

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

SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE PROCESSOS DE RETICULAÇÃO:
APLICAÇÃO DO MÉTODO DE MONTE CARLO NO ESTUDO
DA CURA DE RESINAS EPÓXI COM ANIDRIDO
E AMINA TERCIÁRIA COMO INICIADOR

PAULO AUGUSTO NETZ

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

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Química e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Dimitrios Samios
Doutor em Físico-Química
Universidade de Bielefeld - RFA

Banca Examinadora:

Dr. Luís Carlos Gomide Freitas
Departamento de Química, Universidade Federal
de São Carlos

Dr. Paulo Machado Mors
Instituto de Física, Universidade Federal do
Rio Grande do Sul

Dr. Ricardo Baumhardt Neto
Instituto de Química, Universidade Federal do
Rio Grande do Sul

Dra. Denise Schermann Azambuja
Instituto de Química, Universidade Federal do
Rio Grande do Sul

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado, integralmente pelo autor, salvo eventuais agradecimentos constantes no texto, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, durante o período de março de 1990 a fevereiro de 1992, sob a orientação do Prof. Dr. Dimitrios Samios.

DEDICATÓRIA

À CYBELE

AGRADECIMENTOS

À Cybele, pelo apoio, força e compreensão e carinho.

Aos meus pais, pela dedicação e apoio.

A todos os meus colegas de laboratório, pela motivação e animação, em especial ao Ferrão, pelas sugestões importantes e cooperação imprescindível.

A todos os meus colegas de mestrado e professores do curso de pós-graduação.

Ao Dimitrios, pela orientação e estímulo.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa.

OBSERVAÇÃO:

PARTES DESTE TRABALHO FORAM APRESENTADAS E PUBLICADAS EM:

Trabalho de Graduação

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1989

V Simpósio Brasileiro de Química Teórica

Caxambu, Minas Gerais, 1989. Publicação nos anais

4th Colloquium on Macromolecules Freiburg- Porto

Alegre

Gramado, Rio Grande do Sul, 1990. Publicação nos anais

1^o Simposio Latinoamericano de Polímeros

Guádalajara, Mexico, 1990. Publicação nos anais

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS UTILIZADOS

$C(r)$	Função correlação de densidades
CCA	Simulação por agregação de clusters
D	Coeficiente de difusão
D_f	Dimensão fractal
D_m	Dimensão fractal de massa
DLA	Simulação de agregação limitada por difusão
f	Funcionalidade
G	Energia Livre de Gibbs
H	Hamiltoniano do sistema
I	Integral
K	Energia cinética
\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
NAM	Número de aminas
NAD	Número de anidridos
NAG	Número de agregados
NEP	Número de epóxidos
NREA	Número de reações
NRUNS	Número de etapas computacionais
N_s	Número de simulações
P	Pressão

P	Probabilidade
p	Extensão da reação
p_c	Extensão crítica da reação
p	Momentos generalizados
PLA	Agregação por difusão de partículas
\dot{p}	Derivada do momento em relação ao tempo
q	Coordenadas generalizadas
\dot{q}	Derivada da coordenada de posição em relação ao tempo (velocidade)
R	Constante Universal dos Gases
r	Vetor posição
Rg	Raio de giro
T	Temperatura em Kelvin
t	Tempo
V	Energia potencial
x	Fração molar
Z	Função de partição
V	Volume
γ	Expoente crítico
ϵ	Energia de interação entre segmentos
ϕ	Fração volumétrica
ρ	Densidade de estados no espaço de fases; densidade
τ	Tempo
χ	Parâmetro de interação de Flory-Huggins
ξ	Variável aleatória

RESUMO

O objetivo deste trabalho é o uso do método de Monte Carlo no estudo de processos de reticulação em polímeros. O método é aqui aplicado para simular a cura do 1,4 butanodiol diglicidil éter com anidrido cis 1,2 ciclohexanodicarboxílico, usando amina terciária como iniciador.

O sistema é modelado numa rede quadrada bidimensional com condições de contorno rígidas (caso 1) ou condições de contorno periódicas (caso 2). Nós desenvolvemos um algoritmo computacional que simula a movimentação aleatória das moléculas e sua agregação. O algoritmo é codificado num programa em FORTRAN 77.

Os parâmetros obtidos são a concentração das espécies em função do número de etapas computacionais e o grau de reação, bem como uma estimativa aproximada da dimensão fractal.

Os resultados obtidos nos permitem compreender alguns aspectos cinéticos relacionados ao mecanismo de Matejka e algumas peculiaridades da agregação bidimensional.

As limitações do modelo, bem como suas perspectivas e propostas de desenvolvimentos posteriores são discutidos.

ABSTRACT

The aim of this work is to use the Monte Carlo simulation method in order to study network formation processes in polymers. Here we apply this method to simulate the curing of 1,4 butanedioldiglicidyl ether with cis 1,2 cyclohexanedicarboxylic anhydride, using tertiary amine as initiator.

The system is modeled in a two-dimensional square lattice with rigid boundary conditions (case 1) or periodic boundary conditions (case 2). We develop a computational algorithm that simulate the random movement of the molecules and its further aggregation. The algorithm was coded in FORTRAN 77 .

The parameters obtained are the concentration of the species as a function of the number of computational steps and degree of reaction and a estimate of the fractal dimension of the aggregates.

The results obtained permitted us to understand some kinetical aspects related to Matejka mechanism and some peculiarities of a two-dimensional aggregation.

The limitations of the model, as well as its perspectives and proposal of further developments are discussed.

ÍNDICE GERAL

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. RESINAS EPÓXI.....	3
2.1 CARACTERÍSTICAS.....	3
2.2 HISTÓRICO, TIPOS DE RESINAS EPÓXI E SÍNTESE DAS RESINAS NÃO CURADAS.....	5
2.3 CURA DE RESINAS EPÓXI.....	6
3. CURAS DE EPÓXIDOS COM ANIDRIDOS: MECANISMOS.....	8
3.1 REVISÃO DAS PROPOSTAS MECANÍSTICAS.....	8
3.1.1 INTRODUÇÃO E CURA NÃO CATALISADA.....	8
3.1.2 CURA CATALISADA.....	9
3.2 APLICAÇÃO DAS PROPOSTAS MECANÍSTICAS AO CASO ESTUDADO.....	17
4. MÉTODOS DE SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL.....	20
4.1 SIMULAÇÃO: INTRODUÇÃO E ASPECTOS GERAIS.....	20
4.2 SIMULAÇÃO: A DESCRIÇÃO DO MODELO.....	22
4.3 SIMULAÇÃO: CLASSIFICAÇÃO.....	27
4.3.1 MÉTODOS DETERMINÍSTICOS: DINÂMICA MOLECULAR.....	27
4.3.2 MÉTODOS HÍBRIDOS: DINÂMICA BROWNIANA....	29
4.3.3 MÉTODOS ESTOCÁSTICOS: MÉTODOS DE MONTE	

CARLO.....	30
4.3.3.1 HISTÓRICO E APLICAÇÕES GENÉRICAS.	30
4.3.3.2 FUNDAMENTOS.....	32
4.4 SIMULAÇÃO DE PROCESSOS DE AGREGAÇÃO.....	38
4.5 A SIMULAÇÃO NO ESTUDO DOS POLÍMEROS.....	42
5. O ALGORITMO.....	47
5.1 INTRODUÇÃO E ASPECTOS GERAIS.....	47
5.2 DETALHES DO MODELO	48
5.3 DETALHES DO ALGORITMO	52
5.3.1 DEFINIÇÃO DO SISTEMA.....	53
5.3.2 COLOCAÇÃO DAS ESPÉCIES.....	54
5.3.3 MOVIMENTAÇÃO DAS ESPÉCIES.....	55
5.3.4 VERIFICAÇÃO DA REAÇÃO.....	56
5.3.5 CÁLCULO DE PARÂMETROS.....	60
6. PARÂMETROS.....	61
6.1 RETICULAÇÃO.....	61
6.1.1 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE GEL.....	62
6.1.2 GRAU DE RETICULAÇÃO.....	64
6.2 PERCOLAÇÃO.....	65
6.3 FRACTAIS NA CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS.....	66
6.4 PARÂMETROS OBTENÍVEIS DA SIMULAÇÃO.....	67

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	72
7.1 FRONTEIRAS RÍGIDAS.....	72
7.1.1 ANÁLISE DO GRAU DE CONVERSÃO E DA MASSA MOLECULAR.....	75
7.1.2 ANÁLISE DO NÚMERO DE REAÇÕES EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE ETAPAS COMPUTACIONAIS.....	75
7.1.3 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	77
7.2 FRONTEIRAS PERIÓDICAS.....	79
7.2.1 ANÁLISE DO GRAU DE CONVERSÃO E DA MASSA MOLECULAR.....	86
7.2.2 ANÁLISE DO NÚMERO DE REAÇÕES EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE ETAPAS COMPUTACIONAIS.....	90
7.2.3 ANÁLISE DA DIMENSÃO FRACTAL DOS AGREGADOS FORMADOS.....	106
8. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	110
8.1 CONCLUSÕES.....	110
8.2 PERSPECTIVAS.....	112
9. BIBLIOGRAFIA.....	113
10 APÊNDICES.....	125
PROGRAMA: ERPMC ESTUDO DE REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO PELO MÉTODO DE MONTE CARLO.....	126
GERADOR DE NÚMEROS ALEATÓRIOS.....	168

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 5.1	NATUREZA DOS ELEMENTOS ESTRUTURAIS.....	52
TABELA 7.1	RESUMO DAS SIMULAÇÕES COM FRONTEIRA RÍGIDAS.	72
TABELA 7.2	RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES COM FRONTEIRAS RÍGIDAS.....	74
TABELA 7.3	RESUMO DAS SIMULAÇÕES COM FRONTEIRAS PERIÓDICAS E ESTEQUIOMETRIA 1:1.....	80
TABELA 7.4	RESUMO DAS SIMULAÇÕES COM FRONTEIRAS PERIÓDICAS E ESTEQUIOMETRIA 2:1.....	81
TABELA 7.5	RESUMO DAS SIMULAÇÕES COM FRONTEIRAS PERIÓDICAS EXTRAS.....	82
TABELA 7.6	VALORES FINAIS DAS SIMULAÇÕES COM FRONTEIRAS PERIÓDICAS E ESTEQUIOMETRIA 1:1.....	83
TABELA 7.7	VALORES FINAIS DAS SIMULAÇÕES COM FRONTEIRAS PERIÓDICAS E ESTEQUIOMETRIA 2:1.....	84
TABELA 7.8	VALORES FINAIS DAS SIMULAÇÕES COM FRONTEIRAS PERIÓDICAS EXTRAS.....	85
TABELA 7.9	RESULTADOS DO CÁLCULO DA DIMENSÃO FRACTAL...	107

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1	1,2 EPÓXI	3
FIGURA 2.2	DIGLICIDIL ÉTER DO BISFENOL A	5
FIGURA 3.1	MECANISMO DE FISCHER.....	10
FIGURA 3.2	MECANISMO DE TANAKA E KAKIUCHI	11
FIGURA 3.3	FORMAÇÃO DE ESPÉCIE PRÓTON-DOADORA SEGUNDO TANAKA E KAKIUCHI	11
FIGURA 3.4	ATIVAÇÃO DO CATALISADOR SEGUNDO FELTZIN ET ALL.....	12
FIGURA 3.5	MECANISMO DE LUSTON E MANASEK.....	13
FIGURA 3.6	DECOMPOSIÇÃO DO SÍTIO ATIVO.....	14
FIGURA 3.7	MECANISMO DE ANTOON E KOENIG	15
FIGURA 3.8	MECANISMO DE MATEJKA.....	16
FIGURA 3.9	PROPOSTA DA ETAPA DE TERMINAÇÃO DE ACORDO COM FEDTKE E DOMARATIUS.....	17
FIGURA 3.10	ADAPTAÇÃO DO MECANISMO DE MATEJKA AO SISTEMA BUTANODIOL DIGLICIDIL ÉTER - ANIDRIDO HEXAHIDROFTÁLICO.....	19
FIGURA 4.1	SIMULAÇÃO, REALIDADE E TEORIA.....	21
FIGURA 5.1	AS ESPÉCIES REAGENTES.....	47
FIGURA 5.2	CONDIÇÕES DE CONTORNO PERIÓDICAS.....	49
FIGURA 5.3	A MODELAGEM BIDIMENSIONAL DAS ESPÉCIES.....	51
FIGURA 5.4	CODIFICAÇÃO DAS ESPÉCIES.....	52
FIGURA 5.5	FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO ALGORITMO.....	53

FIGURA 5.6	MECANISMO DE MATEJKA ET ALLI SIMPLIFICADO...	58
FIGURA 5.7	ALGORITMIZAÇÃO DO MECANISMO DE MATEJKA.....	59
FIGURA 6.1	CONSTRUÇÃO DO GRÁFICO NREAÇÕES x NRUNS.....	68
FIGURA 7.1	NREAÇÕES x NRUNS SÉRIE ALFA.....	76
FIGURA 7.2	NREAÇÕES x NRUNS SÉRIE BETA.....	76
FIGURA 7.3	NREAÇÕES x NRUNS SÉRIE GAMA.....	77
FIGURA 7.4	SAÍDA GRÁFICA DO MODELO DE FRONTEIRAS RÍGIDAS.....	78
FIGURA 7.5	MASSAS MOLECULARES MÉDIAS SÉRIE A22.....	87
FIGURA 7.6	MASSAS MOLECULARES MÉDIAS x GRAU DE CONVERSÃO SÉRIE A22.....	87
FIGURA 7.7	MASSAS MOLECULARES MÉDIAS SÉRIE A52.....	88
FIGURA 7.8	MASSAS MOLECULARES MÉDIAS x GRAU DE CONVERSÃO SÉRIE A52.....	88
FIGURA 7.9	MASSAS MOLECULARES MÉDIAS SÉRIE A76.....	89
FIGURA 7.10	MASSAS MOLECULARES MÉDIAS x GRAU DE CONVERSÃO SÉRIE A76.....	87
FIGURA 7.11	NÚMERO DE REAÇÕES x NRUNS SÉRIE A11.....	91
FIGURA 7.12	NÚMERO DE REAÇÕES x NRUNS SÉRIE A12.....	91
FIGURA 7.13	NÚMERO DE REAÇÕES x NRUNS SÉRIE A13.....	92
FIGURA 7.14	NÚMERO DE REAÇÕES x NRUNS SÉRIE A21.....	92
FIGURA 7.15	NÚMERO DE REAÇÕES x NRUNS SÉRIE A22.....	93
FIGURA 7.16	NÚMERO DE REAÇÕES x NRUNS SÉRIE A23.....	93
FIGURA 7.17	NÚMERO DE REAÇÕES x NRUNS SÉRIE A31.....	94
FIGURA 7.18	NÚMERO DE REAÇÕES x NRUNS SÉRIE A32.....	94
FIGURA 7.19	NÚMERO DE REAÇÕES x NRUNS SÉRIE A33.....	95
FIGURA 7.20	NÚMERO DE REAÇÕES x NRUNS SÉRIE A41.....	95
FIGURA 7.21	NÚMERO DE REAÇÕES x NRUNS SÉRIE A42.....	96

FIGURA 7.22	NÚMERO DE REAÇÕES x NRUNS	SÉRIE A43.....	96
FIGURA 7.23	NÚMERO DE REAÇÕES x NRUNS	SÉRIE A51.....	97
FIGURA 7.24	NÚMERO DE REAÇÕES x NRUNS	SÉRIE A52.....	97
FIGURA 7.25	NÚMERO DE REAÇÕES x NRUNS	SÉRIE A53.....	98
FIGURA 7.26	NÚMERO DE REAÇÕES x NRUNS	SÉRIE A61.....	98
FIGURA 7.27	NÚMERO DE REAÇÕES x NRUNS	SÉRIE A62.....	99
FIGURA 7.28	NÚMERO DE REAÇÕES x NRUNS	SÉRIE A63.....	99
FIGURA 7.29	NÚMERO DE REAÇÕES x NRUNS	SÉRIE A71.....	100
FIGURA 7.30	NÚMERO DE REAÇÕES x NRUNS	SÉRIE A72.....	100
FIGURA 7.31	NÚMERO DE REAÇÕES x NRUNS	SÉRIE A73.....	101
FIGURA 7.32	NÚMERO DE REAÇÕES x NRUNS	SÉRIE A74.....	101
FIGURA 7.33	NÚMERO DE REAÇÕES x NRUNS	SÉRIE A75.....	102
FIGURA 7.34	NÚMERO DE REAÇÕES x NRUNS	SÉRIE A76.....	102
FIGURA 7.35	NÚMERO DE REAÇÕES x NRUNS	SÉRIE A77.....	103
FIGURA 7.36	SÉRIE A63- CÁLCULO DA DIMENSÃO FRACTAL.....		106
FIGURA 7.37	DISTRIBUIÇÃO DA DIMENSÃO FRACTAL.....		109

*Tudo o que existe no Universo é fruto
do acaso e da necessidade*

Demócrito

1. INTRODUÇÃO

O estudo das resinas epóxi é de fundamental importância, dada a sua vasta aplicabilidade e excepcional versatilidade como matéria-prima para revestimentos protetores, moldagem, equipamentos elétricos e adesivos¹. Nos últimos anos se registra um crescente interesse pela resina epóxi 1,4 butanodiol diglicidil éter, curada por cis 1,2 ciclohexano dicarboxil anidrido (anidrido hexahidroftálico) e tendo amina terciária como iniciador²⁻⁶.

O mecanismo da cura das resinas epóxi em geral e desta resina em particular não é ainda perfeitamente entendido⁷, como de resto todo o estudo de processos de reticulação carece de um estudo teórico aprofundado, em função das suas complexidades. O uso da simulação computacional, que pode servir como um meio de evitar as aproximações analíticas necessárias para transformar em formulação matemático-simbólica as idéias centrais de um modelo⁸, pode ser frutífero neste caso.

A natureza aleatória do processo de cura nos sugere o uso de um método estocástico de simulação como o método de Monte Carlo. O termo Método de Monte Carlo deve ser aqui entendido como sinônimo de um método genérico de geração de aleatoriedade no sistema e não no seu sentido mais restrito e usual de computação de uma trajetória markoviana no espaço de fases ou de integração numérica de uma integral configuracional.

Partindo de um modelo bastante simplificado em rede

quadrada bidimensional⁹, e desenvolvendo-se um algoritmo para colocação e movimentação ao acaso dos modelos de moléculas no sistema, é possível gerar uma sequência de configurações aleatórias e simular a dinâmica do processo de cura. O gerenciamento da reação entre estas moléculas toma, como primeira aproximação a observância irrestrita de uma das propostas mecanísticas presente na literatura¹⁰. Neste ponto de vista, a reticulação pode ser modelada computacionalmente à semelhança de um processo de agregação¹¹⁻¹³.

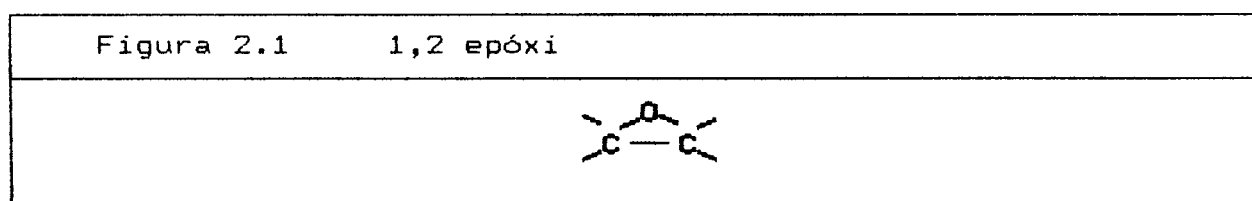
Esta modelagem computacional permite o acompanhamento, passo a passo, da concentração de cada uma das espécies envolvidas: epóxi, anidrido, amina e os produtos oligoméricos ou poliméricos da reação de cura, denominados genericamente de agregados. Também é possível um traçamento das massas moleculares numérica e ponderal em função do grau de avanço da reação e a caracterização geométrica do sistema, utilizando para tanto o conceito de dimensão fractal¹⁴, conceito este aplicado na caracterização analítica do sistema em estudo^{3,15}.

2. RESINAS EPÓXI

2.1- CARACTERÍSTICAS

As resinas epóxi estão entre os mais importantes materiais de uso tecnológico de nossa época. De uma maneira genérica, a palavra epóxi refere-se a um grupo químico constituído por um oxigênio ligado a 2 carbonos ligados entre si.¹⁶ Assim, nessa definição cabem tanto moléculas que contenham um anel de 3 membros denominado de 1,2-epóxi, oxirano ou α -epóxi (por exemplo o óxido de etileno) como anéis maiores (o tetrahydrofurano pode ser classificado como um 1,4-epóxi).

De um ponto de vista mais restrito, contudo, somente os anéis de 3 membros recebem a denominação epóxi. (figura 2.1)



Tecnologicamente falando, o termo resinas epóxi é empregado para designar substâncias líquidas ou sólidas onde a característica estrutural essencial de suas moléculas é a presença de mais de um anel oxirano¹⁷.

As resinas epóxi comerciais podem ter estruturas

alifáticas, cicloalifáticas ou aromáticas. A versatilidade da resina provém da capacidade do grupo epóxi de reagir com uma variedade de substratos e por uma variedade de caminhos^{1,18}.

Mediante tratamento com agentes de cura, que promovem a formação de um retículo tridimensional, as resinas epóxi produzem polímeros termofixos insolúveis e infusíveis. De acordo com a aplicação tecnológica da resina curada, bem como para facilitar o processamento, podem-se adicionar outros constituintes, como solventes, cargas, diluentes, plastificantes e aceleradores.¹⁸ Através da escolha adequada da resina, modificadores e agentes de cura, pode-se chegar à propriedade e desempenho desejados¹.

Apesar da ambiguidade que isto acarreta, emprega-se o termo resina epóxi tanto ao material termoplástico não curado quanto ao termofixo curado.

Como características básicas das resinas epóxi temos a alta resistência química e à corrosão, boas propriedades elétricas como isolantes, boas propriedades mecânicas como alta resistência à tração, estabilidade térmica, excepcional capacidade de adesão a vários substratos, baixo encolhimento sob cura, ampla faixa de temperaturas de cura, flexibilidade e possibilidade de processamento sob uma variedade de condições. A facilidade da cura à temperatura ambiente é uma de suas características mais marcantes.

O uso das resinas epóxi abrange diversas aplicações, como revestimentos protetores, aplicações estruturais e em construções, confecção de ferramentas, moldagem, adesivos. O uso em setores automotivos e militares e, principalmente, no setor elétrico vem aumentando consideravelmente nos últimos anos.

2.2- HISTÓRICO, TIPOS DE RESINAS EPÓXI E SÍNTESE DAS RESINAS NÃO CURADAS

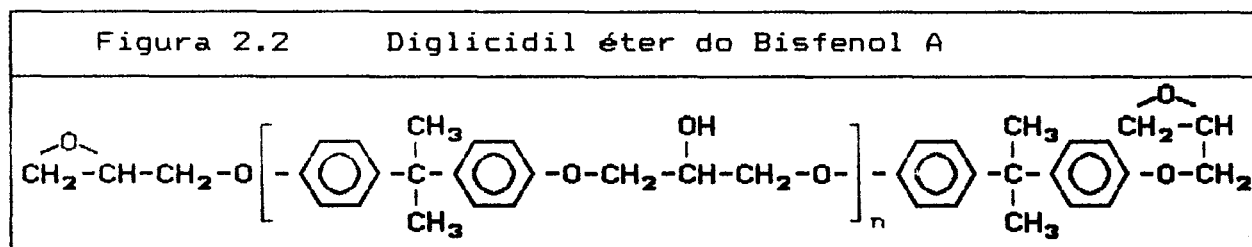
Na literatura sobre resinas epóxi há bem documentados históricos sobre o assunto^{7,16-18}, registrando desde as primeiras tentativas de preparação de resinas à base de epicloridrina na década de 20 deste nosso século, passando primeiro pelo reconhecimento das suas propriedades comerciais e primeiras patentes no final da década de 30 até suas aplicações na tecnologia aeroespacial.

As principais rotas de síntese das resinas epóxi são:

A reação entre epicloridrina e compostos com hidrogênio ativo, seguida da dehidrohalogenação.

A epoxidação direta de olefinas por perácidos.

A primeira resina epóxi comercial e ainda hoje a mais importante é o diglicidil éter do Bisfenol A (DGEBA), conforme Figura 2.2, obtido pela reação do Bisfenol A com a epicloridrina, em presença de NaOH.



Empregando-se excesso de epicloridrina, minimiza-se a polimerização, obtendo-se um produto viscoso 80% monomérico. A

razão epicloridrina : bisfenol A define o grau de polimerização e portanto a massa molecular da resina não curada. A resina líquida tem a fórmula anterior com $n \cong 0.2$, e a resina sólida, n variando de 2 a 30. De importância também são as resinas fenóxi, as resinas produzidas pela esterificação de grupos epóxi com ácidos graxos, as resinas epóxi multifuncionais e as resinas de estrutura alifática e cicloalifática.

2.3 CURA DE RESINAS EPÓXI

Para a otimização da performance da resina, é usual submetê-la à cura, formando-se uma estrutura tridimensional. A escolha do agente de cura depende das características que se deseja da resina curada. Pode-se dividir os agente de cura em dois grandes tipos:

Agentes de cura catalíticos.

Estes agentes de cura agem fundamentalmente como iniciadores para uma homopolimerização. Usualmente são ácidos de Lewis como trihaletos de Boro ou bases de Lewis como aminas terciárias, sendo estas últimas os agentes de cura catalíticos mais importantes¹.

Agentes de cura co-reativos.

Estes agentes de cura têm o papel de comonômeros num processo de polimerização. Agentes co-reativos típicos são aminas primárias e secundárias, mercaptanas, isocianatos, resinas melamina-formaldeído, uréia-formaldeído e fenol-formaldeído, ácidos carboxílicos e anidridos.

Os anidridos estão dentre os mais importantes agentes de cura co-reativos de resinas epoxi, ficando atrás apenas das aminas.

3. CURA DE EPÓXIDOS COM ANIDRIDOS: MECANISMOS

3.1- REVISÃO DAS PROPOSTAS MECANÍSTICAS

3.1.1 INTRODUÇÃO E CURA NÃO CATALISADA

Dos agentes de cura co-reativos para resinas epóxi, os anidridos estão entre os mais importantes. Sistemas epóxi-anidrido exibem baixa viscosidade, reação pouco exotérmica e baixo encolhimento sob cura, resultando uma resina curada de boas propriedades mecânicas e elétricas, além de boa estabilidade térmica ¹⁸.

No estudo da cura de resinas epóxi por anidrido cabe distinguir a cura epóxi-anidrido catalisada da não catalisada, sendo que o mecanismo desta última ainda não está completamente elucidado.

A cura de resinas epóxi por anidrido sem catálise foi estudada por Fisch et alii¹⁹ em trabalho onde, a partir do estudo da cura de bisfenol A com anidrido ftálico, é proposto um mecanismo onde a etapa inicial é o ataque de grupos OH presentes na cadeia do componente epoxi ao anidrido, levando a um monoéster com terminação carboxila. A carboxila, por sua vez, ataca o anel do epóxi, resultando um diéster com terminação hidroxila, o qual, por seu turno, pode atacar uma nova molécula de anidrido.

Como, porém, o epóxi é consumido mais rapidamente que o

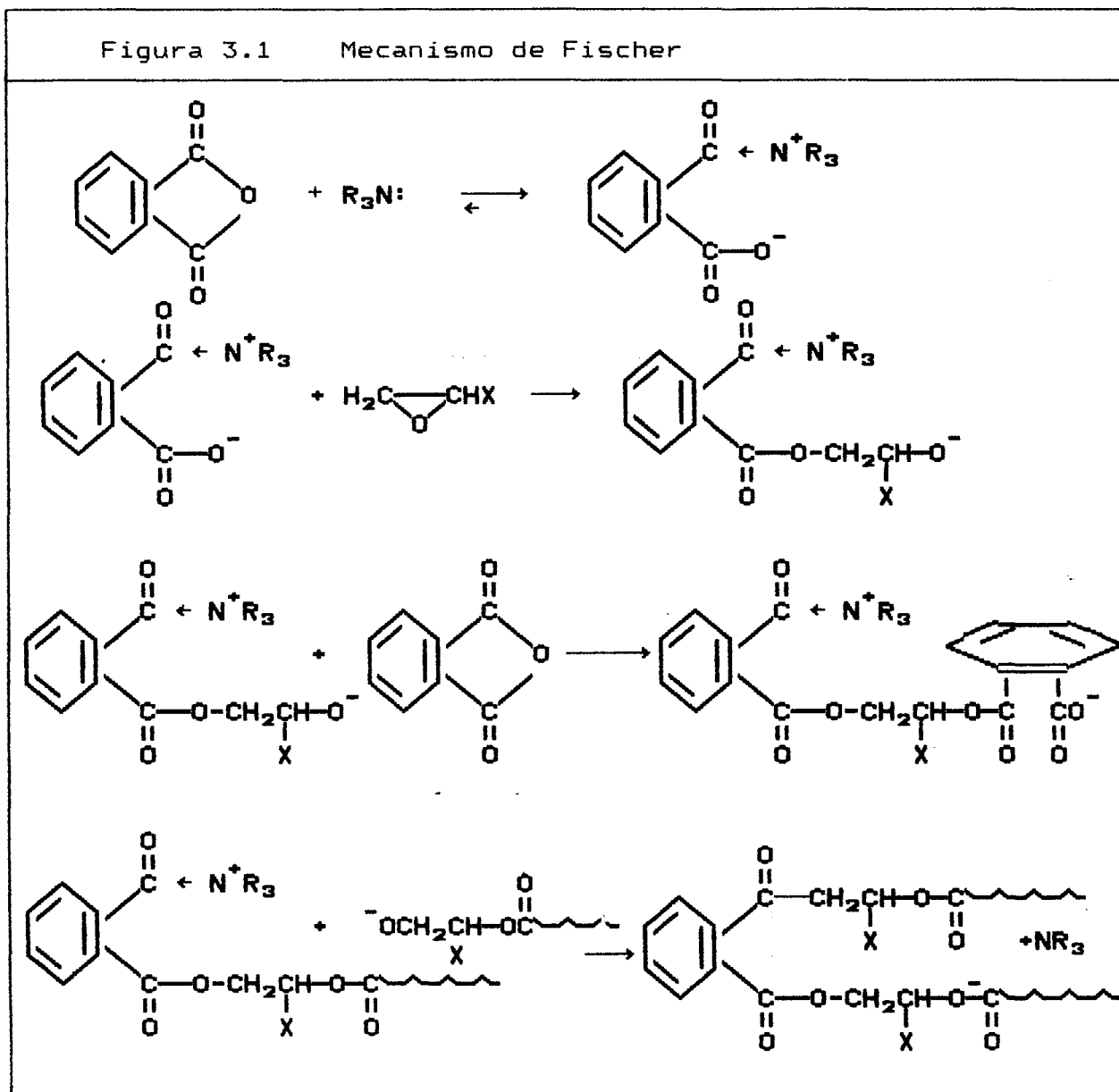
anidrido, os autores postulam que, competindo com a reação de esterificação, ocorra também a eterificação proveniente da homopolimerização da resina epóxi.

A cura de resinas epóxi com anidrido não catalisada é lenta mesmo a 200°C. Mediante catálise ácida ou básica, entretanto, a reação prossegue prontamente.¹ A catálise básica torna a reação bastante seletiva no que toca à formação de diéster a partir de anidridos e epóxidos. Dentre os catalisadores básicos, destacam-se as aminas terciárias.

3.12 CURA CATALISADA

A literatura sobre a cura epóxi-anidrido catalisada por amina registra diversas proposições mecanísticas. Em 1960, Fischer^{20,21} estuda a reação do alil-glicidil éter com anidrido ftálico catalisada por amina terciária, que resulta num poliéster linear (figura 3.1). De acordo com Fischer a reação é altamente específica e a cinética é de ordem zero em relação aos monômeros e de primeira ordem em relação ao catalisador. Com base neste estudo, Fischer propõe um mecanismo onde a iniciação dá-se pelo ataque nucleofílico da amina terciária ao anidrido formando um zwitterion com o nitrogênio quaternarizado como a parte positiva e a carboxila como a parte negativa. Esta, por sua vez, ataca um epóxi e este ao atacar o anidrido, formando um íon alcóxido, desencadeia uma seqüência alternada de reações:

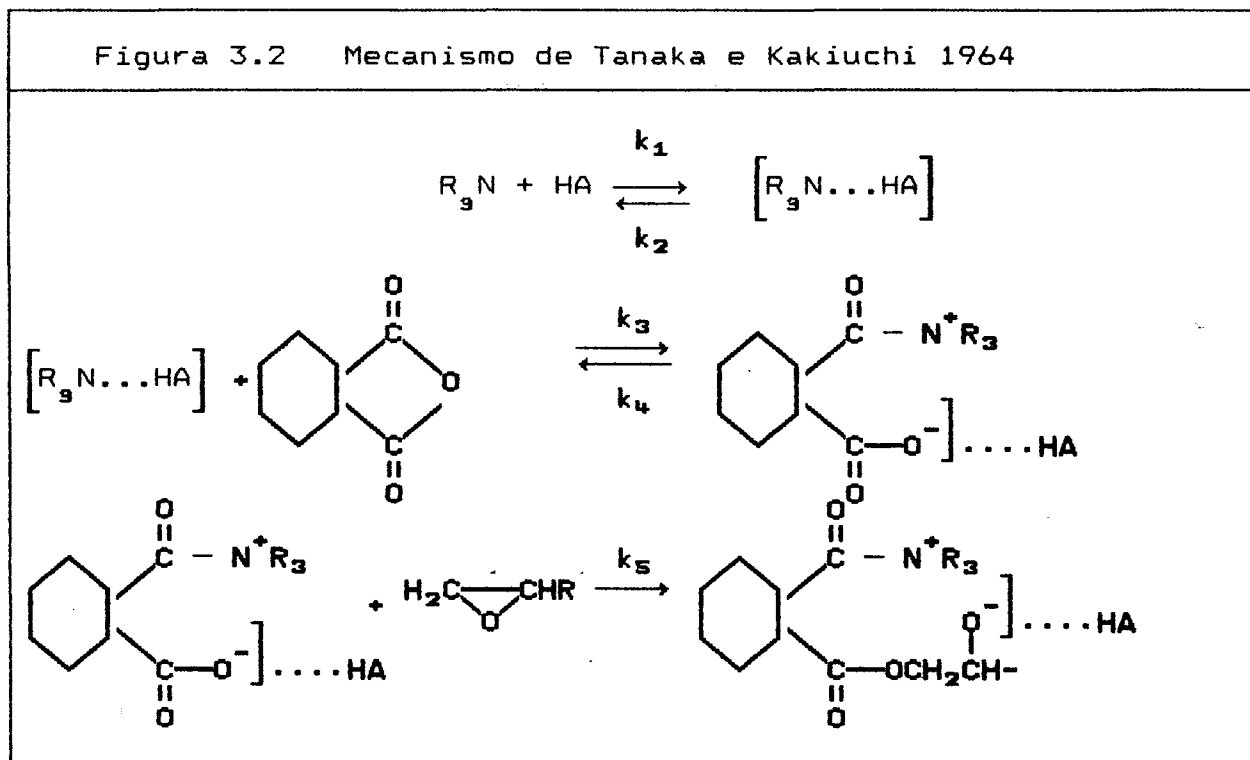
Figura 3.1 Mecanismo de Fischer



De acordo com este mecanismo a amina é labil, isto é, pode ser deslocada por um íon alcóxido, sendo liberada para o meio reacional.

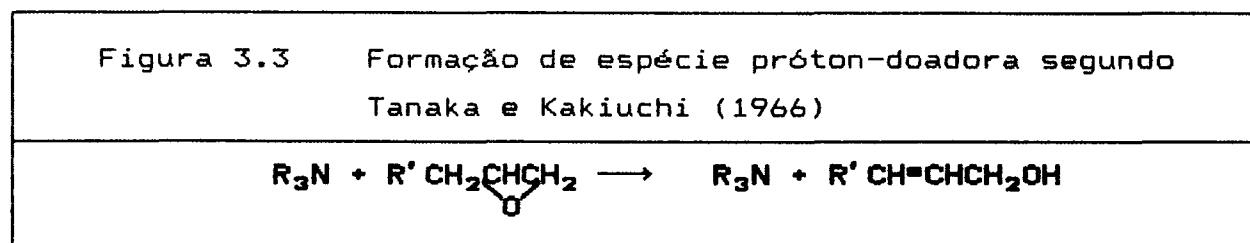
Tanaka e Kakiuchi^{22,23} em estudo com resinas epóxi comerciais curadas com anidrido hexahidroftálico e aminas terciárias, encontram ordem de reação 3, com a velocidade dependendo das concentrações de epóxi, anidrido e amina e não

detectam a eterificação (homopolimerização epóxi). Propõem , então, outro mecanismo , onde uma espécie próton-doadora atua como cocatalisador, formando um complexo com a amina (figura 3.2).



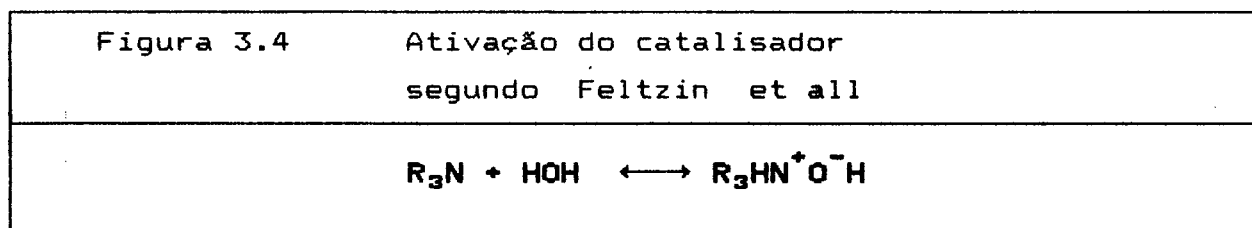
Este complexo ataca o anidrido, formando um zwitterion, prosseguindo semelhantemente ao mecanismo de Fischer.

