

Guilherme Kilpp Gonzatti

*Estudo numérico da cinética de supra-agregação
em dispersões coloidais*

Porto Alegre

2012

Guilherme Kilpp Gonzatti

*Estudo numérico da cinética de supra-agregação
em dispersões coloidais*

Trabalho de conclusão apresentado junto à
atividade de ensino “Trabalho de Conclusão
de Curso - QUI” do Curso de Química, como
requisito parcial para a obtenção do grau de
Bacharel em Química.

Orientador:
Prof. Dr. Paulo Augusto Netz

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

Porto Alegre

2012

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Paulo Netz, pela orientação, pelas explicações, pela paciência, pelo incentivo e, principalmente, pela oportunidade de constante aprendizado.

Aos meus pais, por todo o carinho, pela dedicação, por serem meu “porto seguro”. Por tudo aquilo que as palavras podem expressar e muito mais.

Aos meus amigos, que se tornaram uma verdadeira família, por me acompanharem por toda a trajetória, dividindo glórias e derrotas, alegrias e tristezas, discussões de entropia e de regras de magia.

“Ein Chemiker, der kein Physiker ist, ist gar nichts”

Robert Wilhelm Bunsen

Resumo

Sistemas coloidais apresentam propriedades físico-químicas não-usuais que os tornam interessantes alvos de estudo do ponto de vista de sua aplicação tecnológica como também por razões puramente científicas. Para o desenvolvimento de novas formulações é de suma importância a determinação de sua estabilidade, uma tarefa que apresenta diversas dificuldades técnicas.

Neste trabalho foi desenvolvido um modelo numérico para estudar a cinética de supra-agregação seguida de coalescência de dispersões coloidais. Com este modelo foram obtidos resultados que dão suporte ao espalhamento múltiplo de luz em temperatura variada, um novo método analítico para a determinação da estabilidade relativa de dispersões coloidais.

Palavras-Chave: Modelo Numérico; Cinética; Coloides; Supra-Agregação.

Lista de Figuras

- 2.1 Mecanismos de estabilização de dispersões coloidais. (a) por repulsão eletrostática e (b) por impedimento espacial. p. 9
- 2.2 Possíveis perfis para a variação da energia livre (ΔG) em função da distância (r) entre duas partículas coloidais. (a) Separação e contato separados por uma alta barreira energética, P_1 ; (b) Com diminuição da barreira energética, por diminuição da repulsão e/ou seu alcance, o sistema é capaz de atingir o mínimo de energia, M_1 ; (c) Eliminação da barreira energética. Sem mecanismos de estabilização, o sistema não apresenta estabilidade cinética; (d) Alguns sistemas passam por um mínimo de mais alta energia, M_2 , antes de atingir o mínimo absoluto. Os diagramas também levam em consideração a repulsão de Born para distâncias muito curtas. FONTE: (EVERETT, 1999). p. 10
- 2.3 Perda de graus de liberdade translacional devido à adição de uma partícula a um agregado. FONTE: (EVERETT, 1999) p. 12
- 2.4 Aumento de entropia na agregação. p. 13
- 2.5 Ilustração do efeito do aumento da temperatura do sistema sobre o número de agregados e seu tamanho. p. 13
- 2.6 Variação de entalpia em função da coordenada de reação, ξ . ΔH_{agg} é a variação de entalpia da agregação reversível e $E_{A,i}$ a energia de ativação para ($i = D$) a agregação direta, ($i = R$) a reação inversa e ($i = C$) para a coalescência. p. 18
- 4.1 Evolução temporal da concentração das espécies para diferentes ΔH . . . p. 26
- 4.2 Influência da temperatura sobre a concentração numérica. De baixo para cima os valores de ΔH são 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 e 1,2. Os diamantes mostram o valor de $\ln C_N$ em cada temperatura. As linhas pontilhadas são auxílio visual e as linhas sólidas foram obtidas por regressão linear. p. 27
- 4.3 Relação de $\ln C_N$ em função de $\ln K_E$ para $0,2 \leq K_E \leq 0,8$ e $C_T = 0.75$. p. 28

Sumário

1	Introdução	p. 6
1.1	Objetivos	p. 7
1.1.1	Objetivos Gerais	p. 7
1.1.2	Objetivos Específicos	p. 7
2	Fundamentação Teórica	p. 8
2.1	Coloides	p. 8
2.1.1	Definição de Coloide	p. 8
2.1.2	Propriedades físico-químicas	p. 8
2.1.3	Mecanismos de estabilização de coloides	p. 9
2.1.4	Espalhamento de Luz	p. 11
2.2	Agregação	p. 12
2.2.1	Variações de Entalpia e Entropia durante Agregação	p. 12
2.2.2	Supra-Agregação Indefinida	p. 13
2.2.3	Relação entre Termodinâmica e Espalhamento de Luz	p. 15
2.3	Cinética	p. 17
2.3.1	Cinética da Supra-Agregação Indefinida	p. 17
2.3.2	Coalescência	p. 18
2.3.3	Modelo Cinético para Supra-Agregação e Coalescência	p. 19
3	Metodologia	p. 22
3.1	Método Numérico	p. 22
3.1.1	Variação de Entalpia	p. 22
3.1.2	Temperatura	p. 22

3.1.3	Concentração Inicial de Monômero	p. 23
3.1.4	Erro por Truncamento	p. 23
3.2	Equipamentos	p. 24
3.3	Relação com Experimento	p. 24
4	Resultados e Discussão	p. 25
5	Conclusão	p. 29
	Apêndice A Programa <i>octamer_crossed_coalescence</i>	p. 30
	Referências Bibliográficas	p. 49

1 *Introdução*

Coloides são sistemas cujas dimensões são intermediárias entre sistemas molecularmente dispersos (soluções) e materiais *bulk*. São constituídos por uma fase dispersante e uma fase dispersa. Dependendo do estado de agregação das substâncias que constituem essas fases pode-se ter diferentes tipos de coloides. Como exemplos usuais pode-se citar fumaças, gelatinas, maionese entre outros.

A avaliação da estabilidade de dispersões coloidais não é uma atividade trivial e faz uso de uma vasta gama de técnicas. No entanto, de forma geral todas apresentam limitações como longo tempo de análise e/ou necessidade da modificação irreversível do estado inicial da amostra, aspectos não desejados no desenvolvimento de formulações.

A instabilidade inerente dos sistemas coloidais leva à coalescência das partículas dispersas, passando antes por uma etapa de supra-agregação que, em muitos casos, é reversível. Este processo de supra-agregação pode ser modelado termodinamicamente como uma interação de auto-associação indefinida.

O uso deste modelo aliado às informações obtidas por meio de técnicas de espalhamento de luz permitiu o desenvolvimento do método de espalhamento múltiplo de luz em temperatura variada por Luana A. Fiel e A. R. Pohlmann. Este método permite determinar propriedades termodinâmicas de dispersões coloidais de forma rápida e sem alterar o estado inicial da amostra.

O tratamento postula a existência de um equilíbrio rápido e reversível na agregação das partículas, seguido de uma etapa irreversível de coalescência. Porém, no sentido rigoroso do termo, o sistema não atinge uma situação de equilíbrio, o que poderia, portanto, invalidar o uso das relações termodinâmicas empregadas no estudo.

Os resultados obtidos, no entanto, estão em concordância com dados obtidos experimentalmente por outras técnicas. A hipótese para explicar o fato é que a supra-agregação e a coalescência são processos cujas barreiras energéticas têm valores muito diferentes. Consequentemente, os processos ocorreriam em escalas temporais muito distintas e seria adequado considerar que o sistema se encontra em equilíbrio na escala de tempo de

análise.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivos Gerais

O objetivo geral do presente trabalho é obter dados cinéticos e termodinâmicos sobre o processo de supra-agregação e coalescência de dispersões coloidais e encontrar evidências que permitam estudar a validade da hipótese de que a coalescência e a supra-agregação ocorrem em escalas temporais distintas.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Elaborar um modelo para descrever a cinética do processo de agregação coloidal e sua coalescência;
- Escrever um programa para a resolução das equações diferenciais da cinética dos fenômenos que monitore as concentrações das espécies em função do tempo;
- Avaliar os resultados obtidos numericamente, comparando-os com dados obtidos experimentalmente e com dados termodinâmicos teóricos obtidos pelo modelo de supra-agregação indefinida.

2 *Fundamentação Teórica*

2.1 Coloides

2.1.1 Definição de Coloide

Historicamente, o termo coloidal foi empregado originalmente para descrever sistemas de baixa difusibilidade e sem cristalinidade. Devido à semelhança destas propriedades com as apresentadas pela cola ($\kappa\acute{o}\lambda\lambda\alpha$, do grego) Thomas Graham passou a chamá-las de coloidais. (MAX. . . , 2012) Embora a origem do termo não tenha mais tanta relação com a ampla variedades de sistemas que designa, o termo continua sendo empregado para designar uma grande classe de sistemas com certas similaridades.

Sistemas coloidais existem em dimensões intermediárias entre sistemas molecularmente dispersos (soluções) e materiais *bulk* (como substâncias puras). Coloides são constituídos por uma fase dispersa finamente dividida e uniformemente distribuída em uma fase contínua. Os limites das dimensões da fase dispersa não são bem definidos, mas como regra geral pode-se dizer que ao menos uma das dimensões da partícula deve estar entre 10 \AA e $1 \mu\text{m}$. (EVERETT, 1999)

Sistemas coloidais podem ser dos mais diversos tipos como sistemas dispersos, suspensões, coloides macromoleculares, de associação, biocoloides, coloides múltiplos, entre outros. Neste trabalho é dedicada atenção especial à estabilidade de nanoemulsões estabilizadas por polímeros. (FIEL, 2010; FIEL et al., 2011)

2.1.2 Propriedades físico-químicas

A descrição termodinâmica da maioria dos sistemas considera apenas as contribuições de moléculas no interior da fase, desprezando os efeitos de superfície. Esta descrição é adequada para uma grande quantidade de sistemas químicos, mas ela não pode ser aplicada satisfatoriamente à coloides.

Por serem constituídos por pelo menos duas fases onde uma é formada por entidades

de dimensões diminutas, a razão entre a superfície e o volume toma proporções elevadas. Conseqüentemente, uma fração significativa das moléculas (tanto da fase contínua como da dispersa) se encontrará em regiões de não-homogeneidade e suas propriedades (como energia e conformação) diferirão das do *bulk* devido às interações de superfície. Desta forma, as propriedades do sistema como um todo serão diferentes das que qualquer um dos componentes tem em *bulk*.

Assim fica claro que efeitos de superfície desempenham um papel crucial nas propriedades de coloides. Uma vez que o aumento da superfície acarreta um aumento da energia livre do sistema devido à tensão interfacial (ou superficial), sistemas coloides tenderão a espontaneamente se aglomerar para minimizar sua área superficial e, assim, sua energia livre. Portanto, coloides são inerentemente instáveis do ponto de vista termodinâmico.

No entanto, caso haja algum mecanismo que ofereça uma barreira energética a ser vencida para a minimização da superfície o sistema pode se manter nesta configuração energética. Ou seja, se a velocidade de desestabilização for suficientemente baixa pode-se considerar que coloides são *cineticamente* estáveis, ou meta-estáveis. (MENGUAL et al., 1999a, 1999b)

2.1.3 Mecanismos de estabilização de coloides

Há, essencialmente, dois mecanismos que estabilizam coloides: por repulsão eletrostática e/ou espacial, ilustrados na Figura 2.1.

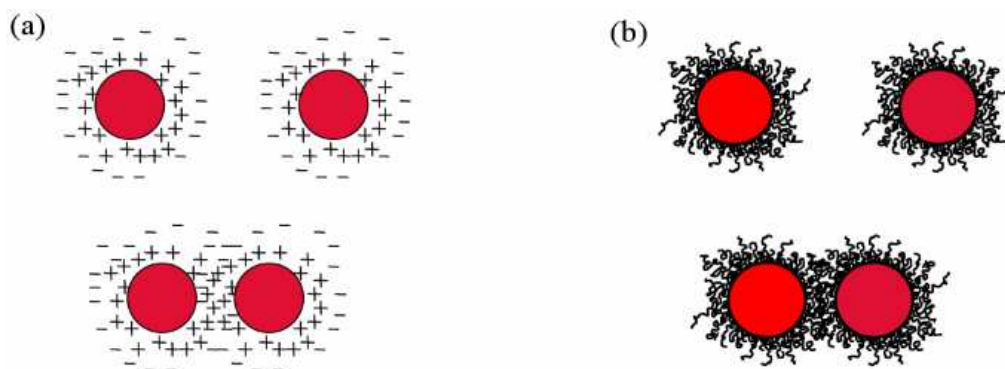


Figura 2.1: Mecanismos de estabilização de dispersões coloidais. (a) por repulsão eletrostática e (b) por impedimento espacial.

