentacao, zerar a matriz tela
70 call zmt(3,3)
   go to 15
c      caso aceito o movimento, "marca" a matriz tela
40 irasc(1,1)=ix
   irasc(2,1)=iy
   itela(ix,iy)=11
c      colocando o segundo atomo de carbono
   kx=1
80 ix=irasc(1,3)
   iy=irasc(2,3)
   call teste(ini,ran,tst,itst)
c      a comparacao de tst com vt deve-se ao fato de que a
c      colocacao do carbono nao pode ser diametralmente
c      oposta ao oxigenio, sob pena de desfazer a estrutura
c      do anel de oxirano
   if(vt-tst)100,80,100
100 if(vt+tst)110,80,110
110 call pontos1(itst,ix,iy,ixmt,iymt)
c      izi e izf sao indices para eventual zeragem da matriz
   izi=1
   izf=3
c      testa a condicao de volume excluido
   if(itela(ix,iy))120,130,120
c      ird=1 significa redefinir a molecula
120 ird=1
   if(kx-ikept)81,51,51
81 kx=kx+1

```

```

      go to 80
51 call zmt(1,1)
      go to 50
130 irasc(1,2)=ix
      irasc(2,2)=iy
      itela(ix,iy)=4
c      coloca os atomos da cadeia linear
      kx=1
      ix=irasc(1,3)
      iy=irasc(2,3)
      do 200 k=4,13
c      colocando o k-esimo atomo
140 ix=irasc(1,k-1)
      iy=irasc(2,k-1)
      call teste(ini,ran,tst,itst)
      call pontos1(itst,ix,iy,ixmt,iymt)
c      izi e izf sao indices para eventual zeragem da matriz
      izi=1
      izf=k-1
c      testa volume livre
      if(itela(ix,iy))150,160,150
150 if(kx-ikept)141,145,145
141 kx=kx+1
      go to 140
145 call zmt(1,2)
      call zmt(4,izf)
      go to 50
c      marca a matriz tela
160 irasc(1,k)=ix
      irasc(2,k)=iy
      itela(ix,iy)=iep(jk,1,k+1)
      in=iep(jk,1,k+1)
      kx=1
200 continue
      vt=tst
      kx=1
c      colocando o xiv atomo: o oxigenio do segundo anel
210 ix=irasc(1,12)
      iy=irasc(2,12)
      call teste(ini,ran,tst,itst)
      if(vt-tst)215,210,215
215 if(vt+tst)230,210,230
230 call pontos1(itst,ix,iy,ixmt,iymt)
c      izi e izf sao indices para eventual zeragem da matriz
      izi=1
      izf=13
c      testa a condicao de volume livre
      if(itela(ix,iy))240,250,240
240 if(kx-ikept)211,212,212
211 kx=kx+1
      go to 210
212 continue

```

```

    call zmt(1,2)
    call zmt(4,13)
    go to 50
c      em nao havendo sobreposicao, marca a matriz tela
250 irasc(1,14)=ix
    irasc(2,14)=iy
    itela(ix,iy)=11
c      transcricao
do 260 l=1,14
    iep(jk,2,l+1)=irasc(1,l)
    iep(jk,3,l+1)=irasc(2,l)
260 continue
    return
    end

c
c*****
c*****
c
c      subrotina pontos1
subroutine pontos1(itst,ix,iy,ixmt,iymt)
common /ptos/ipl(4,2),ip2(8,24)
common /glob/itela(500,500),irasc(2,14)
i=ipl(itst,1)
j=ipl(itst,2)
call coordq(ixmt,iymt,ix,iy,i,j,ixs,iys)
ix=ixs
iy=iys
return
end

c*****
c*****
c
c      subrotina apagar
c      apaga uma molecula da matriz tela
c
subroutine apagar(nie,nim)
common /glob/itela(500,500),irasc(2,14)
common /amin/iam(50,3,5)
common /anid/iad(1000,3,14)
common /epox/iep(500,3,15)
if(nie-2)10,20,30
c      nie=1 escolha de uma amina
10 do 15 l=1,4
    ixa=iam(nim,2,l+1)
    iya=iam(nim,3,l+1)
    itela(ixa,iya)=0
15 continue
go to 40
c      nie=2 escolha de um anidrido

```

```

20 do 25 l=1,13
   ixa=iad(nim,2,l+1)
   iya=iad(nim,3,l+1)
   itela(ixa,iya)=0
25 continue
   go to 40
c   nie=3 escolha de um epoxido
30 do 35 l=1,14
   ixa=iep(nim,2,l+1)
   iya=iep(nim,3,l+1)
   itela(ixa,iya)=0
35 continue
40 return
   end

c#####
c#####
c
c       subrotina escrev
c       reescreve uma molecula na matriz tela

subroutine escrev(nie,nim,it,jt,ixmt,iymt)
common /glob/itela(500,500),irasc(2,14)
common /amin/iam(50,3,5)
common /anid/iad(1000,3,14)
common /epox/iep(500,3,15)
if(nie-2)10,20,30
c   nie=1 escolha de uma amina
10 do 15 l=1,4
   la=l
   call coordg(ixmt,iymt,iam(nim,2,la+1),iam(nim,3,la+1),it,jt,ixa,iya)
   iam(nim,3,l+1)=iya
   iam(nim,2,l+1)=ixa
   itela(ixa,iya)=iam(nim,1,l+1)
15 continue
   go to 40
c   nie=2 escolha de um anidrido
20 do 25 l=1,13
   la=l
   call coordg(ixmt,iymt,iad(nim,2,la+1),iad(nim,3,la+1),it,jt,ixa,iya)
   iad(nim,2,l+1)=ixa
   iad(nim,3,l+1)=iya
   itela(ixa,iya)=iad(nim,1,l+1)
25 continue
   go to 40
c   nie=3 escolha de um epoxido
30 do 35 l=1,14
   la=l
   call coordg(ixmt,iymt,iep(nim,2,la+1),iep(nim,3,la+1),it,jt,ixa,iya)
   iep(nim,2,l+1)=ixa
   iep(nim,3,l+1)=iya
   itela(ixa,iya)=iep(nim,1,l+1)

```

```

35 continue
40 return
end

```

```

c*****
c*****

```

```

c
c      subrotina viz
c      inspeciona a vizinhanca de um sitio ativo,
c      verificando a natureza e as coordenadas de
c      atomos nela presentes
c

```

```

subroutine viz(ix,iy,l,k,ixs,iys,ixmt,iymt)
common /glob/itela(500,500),irasc(2,14)
if(l-2)15,20,30
c      inspeciona o sitio a ix e iy+1
15 call coordg(ixmt,iymt,ix,iy,0,1,ixs,iys)
k=itela(ixs,iys)
go to 100
c      inspeciona o sitio a ix+1 e iy
20 call coordg(ixmt,iymt,ix,iy,1,0,ixs,iys)
k=itela(ixs,iys)
go to 100
30 if(l-3)35,35,40
c      inspeciona o sitio a ix e iy-1
35 call coordg(ixmt,iymt,ix,iy,0,-1,ixs,iys)
k=itela(ixs,iys)
go to 100
c      inspeciona o sitio a ix-1 e iy
40 call coordg(ixmt,iymt,ix,iy,-1,0,ixs,iys)
k=itela(ixs,iys)
100 return
end

```

```

c*****
c*****

```

```

c
c      subrotina movad
c      movimentacao de uma molecula de anidrido
c      via translacao-redefinicao
c

```

```

subroutine movad(nam,nad,nep,ikept,ram,rad,rep,rtm,ncr,nca,idm,ia,ini,ran,nag,ixmt,iymt)
common /glob/itela(500,500),irasc(2,14)
common /amin/iam(50,3,5)
common /anid/iad(1000,3,14)
common /epox/iep(500,3,15)
common /agre/inga(50,800)
common /ptos/ip1(4,2),ip2(8,24)

```

```

c
c      parte i- movimentacao das moleculas
c
c      o movimento do anidrido e composto

```

```

c      por translacao e redefinicao
      kin=1
c      verifica se a molecula sera movimentada ou apenas testada,
c      quanto a reacao. idm>0 significa ir direto para a parte de
c      teste de reacao. isto ocorre quando esta subrotina e chamada
c      via movag-movimentacao de agregados
      if(idm)10,10,125
c      a molecula sera movimentada
c      chama um anidrido entre i e nad
10 call alea(ini,ran)
      nade=i+int(ran#nad)
c      testa se o anidrido ja reagiu ou nao, numa etapa anterior
c      para anidridos reagidos, testa vizinhanca dos oxigenios ativos
      if(iad(nade,1,1))325,20,325
c      prossegue, para o caso de anidridos nao reagidos
20 kt=1
c      antes do movimento de translacao, "apagar" o anidrido
c      da matriz tela
      call apagar(2,nade)
c      aqui comeca o movimento de translacao: translaciona
c      primeiro o carbono i e redefine o anidrido em torno
c      das novas coordenadas deste
40 ix=iad(nade,2,2)
      iy=iad(nade,3,2)
      call alea(ini,ran)
      call alint(it,ran)
      call alea(ini,ran)
      call alint(jt,ran)
      call coordq(ixmt,iymt,ix,iy,it,jt,ixs,iys)
c      testa a condicao de volume livre na posicao escolhida
      if(itela(ixs,iys))50,60,50
50 if(kt-ikept)55,57,57
55 kt=kt+1
      go to 40
c      no caso de ser impossivel a movimentacao, reescrever
c      na matriz tela as coordenadas anteriores da molecula
57 call escrev(2,nade,0,0,ixmt,iymt)
      go to 800
c      caso aceito o movimento, "marca" a matriz tela.
60 irasc(1,1)=ixs
      irasc(2,1)=iys
      itela(ixs,iys)=7
c      aqui comeca a etapa de redefinicao
      call defad(ixs,iys,ird,nade,ini,ran,ikept,nruns,ixmt,iymt)
c      retorno ao inicio, caso seja impossivel prosseguir
      if(ird)57,80,57
c      copia a matriz rascunho para a matriz do anidrido
80 do 120 l=1,13
      iad(nade,2,l+1)=irasc(1,l)
      iad(nade,3,l+1)=irasc(2,l)
120 continue
      go to 130

```



```

c
c     parte ii-verificacao da reacao
c
c     para anidridos escolhidos externamente a subrotina
c     movad(por exemplo escolhidos via movag) atribui o
c     numero relativo a molecula
125 nade=ia
    go to 325
c
c     toma as coordenadas de um dos sitios ativos: o carbono 1
c
130 ix=iad(nade,2,2)
    iy=iad(nade,3,2)
c     inspeciona a natureza dos sitios vizinhos ao sitio ativo
do 140 l=1,4
    la=l
    call viz(ix,iy,la,k,ixs,iys,ixmt,iymt)
    if(k-5)140,150,140
c     se houver um oxigenio ativo de epoxi nas vizinhancas,
140 continue
c     define a reacao, indo para a linha 150
c
c
c     toma as coordenadas de um dos sitios ativos:o carbono 8
c
230 ix=iad(nade,2,9)
    iy=iad(nade,3,9)
c     inspeciona a natureza dos sitios vizinhos ao sitio ativo
do 240 l=1,4
    la=l
    call viz(ix,iy,la,k,ixs,iys,ixmt,iymt)
    if(k-5)240,250,240
c     se houver um oxigenio ativo de epoxi nas vizinhancas,
c     define a reacao, indo para a linha 250
240 continue
    go to 800
325 if(iad(nade,1,10)-8)425,330,425
c
c     toma as coordenadas de um dos sitios ativos:o oxigenio 9
c
330 ix=iad(nade,2,10)
    iy=iad(nade,3,10)
c     inspeciona a natureza dos sitios vizinhos ao sitio ativo
do 340 l=1,4
    la=l
    call viz(ix,iy,la,k,ixs,iys,ixmt,iymt)
    if(k-4)340,350,340
c     se houver um carbono ativo de epoxi nas vizinhancas,
c     define a reacao, indo para a linha 350
340 continue
425 if(iad(nade,1,11)-8)525,430,525
c

```