Num artigo posterior²⁴ trabalhando com fenilglicidil éter, anidrido hexahidroftálico e tri-n-butilamina, Tanaka e Kakiuchi explicam a formação de uma espécie próton-doadora mediante uma isomerização (figura 3.3).



Esta reação, que, de acordo com a proposta mecanística, é necessária para iniciar a cura, explicaria a existência de um período de indução e a forma sigmoideal das curvas do consumo de monômeros. É também proposto que o complexo formado pela amina e próton-doador ataque o epóxi, formando um novo complexo que ataca o anidrido para formar o grupo carboxila.

Em 1969, num estudo sobre a cinética de polimerização do diglicidil éter do bisfenol A com anidrido metil-nádico, catalizada por benzildimetilamina, Feltzin et al²⁵ encontram uma ordem zero em relação aos monômeros e primeira ordem em relação ao catalisador, postulando ser a etapa determinante a ativação do catalisador (amina) com o co-catalisador:

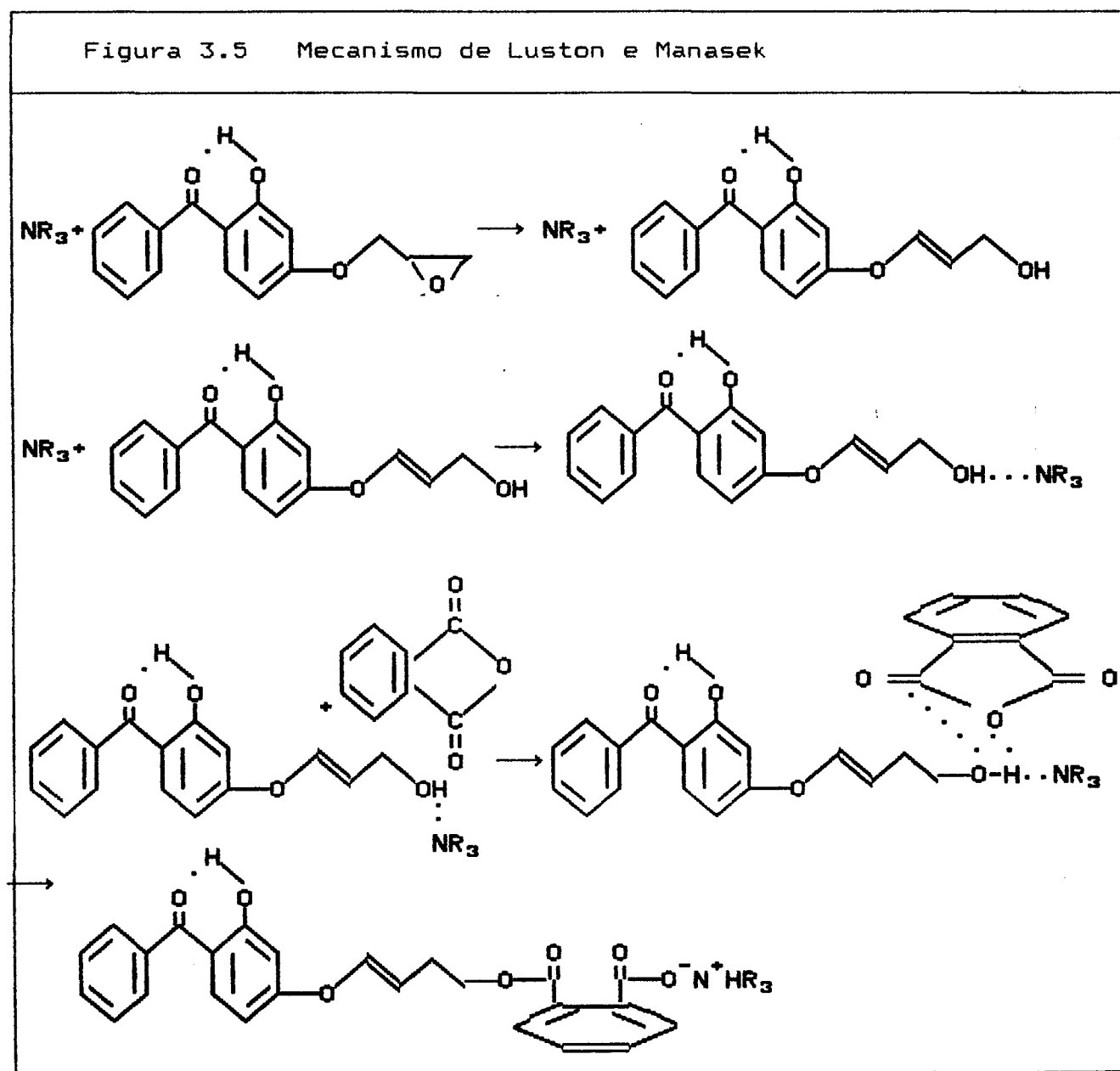


O sítio propagante é ora um carboxilato ora um alcoolato de amônio, num mecanismo onde, diferentemente dos outros propostos, não há acréscimo da separação de cargas no decurso da polimerização.

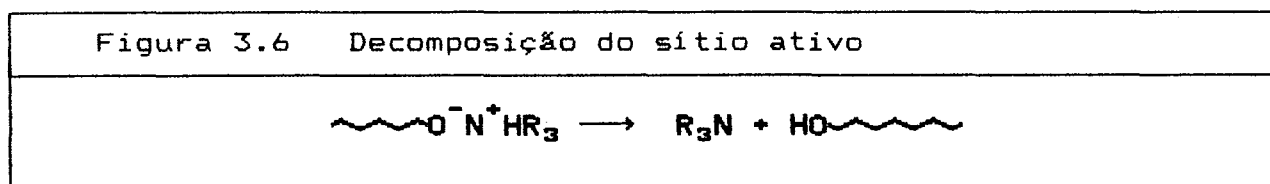
Em 1978 Luston e Manasek²⁶ estudaram, via medidas de condutividade e medidas espectroscópicas a natureza dos centros ativos na copolimerização do 2-hidroxi-4-(2,3-epoxipropoxi) benzofenona com anidrido ftálico e tri-n-hexilamina. De acordo com Luston e Manasek, os sítios de propagação têm natureza iônica e o próton-doador é dispensável para a polimerização. Os mesmos

autores²⁷ postulam um mecanismo de iniciação que envolve uma isomerização de grupos epóxi em alcoóis saturados, isomerização esta catalisada pela amina. Este OH interage com a amina e um complexo de três componentes (amina, próton-doador e anidrido) forma um centro ativo aniônico (carboxilato). O ataque deste ao epóxi e subsequente reação alternada continuam a polimerização (como pode ser visto na figura 3.5):

Figura 3.5 Mecanismo de Luston e Manasek



As etapas subsequentes são similares aos outros mecanismos, sendo a terminação simplesmente a decomposição do sítio ativo (figura 3.6):



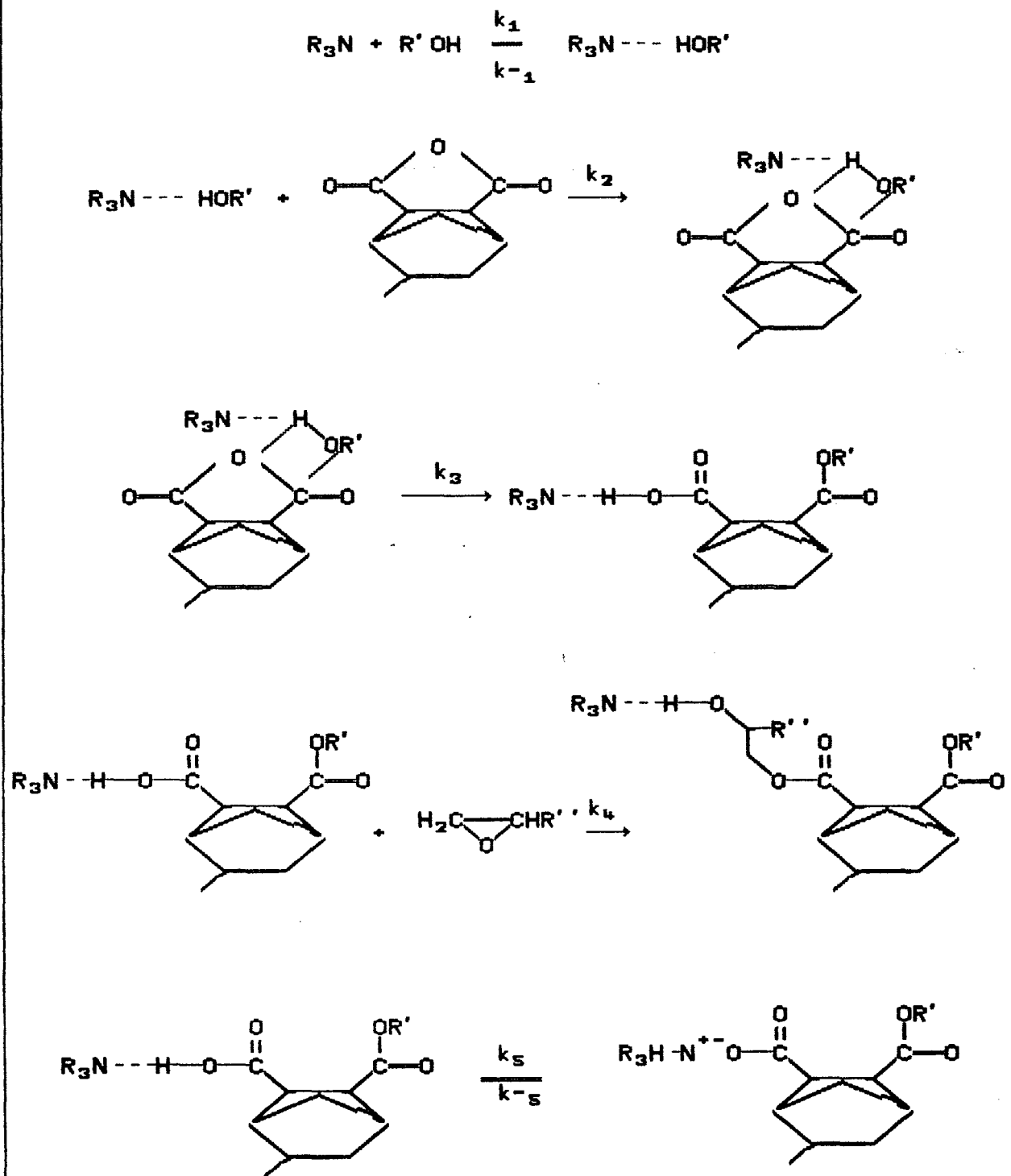
Estas proposições servem de ponto de partida do estudo mecanístico de Antoon e Koenig²⁸, baseado em espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier da reação de cura de EPON 828 com NMA (metilbiciclo-[2.2.1] hepteno-2,3- anidrido dicarboxílico), catalisada por BDMA(dimetil benzilamina).

Antoon e Koenig não detectam isomerização do epóxi e afirmam que a ordem da reação não é claramente determinável. O mecanismo proposto envolve formação de um complexo amina- próton-doador, seguido de um complexo amina- próton-doador- anidrido.

De acordo com estes autores, o sítio propagante pode possuir, também, estrutura iônica. O mecanismo de Antoon e Koenig pode ser visto na figura 3.7.

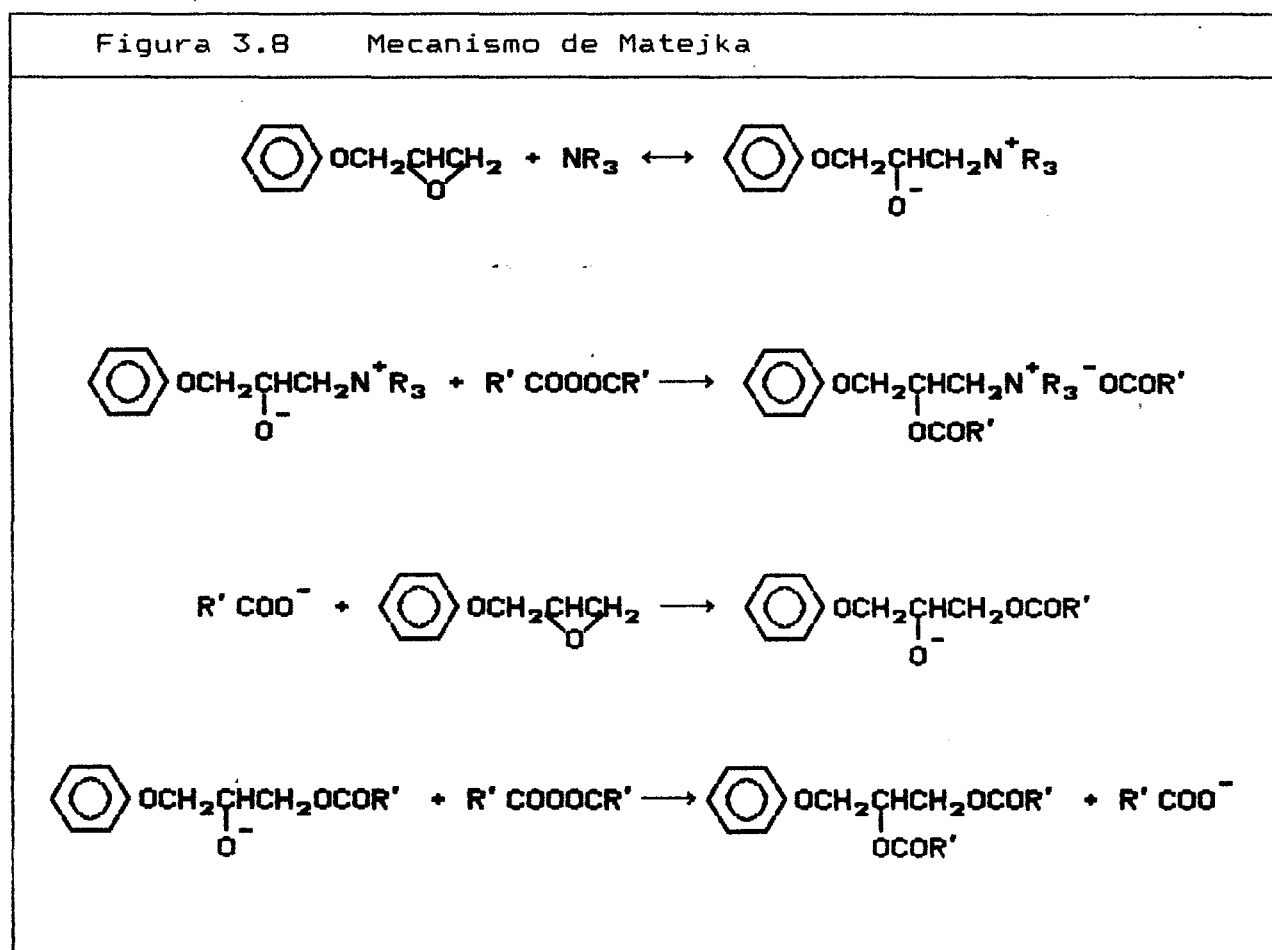
Em 1983 Matejka et alli¹⁰ efetuam um estudo da reação dos compostos-modelo fenil-glicidil éter, anidrido de ácido benzóico, anidrido de ácido acético e benzil dimetilamina, estudo envolvendo RMN, cromatografia líquida e absorção de ozônio. Os autores, após revisarem brevemente os mecanismos propostos na literatura, propõem um novo, onde a iniciação, diferentemente do que vinha sendo postulado até então, dá-se pelo ataque da amina terciária ao anel de oxirano do epóxi, ligando-se

Figura 3.7 Mecanismo de Antoon e Koenig



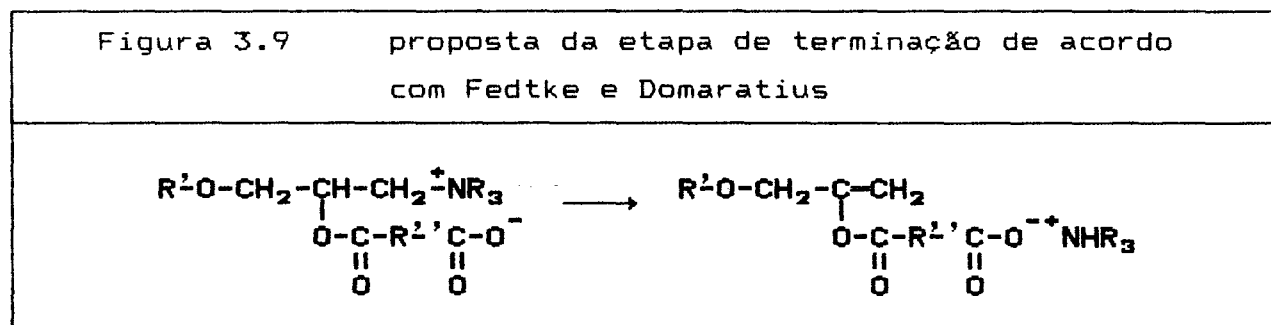
irreversivelmente e formando um zwitterion onde o sítio ativo é o alcóxido, o qual, por seu turno, ataca o anidrido.

De acordo com a proposta mecanística de Matejka et al., a reação do alcóxido com o anidrido é mais rápida do que a da carboxila com o epóxi. Uma particularidade desta proposição mecanística é a explicação da ocorrência de polimerização na ausência de próton-doadores, isto é, para o caso das espécies monoméricas puras. O mecanismo de Matejka está ilustrado na figura 3.8.



Fedtke e Domaratus²⁰, num estudo envolvendo, como o caso anterior, compostos modelo, sugerem uma modificação na

proposta mecanística de Matejka incluindo uma etapa de terminação em que a amina se desliga do epóxi, formando um íon amônio e uma ligação dupla no fim da cadeia (figura 3.9).



De acordo com o estudo de Steinmann⁹⁰, baseado em técnicas espectroscópicas, pode haver vários mecanismos de iniciação, sendo possível a ocorrência do mecanismo proposto por Matejka¹⁰ e também uma iniciação devida à isomerização do anidrido. Steinmann não detectou os intermediários previstos nas propostas mecanísticas de Tanaka et al.²² ou de Fedtke et al.²⁹ e constatou um pequeno desvio no caráter alternado da reação.

3.2- APLICAÇÃO DAS PROPOSTAS MECANÍSTICAS AO CASO ESTUDADO

O presente estudo visa aplicar a simulação computacional pelo método de Monte Carlo à reação de cura do butanodiol diglicidil éter com anidrido hexahidroftálico e amina terciária.

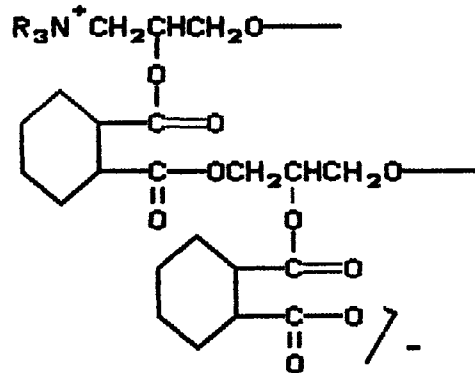
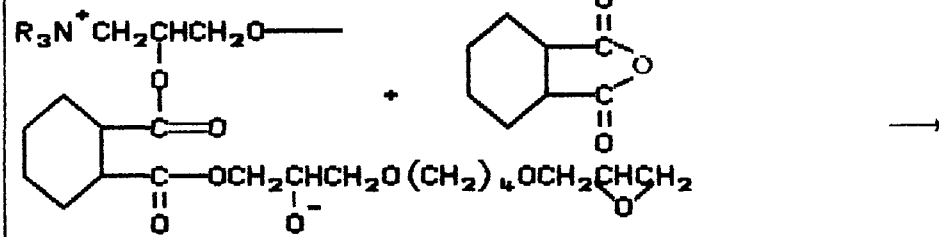
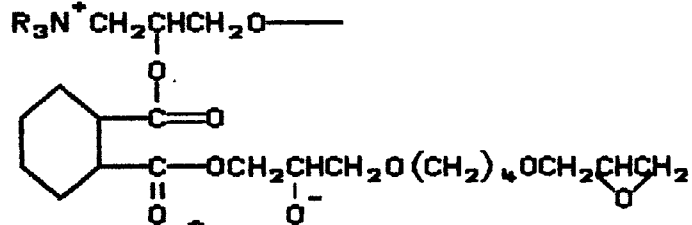
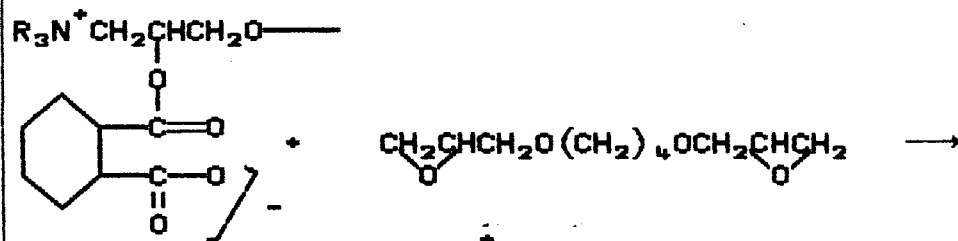
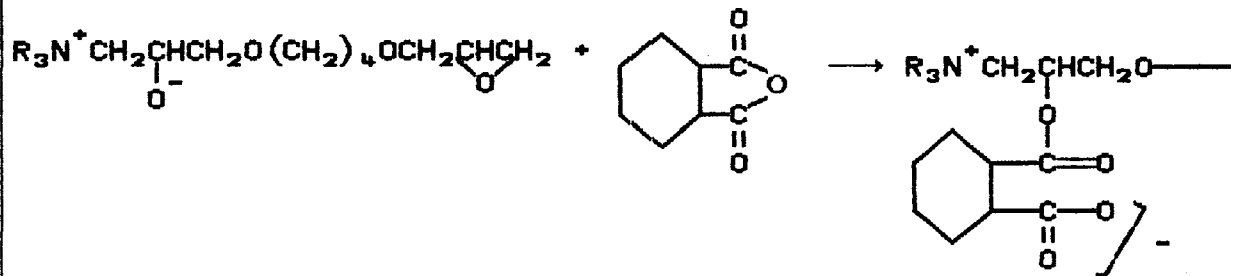
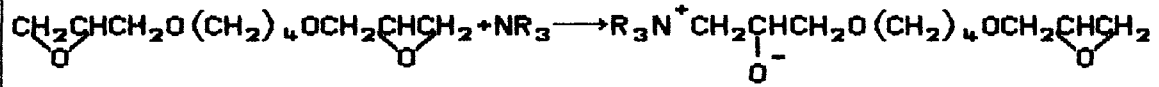
Sendo uma simulação onde se postula que as espécies monoméricas sejam puras, ou seja, que o sistema estudado não possui espécies próton-doadoras, postulou-se, na presente

simulação, que o sistema segue à proposta mecanística de Matejka , pois no nosso entender este é o mecanismo que melhor explica a cura na ausência de próton-doadores e postulou-se também que há perfeita alternância entre ataques ao epóxido e ao anidrido.

O mecanismo sugerido para o sistema pode ser assim descrito como na figura 3.10.

Pela peculiaridade do mecanismo não é prevista etapa de terminação e espera-se que a concentração da amina determine o peso molecular resultante³⁰.

Figura 3.10 Adaptação do mecanismo de Matejka ao sistema butanodiol diglicidil éter - anidrido hexahidroftálico



4 - MÉTODOS DE SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

4.1- SIMULAÇÃO: INTRODUÇÃO E ASPECTOS GERAIS

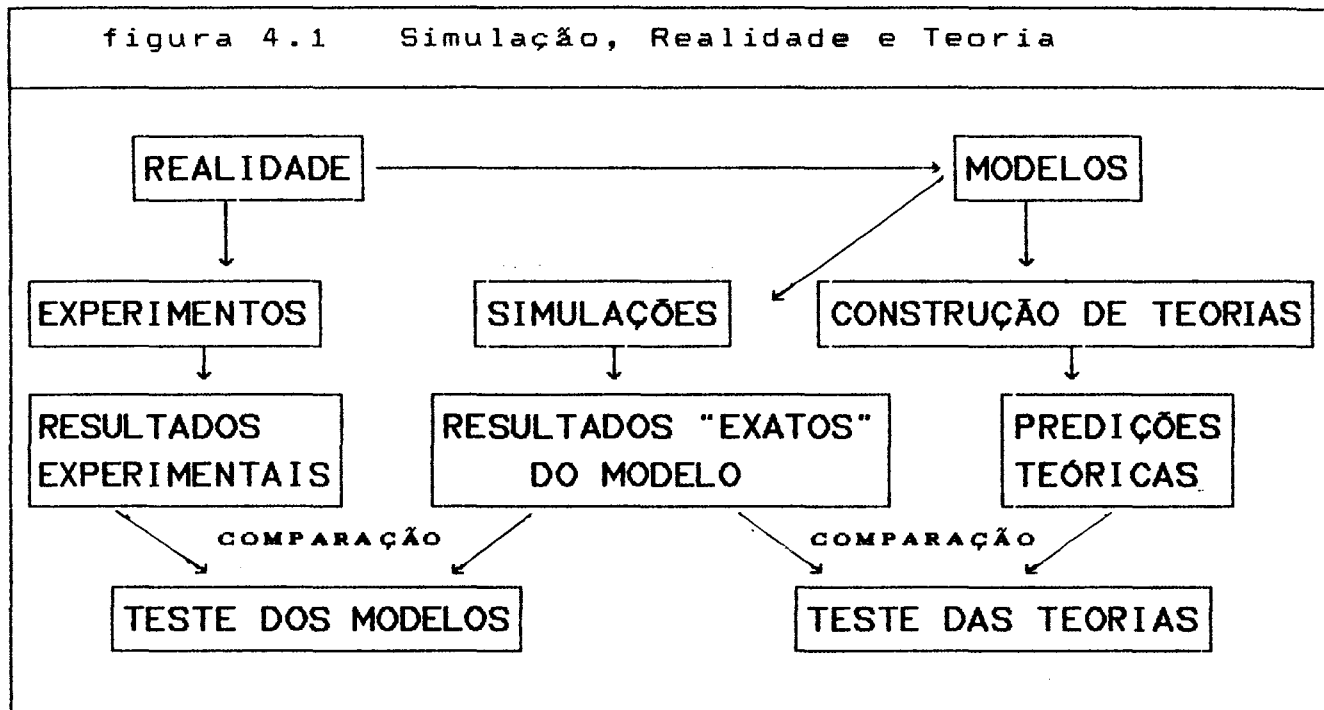
Para entender e tentar controlar a realidade, o caminho usual da ciência é o da construção de modelos. Um modelo tenta decompor a realidade em elementos simples, compreensíveis e manipuláveis. A simulação tenta, da maneira mais direta possível, reproduzir o comportamento de um modelo, explicitando, na medida do possível, todas as suas variáveis e graus de liberdade.

O caráter da simulação é diferente, portanto, das teorias, pois estas, embora baseadas nos modelos, precisam fazer uma "tradução" da linguagem do modelo à linguagem matemático-analítica, tradução essa que via de regra inclui simplificações, cortes, aproximações.

Tais aproximações podem ser devidas tanto à impossibilidade de tradução à linguagem matemática de algum parâmetro como à presença de excessivos graus de liberdade, ou à impossibilidade de resolução de alguma equação. O objetivo dos métodos de simulação é precisamente evitar tais aproximações³¹.

Para tornar mais claro o caráter da simulação, e sua relação com a teoria e a experimentação, pode-se adaptar o quadro ilustrativo de Allen e Tildesley⁸ (figura 4.1)

figura 4.1 Simulação, Realidade e Teoria



Pode-se dizer que a simulação atua como um elo de ligação entre a teoria e o experimento^{31,32}. Ela pode atuar como um teste do modelo subjacente, 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 a que se submete para se tornar aplicável a algum sistema particular. Pode ainda, oferecer ao experimentalista a possibilidade de interpretar novos resultados⁸.

Outro aspecto notável da simulação é a possibilidade de impor ao sistema condições dificilmente atingíveis experimentalmente e de poder descer ao nível de detalhes

microscópicos. Em alguns casos mais complexos, como por exemplo os líquidos, a simulação substitui quase que inteiramente a teoria⁸.

A simulação está, contudo, sempre sujeita a limitações, quais sejam: o tempo de observação finito e o tamanho diminuto do sistema, necessário para tornar factível a abordagem computacional, que, porém, pode levar aos chamados "efeitos de tamanho finito". O que se procura, na verdade, é o valor de uma propriedade no "limite termodinâmico", isto é, quando o número de partículas tende a infinito³². Algumas aproximações, contudo, permitem minimizar tais efeitos. Também é de se destacar o conflito entre realismo e simplicidade: os modelos realísticos raramente são os mais simples e vice-versa³³.

Embora a palavra simulação refira-se tanto a modelos físicos da realidade quanto a modelos matemáticos, com o advento dos computadores de alta velocidade, o caráter moderno do termo simulação significa preferencialmente uma modelagem matemática efetuada computacionalmente.

4.2- SIMULAÇÃO: A DESCRIÇÃO DO MODELO

O ponto de partida da simulação é a descrição do modelo. Restringindo a atenção à simulação computacional de sistemas materiais de um ponto de vista físico ou químico, sob um enfoque clássico e considerando o estado do sistema como função apenas das variáveis nucleares, o sistema pode ser descrito por um hamiltoniano que é função das coordenadas e momentos generalizados de cada uma das partículas que compõem o sistema:

$$H(q_1, q_2, \dots, q_n, p_1, p_2, \dots, p_n) \quad (4.1)$$

onde n é o número de graus de liberdade necessários para descrever o sistema. Para um sistema de N partículas em 3 dimensões, $n = 3N$. q_i são as coordenadas generalizadas e p_i são os momentos generalizados.

Ou, tomando uma notação mais condensada⁸:

$$q = (q_1, q_2, \dots, q_n) \quad (4.2)$$

$$p = (p_1, p_2, \dots, p_n)$$

tem-se, de forma mais abreviada:

$$H(q, p) \quad (4.3)$$

Num sistema conservativo³⁴, o hamiltoniano do sistema, expresso como função das coordenadas generalizadas e momentos generalizados, fornece a energia total como autovalor:

$$H(p, q) = K + V \quad (4.4)$$

Onde K refere-se à energia cinética do sistema e V à sua energia potencial.

Os sistemas podem envolver uma partícula, um número

pequeno, ou, ainda, um número elevado de partículas. Na busca de propriedades de sistemas macroscópicos, usualmente deve-se estudar um sistema de muitas partículas, razão pela qual na maior parte das aplicações da simulação computacional no campo da física e da química, adota-se um enfoque mecânico-estatístico^{8,92,95,96}. Sob este enfoque, as propriedades são médias tomadas sobre um espaço amostral⁹².

A descrição mecânico-estatística usa o conceito de espaço de fases, que é uma representação do estado dinâmico de um sistema mecânico mediante a construção de um espaço, de dimensão igual à do número total de variáveis (graus de liberdade) necessárias para descrever o sistema onde os eixos, ortogonais entre si³⁷, são as coordenadas e momentos generalizados.

Assim, 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. O espaço de fases $6N$ -dimensional é uma combinação de um espaço $3N$ -dimensional relativo aos momentos generalizados (espaço dos momentos) e um espaço de fases $3N$ -dimensional relativo às coordenadas generalizadas (espaço configuracional).

Cada ponto no espaço de fases corresponde a um conjunto definido de variáveis microscópicas, isto é, coordenadas de posição e momento relativas a todas as partículas componentes do sistema, correspondendo, 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 sistema³⁴. Estado macroscópico, aqui, significa um estado onde o sistema é caracterizado por valores definidos das coordenadas termodinâmicas. P , V , N , T , etc.

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. Neste último, o espaço de fases é de dimensão variável.

Também são possíveis as definições de ensembles isobáricos, onde são constantes N , P e H (entalpia) e ensembles isotérmico-isobáricos³², onde as constantes são N , P e T .

O ensemble pode ser representado como uma coleção de pontos no espaço de fases e caracterizado por uma distribuição $\rho(q,p,t)$ neste espaço. A representação da evolução dinâmica de um ensemble em que a dimensão do espaço de fases é fixa é o de uma "nuvem" que se movimenta. Cada ponto individualmente percorre uma trajetória que não pode ser nem criada nem destruída³⁴, ou seja, o conjunto de trajetórias comporta-se como um fluido contínuo.

A partir destas considerações e da própria expressão do Hamiltoniano do sistema, o teorema de Liouville³⁴ estabelece que

a densidade (distribuição de pontos no ensemble) é invariante no tempo em relação a um ponto que se move numa trajetória obedecendo às equações do movimento, visitando todos os pontos acessíveis no espaço de fases:

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 \quad (4.5)$$

De acordo com a hipótese ergódica de Maxwell e Boltzmann, cada ponto representativo de um sistema isolado visita cada ponto acessível no espaço de fases antes de retornar ao seu ponto de partida. Através da conjugação do teorema de Liouville e da Hipótese Ergódica, segue-se que durante a trajetória de um ponto a densidade de pontos nas suas vizinhanças é constante, logo, a densidade de probabilidade a priori dos pontos representativos de um ensemble microcanônico é uniforme. E, como os pontos visitam, na sua trajetória, todos os pontos representativos, cada membro do ensemble, após um tempo suficientemente longo adquire configuração semelhante a outro membro do ensemble. Disto decorre que a média temporal (para um tempo suficientemente longo) de uma propriedade física é igual à sua média de ensemble:^{8,32,34}

$$\bar{A} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} A(q, p) dt = \langle A(q, p) \rangle = \iint A(q, p) \rho(q, p, t) dp dq \quad (4.6)$$

onde se adota a notação :

\bar{A} para significar média temporal de A e

$\langle A(q, p) \rangle$ para significar a média de ensemble.

4.3- SIMULAÇÃO: CLASSIFICAÇÃO

Pode-se dividir os métodos de simulação computacional em dois grandes grupos: métodos determinísticos e métodos estocásticos. Nos primeiros, a amostragem e a evolução do sistema dão-se de uma forma determinística, de acordo com as características dinâmicas do próprio sistema, enquanto que para os métodos estocásticos, a evolução e a amostragem do sistema são efetuadas de modo aleatório. Existem, também, métodos híbridos, que incorporam elementos determinísticos e estocásticos de evolução e amostragem.

4.3.1- MÉTODOS DETERMINÍSTICOS: DINÂMICA MOLECULAR

A simulação Dinâmica Molecular^{38,39} 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. Estas equações podem ser escritas, na formulação hamiltoniana, como:

$$\dot{q}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j} \qquad \dot{p}_j = - \frac{\partial H}{\partial q_j} \quad (4.7)$$

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 a simulação Dinâmica Molecular computa trajetórias no espaço de fases, obedecendo às equações clássicas do movimento. ³²

A resolução numérica das equações diferenciais correspondentes à descrição clássica do sistema pode ser efetivada mediante uma variedade de algoritmos ^{8,32}. Estes algoritmos envolvem a discretização de tais equações: 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 imitar 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 (numa

trajetória onde a energia se conserva)

$$\bar{A} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t-t_0} \int_{t_0}^t A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) dt \quad (4.8)$$

é igual à média do ensemble microcanônico:³²

$$\bar{A} = \langle A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rangle_{N, V, E} \quad (4.9)$$

Modificações nas equações do movimento para condições de energia não constante permitem a utilização da simulação dinâmica molecular para a computação de propriedades termodinâmicas em ensembles diferentes do microcanônico.³²

4.3.2- 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, denominados genericamente de dinâmica estocástica, nem todos os graus de liberdade são explicitamente levados em conta: alguns são contabilizados apenas pelo seu efeito estocástico.

De acordo com Heermann³², a Dinâmica Browniana computa trajetórias no espaço de fases de uma coleção de moléculas que individualmente obedecem a equações de Langevin num campo de força. Os componentes determinísticos e aleatórios fazem com que o movimento das partículas do sistema lembre algo como uma folha caindo sob uma brisa suave.

A evolução do sistema dá-se mediante a resolução de equações diferenciais estocásticas:

$$m \frac{dv}{dt} = R(t) - \beta v \quad (4.10)$$

onde β é o coeficiente de fricção e $R(t)$ é uma força estocástica.

4.3.3- MÉTODOS ESTOCÁSTICOS : MÉTODOS DE MONTE CARLO

4.3.3.1- HISTÓRICO E APLICAÇÕES GENÉRICAS

Os métodos estocásticos, também chamados de métodos de Monte Carlo, em referência à cidade de Monte Carlo no principado de Mônaco, famosa pelos jogos de azar, são baseados na simulação de variáveis aleatórias⁴⁰. O método de Monte Carlo pode ser sucintamente definido como:³²

"...a representação de um problema como um parâmetro de uma população hipotética, mediante uso de uma sequência de números aleatórios para construir uma amostra da população, da qual uma estimativa estatística do parâmetro pode ser obtida."

Os métodos estocásticos foram desenvolvidos no fim da Segunda Guerra por von Neumann, Ulam e Metopolis para o estudo da

difusão de nêutrons em material fisionável.⁸

Os métodos de Monte Carlo difundiram-se graças aos computadores, que tornaram possível a geração de números aleatórios, a produção de configurações aleatórias e a efetivação de cálculos em pequeno lapso de tempo.