No primeiro mecanismo, as partículas dispersas são eletricamente carregadas (devido à, por exemplo, ionização de grupos presentes na superfície) e envoltas por uma dupla camada elétrica. Conforme duas dadas partículas se aproximam suas camadas elétricas passam a se repelir antes de estarem suficientemente perto para poder agregar. Desta forma, a repulsão coulômbica atua como uma barreira energética, impedindo a passagem

para o estado termodinâmico de maior estabilidade.

A estabilização estérea ocorre quando a partícula coloidal é envolta por um polímero protetor que pode estar ancorado ou adsorvido à partícula. Usualmente a cadeia polimérica se encontra em uma camada de adsorção não muito densa ao redor da partícula, extendendo-se também para a fase contínua. Conforme as partículas se aproximam as cadeias poliméricas começarão a se interpenetrar, tendo duas principais consequências: Primeiramente, na região de interpenetração ocorre um aumento local da densidade de segmentos poliméricos. Efeitos osmóticos farão com que o meio disperso difunda para a região, afastando as duas superfícies.

Além disso, ocorre a denominada *repulsão entrópica* (EVERETT, 1999). O dito aumento da concentração local dos segmentos restringe as cadeias poliméricas, efetivamente reduzindo o número de configurações que podem adotar. Como isto implica em uma diminuição de entropia, a aproximação das partículas envolve, neste aspecto, um aumento da energia livre, sendo assim termodinamicamente desfavorável. Ressalta-se que se esta variação de entropia for independente da temperatura o ganho de energia livre aumentará linearmente com o aumento da temperatura. Inicialmente isto é o que ocorre, porém para grandes variações de temperatura outros efeitos acabam por desestabilizar o coloide.

É possível elaborar diagramas que mostram a variação da energia livre em função da distância entre duas partículas coloidais. Dependendo dos constituintes do sistema e os mecanismos envolvidos na manutenção de sua estabilidade vários perfis são possíveis, como ilustrados na Figura 2.2.

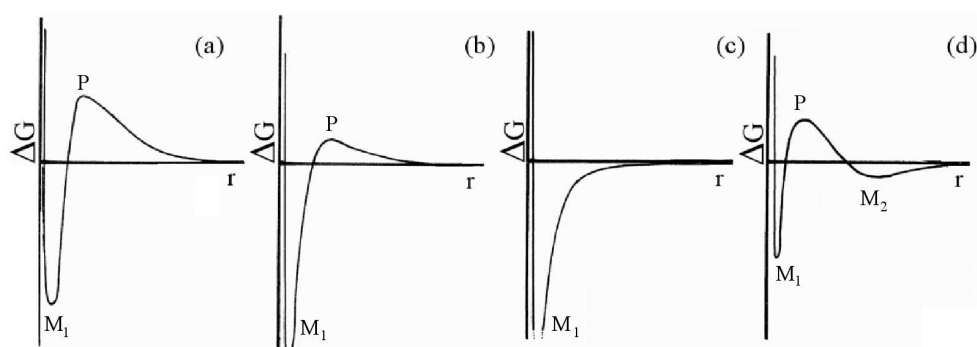


Figura 2.2: Possíveis perfis para a variação da energia livre (ΔG) em função da distância (r) entre duas partículas coloidais. (a) Separação e contato separados por uma alta barreira energética, P ; (b) Com diminuição da barreira energética, por diminuição da repulsão e/ou seu alcance, o sistema é capaz de atingir o mínimo de energia, M_1 ; (c) Eliminação da barreira energética. Sem mecanismos de estabilização, o sistema não apresenta estabilidade cinética; (d) Alguns sistemas passam por um mínimo de mais alta energia, M_2 , antes de atingir o mínimo absoluto. Os diagramas também levam em consideração a repulsão de Born para distâncias muito curtas. FONTE: (EVERETT, 1999).

Quando as partículas vencem a barreira energética P (caso exista), o sistema pode atingir o mínimo primário de energia, M_1 , num processo irreversível denominado *coalescência*. Sistemas que apresentam o mínimo secundário, M_2 , para maiores distâncias podem se aproximar de forma reversível, através do processo de *agregação*. Quando diversas partículas se agregam sucessivamente há a formação de supra-agregados.

2.1.4 Espalhamento de Luz

Dentre as propriedades das dispersões coloidais destaca-se o espalhamento de luz. Quando uma partícula de dimensões coloidais é atingida por radiação eletromagnética ela é sujeita a um campo elétrico que a polariza, induzindo um momento de dipolo elétrico e, dada a dimensão diminuta da partícula, toda ela é sujeita à essencialmente ao mesmo campo (partículas maiores apresentam efeito de interferência, e necessitam de tratamento mais elaborado, mas o princípio permanece o mesmo).

Conforme este campo oscila a magnitude da polarização induzida flutuará e é criado um dipolo oscilante. Dado que a massa dos núcleos atômico são ordens de grandeza maiores que a dos elétrons, pode-se considerar que a natureza oscilante do dipolo é fruto do movimento da densidade eletrônica no plano do campo elétrico da onda incidente, Este movimento da densidade eletrônica, por sua vez, produz um campo eletromagnético que irradia luz em todas as direções na mesma frequência da radiação incidente. (EVERETT, 1999)

As técnicas que lidam com o espalhamento de luz fazem uso de equipamentos que podem detectar a intensidade da luz que atravessa o sistema e/ou aquela que é retroespalhada para diferentes ângulos, conforme a geometria do sistema. Dependendo da natureza do sistema e do grau de sofisticação do experimento uma diversa gama de propriedades das dispersões podem ser determinadas.

A luz retroespalhada (do inglês, *backscattered*, BS) é proporcional ao inverso da raiz quadrada do caminho livre médio que o fóton percorre, l^* , como mostra a Equação 2.1 (MENGUAL et al., 1999a, 1999b):

$$BS \sim (l^*)^{-\frac{1}{2}} = \left[\frac{3\phi (1-g)Q_s}{2d} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.1)$$

onde ϕ é a fração volumétrica de partículas, d é o diâmetro médio das partículas, g é um fator de assimetria e Q_s é o fator de eficiência de espalhamento.

2.2 Agregação

2.2.1 Variações de Entalpia e Entropia durante Agregação

As partículas coloidais se deslocam na fase dispersa através de movimento Browniano e, ao colidirem, podem se agregar espontaneamente, formando oligômeros.

Nos sistemas que apresentam estabilização estérea a formação de oligômeros envolve necessariamente que a camada do polímero (ou surfactante) protetor seja deformada (ou destruída inteiramente). Como esta camada se encontra originalmente em sua forma mais estável, sua deformação elástica é um processo entalpicamente desfavorável e, assim, endotérmico.(FLETCHER; HORSUP, 1992)

Como a agregação ocorre espontaneamente e é desfavorecida pela variação de entalpia, deve ocorrer com aumento de entropia. Uma visão simplificada do processo é ilustrada na Figura 2.3, e mostra que a agregação ocorre com diminuição dos número de graus de liberdade translacional do sistema e, assim, com diminuição de entropia, o que aparentemente contradiz a conclusão anterior.

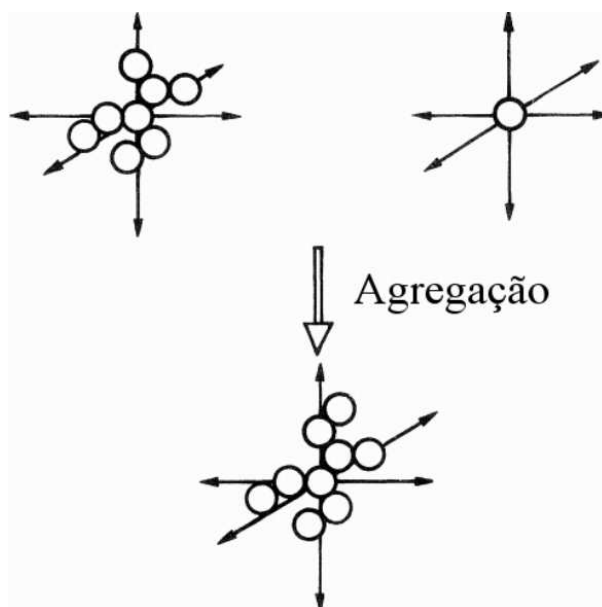


Figura 2.3: Perda de graus de liberdade translacional devido à adição de uma partícula a um agregado. FONTE: (EVERETT, 1999)

Esta é, portanto, uma visão incompleta do fenômeno. Há também a interação das cadeias poliméricas que estabilizam as partículas. A mistura de cadeias poliméricas em um solvente não-polimérico ocorre com aumento de entropia, como equacionado pela Teoria de Flory-Huggins.(HIEMENZ, 1984) Quando duas dadas partículas envoltas por cadeias poliméricas se aproximarem, ocorreria maior interação entre elas do que entre elas e o solvente, e, portanto, a entropia diminuiria. No entanto, se ao menos uma fração

das cadeias poliméricas tiver mobilidade para deixar a vizinhança da partícula, ela pode interagir com o solvente e, assim, aumentar a entropia. A Figura 2.4 ilustra este processo.

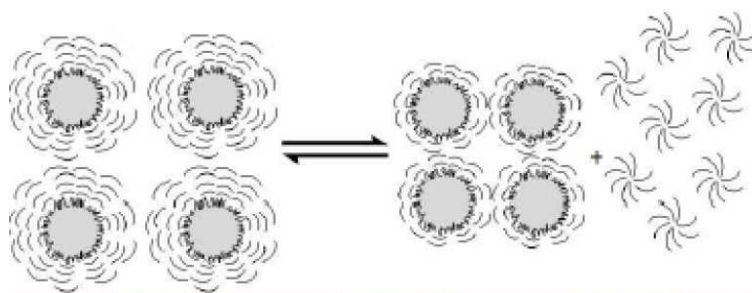


Figura 2.4: Aumento de entropia na agregação.

Assim, como mostra a Figura 2.5, o aumento de temperatura leva ao aumento espontâneo do tamanho médio dos agregados e, portanto, diminuição da concentração numérica de espécies presentes.

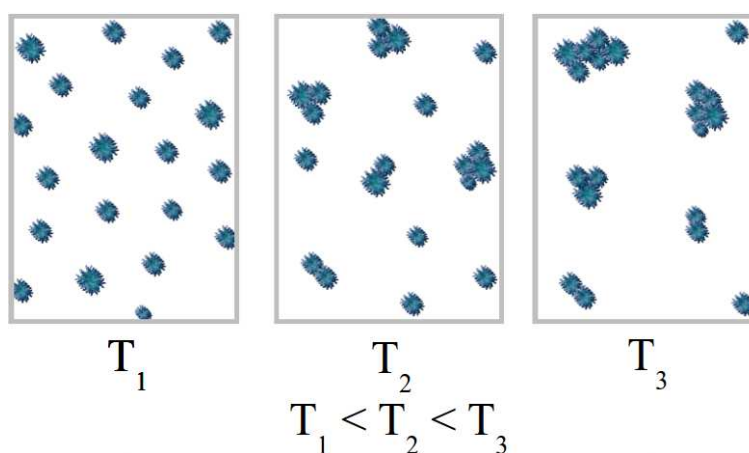


Figura 2.5: Ilustração do efeito do aumento da temperatura do sistema sobre o número de agregados e seu tamanho.

2.2.2 Supra-Agregação Indefinida

Considere agora um sistema coloidal que apresente o fenômeno de supra-agregação (como na Figura 2.2 (d)), porém que não sofra coalescência. O sistema atingirá equilíbrio termodinâmico e será composto por partículas isoladas (monômeros) e agregados de diferentes tamanhos (oligômeros).

O modelo de auto-associação indefinida (MARTIN, 1996) pode ser aplicado a este tipo de sistema para elucidar a termodinâmica envolvida. O fenômeno é representado pelos seguintes equilíbrios sucessivos.



Onde A_i representa o agregado composto por i partículas, para $i \in \mathbb{N}, i \geq 2$ (e A_1 representa o monômero). Por clareza e simplicidade são consideradas apenas as agregações decorridas das colisões binárias envolvendo ao menos um monômero. Tal simplificação é possível uma vez que, para uma descrição termodinâmica adequada não é relevante o mecanismo de formação de cada espécie.