```

c      toma as coordenadas de um dos sitios ativos:o oxigenio 10
c
430 ix=iad(nade,2,11)
    iy=iad(nade,3,11)
c      inspeciona a natureza dos sitios vizinhos ao sitio ativo
do 440 l=1,4
    la=l
    call viz(ix,iy,la,k,ixs,iys,ixmt,iymt)
    if(k-4)440,350,440
c      se houver um carbono ativo de epoxi nas vizinhancas,
c      define a reacao, indo para a linha 350
440 continue
525 if(iad(nade,1,12)-8)800,530,800
c
c      toma as coordenadas de um dos sitios ativos: o oxigenio 11
c
530 ix=iad(nade,2,12)
    iy=iad(nade,3,12)
c      inspeciona a natureza dos sitios vizinhos ao sitio ativo
do 540 l=1,4
    la=l
    call viz(ix,iy,la,k,ixs,iys,ixmt,iymt)
    if(k-4)540,350,540
c      se houver um carbono ativo de epoxi nas vizinhancas,
c      define a reacao, indo para a linha 350
540 continue
    go to 800
c
c
c      reacao entre o carbono 1 e um oxigenio de epoxi
c
150 continue
c      busca a qual epoxi pertence o oxigenio ativo
do 170 l=1,nep
    if(iep(l,2,2)-ixs)160,155,160
155 if(iep(l,3,2)-iys)160,175,160
160 if(iep(l,2,15)-ixs)170,165,170
165 if(iep(l,3,15)-iys)170,185,170
170 continue
    go to 800
c      o oxigenio do l-esimo epoxi e do tipo oxigenio 1
175 iep(l,1,2)=11
    iep(l,2,1)=1
    itela(iep(l,2,2),iep(l,3,2))=11
    go to 187
c      o oxigenio do l-esimo epoxi e do tipo oxigenio 14
185 iep(l,1,15)=11
    iep(l,3,1)=1
    itela(iep(l,2,15),iep(l,3,15))=11
c      a reacao do carbono ativo do anidrido provoca rompimento
c      da ligacao c1-o10 e subsequente rearranjo das posicoes
c      e redefinicao dos sitios ativos.

```

```

c
c      tenta translacionar 011 para uma nova posicao. sendo impossivel
c      ele e mantido na posicao original
187 do 188 j=1,13
      irasc(1,j)=iad(nade,2,j+1)
      irasc(2,j)=iad(nade,3,j+1)
188 continue
      call recomp(ixmt,iymt,13)
      call trans(8,1,8,1,2,11,nade,ixmt,iymt)
c      tenta translacionar 010 para uma nova posicao. sendo impossivel
c      ele e mantido na posicao original
      call trans(8,1,8,7,2,10,nade,ixmt,iymt)
c      tenta translacionar 09 para uma nova posicao. sendo impossivel
c      ele e mantido na posicao original
      call trans(11,1,1,2,2,9,nade,ixmt,iymt)
      go to 333

c
c      reacao entre o carbono 8 e um oxigenio de epoxi
c
250 continue
c      busca a qual epoxi pertence o oxigenio ativo
      do 270 l=1,nep
        if(iep(1,2,2)-ixs)260,255,260
255 if(iep(1,3,2)-iys)260,275,260
260 if(iep(1,2,15)-ixs)270,265,270
265 if(iep(1,3,15)-iys)270,285,270
270 continue
      go to 800
c      o oxigenio do l-esimo epoxi e do tipo oxigenio 1
275 iep(1,1,2)=11
      iep(1,2,1)=1
      itela(iep(1,2,2),iep(1,3,2))=11
      go to 287
c      o oxigenio do l-esimo epoxi e do tipo oxigenio 14
285 iep(1,1,15)=11
      iep(1,3,1)=1
      itela(iep(1,2,15),iep(1,3,15))=11
c      a reacao do carbono ativo do anidrido provoca rompimento
c      da ligacao c1-o10 e subsequente rearranjo das posicoes
c      e redefinicao dos sitios ativos.
c
c      tenta translacionar 09 para uma nova posicao. sendo impossivel
c      ele e mantido na posicao original
287 do 288 j=1,13
      irasc(1,j)=iad(nade,2,j+1)
      irasc(2,j)=iad(nade,3,j+1)
288 continue
      call recomp(ixmt,iymt,13)
      call trans(8,1,1,8,2,9,nade,ixmt,iymt)
c      tenta translacionar 010 para uma nova posicao. sendo impossivel
c      ele e mantido na posicao original
      call trans(8,1,1,2,2,10,nade,ixmt,iymt)

```

```

c      tenta translacionar O11 para uma nova posicao. sendo impossivel
c      ele e mantido na posicao original
call trans(11,1,0,7,2,11,nade,ixmt,iyzt)
c
c      alteram-se os parametros relativos a sitios ativos,
c      numero do agregado,numero de moleculas do anidrido,
c      numero total de moleculas, contagem da reacao e
c      gerenciamento dos agregados.
c
333 iad(nade,1,2)=10
    iad(nade,1,9)=10
    itela(iad(nade,2,2),iad(nade,3,2))=10
    itela(iad(nade,2,9),iad(nade,3,9))=10
    k=iep(1,1,1)
    iad(nade,1,1)=k
    rad=rad-1.
    rtm=rtm-1.
    ncr=ncr+1
    kl=imga(k,1)
    imga(k,kl+2)=2
    imga(k,kl+3)=nade
    imga(k,1)=kl+2
go to 325
c
c      reacao entre oxigenio de anidrido e carbono ativo
c      de epoxi
c
350 continue
c      pesquisa a natureza do carbono ativo e a qual epoxi pertence
do 370 l=1,nep
    if(iep(1,2,3)-ixs)360,355,360
355 if(iep(1,3,3)-iys)360,375,360
360 if(iep(1,2,14)-ixs)370,365,370
365 if(iep(1,3,14)-iys)370,385,370
370 continue
go to 800
c      o carbono do l-esimo epoxi e do tipo 3
375 iep(1,1,3)=10
    iep(1,1,2)=5
    iep(1,2,1)=-1
    itela(iep(1,2,3),iep(1,3,3))=10
    itela(iep(1,2,2),iep(1,3,2))=5
go to 390
c      o carbono do l-esimo epoxi e do tipo 14
385 iep(1,1,14)=10
    iep(1,1,15)=5
    iep(1,3,1)=-1
    itela(iep(1,2,14),iep(1,3,14))=10
    itela(iep(1,2,15),iep(1,3,15))=5
390 iad(nade,1,10)=11
    iad(nade,1,11)=11
    iad(nade,1,12)=11

```

```

itela(iad(nade,2,10),iad(nade,3,10))=11
itela(iad(nade,2,11),iad(nade,3,11))=11
itela(iad(nade,2,12),iad(nade,3,12))=11
c   verifica se o epoxi ja reagiu anteriormente
if(iep(1,1,1))395,410,395
c   opcao epoxi reagido anteriormente: o numero do agregado formado
c   e escolhido entre o numero do epoxi e o do anidrido
c   iek e o indice do agregado que contem o epoxi
c   iak e o indice do agregado que contem o anidrido
395 iek=iep(1,1,1)
    iak=iad(nade,1,1)
    imle=imga(iek,1)
    imla=imga(iak,1)
    if(iek-iak)397,412,405
c   iek < iak: os indices atribuidos sao do agregado iek
397 call ieiak(imla,iak,imle,iek,nag)
    go to 412
c   iak < iek: os indices atribuidos sao do agregado iak
405 call ieiak(imle,iek,imla,iak,nag)
    go to 412
c   opcao epoxi nao reagido anteriormente: o indice do agregado e
c   o do anidrido. modificam-se os demais parametros.
410 continue
    k=iad(nade,1,1)
    iep(1,1,1)=k
    k1=imga(k,1)
    imga(k,k1+2)=3
    imga(k,k1+3)=1
    imga(k,1)=k1+2
    rep=rep-1.
    rtm=rtm-1.
412 ncr=ncr+1
800 return
end

```

```

c*****
c*****

```

```

c
c   subrotina ieiak
c   gerencia a reacao agregado-agregado: transfere
c   os elementos do kk-esimo agregado para o kkk-esimo
c   que absorve o primeiro. apaga o agregado kk-esimo
c

```

```

subroutine ieiak(ka,kk,kb,kkk,nag)
common /amin/iam(50,3,5)
common /anid/iad(1000,3,14)
common /epox/iep(500,3,15)
common /agre/imga(50,800)
do 10 jc=2,ka,2
ide=imga(kk,jc)
idm=imga(kk,jc+1)

```

```

    if(idm-2)15,20,25
15 iam(idm,1,1)=kkk
    go to 30
20 iad(idm,1,1)=kkk
    go to 30
25 iep(idm,1,1)=kkk
30 imga(kkk, kb+jc)=imga(kk, jc)
    imga(kkk, kb+jc+1)=imga(kk, jc+1)
    imga(kk, jc)=0
    imga(kk, jc+1)=0
10 continue
    imga(kkk, 1)=imga(kkk, 1)+imga(kk, 1)
    imga(kk, 1)=0
    nag=nag-1
    return
end

```

```

c*****
c*****

```

```

subroutine trans(l,ma,mb,mc,md,me,nade,ixmt,iymt)
common /glob/itela(500,500),irasc(2,14)
common /anid/iad(1000,3,14)
ix=2*irasc(ma,mb)-irasc(ma,mc)
iy=2*irasc(md,mb)-irasc(md,mc)
itela(iad(nade,ma+1,me+1),iad(nade,md+1,me+1))=0
call coordg(ixmt,iymt,ix,iy,0,0,ixs,iys)
if(itela(ixs,iys))20,10,20
10 irasc(ma,me)=ixs
    irasc(md,me)=iys
    iad(nade,ma+1,me+1)=ixs
    iad(nade,md+1,me+1)=iys
20 itela(irasc(ma,me),irasc(md,me))=1
    iad(nade,1,me+1)=1
    return
end

```

```

c*****
c*****

```

```

c      subrotina recomp
c      restaura a conetividade da molecula na matriz rascunho
c

```

```

subroutine recomp(ixmt,iymt,nat)
common /glob/itela(500,500),irasc(2,14)
max=irasc(1,1)
do 10 l=2,nat
    if(irasc(l,1)-max)10,10,5
5    max=irasc(l,1)
10 continue

```

```

c
    may=irasc(2,1)
do 20 l=2,nat

```

```

        if(irasc(2,1)-may)20,20,15
15    may=irasc(2,1)
20    continue
C
    mix=irasc(1,1)
    do 30 l=2,nat
        if(irasc(1,1)-mix)25,30,30
25    mix=irasc(1,1)
30    continue
C
    miy=irasc(2,1)
    do 40 l=2,nat
        if(irasc(2,1)-miy)35,40,40
35    miy=irasc(2,1)
40    continue
C
    if(max-mix-ixmt/2)50,45,45
45    do 48 l=1,nat
        if(irasc(1,1)-ixmt/2)47,47,48
47    irasc(1,1)=irasc(1,1)+ixmt
48    continue
50    if(may-miy-iymt/2)60,55,55
55    do 58 l=1,nat
        if(irasc(2,1)-iymt/2)57,57,58
57    irasc(2,1)=irasc(2,1)+iymt
58    continue
60    continue
        return
    end
C
C*****
C*****
C
C        subrotina movep
C        movimenta uma molecula de epoxido mediante translacao
C        e algoritmo de verdier-stockmayer. apos, verifica
C        se ha ou nao reacao.
C
subroutine movep(nam,nad,nep,ikept,ram,rad,rep,rtm,ncr,nca,idm,ia,ini,ran,nag,ixmt,iymt)
common /glob/itela(500,500),irasc(2,14)
common /amin/iam(50,3,5)
common /anid/iad(1000,3,14)
common /epox/iep(500,3,15)
common /agre/imga(50,800)
common /ptos/ip1(4,2),ip2(8,24)
C
C        parte i- movimentacao das moleculas
C
C        o movimento do epoxido e composto por translacao
C        e movimentacao da molecula(verdier-stockmayer)
kin=1
C        verifica se a molecula sera movimentada ou apenas testada,

```

```

c      quanto a reacao. idm>0 significa ir direto para a parte de
c      teste de reacao. isto ocorre quando esta subrotina e chamada
c      via movag- movimentacao de agregados
      if(idm)10,10,71
c      a molecula sera movimentada
c      chama um epoxido entre 1 e nep
10 call alea(ini,ran)
      nepe=1+int(ran*nep)
c      testa se o epoxido ja reagiu ou nao, numa etapa anterior
      if(iep(nepe,1,1))70,20,70
c      se o epoxi ja houver reagido, nao ha' translacao,
c      mas pode haver movimentacao pelo algoritmo de verdier-
c      stockmayer.
c
c      prossegue, para o caso de epoxidos nao reagidos
20 kt=1
c      antes do movimento de translacao, apagar o epoxido da
c      matriz tela
      call apagar(3,nepe)
c      aqui comeca o movimento de translacao: translaciona
c      a molecula como um todo, testando as condicoes
c      de volume excluido.
40 call alea(ini,ran)
      call alint(it,ran)
      call alea(ini,ran)
      call alint(jt,ran)
      do 45 l=1,14
          ix=iep(nepe,2,l+1)
          iy=iep(nepe,3,l+1)
          call coordg(ixmt,iymt,ix,iy,it,jt,ixs,iys)
          if(itela(ixs,iys))50,60,50
c      a nova coordenada e desimpedida. grava-se na matriz rascunho.
60 irasc(1,l)=ixs
      irasc(2,l)=iys
      go to 45
c      ha sobreposicao: pesquisa-se sobre a redefinicao
50 if(kt-ikept)55,57,57
55 kt=kt+1
      go to 40
57 call escrev(3,nepe,0,0,ixmt,iymt)
      go to 70
45 continue
      do 65 l=1,14
          iep(nepe,2,l+1)=irasc(1,l)
          iep(nepe,3,l+1)=irasc(2,l)
          itela(iep(nepe,2,l+1),iep(nepe,3,l+1))=iep(nepe,1,l+1)
65 continue
c      inicia o algoritmo de verdier-stockmayer
      go to 70
71 nepe=ia
70 continue
      call alea(ini,ran)

```