A partir daí, seu emprego se diversificou, abrangendo aplicações tão díspares como análise de sistemas de serviços (guichês de bancos, fluxo em caixas de supermercados), controle de qualidade industrial (mediante geração aleatória dos defeitos possíveis)⁴⁰, controle da aplicabilidade de redes de telefones e sinaleiras, cálculo de integrais definidas múltiplas, resolução de sistemas de equações lineares⁴¹, simulação de sistemas aleatórios ou de comportamento complexo, estudos mecânico-estatísticos, dentre outros.

Todos os sistemas que tenham natureza indeterminística ou que admitirem modelos probabilísticos ou, eventualmente, os que tiverem seu modelo analítico difícil ou impossível de ser derivado são passíveis de resolução mediante os métodos de Monte Carlo.⁴²

Mesmo restringindo-se às áreas de Química e Física, torna-se impossível abarcar a imensidade de aplicações que os métodos estocásticos abrangem. Dentre estas aplicações, podemos citar, sem qualquer pretensão de completude, os estudos de passagens de nêutrons através de uma placa^{40,43}, estudos de líquidos⁸, fluidos clássicos³⁶ e soluções⁴⁴, polímeros^{31,36}, estudos de agregação⁴⁵, estudos de fenômenos críticos³⁶ e aplicações didáticas⁴⁶. Na literatura há boas revisões com farta bibliografia sobre as aplicações dos Métodos de Monte

4.3.3.2- FUNDAMENTOS

Os fundamentos dos métodos estocásticos são a teoria das probabilidades e o conceito de processo de Markov.

Como já mencionado, o conceito de variável aleatória é crucial nos métodos de Monte Carlo. Aqui, o termo "aleatório" não significa "imprevisível" ou "caótico", mas significa passível de ser descrito apenas em termos probabilísticos, não determinísticos.

Uma variável aleatória é definida especificando-se os valores que ela assume e a probabilidade associada a estes valores⁴⁰.

Para o caso de uma variável aleatória discreta, teremos:

$$\xi = \begin{pmatrix} x_1 & x_2 & \cdots & x_n \\ p_1 & p_2 & \cdots & p_n \end{pmatrix} \quad (4.11)$$

Isto significa que a cada valor x_i está associada uma probabilidade p_i . Para o caso contínuo, teremos:

$$P \{a' < \xi < b'\} = \int_{a'}^{b'} p(x) dx \quad (4.12)$$

onde P é a probabilidade associada ao intervalo (a', b') e $p(x)$ é a densidade de probabilidade (ou distribuição) da variável ξ .⁴⁰

Uma distribuição uniforme γ entre 0 e 1 é definida por:

$$p(x) = 1, \quad 0 < x < 1 \quad (4.13)$$

Já uma distribuição normal pode ser definida por:

$$p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\left[\frac{(x-a)^2}{2\sigma^2}\right]} \quad (4.14)$$

De acordo com o Teorema Central do Limite, a soma de um número N elevado de variáveis independentes, igualmente distribuídas, tem distribuição normal e intervalo de confiança proporcional a $1/\sqrt{N}$. Assim, um somatório com um número elevado de termos de uma variável aleatória pode servir para avaliar uma função que dependa da distribuição de probabilidades. É crucial que o número de amostragens seja elevado, para minimizar o erro.

Um exemplo de aplicação do conceito de variáveis aleatórias e que serve como ilustração de uma aplicação do método de Monte Carlo é a resolução de uma integral^{32,40}.

Sendo a função:

$$f(x) \quad (a \leq x \leq b) \quad (4.15)$$

a resolução da integral

$$I = \int_a^b f(x)dx \quad (4.16)$$

pode ser avaliada considerando-se o teorema do valor médio³²:

$$\langle f(x) \rangle = I/(b-a) \quad (4.17)$$

como o valor médio de $f(x)$ pode ser avaliado simplesmente

amostrando-se n pontos x_i e computando-se $f(x_i)$, teremos que uma avaliação da integral pode ser dada por:

$$I = \int_a^b f(x) dx \approx \frac{b-a}{n} \sum f(x_i) \quad (4.18)$$

Os pontos x_i são escolhidos aleatoriamente no intervalo (a,b) mediante uso de uma variável aleatória com uma distribuição uniforme. Este procedimento é chamado de amostragem direta.

Se, porém, escolhessemos os pontos não uniformemente, mas de acordo com uma distribuição $p(x)$, teríamos a média da função $f(x)$ avaliada como:

$$\langle f(x) \rangle \approx \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n f(x_i)/p(x_i) \quad (4.19)$$

Um processo ou cadeia de Markov é uma sequência de etapas caracterizada pela perda de memória, isto é, as propriedades estatísticas são determinadas unicamente pelo presente, não importando o passado.³² Esta sequência de etapas pode, por exemplo, ser uma sequência de posições de elementos do sistema ou uma sequência de configurações no espaço de fases.

Para a sequência q_0, q_1, \dots, q_n de estados no espaço de fase configuracional, temos que a sequência será markoviana quando a probabilidade de se atingir um estado n depender apenas do estado $n-1$:

$$P(q_n | q_{n-1}, \dots, q_0) = P(q_n | q_{n-1}) \quad (4.20)$$

onde $P(a|b)$ denota a probabilidade condicional de a , dado b , ou seja, a probabilidade da ocorrência de a , dada a ocorrência de b .⁴⁷

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 centrais na simulação Monte Carlo uma vez que é por meio destes que se constrói uma população hipotética, da qual se estima, estatisticamente, os parâmetros desejados.

A maior parte das aplicações dos métodos de Monte Carlo estão dentro do campo da mecânica estatística e termodinâmica estatística. Para tais aplicações, é de fundamental importância que a cadeia de Markov seja ergódica, ou seja, de que cada estado gerado seja acessível a partir de qualquer outro estado através de um número finito de transições.⁹²

A ergodicidade da cadeia de Markov assegura que haja uma distribuição invariante, requisito fundamental para a computação estatística de observáveis.

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. Não há, então, nenhuma referência ao tempo "real", mas sim ao "tempo computacional". Sob esse ponto de vista, pode ser dito que as médias realizadas numa simulação Monte Carlo

são médias "temporais"³⁵ com uma evolução estocástica e não médias de ensemble.

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, via de regra, pouco eficaz.

O conceito de importância da amostragem aplicado à simulação no campo da mecânica estatística pode assim ser entendido:³²

Para o ensemble canônico descrito por um Hamiltoniano $H(\mathbf{q})$ (apenas configuracional) teremos que a média do ensemble de uma propriedade A será:

$$\langle A \rangle = Z^{-1} \int_{\Omega} A(\mathbf{q}) f(H(\mathbf{q})) d\mathbf{q} \quad (4.21)$$

onde

$$Z = \int_{\Omega} f(H(\mathbf{q})) d\mathbf{q} \quad (4.22)$$

é a função de partição.

Como para o ensemble canônico nós temos:

$$f(H(\mathbf{q})) d\mathbf{q} \propto \exp \left[\frac{-H(\mathbf{q})}{k_B T} \right] \quad (4.23)$$

então o conceito de importância da amostragem aplicado a este problema leva a substituir a média amostral direta:

$$\langle A \rangle \approx \frac{\sum_{i=1}^n A(q_i) f(H(q_i))}{\sum_{i=1}^n f(H(q_i))} \quad (4.24)$$

pela média:

$$\langle A \rangle \approx \frac{\sum_{i=1}^n A(q_i) P^{-1}(q_i) f(H(q_i))}{\sum_{i=1}^n P^{-1}(q_i) f(H(q_i))} \quad (4.25)$$

onde a amostragem é gerada de acordo com uma função distribuição igual à distribuição do equilíbrio.

$$P(q) = Z^{-1} f(H(q)) \quad (4.26)$$

Escolhendo os estados de acordo com esta probabilidade, a média torna-se:

$$\langle A \rangle \approx \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n A(q_i) \quad (4.27)$$

Esta idéia foi utilizada por Metropolis et alli⁴⁸ no talvez mais clássico artigo sobre Monte Carlo. Metropolis estudou um modelo bidimensional de líquidos de moléculas discóides e postulou uma sequência markoviana de estados onde a probabilidade de transição de um estado para o outro é definida pela diferença energética: a partir de uma dada configuração gera-se um número aleatório ξ tomado de uma distribuição uniforme e uma nova configuração aleatória a partir da primeira. Havendo diminuição ou

manutenção de energia, o novo estado é aceito, observando-se a impossibilidade de dupla ocupação do espaço. Havendo, contudo aumento de energia, o novo estado é aceito com probabilidade

$$p = \exp \left[\frac{-\Delta E}{k_B T} \right] \quad (4.28)$$

O teste da aceitação é feito comparando-se p com o número aleatório ξ gerado. O movimento é aceito sempre que

$$0 \leq \xi \leq p$$

de outra forma, o novo movimento não é aceito e a configuração antiga é novamente contabilizada.

A aplicabilidade do Método de Monte Carlo no campo da Mecânica Estatística é ampla, podendo ser utilizado para amostrar o sistema de acordo com ensemble microcanônico, canônico, gran-canônico e isotérmico-isobárico.^{92,95,96}

O método de Monte Carlo deve, contudo, ser entendido sob um enfoque mais amplo, abrangendo também problemas não diretamente vinculados à expressão de um hamiltoniano do sistema ou às formulações clássicas da mecânica estatística, como o problema da percolação, onde há aplicação da amostragem simples (amostragem direta) e os fenômenos de agregação irreversível, onde o instrumental da mecânica estatística de equilíbrio torna-se inadequado.

4.4 SIMULAÇÃO DE PROCESSOS DE AGREGAÇÃO

No estudo do desenvolvimento de estruturas aleatórias sob

condições de não-equilíbrio, a simulação computacional é de importância central.⁴⁹

No estudo de processos irreversíveis de agregação, adota-se um enfoque diferente do mecânico-estatístico e a amostragem deve se efetivar sobre um número grande de tentativas.

Existem na literatura várias revisões sobre a aplicação de métodos de simulação computacional no estudo de processos de agregação.^{49,50}

Um modelo de agregação baseado no crescimento superficial é o modelo de Eden. Neste modelo, parte-se de um sítio ocupado e faz-se o crescimento ocupando-se um sítio aleatoriamente escolhido dentre os sítios do perímetro do primeiro. A simulação prossegue com os sítios superficiais sendo selecionados aleatoriamente e ocupados com igual probabilidade.^{49,51} O cluster obtido é compacto: sua dimensão fractal¹⁴ D_f corresponde à sua dimensão euclidiana d .^{49,50} O modelo de Eden pode ser aplicado para a simulação de crescimento de câncer de pele, para simular a ruptura do dielétrico e para a formação de padrões aleatórios. Para uma revisão sobre as variantes do modelo de Eden, ver referência bibliográfica 49.

O modelo de agregação balística^{52,53} parte de um enfoque diferente: partículas móveis seguem uma trajetória linear (balística) nas vizinhanças de uma partícula estacionária. havendo contato, forma-se um cluster estacionário e uma nova partícula é lançada para agregação. Este modelo pode a posteriori ser visto como uma particularização do modelo da agregação limitada por difusão.

O modelo que talvez veio a ser o mais frutífero é o modelo DLA (agregação limitada por difusão), cuja primeira versão, que modela a agregação de partículas a um cluster central (particle-cluster aggregation) foi desenvolvida no modelo de Witten e Sander¹¹. 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. As partículas são adicionadas uma de cada vez e a estrutura formada irreversivelmente tem características fractais.

O modelo particle-cluster-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. Se, contudo ela se afastar de uma distância definida em relação à semente, ela é "abortada" e uma nova partícula em posição aleatória é gerada. O mesmo procedimento é repetido para as partículas seguintes. Neste modelo, a agregação é irreversível e é formado apenas 1 agregado. Este modelo foi posteriormente realizado para 3 e 4 dimensões.⁵⁴

Analisando a relação de dependência da massa do cluster (ou melhor, do número de unidades a ele incorporadas) com o comprimento:

$$R_g \sim N^\beta \quad \text{com} \quad \beta = 1/D_f \quad (4.29)$$

encontra-se, para as simulações baseadas no modelo particle-cluster-DLA, uma dimensão fractal de 1,7, em simulações

bidimensionais. Também é possível avaliar a dimensão fractal mediante a função correlação de densidades:

$$C(r) \sim r^{-\alpha} \quad (\alpha = d - D_f) \quad (4.30)$$

onde:¹⁹

$$C(\vec{r}) = \langle \rho(\vec{r}_0 + \vec{r}) \rangle \quad (4.31)$$

ou seja, é a densidade de todos elementos a uma distância r de um elemento r_0 ponderada sobre todos os r_0 possíveis. Ou uma amostragem representativa destes.

Com base no modelo DLA de Witten e Sander, foi proposto, posteriormente, um modelo DLA de agregação de clusters - CCA - (cluster-cluster aggregation)^{12,13}. 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 particle-cluster-DLA, pela vizinhança entre agregados ou partículas. Partindo-se de uma baixa concentração inicial de partículas, encontra-se uma dimensão fractal de cerca de 1,4 - 1,45 em simulações bidimensionais e 1,75-1,8 em simulações tridimensionais⁴⁹. O modelo CCA forma estruturas menos compactas que o particle-cluster-DLA.⁵⁵

Um fator importante a ser considerado nos modelos de agregação de cluster é a dependência do coeficiente de difusão (mobilidade) em relação à massa.:

$$D(M) \sim M^{-\gamma} \quad (4.32)$$

$\gamma = 0$ significa movimento independente da massa. A dimensão fractal do agregado formado parece ser independente de γ sempre que $\gamma < 0$.⁴⁹ Para valores positivos crescentes de γ , porém, o modelo CCA torna-se semelhante ao modelo DLA.^{49,55}

Existem variantes do modelo CCA, como o modelo hierárquico⁵⁶, onde somente clusters de mesmo número de partícula podem agregar-se entre si. Há, ainda o modelo de agregação quimicamente limitada^{57,58}, onde define-se uma probabilidade de associação p que mede a probabilidade da aceitação da agregação uma vez ocorrido um contato e faz-se com que esta probabilidade tenda a zero.

Também é investigada num modelo semelhante ao CCA a agregação de sistemas de dois "monômeros" de natureza diferente.⁵⁹

Os modelos de agregação são aplicáveis também ao estudo de polímeros, como polímeros associantes.⁶⁰⁻⁶² Nestas aplicações, os polímeros associantes se agregam através de uma extremidade ou ambas, que são os sítios ativos. Tal modelo é adequado, portanto, à descrição da agregação de telequéricos.

4.5- A SIMULAÇÃO NO ESTUDO DOS POLÍMEROS

De acordo com Baumgärtner⁶³, a simulação em polímeros pode ser classificada de acordo com o seu objeto em simulação da dinâmica de polímeros (tanto no que diz respeito à cadeia isolada quanto ao movimento coletivo), simulação de configurações de equilíbrio de polímeros (cadeias em bons solventes, transições de

fase), soluções de polímeros, misturas de polímeros (blendas), e estudo da adsorção de polímeros a superfícies.

As áreas mais estudadas são, de longe, a dinâmica de polímeros e os estudos de soluções e misturas.

O comportamento dinâmico dos polímeros é, devido à conectividade da cadeia⁶⁴, 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 tocante ao movimento interno das cadeias isoladas, distinguem-se processos locais de relaxação rápida, que consistem em transições conformacionais, estudadas, via de regra, por Dinâmica Molecular e Dinâmica Browniana e efeitos de relaxação de tempo mais longo, ligados ao comportamento difusional de cadeias isoladas. Quanto ao estudo desses últimos, é digno de menção o trabalho de Verdier e Stockmayer⁶⁵: numa rede cúbica tridimensional, uma cadeia de $N+1$ unidades é simulada por um passeio aleatório de N etapas. Preocupa-se que não haja dupla ocupação dos sítios da rede. O movimento é simulado por saltos dos elos da cadeia para uma nova posição não ocupada que permita manter a conectividade de cadeia. No caso de elos internos, esta nova posição é definida pelos elos vizinhos:

$$r_n' = r_{n+1} + r_{n-1} - r_n \quad (4.33)$$

Já a simulação baseada no modelo de Rouse⁶⁶, é realizada

computacionalmente através da movimentação simultânea de mais de 2 elos da cadeia.

A simulação da dinâmica pelo modelo de Kron, de acordo com Baumgaertner⁶⁴ consiste em, a partir de uma configuração aleatória de uma cadeia de polímero, gerar novas configurações removendo um elo de uma das extremidades da cadeia e adicionando-o em orientação aleatória na outra extremidade.

O modelo da reptação⁶⁷ foi concebido para descrever o movimento de uma cadeia de N monômeros numa rede de obstáculos fixos. Neste modelo a cadeia pode ser vista como estando no interior de um tubo gerado pelas próprias constrictões.

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. As falhas da simulação na modelagem da dinâmica de cadeias entrelaçadas residem, basicamente, em⁶⁴: a utilização de cadeias demasiado curtas na simulação, a densidade pequena, a "temperatura" ($kT/\epsilon=3$) alta e o uso de um conceito inadequado de reptação.

Revisões recentes^{68,69} sobre simulação da dinâmica coletiva de polímeros indicam, basicamente, que, em duas dimensões, as cadeias segregam e a dinâmica é semelhante à dinâmica de Rouse. Em 3 dimensões, há entrelaçamento e o conceito de Reptação dá uma boa descrição do movimento das cadeias. Para a simulação da dinâmica de sistemas poliméricos densos, bem como das simulações em 3 dimensões, prefere-se o uso da Dinâmica Molecular,

enquanto que para as simulações em 2 dimensões, o método de Monte Carlo é mais adequado.

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-Huggins^{70,71}. 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:

$$\frac{G}{RT} = x_A \ln \phi_A + x_B \ln \phi_B + N\chi \phi_A \phi_B \quad (4.34)$$

onde o ϕ indica fração volumétrica e x , fração 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 nos sítios vizinhos como sendo igual à de todo o sistema. Na simulação Monte Carlo parte-se do mesmo modelo mas pode-se evitar

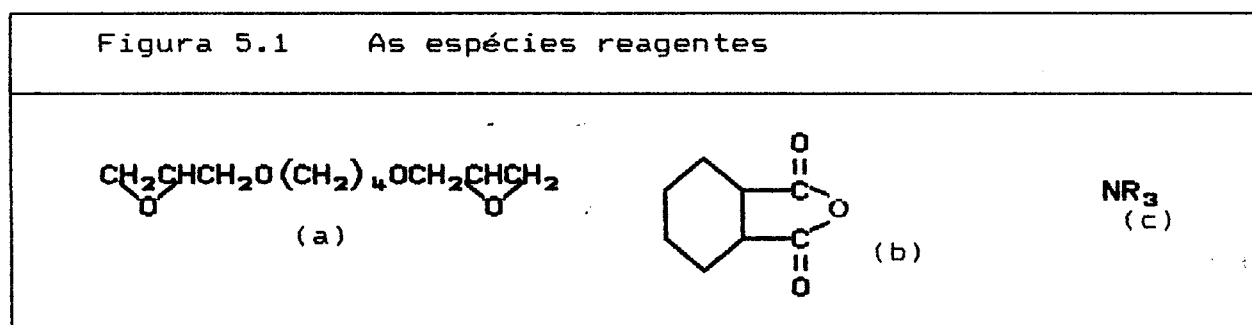
tais aproximações feitas pela teoria, permitindo, portanto, uma estimativa mais realista da temperatura crítica e mostrando que a teoria superestima este parâmetro. A simulação também permite mostrar que a superestimação de T_c pela teoria de Flory-Huggins provém de uma superestimação no número de contatos³¹.

No estudo Monte Carlo da adsorção de polímeros em superfícies, estuda-se a temperatura de transição da adsorção: a simulação estuda a mudança de uma estrutura aproximadamente bidimensional a $T < T_a$ para uma estrutura tridimensional aleatória para $T > T_a$.³¹

5. O ALGORITMO

5.1 - INTRODUÇÃO E ASPECTOS GERAIS

O objetivo central do nosso trabalho é o estudo, mediante simulação Monte Carlo, da já anteriormente comentada cura do butanodioldiglicidil éter (a) com anidrido ciclohexano-dicarboxílico (anidrido hexahidroftálico) (b) , em presença de amina terciária (c) como iniciador:



Para tanto, formulou-se um modelo simplificado do sistema e um algoritmo de colocação, movimentação, reação e gerenciamento do sistema. Com base neste algoritmo desenvolveu-se um programa cuja versão para fronteiras periódicas encontra-se no apêndice 10.1, escrito em FORTRAN para simular este processo de cura.

A simulação pelo método de Monte Carlo aqui desenvolvida deve ser entendida no seu sentido de geração aleatória da evolução do sistema, à semelhança de alguns estudos de agregação^{11-13,55,60-62} não implicando necessariamente uma amostragem

no espaço das fases. O processo de cura tal qual é aqui simulado pode ser então entendido por analogia à agregação de "clusters", sendo aqui considerados como elementos passíveis de agregação cada uma das espécies monoméricas bem como os produtos da reação (aqui denominados genericamente de agregados).

Em relação àqueles modelos há, porém, aqui a diferença da mobilidade interna dos agregados respeitando a conectividade e a especificação da natureza química dos constituintes. Outro ponto de diferença em relação aos modelos de agregação 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. Finalmente, a sequência de etapas que traduz o mecanismo postulado (mecanismo de Matejka)¹⁰ pode ser codificada mediante uma representação adequada da natureza dos sítios ativos.

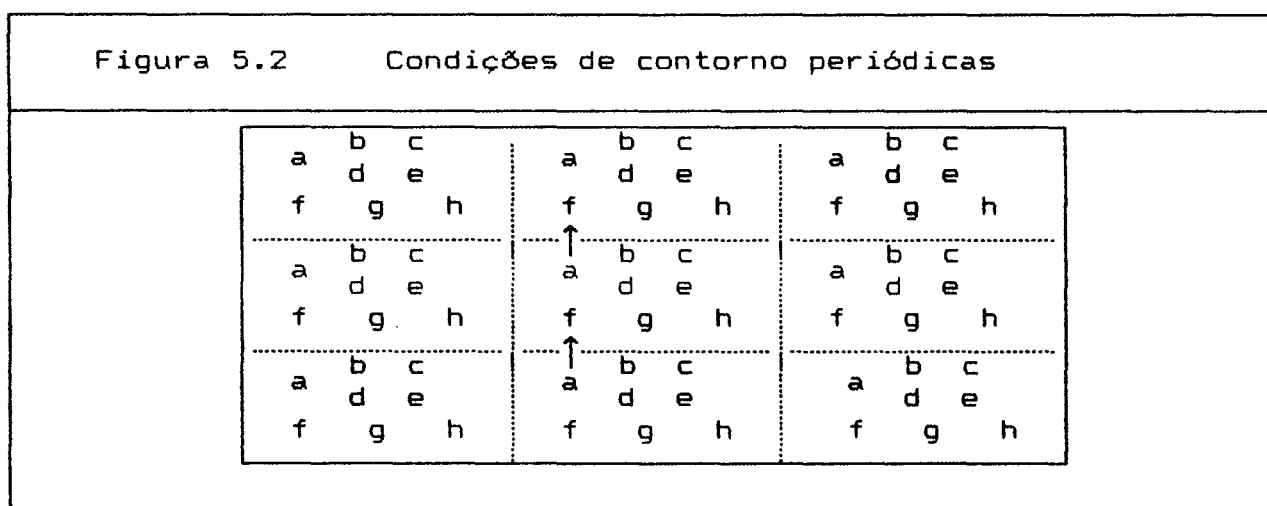
5.2 - DETALHES DO MODELO

Por simplicidade, uma vez que se trata de um enfoque inédito de um problema complexo, adotou-se um modelo bastante simples: 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 - a matriz tela. Cada sítio pode estar preenchido com um elemento estrutural componente de cada uma das espécies ou pode estar vazio. Não é permitida a múltipla ocupação de qualquer sítio.

As interações entre cada par de elementos estruturais ocorrem somente quando os elementos estiverem na sua vizinhança mais próxima e podem ser do tipo repulsivo (impedimento de dupla ocupação de um mesmo lugar no espaço, significando que se assume um potencial de esfera rígida) ou do tipo atrativo, quando a proximidade de sítios ativos reagentes define uma agregação irreversível.

Desenvolvemos dois modelos: o primeiro com condições de contorno (fronteiras) fixas (sistema fechado) e o segundo com fronteiras periódicas. No modelo com fronteiras fixas, os limites da rede são considerados ocupados e, portanto, não é permitida a passagem das moléculas para o exterior do sistema. Tal modelo é computacionalmente mais simples de ser realizado, mas torna o sistema mais propício aos chamados efeitos de tamanho finito⁸.

Para evitar estes efeitos e tornar o comportamento do sistema mais próximo do comportamento no "limite termodinâmico"⁸, isto é, para o tamanho do sistema tendendo ao infinito, o usual é considerar-se condições de contorno (fronteiras) periódicas.

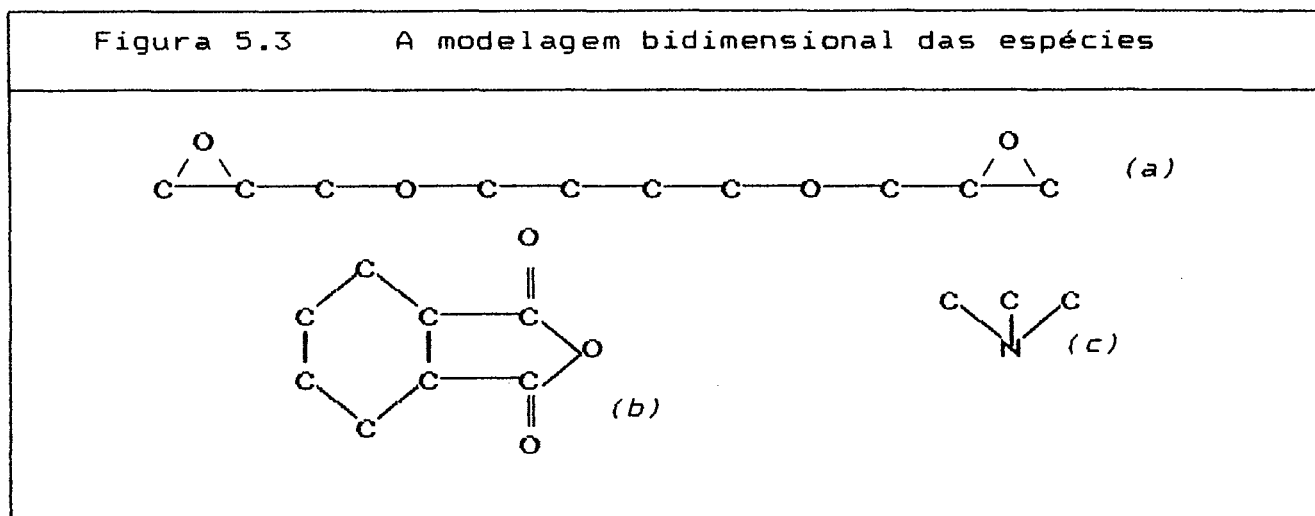


Nas condições periódicas, cada porção do sistema que o abandona por uma das suas fronteiras emerge novamente para o interior do sistema na fronteira oposta. Quando se contabilizam as energias de interação entre os elementos constituintes do sistema (por exemplo quando da simulação Monte Carlo de um líquido de um ponto de vista termodinâmico), tudo se passa como se existissem réplicas do sistema circundando o sistema propriamente dito. As energias poderiam ser contabilizadas sobre as diversas réplicas. Uma escolha usual é fazer com que sejam contabilizadas, entretanto, somente as energias referentes aos pares mais próximos.⁸

Quando, porém, não se contabilizam as interações (significando que se assume um potencial de interação independente da distância como por exemplo um potencial de esfera rígida), as fronteiras periódicas indicam apenas a necessidade da translação de todo elemento cujas coordenadas ultrapassem as coordenadas máximas (tamanho) da matriz do sistema.

Na rede quadrada bidimensional que modela o sistema, cada posição pode estar desocupada ou ocupada por um elemento estrutural pertencente a alguma molécula de alguma das espécies. O modelo bidimensional das espécies pode ser feito omitindo-se os átomos de hidrogênio (pois eles não participam na sequência mecanística e seu efeito estérico é desprezível) e tomando-se cada um dos átomos de carbono, oxigênio ou nitrogênio como elementos estruturais:

Figura 5.3 A modelagem bidimensional das espécies



A natureza de cada átomo ou dos espaços vazios, é especificada mediante um número característico, que é gravado na matriz tela. A tabela 5.1 explicita a codificação da natureza dos elementos estruturais.

Estes números permitem gerenciar a sequência de etapas do mecanismo da reação, como será em breve abordado.

Assim os modelos das moléculas das espécies podem ser codificados como na figura 5.4.

A conectividade interna de cada molécula é gerenciada pelas matrizes espécie: nelas se armazenam as coordenadas de cada um dos átomos de cada molécula bem como a sua natureza.

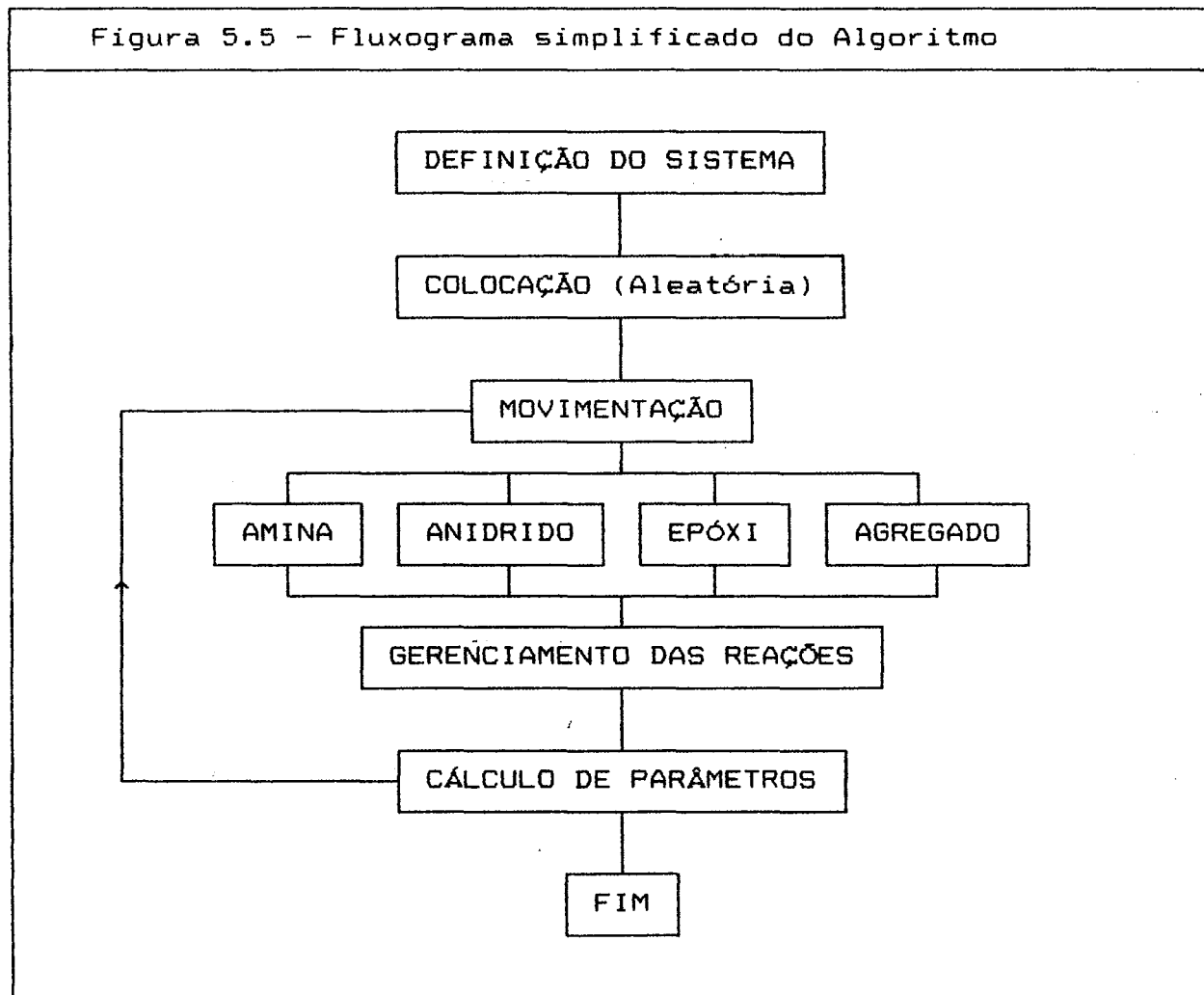
Tabela 5.1 Natureza dos elementos estruturais	
Número	Elemento estrutural
0	ESPAÇOS VAZIOS
1	CARBONOS INERTES
2	OXIGÊNIOS INERTES
3	ESPAÇOS - CHEIOS: "FRONTEIRAS" NO MODELO DE FRONTEIRAS FIXAS
4	CARBONOS ATIVOS DO EPOXI
5	OXIGÊNIOS ATIVOS DO EPOXI
6	NITROGÊNIOS ATIVOS
7	CARBONOS ATIVOS DO ANIDRIDO
8	OXIGÊNIOS ATIVOS DO ANIDRIDO
9	NITROGÊNIOS DESATIVADOS
10	CARBONOS INATIVOS OU DESATIVADOS
11	OXIGÊNIOS INATIVOS OU DESATIVADOS

Figura 5.4 Codificação das espécies:	
1	11
1 1 7 11	4 1 1 2 1 1 1 1 2 1 1 4
1 1 7 11	11
1	11
(b)	(a)
	1
	1 6
	1
	(c)

5.3- DETALHES DO ALGORITMO

A simulação consta, basicamente, da definição de

parâmetros relativos ao sistema, colocação das moléculas na rede, movimentação, gerenciamento de reação e cálculo de parâmetros. A figura 5.5 traz um esquema simplificado do algoritmo.



5.3.1- 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 uma tentativa de movimentação de molécula ou átomo é "tolerada", isto é, o número de vezes em que esta pode ser repetida, sem sucesso, antes que tal tentativa seja rejeitada e se escolha outro átomo, molécula ou espécie para a movimentação. Este parâmetro serve para que se investigue na medida do possível todas (ou quase todas) as possibilidades de movimentação e redefinição sem cair num ciclo infinito e sem uma perda desnecessária de tempo computacional.

O gerador de números aleatórios utilizado é comentado no apêndice 10.2 do presente trabalho.

5.3.2- COLOCAÇÃO DAS ESPÉCIES

Após a definição do sistema, a próxima etapa consiste na colocação das moléculas na rede quadrada. Nesta colocação é permitida a escolha da colocação de modo consecutivo, onde, espécie após espécie são colocadas em posições aleatórias todas as moléculas ou o modo aleatório, onde o gerador de números aleatórios seleciona tanto a espécie e a molécula quanto as suas coordenadas.

A colocação, bem como a posterior movimentação, devem obedecer ao critério da não-sobreposição, isto é, à proibição da dupla ocupação de um mesmo endereço na matriz tela e respeitar a conectividade das moléculas. Quando da colocação, preenchem-se com as coordenadas do átomo os elementos da matriz espécie

correspondente e com o índice que caracteriza a sua "natureza" é preenchido o endereço correspondente à sua posição na matriz tela.

5.3.3- MOVIMENTAÇÃO DAS ESPÉCIES

Na etapa de movimentação das moléculas é selecionada ao acaso a espécie a ser movimentada: anidrido, amina, epóxido ou agregado. Cada espécie possui um tipo distinto de movimentação. Após a seleção da espécie, é selecionada uma molécula (ou agregado) para a movimentação.

Para que se investigue, na medida do possível, todas as possibilidades de movimentação e redefinição, usa-se o já comentado parâmetro de tolerância.

As moléculas de amina movimentam-se por translação e redefinição: são apagadas da matriz tela, é escolhido ao acaso uma nova posição para o átomo de nitrogênio e, em não havendo ocupação desta 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.

As moléculas de anidrido também se movimentam mediante um algoritmo de translação e redefinição: o átomo em torno do qual a molécula é definida é um átomo de 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.

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, então aplica-se o algoritmo de Verdier-Stockmayer^{64,65} : o n-ésimo elo da cadeia é movimentado para uma nova posição definida pelos elos $n - 1$ e $n + 1$:

$$r'_n = r_{n+1} + r_{n-1} - r_n \quad (5.1)$$

Na hipótese da escolha de um átomo pertencente a um dos anéis, emprega-se uma modificação do algoritmo de Verdier-Stockmayer onde redefine-se o anel em torno do carbono diretamente ligado ao éter. Somente após a translação e movimento das partes da cadeia a molécula é reescrita.

A movimentação dos agregados dá-se mediante translação seguida de um exame para, dentre as suas molécula constituintes, movimentar aquelas que porventura possam ser movimentadas.

5.3.4- VERIFICAÇÃO DA REAÇÃO

Estando a molécula (ou o agregado) na nova posição, investiga-se a presença de sítios ativos de outras moléculas ou agregados nas vizinhanças dos sítios ativos da molécula ou agregado movimentada. Por razões de simplicidade, preferiu-se proceder à verificação da reação dentro das subrotinas de

movimentação (vide programa no apêndice 10.1).

Se for constatada a presença de sítios ativos que, de acordo com o mecanismo reagiriam entre si, é definida a reação, que consiste nas seguintes modificações:

-os números relativos à natureza das moléculas são mudados: alguns sítios são desativados e outros, ativados.

-os sítios ativos são congelados, isto é, a sua movimentação passa a ser apenas de translação

-o resultado da reação é denominado de agregado. A conectividade do agregado formado deve levar em conta a presença da nova molécula/agregado.

Uma reação pode-se dar entre uma amina e um epóxido, entre um epóxido ativado (na nossa classificação, um agregado) e um anidrido, entre qualquer molécula e um agregado ou entre 2 agregados.