As constantes termodinâmicas destes equilíbrios podem ser expressas, respectivamente, pelas seguintes equações:

$$\begin{aligned}
K_2 &= \frac{[A_2]}{[A_1]^2} \quad \therefore [A_2] = K_2[A_1]^2 \\
K_3 &= \frac{[A_3]}{[A_2][A_1]} = \frac{[A_3]}{K_2[A_1]^3} \quad \therefore [A_3] = K_2K_3[A_1]^3 \\
&\vdots \\
K_i &= \frac{[A_i]}{[A_{i-1}][A_1]} = \frac{[A_i]}{(K_2K_3\dots K_{i-1})[A_1]^i} \quad \therefore [A_i] = [A_1]^i \prod_{j=2}^i K_j
\end{aligned} \tag{2.3}$$

onde $[A_i]$ indica a concentração molar da i -ésima espécie.

Define-se a concentração numérica pela Equação 2.4:

$$C_N = [A_1] + [A_2] + [A_3] + \dots + [A_{i-1}] + [A_i] \tag{2.4}$$

E define-se a concentração total de espécies, C_T , invariável no tempo, como a concentração inicial do monômero:

$$\begin{aligned}
C_T &= [A_1] + 2[A_2] + 3[A_3] + \dots + (i-1)[A_{i-1}] + i[A_i] \\
&= [A_1](1 + 2K_2[A_1] + 3K_2K_3[A_1]^2 + \dots + iK_2K_3\dots K_{i-1}[A_1]^{i-1})
\end{aligned} \tag{2.5}$$

Caso a variação de energia livre de cada etapa de agregação seja igual as demais (ou suficientemente próximas) então todas as constantes de equilíbrio da Equação 2.3 serão

iguais. A esta aproximação denominamos o modelo isodésmico. E define-se:

$$K_E = K_2 = K_3 = \dots = K_i \quad (2.6)$$

Tem-se que para $[A_1]K_E < 1$ as Equações 2.4 e 2.5 podem ser resolvidas por expansão em séries infinitas, obtendo-se as Equações 2.7 e 2.8, respectivamente.

$$C_N = \frac{[A_1]}{1 - K_E[A_1]} \quad (2.7)$$

$$C_T = \frac{[A_1]}{(1 - K_E[A_1])^2} \quad (2.8)$$

E pode-se, após algum algebrismo, mostrar que a razão entre as concentrações numérica e total é

$$\phi = \frac{C_N}{C_T} = \frac{-1 + \sqrt{4K_EC_T + 1}}{2K_EC_T} \quad (2.9)$$

que corresponde ao coeficiente osmótico, ϕ .

Para pequenas variações de C_N tem-se que:

$$\ln K_E \propto -\ln C_N \quad (2.10)$$

2.2.3 Relação entre Termodinâmica e Espalhamento de Luz

A variação da energia livre de Gibbs padrão de um processo realizado à temperatura e pressão constantes é

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.11)$$

onde ΔH° é a variação padrão de entalpia e ΔS° é a variação padrão de entropia do processo e T a temperatura absoluta do sistema. ΔG° se relaciona com a constante termodinâmica do equilíbrio:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (2.12)$$

onde R é a constante dos gases perfeitos e K a constante termodinâmica do equilíbrio químico.

A dependência da constante de equilíbrio com a temperatura é descrita pela equação

de van't Hoff (Equação 2.13):

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (2.13)$$

A integral definida desta equação diferencial entre duas temperaturas, T_1 e T_2 , suficientemente próximas permite assumir que a variação de entalpia será insensível à mudança de temperatura e tem-se a Equação 2.14:

$$\ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2.14)$$

E, desta forma, métodos experimentais que permitam a determinação da relação K_2/K_1 podem ser empregados para estimar grandezas termodinâmicas relevantes.

De acordo com a Equação 2.1, a intensidade de BS é dependente do caminho livre médio que um fóton pode percorrer, l^* . Este último, por sua vez, é dependente do número de supra-agregados presentes, ou seja, relacionado à C_N . Em sistemas em que o monômero apresenta simetria esférica (como nanocápsulas), é razoável supor que os agregados não terão preferência por nenhuma geometria específica, de forma que pode-se assumir que $(1 - g) \approx 1$. E, supondo também, que Q_s é pouco afetado pelo perfil da distribuição de tamanho de oligômeros, tem-se que

$$l^* \sim C_N^{-\frac{1}{3}}$$

e, da Equação 2.1:

$$BS \sim C_N^{\frac{1}{6}} \quad (2.15)$$

Combinando as Equações 2.10 e 2.15 obtém-se a Equação 2.16:

$$\ln BS \propto \frac{1}{6} \ln C_N = B - A' \ln K_E \quad (2.16)$$

onde A' é uma constante positiva de proporcionalidade.

Desta forma pode-se concluir que há uma relação linear entre a constante de equilíbrio e a intensidade do retroespalhamento da luz dentro das suposições que $[A_1]K_E < 1$, que o número de supra-agregados não varia muitas ordens de grandeza e que a distribuição espacial destes supra-agregados é uniforme.

A variação da temperatura do sistema muda a distribuição das populações dos supra-

agregados (mudando também o valor de C_N) e, conseqüentemente, haverá uma mudança no sinal de BS . Para duas temperaturas, T_2 e T_1 , a razão das constantes de equilíbrio nas mesmas (K_{E2}/K_{E1}) é dada por:

$$\ln \frac{BS_2}{BS_1} = -A' \ln \left(\frac{K_{E2}}{K_{E1}} \right) \quad (2.17)$$

onde BS_i é a intensidade de BS na temperatura i .

A equação de van't Hoff (Equação 2.13) relaciona a influência da temperatura sobre a constante de equilíbrio, de forma que dentro das considerações mencionadas, a intensidade do retroespalhamento se relaciona com a variação de entalpia do processo, conforme descreve a Equação 2.18:

$$\ln \frac{BS_2}{BS_1} = A' \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2.18)$$

Ou, alternativamente, pode-se relacionar de forma análoga a concentração numérica das espécies:

$$\ln \frac{C_{N_2}}{C_{N_1}} = A' \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2.19)$$

2.3 Cinética

2.3.1 Cinética da Supra-Agregação Indefinida

O modelo mencionado (MARTIN, 1996) considera a termodinâmica de um processo de supra-agregação indefinido, isto é, não há limite para o tamanho dos supra-agregados formados. E, como dito, por se tratar de uma descrição termodinâmica não faz distinção do processo que leva à formação dos agregados.

Para obter dados sobre a cinética dos processos deve-se avaliar a evolução temporal das concentrações das espécies envolvidas. Além disso, deve-se considerar o mecanismo que leva à formação de cada um dos agregados.

Assim, além dos processos descritos pela Equação 2.2 deve-se considerar também as demais reações bimoleculares, ilustradas na Equação 2.20:



onde $k_{D(i+j)}$ e $k_{I(i+j)}$ são, respectivamente, as constantes cinéticas das reações diretas e inversas da reação.

E as equações cinéticas que regem estes processos (desprezando a coalescência) envolvendo monômeros e dímeros são

$$\begin{aligned} \frac{d[A_1]}{dt} &= -2k_{D(2)}[A_1]^2 + 2k_{I(2)}[A_2] - \sum_{i=2}^{\infty} k_{D(i+1)}[A_1][A_i] + \sum_{i=3}^{\infty} k_{I(i)}[A_i] \\ \frac{d[A_2]}{dt} &= k_{D(2)}[A_1]^2 - k_{I(2)}[A_2] - \sum_{i=1}^{\infty} (1 + \delta_{i2})(k_{D(i+2)}[A_2][A_i]) + \sum_{i=1}^{\infty} k_{I(i)}[A_i] \\ &\vdots \end{aligned} \quad (2.21)$$

onde δ_{ij} é o delta de Kronecker. E sucessivamente para oligômeros de maior tamanho.

2.3.2 Coalescência

Devido à sua inerente instabilidade termodinâmica, dispersões coloidais não serão capazes de, no sentido rigoroso do termo, atingir o equilíbrio, pois os agregados formados podem coalescer irreversivelmente. Uma das consequências é que o valor de C_T diminui.

Além disso, há também a influência da temperatura. Além de afetar o equilíbrio da agregação (um fenômeno endotérmico), ela também afeta a constante cinéticas das agregação e da coalescência.

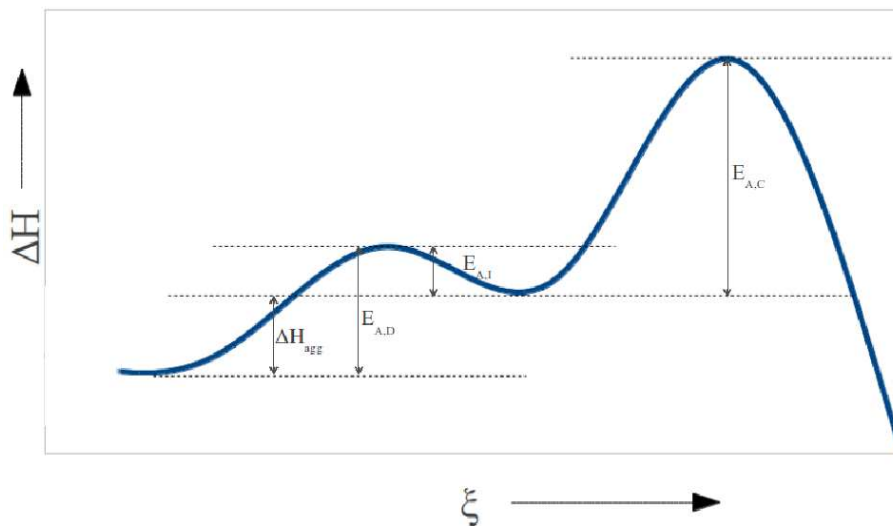


Figura 2.6: Variação de entalpia em função da coordenada de reação, ξ . ΔH_{agg} é a variação de entalpia da agregação reversível e $E_{A,i}$ a energia de ativação para ($i = D$) a agregação direta, ($i = R$) a reação inversa e ($i = C$) para a coalescência.

A Figura 2.6 ilustra as variações de entalpia e as energias de ativação envolvidas. Ela

mostra também que a diferença entre as energias de ativação da reação direta e inversa de agregação depende essencialmente do valor de ΔH_{agg} :

$$E_{A,D} = E_{A,I} + \Delta H_{agg} \quad (2.22)$$

A relação entre a energia de ativação e a constante cinética propriamente é expressa pela equação de Arrhenius:

$$k_i = Ae^{\left(-\frac{E_{A,i}}{RT}\right)} \quad (2.23)$$

2.3.3 Modelo Cinético para Supra-Agregação e Coalescência

O conjunto de equações que rege a evolução temporal da concentração das espécies é complexo e não possui solução analítica. Elas podem, no entanto, ser resolvidas por métodos numéricos.

Métodos numéricos são finitos por natureza e não são capazes de modelar as equações (Equação 2.21) indefinidamente. Assim, para modelar o processo de coalescência são feitas algumas considerações. Além disso, a complexidade do problema deve ser contornada pelo uso de algumas aproximações:

1. Os sistemas são constituídos originalmente ($t_0 = 0$) unicamente por monômeros ($[A_1](t_0) = C_T(t_0) = C_N(t_0)$);
2. A colisão bimolecular de duas entidades pode levar à formação de um oligômero. Colisões trimoleculares (ou de maior ordem) não são consideradas, uma vez que são pouco prováveis. Suas contribuições, se alguma, são desprezadas;
3. Todos os oligômeros podem ser quebrados, formando espécies menores. Por serem as mais prováveis, considerada-se apenas as quebras que formam apenas duas espécies, o que também simplifica os cálculos.
4. É necessário limitar o sistema à formação de um oligômero máximo. Dentro da consideração que $[A_1]K_E < 1$ o sistema favorece maior fração de oligômeros pequeno. Por isso escolheu-se arbitrariamente octômeros como o oligômero limitante;
5. O erro associado ao truncamento pode ser estimado por comparando a expansão em série infinita do modelo termodinâmico com similiar expansão truncada em octômeros;

6. Todas as constantes cinéticas das reações diretas são iguais ($k_D = k_{D(i+j)}, \forall i, j \in \mathbb{N}, i + j \leq 8$) e, de forma similar, para as reações inversas (k_I);
7. Todos os oligômeros podem coalescer irreversivelmente. A constante cinética deste processo, k_C , é a mesma para todos os oligômeros. O fenômeno de coalescência é muito mais lento que o de agregação ($k_C \ll k_D$);
8. A constante termodinâmica dos equilíbrios é calculada pela razão das constantes cinéticas ($K_E = k_D/k_I$);
9. Como mostram as Equações 2.23 e 2.13, o sistema é influenciado fortemente pela temperatura. Além disso, é necessário avaliar o sistema em mais do que apenas uma temperatura (vide Equação 2.18). Assim o modelo deve permitir variar a temperatura do sistema. Isto é incorporado no cálculo das constantes cinéticas.

Considerando o exposto, o modelo é representado pelo equilíbrio:



onde A_0 indica a espécie que sofreu coalescência.