```

do 83 l=1,14
  irasc(1,l)=iep(nepe,2,l+1)
  irasc(2,l)=iep(nepe,3,l+1)
83 continue
  call recomp(ixmt,iymt,14)
c
c   seleciona qual atomo "sofrera" o movimento
c
c   ik=1+int(ran#14.)
  ik=1+int(ran#14.)
  if(ik-3)80,111,75
c
c   selecao dos atomos 1 ou 2
c
80 if(iep(nepe,2,1))82,81,89
82 if(ik-2)81,89,81
81 ixc3=irasc(1,3)
  iyc3=irasc(2,3)
c   chama a subrotina do algoritmo
  call mavs(irasc(1,ik),irasc(2,ik),ixc3,iyc3,ixc3,iyc3,ixmt,iymt)
  go to 95
75 if(ik-12)85,114,90
c
c   seleciona os atomos 13 ou 14
c
89 ik=14
90 if(iep(nepe,3,1))92,91,111
92 if(ik-13)91,111,91
91 ixcl2=irasc(1,12)
  iycl2=irasc(2,12)
c   chama a subrotina do algoritmo
  call mavs(irasc(1,ik),irasc(2,ik),ixcl2,iycl2,ixcl2,iycl2,ixmt,iymt)
  go to 95
c
c   seleciona os atomos 4-11
c
85 ixa=irasc(1,ik-1)
  iya=irasc(2,ik-1)
  ixp=irasc(1,ik+1)
  iyp=irasc(2,ik+1)
c
c   chama a subrotina do algoritmo
  call mavs(irasc(1,ik),irasc(2,ik),ixa,iya,ixp,iyp,ixmt,iymt)
  go to 95
c
c   selecao do atomo de numero 3
c
111 if(iep(nepe,2,1))114,112,114
112 call mavsmo(irasc(1,1),irasc(2,1),irasc(1,2),irasc(2,2),irasc(1,3),irasc(2,3),irasc(1,4),irasc(2,4),i
  go to 95
c
c   selecao do atomo de numero 12
c

```

```

114 if(iep(nepe,3,1))95,115,95
115 call mavsmo(irasc(1,14),irasc(2,14),irasc(1,13),irasc(2,13),irasc(1,12),irasc(2,12),irasc(1,11),irasc
c     teste da nova posicao
c     copia a matriz rascunho para a matriz do epoxi
95 do 120 l=1,14
    la=l
    call coordg(ixmt,iytm,irasc(1,la),irasc(2,la),0,0,iepx,iepy)
    iep(nepe,2,l+1)=iepx
    iep(nepe,3,l+1)=iepy
120 continue
c
c     parte ii- verificacao da reacao
c
c     para epoxidos escolhidos externamente a subrotina movep
c     (escolhidos, por exemplo, via movag), atribui o numero
c     relativo da molecula
127 continue
c     verifica se o carbono 2 do epoxi e reativo
if(iep(nepe,1,3)-4)225,130,225
c     toma as coordenadas de um dos sitios ativos: o carbono 2
130 ix=iep(nepe,2,3)
    iy=iep(nepe,3,3)
c     inspeciona a natureza dos sitios vizinhos ao sitio ativo
do 140 l=1,4
    la=l
    call viz(ix,iy,la,k,ixs,iys,ixmt,iytm)
c     pesquisa nitrogenio ativo (amina) nas vizinhancas
if(k-6)145,150,145
c     encontra oxigenio ativo (anidrido) nas vizinhancas
145 if(k-8)140,250,140
140 continue
c     verifica se o oxigenio 1 do epoxi e reativo
225 if(iep(nepe,1,2)-5)325,230,325
230 ix=iep(nepe,2,2)
    iy=iep(nepe,3,2)
c     inspeciona a natureza dos sitios vizinhos ao sitio ativo
do 240 l=1,4
    la=l
    call viz(ix,iy,la,k,ixs,iys,ixmt,iytm)
c     pesquisa carbono ativo (anidrido) nas vizinhancas.
if(k-7)240,350,240
240 continue
c     verifica se o carbono 13 do epoxi e reativo
325 if(iep(nepe,1,14)-4)425,330,425
330 ix=iep(nepe,2,14)
    iy=iep(nepe,3,14)
c     inspeciona a natureza dos sitios vizinhos ao sitio ativo
do 340 l=1,4
    la=l
    call viz(ix,iy,la,k,ixs,iys,ixmt,iytm)
c     pesquisa nitrogenio ativo (amina) nas vizinhancas
if(k-6)345,450,345

```

```

c      pesquisa oxigenio ativo (anidrido) nas vizinhancas
345 if((k-8)340,550,340
340 continue
c      verifica se o oxigenio 14 do epoxi e reativo
425 if((iep(nepe,1,15)-5)800,430,800
430 ix=iep(nepe,2,15)
    iy=iep(nepe,3,15)
c      inspeciona a natureza dos sitios vizinhos ao sitio ativo
do 440 l=1,4
    la=l
    call viz(ix,iy,la,k,ixs,iys,ixmt,iytm)
c      pesquisa carbono ativo (anidrido) nas vizinhancas
if((k-7)440,650,440
440 continue
    go to 800
c      nitrogenio ativo nas vizinhancas
150 continue
c      modificar os parametros do anel do epoxi: reacao
iep(nepe,1,3)=10
iep(nepe,1,2)=5
iep(nepe,2,1)=-1
itela(iep(nepe,2,3),iep(nepe,3,3))=10
itela(iep(nepe,2,2),iep(nepe,3,2))=5
go to 152
c      nitrogenio ativo nas vizinhancas
450 continue
c      modificar os parametros do anel do epoxi: reacao
iep(nepe,1,14)=10
iep(nepe,1,15)=5
iep(nepe,3,1)=-1
itela(iep(nepe,2,14),iep(nepe,3,14))=10
itela(iep(nepe,2,15),iep(nepe,3,15))=5
c      pesquisa de qual amina reage com o epoxi
152 continue
do 170 l=1,nam
if((iam(1,2,2)-ixs)170,155,170
155 if((iam(1,3,2)-iys)170,160,170
170 continue
c      alteracao dos parametros relativos a sitios ativos, contagem
c      da reacao, numero das moleculas de amina, epoxi e total.
160 iam(1,1,2)=9
    itela(iam(1,2,2),iam(1,3,2))=9
    ncr=ncr+1
    ram=ram-1.
    rtm=rtm-1.
c      pesquisa se o epoxi ja reagira anteriormente
if((iep(nepe,1,1))167,165,167
c      epoxi nao reagido anteriormente
165 iam(1,1,1)=nca
    iep(nepe,1,1)=nca
    imga(nca,1)=4
    imga(nca,2)=1

```

```

    imqa(nca,3)=1
    imqa(nca,4)=3
    imqa(nca,5)=nepe
    nag=nag+1
    nca=nca+1
    rep=rep-1.
    rtm=rtm-1.
    go to 225
c      epoxi ja reagido anteriormente
167 k=iep(nepe,1,1)
    iam(1,1,1)=k
    kl=imqa(k,1)
    imqa(k,kl+2)=1
    imqa(k,kl+3)=1
    imqa(k,1)=kl+2
    go to 225
c      oxigenio ativo nas vizinhancas
c      modificar os parametros do anel de epoxi
250 iep(nepe,1,3)=10
    iep(nepe,1,2)=5
    iep(nepe,2,1)=-1
    itela(iep(nepe,2,3),iep(nepe,3,3))=10
    itela(iep(nepe,2,2),iep(nepe,3,2))=5
    go to 252
550 continue
c      oxigenio ativo nas vizinhancas
c      modificar os parametros do anel de epoxi
    iep(nepe,1,14)=10
    iep(nepe,1,15)=5
    iep(nepe,3,1)=-1
    itela(iep(nepe,2,14),iep(nepe,3,14))=10
    itela(iep(nepe,2,15),iep(nepe,3,15))=5
c      pesquisa sobre qual anidrido que reage com o epoxi
252 do 270 l=1,nad
    if(iad(1,2,10)-ixs)257,255,257
255 if(iad(1,3,10)-iys)257,275,257
257 if(iad(1,2,11)-ixs)262,260,262
260 if(iad(1,3,11)-iys)262,275,262
262 if(iad(1,2,12)-ixs)270,265,270
265 if(iad(1,3,12)-iys)270,275,270
270 continue
275 continue
c      localizacao do l-esimo anidrido e modificacao de parametros
c      relativos a sitios ativos, contagem de reacao
    ncr=ncr+1
    iad(1,1,10)=11
    iad(1,1,11)=11
    iad(1,1,12)=11
    itela(iad(1,2,10),iad(1,3,10))=11
    itela(iad(1,2,11),iad(1,3,11))=11
    itela(iad(1,2,12),iad(1,3,12))=11
c      verificacao se o epoxi ja reagira anteriormente

```

```

        if(iep(nepe,1,1))280,277,280
c      opcao epoxi reagido anteriormente: o numero do agregado formado
c      e escolhido entre o numero do epoxi e o do anidrido
c      iek e o indice do agregado que contem o epoxi
c      iak e o indice do agregado que contem o anidrido
280 iek=iep(nepe,1,1)
      iak=iad(1,1,1)
      imle=imga(iek,1)
      imla=imga(iak,1)
      if(iek-iak)281,325,288
c      iek < iak : os indices atribuidos sao do agregado iek
281 call ieiak(imla,iak,imle,iek,nag)
      go to 325
c      iak < iek : os indices atribuidos sao do agregado iak
288 call ieiak(imle,iek,imla,iak,nag)
      go to 325
c      epoxi nao reagido anteriormente: o indice do agregado e o do
c      anidrido. modificam-se os demais parametros
277 k=iad(1,1,1)
      iep(nepe,1,1)=k
      k1=imga(k,1)
      imga(k,k1+2)=3
      imga(k,k1+3)=nepe
      imga(k,1)=k1+2
      rep=rep-1.
      rtm=rtm-1.
      go to 325
c      presenca de um carbono ativo nas vizinhancas do sitio ativo
350 continue
      iep(nepe,1,2)=11
      iep(nepe,2,1)=1
      itela(iep(nepe,2,2),iep(nepe,3,2))=11
      go to 352
650 continue
      iep(nepe,1,15)=11
      iep(nepe,3,1)=1
      itela(iep(nepe,2,15),iep(nepe,3,15))=11
c      pesquisa qual anidrido que reage com o epoxido
352 do 370 l=1,nad
      if(iad(1,2,2)-ixs)357,355,357
355 if(iad(1,3,2)-iys)357,375,357
357 if(iad(1,2,9)-ixs)370,360,370
360 if(iad(1,3,9)-iys)370,380,370
370 continue
c      modifica os parametros relativos a sitios ativos
375 iad(1,1,10)=11
      iad(1,1,11)=8
      iad(1,1,12)=8
      do 376 j=1,13
      irasc(1,j)=iad(1,2,j+1)
      irasc(2,j)=iad(1,3,j+1)
376 continue

```