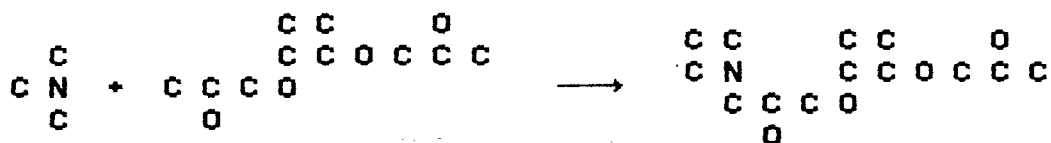
A sequência de etapas do mecanismo da reação é gerenciada pelos números relativos a cada espécie.: o ataque da amina ao anel do epóxido provoca a sua abertura: o oxigênio "inativo" do epóxi torna-se "ativo" e passa a atacar o carbono "ativo" do anidrido. Este ataque ativa os oxigênios do anidrido e desativa seus carbonos, o que equivale, quimicamente, à formação da carboxila. Uma vez formada a carboxila esta ataca um anel de epóxido e a reação prossegue alternadamente.

Em cada ciclo uma nova molécula é movimentada e a possibilidade de ocorrência de reação é verificada.

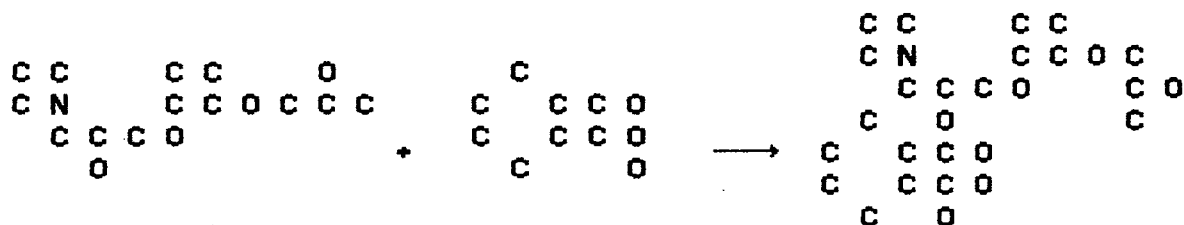
A sequência de etapas do mecanismo de Matejka, mecanismo em que se baseia a presente simulação, está representada na figura 5.6 e sua codificação algorítmica, na figura 5.7.

Figura 5.6 - Mecanismo de Matejka et alli simplificado

I - Abertura do anel epóxi pela amina terciária:



II - Abertura do anel de anidrido:



III - Propagação da polimerização:

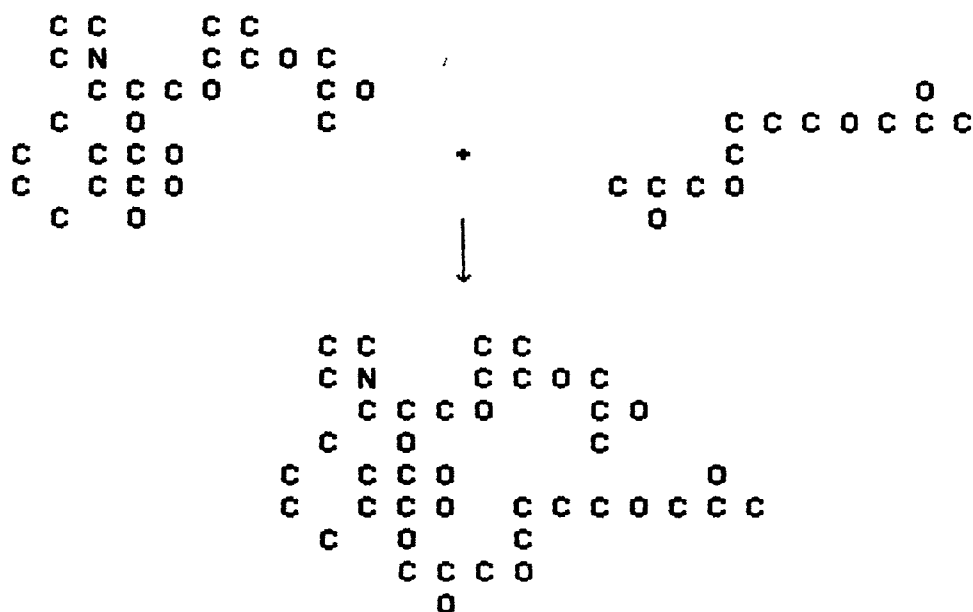
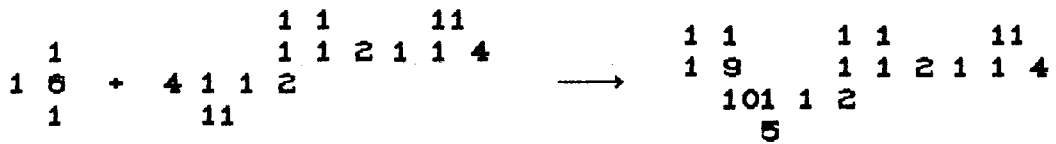
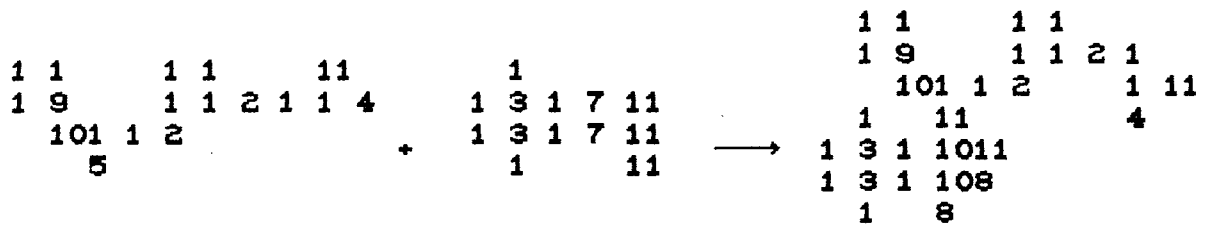


Figura 5.7 - Algoritmização do Mecanismo de Matejka

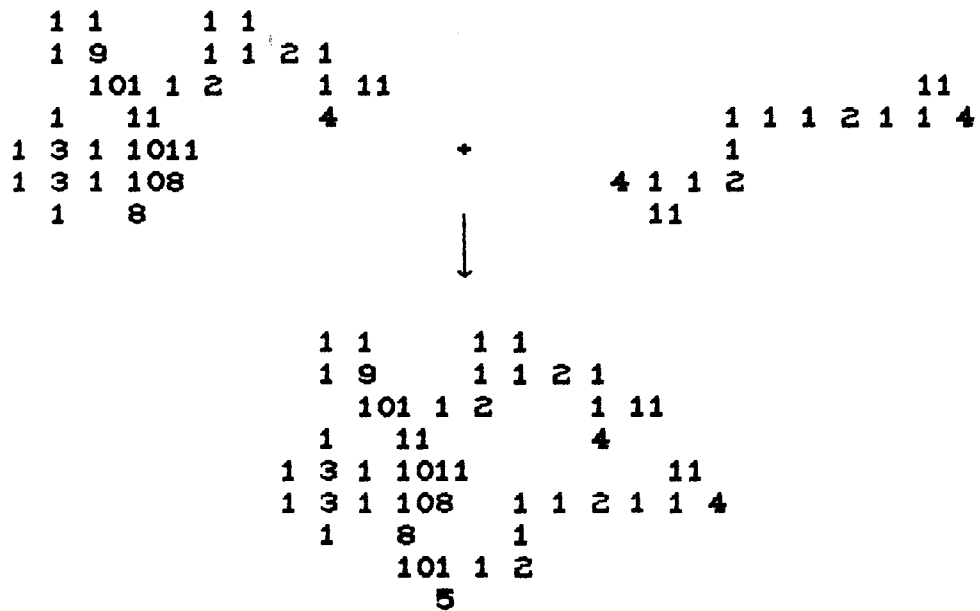
I - Abertura do anel epóxi pela amina terciária:



II - Abertura do anel de anidrido:



III - Propagação da polimerização:



5.3.5- CÁLCULO DE PARÂMETROS

Após um número determinado de etapas de movimentação, são calculados os parâmetros que descrevem o sistema :

Número de reações

Quantidade de cada uma das espécies reagintes

Número de agregados

Massa de cada agregado

Coordenadas x e y do centro de massa de cada agregado

Raio de giro (raio de giração) de cada agregado.

Este último é calculado mediante a seguinte fórmula⁷² :

$$Rg = \left[\frac{\sum_i m_i r_i^2}{\sum_i m_i} \right]^{1/2} \quad (5.2)$$

Os resultados obtidos podem então ser analisados de modo a acompanhar 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)^{9,15}.

O cálculo das grandezas que caracterizam a formação de retículo a partir dos parâmetros obtidos do programa é detalhado no próximo capítulo.

6.- PARÂMETROS

A simulação por nós desenvolvida nos fornece grandezas relativas à posição, massa, tamanho e concentração das espécies. Para que através dessas grandezas possa-se inferir algo a respeito da natureza do processo de reticulação, é necessária a compreensão dos parâmetros envolvidos na caracterização da reticulação, bem como o processo de cálculo dos parâmetros significativos a partir dos resultados "brutos" das simulações.

6.1- RETICULAÇÃO

A palavra cura é aplicada às reações químicas onde, a partir de um material monomérico ou polimérico de baixo peso molecular, é produzido um material de alto (ou virtualmente infinito) 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.⁷⁹ 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.⁷⁴ Constata-se neste ponto a insolubilidade do material em todos os solventes e a rápida elevação da viscosidade da mistura reacional.⁷⁴

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.

6.11 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE GEL

A extensão da reação no ponto de gel pode ser relacionada à funcionalidade dos reatantes. Cabe, aqui, analisar em separado a polimerização por etapas e a polimerização em cadeia.

Para o caso da polimerização por etapas⁷⁴, temos que, pelo enfoque de Carothers para o caso de uma mistura equivalente de reatantes, e definindo a funcionalidade média por:

$$\bar{f} = \frac{\sum N_i f_i}{\sum N_i} \quad (6.1)$$

a conversão pode ser relacionada ao grau de polimerização numérico médio:

$$\bar{X}_n = \frac{N_0}{N} \quad \begin{array}{l} N_0 = \text{número inicial de moléculas} \\ N = \text{número de moléculas no tempo } t \end{array} \quad (6.2)$$

mediante a fórmula:

$$p = \frac{2}{\bar{f}} - \frac{2}{\bar{X}_n * \bar{f}} \quad (6.3)$$

que é a chamada equação de Carothers.

No ponto de gel, o grau de polimerização torna-se infinito e a extensão da reação é dada por:

$$p_{gel} = \frac{2}{\bar{f}} \quad (6.4)$$

No enfoque de Flory ⁷¹, a aproximação é estatística e, mediante a consideração de que no ponto de gel

$$\bar{M}_v(gel) \rightarrow \infty \quad (6.5)$$

chega-se a:

$$p_{gel} = \frac{1}{f - 1} \quad (6.6)$$

ou, no caso de dois tipos de monômeros com diferente funcionalidade:

$$p_{gel}^2 = \frac{1}{r(f_A - 1)(f_B - 1)} \quad (6.7)$$

onde r é a razão de A para B. As funcionalidades médias no enfoque de Flory são médias ponderais e não numéricas.

Para misturas reatantes não equivalentes, a funcionalidade média é igual ao dobro do número total de grupos

funcionais que não estão em excesso dividido pelo número total de moléculas.

Na polimerização por reação em cadeia, para o caso de misturas de monômeros mono e multivinílicos:⁷⁹

$$p_{gel} = \frac{1}{(\overline{DP}_w - 1)f} \quad (6.8)$$

onde \overline{DP}_w é o grau de polimerização médio ponderal e f a fração de ligações duplas no monômero multivinílico. Nesta dedução parte-se da hipótese de igual reatividade de ligações duplas e copolimerização ao acaso.

6.12 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 volume⁷⁹. Sendo

n número de cadeias por unidade de volume

d densidade do polímero reticulado

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

$$C = \frac{n}{2} = \frac{d}{2M_c} \quad (6.9)$$

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.⁷⁹

6.2 PERCOLAÇÃO.

A transição sol-gel em polímeros pode ser tratada sob a ótica dos fenômenos críticos^{75,76} (isto é, fenômenos que ocorrem assintoticamente próximos de pontos críticos, como nas transições de fase), através do modelo simples da percolação.⁷⁷ O fenômeno da percolação pode ser pensado como sendo semelhante a uma tela ou cerca infinita. De um ponto de vista de formação de clusters ou preenchimento de sítios numa rede, ou ainda, de conversão de grupos funcionais, o limiar da percolação ocorre quando do aparecimento incipiente de um cluster conectando 2 lados opostos de uma rede periódica (portanto, um cluster "infinito")

A simulação Monte Carlo da percolação^{32,76} é uma simulação de amostragem direta e o limiar é medido sobre um grande número de realizações.

Os fenômenos no limiar da percolação são paralelos aos fenômenos críticos perto de um ponto crítico. Este ponto crítico, aqui é a formação de um cluster infinito: a transição sol-gel. Importante neste modelo é que ele descreve bem a realidade mesmo sendo um modelo puramente geométrico⁷⁵, sem fazer referência a um

hamiltoniano do sistema.

Quando o grau de conversão p (tomado aqui como a razão entre o número real de ligações e o número máximo de ligações) está próximo a um valor crítico p_c , o grau médio de polimerização diverge para infinito⁷⁶ com um expoente característico γ :

$$\overline{DP}_w = C(p_c - p)^{-\gamma} \quad p \rightarrow p_c^- \quad (6.10)$$

6.3 FRACTAIS NA CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS

De grande importância na caracterização geométrica de estruturas não regulares é o conceito de dimensão fractal^{14,15}. Os agregados gerados nas simulações de processos de agregação já mencionadas na seção 4.4 baseadas nos modelos DLA¹¹ (agregação limitada por difusão) e CCA^{12,13} (agregação cluster-cluster) têm estrutura fractal.

A dimensão fractal de fractais auto-similares (isto é, aqueles que reproduzem sua estrutura sob uma mudança de escala) é dada por uma relação de escala entre massa e comprimento:

$$M \sim l^{D_m} \quad (6.11)$$

onde D_m é a chamada dimensão fractal de massa¹⁵.

Também é possível medir a dimensão fractal cobrindo-se o fractal com uma tela de elementos de tamanho ε e contando-se os elementos ocupados em função de ε :

$$N(\varepsilon) \sim \varepsilon^{-D_f} \quad (6.12)$$

Outra possibilidade é através da função correlação de densidades (equações 4.28 e 4.29).

6.4.- PARÂMETROS OBTENÍVEIS DA SIMULAÇÃO

A simulação da reticulação pode fornecer parâmetros característicos que permitem:

Alguma inferência a respeito dos resultados previstos pelo modelo simplificado adotado,

A verificação da "coerência interna" da simulação,

E, eventualmente, resultados comparáveis com a experiência

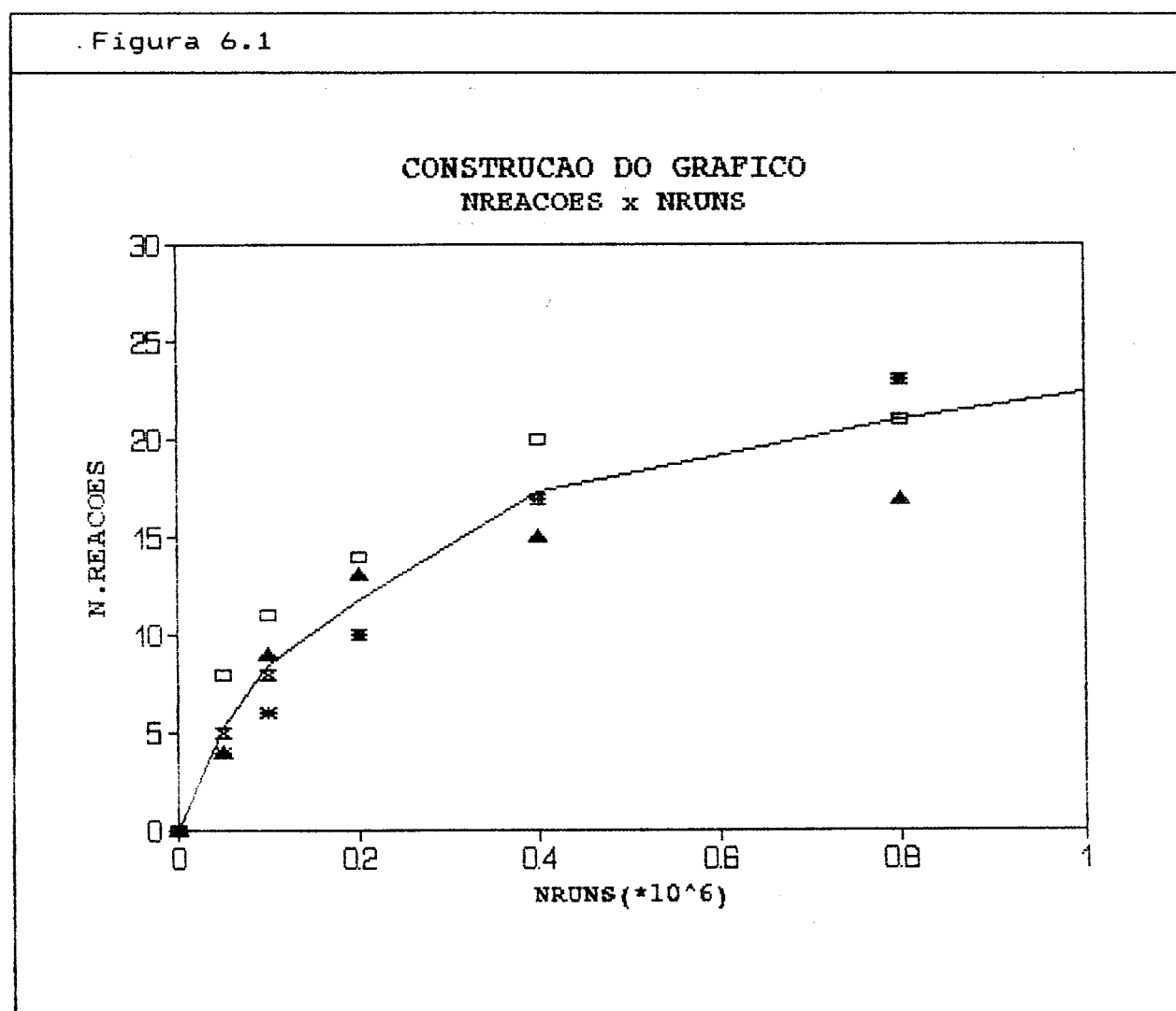
Como o modelo trabalha em duas dimensões, a comparação direta com a experiência no que se refere a aspectos estruturais não é possível, sendo esta comparação, portanto, remetida para uma etapa posterior do desenvolvimento do modelo em 3 dimensões. Alguma comparação "cinética", porém, pode ser feita com a experiência.

No que toca aos parâmetros característicos da reticulação, a simulação permite obter:

- O número de reações em função do número de etapas computacionais.

A curva de número de reações em função do número de etapas computacionais nos dá inferência sobre a cinética do sistema, embora as etapas computacionais da simulação Monte Carlo não sejam diretamente relacionáveis ao tempo real. Assim sendo, seu princi-

pal valor é o da checagem da coerência interna do modelo: se uma pequena alteração na quantidade de um reagente sem alteração significativa da composição global alterar a inclinação de uma curva de número de reações em função do número de etapas computacionais, então este componente participa da expressão da cinética do processo. Se houver uma variação regular quanto à estequiometria, pode-se inferir uma regularidade cinética, permitindo uma comparação do tempo em etapas computacionais com o tempo real. O número de reações é contabilizado como uma média simples em relação às simulações, conforme ilustrado na figura 6.1.



- Número médio final de reações .

Pelo mecanismo postulado, o número de sítios ativos é igual ao número de aminas que reagiram. O número de reações mede a eficácia da propagação dos sítios ativos.

- 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:

$$\bar{M}_{n1} = \frac{\sum m_i}{\sum n_i} \quad \bar{M}_{v1} = \frac{\sum m_i^2}{\sum m_i} \quad \begin{array}{l} i \text{ refere-se a todas as} \\ \text{moléculas ou agregados} \end{array} \quad (6.13)$$

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

$$\bar{M}_{n2} = \frac{\sum m_{i'}}{\sum n_{i'}} \quad \bar{M}_{v2} = \frac{\sum m_{i'}^2}{\sum m_{i'}} \quad \begin{array}{l} i' \text{ refere-se apenas} \\ \text{aos agregados} \end{array} \quad (6.14)$$

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

$$\bar{M}_{n1T} = \frac{\sum m_k}{\sum n_k} \quad \bar{M}_{v1T} = \frac{\sum m_k^2}{\sum m_k} \quad \begin{array}{l} k \text{ refere-se a todas as} \\ \text{moléculas ou agregados} \\ \text{de todas as simulações} \end{array} \quad (6.15)$$

e por:

$$\bar{M}_{n2T} = \frac{\sum m_{k'}}{\sum n_{k'}} \quad \bar{M}_{v2T} = \frac{\sum m_{k'}^2}{\sum m_{k'}} \quad \begin{array}{l} k' \text{ refere-se apenas} \\ \text{aos agregados} \\ \text{de todas as simulações} \end{array} \quad (6.16)$$

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 (6.15 e 6.16) a partir das equações (6.13 e 6.14) basta levar em conta a média sobre j simulações:

$$\bar{M}_{n1T} = \frac{\sum m_k}{\sum n_k} = \frac{\sum_j \sum_i m_i}{\sum_j \sum_i n_i} = \frac{\sum_j (\bar{M}_{n1})_j (n_{tot})_j}{\sum_j (n_{tot})_j} \quad (6.17)$$

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

Analogamente, temos:

$$\bar{M}_{n2T} = \frac{\sum_j (\bar{M}_{n2})_j (n_{ag})_j}{\sum_j (n_{ag})_j} \quad (6.18)$$

e também:

$$\bar{M}_{v1T} = \frac{\sum_j (\bar{M}_{v1})_j (n_{tot})_j (\bar{M}_{n1})_j}{\sum_j (n_{tot})_j (\bar{M}_{n1})_j} \quad (6.19)$$

$$\bar{M}_{v2T} = \frac{\sum_j (\bar{M}_{v2})_j (n_{ag})_j (\bar{M}_{n2})_j}{\sum_j (n_{ag})_j (\bar{M}_{n2})_j} \quad (6.20)$$

- Grau de reticulação

O grau de reticulação é diretamente proporcional ao número total de reações envolvidas na formação de retículo, isto é, as reações agregado-agregado (NRAA).

- A massa molecular entre os pontos de reticulação M_c

É obtida dividindo-se a massa envolvida em agregados pelo grau de reticulação.

- A aproximação do ponto de gel

Pode ser realizada acompanhado-se M_n ou M_v em função da conversão total de grupos funcionais.

- Dimensão fractal

É aqui obtida mediante a fórmula 6.11, ou seja, mediante a relação entre massa e tamanho. A grandeza tomada para avaliar o tamanho do sistema é o raio de giro (raio de giração), definido por 5.2.

7.- RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1.- FRONTEIRAS RÍGIDAS

A tabela 7.1 mostra um quadro geral das simulações efetuadas com o primeiro modelo - condições de fronteira rígida.

Tabela 7.1 Resumo das simulações com fronteiras rígidas					
SÉRIE	REDE	NAM	NAD	NEP	SATURAÇÃO (%)
ALFA	62	2	64	32	35.78
	x	4			36.00
		6			36.22
	62	8			36.44
BETA	87	2	128	64	35.54
	x	4			35.65
		6			35.76
	87	8			35.87
GAMA	44	2	24	24	37.19
	x	4			37.64
		6			38.09
	44	8			38.55
DELTA	150	10	400	200	36.71
	x 150	15			36.80
EXTRA (ESTUDO SATURAÇÃO)	90x90	10	200	100	52.17
	100x100	10	200	100	42.07
	110x110	10	200	100	34.64
	115x115	10	200	100	31.64
	120x120	10	200	100	29.01

A saturação indica o percentual de sítios do sistema que é ocupado por elementos das moléculas.

Na tabela 7.2 estão sumarizados os resultados das simulações do primeiro modelo. Os valores são médias sobre 3 simulações: NR FINAL, NAM, NAD, NEP e NAG são as médias simples sobre as simulações para o número de reações final, número de aminas, anidridos, epóxidos e agregados, respectivamente:

$$NR\ FIN = \frac{1}{N_s} \sum_i NR\ FIN_i \quad (7.1)$$

e analogamente para NAM, NAD, NEP e NAG. Os graus de conversão percentuais estão indicados na tabela nas colunas α ANID, α EPOX e α CORR. Este último é o grau de conversão corrigido que se refere à conversão de grupos funcionais (anéis do epóxi) mediante reação com anidrido:

$$\alpha\ corr = \frac{(NAD_o - NAD)}{NEP_o} \quad (7.2)$$

As massas moleculares são calculadas de acordo com as fórmulas 6.17 a 6.20. As polidispersões são simplesmente:

$$PD1 = \frac{MW1}{MN1} \quad (7.3)$$

$$PD2 = \frac{MW2}{MN2} \quad (7.4)$$

TABELA 7.2
VALORES FINAIS DAS SIMULACOES COM FRONTEIRAS RIGIDAS

SERIE	NRUNS	NRF	NAM	NAD	NEP	NAG	α ANI	α EP	α CD	MNI	MW1	MN2	MW2	POLD1	POLD2	INCL S/4	LC
ALFA 2	100000	7	0	61	28	2	4.69	14	4.69			728	783		1.08	1.33E-04	3.746
ALFA 4	100000	9	0	61	25	4	4.17	21	4.17			498	681		1.37	1.42E-04	4
ALFA 6	100000	13	1	60	24	5	6.77	25	6.77			552	638		1.16	2.42E-04	6.817
ALFA 8	100000	18	0	58	21	7	9.38	34	9.38			542	674		1.24	2.83E-04	7.972
BETA 2	200000	6	0	126	60	2	1.56	6	1.56			583	800		1.37	6.83E-05	2.439
BETA 4	200000	11	0	124	57	3	3.13	10	3.13			659	821		1.25	1.12E-04	4
BETA 6	200000	13	1	124	55	7	3.91	15	3.91			501	761		1.52	1.63E-04	5.821
BETA 8	200000	23	0	119	51	7	7.29	21	7.29			627	789		1.26	1.65E-04	5.893
GAMA 2	100000	8	0	21	19	2	12.5	19	6.25	205	376	914	1299	1.83	1.42	1.22E-04	2.33
GAMA 4	80000	14	0	19	15	4	22	36	11	231	398	702	865	1.72	1.23	2.10E-04	4
GAMA 6	100000	14	0	20	16	4	18	33	9.03	224	448	659	1088	2	1.65	2.00E-04	3.81
GAMA 8	100000	23	0	16	11	6	34.8	56	17.4			702	855		1.22	3.38E-04	6.438
DELTA 10	400000	20	1	393	187	9	1.67	7	1.67	173	191	490	637	1.1	1.3	9.47E-05	
DELTA 15	400000	29	1	392	179	14	2.08	10	2.08	175	196	448	568	1.12	1.27	8.63E-05	
EXT 90	200000	19	1	194	86	9	2.83	14	2.83	176	196	463	551	1.11	1.19	1.12E-04	
EXT 100	250000	29	0	190	83	9	5	17	5	177	222	649	1148	1.25	1.77	1.57E-04	
EXT 110	250000	26	0	191	83	10	4.5	17	4.5	180	219	559	689	1.22	1.23	1.13E-04	
EXT 115	250000	26	1	191	85	8	4.67	15	4.67	186	263	645	780	1.41	1.21	1.19E-04	
EXT 120	300000	23	0	192	85	9	3.83	15	3.83	182	227	507	609	1.25	1.2	1.23E-04	

7.1.1.- ANÁLISE DO GRAU DE CONVERSÃO E DA MASSA MOLECULAR

Mediante a análise do grau de conversão das espécies bem como da massa molecular dos agregados formados, vê-se que a reação prossegue somente até uma pequena extensão, longe do ponto de gel, não permitindo, portanto, uma análise da dependência da massa molecular com o grau de conversão e subsequente determinação de expoentes característicos.

As séries de menor tamanho de rede exibiram um grau de conversão mais elevado que as de maior tamanho. Em relação à série EXTRA não é possível encontrar uma relação simples de dependência entre conversão e saturação.

Quanto à polidispersão, também não é encontrada nenhuma dependência aparente em função dos parâmetros definidores das séries.

7.1.2.-ANÁLISE DO NÚMERO DE REAÇÕES EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE ETAPAS COMPUTACIONAIS

Das séries ALFA, BETA e GAMA, pode-se acompanhar a inclinação inicial das curvas NÚMERO DE REAÇÕES (NREA) versus NÚMERO DE ETAPAS COMPUTACIONAIS (NRUNS). As inclinações mostram ser sensivelmente dependentes da quantidade inicial de aminas, embora a estequiometria não seja estritamente seguida. Tal dependência é mostrada nas figuras 7.1 a 7.3. As inclinações comparadas, tomando a inclinação da curva com 4 aminas como igual a 4,00 estão na tabela 7.2.

Figura 7.1

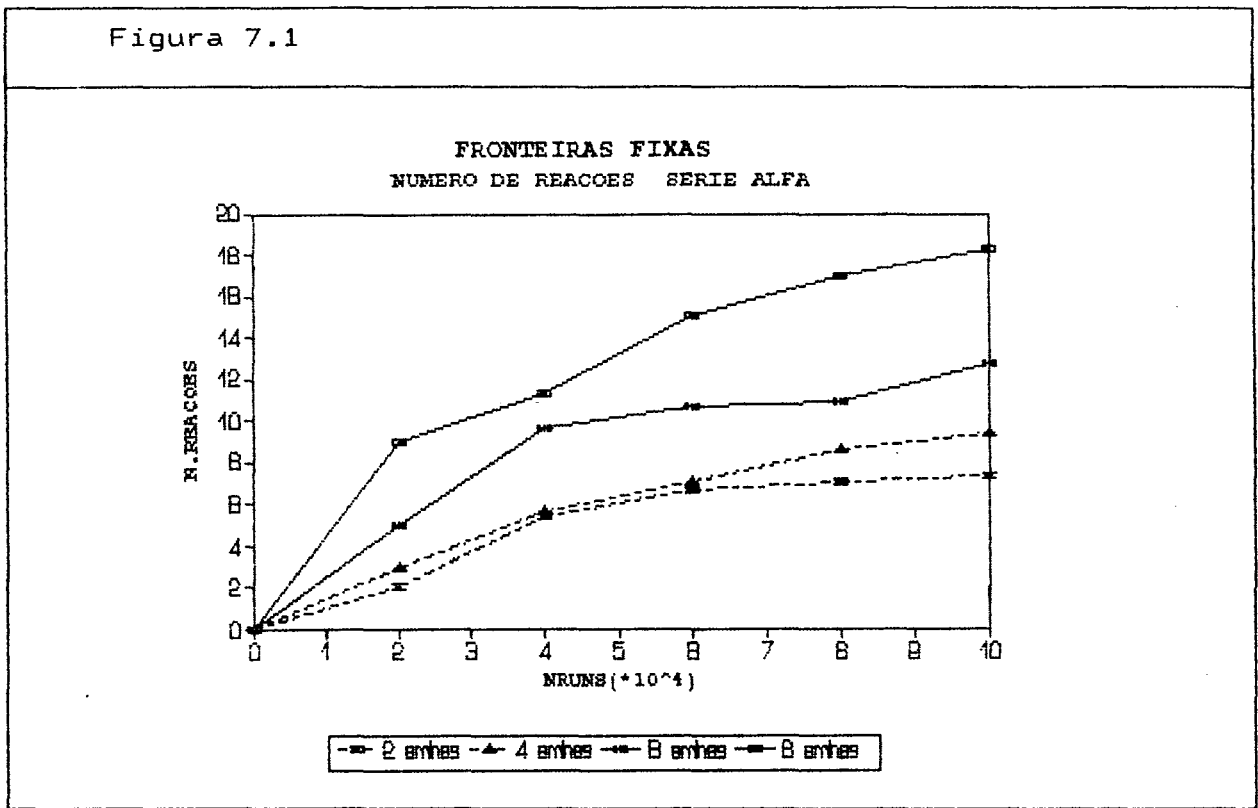


Figura 7.2

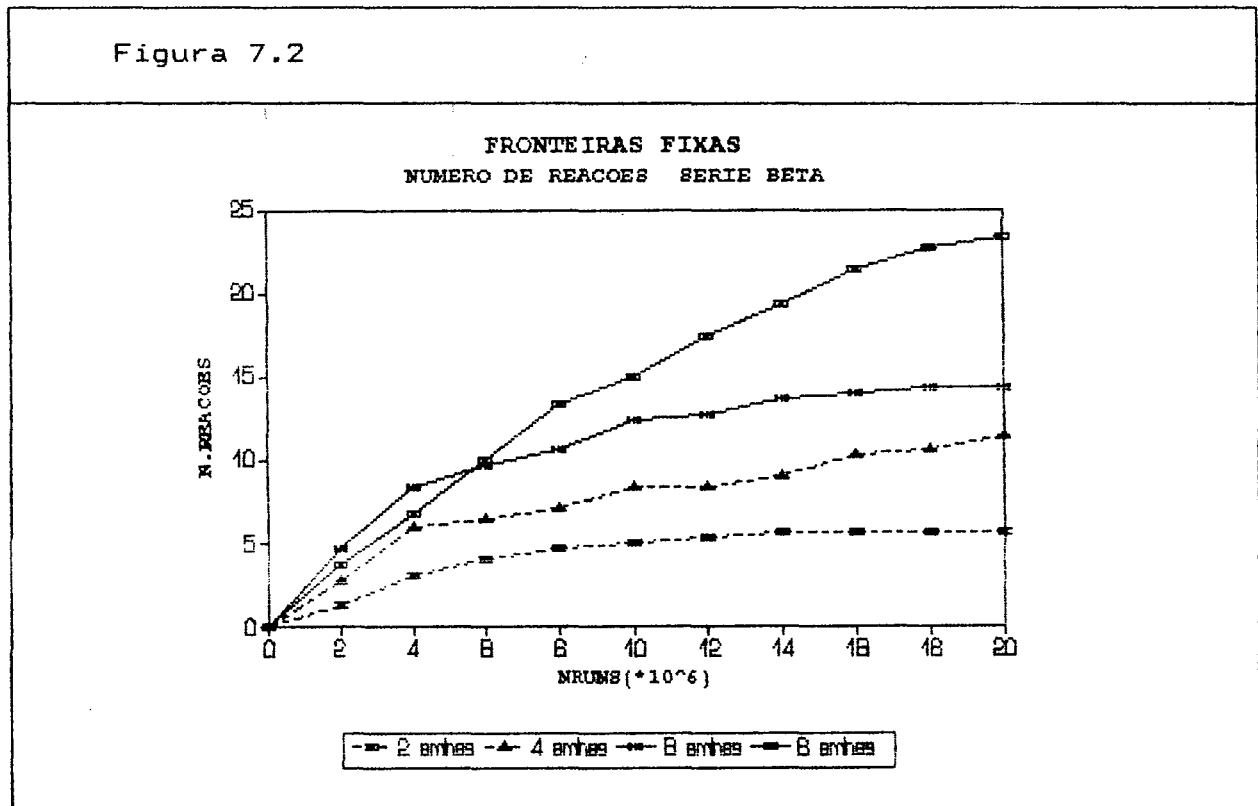
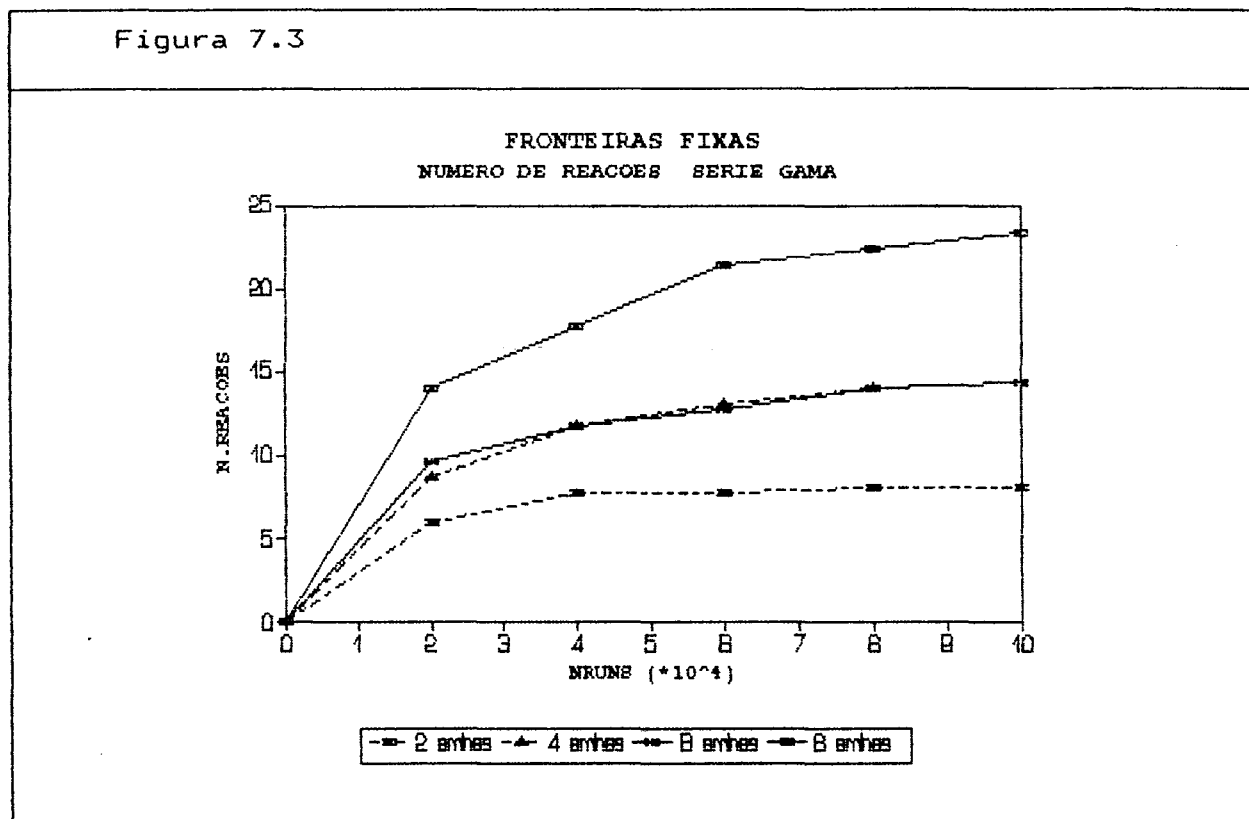


Figura 7.3



7.13 CONSIDERAÇÕES GERAIS

O modelo com condições de fronteira rígidas é um modelo pouco realístico e tende a exibir sérios problemas relacionados ao tamanho finito do sistema. Na presente pesquisa, este modelo serviu apenas para apurar o programa, sendo que a obtenção mais segura de parâmetros deve ser feita na análise do modelo de fronteiras periódicas, onde tais efeitos de tamanho finito são minimizados. A título de ilustração, a figura 7.4 mostra uma saída gráfica típica do modelo com fronteiras rígidas. Nota-se a elevada concentração das espécies na parte mais fronteira do sistema.