E o sistema de equações que rege o modelo é, na notação de Newton para a diferenciação com respeito ao tempo:

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{[A_1]} = -k_D \sum_{i=1}^7 (1 + \delta_{i1}) [A_1][A_i] + \sum_{i=2}^8 (1 + \delta_{i2}) [A_i] \\ \dot{[A_2]} = k_D [A_1]^2 - k_I [A_2] - k_D \sum_{i=1}^6 (1 + \delta_{i2}) [A_2][A_i] + k_I \sum_{i=3}^8 (1 + \delta_{i4}) [A_i] - k_C [A_2] \\ \dot{[A_3]} = k_D [A_1][A_2] - k_I [A_3] - k_D \sum_{i=1}^5 (1 + \delta_{i3}) [A_3][A_i] + k_I \sum_{i=4}^8 (1 + \delta_{i6}) [A_i] - k_C [A_3] \\ \dot{[A_4]} = k_D ([A_1][A_3] + [A_2]^2) - k_I [A_4] - k_D \sum_{i=1}^4 (1 + \delta_{i4}) [A_4][A_i] + k_I \sum_{i=5}^8 (1 + \delta_{i8}) [A_i] - k_C [A_4] \\ \dot{[A_5]} = k_D ([A_1][A_4] + [A_2][A_4]) - k_I [A_5] - k_D \sum_{i=1}^3 [A_5][A_i] + k_I \sum_{i=6}^8 [A_i] - k_C [A_5] \\ \dot{[A_6]} = k_D ([A_1][A_5] + [A_2][A_4] + [A_3]^2) - k_I [A_6] - k_D \sum_{i=1}^2 [A_6][A_i] + k_I \sum_{i=7}^8 [A_i] - k_C [A_6] \\ \dot{[A_7]} = k_D ([A_1][A_6] + [A_2][A_5] + [A_3][A_4]) - k_I [A_7] - k_D [A_7][A_1] + k_I [A_8] - k_C [A_7] \\ \dot{[A_8]} = k_D ([A_1][A_7] + [A_2][A_6] + [A_3][A_5] + [A_4]^2) - k_I [A_8] - k_C [A_8] \end{array} \right. \quad (2.25)$$

E o problema de valor inicial associa ao sistema um conjunto de condições iniciais é:

$$\left\{ \begin{array}{l} [A_1](t_0) = C_T(t_0) \\ [A_2](t_0) = 0 \\ \vdots \\ [A_8](t_0) = 0 \end{array} \right. \quad (2.26)$$

As constantes cinéticas são calculadas como descrito pela Equação 2.23:

$$k_D = A_D e^{-\left(\frac{E_{A,I} + \Delta H_{agg}}{RT}\right)} \quad k_I = A_I e^{-\left(\frac{E_{A,I}}{RT}\right)} \quad k_C = A_C e^{-\left(\frac{E_{A,C}}{RT}\right)} \quad (2.27)$$

Adota-se aqui o uso de unidade reduzidas (isto é, $R = 1$) e faz-se mais algumas aproximações:

- $A_D = A_I = A_C = 1$;
- $E_{A,I} = 1$;
- $E_{A,C} = 12 - \Delta H_{agg}$.

e usa-se o valor ΔH_{agg} como variável.

Embora este sistema seja muito mais simples que as Equações 2.21, ele também precisa ser solucionado por métodos numéricos. Sistemas de Equações Diferenciais Ordinárias (EDO), como o 2.25, podem ser resolvidos pelos mesmos métodos que são empregados para resolver EDO numericamente.

Uma das ditas famílias de métodos para a resolução numérica de EDO são os métodos de Runge-Kutta (RK). Estes métodos são facilmente programáveis, possuem alta estabilidade e se auto iniciam, dispensando o uso de outros métodos. Suas principais desvantagens em relação a outros métodos são que seu custo computacional é maior e que a estimativa do erro local não é simples de se obter. (PRESS et al., 1992)

3 *Metodologia*

Com as considerações e empregando as aproximações expostas, elaborou-se um programa para a resolução das Equações 2.25 pelo método de Runge-Kutta de quarta ordem. O código em FORTRAN 77 (NYHOFF; LEESTMA, 1988) é apresentado integralmente no Apêndice A.

O programa calcula os valores das constantes cinéticas para os valores definidos de ΔH e Temperatura e monitora as concentrações das espécies ao longo do tempo.

3.1 Método Numérico

3.1.1 Variação de Entalpia

A variação de entalpia regula fortemente a estabilidade termodinâmica do sistema, como ilustrado pela Figura 2.6. Além disso também influencia na estabilidade cinética, como mostrado pela Equação 2.27. Este é, portanto, talvez o mais importante parâmetro envolvido no cálculo e também experimentalmente. (FIEL, 2010)

Cada formulação de dispersão coloidal tem composições características e agentes estabilizadores distintos. Conseqüentemente, suas estabilidades serão distintas, o que é refletido, entre outros aspectos, pela variação de entalpia da agregação.

Para fins de cálculos é escolhido um valor para ΔH que é mantido fixo, representando um único sistema que é submetido à variações de temperatura.

Foram estudados cinco valores para ΔH : 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 e 1,2. Estes valores foram escolhidos por representarem sistemas com diferentes estabilidades e para avaliar o comportamento de $A'\Delta H$, que pode ser comparado com dados experimentais.

3.1.2 Temperatura

Cada uma das formulações é submetida à variações de temperatura. Partindo das condições iniciais definidas pela Equação 2.26 o sistema é mantido por 30 unidades de

tempo sob 1 unidade de temperatura. Após estes período a temperatura é aumentada em 0.05 e permanece nesta nova temperatura por 15 unidades de tempo. Isto é repetido até que a temperatura torne-se 1.20.

Após as etapas de aquecimento o sistema é resfriado de forma análoga. Isto é, a temperatura é reduzida em 0.05 e permanece na nova temperatura por 15 unidades de tempo. A temperatura é então reduzida novamente. Isto é realizado sucessivamente até que a temperatura retorne a inicial ($T=1$).

Para que se possa avaliar a histerese que o sistema sofre o sistema é submetido a este ciclo um total de duas vezes.

Estas temperaturas foram escolhidas para que se aproximassem das empregadas experimentalmente no método do espalhamento múltiplo de luz em temperatura variada. (FIEL, 2010) Neste método a temperatura é variada de 23 a 56 ° C, o que equivale a um aumento de aproximadamente 10% na temperatura absoluta do sistema.

Optou-se por realizar cálculos em temperaturas de até 20% maior que a inicial para que se pudesse avaliar a influência do estresse térmico sobre o sistema.

3.1.3 Concentração Inicial de Monômero

A concentração inicial de monômeros foi escolhida como sendo $[A_i](t_0) = 0.75u.a..$ Este valor foi escolhido para garantir que a condição para expansão em séries sempre foi cumprida, *i.e.*, $[A_1]K_E < 1$. O valor específico desta grandeza não influencia dramaticamente o comportamento geral dos sistemas e por esta razão não foi variado.

3.1.4 Erro por Truncamento

O modelo termodinâmico (MARTIN, 1996) considera a supra-agregação indefinida. Porém o cálculo executado considera a formação máxima de octâmeros.

O erro relativo associado ao truncamento é expresso por:

$$E_{rel} = \frac{|\sum_{i=1}^8 (ix^i) - \frac{x}{(1-x)^2}|}{\frac{x}{(1-x)^2}} 100\% \quad (3.1)$$

onde $x = K_E[A_1]$.

3.2 Equipamentos

Os cálculos foram realizados em um *netbook* ACER® Aspire one 752® com processador Intel® Celeron® 743 (1.3 GHz).

Tipicamente cada cálculo necessitava de cerca de um minuto para ser executado.

O tratamento de dados foi realizado ou pelo meio de scripts desenvolvidos ou pelo uso do programa *Grace*.(GRACE, 1998-2000)

3.3 Relação com Experimento

Experimentalmente avalia-se a relação do logaritmo natural do retroespalhamento de luz em função do inverso da temperatura e, por meio de regressão linear obtem-se o valor de $A'\Delta H$ (vide Equação 2.17).

O método numérico desenvolvido não permite determinar o valor de BS , que é determinado experimentalmente, mas pode-se avaliar a C_N devido à Equação 2.15. A comparação com o experimento é feito pela análise do valor $A'\Delta H$, obtido pela regressão linear de $\ln C_N$ (computacionalmente) ou $\ln BS$ (experimentalmente), que é um dado relativo à estabilidade relativa das formulações, como mostram as equações 2.18 e 2.19. Experimentalmente constata-se que quanto maior o valor de $A'\Delta H$ mais instável é a formulação.

4 *Resultados e Discussão*

A evolução temporal das concentrações das espécies para os diferentes valores de ΔH esta registrada na Figura 4.1.

Primeiramente, no instante inicial, o sistema está fora de equilíbrio, pois há apenas monômeros. Rapidamente ocorre agregação das espécies e o sistema chega em uma situação de equilíbrio cinético caracterizado por $[\dot{A}_i] \sim 0$, para $1 \leq i \leq 8$, que pode ser constatado graficamente. Quando este equilíbrio é perturbado por variação da temperatura o novo equilíbrio é atingido muito rapidamente.

Verifica-se que ao longo de todo o tempo (e, portanto, para todas as temperaturas) há majoritariamente presença de monômeros e que quanto maior o tamanho dos oligômeros menor é sua concentração relativa. Como a agregação é endotérmica, verifica-se que o aumento da temperatura leva à diminuição de $[A_1]$ e aumento da quantidade dos oligômeros. A concentração total das espécies, C_N , segue a mesma tendência que a concentração de monômeros, uma vez que esta é a espécie presente em maior quantidade.

A quantidade de material coalescido depende fortemente da temperatura. Como pode-se ver nas Figuras 4.1d, 4.1f e 4.1h, antes do aquecimento do sistema a coalescência é quase desprezível, apenas com o aquecimento e a formação de oligômeros maiores que ocorre coalescência de quantidades apreciáveis. Conforme o sistema atinge temperaturas elevadas ocorre rápido aumento da quantidade de material coalescido, que chega a ser comparável à concentração de tetrâmeros.

As Figuras 4.1d, 4.1f e 4.1h mostram que quanto maior o valor de ΔH maior a quantidade de material coalescido e, portanto, mais instável é o sistema. Por outro lado, quanto maior o valor ΔH , maior é o valor de C_N e, portanto, mais o sistema favorece maiores quantidade de oligômeros menores. Ou seja, quanto maior o valor de ΔH , mais fácil é a coalescência de um dado agregado, mas mais difícil é a formação deste agregado em primeiro lugar, de acordo com o ilustrado na Figura 2.6. Assim, a energia de ativação da coalescência domina mais fortemente o fenômeno do que a concentração de espécies que possam coalescer.

Os valores de $\ln C_N$ para o inverso da temperatura para todos os ΔH 's são mostrados