```

    call recomp(ixmt,iymt,13)
    call trans(8,1,8,1,2,11,1,ixmt,iymt)
c     tenta translacionar 010 para uma nova posicao. sendo impossivel
c     ele e mantido na posicao original
    call trans(8,1,8,7,2,10,1,ixmt,iymt)
c     tenta translacionar 09 para uma nova posicao. sendo impossivel
c     ele e mantido na posicao original
    call trans(11,1,1,2,2,9,1,ixmt,iymt)
    go to 390
380 iad(1,1,10)=8
    iad(1,1,11)=8
    iad(1,1,12)=11
    do 381 j=1,13
        irasc(1,j)=iad(1,2,j+1)
        irasc(2,j)=iad(1,3,j+1)
381 continue
    call recomp(ixmt,iymt,13)
    call trans(8,1,1,8,2,9,1,ixmt,iymt)
c     tenta translacionar 010 para uma nova posicao. sendo impossivel
c     ele e mantido na posicao original
    call trans(8,1,1,2,2,10,1,ixmt,iymt)
c     tenta translacionar 011 para uma nova posicao. sendo impossivel
c     ele e mantido na posicao original
    call trans(11,1,8,7,2,11,1,ixmt,iymt)
390 iad(1,1,2)=10
    iad(1,1,9)=10
    itela(iad(1,2,2),iad(1,3,2))=10
    itela(iad(1,2,9),iad(1,3,9))=10
    ncr=ncr+1
    k=iep(nepe,1,1)
    iad(1,1,1)=k
    kl=imga(k,1)
    imga(k,kl+2)=2
    imga(k,kl+3)=1
    imga(k,1)=kl+2
    rad=rad-1.
    rtm=rtm-1.
    go to 425
800 continue
    return
    end

c
c#####
c#####
c
c     subrotina movag
c     movimenta um agregado aleatoriamente escolhido
c     por traslacao e confere se ha ou nao reacao
c
subroutine movag(nam,nad,nep,ikept,ram,rad,rep,rtm,ncr,nca,idm,ia,ini,ran,nag,ixmt,iymt)
common /glob/itela(500,500),irasc(2,14)
common /amin/iam(50,3,5)

```

```

common /anid/iad(1000,3,14)
common /epox/iep(500,3,15)
common /agre/imga(50,800)
common /ptos/ip1(4,2),ip2(8,24)

c
c   o movimento do agregado da-se apenas por translacao.
c   apos o movimento, verificam-se os sitios ativos de cada
c   uma das moleculas do agregado.
kin=1
call alea(ini,ran)
c   chama o agregado a ser movimentado
nage=1+int(ran*nag)
imla=imga(nage,1)+1
do 10 l=2,imla,2
ire=imga(nage,l)
irm=imga(nage,l+1)
c   apaga o agregado
call apagar(ire,irm)
10 continue
c   escolhe uma direcao aleatoria para translacionar
11 call alea(ini,ran)
call alint(it,ran)
call alea(ini,ran)
call alint(jt,ran)
ic=2
c   translaciona pesquisando o volume excluido.
15 if(ic-imla)20,100,100
20 if(imga(nage,ic)-2)30,40,50
c   translaciona molecula de amina
30 nae=imga(nage,ic+1)
do 35 l=1,4
call coordg(ixmt,iymt,iam(nae,2,l+1),iam(nae,3,l+1),it,jt,ix,iy)
if(itela(ix,iy))70,35,70
35 continue
go to 60
40 nade=imga(nage,ic+1)
c   translaciona molecula de anidrido
do 45 l=1,13
call coordg(ixmt,iymt,iad(nade,2,l+1),iad(nade,3,l+1),it,jt,ix,iy)
if(itela(ix,iy))70,45,70
45 continue
go to 60
50 nepe=imga(nage,ic+1)
c   translaciona molecula de epoxido
do 55 l=1,14
call coordg(ixmt,iymt,iep(nepe,2,l+1),iep(nepe,3,l+1),it,jt,ix,iy)
if(itela(ix,iy))70,55,70
55 continue
60 ic=ic+2
go to 15
70 kin=kin+1
if(kin-ikept)11,75,75

```

```

75 do 80 l=2,imla,2
   ire=imqa(nage,l)
   irm=imqa(nage,l+1)
   call escrev(ire,irm,0,0,ixmt,iymt)
80 continue
   go to 800
100 continue
   do 101 l=2,imla,2
   ire=imqa(nage,l)
   irm=imqa(nage,l+1)
   call escrev(ire,irm,it,jt,ixmt,iymt)
101 continue
   ic=2
102 if(imqa(nage,ic))105,800,105
105 idm=1
   if(imqa(nage,ic)-2)110,120,130
110 ia=imqa(nage,ic+1)
c
   call movam(nam,nad,nep,ikept,ram,rad,rep,rtm,ncr,nca,idm,ia,ini,ran,naq,ixmt,iymt)
   go to 140
120 ia=imqa(nage,ic+1)
   call movad(nam,nad,nep,ikept,ram,rad,rep,rtm,ncr,nca,idm,ia,ini,ran,naq,ixmt,iymt)
   go to 140
130 ia=imqa(nage,ic+1)
   call movep(nam,nad,nep,ikept,ram,rad,rep,rtm,ncr,nca,idm,ia,ini,ran,naq,ixmt,iymt)
   go to 140
140 ic=ic+2
   go to 102
800 continue
   idm=0
   return
   end
c
c#####
c#####
c
subroutine mavs(ix,iy,ix0,iy0,ix2,iy2,ixmt,iymt)
   common/glob/itela(500,500),irasc(2,14)
   call coordg(ixmt,iymt,ix0+ix2,iy0+iy2,-ix,-iy,ixs,iys)
   if(itela(ixs,iys))20,10,20
10 call coordg(ixmt,iymt,ix,iy,0,0,ixx,iyy)
   id=itela(ixx,iyy)
   itela(ixx,iyy)=0
   ix=ixs
   iy=iys
   itela(ix,iy)=id
20 return
   end
c
c#####
c#####
c

```



```

subroutine mavsmod(ixo,iyo,ixa,iya,ixb,iyb,ixc,iyc,is,ixmt,iymt)
common /glob/itela(500,500),irasc(2,14)
call coordg(ixmt,iymt,2*ixc,2*iyc,-ixo,-iyo,ixso,iyso)
call coordg(ixmt,iymt,2*ixc,2*iyc,-ixa,-iya,ixsa,iysa)
call coordg(ixmt,iymt,2*ixc,2*iyc,-ixb,-iyb,ixsb,iysb)
if(itela(ixso,iyso))10,20,10
20 if(itela(ixsa,iysa))10,30,10
30 if(itela(ixsb,iysb))10,40,10
40 call coordg(ixmt,iymt,ixo,iyo,0,0,ixoo,iyoo)
call coordg(ixmt,iymt,ixa,iya,0,0,ixaa,iyaa)
call coordg(ixmt,iymt,ixb,iyb,0,0,ixbb,iybb)
ido=itela(ixoo,iyoo)
ida=itela(ixaa,iyaa)
idb=itela(ixbb,iybb)
itela(ixoo,iyoo)=0
itela(ixaa,iyaa)=0
itela(ixbb,iybb)=0
ixo=ixso
iyo=iyso
ixa=ixsa
iya=iysa
ixb=ixsb
iyb=iysb
itela(ixso,iyso)=ido
itela(ixsa,iysa)=ida
itela(ixsb,iysb)=idb
10 continue
return
end

c
c*****
c*****
subroutine paramc(ram,rad,rep,rtm,ncont,nag,ncr)
common /glob/itela(500,500),irasc(2,14)
integer*4 ncont
write(16,*)
print *,'n.runs= ',ncont
c write(17,*)'numero de runs= ',ncont
write(16,*)'n.runs= ',ncont
write(16,*)'n.rea= ',ncr,' ram= ',ram,' rad= ',rad,' rep= ',rep,' rag= ',nag
write(16,*)
print *,'n.rea= ',ncr,' ram= ',ram,' rad= ',rad,' rep= ',rep,' rag= ',nag
write(18,100)ncont,ncr,ram,rad,rep,nag
100 format(i10,i5,3f10.5,i5)
return
end
c*****
c*****
subroutine param(ram,rad,rep,rtm,ncont,nag,ncr,nam,ixmt,iymt,nca)
common /glob/itela(500,500),irasc(2,14)
common /amin/iam(50,3,5)
common /anid/iad(1000,3,14)
common /epox/iep(500,3,15)

```

```

common /ptos/ip1(4,2),ip2(8,24)
common /agre/imga(50,800)
common /mass/imas(3,14)
integer*4 ncont
mn=0
mw=0
n1=0
n2=0
naag=nca-1
mn1=0
mw1=0
mam=59
  mad=154
mep=202
call paramc(ram,rad,rep,rtm,ncont,nag,ncr)
if(nag)12,12,11
11  do 10 l=1,naag
    la=1
    call massa(nag,nag1,nag2,mn,mw,la,n1,n2)
    if(nag1)10,10,99
99  call raiog(xcm,ycm,nag1,rg,la,ixmt,iymt)
    mn=mn+nag1
    mw=mw+nag2
    write(16,*)'massa do agregado numero ',l,' = ',nag1
    print *,'massa do agregado numero ',l,' = ',nag1
    write(16,*)'  xcm = ',xcm,'  ycm = ',ycm
    write(16,*)'raio de giro do agregado ',l,' = ',rg
    write(16,*)
    print *,'  xcm = ',xcm,'  ycm = ',ycm
    print *,'raio de giro do agregado ',l,' = ',rg
    print *,' '
    write(19,100)l,nag1,xcm,ycm,rg
100  format(2i5,3f10.5)
10  continue
mgsoma=mw
mw=mw/mn
mn=mn/nag
mnsoma=int(ram)+int(rad)+int(rep)+nag
mnsoma1=int(ram)*mam+int(rad)*mad+int(rep)*mep+nag*mn
mnsoma2=int(ram)*(mam**2)+int(rad)*(mad**2)+int(rep)*(mep**2)+mgsoma
mn1=mnsoma1/mnsoma
mw1=mnsoma2/mnsoma1
write(16,*)'massa molecular media numerica ',mn1
write(16,*)'massa molecular media ponderal ',mw1
write(16,*)'massa molecular media numerica agregado ',mn
write(16,*)'massa molecular media ponderal agregado ',mw
write(16,*)'numero de aneis abertos',n1
write(16,*)'numero de aneis totalmente reagidos',n2
  print *, 'numero de aneis abertos',n1
  print *, 'numero de aneis totalmente reagidos',n2
print *,'massa molecular media numerica ',mn1
print *,'massa molecular media ponderal ',mw1

```

```

    print $,'massa molecular media numerica agregado ',mn
    print $,'massa molecular media ponderal agregado ',mw
    write(19,200)mn1,mw1,mn,mw,n1,n2
    write(20,300)ncont,ncr,ram,rad,rep,nag,mn1,mw1,mn,mw,n1,n2
200  format(6i7)
300  format(i10,i5,3f10.5,i5,6i7)
12   return
    end
c*****
    subroutine massa(nag,nag1,nag2,mn,mw,la,n1,n2)
    common /agre/imqa(50,800)
    common /epox/iep(500,3,15)
    nag1=0
    nag2=0
    mam=59
    mad=154
    mep=202
    if(imqa(la,1))5,10,5
5    imla=imqa(la,1)
    do 20 j=2,imla,2
    go to (22,24,26) imqa(la,j)
22  nag1=nag1+mam
    go to 20
24  nag1=nag1+mad
    go to 20
26  nag1=nag1+mep
    ip=imqa(la,j+1)
    if(iep(ip,2,1))35,31,39
35  n1=n1+1
    go to 31
39  n2=n2+1
31  if(iep(ip,3,1))45,20,49
45  n1=n1+1
    go to 20
49  n2=n2+1
20  continue
    nag2=nag1**2
10  continue
    return
    end
c*****
    subroutine raioq(xcm,ycm,nag1,rg,la,ixmt,iymt)
    common /auxi/itaux(500,500),icum(500)
    common /glob/itela(500,500),irasc(2,14)
    common /ptos/ipl(4,2),ip2(8,24)
    common /amin/iam(50,3,5)
    common /anid/iad(1000,3,14)
    common /epox/iep(500,3,15)
    common /agre/imqa(50,800)
    common /mass/imas(3,14)
c    zeragem das matrizes auxiliar e acumulador
    do 10 l=1,ixmt

```

```

do 20 j=1,iytm
  itaux(1,j)=0
20 continue
  icum(1)=0
10 continue
c   valores iniciais das variaveis
  rg=0
  xcm=0
  ycm=0
  mix=0
  miy=0
  mam=59
      mad=154
  mep=202
  if(imga(la,1))5,1000,5
5   imla=imga(la,1)
    do 30 j=2,imla,2
      js=imga(la,j+1)
    go to (100,200,300) imga(la,j)
100  do 110 l=1,4
      itaux(iam(js,2,l+1),iam(js,3,l+1))=imas(1,l)
110   continue
    go to 30
200  do 210 l=1,11
      itaux(iad(js,2,l+1),iad(js,3,l+1))=imas(2,l)
210  continue
    go to 30
300  do 310 l=1,14
      itaux(iep(js,2,l+1),iep(js,3,l+1))=imas(3,l)
310   continue
30  continue
  iy=1
  do 320 l=1,ixmt
    icum(iy)=icum(iy)+itaux(1,iy)
320  continue
    if(icum(iy))450,450,350
350  iy=iy+1
    do 360 l=1,ixmt
      icum(iy)=icum(iy)+itaux(1,iy)
360  continue
    if(icum(iy))390,390,380
380  if(iy-iytm)350,900,900
390  imay=iy
    iy=iytm+1
395  iy=iy-1
    do 400 l=1,ixmt
      icum(iy)=icum(iy)+itaux(1,iy)
400  continue
    if(icum(iy))500,500,395
450  iy=iy+1
    do 460 l=1,ixmt
      icum(iy)=icum(iy)+itaux(1,iy)

```