Figura 7.4

```
CO C OCCC          O C      C C CO          CCCC
COCNCCCCC          .C. OCCC+  CNCCCCC CCCC  OCCCCC
CC O CC  O          CCC+C.OCCC+ OO C CCCC C O  OOOCC
OC CNCC CCO        OCCC+    CCCCCCCC C C C      CC C
OCCCCO CCCC C      O C OOO  CCCC OCCC+ CNCQ.E.    CC
OCCCCOCCCC O.      CC  C++C OCCC+ CCCCCC+ C++C000
CC CC .CCC         CC CO CC O .C.C.O.CCC+ C. CC. CC
C++CC+CCCC        C++C CCCC.      C+CCO O E      CC
CC CCCCC          CC          CO C  C+CCCCC C C  C++C
COCCCCC          CCCC+C  C O  CCCC O C O CC
OOOCCOOO O C      .O.  OCCC+  C OCC .C+CCO
CCC CC .CCC+C      OOO      CC  O  C.  C+CCO  C+CCO
CC CC .CCC+C      CC          CO          OC+CCC  C O C
C++CC+C          C  CC          CCCC  C+CCO.C.      OCCC+
CC CCO C          C++C  C  CCCCC  C+CCO.  O      OCCC+C
O  OCCC+          CC  C+CCO.          C      CC          C
CC C OCCC+        C+CCO.          CCCC
OOC C          C O
CCCC          C.  OC.
CC          C+CCO C C.
          C+CCO O  .OOCCCC O
          C O  C C.  CCCC.  CCCC
          C.  C.  C.  C.
          C O.  C.C.  CC  CC O C  C
          C++C  C+CCO  NCCC. C++C C C CCCC  OCCC+
          CC  OOO CO C+CCC  E OCCC CC  OOC CC C  CCCC+
          CC CCCC C O      CC CCCCC  CC CO  O C
          CC O CCCC      C++C  OOOCCCC C C  C
          C++C  CCO      CCCC  CNC  C+CCO
          CC          CCO      C.  C+CCO
          C          CC  O  CO  C O
          CO  C          CCO  C CC.  CC
          CCCC  CO  CCCC+C      C      OCCC  C++C
          CC C C      C CC.          C  C  CC
          O C      CO  C++C      E      CCCCCC.
          CCO.  CCCC  .CC.      CO.  CO.  OCC OOO.
          OCC.  CCCC          CCO C      CC
          CC      C          CC CO      C++C  C
          OCCC          C+CCO      CC  CO
          O          CC C      C
          O C C      C  CC      C CC  C O C C
          OCCC+ C+CCO      OC  O      OCCC  C+CCO  C
          OCCC+ C+CCO.CC      C C C.      CCCC  C OOO C
          C.  C C C++C      OCCC+ C C C C      C C C
          C O  OCCC+ CC OOO  OCCC+CC+CCCCO      O  O C  CC C
          C+CCO  OCCC+ CC CC O  C C+CCCC      CC  OCCC+  C++C
          C+CCO O C OOO CC      C O      CCCCCCCC+C  CC CC
          C          C++C      CCO      CO CC O  C++C
          C          OCCC+CC.  OCC  C.      CO C+CCO      CC
          C+CCO  CCCC+C O OCCCC  C+CCO      C C+CCCCOCCC CC
          C+CCO. CCCCC C CC  C OC CC  C+CCO      C  CCCC+OCCC
          C O  OC  OC  CCCC+ C O      CC CC
          C.  OOO O C C+CCCCO  O CC      C+CCO.
          CNC  CCCC  C C+CCCCO      CC          C  CC OOO.
          C .CC C O C  C  CC  OOO O      C+CCO      C
          CO .C++C  C  C++C O .E C C C      C+CCCC C  C+CCO
          CO C CC.  C CCO CC  OCCC+ C OC      C  OCCC+ C+CCO.
          CCCC      C+CCO  CC  OCCC+CCCC      OCCC+  C O
          CCO      C  OOO  C  CCCC
```


7.2.- FRONTEIRAS PERIÓDICAS

Nas tabelas 7.3 a 7.5 temos um quadro geral das simulações executadas com o modelo com fronteiras periódicas. No planejamento destas experiências computacionais, tentou-se cobrir ao máximo as grandezas envolvidas: rede (para analisar efeitos de tamanho finito), estequiometria e concentração de cada espécie e saturação.

A primeira tabela (7.3) corresponde às simulações com estequiometria 1:1 em anidrido e epóxido. A segunda (7.4) à estequiometria 2:1 em favor do anidrido. A terceira tabela (7.5) consta de simulações extras efetuadas para a confirmação ou aprimoramento nas predições dos parâmetros. A tabela 7.6 sumariza os resultados para a estequiometria 1:1, a tabela 7.7 para a estequiometria 2:1 e a tabela 7.8 as simulações extras. Os resultados obtidos são médias sobre 4 simulações para as séries A11, A21, A31, A41, A51, A61, A71 e A72 e médias sobre 8 simulações para as demais séries.

Tabela 7.3 Resumo das simulações com fronteiras periódicas e estequiometria 1:1

SÉRIE	REDE	NAM	NAD	NEP	SATURAÇÃO (%)
A11	164 x 164	1 2 5	100	100	10
A12	232 x 232	2 4 10	200	200	10
A13	368 x 368	5 10 25	500	500	10
A21	116 x 116	1 2 5	100	100	20
A22	164 x 164	2 4 10	200	200	20
A23	260 x 260	5 10 25	500	500	20
A31	94 x 94	1 2 5	100	100	30
A32	134 x 134	2 4 10	200	200	30
A33	212 x 212	5 10 25	500	500	30

Tabela 7.4 Resumo das simulações com fronteiras periódicas e estequiometria 2:1

SÉRIE	REDE	NAM	NAD	NEP	SATURAÇÃO (%)
A41	202 x 202	1 2 5	200	100	10
A42	286 x 286	2 4 10	400	200	10
A43	452 x 452	5 10 25	1000	500	10
A51	144 x 144	1 2 5	200	100	20
A52	202 x 202	2 4 10	400	200	20
A53	320 x 320	5 10 25	1000	500	20
A61	116 x 116	1 2 5	200	100	30
A62	166 x 166	2 4 10	400	200	30
A63	262 x 262	5 10 25	1000	500	30

Tabela 7.5 Resumo das simulações com fronteiras periódicas (extras)

SÉRIE	REDE	NAM	NAD	NEP	SATURAÇÃO (%)
A71	188 x 188	2 5 10	600	200	30
A72	328 x 328	2 4 10	200	200	05
A73	164 x 164	4 10	200	400	30
A74	164 x 164	4 10	200	300	25
A75	110 x 110	4 10	200	200	45
A76	164 x 164	10	200	100	15
A77	104 x 104	4 10	200	200	50

TABELA 7.6 VALORES FINAIS DAS SIMULAÇÕES COM FRONTEIRAS PERIÓDICAS E ESTEQUIOMETRIA 1:1

SERIE	NAM	NRUNS	NR F.	NA	NAD	NEP	NAG	α ANI	α EP	α CORR	MINI	MW1	MN2	MW2	POL1	POL2	INCL S/4	LC
A11	1	1E+07	6.8	0	97	96.3	1	3	3.75	1.5	183	230	1279	1575	1.26	1.23	3.00E-06	0.351
	2	1E+07	12	0	95	93	2	5	7	2.5	187	250	1151	1261	1.34	1.1	1.71E-05	2
	5	1E+07	32	0	86.3	82.5	4.5	13.8	17.5	6.875	207	395	1321	1476	1.91	1.12	3.95E-05	4.62
A12	2	1E+07	13	0	195	193	1.88	2.75	3.69	1.375	183	236	1309	1784	1.29	1.36	1.00E-05	0.714
	4	1E+07	31	0	187	183	3.88	6.69	8.5	3.3438	191	328	1479	2022	1.72	1.37	2.80E-05	2
	10	1E+07	70	0	170	163	8	15.2	18.6	7.594	210	553	1599	2273	2.63	1.42	5.30E-05	3.786
A13	5	1E+07	33	0	486	481	5	2.75	3.75	1.375	183	229	1240	1555	1.25	1.25	1.54E-05	0.922
	10	1E+07	57	0	477	467	9.63	4.7	6.55	2.35	187	250	1124	1332	1.34	1.19	3.34E-05	2
	25	1E+07	133	0	445	426	20.9	11	14.8	5.5125	201	376	1192	1588	1.87	1.33	8.98E-05	5.377
A21	1	1E+07	4	0	98.5	97.5	1	1.5	2.5	0.75	180	197	795	915	1.09	1.15	7.60E-06	0.95
	2	1E+07	14	0	94	92.3	2	6	7.75	3	190	298	1304	1786	1.57	1.37	1.60E-05	2
	5	1E+07	33	0	86.3	82	4.5	13.8	18	6.875	207	432	1344	1675	2.09	1.25	4.50E-05	5.625
A22	2	1E+07	13	0	194	193	2	2.88	3.69	1.4375	183	230	1247	1588	1.26	1.27	1.50E-05	0.882
	4	1E+07	32	0	186	183	3.63	7	8.56	3.5	191	323	1614	1920	1.69	1.19	3.40E-05	2
	10	1E+07	76	0	166	159	8.75	16.8	20.8	8.4065	215	631	1617	2468	2.93	1.53	8.80E-05	5.176
A23	5	1E+07	27	0	489	484	5	2.23	3.2	1.1125	182	212	1048	1261	1.16	1.2	2.30E-05	1.045
	10	1E+07	56	0	477	467	9.88	4.68	6.58	2.3375	187	252	1096	1355	1.35	1.24	4.40E-05	2
	25	1E+07	120	0	451	430	23.3	9.73	13.9	4.8625	198	306	990	1161	1.55	1.17	0.0001	4.545
A31	1	1E+07	3.5	0	98.8	97.8	1	1.25	2.25	0.625	180	191	706	740	1.06	1.05	6.4E-06	0.582
	2	1E+07	17	0	92.5	90.5	2	7.5	9.5	3.75	193	338	1596	1948	1.75	1.22	2.2E-05	2
	5	1E+07	40	0	82.3	78.8	4	17.8	21.3	8.875	217	609	1830	2281	2.81	1.25	4.7E-05	4.273
A32	2	1E+07	17	0	192	191	2	3.88	4.75	1.9375	185	269	1615	2143	1.45	1.33	1.8E-05	1.161
	4	1E+07	27	0	188	185	4	5.81	7.63	2.9063	189	299	1277	1843	1.58	1.44	3.1E-05	2
	10	1E+07	70	0	170	161	9.5	15	19.5	7.5	210	454	1377	1682	2.16	1.22	8.3E-05	5.355
A33	5	1E+07	21	0	492	487	5	1.65	2.63	0.825	181	201	843	1027	1.11	1.22	3E-05	1.091
	10	1E+07	47	0	481	473	9.25	3.78	5.43	1.8875	185	233	970	1216	1.26	1.25	5.5E-05	2
	25	1E+07	108	0	457	437	22.8	8.58	12.6	4.2875	195	290	915	1121	1.49	1.23	0.0001	3.636

TABELA 7.7

VALORES FINAIS DAS SIMULACOES COM FRONTEIRAS PERIODICAS E ESTEQUIOMETRIA 2:1

SERIE	NAM	NRUNS	NR	FI	NAM	NAD	NEP	NAG	α ANI	α EP	α CORR	MNI	MW1	MN2	MW2	POL1	POL2	INCL S/4	LC
A41	1	1E+07	4.5	0	198	97.3	1	0.88	2.75	0.875	172	186	884	983	1.08	1.11	6.3E-06	0.969	
	2	1E+07	21	0	191	89	2	4.75	11	4.75	181	311	1902	2039	1.72	1.07	1.3E-05	2	
	5	1E+07	44	0	181	76.5	4.25	9.75	23.5	9.75	196	562	1892	2671	2.87	1.41	3.2E-05	4.923	
A42	2	1E+07	14	0	394	192	1.88	1.5	3.81	1.5	173	210	1377	1679	1.21	1.22	9.9E-06	1.042	
	4	1E+07	27	0	389	185	3.88	2.88	7.5	2.875	177	248	1300	1717	1.4	1.32	1.9E-05	2	
	10	1E+07	78	0	366	158	9.25	8.59	21.1	8.5938	192	417	1558	1925	2.17	1.24	5.2E-05	5.474	
A43	5	1E+07	26	0	990	485	4.88	1.04	3	1.0375	172	191	1009	1120	1.11	1.11	1.3E-05	1.13	
	10	1E+07	45	0	982	473	9.75	1.83	5.38	1.825	174	203	905	1070	1.17	1.18	2.3E-05	2	
	25	1E+07	111	0.1	956	435	23.5	4.41	13	4.4125	181	249	909	1098	1.38	1.21	5.9E-05	5.13	
A51	1	1E+07	6.5	0	197	96.3	1	1.38	3.75	1.375	173	198	1240	1259	1.14	1.02	7.4E-06	0.592	
	2	1E+07	18	0	192	90.8	2	4.13	9.25	4.125	179	279	1629	1846	1.56	1.13	2.5E-05	2	
	5	1E+07	40	0	182	78.3	4.25	8.88	21.8	8.875	193	472	1746	2251	2.45	1.29	4.6E-05	3.68	
A52	2	1E+07	14	0	394	192	2	1.53	4	1.5313	173	206	1339	1475	1.19	1.1	1.6E-05	1.333	
	4	1E+07	29	0	388	184	4	3.13	8	3.125	177	246	1348	1573	1.39	1.17	2.4E-05	2	
	10	1E+07	65	0	372	164	9.25	7	17.9	7	188	351	1310	1695	1.87	1.29	6.7E-05	5.583	
A53	5	1E+07	18	0	994	489	4.75	0.65	2.18	0.65	171	182	735	902	1.06	1.23	1.7E-05	1.063	
	10	1E+07	36	0	987	479	9.38	1.34	4.3	1.3375	173	191	745	866	1.1	1.16	3.2E-05	2	
	25	1E+07	97	0	962	442	23.9	3.79	11.6	3.7875	179	230	795	960	1.28	1.21	8.5E-05	5.313	
A61	1	1E+07	3.2	0	199	98	1	0.63	2	0.625	171	182	656	897	1.06	1.37	3.6E-06	0.313	
	2	1E+07	15	0	194	92	2	3.25	8	3.25	177	263	1368	1870	1.49	1.37	2.3E-05	2	
	5	1E+07	36	0	184	79.5	5	7.88	20.5	7.875	190	370	1372	1658	1.95	1.21	5.3E-05	4.609	
A62	2	1E+07	11	0	395	194	2	1.16	3.19	1.1563	172	194	1059	1201	1.13	1.13	1.4E-05	1.037	
	4	1E+07	24	0	390	186	4	2.59	6.88	2.5938	176	231	1153	1487	1.31	1.29	2.7E-05	2	
	10	1E+07	61	0	374	166	9.13	6.5	17	6.5	186	326	1256	1562	1.75	1.24	7.3E-05	5.407	
A63	5	1E+07	14	0.1	995	491	4.88	0.51	1.85	0.5125	171	178	604	671	1.04	1.11	1.8E-05	1.161	
	10	1E+07	29	0.3	990	482	9.63	1.01	3.7	1.0125	172	185	610	744	1.08	1.22	3.1E-05	2	
	25	1E+07	70	1.5	975	457	23	2.55	8.7	2.55	176	203	613	743	1.15	1.21	8.5E-05	5.484	

TABELA 7.8

VALORES FINAIS DAS SIMULACOES COM FRONTEIRAS PERIODICAS : SIMULACOES EXTRAS

SERIE	NAMO	NEUNS	NR	FI	NAM	NAD	NEP	NAG	α ANI	α EP	α CORR	MNI	MW1	MN2	MW2	POL1	POL2	INCL S/4
A71	2	1E+07	11	0	595	194	2	0.79	3	1.1875	167	183	1031	1147	1.1	1.11	1.2E-05	
	5	1E+07	24	0	591	186	5	1.58	7.13	2.375	170	200	927	1110	1.18	1.2	2.8E-05	
	10	1E+07	39	0.3	585	177	9.25	2.58	11.5	3.875	172	210	822	930	1.22	1.13	5.7E-05	
A72	2	1E+07	13	0	194	193	2	2.88	3.75	1.4375	183	226	1259	1459	1.23	1.16	9.5E-06	
	4	1E+07	32	0	186	183	4	7	8.75	3.5	191	312	1482	1761	1.63	1.19	1.4E-05	
	10	1E+07	72	0	169	161	8.75	15.6	19.8	7.8125	212	527	1529	2041	2.49	1.33	3.8E-05	
A73	4	1E+07	28	0	188	385	3.88	6	3.88	1.5	194	253	1346	1576	1.3	1.17	2.6E-05	
	10	1E+07	53	0	179	369	9.63	10.8	7.66	2.6875	201	287	1048	1280	1.43	1.22	5.9E-05	
A74	4	1E+07	25	0	189	286	3.75	5.31	4.79	1.7708	191	268	1274	1759	1.4	1.38	2.94E-05	
	10	1E+07	75	0	167	259	9.5	16.5	13.8	5.5	211	431	1479	1790	2.04	1.21	7.11E-05	
A75	4	1E+07	24	0	190	186	4	5.13	6.88	2.5625	188	252	1148	1296	1.34	1.13	3.45E-05	
	10	1E+07	69	0	170	162	8.38	15	18.9	7.5	210	499	1532	1963	2.38	1.28	8.89E-05	
A76	10	1E+07	70	0	170	62.5	8	15.3	37.5	15.25	215	747	1607	2484	3.47	1.55	7.99E-05	
A77	4	1E+07	26	0	189	185	4	5.63	7.44	2.8125	189	281	1243	1626	1.49	1.31	3.11E-05	
	10	1E+07	65	0	172	165	9	13.9	17.8	6.9688	207	429	1339	1658	2.07	1.24	7.68E-05	

7.2.1 ANÁLISE DO GRAU DE CONVERSÃO E DA MASSA MOLECULAR

As massas obtidas no modelo com condições de contorno (fronteiras) periódicas são significativamente maiores que as obtidas no modelo de fronteiras rígidas. Estão, porém, longe de se constituir em massas de polímeros, propriamente ditos.

Constata-se que as massas não dependem da quantidade de amina, flutuando estatisticamente sem uma dependência simples dos parâmetros caracterizadores do sistema. Pode-se, porém, afirmar que as maiores massas estão nas simulações com saturação moderada ou baixa e redes pequenas.

De uma maneira genérica, as massas obtidas na estequiometria 2:1 são levemente menores que as obtidas na estequiometria 1:1, sendo este efeito mais pronunciado quanto maiores as dimensões do sistema.

Em relação à polidispersão, pode-se afirmar que ela aumenta com a quantidade de amina, dentro de uma mesma série.

As conversões obtidas no modelo com fronteiras periódicas são baixas e tanto menores quanto maior for a saturação. Um aumento na quantidade de amina faz aumentar a conversão, de maneira não linear, contudo. A reação prossegue somente até uma pequena extensão, longe do ponto de gel. O acompanhamento da dependência da massa em função do número de etapas computacionais e do grau de conversão para as simulações de maior conversão são mostrados nas figuras 7.5 - 7.10.

Figura 7.5

MASSAS MOLECULARES MEDIAS
A22 (164*164,20%) 200:200 S/8 SIMUL

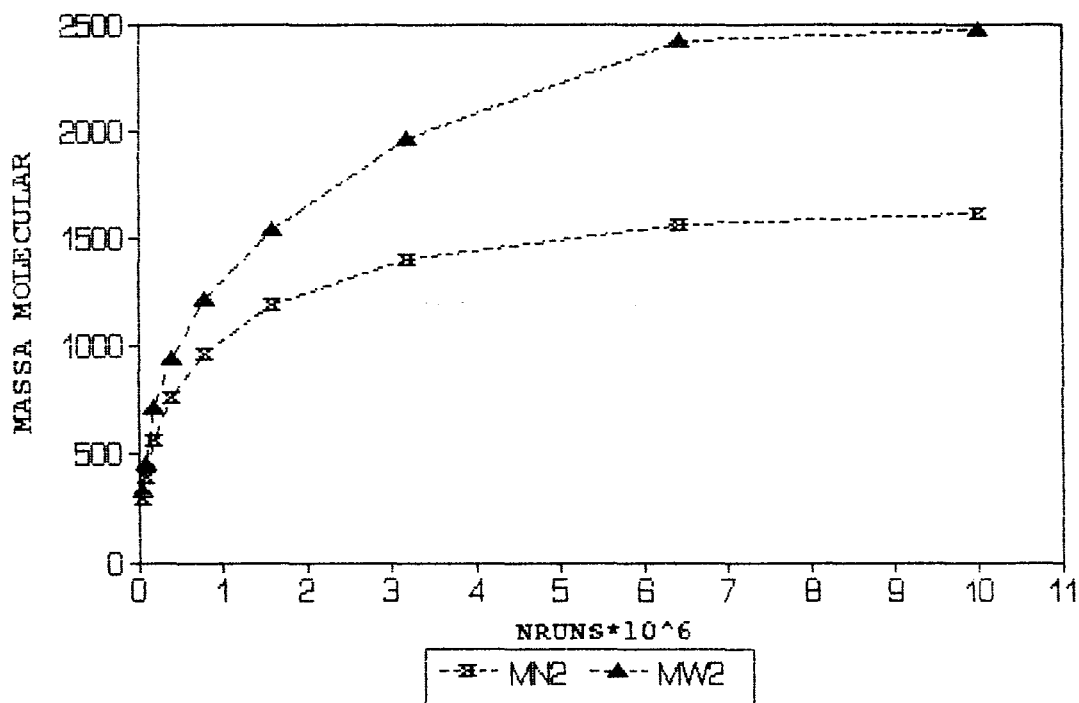


Figura 7.6

MASSAS MOLECULARES MEDIAS * GRAU CONV.
A22 (164*164,20%) 200:200 S/8 SIMUL

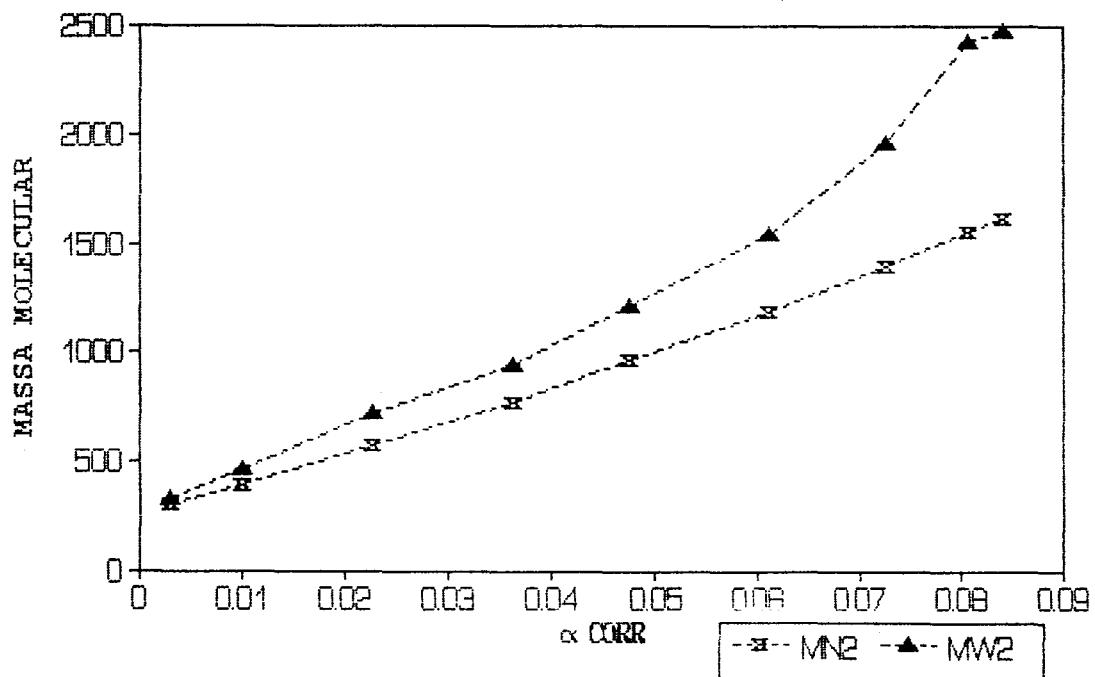


Figura 7.7

MASSAS MOLECULARES MEDIAS
A52 (202*202,20%) 400:200 S/8 SIMUL

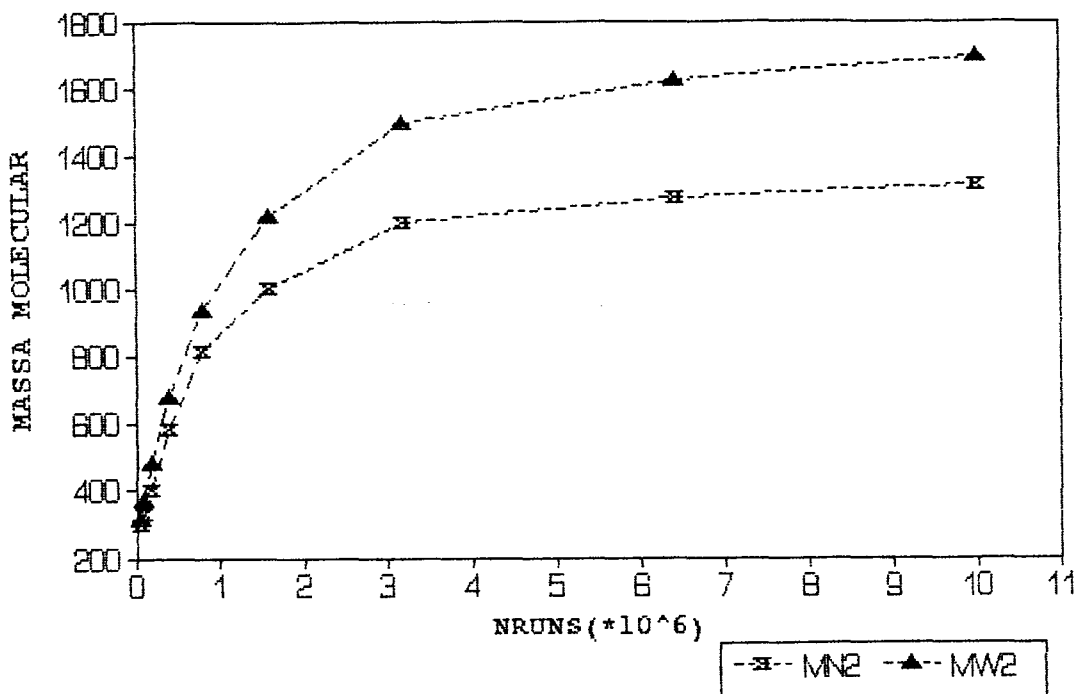


Figura 7.8

MASSAS MOLECULARES MEDIAS * GRAU CONV.
A52 (202*202,20%) 400:200 S/8 SIMUL

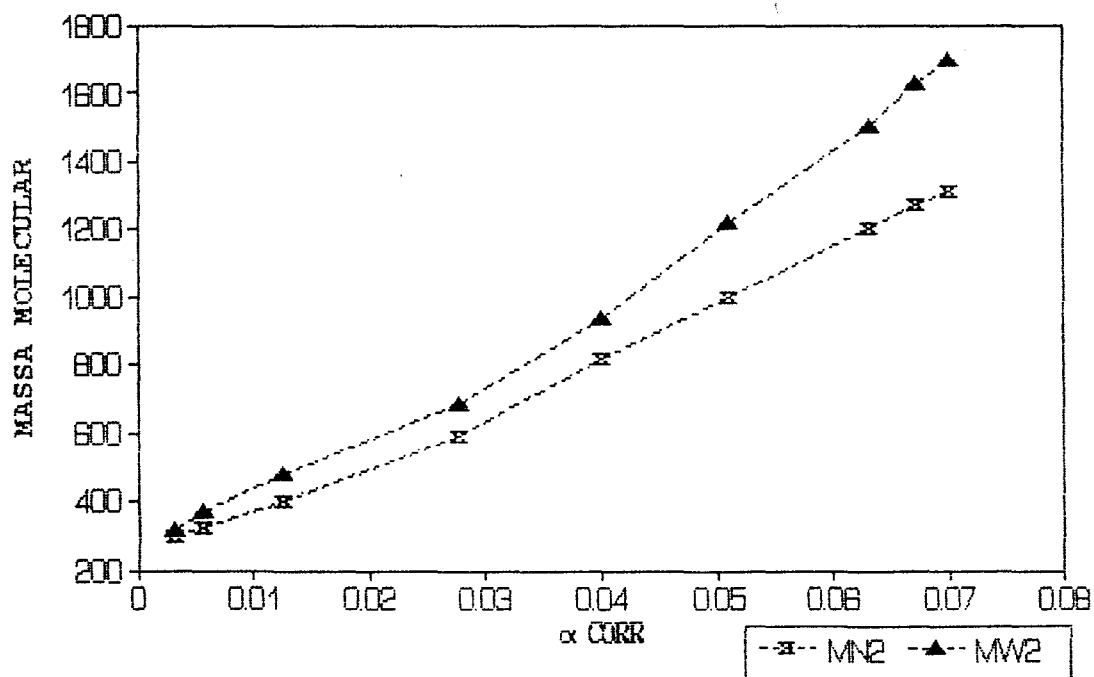


Figura 7.9

MASSAS MOLECULARES MEDIAS
A76 (164*164,15%) 200:100 S/8 SIMUL.

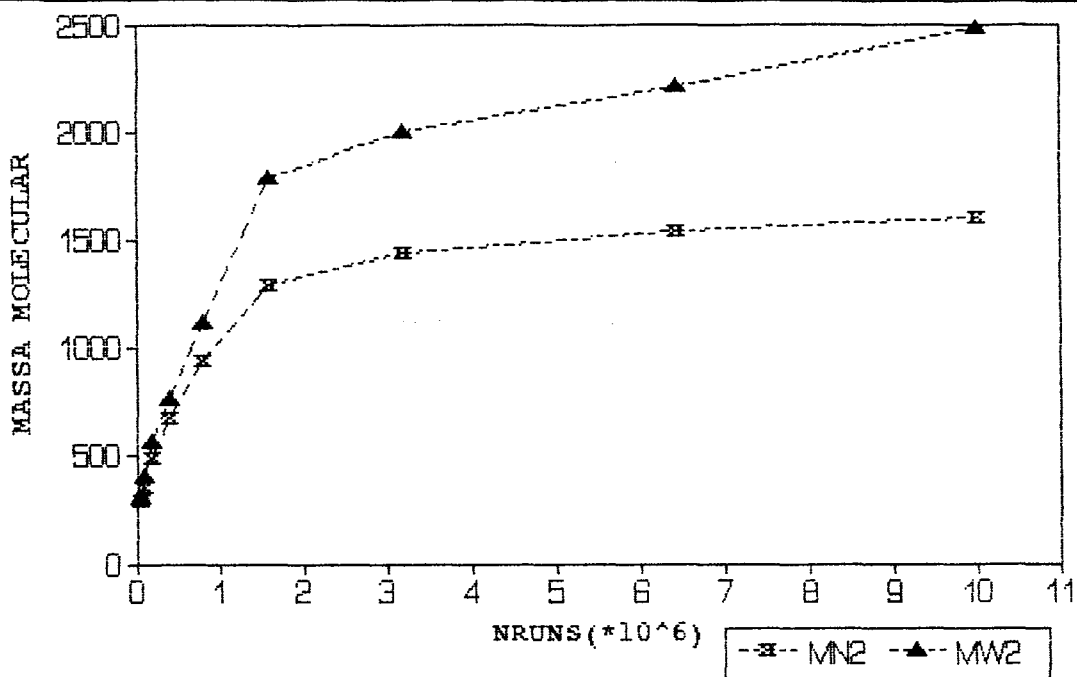
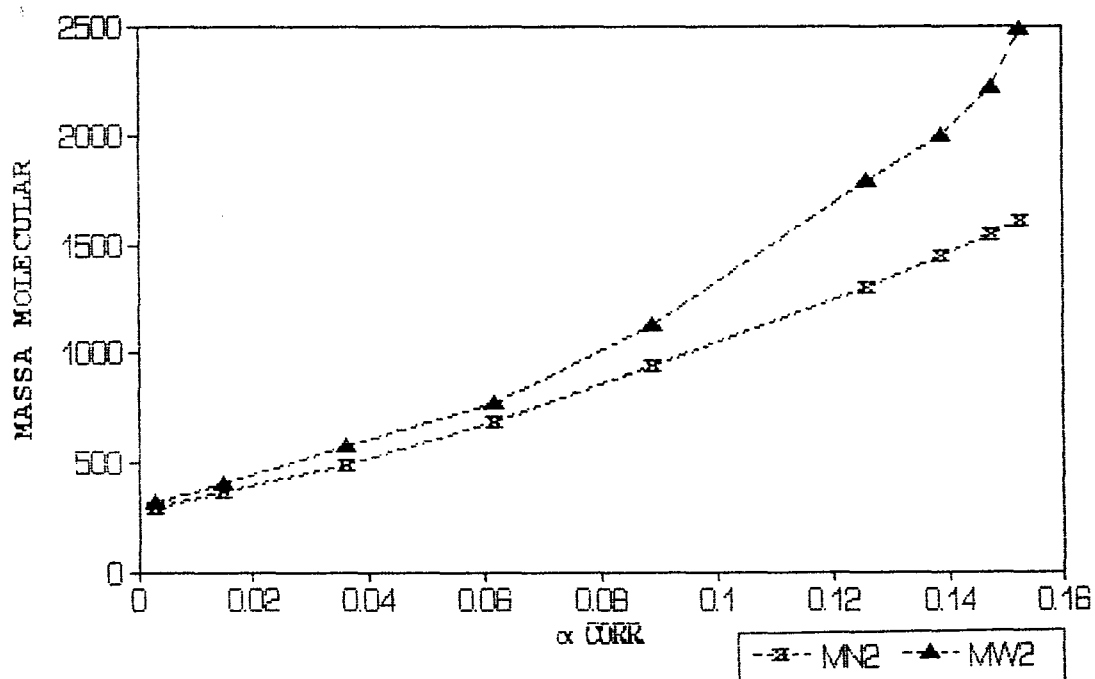


Figura 7.10

MASSAS MOLECULARES MEDIAS * GRAU CONV.
A76 (164*164,15%) 200:100 S/8 SIMUL.



Aqui são tomadas as simulações com 10 aminas das séries A22, A52 e A76.

A forma da curva das massas moleculares em função do número de etapas computacionais mostra que o sistema atingiu um ponto no qual não há mais crescimento de massa, ou seja, formaram-se os maiores agregados possíveis compatíveis com as restrições impostas ao sistema.

Nestas figuras nota-se que a massa somente atinge seus maiores valores a altas conversões. Como o sistema está longe do ponto de gel, não é possível estimar o expoente crítico γ , exposto na seção 6.2.

Também é resultado significativo das tabelas 7.6 a 7.8 que a amina é praticamente toda consumida, com as exceções localizando-se nas simulações de maior saturação.

7.2.2 ANÁLISE DO NÚMERO DE REAÇÕES EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE ETAPAS COMPUTACIONAIS

As figuras 7.11 - 7.35 mostram as curvas de conversão (número de reações) em função do número de etapas computacionais.