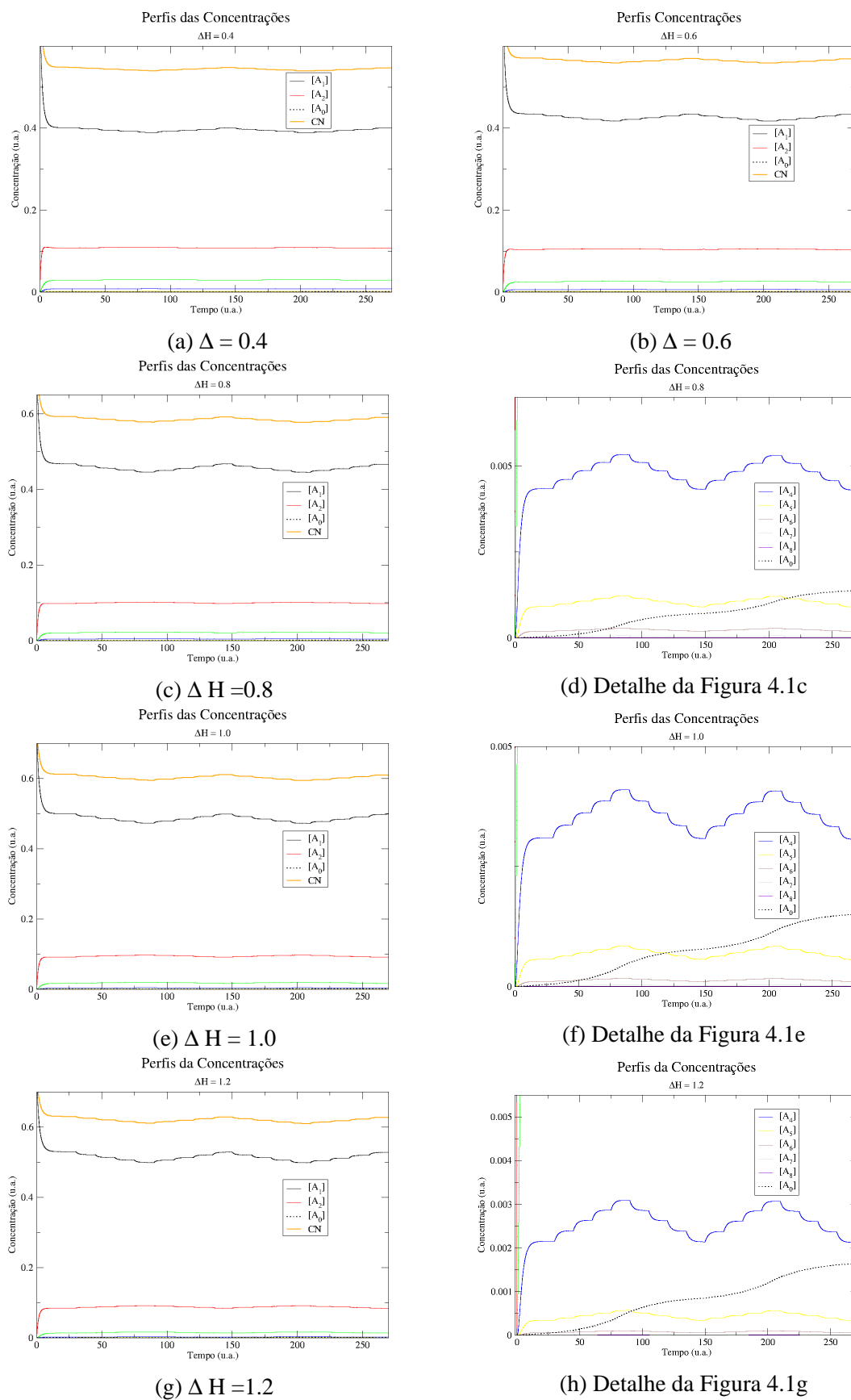


Figura 4.1: Evolução temporal da concentração das espécies para diferentes ΔH .

na Figura 4.2.

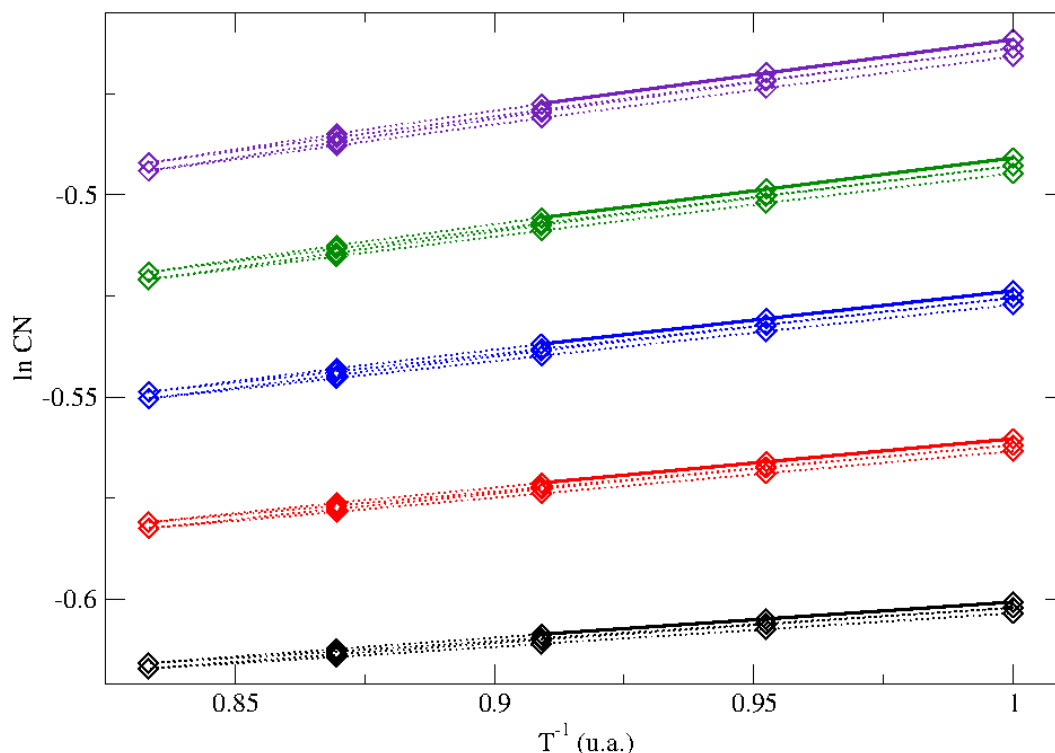


Figura 4.2: Influência da temperatura sobre a concentração numérica. De baixo para cima os valores de ΔH são 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 e 1,2. Os diamantes mostram o valor de $\ln C_N$ em cada temperatura. As linhas pontilhadas são auxílio visual e as linhas sólidas foram obtidas por regressão linear.

A Figura 4.2 mostra, assim como a Figura 4.1, que com o aumento da temperatura ocorre uma diminuição de C_N e que com o retorno à temperatura mais baixa C_N aumenta porém para um valor mais baixo que o original. Este fenômeno de histerese é mais facilmente visualizado na Figura 4.2.

Experimentalmente determina-se a estabilidade relativa das formulações das nanoe-mulsões por meio do parâmetro $A'\Delta H$, obtido pela regressão linear da dependência de $\ln BS$ com T^{-1} . (FIEL, 2010)

Equivalentemente, a regressão linear foi realizada apenas com as três primeiras temperaturas mais baixas ($T = 1,00; 1,05$ e $1,10$ u.a.). Estas regressões também são representadas na Figura 4.2 e seus parâmetros são sumarizados na Tabela 4.1

O coeficiente angular das regressões lineares é $A'\Delta H$. Verifica-se que o aumento de ΔH leva a um aumento do coeficiente angular. No entanto, este aumento não é linear, como seria esperado. Esta divergência é atribuída à limitação da aproximação realizada na Equação 2.10. Como mostra a Figura 4.3, conforme o valor de $\ln K_E$ torna-se mais negativo mais se afasta da situação em que é válida a Equação 2.10. O valor de $\ln K_E$ é tanto mais negativo quanto maior o valor de ΔH . E, de fato, constata-se que a divergência

Tabela 4.1: Regressões Lineares.

ΔH	Regressão Linear	R^2
0.4	$y = -0.68843 + 0.08773x$	0.9999716
0.6	$y = -0.68011 + 0.11978x$	0.9999664
0.8	$y = -0.66838 + 0.14465x$	0.9999533
1.0	$y = -0.65353 + 0.16268x$	0.9999328
1.2	$y = -0.63596 + 0.17438x$	0.9999038

de $A'\Delta H$ do esperado aumenta com o aumento de ΔH .

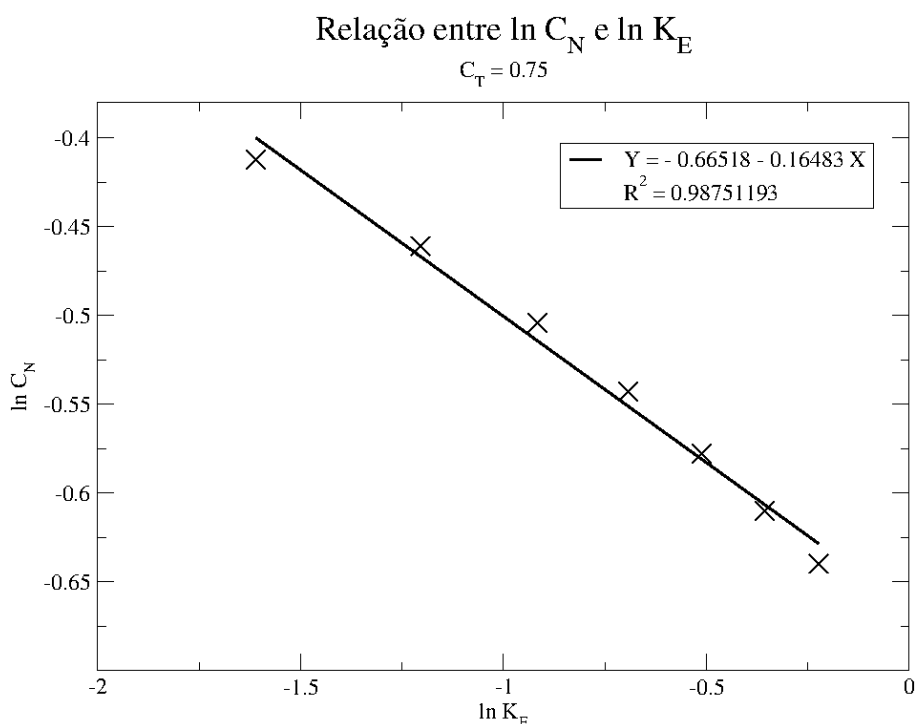


Figura 4.3: Relação de $\ln C_N$ em função de $\ln K_E$ para $0,2 \leq K_E \leq 0,8$ e $C_T = 0.75$.

Como o método experimental não permite a determinação do valor absoluto de ΔH , é impossível uma comparação quantitativa. Consta-se que o comportamento dos sistemas calculados é o mesmo que os obtidos experimentalmente: sistemas mais instáveis apresentam maiores $A'\Delta H$. (FIEL, 2010)

Em todos os cálculos realizados o erro associado ao truncamento, calculado pela Equação 3.1, ficou entre $3,1557 \cdot 10^{-4}$ e $2,4892 \cdot 10^{-2}$ %. Este resultado indica que dentro das condições empregadas não há necessidade de se considerar a formação de oligômeros maiores que octâmeros.

5 *Conclusão*

Estudou-se um modelo numérico finito para modelar a cinética de supra-agregação indefinida seguida de coalescência para dispersões coloidais. Este modelo foi empregado para estudar sistemas de nanoemulsões e dar suporte a dados obtidos experimentalmente.

Experimentalmente, o espalhamento múltiplo de luz em temperatura variada permite determinar a estabilidade relativa de dispersões coloidais de forma rápida e sem alterar a condição inicial da amostra. Para obter estes resultados, o método postula a existência de um rápido equilíbrio reversível de supra-agregação seguido de coalescência irreversível. Estes processos ocorreriam em escalas temporais muito diferentes devido à uma grande diferença entre suas energias de ativação e, desta forma, seria adequado o uso das relações termodinâmicas clássicas empregadas. Embora os resultados obtidos sejam qualitativamente equivalentes aos obtidos por outros métodos analíticos consagrados, a limitação da factibilidade dos experimentos não permite avaliar a validade das aproximações e considerações realizadas.

Os resultados obtidos numericamente para a estabilidade relativa de diferentes sistemas segue o mesmo comportamento que é constatado experimentalmente. Os resultados numéricos mostram também que o sistema reage às perturbações do equilíbrio de forma rápida, atingindo em pouco tempo uma situação denominada de cineticamente estável. Por esta razão, o uso de relações termodinâmicas válidas para situações de equilíbrio podem ser empregadas satisfatoriamente nestas condições.

Assim pode-se concluir que as aproximações empregadas no espalhamento múltiplo de luz em temperatura variada são adequadas para a análise.

Conclui-se também que um sistema relativamente complexo pode ser estudo de forma razoavelmente simples, fazendo o uso de algumas simplificações e aproximações. O erro associado à estas aproximações e ao fato de se empregar um método finito para calcular as propriedades termodinâmicas é muito baixo.