```

460 continue
    if(icum(iy))450,450,470
470 iy=iy+1
    do 480 l=1,ixmt
        icum(iy)=icum(iy)+itaux(l,iy)
480 continue
    imay=0
    if(icum(iy))500,500,470
500 summ=0
    do 510 l=1,iymt
        summ=summ+icum(l)
510 continue
    sumxm=0
    do 520 l=1,iymt
        la=l
        if(l-imay)530,530,540
530 la=la+iymt
540 sumxm=sumxm+icum(l)*la
520 continue
    xcm=float(sumxm)/float(summ)
    smrx2=0
    do 550 l=1,iymt
        la=l
        if(l-imay)560,560,570
560 la=la+iymt
570 smrx2=smrx2+icum(l)*((float(la)-xcm)**2)
550 continue
    smrx2=smrx2/summ

c          translacao em y (mudar coords)
    do 610 l=1,ixmt
        icum(l)=0
610 continue
    ix=1
    do 620 l=1,iymt
        icum(ix)=icum(ix)+itaux(ix,l)
620 continue
    if(icum(ix))750,750,650
650 ix=ix+1
    do 660 l=1,iymt
        icum(ix)=icum(ix)+itaux(ix,l)
660 continue
    if(icum(ix))690,690,680
680 if(ix-ixmt)650,900,900
690 imax=ix
    ix=ixmt+1
695 ix=ix-1
    do 700 l=1,iymt
        icum(ix)=icum(ix)+itaux(ix,l)
700 continue
    if(icum(ix))800,800,695
750 ix=ix+1

```

```

do 760 l=1,iyml
  icum(ix)=icum(ix)+itaux(ix,l)
760 continue
  if(icum(ix))750,750,770
770 ix=ix+1
  do 780 l=1,iyml
    icum(ix)=icum(ix)+itaux(ix,l)
780 continue
    imax=0
    if(icum(ix))800,800,770
800 sumym=0
    do 820 l=1,ixml
      la=l
      if(l-imax)830,830,840
830 la=la+ixml
840 sumym=sumym+icum(l)*la
820 continue
      ycm=float(sumym)/float(summ)
      smry2=0
      do 850 l=1,ixml
        la=l
        if(l-imax)860,860,870
860 la=la+ixml
870 smry2=smry2+icum(l)*((float(la)-ycm)**2)
850 continue
        smry2=smry2/summ
        rg=sqrt(smr2+smry2)
        go to 1000
900 print #,"percolacao"
      write(16,#)"percolacao"
1000 continue
      return
    end

```

10.2 - APÊNDICE II :

DIFERÊNCIAS ENTRE OS PROGRAMAS DO MODELO A E DO
MODELO B

É vedado o uso deste programa sem autorização expressa
dos autores:

Paulo Augusto Netz

Marco Flôres Ferrão

Dimitrios Samios

Arquivo Diferença Entre Modelo A e Modelo B

```
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1
  3 c          erpmc          versao 2.3
  4 c
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]B.FOR;1
  3 c          erpmc          versao 3.0
  4 c
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1
  15 c        condicoes de reacao totalmente irreversivel
  16 c
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]B.FOR;1
  15 c        condicoes de semi-reversibilidade (v. Bettina Steinmann)
  16 c
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1
  30 c          data: 08/11/1991
  31 c          pesquisa de quimica teorica
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]B.FOR;1
  30 c          data: 25/11/1991
  31 c          pesquisa de quimica teorica
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1
  77 c          imga(50,800)      - matriz gerenciadora de agregados
  78 c          ipi(4,2)         - matriz "pontos 1"- pos/mov.
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]B.FOR;1
  77 c          imga(500,800)    - matriz gerenciadora de agregados
  78 c          ipi(4,2)         - matriz "pontos 1"- pos/mov.
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1
  81 c
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]B.FOR;1
  81 c##        telag(250,250)   - tela grafica
  82 c
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1
  90          common /agre/imga(50,800)
  91          common /mass/imas(3,14)
  92 c        character#1 gra(12)
```



```

93 c character#1 telag(250,250)
94 real#8 w,x,rpar
95 integer#4 nruns,ncont,npar,ncc,ncr
96 c data gra/' ','c','o','+','c','o','n','c','o','n','c','o'/'
97 open(15,file='inputa',status='old')
98 open(16,file='parama',status='new')
99 c open(17,file='telas',status='new')
100 open(18,file='paral',status='new')
101 open(19,file='para2',status='new')
102 open(20,file='para3',status='new')
103
#####
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]B.FOR;1
91 common /agre/imga(500,800)
92 common /mass/imas(3,14)
93 c character#1 gra(12)
94 c## character#1 telag(250,250)
95 real#8 w,x,rpar
96 integer#4 nruns,ncont,npar,ncc,ncr
97 c## data gra/' ','c','o','+','c','o','n','c','o','n','c','o'/'
98 open(15,file='inputb',status='old')
99 open(16,file='paramb',status='new')
100 c open(17,file='telasb',status='fresh')
101 open(18,file='parb1',status='new')
102 open(19,file='parb2',status='new')
103 open(20,file='parb3',status='new')
104
#####
#####
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]A.FOR;1
248 c 320 do 397 l=1,iyzt
249 c do 395 m=1,ixzt
250 c ji=itela(m,l)+1
#####
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]B.FOR;1
249 c 320 do 397 l=1,iyzt
250 c do 395 m=1,ixzt
251 c ji=itela(m,l)+1
#####
#####
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]A.FOR;1
258 call param(ram,rad,rep,rtm,ncont,nag,ncr,nam,ixzt,iyzt,nca)
259 if(npar-nruns/2)349,350,350
#####
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]B.FOR;1
259 call param(ram,rad,rep,rtm,ncont,nag,ncr,nam,ixzt,iyzt,nca)
260 if(npar-nruns/2)349,350,350
#####
#####
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]A.FOR;1
487 common /agre/imga(50,800)
488 c
#####
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]B.FOR;1

```

```

488         common /agre/imga(500,800)
489     c
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]A.FOR;1
654
655     270 k=iep(1,1,1)
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]B.FOR;1
655     c
656     270 k=iep(1,1,1)
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]A.FOR;1
1134         common /agre/imga(50,800)
1135         common /ptos/ip1(4,2),ip2(8,24)
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]B.FOR;1
1135         common /agre/imga(500,800)
1136         common /ptos/ip1(4,2),ip2(8,24)
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]A.FOR;1
1286         iep(1,2,1)=1
1287         itela(iep(1,2,2),iep(1,3,2))=11
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]B.FOR;1
1287         niep=iep(1,2,1)
1288         iep(1,2,1)=1
1289         ix=iep(1,2,3)
1290         iye=iep(1,3,3)
1291         itela(iep(1,2,2),iep(1,3,2))=11
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]A.FOR;1
1291         iep(1,3,1)=1
1292         itela(iep(1,2,15),iep(1,3,15))=11
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]B.FOR;1
1295         niep=iep(1,3,1)
1296         iep(1,3,1)=1
1297         ix=iep(1,2,14)
1298         iye=iep(1,3,14)
1299         itela(iep(1,2,15),iep(1,3,15))=11
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]A.FOR;1
1326         iep(1,2,1)=1
1327         itela(iep(1,2,2),iep(1,3,2))=11
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]B.FOR;1
1333         niep=iep(1,2,1)
1334         iep(1,2,1)=1
1335         ix=iep(1,2,3)

```

```

1336     iye=iep(1,3,3)
1337     itela(iep(1,2,2),iep(1,3,2))=11
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1
1331     iep(1,3,1)=1
1332     itela(iep(1,2,15),iep(1,3,15))=11
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]B.FOR;1
1341     niep=iep(1,3,1)
1342     iep(1,3,1)=1
1343     ix=iep(1,2,14)
1344     iye=iep(1,3,14)
1345     itela(iep(1,2,15),iep(1,3,15))=11
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1
1364     rtm=rtm-1.
1365     ncr=ncr+1
1366     kl=imga(k,1)
1367     imga(k,kl+2)=2
1368     imga(k,kl+3)=nade
1369     imga(k,1)=kl+2
1370     go to 325
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]B.FOR;1
1377     ncr=ncr+1
1378     kl=imga(k,1)
1379     if(niep+1)667,668,667
1380     668 ks=0
1381     do 666 ka=1,4
1382     lka=ka
1383     call viz(ixe,iye,lka,ka,ixs,iys,ixmt,iymt)
1384     if(kp-9)666,662,666
1385     662 if(ks)663,663,667
1386     663 do 664 ma=2,kl,2
1387     if(imga(k,ma)-1)664,665,664
1388     665 if(iam(imga(k,ma+1),2,2)-ixs)664,669,664
1389     669 if(iam(imga(k,ma+1),3,2)-iys)664,670,664
1390     670 ks=ks+1
1391     ixsa=ixs
1392     iysa=iys
1393     ima=imga(k,ma+1)
1394     imd=ma
1395     664 continue
1396     666 continue
1397     iam(ima,1,2)=6
1398     iam(ima,1,1)=0
1399     itela(ixsa,iysa)=6
1400     imga(k,imd)=2
1401     imga(k,imd+1)=nade
1402     ram=ram+1.
1403     go to 325
1404     667 imga(k,kl+2)=2

```

```

1405      imga(k,k1+3)=nade
1406      imga(k,1)=k1+2
1407      rtm=rtm-1.
1408      go to 325
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1
1387      iep(1,2,1)=-1
1388      itela(iep(1,2,3),iep(1,3,3))=10
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]B.FOR;1
1425      iep(1,2,1)=-2
1426      itela(iep(1,2,3),iep(1,3,3))=10
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1
1394      iep(1,3,1)=-1
1395      itela(iep(1,2,14),iep(1,3,14))=10
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]B.FOR;1
1432      iep(1,3,1)=-2
1433      itela(iep(1,2,14),iep(1,3,14))=10
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1
1448      common /agre/imga(50,800)
1449      do 10 jc=2,ka,2
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]B.FOR;1
1486      common /agre/imga(500,800)
1487      do 10 jc=2,ka,2
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1
1547      common /agre/imga(50,800)
1548      common /ptos/ipl(4,2),ip2(8,24)
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]B.FOR;1
1585      common /agre/imga(500,800)
1586      common /ptos/ipl(4,2),ip2(8,24)
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1
1679      c      toma as coordenadas de um dos sitios ativos: o carbono 2
1680      130 ix=iep(nepe,2,3)
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]B.FOR;1
1717      c
1718      c      toma as coordenadas de um dos sitios ativos: o carbono 2
1719      c
1720      130 ix=iep(nepe,2,3)
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1

```

```

1691 c      verifica se o oxigenio 1 do epoxi e reativo
1692 225 if(iep(nepe,1,2)-5)325,230,325
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]B.FOR;1
1731 c
1732 c      verifica se o oxigenio 1 do epoxi e reativo
1733 c
1734 225 if(iep(nepe,1,2)-5)325,230,325
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]A.FOR;1
1702 c      verifica se o carbono 13 do epoxi e reativo
1703 325 if(iep(nepe,1,14)-4)425,330,425
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]B.FOR;1
1744 c
1745 c      verifica se o carbono 13 do epoxi e reativo
1746 c
1747 325 if(iep(nepe,1,14)-4)425,330,425
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]A.FOR;1
1715 c      verifica se o oxigenio 14 do epoxi e reativo
1716 425 if(iep(nepe,1,15)-5)800,430,800
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]B.FOR;1
1759 c
1760 c      verifica se o oxigenio 14 do epoxi e reativo
1761 c
1762 425 if(iep(nepe,1,15)-5)800,430,800
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]A.FOR;1
1780 c      oxigenio ativo nas vizinhancas
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]B.FOR;1
1826 c
1827 c      oxigenio ativo nas vizinhancas
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]A.FOR;1
1784      iep(nepe,2,1)=-1
1785      itela(iep(nepe,2,3),iep(nepe,3,3))=10
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]B.FOR;1
1831      iep(nepe,2,1)=-2
1832      itela(iep(nepe,2,3),iep(nepe,3,3))=10
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]A.FOR;1
1793      iep(nepe,3,1)=-1
1794      itela(iep(nepe,2,14),iep(nepe,3,14))=10
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]B.FOR;1

```