Figura 7.11

NUMERO DE REACOES
A11 (164*164,10%) 100:100

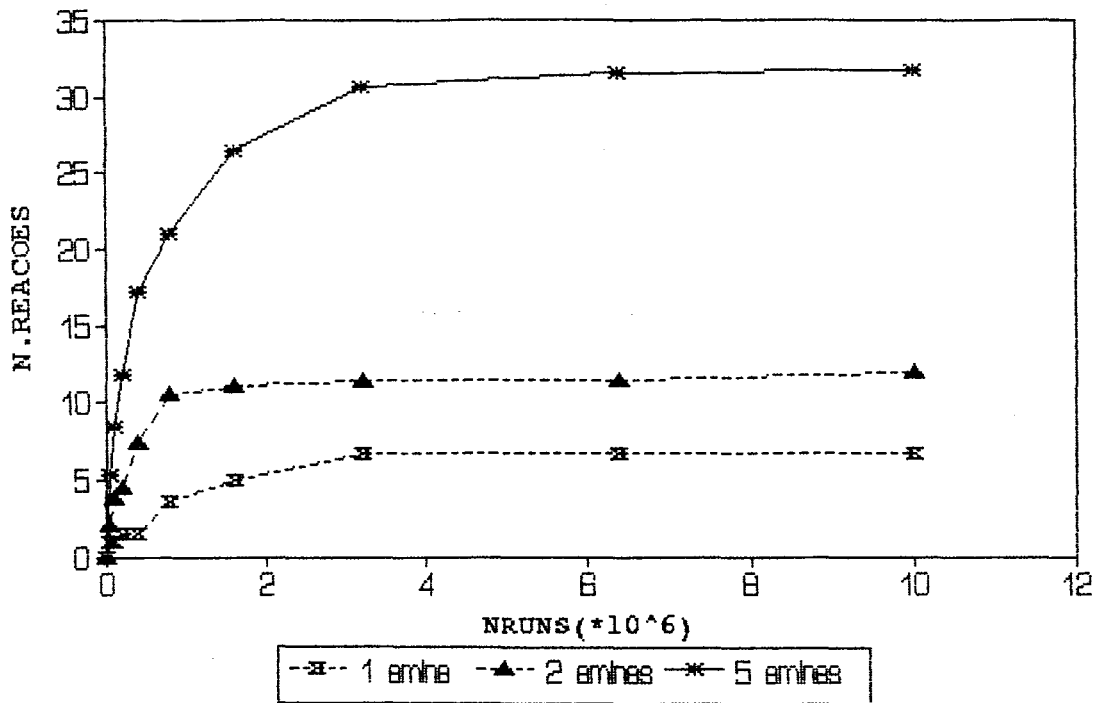


Figura 7.12

NUMERO DE REACOES
A12 (232*232,10%) 200:200 S/8 SIMUL.

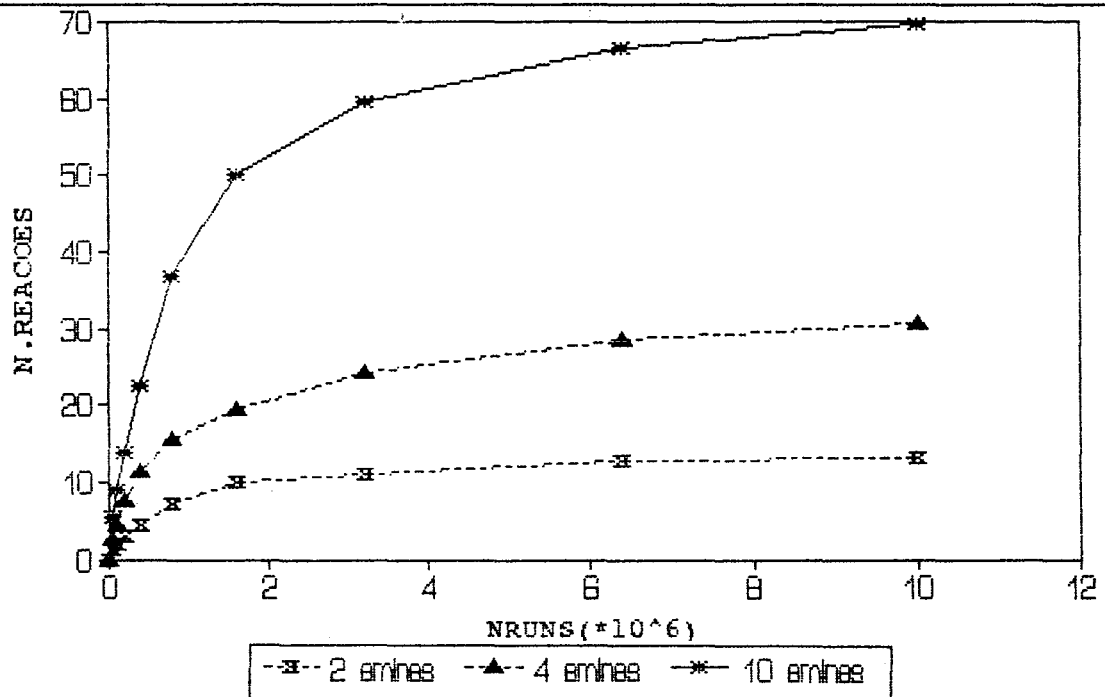


Figura 7.13

NUMERO DE REACOES
A13 (368*368,10%) 500:500 S/8 SIMUL.