APÊNDICE A

Programa

octamer_crossed_coalescence

```
PROGRAM octamer_crossed_coalescence
```

```

c      A1 + A1 <-> A2
c      A1 + A2 <-> A3
c      A2 + A2 <-> A4
c      A2 + A3 <-> A5
c      A2 + A4 <-> A6
c      A2 + A5 <-> A7
c      A2 + A6 <-> A8
c      A1 + A3 <-> A4
c      A3 + A3 <-> A6
c      A3 + A4 <-> A7
c      A1 + A4 <-> A5
c      A4 + A4 <-> A8
c      A1 + A5 <-> A6
c      A1 + A6 <-> A7
c      A1 + A7 <-> A8
c
c      An --> A0 , n>1

```

```
implicit none
```

```
double precision cA1(0:100000), cA0(0:100000)
```

```
double precision cA2(0:100000), cA0_2(0:100000)
```

```
double precision cA3(0:100000), cA0_3(0:100000)
```

```
double precision cA4(0:100000), cA0_4(0:100000)
```

double precision cA5(0:100000), cA0_5(0:100000)
double precision cA6(0:100000), cA0_6(0:100000)
double precision cA7(0:100000), cA0_7(0:100000)
double precision cA8(0:100000), cA0_8(0:100000)
double precision CT(0:100000), CN(0:100000)
double precision Y(0:100000)
double precision kaf
double precision A, EAd, EAr, EAc, dH, TEMPER
double precision kD2, kR2, kC2
double precision kD22, kR22, kD23, kR23
double precision kD24, kR24
double precision kD25, kR25, kD26, kR26
double precision kD3, kR3, kC3
double precision kD33, kR33, kD34, kR34
double precision kD35, kR35
double precision kD4, kR4, kC4
double precision kD44, kR44
double precision kD5, kR5, kC5
double precision kD6, kR6, kC6
double precision kD7, kR7, kC7
double precision kD8, kR8, kC8
double precision A1, A2, A3, A4
double precision A5, A6, A7, A8
double precision K1a, K1b, K1c, K1d
double precision K2a, K2b, K2c, K2d
double precision K3a, K3b, K3c, K3d
double precision K4a, K4b, K4c, K4d
double precision K5a, K5b, K5c, K5d
double precision K6a, K6b, K6c, K6d
double precision K7a, K7b, K7c, K7d
double precision K8a, K8b, K8c, K8d
double precision K0_2a, K0_2b, K0_2c, K0_2d
double precision K0_3a, K0_3b, K0_3c, K0_3d
double precision K0_4a, K0_4b, K0_4c, K0_4d
double precision K0_5a, K0_5b, K0_5c, K0_5d
double precision K0_6a, K0_6b, K0_6c, K0_6d
double precision K0_7a, K0_7b, K0_7c, K0_7d

```

double precision K0_8a , K0_8b , K0_8c , K0_8d
real t , t_m
double precision ttot , h
double precision dke_1_2
double precision dke_2 , dke_22 , dke_23 , dke_24
double precision dke_25 , dke_26
double precision dke_3 , dke_33 , dke_34 , dke_35
double precision dke_4 , dke_44
double precision dke_5
double precision dke_6
double precision dke_7
double precision dke_8
double precision dke_2_0
double precision dke_3_0
double precision dke_4_0
double precision dke_5_0
double precision dke_6_0
double precision dke_7_0
double precision dke_8_0
integer i , n
character out_file*35 , cont_file*35
character second_file*35
character q1 , q2
double precision Keq , x , L , KCT
double precision difer , err
double precision invT , ncn
c KCT is "L" for the truncated system.
c Where  $L = Keq * CT$ , for the ideal model.

10 write(*,*)'Continue from a prev. calc.?(y/n)'
read(*,500)q1
if (q1.eq.'n') then
    goto 30
else if (q1.eq.'y') then
    goto 20
else
    goto 10

```

```

end if

20  write(*,*)'Enter initial data '
    read(*,500) cont_file
    open(2, file=cont_file , status='unknown')

30  write(*,*)'Name Out file '
    read(*,500) out_file
    open(1, file=out_file , status='unknown')

40  write(*,*)'Make continuation file?(y/n) '
    read(*,500)q2
    if (q2.eq.'y') then
        goto 50
    else if (q2.eq.'n') then
        goto 60
    else
        goto 40
    end if

50  write(*,*)'Enter file for continuation '
    read(*,500) second_file
    open(3, file=second_file , status='unknown')

60  write(*,*)'Enter Temperature '
    read(*,*)TEMPER
    write(*,*)'Enter final time for this calculation with this T'
    read(*,*) ttot
c   write(*,*)'Enter number of calculation steps '
c   read(*,*)n
    n=100000

c   Lendo informacoes do arquivo de continuacao
    if (q1.eq.'y') then
        read(2,*)t_m , kaf , dH, cA1(0) , cA2(0) , cA3(0) , cA4(0) , cA5(0) ,
+   cA6(0) , cA7(0) , cA8(0) , cA0(0) ,
+   cA0_2(0) , cA0_3(0) , cA0_4(0) , cA0_5(0) , cA0_6(0) ,

```

```

+ cA0_7(0),cA0_8(0)
  goto 70
  else if (q1.eq.'n') then
    t_m = 0
    goto 80
  end if

80  write(*,*)'Monomer Conc.'
    read(*,*)cA1(0)
c   write(*,*)'Kinectic Attenuation Factor'
c   read(*,*)kaf
    kaf=1
    write(*,*)'Delta H'
    read(*,*)dH
    cA2(0)=0
    cA3(0)=0
    cA4(0)=0
    cA5(0)=0
    cA6(0)=0
    cA7(0)=0
    cA8(0)=0
    cA0(0)=0
    cA0_2(0)=0
    cA0_3(0)=0
    cA0_4(0)=0
    cA0_5(0)=0
    cA0_6(0)=0
    cA0_7(0)=0
    cA0_8(0)=0

C70 write(*,*)' Time  A1  A2 A3 A4 A5 A6 A7 A8 Coal.  CN'
70  write(1,*)'#Time  A1  A2 A3 A4 A5 A6 A7 A8 Coal.  CN'
    write(1,*)'# ',t_m,cA1(0),cA2(0),cA3(0),cA4(0),cA5(0),
+   cA6(0),cA7(0),cA8(0),cA0(0)

c   Defining Parameters
    h=(ttot-t_m)/n

```

$$A=1$$

$$E_{Ar}=1$$

$$E_{Ad}=E_{Ar}+dH$$

$$E_{Ac}=(12 * E_{Ar})-dH$$

$$k_{D2}=A * \exp(-E_{Ad}/TEMPER)$$

$$k_{R2}=A * \exp(-E_{Ar}/TEMPER)$$

$$k_{C2}=A * \exp(-E_{Ac}/TEMPER)$$

$$k_{D22}=k_{D2}$$

$$k_{R22}=k_{R2}$$

$$k_{D23}=k_{D2}$$

$$k_{R23}=k_{R2}$$

$$k_{D24}=k_{D2}$$

$$k_{R24}=k_{R2}$$

$$k_{D26}=k_{D2}$$

$$k_{R26}=k_{R2}$$

$$k_{D3}=k_{D2} / k_{af}$$

$$k_{R3}=k_{R2} / k_{af}$$

$$k_{C3}=k_{C2} * k_{af}$$

$$k_{D33}=k_{D2}$$

$$k_{R33}=k_{R2}$$

$$k_{D34}=k_{D2}$$

$$k_{R34}=k_{R2}$$

$$k_{D4}=k_{D3} / k_{af}$$

$$k_{R4}=k_{R3} / k_{af}$$

$$k_{C4}=k_{C3} * k_{af}$$

$$k_{D44}=k_{D2}$$

$$k_{R44}=k_{R2}$$

$$k_{D5}=k_{D4} / k_{af}$$

$$k_{R5}=k_{R4} / k_{af}$$

$$kC5=kC4 * kaf$$

$$kD6=kD5 / kaf$$

$$kR6=kR5 / kaf$$

$$kC6=kC5 * kaf$$

$$kD7=kD6 / kaf$$

$$kR7=kR6 / kaf$$

$$kC7=kC6 * kaf$$

$$kD8=kD7 / kaf$$

$$kR8=kR7 / kaf$$

$$kC8=kC7 * kaf$$

do i = 1, n

$$t = t_m + (h * i)$$

c Runge-Kutta , fourth order

c First Parameter

$$A1 = cA1(i - 1)$$

$$A2 = cA2(i - 1)$$

$$A3 = cA3(i - 1)$$

$$A4 = cA4(i - 1)$$

$$A5 = cA5(i - 1)$$

$$A6 = cA6(i - 1)$$

$$A7 = cA7(i - 1)$$

$$A8 = cA8(i - 1)$$

$$\begin{aligned} K1a = & ((dke_1_2(A1, A2, kD2, kR2)) - (dke_3(A1, A2, A3, kD3, kR3)) - \\ & + (dke_4(A1, A3, A4, kD4, kR4)) - (dke_5(A1, A4, A5, kD5, kR5)) - \\ & + (dke_6(A1, A5, A6, kD6, kR6)) - (dke_7(A1, A6, A7, kD7, kR7)) - \\ & + (dke_8(A1, A7, A8, kD8, kR8))) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K2a = & ((dke_2(A1, A2, kD2, kR2)) - (dke_3(A1, A2, A3, kD3, kR3)) - \\ & + (dke_2_0(A2, kC2)) + (2 * (dke_22(A2, A4, kD22, kR22)))) + \\ & + (dke_23(A2, A3, A5, kD23, kR23)) + (dke_24(A2, A4, A6, kD24, kR24)) + \\ & + (dke_25(A2, A5, A7, kD25, kR25)) + (dke_26(A2, A6, A8, kD26, kR26)) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
K3a &= (dke_3(A1, A2, A3, kD3, kR3) - (dke_3_0(A3, kC3)) - \\
&+ (dke_4(A1, A3, A4, kD4, kR4)) + (dke_23(A2, A3, A5, kD23, kR23)) + \\
&+ (2 * (dke_33(A3, A6, kD33, kR33))) + \\
&+ (dke_34(A3, A4, A7, kD34, kR34)) + (dke_35(A3, A5, A8, kD35, kR35)))
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
K4a &= (dke_4(A1, A3, A4, kD4, kR4) - (dke_4_0(A4, kC4)) - \\
&+ (dke_5(A1, A4, A5, kD5, kR5)) - (dke_22(A2, A4, kD22, kR22)) + \\
&+ (dke_24(A2, A4, A6, kD24, kR24)) + \\
&+ (dke_34(A3, A4, A7, kD34, kR34)) + \\
&+ (2 * (dke_44(A4, A8, kD44, kR44))))
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
K5a &= (dke_5(A1, A4, A5, kD5, kR5) - (dke_5_0(A5, kC5)) - \\
&+ (dke_6(A1, A5, A6, kD6, kR6)) - (dke_23(A2, A3, A5, kD23, kR23)) + \\
&+ (dke_25(A2, A5, A7, kD25, kR25)) + \\
&+ (dke_35(A3, A5, A8, kD35, kR35)))
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
K6a &= (dke_6(A1, A5, A6, kD6, kR6) - (dke_6_0(A6, kC6)) - \\
&+ (dke_7(A1, A6, A7, kD7, kR7)) - (dke_24(A2, A4, A6, kD24, kR24)) + \\
&+ (dke_26(A2, A6, A8, kD26, kR26)) - (dke_33(A3, A6, kD33, kR33)))
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
K7a &= (dke_7(A1, A6, A7, kD7, kR7) - (dke_7_0(A7, kC7)) - \\
&+ (dke_8(A1, A7, A8, kD8, kR8)) - (dke_25(A2, A5, A7, kD25, kR25)) - \\
&+ (dke_34(A3, A4, A7, kD34, kR34)))
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
K8a &= ((dke_8(A1, A7, A8, kD8, kR8)) - (dke_8_0(A8, kC8)) - \\
&+ (dke_26(A2, A6, A8, kD26, kR26)) - \\
&+ (dke_35(A3, A5, A8, kD35, kR35)) - (dke_44(A4, A8, kD44, kR44)))
\end{aligned}$$