```

1840      iep(nepe,3,1)=-2
1841      itela(iep(nepe,2,14),iep(nepe,3,14))=10
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]A.FOR;1
1846      iep(nepe,2,1)=1
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]B.FOR;1
1893      niep=iep(nepe,2,1)
1894      ix=iep(nepe,2,3)
1895      iye=iep(nepe,3,3)
1896      iep(nepe,2,1)=1
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]A.FOR;1
1851      iep(nepe,3,1)=1
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]B.FOR;1
1901      niep=iep(nepe,3,1)
1902      ix=iep(nepe,2,14)
1903      iye=iep(nepe,3,14)
1904      iep(nepe,3,1)=1
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]A.FOR;1
1897      k=iep(nepe,1,1)
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]B.FOR;1
1950      rad=rad-1.
1951      k=iep(nepe,1,1)
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]A.FOR;1
1900      imga(k,k1+2)=2
1901      imga(k,k1+3)=1
1902      imga(k,1)=k1+2
1903      rad=rad-1.
1904      rtm=rtm-1.
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]B.FOR;1
1954      if(niep+1)667,668,667
1955      668 ks=0
1956      do 666 ka=1,4
1957      lka=ka
1958      call viz(ixe,iye,lka,kp,ixs,iys,ixmt,iymt)
1959      if(kp-9)666,662,666
1960      662 if(ks)663,663,667
1961      663 do 664 ma=2,k1,2
1962      if(imga(k,ma)-1)664,665,664
1963      665 if(iam(imga(k,ma+1),2,2)-ixs)664,669,664
1964      669 if(iam(imga(k,ma+1),3,2)-iys)664,670,664
1965      670 ks=ks+1
1966      ixsa=ixs
1967      iysa=iys

```

```

1968     ima=imga(k,ma+1)
1969     imd=ma
1970     664 continue
1971     666 continue
1972     iam(ima,1,2)=6
1973     iam(ima,1,1)=0
1974     itela(ixsa,iysa)=6
1975     imga(k,imd)=2
1976     imga(k,imd+1)=1
1977     ram=ram+1.
1978     go to 425
1979     667 imga(k,kl+2)=2
1980     imga(k,kl+3)=1
1981     imga(k,1)=kl+2
1982     rtm=rtm-1.
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]A.FOR;1
1922     common /agre/imga(50,800)
1923     common /ptos/ip1(4,2),ip2(8,24)
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]B.FOR;1
2000     common /agre/imga(500,800)
2001     common /ptos/ip1(4,2),ip2(8,24)
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]A.FOR;1
2060     print #,'n.runs= ',ncont
2061     c   write(17,#)'numero de runs= ',ncont
2062     write(16,#)'n.runs= ',ncont
2063     write(16,#)'n.rea= ',ncr,' ram= ',ram,' rad= ',rad,' rep= ',rep,' rag= ',nag
2064     write(16,#)
2065     print #,'n.rea= ',ncr,' ram= ',ram,' rad= ',rad,' rep= ',rep,' rag= ',nag
2066     write(18,100)ncont,ncr,ram,rad,rep,nag
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]B.FOR;1
2138     print #,'num.runs=',ncont
2139     c   write(17,#)'num. runs=',ncont
2140     write(16,#)'num. runs=',ncont
2141     write(16,#)'num. rea.= ',ncr,' ram= ',ram,' rad= ',rad,' rep= ',rep,' rag= ',nag
2142     write(16,#)
2143     print #,'num. rea.= ',ncr,' ram= ',ram,' rad= ',rad,' rep= ',rep,' rag= ',nag
2144     write(18,100)ncont,ncr,ram,rad,rep,nag
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]A.FOR;1
2077     common /agre/imga(50,800)
2078     common /mass/imas(3,14)
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]B.FOR;1
2155     common /agre/imga(500,800)
2156     common /mass/imas(3,14)
*****
*****

```

```

File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1
 2082      n1=0
 2083      n2=0
 2084      naag=nca-1
 2085      mn1=0
 2086      mw1=0
 2087      mam=59
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]B.FOR;1
 2160      mn1=0
 2161      mw1=0
 2162      n1=0
 2163      n2=0
 2164      mam=59
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1
 2090      call paramc(ram,rad,rep,rtm,ncont,nag,ncr)
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]B.FOR;1
 2167      naag=nca-1
 2168      call paramc(ram,rad,rep,rtm,ncont,nag,ncr)
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1
 2095      if(nag1)10,10,99
 2096      99 call raiog(xcm,ycm,nag1,rg,la,ixmt,iymt)
 2097      mn=mn+nag1
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]B.FOR;1
 2173      if(nag1)10,10,99
 2174      99 call raiog(xcm,ycm,nag1,rg,la,ixmt,iymt)
 2175      mn=mn+nag1
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1
 2131      write(20,300)ncont,ncr,ram,rad,rep,nag,mn1,mw1,mn,mw,n1,n2
 2132      200 format(6i7)
 2133      300 format(i10,i5,3f10.5,i5,6i7)
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]B.FOR;1
 2209      200 format(6i7)
 2210      write(20,300)ncont,ncr,ram,rad,rep,nag,mn1,mw1,mn,mw,n1,n2
 2211      300 format(i10,i5,3f10.5,i5,6i7)
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1
 2138      common /agre/imga(50,800)
 2139      common /epox/iep(500,3,15)
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]B.FOR;1
 2216      common /agre/imga(500,800)
 2217      common /epox/iep(500,3,15)
*****

```



```
*****  
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]A.FOR;1  
2176      common /agre/imga(50,800)  
2177      common /mass/imas(3,14)
```

```
*****  
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]B.FOR;1  
2254      common /agre/imga(500,800)  
2255      common /mass/imas(3,14)
```

```
*****  
*****  
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]A.FOR;1
```

```
*****  
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]B.FOR;1  
2394
```

```
*****
```

```
Number of difference sections found: 41  
Number of difference records found: 146
```

```
DIFFERENCES /IGNORE=()/MERGED=1/OUTPUT=HOME$DISK:[HOME.FERRAD]DIFAB.DIF;1-  
HOME$DISK:[HOME.FERRAD]A.FOR;1-  
HOME$DISK:[HOME.FERRAD]B.FOR;1
```

10.3 - APÊNDICE III :

DIFERÊNCIAS ENTRE OS PROGRAMAS DO MODELO A E DO
MODELO C

É vedado o uso deste programa sem autorização expressa
dos autores:

Paulo Augusto Netz

Marco Flôres Ferrão

Dimitrios Samios

Arquivo Diferença Entre Modelo A e Modelo C

File HOME\$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1

3 c erpmc versao 2.3
4 c

File HOME\$DISK:[HOME.FERRAO]C.FOR;1

3 c erpmc versao 4.0
4 c

File HOME\$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1

15 c condicoes de reacao totalmente irreversivel
16 c

File HOME\$DISK:[HOME.FERRAO]C.FOR;1

15 c condicoes de reacao amina-epoxi totalmente reversivel
16 c
17 c

File HOME\$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1

30 c data: 08/11/1991
31 c pesquisa de quimica teorica

File HOME\$DISK:[HOME.FERRAO]C.FOR;1

31 c data: 22/11/1991
32 c pesquisa de quimica teorica

File HOME\$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1

77 c imga(50,800) - matriz gerenciadora de agregados
78 c ip1(4,2) - matriz "pontos 1"- pos/mov.

File HOME\$DISK:[HOME.FERRAO]C.FOR;1

78 c imga(500,800) - matriz gerenciadora de agregados
79 c ip1(4,2) - matriz "pontos 1"- pos/mov.

File HOME\$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1

81 c

File HOME\$DISK:[HOME.FERRAO]C.FOR;1

82 c## telag(250,250) - tela grafica
83 c

File HOME\$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1

90 common /agre/imga(50,800)
91 common /mass/imas(3,14)

```

92 c character*1 gra(12)
93 c character*1 telag(250,250)
94 real*8 w,x,rpar
95 integer*4 nruns,ncont,npar,ncc,ncr
96 c data gra/ ' ','c','o','+','c','o','n','c','o','n','c','o'/
97 open(15,file='inputa',status='old')
98 open(16,file='parama',status='new')
99 c open(17,file='telas',status='new')
100 open(18,file='paral',status='new')
101 open(19,file='para2',status='new')
102 open(20,file='para3',status='new')
103
104 ran=0

```

File HOME\$DISK:[HOME.FERRAD]C.FDR;1

```

92 common /agre/imga(500,800)
93 common /mass/imas(3,14)
94 c character*1 gra(12)
95 c** character*1 telag(250,250)
96 real*8 w,x,rpar
97 integer*4 nruns,ncont,npar,ncc,ncr
98 c** data gra/ ' ','c','o','+','c','o','n','c','o','n','c','o'/
99 open(15,file='inputc',status='old')
100 open(16,file='paramc',status='new')
101 c open(17,file='telasc',status='new')
102 open(18,file='parc1',status='new')
103 open(19,file='parc2',status='new')
104 open(20,file='parc3',status='new')
105
105 ran=0

```

File HOME\$DISK:[HOME.FERRAD]A.FDR;1

```

207 write(*,5090)
208 c

```

File HOME\$DISK:[HOME.FERRAD]C.FDR;1

```

208 write(*,5090)
209 c

```

File HOME\$DISK:[HOME.FERRAD]A.FDR;1

```

248 c 320 do 397 l=1,iyxt
249 c do 395 m=1,ixxt
250 c ji=itela(m,l)+1

```

File HOME\$DISK:[HOME.FERRAD]C.FDR;1

```

249 c 320 do 397 l=1,iyxt
250 c do 395 m=1,ixxt
251 c ji=itela(m,l)+1

```

File HOME\$DISK:[HOME.FERRAD]A.FDR;1

```

487 common /agre/imga(50,800)
488 c

```

```

*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]C.FOR;1
  488      common /agre/imga(500,800)
  489      c
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1
  621      250 iam(nae,1,2)=9
  622      itela(iam(nae,2,2),iam(nae,3,2))=9
  623      c      incrementar o contador de reacoes e decrementar os
  624      c      contadores de amina e numero total de moleculas
  625      ncr=ncr+i
  626      ram=ram-1.
  627      rtm=rtm-1.
  628      c      verifica se o epoxido envolvido ja reagira anteriormente
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]C.FOR;1
  622      c 250 iam(nae,1,2)=9
  623      c      itela(iam(nae,2,2),iam(nae,3,2))=9
  624      c      incrementar o contador de reacoes e decrementar os
  625      c      contadores de amina e numero total de moleculas
  626      250 ncr=ncr+1
  627      c      ram=ram-1.
  628      c      rtm=rtm-1.
  629      c      verifica se o epoxido envolvido ja reagira anteriormente
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1
  635      260 iam(nae,1,1)=nca
  636      iep(1,1,1)=nca
  637      imga(nca,1)=4
  638      imga(nca,2)=1
  639      imga(nca,3)=nae
  640      imga(nca,4)=3
  641      imga(nca,5)=1
  642      c      incrementa o contador de agregados e decrementa o contador de
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]C.FOR;1
  636      c 260 iam(nae,1,1)=nca
  637      260 iep(1,1,1)=nca
  638      imga(nca,1)=2
  639      imga(nca,2)=3
  640      imga(nca,3)=1
  641      c      imga(nca,4)=3
  642      c      imga(nca,5)=1
  643      c      incrementa o contador de agregados e decrementa o contador de
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1
  654
  655      270 k=iep(1,1,1)
  656      iam(nae,1,1)=k
  657      k1=imga(k,1)
  658      imga(k,k1+2)=1

```

```

659      imga(k,k1+3)=nae
660      imga(k,1)=k1+2
661      100 return
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]C.FOR;1
655      270 goto 100
656      c 270 k=iep(1,1,1)
657      c iam(nae,1,1)=k
658      c k1=imga(k,1)
659      c imga(k,k1+2)=1
660      c imga(k,k1+3)=nae
661      c imga(k,1)=k1+2
662      100 return
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1
1134      common /agre/imga(50,800)
1135      common /ptos/ip1(4,2),ip2(8,24)
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]C.FOR;1
1135      common /agre/imga(500,800)
1136      common /ptos/ip1(4,2),ip2(8,24)
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1
1448      common /agre/imga(50,800)
1449      do 10 jc=2,ka,2
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]C.FOR;1
1449      common /agre/imga(500,800)
1450      do 10 jc=2,ka,2
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1
1547      common /agre/imga(50,800)
1548      common /ptos/ip1(4,2),ip2(8,24)
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]C.FOR;1
1548      common /agre/imga(500,800)
1549      common /ptos/ip1(4,2),ip2(8,24)
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1
1745      152 continue
1746      do 170 l=1,nam
1747      if(iam(1,2,2)-ixs)170,155,170
1748      155 if(iam(1,3,2)-iys)170,160,170
1749      170 continue
1750      c      alteracao dos parametros relativos a sitios ativos, contagem
1751      c      da reacao, numero das moleculas de amina, epoxi e total.
1752      160 iam(1,1,2)=9
1753      itela(iam(1,2,2),iam(1,3,2))=9
1754      ncr=ncr+1
1755      ram=ram-1.

```