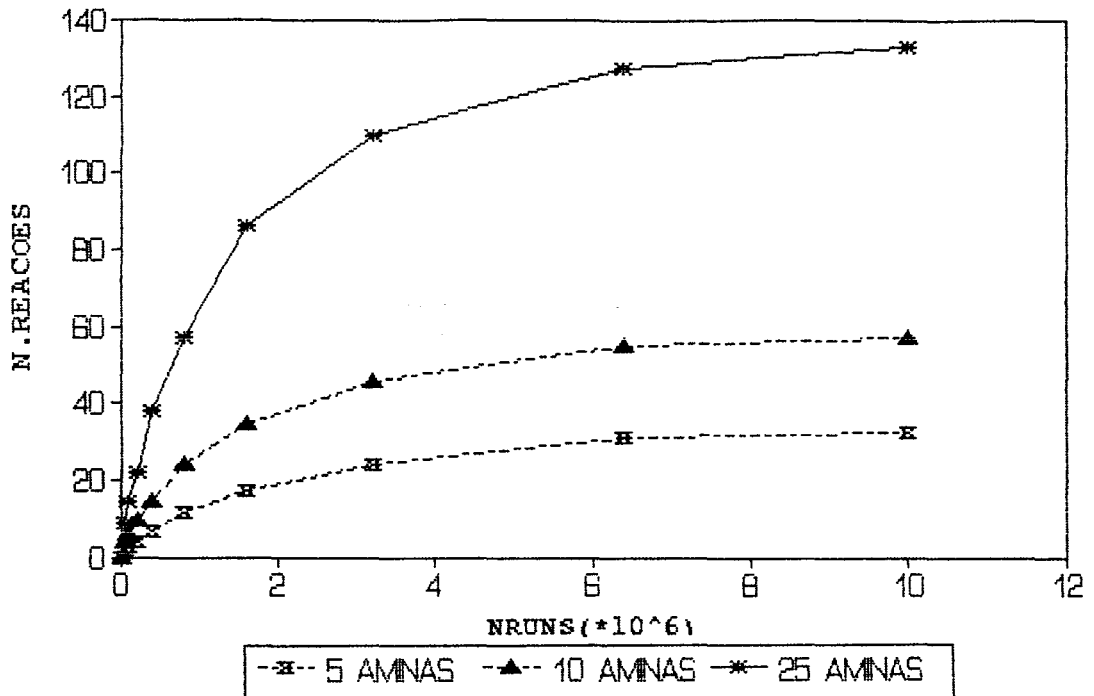


Figura 7.14

NUMERO DE REACOES
A21 (116*116,20%) 100:100

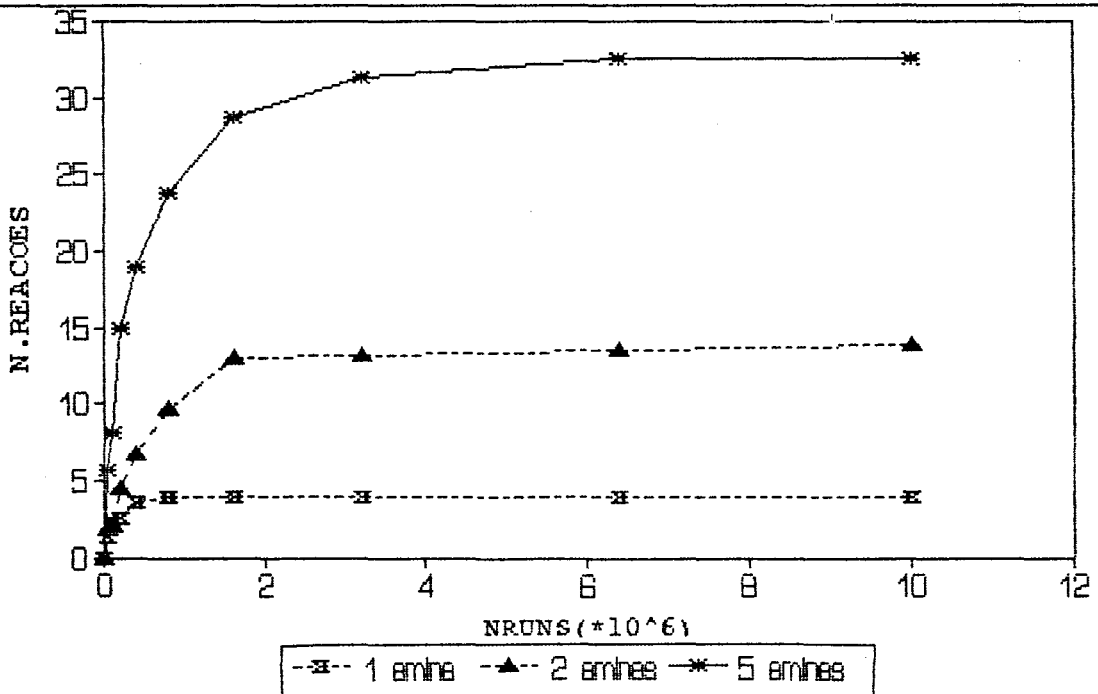


Figura 7.15

NUMERO DE REACOES

A22 (164*164,20%) 200:200 S/8 SIMUL

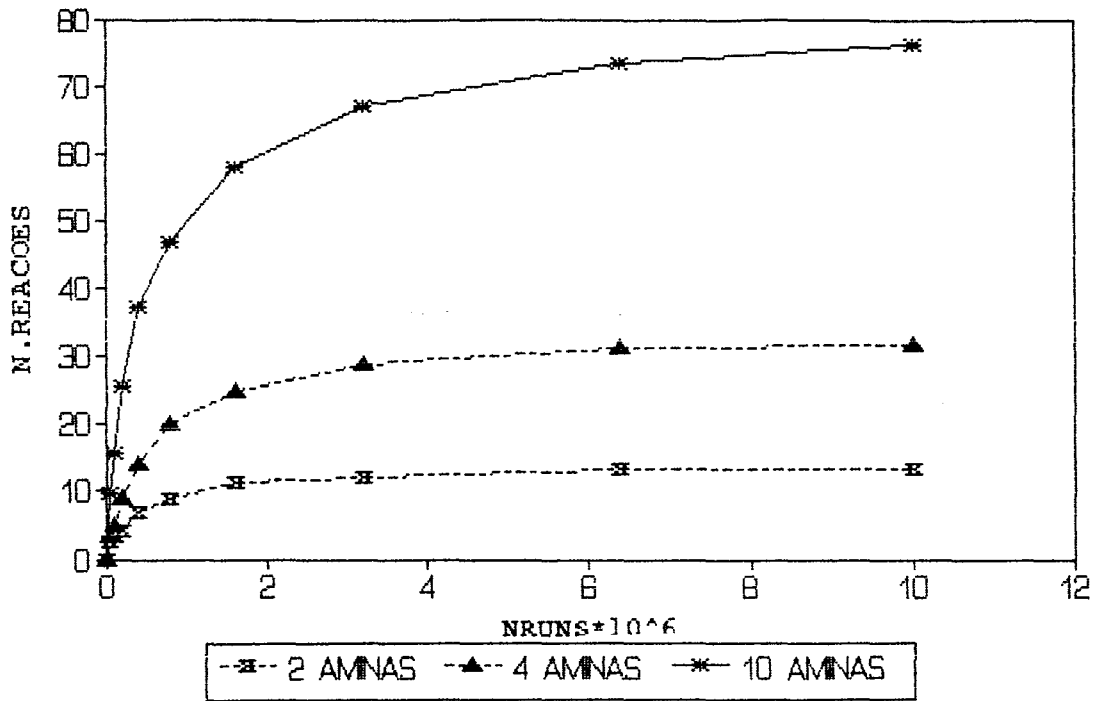


Figura 7.16

NUMERO DE REACOES

A23 (260*260) 500:500 S/8 SIMUL

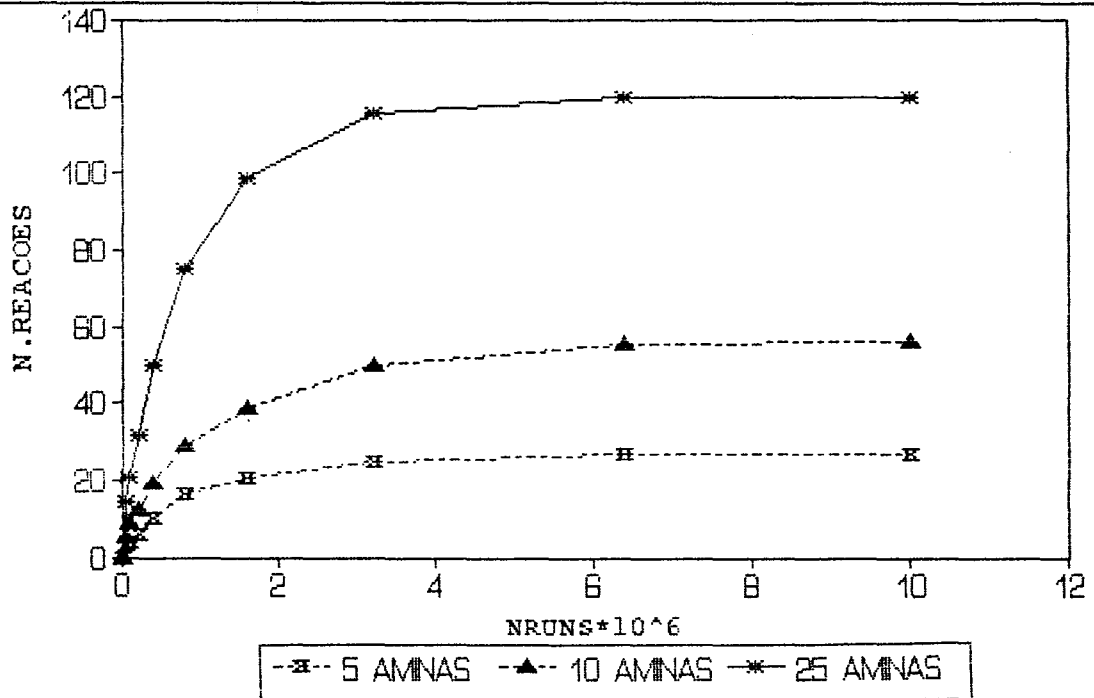


Figura 7.17 **NUMERO DE REACOES**
A31 (94*94,30%) 100:100

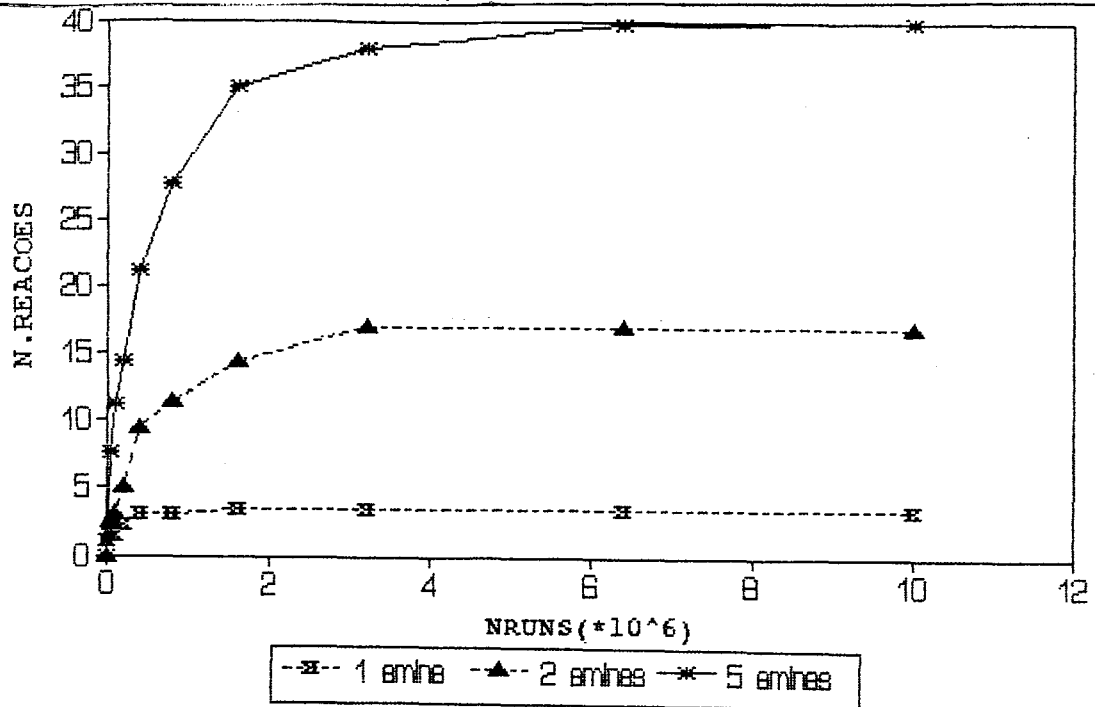


Figura 7.18 **NUMERO DE REACOES**
A32 (134*134,30%) 200:200 S/8 SIMUL

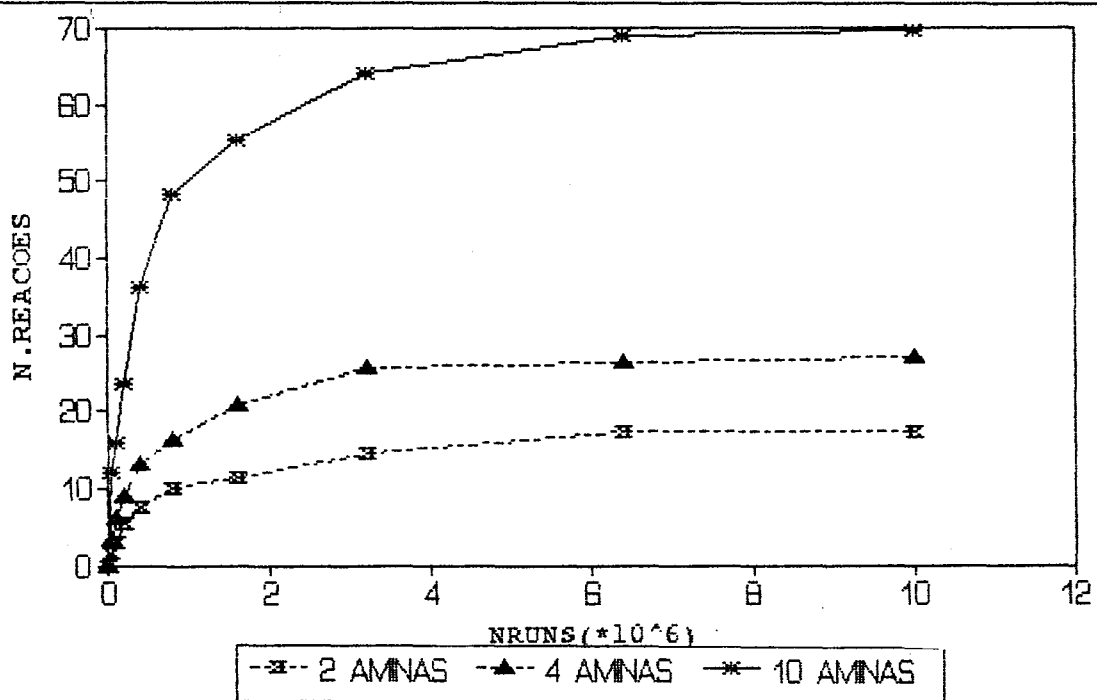


Figura 7.19 **NUMERO DE REACOES**
A33 (212*212,30%) 500:500 S/S SIMUL

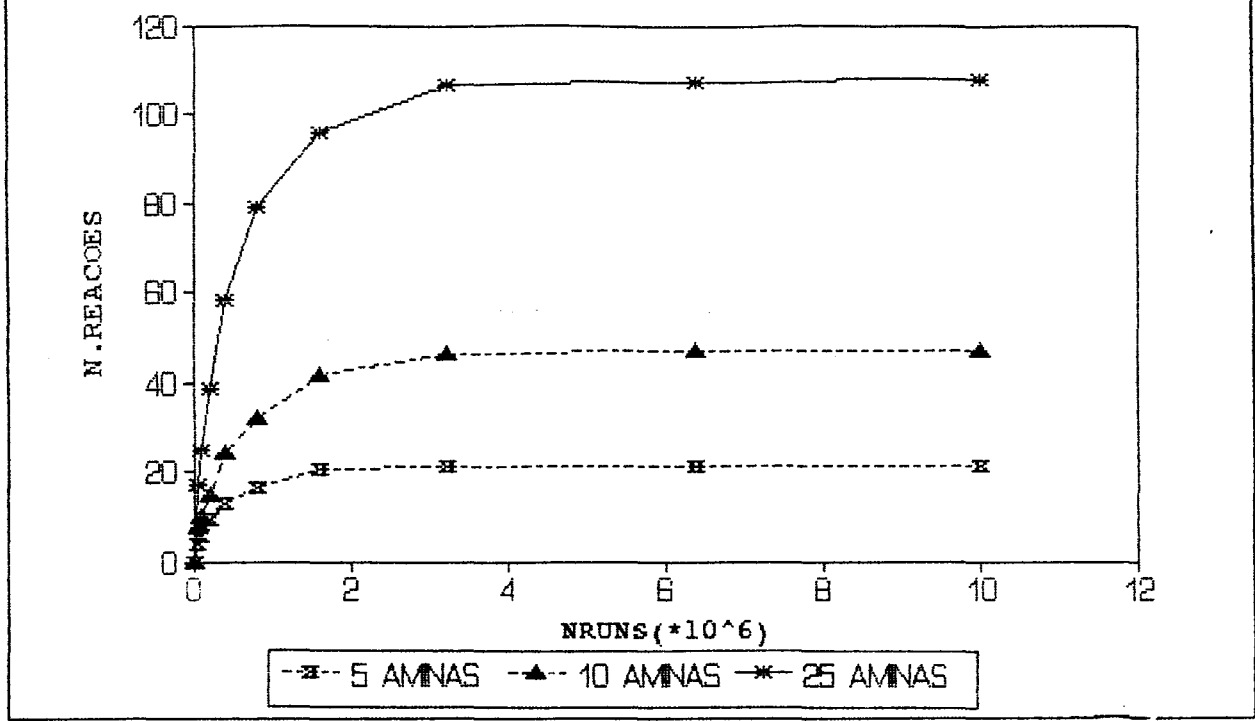


Figura 7.20 **NUMERO DE REACOES**
A41 (202*202,10%) 200:100

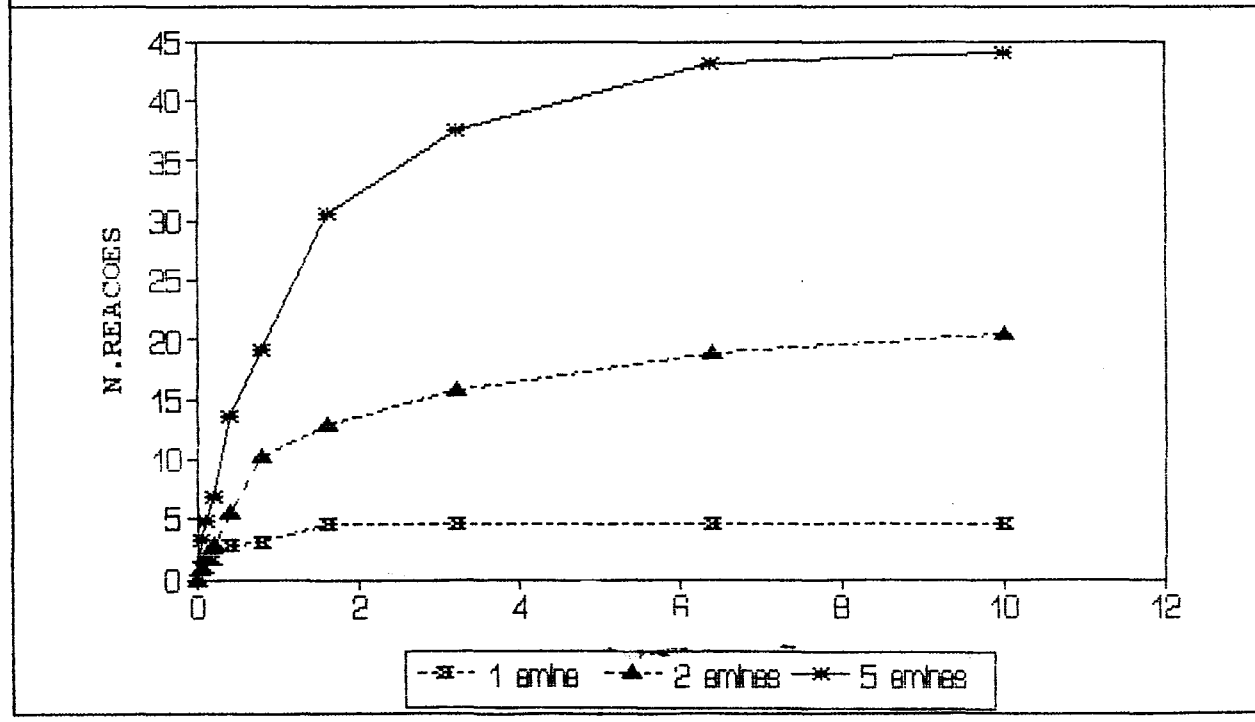


Figura 7.21

NUMERO DE REACOES

A42 (286*286,10%) 400:200 S/8 SIMUL

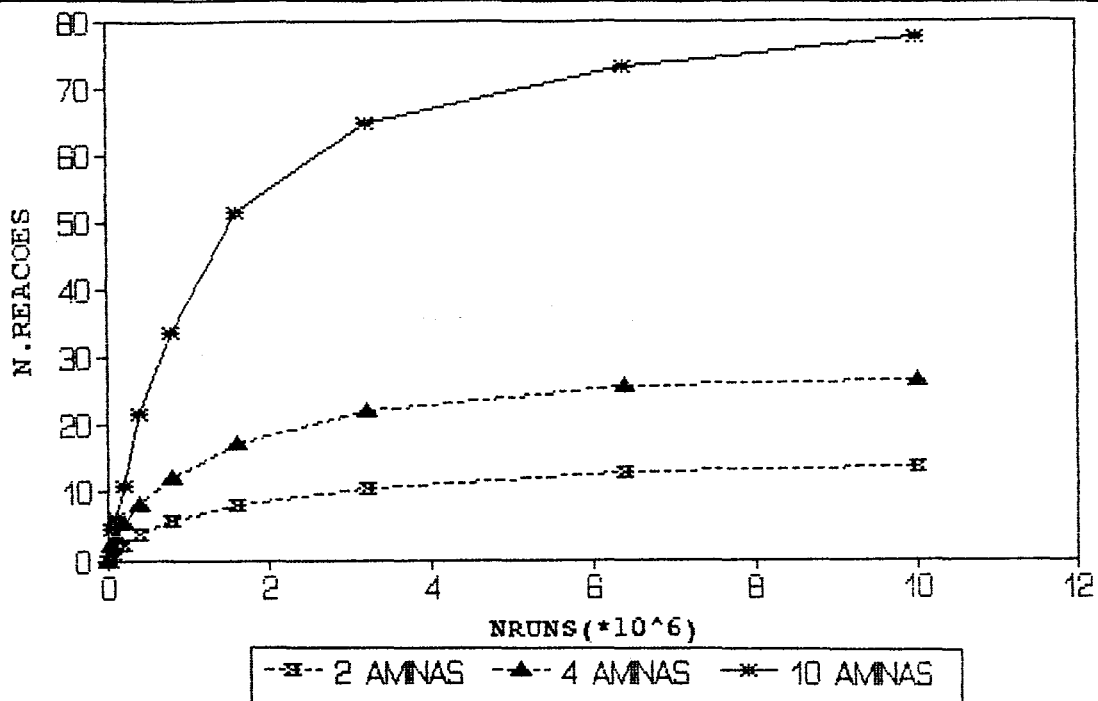


Figura 7.22

NUMERO DE REACOES

A43 (452*452,10%) 1000:500 S/8 SIMUL

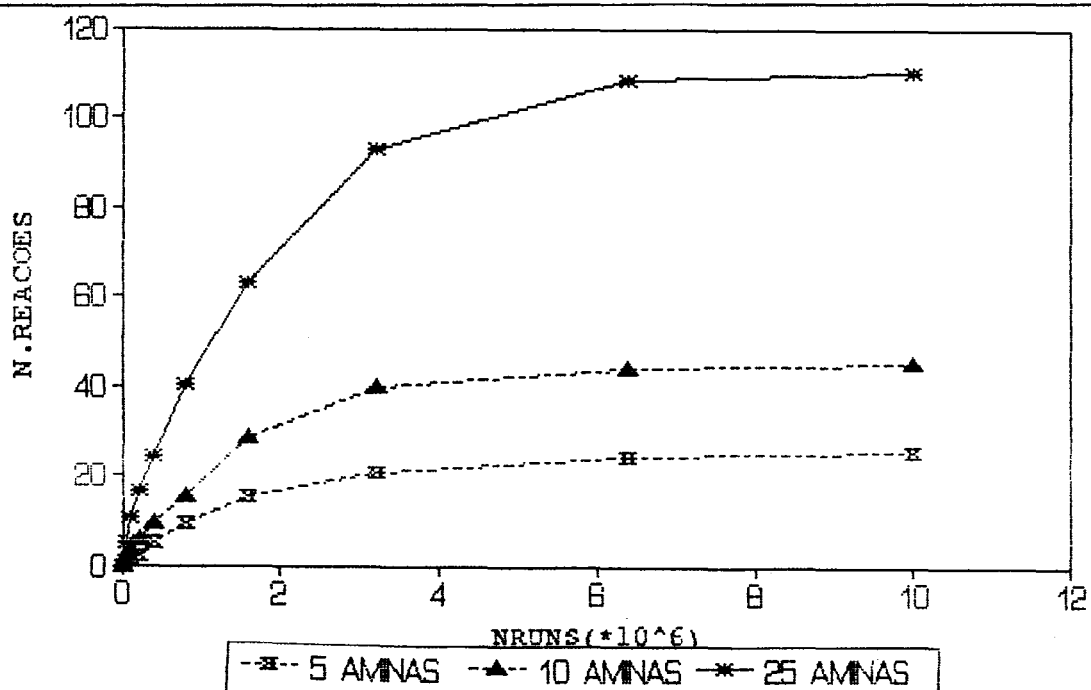


Figura 7.23

NUMERO DE REACOES
A51 (144*144,20%) 200:100

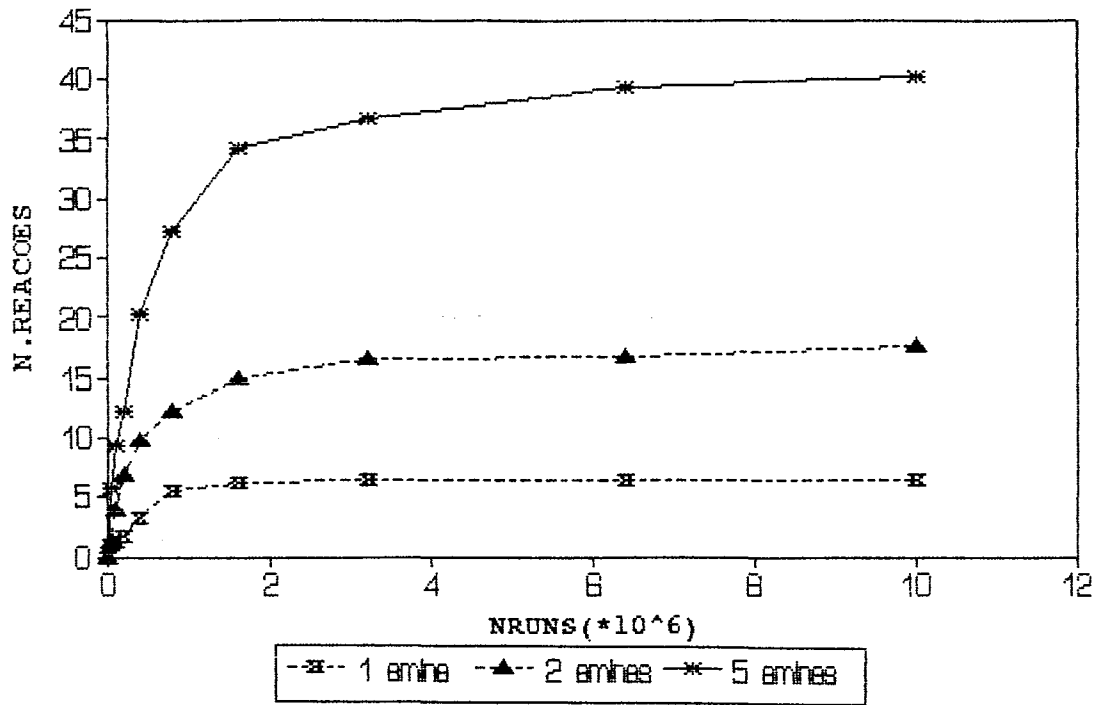


Figura 7.24

NUMERO DE REACOES
A52 (202*202,20%) 400:200 S/8 SIMUL

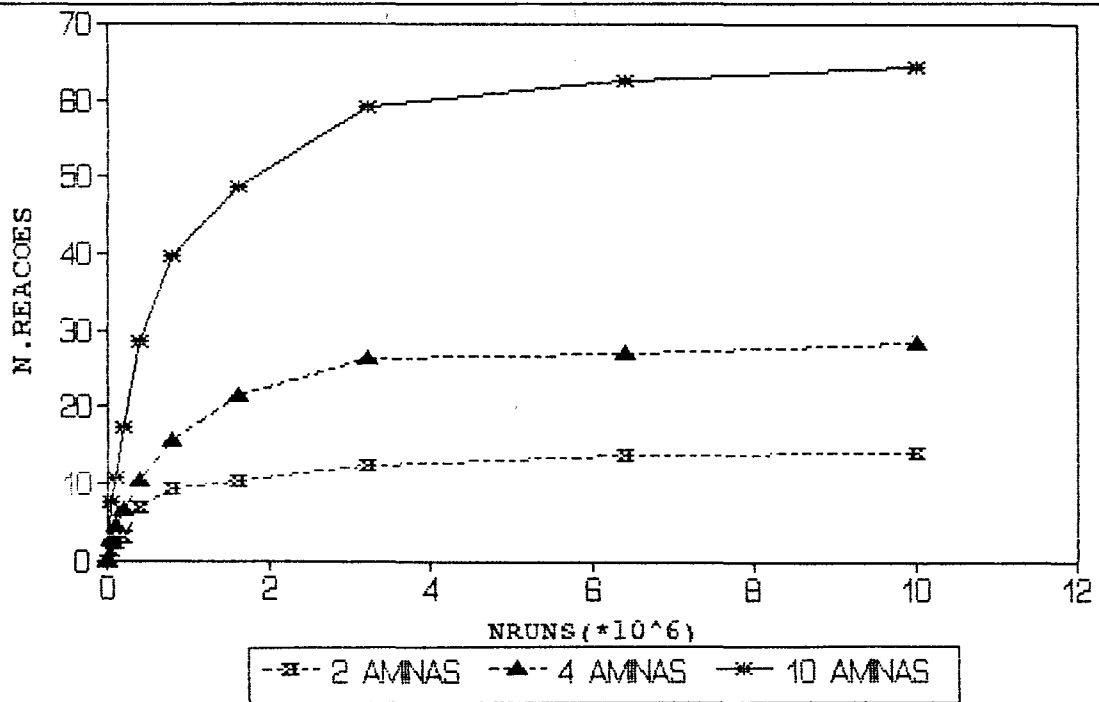


Figura 7.25

NUMERO DE REACOES

A53 (320*320,20%) 1000:500 S/8 SIMUL

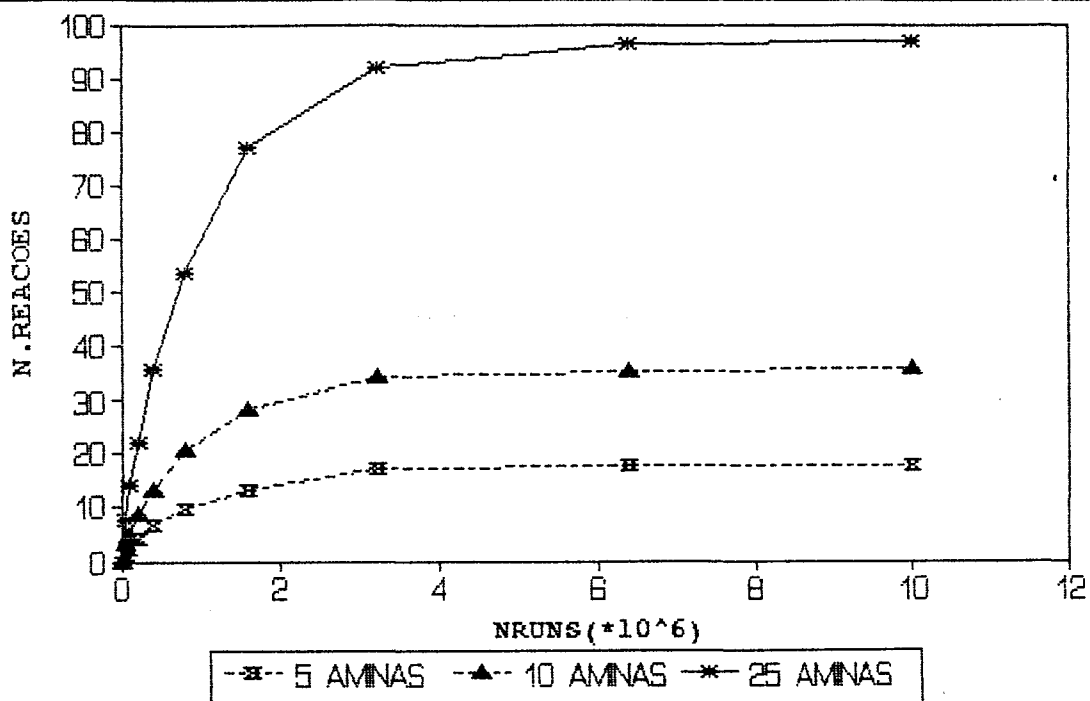


Figura 7.26

NUMERO DE REACOES

A61 (116*116,30%) 200:100

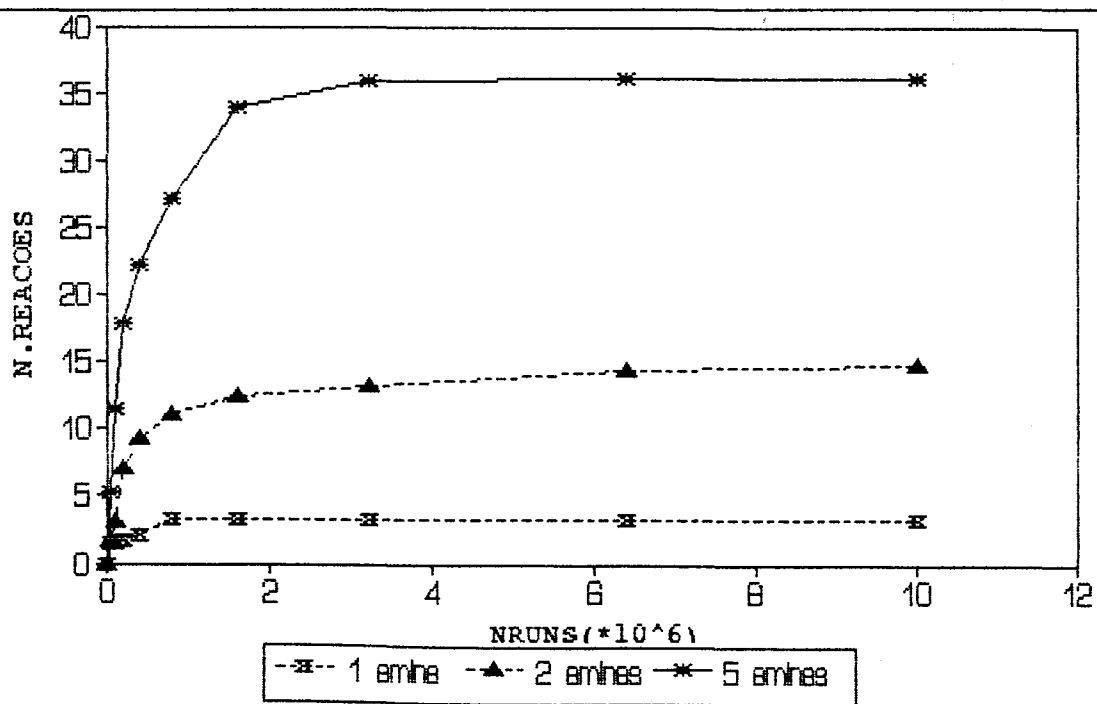


Figura 7.27

NUMERO DE REACOES

A62 (166*166,30%) 400:200 S/ 8 SIMUL

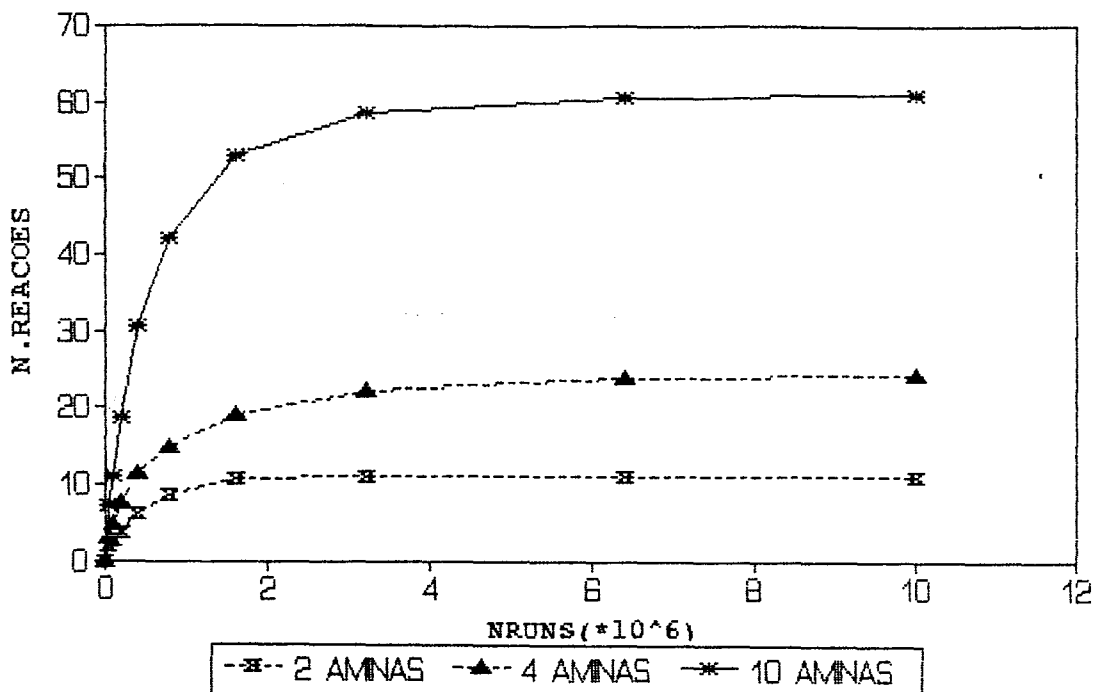


Figura 7.28

NUMERO DE REACOES

A63 (262*262,30%) 1000:500 S/8 SIMUL.

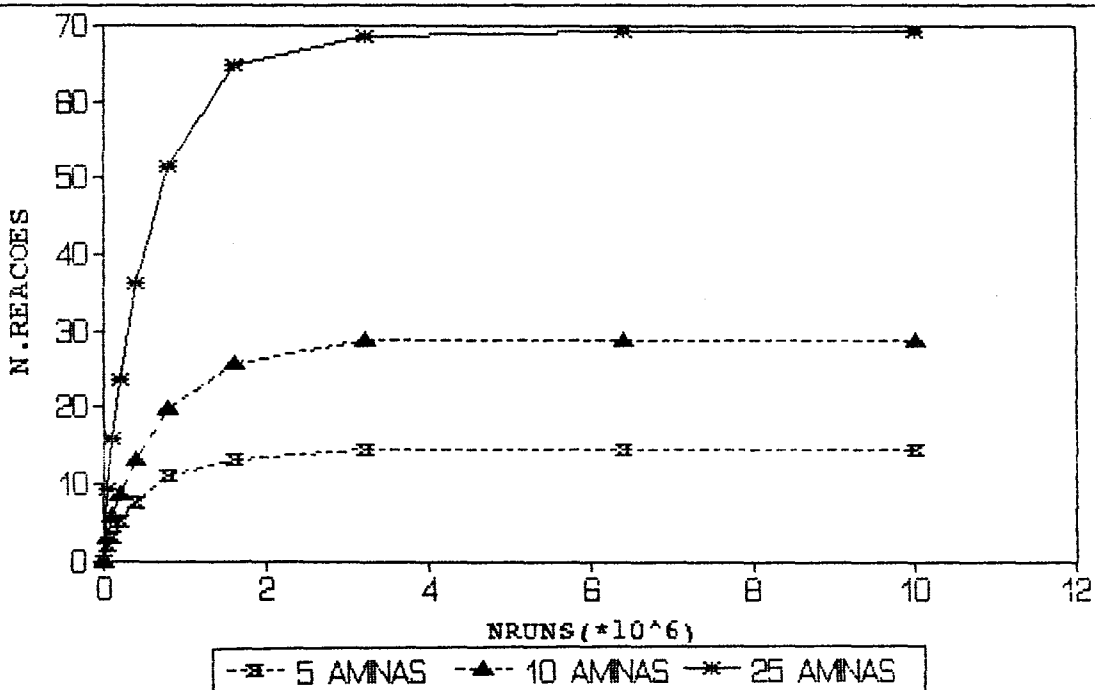


Figura 7.29

NUMERO DE REACOES
A71 (188*188,30%) 600:200

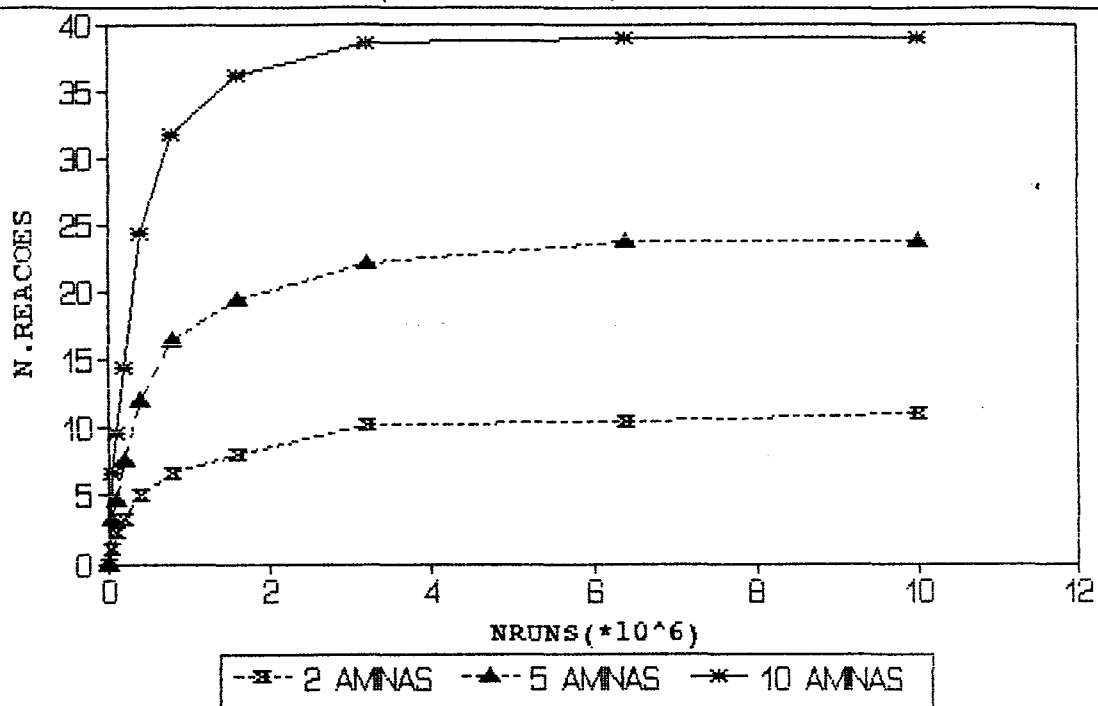


Figura 7.30

NUMERO DE REACOES
A72 (328*328,05%) 200:200

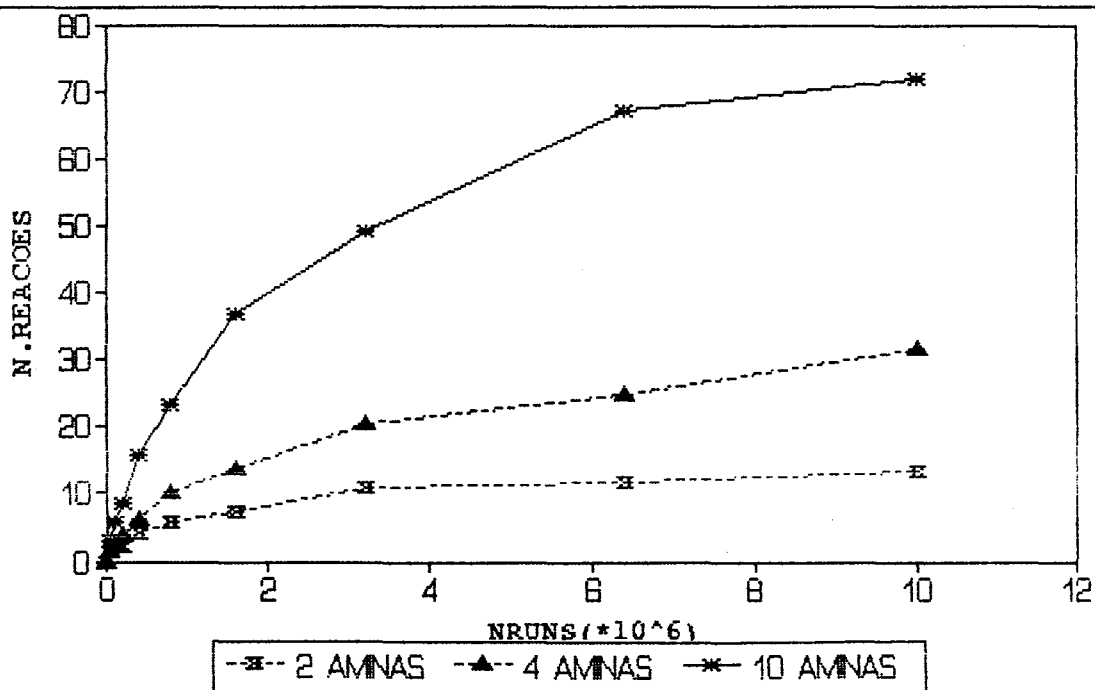


Figura 7.31

NUMERO DE REACOES
A73 (164*164,30%) 200:400 S/8 SIMUL.

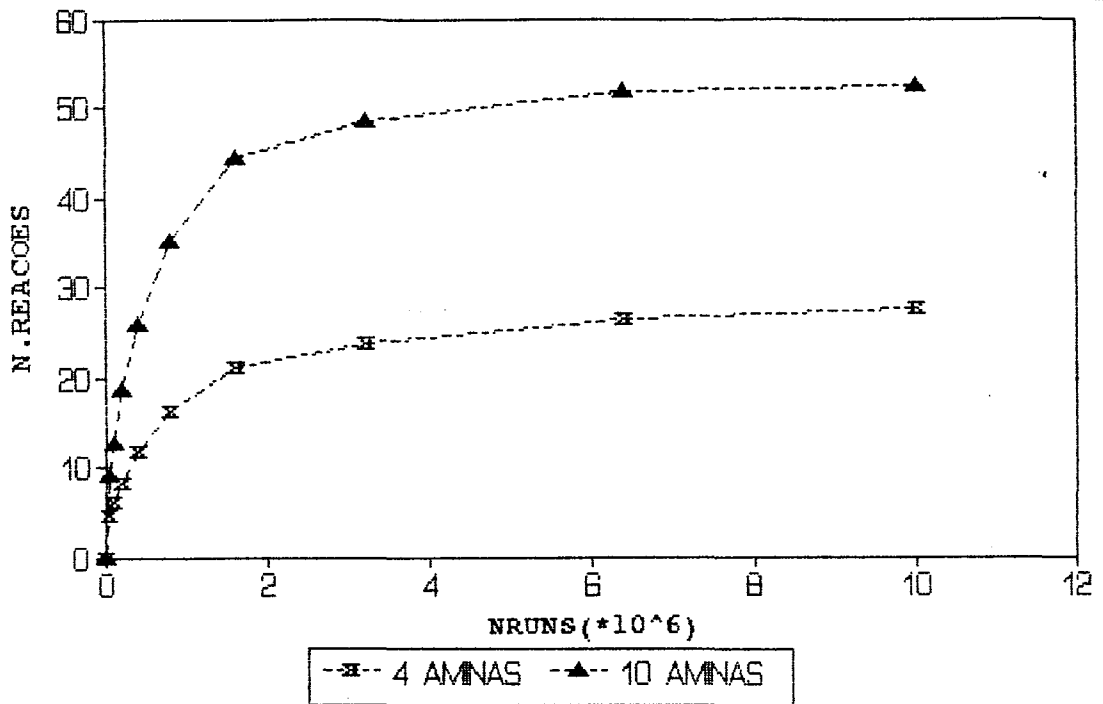


Figura 7.32

NUMERO DE REACOES
A74 (164*164,25%) 200:300 S/8 SIMUL.

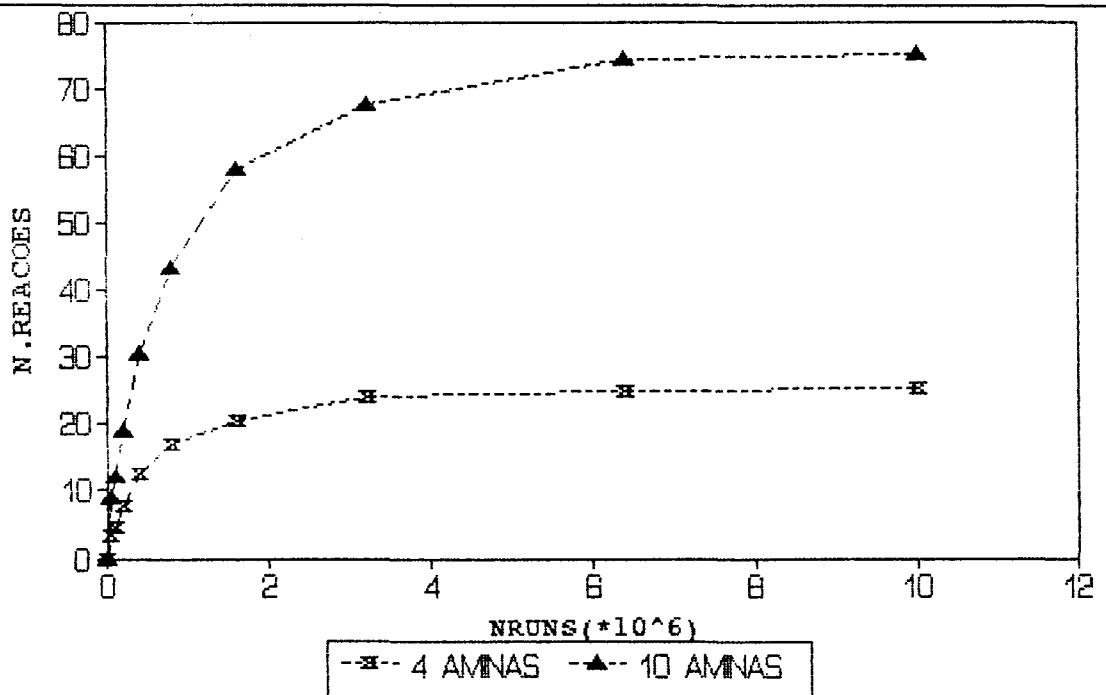


Figura 7.33

NUMERO DE REACOES
A75 (110*110,45%) 200:200 S/8 SIMUL.

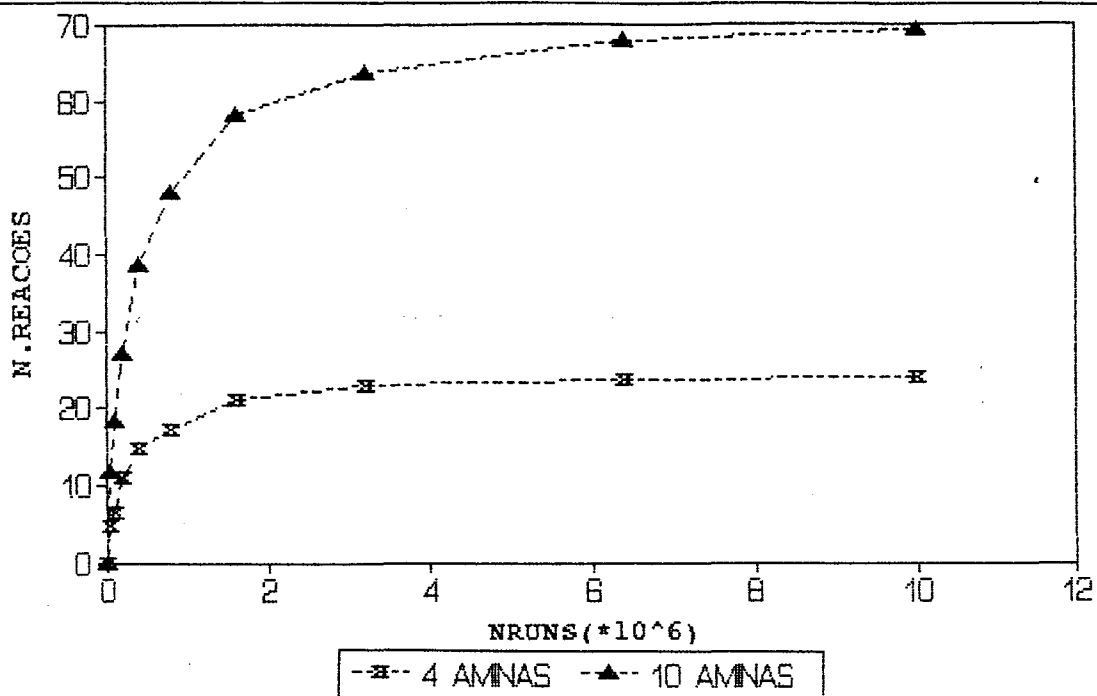


Figura 7.34

NUMERO DE REACOES
A76 (164*164,15%) 200:100 S/8 SIMUL.

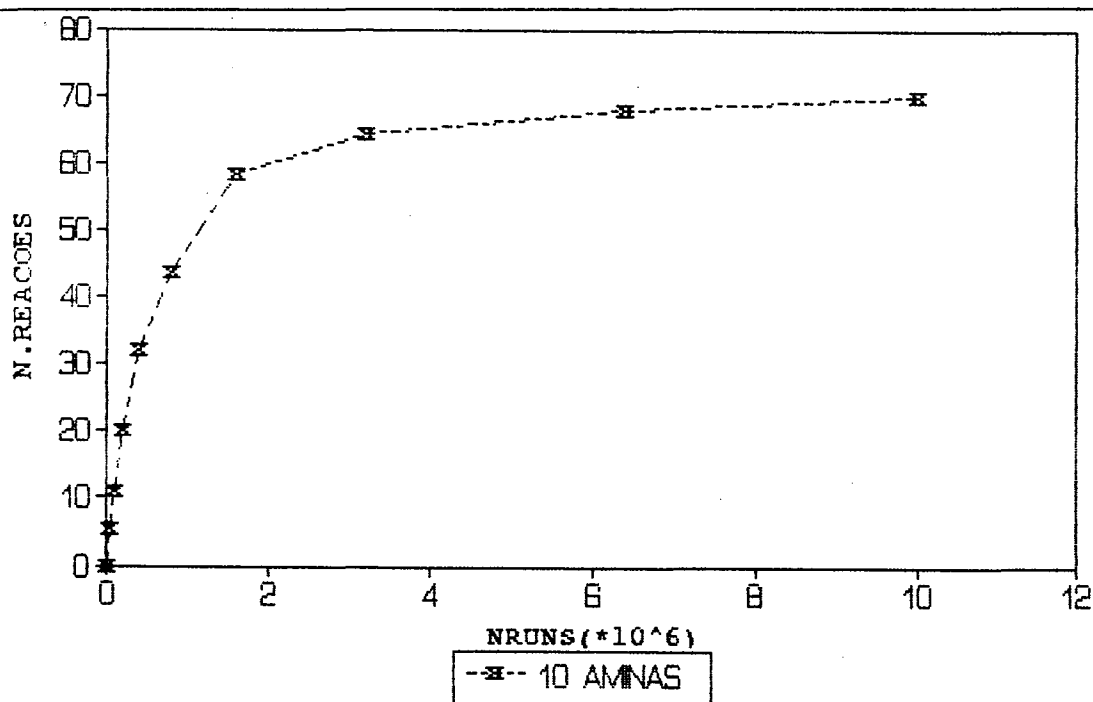
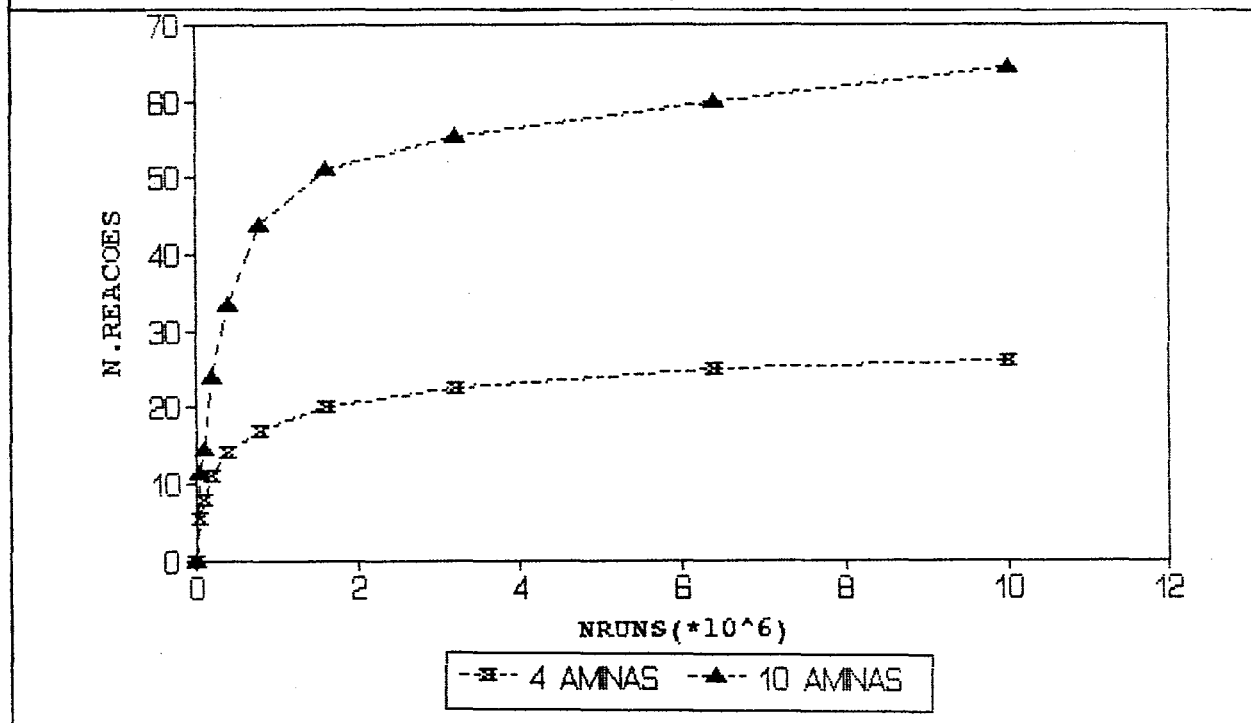


Figura 7.35

NUMERO DE REACOES

A77 (104*104,50%) 200:200 S/8 SIMUL.



Analisando-se a dependência do número de reações em função do número de etapas computacionais, a primeira constatação é que as flutuações estatísticas de cada simulação (conforme figura 6.1) são aproximadamente canceladas, resultando, nas curvas médias, curvas bastante suaves.

É importante notar que após 10^7 etapas computacionais, quase todas as simulações podem ser consideradas como tendo atingido o grau máximo de conversão compatível com as condições da simulação, isto é, chegaram a um ponto estacionário.

As inclinações iniciais (tomadas sobre os 5 primeiros pontos de cada curva, isto é, sobre as simulações entre 0 e 400000 etapas computacionais) guardam estreita relação entre com a estequiometria da amina, dentro das simulações de uma mesma série. Isto pode ser visto nas figuras acima e nas tabelas 7.6 e 7.7 onde a última coluna indica as inclinações comparadas (relativas) onde toma-se a inclinação da segunda sequência de experimentos em cada série como sendo igual a 2,00. Quanto mais próxima estiver a relação da proporção 1:2:5, tanto mais fielmente a dependência linear da inclinação inicial com a estequiometria da amina será seguida.

Relacionando-se a inclinação com a velocidade, esta dependência condiz com resultados experimentais².

As inclinações iniciais, embora mostrando uma clara dependência em relação à concentração de amina, não mostram dependência simples em relação à concentração de epóxido e

anidrido.

As inclinações referentes às simulações com estequiometria 1:1 são maiores que as obtidas nas simulações com estequiometria 2:1. A tendência do aumento da quantidade de anidrido em diminuir a inclinação inicial pode ser também notada comparando-se as inclinações das séries A32, A62 e A71. A série A73, onde a estequiometria é 2:1 em função do epóxido, mostra, contudo uma inclinação menor que as correspondentes séries A32 e A62.

Algumas curvas de menor saturação (vide por exemplo as séries A12, A13, A22, A41 e, principalmente, A72) mostram não ter, aparentemente, chegado a um ponto estacionário. A curva A77, de saturação elevada, mostra comportamento análogo.

É digno de nota o claro aumento na inclinação inicial das curvas devido ao aumento da saturação, como pode-se ver comparando as figuras de número de reações em função do número de etapas computacionais e das tabelas 7.6 a 7.8. As séries extras de saturação elevada (como A75 e A77) confirmam esta tendência. A flutuação estatística não nos permite, contudo, um tratamento quantitativo desta tendência.

O aumento de saturação inibe a reação para as sequências de menor número de aminas. Esta inibição é tanto mais acentuada quanto maior for a rede, conforme pode ser visto nas figuras e nas tabelas 7.6 a 7.8.

À medida que aumenta a saturação, o patamar final (isto é, a região caracterizada por se ter atingido um ponto estacionário) aumenta consideravelmente.

7.2.3 ANÁLISE DA DIMENSÃO FRACTAL DOS AGREGADOS FORMADOS

A dimensão fractal, conforme a fórmula 6.11 é aqui analisada mediante a dependência entre a massa dos agregados formados e seu raio de giro (raio de giração), definido este de acordo com 5.2. O raio de giro aqui é uma média sobre todos os agregados de mesma massa. É estimada a dimensão fractal para os 3 últimos pontos (isto é, quando o número de etapas computacionais for, respectivamente $3,2 \cdot 10^6$, $6,4 \cdot 10^6$ ou 10^7), porque nestes pontos a quantidade de agregados é mais elevada.

A inclinação de um gráfico $\ln(M)$ x $\ln(\langle Rg \rangle)$ permite a avaliação de D_f , conforme a figura 7.36.

Os resultados estão na tabela 7.9.

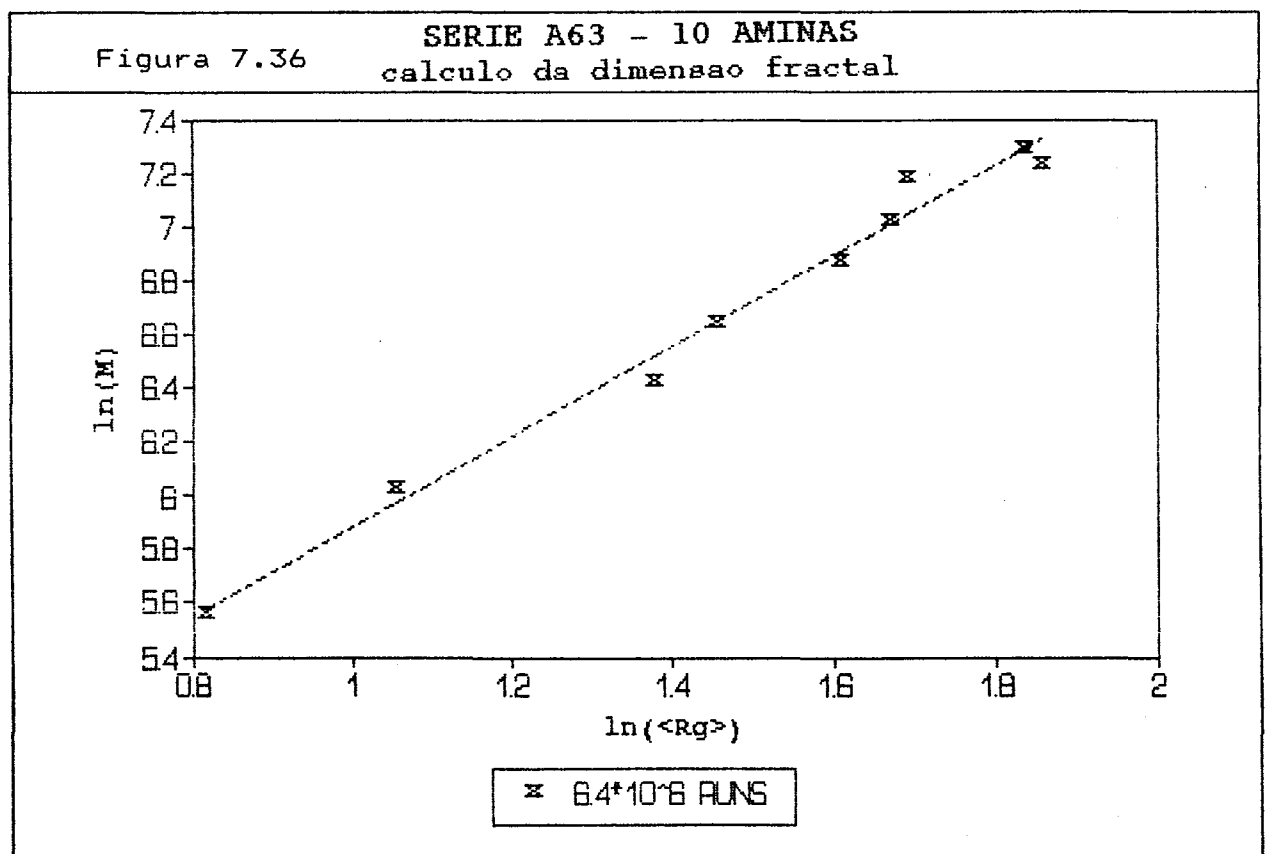


Tabela 7.9

dimensao fractal

NRUNS-BASE DE CALCULO

SER.	NA	<NR	α ANI	α E	<Mn>	<Mw>	10^{-7}	CORR $6.4 \cdot 10^{\wedge}$	CORR $3.2 \cdot 10^{\wedge}$	CORR		
A13	5	32.5	2.75	3.8	1240	1555	1.657	0.974	1.643	0.985	1.648	0.987
	10	56.8	4.7	6.6	1124	1332	1.67	0.972	1.652	0.985	1.735	0.976
	25	133	11	15	1192	1588	1.599	0.942	1.563	0.921	1.581	0.939
A22	2	13.3	2.88	3.7	1247	1588	1.515	0.992	1.508	0.994	1.569	0.998
	4	31.5	7	8.6	1614	1920	2.046	0.897	2.006	0.921	1.912	0.875
	10	76.4	16.8	21	1617	2468	1.425	0.967	1.437	0.97	1.481	0.961
A23	5	27.1	2.23	3.2	1048	1261	1.998	0.973	2.03	0.974	1.658	0.996
	10	56.4	4.68	6.6	1096	1355	1.743	0.983	1.668	0.979	1.517	0.979
	25	120	9.73	14	990	1161	1.587	0.961	1.547	0.962	1.457	0.955
A32	2	17.3	3.88	4.8	1615	2143	1.322	0.976	1.335	0.978	1.31	0.965
	4	26.9	5.81	7.6	1277	1843	1.567	0.974	1.553	0.978	1.505	0.968
	10	69.8	15	20	1377	1682	1.634	0.983	1.707	0.98	1.643	0.98
A33	5	21.4	1.65	2.6	843	1027	1.655	0.967	1.641	0.965	1.651	0.966
	10	46.9	3.78	5.4	970	1216	1.553	0.974	1.56	0.973	1.543	0.971
	25	108	8.58	13	915	1121	1.578	0.961	1.585	0.958	1.538	0.951
A42	2	13.8	1.5	3.8	1377	1679	1.416	0.905	1.457	0.91	2.909	0.974
	4	26.6	2.88	7.5	1300	1717	1.578	0.941	1.544	0.927	1.494	0.918
	10	77.6	8.59	21	1558	1925	1.705	0.957	1.557	0.963	1.582	0.965
A43	5	25.5	1.04	3	1009	1120	1.388	0.952	1.343	0.939	1.548	0.977
	10	45.4	1.83	5.4	905	1070	1.862	0.984	1.773	0.976	1.828	0.983
	25	111	4.41	13	909	1098	1.519	0.976	1.525	0.98	1.464	0.969
A52	2	14.1	1.53	4	1339	1475	1.906	0.84	1.804	0.783	1.518	0.878
	4	28.5	3.13	8	1348	1573	1.53	0.983	1.54	0.982	1.495	0.979
	10	64.6	7	18	1310	1695	1.506	0.976	1.517	0.966	1.546	0.972
A53	5	17.6	0.65	2.2	735	902	1.626	0.973	1.642	0.957	1.572	0.977
	10	35.5	1.34	4.3	745	866	1.699	0.943	1.693	0.942	1.689	0.932
	25	97	3.79	12	795	960	1.543	0.964	1.529	0.961	1.591	0.956
A62	2	11	1.16	3.2	1059	1201	1.922	0.985	1.918	0.984	1.93	0.984
	4	24.1	2.59	6.9	1153	1487	1.607	0.951	1.636	0.949	1.822	0.98
	10	60.9	6.5	17	1256	1562	1.534	0.96	1.504	0.958	1.603	0.953
A63	5	14.4	0.51	1.9	604	671	1.881	0.944	1.693	0.965	1.768	0.957
	10	28.8	1.01	3.7	610	744	1.681	0.987	1.681	0.985	1.689	0.984
	25	69.5	2.55	8.7	613	743	1.755	0.957	1.755	0.957	1.724	0.956

A tabela mostra os resultados da dimensão fractal para as simulações onde ela foi amostrada. Ao lado da dimensão fractal está a correlação da regressão linear $\ln(M) \times \ln(\langle Rg \rangle)$.

A análise destes resultados mostra que, como as correlações são baixas e a flutuação estatística é muito grande, não se pode afirmar com certeza a dimensão fractal do sistema.