$$K0_2a = (dke_2_0(A2, kC2))$$

$$K0_3a = (dke_3_0(A3, kC3))$$

$$K0_4a = (dke_4_0(A4, kC4))$$

$$K0_5a = (dke_5_0(A5, kC5))$$

$$K0_6a = (dke_6_0(A6, kC6))$$

$$K0_7a = (dke_7_0(A7, kC7))$$

$$K0_8a = (dke_8_0(A8, kC8))$$

c **Second Parameter**

$$A1 = (cA1(i - 1) + ((h/2) * (K1a)))$$

$$A2 = (cA2(i - 1) + ((h/2) * (K2a)))$$

$$A3 = (cA3(i - 1) + ((h/2) * (K3a)))$$

$$A4 = (cA4(i - 1) + ((h/2) * (K4a)))$$

$$A5=(cA5(i-1)+((h/2)*(K5a)))$$

$$A6=(cA6(i-1)+((h/2)*(K6a)))$$

$$A7=(cA7(i-1)+((h/2)*(K7a)))$$

$$A8=(cA8(i-1)+((h/2)*(K8a)))$$

$$\begin{aligned} K1b= & ((dke_1_2(A1, A2, kD2, kR2)) - (dke_3(A1, A2, A3, kD3, kR3)) - \\ & + (dke_4(A1, A3, A4, kD4, kR4)) - (dke_5(A1, A4, A5, kD5, kR5)) - \\ & + (dke_6(A1, A5, A6, kD6, kR6)) - (dke_7(A1, A6, A7, kD7, kR7)) - \\ & + (dke_8(A1, A7, A8, kD8, kR8))) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K2b= & ((dke_2(A1, A2, kD2, kR2)) - (dke_3(A1, A2, A3, kD3, kR3)) - \\ & + (dke_2_0(A2, kC2)) + (2*(dke_22(A2, A4, kD22, kR22))) + \\ & + (dke_23(A2, A3, A5, kD23, kR23)) + (dke_24(A2, A4, A6, kD24, kR24)) + \\ & + (dke_25(A2, A5, A7, kD25, kR25)) + (dke_26(A2, A6, A8, kD26, kR26))) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K3b= & (dke_3(A1, A2, A3, kD3, kR3) - (dke_3_0(A3, kC3)) - \\ & + (dke_4(A1, A3, A4, kD4, kR4)) + (dke_23(A2, A3, A5, kD23, kR23)) + \\ & + (2*(dke_33(A3, A6, kD33, kR33))) + \\ & + (dke_34(A3, A4, A7, kD34, kR34)) + (dke_35(A3, A5, A8, kD35, kR35))) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K4b= & (dke_4(A1, A3, A4, kD4, kR4) - (dke_4_0(A4, kC4)) - \\ & + (dke_5(A1, A4, A5, kD5, kR5)) - (dke_22(A2, A4, kD22, kR22)) + \\ & + (dke_24(A2, A4, A6, kD24, kR24)) + \\ & + (dke_34(A3, A4, A7, kD34, kR34)) + \\ & + (2*(dke_44(A4, A8, kD44, kR44)))) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K5b= & (dke_5(A1, A4, A5, kD5, kR5) - (dke_5_0(A5, kC5)) - \\ & + (dke_6(A1, A5, A6, kD6, kR6)) - (dke_23(A2, A3, A5, kD23, kR23)) + \\ & + (dke_25(A2, A5, A7, kD25, kR25)) + \\ & + (dke_35(A3, A5, A8, kD35, kR35))) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K6b= & (dke_6(A1, A5, A6, kD6, kR6) - (dke_6_0(A6, kC6)) - \\ & + (dke_7(A1, A6, A7, kD7, kR7)) - (dke_24(A2, A4, A6, kD24, kR24)) + \\ & + (dke_26(A2, A6, A8, kD26, kR26)) - (dke_33(A3, A6, kD33, kR33))) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K7b= & (dke_7(A1, A6, A7, kD7, kR7) - (dke_7_0(A7, kC7)) - \\ & + (dke_8(A1, A7, A8, kD8, kR8)) - (dke_25(A2, A5, A7, kD25, kR25)) - \\ & + (dke_34(A3, A4, A7, kD34, kR34))) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K8b= & ((dke_8(A1, A7, A8, kD8, kR8)) - (dke_8_0(A8, kC8)) - \\ & + (dke_26(A2, A6, A8, kD26, kR26)) - \\ & + (dke_35(A3, A5, A8, kD35, kR35)) - (dke_44(A4, A8, kD44, kR44))) \end{aligned}$$

$$K0_2b=(dke_2_0(A2, kC2))$$

$$K0_3b=(dke_3_0(A3, kC3))$$

$$K0_4b=(dke_4_0(A4, kC4))$$

$$K0_5b=(dke_5_0(A5,kC5))$$

$$K0_6b=(dke_6_0(A6,kC6))$$

$$K0_7b=(dke_7_0(A7,kC7))$$

$$K0_8b=(dke_8_0(A8,kC8))$$

c Third Parameter

$$A1=(cA1(i-1)+((h/2)*(K1b)))$$

$$A2=(cA2(i-1)+((h/2)*(K2b)))$$

$$A3=(cA3(i-1)+((h/2)*(K3b)))$$

$$A4=(cA4(i-1)+((h/2)*(K4b)))$$

$$A5=(cA5(i-1)+((h/2)*(K5b)))$$

$$A6=(cA6(i-1)+((h/2)*(K6b)))$$

$$A7=(cA7(i-1)+((h/2)*(K7b)))$$

$$A8=(cA8(i-1)+((h/2)*(K8b)))$$

$$K1c=((dke_1_2(A1,A2,kD2,kR2))-(dke_3(A1,A2,A3,kD3,kR3))- \\ + (dke_4(A1,A3,A4,kD4,kR4))-(dke_5(A1,A4,A5,kD5,kR5))- \\ + (dke_6(A1,A5,A6,kD6,kR6))-(dke_7(A1,A6,A7,kD7,kR7))- \\ + (dke_8(A1,A7,A8,kD8,kR8)))$$

$$K2c=((dke_2(A1,A2,kD2,kR2))-(dke_3(A1,A2,A3,kD3,kR3))- \\ + (dke_2_0(A2,kC2))+(2*(dke_22(A2,A4,kD22,kR22)))+ \\ + (dke_23(A2,A3,A5,kD23,kR23))+(dke_24(A2,A4,A6,kD24,kR24))+ \\ + (dke_25(A2,A5,A7,kD25,kR25))+(dke_26(A2,A6,A8,kD26,kR26)))$$

$$K3c=(dke_3(A1,A2,A3,kD3,kR3)-(dke_3_0(A3,kC3))- \\ + (dke_4(A1,A3,A4,kD4,kR4))+(dke_23(A2,A3,A5,kD23,kR23))+ \\ + (2*(dke_33(A3,A6,kD33,kR33)))+ \\ + (dke_34(A3,A4,A7,kD34,kR34))+(dke_35(A3,A5,A8,kD35,kR35)))$$

$$K4c=(dke_4(A1,A3,A4,kD4,kR4)-(dke_4_0(A4,kC4))- \\ + (dke_5(A1,A4,A5,kD5,kR5))-(dke_22(A2,A4,kD22,kR22))+ \\ + (dke_24(A2,A4,A6,kD24,kR24))+ \\ + (dke_34(A3,A4,A7,kD34,kR34))+ \\ + (2*(dke_44(A4,A8,kD44,kR44))))$$

$$K5c=(dke_5(A1,A4,A5,kD5,kR5)-(dke_5_0(A5,kC5))- \\ + (dke_6(A1,A5,A6,kD6,kR6))-(dke_23(A2,A3,A5,kD23,kR23))+ \\ + (dke_25(A2,A5,A7,kD25,kR25))+ \\ + (dke_35(A3,A5,A8,kD35,kR35)))$$

$$K6c=(dke_6(A1,A5,A6,kD6,kR6)-(dke_6_0(A6,kC6))- \\ + (dke_7(A1,A6,A7,kD7,kR7))-(dke_24(A2,A4,A6,kD24,kR24))+$$

$$\begin{aligned}
& + (dke_26(A2, A6, A8, kD26, kR26)) - (dke_33(A3, A6, kD33, kR33)) \\
K7c & = (dke_7(A1, A6, A7, kD7, kR7)) - (dke_7_0(A7, kC7)) - \\
& + (dke_8(A1, A7, A8, kD8, kR8)) - (dke_25(A2, A5, A7, kD25, kR25)) - \\
& + (dke_34(A3, A4, A7, kD34, kR34)) \\
K8c & = ((dke_8(A1, A7, A8, kD8, kR8)) - (dke_8_0(A8, kC8)) - \\
& + (dke_26(A2, A6, A8, kD26, kR26)) - \\
& + (dke_35(A3, A5, A8, kD35, kR35)) - (dke_44(A4, A8, kD44, kR44))) \\
K0_2c & = (dke_2_0(A2, kC2)) \\
K0_3c & = (dke_3_0(A3, kC3)) \\
K0_4c & = (dke_4_0(A4, kC4)) \\
K0_5c & = (dke_5_0(A5, kC5)) \\
K0_6c & = (dke_6_0(A6, kC6)) \\
K0_7c & = (dke_7_0(A7, kC7)) \\
K0_8c & = (dke_8_0(A8, kC8))
\end{aligned}$$

c Fourth Parameter

$$\begin{aligned}
A1 & = (cA1(i-1) + (h * K1c)) \\
A2 & = (cA2(i-1) + (h * K2c)) \\
A3 & = (cA3(i-1) + (h * K3c)) \\
A4 & = (cA4(i-1) + (h * K4c)) \\
A5 & = (cA5(i-1) + (h * K5c)) \\
A6 & = (cA6(i-1) + (h * K6c)) \\
A7 & = (cA7(i-1) + (h * K7c)) \\
A8 & = (cA8(i-1) + (h * K8c)) \\
K1d & = ((dke_1_2(A1, A2, kD2, kR2)) - (dke_3(A1, A2, A3, kD3, kR3)) - \\
& + (dke_4(A1, A3, A4, kD4, kR4)) - (dke_5(A1, A4, A5, kD5, kR5)) - \\
& + (dke_6(A1, A5, A6, kD6, kR6)) - (dke_7(A1, A6, A7, kD7, kR7)) - \\
& + (dke_8(A1, A7, A8, kD8, kR8))) \\
K2d & = ((dke_2(A1, A2, kD2, kR2)) - (dke_3(A1, A2, A3, kD3, kR3)) - \\
& + (dke_2_0(A2, kC2)) + (2 * (dke_22(A2, A4, kD22, kR22)))) + \\
& + (dke_23(A2, A3, A5, kD23, kR23)) + (dke_24(A2, A4, A6, kD24, kR24)) + \\
& + (dke_25(A2, A5, A7, kD25, kR25)) + (dke_26(A2, A6, A8, kD26, kR26)) \\
K3d & = (dke_3(A1, A2, A3, kD3, kR3) - (dke_3_0(A3, kC3)) - \\
& + (dke_4(A1, A3, A4, kD4, kR4)) + (dke_23(A2, A3, A5, kD23, kR23)) + \\
& + (2 * (dke_33(A3, A6, kD33, kR33))) + \\
& + (dke_34(A3, A4, A7, kD34, kR34)) + (dke_35(A3, A5, A8, kD35, kR35))) \\
K4d & = (dke_4(A1, A3, A4, kD4, kR4) - (dke_4_0(A4, kC4)) -
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + (\text{dke_5}(A1, A4, A5, \text{kD5}, \text{kR5})) - (\text{dke_22}(A2, A4, \text{kD22}, \text{kR22})) + \\
& + (\text{dke_24}(A2, A4, A6, \text{kD24}, \text{kR24})) + \\
& + (\text{dke_34}(A3, A4, A7, \text{kD34}, \text{kR34})) + \\
& + (2 * (\text{dke_44}(A4, A8, \text{kD44}, \text{kR44}))) \\
\text{K5d} & = (\text{dke_5}(A1, A4, A5, \text{kD5}, \text{kR5}) - (\text{dke_5_0}(A5, \text{kC5})) - \\
& + (\text{dke_6}(A1, A5, A6, \text{kD6}, \text{kR6})) - (\text{dke_23}(A2, A3, A5, \text{kD23}, \text{kR23})) + \\
& + (\text{dke_25}(A2, A5, A7, \text{kD25}, \text{kR25})) + \\
& + (\text{dke_35}(A3, A5, A8, \text{kD35}, \text{kR35}))) \\
\text{K6d} & = (\text{dke_6}(A1, A5, A6, \text{kD6}, \text{kR6}) - (\text{dke_6_0}(A6, \text{kC6})) - \\
& + (\text{dke_7}(A1, A6, A7, \text{kD7}, \text{kR7})) - (\text{dke_24}(A2, A4, A6, \text{kD24}, \text{kR24})) + \\
& + (\text{dke_26}(A2, A6, A8, \text{kD26}, \text{kR26})) - (\text{dke_33}(A3, A6, \text{kD33}, \text{kR33}))) \\
\text{K7d} & = (\text{dke_7}(A1, A6, A7, \text{kD7}, \text{kR7}) - (\text{dke_7_0}(A7, \text{kC7})) - \\
& + (\text{dke_8}(A1, A7, A8, \text{kD8}, \text{kR8})) - (\text{dke_25}(A2, A5, A7, \text{kD25}, \text{kR25})) - \\
& + (\text{dke_34}(A3, A4, A7, \text{kD34}, \text{kR34}))) \\
\text{K8d} & = ((\text{dke_8}(A1, A7, A8, \text{kD8}, \text{kR8})) - (\text{dke_8_0}(A8, \text{kC8})) - \\
& + (\text{dke_26}(A2, A6, A8, \text{kD26}, \text{kR26})) - \\
& + (\text{dke_35}(A3, A5, A8, \text{kD35}, \text{kR35})) - (\text{dke_44}(A4, A8, \text{kD44}, \text{kR44}))) \\
\text{K0_2d} & = (\text{dke_2_0}(A2, \text{kC2})) \\
\text{K0_3d} & = (\text{dke_3_0}(A3, \text{kC3})) \\
\text{K0_4d} & = (\text{dke_4_0}(A4, \text{kC4})) \\
\text{K0_5d} & = (\text{dke_5_0}(A5, \text{kC5})) \\
\text{K0_6d} & = (\text{dke_6_0}(A6, \text{kC6})) \\
\text{K0_7d} & = (\text{dke_7_0}(A7, \text{kC7})) \\
\text{K0_8d} & = (\text{dke_8_0}(A8, \text{kC8}))
\end{aligned}$$