```

1756      rtm=rtm-1.
1757 c      pesquisa se o epoxi ja reagira anteriormente
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]C.FOR;1
1746 c 152 continue
1747 c do 170 l=1,nam
1748 c if(iam(1,2,2)-ixs)170,155,170
1749 c 155 if(iam(1,3,2)-iys)170,160,170
1750 c 170 continue
1751 c alteracao dos parametros relativos a sitios ativos, contagem
1752 c da reacao, numero das moleculas de amina, epoxi e total.
1753 c 160 iam(1,1,2)=9
1754 c itela(iam(1,2,2),iam(1,3,2))=9
1755 152 ncr=ncr+1
1756 c ram=ram-1.
1757 c rtm=rtm-1.
1758 c pesquisa se o epoxi ja reagira anteriormente

```

File HOME\$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1

```

1760 165 iam(1,1,1)=nca
1761 iep(nepe,1,1)=nca
1762 imga(nca,1)=4
1763 imga(nca,2)=1
1764 imga(nca,3)=1
1765 imga(nca,4)=3
1766 imga(nca,5)=nepe
1767 nag=nag+1

```

File HOME\$DISK:[HOME.FERRAO]C.FOR;1

```

1761 c 165 iam(1,1,1)=nca
1762 165 iep(nepe,1,1)=nca
1763 imga(nca,1)=2
1764 imga(nca,2)=3
1765 imga(nca,3)=nepe
1766 c imga(nca,4)=3
1767 c imga(nca,5)=nepe
1768 nag=nag+1

```

File HOME\$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1

```

1773 167 k=iep(nepe,1,1)
1774 iam(1,1,1)=k
1775 kl=imga(k,1)
1776 imga(k,kl+2)=1
1777 imga(k,kl+3)=1
1778 imga(k,1)=kl+2
1779 go to 225
1780 c oxigenio ativo nas vizinhancas

```

File HOME\$DISK:[HOME.FERRAO]C.FOR;1

```

1774 c 167 k=iep(nepe,1,1)
1775 c iam(1,1,1)=k
1776 c kl=imga(k,1)

```

```

1777 c   imqa(k,k1+2)=1
1778 c   imqa(k,k1+3)=1
1779 c   imqa(k,1)=k1+2
1780   167 go to 225
1781 c   oxigenio ativo nas vizinhancas
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1
1922   common /agre/imqa(50,800)
1923   common /ptos/ip1(4,2),ip2(8,24)
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]C.FOR;1
1923   common /agre/imqa(500,800)
1924   common /ptos/ip1(4,2),ip2(8,24)
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1
1947   20 if(imqa(nage,ic)-2)30,40,50
1948 c   translaciona molecula de amina
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]C.FOR;1
1948   20 if(imqa(nage,ic)-2)60,40,50
1949 c   translaciona molecula de amina
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1
1987   if(imqa(nage,ic)-2)110,120,130
1988   110 ia=imqa(nage,ic+1)
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]C.FOR;1
1988   if(imqa(nage,ic)-2)800,120,130
1989   110 ia=imqa(nage,ic+1)
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1
2060   print *, 'n.runs= ', ncont
2061 c   write(17,*) 'numero de runs= ', ncont
2062   write(16,*) 'n.runs= ', ncont
2063   write(16,*) 'n.rea= ', ncr, ' ram= ', ram, ' rad= ', rad, ' rep= ', rep, ' rag= ', nag
2064   write(16,*)
2065   print *, 'n.rea= ', ncr, ' ram= ', ram, ' rad= ', rad, ' rep= ', rep, ' rag= ', nag
2066   write(18,100)ncont,ncr,ram,rad,rep,nag
2067   100 format(i10,i5,3f10.5,i5)
2068   return
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]C.FOR;1
2061   print *, 'num.runs=', ncont
2062 c   write(17,*) 'num. runs=', ncont
2063   write(16,*) 'num. runs=', ncont
2064   write(16,*) 'num. rea.= ', ncr, ' ram=', ram, ' rad=', rad, ' rep=', rep, ' rag=', nag
2065   write(16,*)
2066   print *, 'num. rea.= ', ncr, ' ram=', ram, ' rad=', rad, ' rep=', rep, ' rag=', nag
2067   write(18,100)ncont,ncr,ram,rad,rep,nag
2068   100 format(i10,i5,3f10.5,i5)

```



```

2069      return
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1
2077      common /agre/imga(50,800)
2078      common /mass/imas(3,14)
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]C.FOR;1
2078      common /agre/imga(500,800)
2079      common /mass/imas(3,14)
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1
2082      n1=0
2083      n2=0
2084      naag=nca-1
2085      mni=0
2086      mw1=0
2087      mam=59
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]C.FOR;1
2083      mni=0
2084      mw1=0
2085      n1=0
2086      n2=0
2087      mam=59
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1
2090      call paramc(ram,rad,rep,rtm,ncont,nag,ncr)
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]C.FOR;1
2090      naag=nca-1
2091      call paramc(ram,rad,rep,rtm,ncont,nag,ncr)
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1
2138      common /agre/imga(50,800)
2139      common /epox/iep(500,3,15)
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]C.FOR;1
2139      common /agre/imga(500,800)
2140      common /epox/iep(500,3,15)
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]A.FOR;1
2176      common /agre/imga(50,800)
2177      common /mass/imas(3,14)
2178      c          zeragem das matrizes auxiliar e acumulador
2179      do 10 l=1,ixmt
2180      do 20 j=1,iymt
2181      itaux(l,j)=0
*****
File HOME$DISK:[HOME.FERRAO]C.FOR;1

```

```
2177      common /agre/imga(500,800)
2178      common /mass/imas(3,14)
2179      c          zeragem das matrizes auxiliar e acumulador
2180      do 10 l=1,500
2181      do 20 j=1,500
2182      itaux(l,j)=0
```

```
*****
```

```
*****
```

```
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]A.FOR;1
```

```
2312      900  continue
```

```
2313      1000 continue
```

```
*****
```

```
File HOME$DISK:[HOME.FERRAD]C.FOR;1
```

```
2313      900  continue
```

```
2314      1000 continue
```

```
*****
```

```
Number of difference sections found: 28
```

```
Number of difference records found: 99
```

```
DIFFERENCES /IGNORE=()/MERGED=1/OUTPUT=HOME$DISK:[HOME.FERRAD]DIFAC.DIF;1-
```

```
HOME$DISK:[HOME.FERRAD]A.FOR;1-
```

```
HOME$DISK:[HOME.FERRAD]C.FOR;1
```

10.4 - APÊNDICE IV :

DIFERÊNCIAS ENTRE OS PROGRAMAS DO MODELO A E DO
MODELO D

É vedado o uso deste programa sem autorização expressa
dos autores:

Paulo Augusto Netz

Marco Flôres Ferrão

Dimitrios Samios

Arquivo Diferença Entre Modelo A e Modelo D

File HOME\$DISK:[HOME.NETZ]A.FOR;1

3 c erpac versao 2.3
4 c

File HOME\$DISK:[HOME.NETZ]D.FOR;1

3 c erpac versao 5.0
4 c

File HOME\$DISK:[HOME.NETZ]A.FOR;1

15 c condicoes de reacao totalmente irreversivel
16 c

File HOME\$DISK:[HOME.NETZ]D.FOR;1

15 c condicoes de reacao totalmente irreversivel (Matejka)
16 c com possibilidades de abrir o anel anidrido (Bettina)
17 c

File HOME\$DISK:[HOME.NETZ]A.FOR;1

588 if(k-4)140,150,140
589 140 continue
590 go to 100
591 c caso encontre um numero 4(carbono ativo do epoxi), procura

File HOME\$DISK:[HOME.NETZ]D.FOR;1

589 if(k-7)135,340,135
590 135 if(k-4)140,150,140
591 140 continue
592 go to 100
593 340 do 350 lk=1,nad
594 if(iad(lk,2,2)-ixs)360,365,360
595 365 if(iad(lk,3,2)-iys)360,375,360
596 360 if(iad(lk,2,9)-ixs)350,370,350
597 370 if(iad(lk,3,9)-iys)350,345,350
598 350 continue
599 375 iad(lk,1,10)=11
600 iad(lk,1,11)=8
601 iad(lk,1,12)=8
602 do 376 j=1,13
603 irasc(1,j)=iad(lk,2,j+1)
604 irasc(2,j)=iad(lk,3,j+1)
605 376 continue
606 call recomp(ixmt,iyzt,13)
607 call trans(8,1,8,1,2,11,lk,ixmt,iyzt)
608 c tenta translacionar 010 para uma nova posicao. sendo impossivel
609 c ele e mantido na posicao original
610 call trans(8,1,8,7,2,10,lk,ixmt,iyzt)

```

611 c      tenta translacionar 09 para uma nova posicao. sendo impossivel
612 c      ele e mantido na posicao original
613      call trans(11,1,1,2,2,9,lk,ixmt,iymt)
614      go to 390
615      345 iad(lk,1,10)=8
616      iad(lk,1,11)=8
617      iad(lk,1,12)=11
618      do 381 j=1,13
619      irasc(1,j)=iad(lk,2,j+1)
620      irasc(2,j)=iad(lk,3,j+1)
621      381 continue
622      call recomp(ixmt,iymt,13)
623      call trans(8,1,1,8,2,9,lk,ixmt,iymt)
624 c      tenta translacionar 010 para uma nova posicao. sendo impossivel
625 c      ele e mantido na posicao original
626      call trans(8,1,1,2,2,10,lk,ixmt,iymt)
627 c      tenta translacionar 011 para uma nova posicao. sendo impossivel
628 c      ele e mantido na posicao original
629      call trans(11,1,8,7,2,11,lk,ixmt,iymt)
630      390 iad(lk,1,2)=10
631      iad(lk,1,9)=10
632      itela(iad(lk,2,2),iad(lk,3,2))=10
633      itela(iad(lk,2,9),iad(lk,3,9))=10
634      ncr=ncr+1
635      rad=rad-1
636      nag=nag+1
637      iad(lk,1,1)=nca
638      imga(nca,1)=2
639      imga(nca,2)=2
640      imga(nca,3)=lk
641      nca=nca+1
642      goto 135
643 c      caso encontre um numero 4(carbono ativo do epoxi), procura
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.NETZ]A.FOR;1
1209      if(k-5)140,150,140
1210 c      se houver um oxigenio ativo de epoxi nas vizinhancas,
*****
File HOME$DISK:[HOME.NETZ]D.FOR;1
1261      if(k-6)135,740,135
1262      135 if(k-5)140,150,140
1263 c      se houver um oxigenio ativo de epoxi nas vizinhancas,
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.NETZ]A.FOR;1
1223      if(k-5)240,250,240
1224 c      se houver um oxigenio ativo de epoxi nas vizinhancas,
*****
File HOME$DISK:[HOME.NETZ]D.FOR;1
1276      if(k-6)136,745,136
1277      136 if(k-5)240,250,240
1278 c      se houver um oxigenio ativo de epoxi nas vizinhancas,
*****

```

File HOME\$DISK:[HOME.NETZ]A.FOR;1

```
1271 c
1272 c
1273 c      reacao entre o carbono 1 e um oxigenio de epoxi
1274 c
1275      150 continue
1276 c      busca a qual epoxi pertence o oxigenio ativo
1277      do 170 l=1,nep
1278          if(iep(1,2,2)-ixs)160,155,160
1279      155 if(iep(1,3,2)-iys)160,175,160
1280      160 if(iep(1,2,15)-ixs)170,165,170
1281      165 if(iep(1,3,15)-iys)170,185,170
1282      170 continue
1283      go to 800
1284 c      o oxigenio do l-esimo epoxi e do tipo oxigenio 1
1285      175 iep(1,1,2)=11
1286          iep(1,2,1)=1
1287          itela(iep(1,2,2),iep(1,3,2))=11
1288      go to 187
1289 c      o oxigenio do l-esimo epoxi e do tipo oxigenio 14
1290      185 iep(1,1,15)=11
1291          iep(1,3,1)=1
1292          itela(iep(1,2,15),iep(1,3,15))=11
1293 c      a reacao do carbono ativo do anidrido provoca rompimento
1294 c      da ligacao c1-o10 e subsequente rearranjo das posicoes
1295 c      e redefinicao dos sitios ativos.
1296 c
1297 c      tenta translacionar O11 para uma nova posicao. sendo impossivel
1298 c      ele e mantido na posicao original
1299      187 do 188 j=1,13
1300          irasc(1,j)=iad(nade,2,j+1)
1301          irasc(2,j)=iad(nade,3,j+1)
1302      188 continue
1303      call recomp(ixmt,iywt,13)
```

File HOME\$DISK:[HOME.NETZ]D.FOR;1