Não há dependência simples entre a dimensão fractal obtida de cada simulação e os parâmetros definidores do sistema.

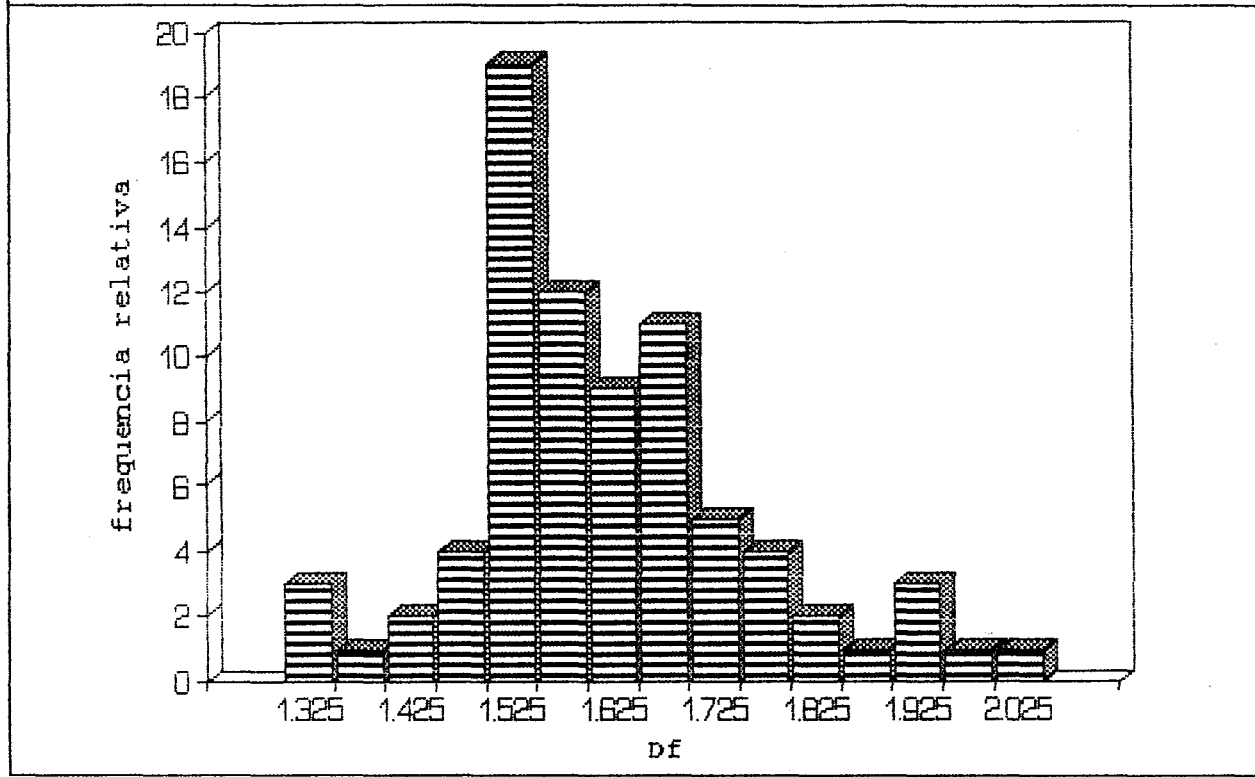
A impossibilidade de se afirmar com certeza uma dimensão fractal pode ser devida ao número insuficiente de simulações sobre os quais ponderou-se este parâmetro, ao tamanho diminuto do sistema ou, ainda a inexistência de uma dimensão fractal propriamente dita que caracterize o sistema, pelo menos de acordo com a definição da fórmula 6.11.

Tal pode ocorrer se houver uma dependência em separado das dimensões do agregado em função do número de partículas e da sua natureza, à semelhança das simulações de Balasz et al.⁶⁰ onde, devido a uma dependência em separado do número de agregantes e do seu tamanho, não há um expoente que caracterize a relação entre a dimensão do agregado e sua massa e, portanto, não é definível uma dimensão fractal de acordo com 6.11.

Na figura 7.37 é mostrado um gráfico onde são relacionadas os resultados do cálculo de dimensão fractal onde a correlação é maior que 0,95 em função da sua frequência. É visível desta figura que a maioria das dimensões fractais obtidas situam-se entre 1,5 e 1,75.

Figura 7.37

DISTRIBUICAO DA DIMENSAO FRACTAL



8- CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

8.1 CONCLUSÕES

Através do presente trabalho mostrou-se que é possível, mediante o desenvolvimento de um algoritmo de colocação e movimentação aleatórias, bem como da codificação da sequência de etapas definidora de uma proposta mecanística, aplicar o Método de Monte Carlo para simular a cura de uma resina epóxi. Para tanto, foi necessária a elaboração de algoritmos e a codificação de um programa em FORTRAN, específico para a simulação do sistema em questão.

A definição quimicamente complexa do sistema induziu um tratamento inicial computacionalmente simples: a modelagem numa rede quadrada bidimensional.

O enfoque é semelhante ao aplicado às simulações de processos de agregação. Aqui, contudo, o pequeno número de sítios ativos, em torno dos quais a agregação pode ser definida, limita em muito a velocidade e o tamanho dos agregados formados.

A bidimensionalidade do sistema, embora não correspondendo à realidade, permite algumas inferências a respeito do comportamento dos sistemas reais, a saber:

As etapas iniciais da reação mostram uma dependência cinética de primeira ordem em relação à amina, como é experimentalmente constatado.²

A experiência mostra que as características do produto final da cura não dependem da quantidade de amina. A massa dos agregados na nossa simulação também mostrou independência em relação à quantidade de amina. Deve-se frisar, contudo, que a cura, na simulação, não procedeu até a máxima conversão de grupos funcionais.

A agregação em duas dimensões ocorre até somente uma conversão incompleta, não atingindo a conversão característica da formação de gel.

O modelo de fronteiras periódicas mostrou ser muito mais eficaz que o de fronteiras rígidas na modelagem do sistema.

As características do mecanismo de Matejka, onde a amina é tomada como iniciadora, transparecem em algumas características das simulações: o número de sítios ativos é constante, o que faz com que, na presença de pequena quantidade de amina, os agregados cresçam de forma independente. Somente quando a quantidade de

amina for maior, são notadas reações agregado-agregado, características do processo de reticulação. Um indício disto é a polidispersão mais elevada nas simulações com maior concentração de amina.

O fato do número de sítios ativos ser constante, bem como destes sítios localizarem-se no interior dos agregados, faz com que a própria dificuldade na difusão limite o seguimento da reação. Isto é notado na constatação de que as simulações em saturação mais elevada atingem precocemente um patamar estacionário.

8.2 PERSPECTIVAS

Grande parte do comportamento do sistema é determinado pelo mecanismo escolhido, que condiciona a evolução do sistema dentro de certos parâmetros. É proveitosa a análise de outros mecanismos e a avaliação da sua influência no comportamento do sistema. Esta avaliação da dependência mecanística está, atualmente, sendo realizada no nosso grupo de pesquisa.

A possibilidade de comparação com a experiência, tanto no que toca à massa² quanto à dimensão fractal³ pode ser diretamente realizada definindo-se um modelo tridimensional do sistema.

9. BIBLIOGRAFIA

- 1- Bauer, R.S.
CHEMTECH 10,692(1980)

- 2- Samios, D.
Anais do I Seminário de Caracterização de Sistemas Poliméricos - CENPES - v.2,463(1987)

- 3- Chu, B., Wu, C., Wu, D. and Phillips, J.C.
Macromolecules 20,2642(1987)

- 4- Chu, B., 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- Allen, M.P., Tildesley, D.J.
Computer Simulation of Liquids
Oxford, Clarendon Press, 1987

- 9- Netz, P.A.
Aplicações do Método de Monte Carlo em reações de polimerização.
Trabalho de graduação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1989

- 10- Matejka, L., Lovy, J., Pokorni, S., Bouchal, K. and Dusek, K.
Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition
21,2873(1983)

- 11- Witten, T. A. and Sander, L. M.
Physical Review Letters, 47,1400(1981)

- 12- Meakin, P.
Physical Review Letters, 51,1119(1983)

- 13- Kolb, M., Botet, R. and Jullien, R.
Physical Review Letters, 51,1123(1983)

- 14- Mandelbrot, B.
The Fractal Geometry of Nature
New York, Freeman, 1982
- 15- Meakin, P.
Fractals
in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering,
supplement volume, p.323
ed. H.F. Mark et alii, New York, John Wiley & Sons, 1989
- 16- Lee, H and Neville, K.
Handbook of Epoxy Resins
New York: McGraw Hill (1967)
- 17- Slava, M. and Skeist, I.
Epoxy Resins
In: Schildknecht, C. E. and Skeist, I., ed.
Polymerization Process, High Polymers, v. 29, p.582
New York: John Wiley & Sons (1977),
- 18- McAdams, L. V. and Gannon, J. A.
Epoxy Resins
in: F. Mark et al. Encyclopedia of Polymer Science and
Engineering.
New York: John Wiley & Sons (1986), v. 6, p 322

- 19- Fisch,W.;Hofmann,W.;Koskikallio,J.,
Journal of Applied Chemistry 6,429(1956)
- 20- Fischer,R.F.,
Journal of Polymer Science 44,155(1960)
- 21- Fischer,R.F.,
Industrial and Engineering Chemistry 52,4(1960)
- 22- Tanaka,Y.;Kakiuchi,H.,
Journal of Applied Polymer Science 7,1063(1963)
- 23- Tanaka,Y.;Kakiuchi,H.
Journal of Polymer Science A 2,3405(1964)
- 24- Tanaka,Y.;Kakiuchi,H.,
Journal of Macromolecular Chemistry 1,307(1966)
- 25- Feltzin,J.;Barsh,M.K.;Peer,E.J.and Petker,I.
Journal of Macromolecular Science- Chemistry
A 3(2),261(1969)
- 26- Luston,J.;Manasek,Z.,
Journal of Macromolecular Science - Chemistry
12,983(1978)

- 27- Luston, J.; Manasek, Z.; Kulickova, M.,
Journal of Macromolecular Science - Chemistry
12,995(1978)
- 28- Antoon, M.K.; Koenig, J.L.,
Journal of Polymer Science - Polymer Chemistry Edition.
19,549(1981)
- 29- Fedtke, M.; Domaratius, F.,
Polymer Bulletin 15,13(1986)
- 30- Steinmann, B.,
Journal of Applied Polymer Science 37,1753(1989)
- 31- Binder, K.
Colloid & Polymer Science 266, 871(1988)
- 32- Heermann, D.W.
Computer Simulation Methods in Theoretical Physics
Berlin, Springer Verlag, 1986
- 33- Naylor, T., Balintfy, J.L., Burdick, D.S. e Chu, K.
Técnicas de simulação em computadores
São Paulo, VOZES/USP, 1971
- 34- Binder, S.M.
Advanced Physical Chemistry

- 35- Binder, K.
Introduction : Theory and "Technical" Aspects of Monte Carlo Simulations
in Monte Carlo Methods in Statistical Physics . Topics in Current Physics v 7 2nd. ed. , p.1
Berlin, Springer Verlag, 1986
- 36- Binder, K. and Stauffer, D.
A Simple Introduction to Monte Carlo Simulation and Some Specialized Topics
in Applications of The Monte Carlo Methods in Statistical Physics. Topics in Current Physics v 36 2nd ed., p.1
Berlin, Springer Verlag, 1987
- 37- Davidson, N.
Statistical Mechanics
New York, McGraw Hill, 1962
- 38- Alder, B.J. and Wainwright, T.E.
Journal of Chemical Physics 27, 1208(1957)
- 39- Alder, B.J. and Wainwright, T.E.
Journal of Chemical Physics 31, 459(1959)

- 40- Sobol, I.M.
O Método de Monte Carlo
Moscou, Mir, 1983
- 41- Demidovitch, B.P. and Maron, I.A.
Computational Mathematics
Moscou, Mir, 1987
- 42- Martin, F.F.
Computer Modeling and Simulation
New York, John Wiley & Sons, 1968
- 43- Shreider, Yu.A.
Method of Statistical Testing
Amsterdam, Elsevier, 1964
- 44- Sheykhet, I.I. and Simkin, B.Ya.
Computer Physics Reports 12, 67(1990)
- 45- Family, F. and Landau, D.P.
Kinetics of Aggregation and Gelation
Amsterdam, North Holland, 1984
- 46- Degrève, L.
Química Nova 12, 307(1989)
- 47- Clarke, A.B. e Disney, R.L.

- 48- Metropolis, N.; Rosenbluth, A.W., Rosenbluth, M.N.,
Teller, A.H. and Teller, E.
Journal of Chemical Physics 21, 1087 (1953)
- 49- Meakin, P.
Computer Simulation of Growth and Aggregation Processes
in On Growth and Form: Fractal and Non-Fractal Patterns
in Physics
The Hague, Martinus Nijhoff, 1985
- 50- Stanley, H.E., Family, F. and Gould, H.
Journal of Polymer Science: Polymer Symposium 73,
19 (1985)
- 51- Peters, H.P., Stauffer, D., Holters, H. P., Loewenich, K.
Zeitschrift für Physik B 34, 399 (1979)
- 52- Vold, M.J.
Journal of Physical Chemistry 63, 1608 (1959)
- 53- Vold, M.J.
Journal of Physical Chemistry 64, 1616 (1960)

- 54- Meakin, P.
Physical Review A 27, 604(1983)
- 55- Jullien, R., Botet, R., Mors, P.M.
Faraday Discussion of Chemical Society 125, 83(1987)
- 56- Botet, R. Jullien, R., Kolb, M.
Journal of Physics A 17, L75(1984)
- 57- Jullien, R., Kolb, M.
Journal of Physics A 17, L639(1984)
- 58- Kolb, M., Jullien, R.
Journal de Physique Lettres 45, L977(1984)
- 59- Meakin, P., Djordjevic, Z. B.
Journal of Physics A Math. and Gen. 19, 2137(1986)
- 60- Balazs, A.C., Anderson, C., Muthukumar, M.
Macromolecules 20, 1999(1987)
- 61- Chakrabarti, A., Toral, R.
Journal of Chemical Physics 91, 5687(1989)
- 62- Balasz, A.C., Hu, J.Y. , Lentvorski, A.P., Levandovski,
A.P., Lantman, C.
Physical Review A 41, 2109(1990)

- 63- Baumgaertner, A.
Simulations of Polymer Models
in Applications of The Monte Carlo Methods in
Statistical Physics. Topics in Current Physics v 36 2nd
ed., p.145
- 64- Baumgaertner, A.
Annual Review in Physical Chemistry 35, 419(1984)
- 65- Verdier, P.H. , Stockmayer, W.H.
Journal of Chemical Physics 36, 227(1962)
- 66- Rouse, P.E.
Journal of Chemical Physics 21, 1272(1953)
- 67- De Gennes, P.G.
Journal of Chemical Physics 55, 572(1971)
- 68- Kremer, K.; Grest, G.S.
Physica Scripta T33, 36(1990)
- 69- Kremer, K.; Grest, G.S.
Physica Scripta T35, 61(1991)
- 70- Huggins, M. J.
Journal of American Chemical Society 64, 1712(1942)

- 71- Flory, P.J.
Principles of Polymer Chemistry
Ithaca, New York, Cornell University Press, 1953 .
- 72- Hiemenz, P.C.
Polymer Chemistry The Basic Concepts
New York, Marcel Dekker, 1984
- 73- Labama, S.S.
Crosslinking
in: F. Mark et al. Encyclopedia of Polymer Science and
Engineering.
New York, John Wiley & Sons, 1986
- 74- Odian, G:
Principles of Polymerization,
New York, John Wiley & Sons, 1981
- 75- Stanley, H.E.
Critical Phenomena
in: F. Mark et al. Encyclopedia of Polymer Science and
Engineering.
New York: John Wiley & Sons (1986)
- 76- Stauffer, D., Coniglio, A., Adam, M.
Advances in Polymer Science **44**, 103(1982)

77- De Gennes, P.G.

Journal de Physique Lettres 37, L1(1976)

10. APÊNDICES

10.1 PROGRAMA: ESTUDO DE REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO PELO MÉTODO DE MONTE CARLO - ERPMC

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

Paulo Augusto Netz

Marco Flores Ferrão

Dimitrios Samios

```

c*****
c          erpmc          versao 2.3
c
c      estudo de reacoes de polimerizacao pelo metodo de monte carlo
c
c      reacao
c          1,4 butanodioldiglicidil eter
c          ciclohexanodicarboxilânido
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 nãd moleculas de ciclohexanodicarboxilânido e nep mole-
c      culas de 1,4 butanodioldiglicidil eter, que "reagem" em pre-
c      senca de nam 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 ixmt por iymt, com condicoes de contorno
c      periodicas
c
c
c          paulo augusto netz
c          e marco flores ferrao
c      data: 08/11/1991
c          pesquisa de quimica teorica
c          metodo de monte carlo
c          iq ufrgs
c
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)
c      common /mass/imas(3,14)
c      data ip1/1,0,0,-1,0,1,-1,0/
c      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/
c      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/
c      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/
c      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/
c      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/
c      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/
c      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
c
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
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')
c      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,iywt,ikept,ini,ieoc,fat
  write(1,1015)nruns,npar,nam,nad,nep,ixmt,iywt,ikept,ini,ieoc,fat
  write(16,1015)nruns,npar,nam,nad,nep,ixmt,iywt,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,iywt,ntpo,sat)
  write(1,5050)ntpo,sat
  write(16,1)"numero de pontos= ",ntpo," saturacao= ",sat
  do 15 l=1,iywt
  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
  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)
  do 115 l=1,3
  read(1,1000)ieocm(l)
115 continue
  do 120 l=1,3
  ia=ieocm(l)
c      escolhe a subrotina adequada a ordem escolhida
  go to (130,140,150)ia

```

```

c      posicionamento das moléculas de amina
130 do 132 jk=1,nam
    jak=jk
    call posam(jak,ixmt,iytm,ini,ran,ikept,nruns,npar)
132 continue
    go to 120
c      posicionamento das moléculas de anidrido
140 do 142 jk=1,nad
    jak=jk
    call posad(jak,ixmt,iytm,ini,ran,ikept,nruns,npar)
142 continue
    go to 120
c      posicionamento das moléculas de epoxi
150 do 152 jk=1,nep
    jak=jk
    call posep(jak,ixmt,iytm,ini,ran,ikept,nruns,npar)
152 continue
120 continue
    go to 190
c
c      escolha de coloc=2: aleatoria
c
160 write(*,1030)
    call posal(ran,rad,rep,rtm,ixmt,iytm,ini,ran,ikept,nruns,npar)
    ran=nam
    rad=nad
    rep=nep
    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,iytm
c     print *,(telag(i,j),i=1,ixmt)
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 ida=0
    rag=rtm+nag
    e1=ran/rag
    e2=(ran+rad)/rag
    e3=(ran+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,ixmt,iywt)
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,ixmt,iywt)
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,ixmt,iywt)
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,ixmt,iywt)
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,iywt
c do 395 m=1,ixwt
c ji=itela(m,l)+1
c telag(m,l)=gra(ji)
c 395 continue
c 397 continue
c do 399 j=1,iywt
c write(17,*)(telag(i,j),i=1,ixwt)
c print *,(telag(i,j),i=1,ixwt)
320 continue
call param(ram,rad,rep,rtm,ncont,nag,ncr,nam,ixwt,iywt,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
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 erpac
5050 format(11x,/, ' num. de pto 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
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
subroutine nummat(nam,nad,nep)
common /amin/iam(50,3,5)
common /anid/iad(1000,3,14)
common /epox/iep(500,3,15)
c numeracao da matriz das aminas
do 10 l=1,nam
iam(l,1,2)=6
iam(l,1,3)=1
iam(l,1,4)=1

```

```

    iam(1,1,5)=1
10 continue
c      numeracao da matriz dos anidridos
    do 20 l=1,nad
    iad(1,1,2)=7
    do 25 i=3,8
    iad(1,1,i)=1
25 continue
    iad(1,1,9)=7
    iad(1,1,10)=11
    iad(1,1,11)=11
    iad(1,1,12)=11
    iad(1,1,13)=3
    iad(1,1,14)=3
20 continue
c      numeracao da matriz dos epoxidos
    do 30 l=1,nep
    iep(1,1,2)=11
    iep(1,1,3)=4
    iep(1,1,4)=1
    iep(1,1,5)=1
    iep(1,1,6)=2
    iep(1,1,7)=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(mod(ini-32767),2),1,1
1 ini=ini-32768*(ini/32768)
2 continue
    ran=ini
    ran=ran/32767.
    if(mod(ran-1.),3),15,3
3 continue
    return
end

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

```

```

c  subrotina teste
c
c  subroutine teste(ini,ran,tst,itst)
c  call alea(ini,ran)
c  tst=-1.5+int(ran#4)
c  itst=int(tst+2.5)
c  return
c  end
c#####
c#####
c
c
c      subrotina alint
c      gera aleatorio inteiro entre -1 e 1
c
c  subroutine alint(ik,ran)
c  ik=int(ran#3.)-1
c  return
c  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,iybt,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-iybt)40,40,38
c 35 iys=iys+iybt
c  go to 40
c 38 iys=iys-iybt
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,iybt,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
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)=6
c      a partir da posicao do nitrogenio, posiciona os demais atomos
   call defam(ix,iy,ird,ikept,nruns,ini,ran,ixmt,iymt)
c      redefinicao, caso seja impossivel prosseguir
c      ird=0 significa nao redefinir
c      ird<>0 significa redefinir
   if(ird)15,30,15
30 continue
c      copia a matriz rascunho para a matriz da amina
   do 120 l=1,4
   iam(jk,2,l+1)=irasc(1,l)
   iam(jk,3,l+1)=irasc(2,l)
120 continue
   return
   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
   kin=1
c      se a amina tiver sido chamada por rotina movag,
c      vai direto para a movimentacao de amina reagida
   if(idm)10,10,299
c      verifica se a molecula sera movimentada ou nao
c      chama uma amina entre 1 e nam
10 call alea(ini,ran)
   nae=1+int(ran*nam)
c      antes do movimento de translacao, "apagar" a amina
c      da matriz tela
   call apagar(1,nae)
c      testa se a amina e ligada ou nao, ou seja, se , numa etapa
c      anterior, reagiu ou nao

```



```

    if(iam(nae,1,1))300,20,300
c      opcao amina reagida: redefina em torno do carbono do epoxi
299 nae=ia
    call apagar(1,nae)
300 ix=iam(nae,2,2)
    iy=iam(nae,3,2)
c      procura atomo em torno do qual deve fazer redefinicao
    ks=0
    do 310 l=1,4
        la=l
        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(l,2,3)-ixr)327,326,327
326 if(iep(l,3,3)-iyr)327,331,327
327 if(iep(l,2,14)-ixr)325,328,325
328 if(iep(l,3,14)-iyr)325,331,325
325 continue
331 if(iep(l,1,1)-iam(nae,1,1))57,332,57
332 continue
        call recomp(ixmt,iymt,2)
c      aplica a redefinicao do nitrogenio em torno do carbono
c      do epoxi
        call coordg(ixmt,iymt,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(jni,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))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,iymt)
   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,iymt)
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,1,1))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,iymt)
   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(l,2,3)-ixs)170,180,170
180 if(iep(l,3,3)-iys)170,165,170
170 if(iep(l,2,14)-ixs)160,190,160
190 if(iep(l,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
subroutine posal(ram,rad,rep,rtm,ixmt,iymt,ini,ran,ikept,nruns,npar)
common /glob/itela(500,500),irasc(2,14)
common /amin/iam(50,3,5)
common /anid/iad(1000,3,14)
common /ptos/ipl(4,2),ip2(8,24)
common /epox/iep(500,3,15)
rtm=ram+rad+rep
c      in-especie e o numero da molecula selecionada
inam=0
inad=0
inep=0
10 if(rtm)12,100,12
c      cria uma "peneira" de selecao ponderada de moleculas
12 e1=ram/rtm
e2=(ram+rad)/rtm
call alea(ini,ran)
c
c      selecao de uma molecula de amina
if(ran-e1)20,20,25
20 inam=inam+1
jk=inam
c      posicionamento de uma molecula de amina
call posam(jk,ixmt,iymt,ini,ran,ikept,nruns,npar)
ram=ram-1.
rtm=rtm-1.
go to 10
c      selecao de uma molecula de anidrido
25 if(ran-e2)30,30,35
30 inad=inad+1
jk=inad
c      posicionamento de uma molecula de anidrido
call posad(jk,ixmt,iymt,ini,ran,ikept,nruns,npar)
rad=rad-1.
rtm=rtm-1.
go to 10
c      selecao de uma molecula de epoxi
35 inep=inep+1
jk=inep
c      posicionamento de uma molecula de epoxido
call posep(jk,ixmt,iymt,ini,ran,ikept,nruns,npar)
rep=rep-1.
rtm=rtm-1.
go to 10
100 return
end
c
c*****
c*****
c
c      subrotina posad
c      posiciona aleatoriamente uma molecula de anidrido
c

```

```

subroutine posad(jk,ixmt,iywt,ini,ran,ikept,nruns,npar)
common /anid/iad(1000,3,14)
common /amin/iam(50,3,5)
common /epox/iep(500,3,15)
common /ptos/ip1(4,2),ip2(8,24)
common /glob/itela(500,500),irasc(2,14)
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*iywt)+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
call defad(ix,iy,ird,jk,ini,ran,ikept,nruns,ixmt,iywt)
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
subroutine defad(ix,iy,ird,jk,ini,ran,ikept,nruns,ixmt,iywt)
common /glob/itela(500,500),irasc(2,14)
common /ptos/ip1(4,2),ip2(8,24)
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 coordq(ixmt,iywt,ix,iy,ip2(iand,2*la-3),ip2(iand,2*la-2),irasc(1,la),irasc(2,la))

```

```

ixts=irasc(1,1)
iyts=irasc(2,1)
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(2,1-1)
   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(1,1-1)
   go to 130
c   volume livre
c   caso aceito o movimento, "marca" a matriz tela
80 itela(ixts,iyts)=iad(jk,1,1+1)
100 continue
130 return
   end

c*****
c*****
c
c   subrotina posep
c   posiciona, aleatoriamente, uma molecula de epoxi
c
subroutine posep(jk,ixmt,iymt,ini,ran,ikept,nruns,npar)
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/ipl(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=i
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 coordg(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
c      subroutine apagar(nie,nim)
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      if(nie-2)10,20,30
c      nie=1 escolha de uma amina
c 10 do 15 l=1,4
c     ixa=iam(nim,2,l+1)
c     iya=iam(nim,3,l+1)
c     itela(ixa,iya)=0
c 15 continue
c     go to 40
c      nie=2 escolha de um anidrido
c
c 20 do 25 l=1,13
c     ixa=iad(nim,2,l+1)
c     iya=iad(nim,3,l+1)
c     itela(ixa,iya)=0
c 25 continue
c     go to 40
c      nie=3 escolha de um epoxido
c 30 do 35 l=1,14
c     ixa=iep(nim,2,l+1)
c     iya=iep(nim,3,l+1)
c     itela(ixa,iya)=0
c 35 continue
c 40 return
c     end

```

```

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

```

```

c
c      subrotina escrev
c      reescreve uma molecula na matriz tela
c
c      subroutine escrev(nie,nim,it,jt,ixmt,iynt)
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      if(nie-2)10,20,30
c      nie=1 escolha de uma amina
c 10 do 15 l=1,4

```

```

    la=1
    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=1
    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=1
    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
c     subroutine viz(ix,iy,l,k,ixs,iys,ixmt,iymt)
c     common /glob/itela(500,500),irasc(2,14)
c     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
c      subroutine movad(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      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
c      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
c      if(idm)10,10,125
c      a molecula sera movimentada
c      chama um anidrido entre 1 e nad
c      10 call alea(ini,ran)
c      nade=1+int(ran*nad)
c      testa se o anidrido ja reagiu ou nao, numa etapa anterior
c      para anidridos reagidos, testa vizinhanca dos oxigenios ativos
c      if(iad(nade,1,1))325,20,325
c      prossegue, para o caso de anidridos nao reagidos
c      20 kt=1
c      antes do movimento de translacao, "apagar" o anidrido
c      da matriz tela
c      call apagar(2,nade)
c      aqui comeca o movimento de translacao: translaciona
c      primeiro o carbono 1 e redefine o anidrido em torno
c      das novas coordenadas deste
c      40 ix=iad(nade,2,2)
c      iy=iad(nade,3,2)
c      call alea(ini,ran)
c      call alint(it,ran)
c      call alea(ini,ran)
c      call alint(jt,ran)
c      call coordg(ixmt,iymt,ix,iy,it,jt,ixs,iys)
c      testa a condicao de volume livre na posicao escolhida
c      if(itela(ixs,iys))50,60,50
c      50 if(kt-ikept)55,57,57
c      55 kt=kt+1
c      go to 40
c      no caso de ser impossivel a movimentacao, reescrever
c      na matriz tela as coordenadas anteriores da molecula
c      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,iywt)
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,iywt)
   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,iywt)
   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=1
  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=1
  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=1
  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(1,2,2)-ixs)160,155,160
155 if(iep(1,3,2)-iys)160,175,160
160 if(iep(1,2,15)-ixs)170,165,170
165 if(iep(1,3,15)-iys)170,185,170
170 continue
  go to 800
c   o oxigenio do l-esimo epoxi e do tipo oxigenio 1
175 iep(1,1,2)=11
  iep(1,2,1)=1
  itela(iep(1,2,2),iep(1,3,2))=11
  go to 187

```

```

c      o oxigenio do l-esimo epoxi e do tipo oxigenio 14
185 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 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,iytm,13)
      call trans(8,1,8,1,2,11,nade,ixmt,iytm)
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,iytm)
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,iytm)
      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,iytm,13)
      call trans(8,1,1,8,2,9,nade,ixmt,iytm)

```

```

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,iyzt)
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,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
    kl=imga(k,1)
    imga(k,kl+2)=3
    imga(k,kl+3)=1
    imga(k,1)=kl+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)
idn=imga(kk,jc+1)
if(ide-2)15,20,25
15 iam(idn,1,1)=kkk
go to 30
20 iad(idn,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 conectividade 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,l)-may)20,20,15
15 may=irasc(2,l)
20 continue

```

```

c
mix=irasc(1,1)
do 30 l=2,nat
   if(irasc(l,1)-mix)25,30,30
25 mix=irasc(l,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 i e nep
10 call alea(ini,ran)
   nepe=i+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
c     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.)
c     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
c      89 ik=14
      90 if(iep(nepe,3,1))92,91,111
      92 if(ik-13)91,111,91
      91 ixc12=irasc(1,12)
         iyc12=irasc(2,12)
c      chama a subrotina do algoritmo
      call mavs(irasc(1,ik),irasc(2,ik),ixc12,iyc12,ixc12,iyc12,ixmt,iymt)
      go to 95
c
c      seleciona os atomos 4-11
c
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
c      111 if(iep(nepe,2,1))114,112,114
      112 call mavsmod(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
c      114 if(iep(nepe,3,1))95,115,95
      115 call mavsmod(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,iymt,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=1
  call viz(ix,iy,la,k,ixs,iys,ixmt,iymt)
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=1
  call viz(ix,iy,la,k,ixs,iys,ixmt,iymt)
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=1
  call viz(ix,iy,la,k,ixs,iys,ixmt,iymt)
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=1
  call viz(ix,iy,la,k,ixs,iys,ixmt,iymt)
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(l,2,2)-ixs)170,155,170
155 if(iam(l,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(l,1,2)=9
      itela(iam(l,2,2),iam(l,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(l,1,1)=nca
      iep(nepe,1,1)=nca
      imga(nca,1)=4
      imga(nca,2)=1
      imga(nca,3)=1
      imga(nca,4)=3
      imga(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(l,1,1)=k
      kl=imga(k,1)
      imga(k,kl+2)=1
      imga(k,kl+3)=1
      imga(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=imqa(iek,1)
      imla=imqa(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
      kl=imqa(k,1)
      imqa(k,kl+2)=3
      imqa(k,kl+3)=nepe
      imqa(k,1)=kl+2
      rep=rep-1.
      rtm=rtm-1.
      go to 325
c      presenca de um carbono ativo nas vizinhanças 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 translacao 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/ipl(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=imga(nage,l)
    irm=imga(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=imga(nage,l)
    irm=imga(nage,l+1)
    call escrev(ire,irm,it,jt,ixmt,iymt)
101 continue
    ic=2
102 if(imga(nage,ic))105,800,105
105 idm=1
    if(imga(nage,ic)-2)110,120,130
110 ia=imga(nage,ic+1)
c
    call movam(nam,nad,nep,ikept,ram,rad,rep,rtm,ncr,nca,idm,ia,ini,ran,nag,ixmt,iymt)
    go to 140
120 ia=imga(nage,ic+1)
    call movad(nam,nad,nep,ikept,ram,rad,rep,rtm,ncr,nca,idm,ia,ini,ran,nag,ixmt,iymt)
    go to 140
130 ia=imga(nage,ic+1)
    call movep(nam,nad,nep,ikept,ram,rad,rep,rtm,ncr,nca,idm,ia,ini,ran,nag,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*****
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(110,i5,3f10.5,15)
return
end

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/ipl(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 raio(xcm,ycm,nag1,rg,la,ixmt,iywt)
    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
nqsoma=mw
mnw=mw/mn
mnn=mn/nag
nnsoma=int(ram)+int(rad)+int(rep)+nag
nnsoma1=int(ram)*mam+int(rad)*mad+int(rep)*mep+nag*mn
nnsoma2=int(ram)*(mam**2)+int(rad)*(mad**2)+int(rep)*(mep**2)+nqsoma
mn1=nnsoma1/nnsoma
mw1=nnsoma2/nnsoma1
write(16,*)'massa molecular media numerica ',mn1
write(16,*)'massa molecular media ponderal ',mw1
write(16,*)'massa molecular media numerica agregado ',mnn
write(16,*)'massa molecular media ponderal agregado ',mnw
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 ',mnn

```

```

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/imga(50,800)
common /epox/iep(500,3,15)
nag1=0
nag2=0
mam=59
mad=154
mep=202
if(imga(la,1))5,10,5
5 i1a=imga(la,1)
do 20 j=2,i1a,2
go to (22,24,26) imga(la,j)
22 nag1=nag1+mam
go to 20
24 nag1=nag1+mad
go to 20
26 nag1=nag1+mep
ip=imga(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 raio(xcm,ycm,nag1,rg,la,ixmt,iymt)
common /auxi/itaux(500,500),icum(500)
common /glob/itela(500,500),irasc(2,14)
common /ptos/ip1(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/imga(50,800)
common /mass/imas(3,14)
c zeragem das matrizes auxiliar e acumulador
do 10 l=1,ixmt
do 20 j=1,iymt
itaux(l,j)=0
20 continue
icum(l)=0
10 continue

```

c valores iniciais das variaveis

```
rg=0
xcm=0
ycm=0
mix=0
miy=0
mam=59
    mad=154
nep=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(l,iy)
320     continue
    if(icum(iy))450,450,350
350     iy=iy+1
    do 360 l=1,ixmt
        icum(iy)=icum(iy)+itaux(l,iy)
360     continue
    if(icum(iy))390,390,380
380     if(iy-iymt)350,900,900
390     imay=iy
    iy=iymt+1
395     iy=iy-1
    do 400 l=1,ixmt
        icum(iy)=icum(iy)+itaux(l,iy)
400     continue
    if(icum(iy))500,500,395
450     iy=iy+1
    do 460 l=1,ixmt
        icum(iy)=icum(iy)+itaux(l,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,iyml
sumx=sumx+icm(l)
510 continue
sumxm=0
do 520 l=1,iyml
la=l
if(l-imay)530,530,540
530 la=la+iyml
540 sumxm=sumxm+icm(l)*la
520 continue
xcm=float(sumxm)/float(sumx)
smrx2=0
do 550 l=1,iyml
la=l
if(l-imay)560,560,570
560 la=la+iyml
570 smrx2=smrx2+icm(l)*((float(la)-xcm)**2)
550 continue
smrx2=smrx2/sumx

```

c translacao em y (mudar coords)

```

do 610 l=1,ixml
icm(l)=0
610 continue
ix=1
do 620 l=1,iyml
icm(ix)=icm(ix)+itaux(ix,l)
620 continue
if(icm(ix))750,750,650
650 ix=ix+1
do 660 l=1,iyml
icm(ix)=icm(ix)+itaux(ix,l)
660 continue
if(icm(ix))690,690,680
680 if(ix-ixml)650,900,900
690 imax=ix
ix=ixml+1
695 ix=ix-1
do 700 l=1,iyml
icm(ix)=icm(ix)+itaux(ix,l)
700 continue
if(icm(ix))800,800,695
750 ix=ix+1
do 760 l=1,iyml
icm(ix)=icm(ix)+itaux(ix,l)
760 continue
if(icm(ix))750,750,770
770 ix=ix+1
do 780 l=1,iyml
icm(ix)=icm(ix)+itaux(ix,l)
780 continue
imax=0
if(icm(ix))800,800,770
800 sumy=0
do 820 l=1,ixml
la=l

```



```

      if(1-imax)830,830,840
830      la=la+ixmt
840      sumym=sumym+icum(1)*la
820      continue
      ycm=float(sumym)/float(suum)
      smry2=0
      do 850 l=1,ixmt
      la=l
      if(1-imax)860,860,870
860      la=la+ixmt
870      smry2=smry2+icum(1)*((float(la)-ycm)**2)
850      continue
      smry2=smry2/suum
      rg=sqrt(smrx2+smry2)
      go to 1000
900      print *, "percolacao"
      write(16,*) "percolacao"
1000     continue
      return
      end

```

10.2 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:

```
15      SUBROUTINE ALEA(INI,RAN)
        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