c Runge–Kutta , Fourth Order

c Final Calculations

$$cA1(i) = cA1(i - 1) + ((h/6) * (K1a + K1d + 2 * (K1b + K1c)))$$

$$cA2(i) = cA2(i - 1) + ((h/6) * (K2a + K2d + 2 * (K2b + K2c)))$$

$$cA3(i) = cA3(i - 1) + ((h/6) * (K3a + K3d + 2 * (K3b + K3c)))$$

$$cA4(i) = cA4(i - 1) + ((h/6) * (K4a + K4d + 2 * (K4b + K4c)))$$

$$cA5(i) = cA5(i - 1) + ((h/6) * (K5a + K5d + 2 * (K5b + K5c)))$$

$$cA6(i) = cA6(i - 1) + ((h/6) * (K6a + K6d + 2 * (K6b + K6c)))$$

$$cA7(i) = cA7(i - 1) + ((h/6) * (K7a + K7d + 2 * (K7b + K7c)))$$

$$cA8(i) = cA8(i - 1) + ((h/6) * (K8a + K8d + 2 * (K8b + K8c)))$$

$$cA0_2(i) = cA0_2(i - 1) + ((h/6) * (K0_2a + K0_2d + 2 * (K0_2b + K0_2c)))$$

$$\begin{aligned}
cA0_3(i) &= cA0_3(i-1) + ((h/6) * (K0_3a + K0_3d + 2 * (K0_3b + K0_3c))) \\
cA0_4(i) &= cA0_4(i-1) + ((h/6) * (K0_4a + K0_4d + 2 * (K0_4b + K0_4c))) \\
cA0_5(i) &= cA0_5(i-1) + ((h/6) * (K0_5a + K0_5d + 2 * (K0_5b + K0_5c))) \\
cA0_6(i) &= cA0_6(i-1) + ((h/6) * (K0_6a + K0_6d + 2 * (K0_6b + K0_6c))) \\
cA0_7(i) &= cA0_7(i-1) + ((h/6) * (K0_7a + K0_7d + 2 * (K0_7b + K0_7c))) \\
cA0_8(i) &= cA0_8(i-1) + ((h/6) * (K0_8a + K0_8d + 2 * (K0_8b + K0_8c)))
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
cA0(i) &= cA0_2(i) + cA0_3(i) + cA0_4(i) + cA0_5(i) + cA0_6(i) \\
+ & cA0_7(i) + cA0_8(i)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
CT(i) &= (cA1(i) + 2 * cA2(i) + 3 * cA3(i) + \\
+ & 4 * cA4(i) + 5 * cA5(i) + \\
+ & 6 * cA6(i) + 7 * cA7(i) + \\
+ & 8 * cA8(i))
\end{aligned}$$

c Y is a parameter to evaluate the program's stability.

$$\begin{aligned}
Y(i) &= cA1(i) + 2 * (cA2(i) + cA0_2(i)) + 3 * (cA3(i) + cA0_3(i)) + \\
+ & 4 * (cA4(i) + cA0_4(i)) + 5 * (cA5(i) + cA0_5(i)) + \\
+ & 6 * (cA6(i) + cA0_6(i)) + 7 * (cA7(i) + cA0_7(i)) + \\
+ & 8 * (cA8(i) + cA0_8(i))
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
CN(i) &= cA1(i) + cA2(i) + cA3(i) + cA4(i) + \\
+ & cA5(i) + cA6(i) + cA7(i) + cA8(i)
\end{aligned}$$

c Screen Output

c write(*,*)t, cA1(i), cA2(i), cA3(i), cA4(i), cA5(i),
c + cA6(i), cA7(i), cA8(i), cA0(i), CN(i)

c File Output

write(1,*)t, cA1(i), cA2(i), cA3(i), cA4(i), cA5(i),
+ cA6(i), cA7(i), cA8(i), cA0(i), CN(i)

c Calculo do erro por truncamento.

$$Keq = kD^2 / kR^2$$

$$x = Keq * cA1(n)$$

$$L = (x / ((1 - x) * (1 - x)))$$

```

KCT=x*(1+2*x+3*x*x+4*x*x*x+5*x*x*x*x+6*x*x*x*x*x+
+ 7*x*x*x*x*x*x+8*x*x*x*x*x*x*x)
difer = L - KCT
if (difer.lt.0) then
    difer = -1*difer
endif
err = ((difer/(L))*100)

end do

c    invT is inverse Temperature
    invT = 1/TEMPER

c    ncn is neperian logarithmn of CN
    ncn = log (CN(n))

write(*,*)'# initial monomer=', cA1(0), 'CT(f)=',CT(n),
+ 'kaf=',kaf
write(*,*)'# TEMPER=', TEMPER, 'dH', dH, 'Keq=',Keq
write(*,*)'# CN(n)=',CN(n)
write(*,*)'# Equal K Model:'
write(*,*)'# L=',L, 'x=',x
write(*,*)'# Kinectic Model:'
write(*,*)'# L=',KCT
write(*,*)'# Relative Error = ',err,'% '
write(*,*)'# Y =',Y(n)
write(*,*)'# T^{-1}                                ln CN'
write(*,*)'# ', invT, ' ', ncn

write(1,*)'# initial monomer=', cA1(0), 'CT(f)=',CT(n),
+ 'kaf=',kaf
write(1,*)'# TEMPER=', TEMPER, 'dH', dH, 'Keq=',Keq
write(1,*)'# CN(n)=',CN(n)
write(1,*)'# Equal K Model:'
write(1,*)'# L=',L, 'x=',x
write(1,*)'# Kinectic Model:'

```

```

write(1,*)'# L=',KCT
write(1,*)'# Relative Error = ',err,'% '
write(1,*)'# Y =',Y(n)
write(1,*)'# T^{-1}                                ln CN'
write(1,*)'# ', invT, ' ', ' ',ncn

```

```

c      Escrevendo arquivo de continuacao (file=3)
      if (q2.eq.'y') then
        write(3,*)t,kaf,dH,cA1(n),cA2(n),cA3(n),cA4(n),cA5(n),
+       cA6(n),cA7(n),cA8(n),cA0(n),
+       cA0_2(n),cA0_3(n),cA0_4(n),cA0_5(n),cA0_6(n),
+       cA0_7(n),cA0_8(n)
        close(3)
      end if
500   format(A)
      close(1)
      if (q1.eq.'y') then
        close(2)
      end if
      end

```

```

c      Equations
      double precision function dke_1_2(A1,A2,kD2,kR2)
      double precision A1, A2, kD2, kR2
      dke_1_2=((2*A2*kR2)-(2*A1*A1*kD2))
      return
      end

      double precision function dke_22(A2,A4,kD22,kR22)
      double precision A2, A4, kD22, kR22
      dke_22=((A4*kR22)-(A2*A2*kD22))
      return
      end

      double precision function dke_23(A2,A3,A5,kD23,kR23)
      double precision A2, A3, A5, kD23, kR23
      dke_23=((A5*kR23)-(A2*A3*kD23))

```

```
return  
end
```

```
double precision function dke_24(A2,A4,A6,kD24,kR24)  
double precision A2, A4, A6, kD24, kR24  
dke_24=((A6*kR24)-(A2*A4*kD24))  
return  
end
```

```
double precision function dke_25(A2,A5,A7,kD25,kR25)  
double precision A2, A5, A7, kD25, kR25  
dke_25=((A7*kR25)-(A2*A5*kD25))  
return  
end
```

```
double precision function dke_26(A2,A6,A8,kD26,kR26)  
double precision A2, A6, A8, kD26, kR26  
dke_26=((A8*kR26)-(A2*A6*kD26))  
return  
end
```

```
double precision function dke_2(A1,A2,kD2,kR2)  
double precision A1, A2, kD2, kR2  
dke_2=((A1*A1*kD2)-(A2*kR2))  
return  
end
```

```
double precision function dke_3(A1,A2,A3,kD3,kR3)  
double precision A1, A2, A3, kD3, kR3  
dke_3=((A1*A2*kD3)-(A3*kR3))  
return  
end
```

```
double precision function dke_33(A3,A6,kD33,kR33)  
double precision A3, A6, kD33, kR33  
dke_33=((A6*kR33)-(A3*A3*kD33))  
return
```


end

```
double precision function dke_34(A3,A4,A7,kD34,kR34)
double precision A3, A4, A7, kD34, kR34
dke_34=((A7*kR34)-(A3*A4*kD34))
return
end
```

```
double precision function dke_35(A3,A5,A8,kD35,kR35)
double precision A3, A5, A8, kD35, kR35
dke_35=((A8*kR35)-(A3*A5*kD35))
return
end
```

```
double precision function dke_4(A1,A3,A4,kD4,kR4)
double precision A1, A3, A4, kD4, kR4
dke_4=((A1*A3*kD4)-(A4*kR4))
return
end
```

```
double precision function dke_44(A4,A8,kD44,kR44)
double precision A4, A8, kD44, kR44
dke_44=((A8*kR44)-(A4*A4*kD44))
return
end
```

```
double precision function dke_5(A1,A4,A5,kD5,kR5)
double precision A1, A4, A5, kD5, kR5
dke_5=((A1*A4*kD5)-(A5*kR5))
return
end
```

```
double precision function dke_6(A1,A5,A6,kD6,kR6)
double precision A1, A5, A6, kD6, kR6
dke_6=((A1*A5*kD6)-(A6*kR6))
return
end
```

```
double precision function dke_7(A1,A6,A7,kD7,kR7)
double precision A1, A6, A7, kD7, kR7
dke_7=((A1*A6*kD7)-(A7*kR7))
return
end
```

```
double precision function dke_8(A1,A7,A8,kD8,kR8)
double precision A1, A7, A8, kD8, kR8
dke_8=((A1*A7*kD8)-(A8*kR8))
return
end
```

```
double precision function dke_2_0(A2,kC2)
double precision A2, kC2
dke_2_0=A2*kC2
return
end
```

```
double precision function dke_3_0(A3,kC3)
double precision A3, kC3
dke_3_0=A3*kC3
return
end
```

```
double precision function dke_4_0(A4,kC4)
double precision A4, kC4
dke_4_0=A4*kC4
return
end
```

```
double precision function dke_5_0(A5,kC5)
double precision A5, kC5
dke_5_0=A5*kC5
return
end
```

```
double precision function dke_6_0(A6,kC6)
double precision A6, kC6
dke_6_0=A6*kC6
return
end
```

```
double precision function dke_7_0(A7,kC7)
double precision A7, kC7
dke_7_0=A7*kC7
return
end
```

```
double precision function dke_8_0(A8,kC8)
double precision A8, kC8
dke_8_0=A8*kC8
return
end
```

Referências Bibliográficas

EVERETT, D. H. *Basic Principles of Colloid Science*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1999.

FIEL, L. A. *Espalhamento múltiplo de luz em temperatura variável: um método inovador para determinação dos parâmetros termodinâmicos de dispersões coloidais*. 132 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

FIEL, L. A. et al. Diverse deformation properties of polymeric nanocapsules and lipid-core nanocapsules. *Soft Matter*, The Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 16, p. 7240–7247, 2011.

FLETCHER, P. D. I.; HORSUP, D. I. Droplet dynamics in water-in-oil microemulsions and macroemulsions stabilised by non-ionic surfactants correlation of measured rates with monolayer bending elasticity. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. 88, n. 6, p. 855–864, 1992.

GRACE. 1998–2000. Disponível em: <<http://plasma-gate.weizmann.ac.il/Grace/>>. Acesso em: 25 novembro 2012.

HIEMENZ, P. C. *Polymer Chemistry*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1984.

MARTIN, R. B. Comparisons of indefinite self-association models. *Chem. Rev.*, v. 96, n. 8, p. 3043–3064, 1996.

MAX Planck Institute of Colloids and Interfaces. 2012. Disponível em: <<http://www.mpikg.mpg.de/english/03-colloidChemistry/researchProgram/colloidsare/index.html>>. Acesso em: 3 outubro 2012.

MENGUAL, O. et al. Characterisation of instability of concentrated dispersions by a new optical analyser: the turbiscan ma 1000. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 152, p. 111–123, 1999.

MENGUAL, O. et al. Turbiscan ma 2000: multiple light scattering measurement for concentrated emulsion and suspension instability analysis. *Talanta*, v. 50, p. 445–456, 1999.

NYHOFF, L.; LEESTMA, S. *FORTRAN 77: for engineers and scientists*. 2. ed. New York: Macmillan Publishing Company, 1988.

PRESS, W. H. et al. *Numerical Recipes in FORTRAN: The art of scientific computing*. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1992.