```
1325      740 iad(nade,1,10)=11
1326          iad(nade,1,11)=8
1327          iad(nade,1,12)=8
1328      do 776 j=1,13
1329          irasc(1,j)=iad(nade,2,j+1)
1330          irasc(2,j)=iad(nade,3,j+1)
1331      776 continue
1332      call recomp(ixmt,iywt,13)
```

File HOME\$DISK:[HOME.NETZ]A.FOR;1

```
1311      go to 333
1312 c
1313 c      reacao entre o carbono 8 e um oxigenio de epoxi
1314 c
1315      250 continue
1316 c      busca a qual epoxi pertence o oxigenio ativo
```

```

1317     do 270 l=1,nep
1318     if(iep(1,2,2)-ixs)260,255,260
1319     255 if(iep(1,3,2)-iys)260,275,260
1320     260 if(iep(1,2,15)-ixs)270,265,270
1321     265 if(iep(1,3,15)-iys)270,285,270
1322     270 continue
1323     go to 800
1324 c     o oxigenio do l-esimo epoxi e do tipo oxigenio 1
1325     275 iep(1,1,2)=11
1326     iep(1,2,1)=1
1327     itela(iep(1,2,2),iep(1,3,2))=11
1328     go to 287
1329 c     o oxigenio do l-esimo epoxi e do tipo oxigenio 14
1330     285 iep(1,1,15)=11
1331     iep(1,3,1)=1
1332     itela(iep(1,2,15),iep(1,3,15))=11
1333 c     a reacao do carbono ativo do anidrido provoca rompimento
1334 c     da ligacao c1-o10 e subsequente rearranjo das posicoes
1335 c     e redefinicao dos sitios ativos.
1336 c
1337 c     tenta translacionar 09 para uma nova posicao. sendo impossivel
1338 c     ele e mantido na posicao original
1339     287 do 288 j=1,13
1340     irasc(1,j)=iad(nade,2,j+1)
1341     irasc(2,j)=iad(nade,3,j+1)
1342     288 continue
1343     call recomp(ixmt,iywt,13)

```

File HOME\$DISK:[HOME.NETZ]D.FOR;1

```

1340     iad(nade,1,2)=10
1341     iad(nade,1,9)=10
1342     itela(iad(nade,2,2),iad(nade,3,2))=10
1343     itela(iad(nade,2,9),iad(nade,3,9))=10
1344     ncr=ncr+1
1345     rad=rad-1
1346     nag=nag+1
1347     iad(nade,1,1)=nca
1348     imga(nca,1)=2
1349     imga(nca,2)=2
1350     imga(nca,3)=nade
1351     nca=nca+1
1352     goto 800
1353     745 iad(nade,1,10)=8
1354     iad(nade,1,11)=8
1355     iad(nade,1,12)=11
1356     do 781 j=1,13
1357     irasc(1,j)=iad(nade,2,j+1)
1358     irasc(2,j)=iad(nade,3,j+1)
1359     781 continue
1360     call recomp(ixmt,iywt,13)

```

File HOME\$DISK:[HOME.NETZ]A.FOR;1

```

1351 c

```

```

1352 c      alteram-se os parametros relativos a sitios ativos,
1353 c      numero do agregado,numero de moleculas do anidrido,
1354 c      numero total de moleculas, contagem da reacao e
1355 c      gerenciamento dos agregados.
1356 c
1357     333 iad(nade,1,2)=10
1358         iad(nade,1,9)=10
*****
File HOME$DISK:[HOME.NETZ]D.FOR;1
1368     790 iad(nade,1,2)=10
1369         iad(nade,1,9)=10
*****
*****
File HOME$DISK:[HOME.NETZ]A.FOR;1
1361         k=iep(1,1,1)
*****
File HOME$DISK:[HOME.NETZ]D.FOR;1
1372         ncr=ncr+1
1373         rad=rad-1
1374         nag=nag+1
1375         iad(nade,1,1)=nca
1376         imga(nca,1)=2
1377         imga(nca,2)=2
1378         imga(nca,3)=nade
1379         nca=nca+1
1380         goto 800
1381
1382 c
1383 c
1384 c      reacao entre o carbono 1 e um oxigenio de epoxi
1385 c
1386     150 continue
1387 c      busca a qual epoxi pertence o oxigenio ativo
1388     do 170 l=1,nep
1389         if(iep(1,2,2)-ixs)160,155,160
1390     155 if(iep(1,3,2)-iys)160,175,160
1391     160 if(iep(1,2,15)-ixs)170,165,170
1392     165 if(iep(1,3,15)-iys)170,185,170
1393     170 continue
1394         go to 800
1395 c      o oxigenio do l-esimo epoxi e do tipo oxigenio 1
1396     175 iep(1,1,2)=11
1397         iep(1,2,1)=1
1398         itela(iep(1,2,2),iep(1,3,2))=11
1399         go to 187
1400 c      o oxigenio do l-esimo epoxi e do tipo oxigenio 14
1401     185 iep(1,1,15)=11
1402         iep(1,3,1)=1
1403         itela(iep(1,2,15),iep(1,3,15))=11
1404 c      a reacao do carbono ativo do anidrido provoca rompimento
1405 c      da ligacao c1-o10 e subsequente rearranjo das posicoes
1406 c      e redefinicao dos sitios ativos.
1407 c
1408 c      tenta translacionar O11 para uma nova posicao. sendo impossivel

```



```

1409 c      ele e mantido na posicao original
1410   187 do 188 j=1,13
1411       irasc(1,j)=iad(nade,2,j+1)
1412       irasc(2,j)=iad(nade,3,j+1)
1413   188 continue
1414       call recomp(ixmt,iymt,13)
1415       call trans(8,1,8,1,2,11,nade,ixmt,iymt)
1416 c      tenta translacionar 010 para uma nova posicao. sendo impossivel
1417 c      ele e mantido na posicao original
1418       call trans(8,1,8,7,2,10,nade,ixmt,iymt)
1419 c      tenta translacionar 09 para uma nova posicao. sendo impossivel
1420 c      ele e mantido na posicao original
1421       call trans(11,1,1,2,2,9,nade,ixmt,iymt)
1422       go to 333
1423 c
1424 c      reacao entre o carbono 8 e um oxigenio de epoxi
1425 c
1426   250 continue
1427 c      busca a qual epoxi pertence o oxigenio ativo
1428       do 270 l=1,nep
1429         if(iep(1,2,2)-ixs)260,255,260
1430   255 if(iep(1,3,2)-iys)260,275,260
1431   260 if(iep(1,2,15)-ixs)270,265,270
1432   265 if(iep(1,3,15)-iys)270,285,270
1433       270 continue
1434       go to 800
1435 c      o oxigenio do l-esimo epoxi e do tipo oxigenio 1
1436   275 iep(1,1,2)=11
1437       iep(1,2,1)=1
1438       itela(iep(1,2,2),iep(1,3,2))=11
1439       go to 287
1440 c      o oxigenio do l-esimo epoxi e do tipo oxigenio 14
1441   285 iep(1,1,15)=11
1442       iep(1,3,1)=1
1443       itela(iep(1,2,15),iep(1,3,15))=11
1444 c      a reacao do carbono ativo do anidrido provoca rompimento
1445 c      da ligacao c1-o10 e subsequente rearranjo das posicoes
1446 c      e redefinicao dos sitios ativos.
1447 c
1448 c      tenta translacionar 09 para uma nova posicao. sendo impossivel
1449 c      ele e mantido na posicao original
1450   287 do 288 j=1,13
1451       irasc(1,j)=iad(nade,2,j+1)
1452       irasc(2,j)=iad(nade,3,j+1)
1453   288 continue
1454       call recomp(ixmt,iymt,13)
1455       call trans(8,1,1,8,2,9,nade,ixmt,iymt)
1456 c      tenta translacionar 010 para uma nova posicao. sendo impossivel
1457 c      ele e mantido na posicao original
1458       call trans(8,1,1,2,2,10,nade,ixmt,iymt)
1459 c      tenta translacionar 011 para uma nova posicao. sendo impossivel
1460 c      ele e mantido na posicao original
1461       call trans(11,1,8,7,2,11,nade,ixmt,iymt)
1462 c

```

1463 c alteram-se os parametros relativos a sitios ativos,
1464 c numero do agregado,numero de moleculas do anidrido,
1465 c numero total de moleculas, contagem da reacao e
1466 c gerenciamento dos agregados.
1467 c
1468 333 iad(nade,1,2)=10
1469 iad(nade,1,9)=10
1470 itela(iad(nade,2,2),iad(nade,3,2))=10
1471 itela(iad(nade,2,9),iad(nade,3,9))=10
1472 k=iep(1,1,1)
#####

Number of difference sections found: 9

Number of difference records found: 232

DIFFERENCES /IGNORE=()/MERGED=1/OUTPUT=HOME\$DISK:[HOME.NETZ]DIFAD.DIF;1-
HOME\$DISK:[HOME.NETZ]A.FOR;1-
HOME\$DISK:[HOME.NETZ]D.FOR;1

10.5 - APÊNDICE V :

GERADOR DE NÚMEROS ALEATÓRIOS

Vários métodos de geração de números aleatórios tem sido propostos:

a) Tabelas de números aleatórios: são tabelas que contém uma seqüência de números aleatórios gerados por outros métodos. Prática para situações de uso manual, é de pouca utilidade em computadores, onde ocupa espaço desnecessário na memória.

b) Números aleatórios: são gerados por um processo físico, usualmente contagem de ruído num circuito elétrico. Embora os números gerados por este método sejam os mais próximos do que, no senso comum costumamos chamar de "aleatórios", o emprego do gerador de números aleatórios em computadores é pouco prático, devido à lentidão com que operam, à dificuldade no teste de distribuição e aspectos econômicos.

c) Números pseudo-aleatórios: Mais simples de serem gerados e mais práticos para os fins usuais, embora não sendo, em estrito senso números aleatórios, os pseudo-aleatórios são gerados em computadores mediante algoritmos adequados. Via de regra estes algoritmos geram um número a partir do seu antecessor, ou seja:

$$\gamma_{k+1} = F(\gamma_k)$$

A aplicação destes algoritmos gera uma sequência de números que, embora não seja imprevisível, uma vez que cada número é determinado pelo antecessor, obedece aos critérios das variáveis aleatórias. Os algoritmos mais comuns são:

O algoritmo de J. von Neumann : método do meio dos quadrados:

$$\gamma_0 = 0,9876$$

$$\gamma_0^2 = 0,97535376 \rightarrow \gamma_1 = 0,5353$$

.....

Problema: preponderância de valores baixos.

O método dos resíduos de potência:

$$x_n = cx_{n-1} \pmod{N}$$

que significa o produto cx_{n-1} subtraído do máximo número (inteiro) de vezes o número N. As vantagens são o longo período (número de "runs" sem repetição, e as boas propriedades estatísticas. O método é otimizado se x_0 for ímpar e se $c=8n \pm 3^{A1}$.

Costuma-se chamar os números pseudo-aleatórios de aleatórios, ficando implícito tratarem-se daqueles, uma vez que são gerados computacionalmente. Assim, o "gerador de números aleatórios" abaixo referido é, de fato, um gerador de números pseudo-aleatórios.

- O gerador do método dos resíduos: subrotina e propriedades.

O gerador de números aleatórios utilizado na presente simulação Monte Carlo foi extraído do livro de Robert Ehrlich^{A1}, e sua codificação FORTRAN é:

```
      SUBROUTINE ALEA(INI,RAN)
15  INI=IABS(899*INI)
      IF(INI-32767)2,2,1
1   INI=INI-32768*(INI/32768)
2   CONTINUE
      RAN=INI
      RAN=RAN/32767.
      IF(RAN-1.)3,15,3
3   CONTINUE
      RETURN
      END
```

A1 Ehrlich,R., "Physics and Computers", Houghton Mifflin Company, Boston, 1973