

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA

# Dinâmica de Crescimento de Espumas Molhadas

Ismael Fortuna

Dissertação realizada sob orientação do  
Dr. Gilberto Lima Thomas e apresentada  
ao Instituto de Física da UFRGS em  
preenchimento parcial dos requisitos para  
obtenção do título de Mestre em Física.

Porto Alegre  
Abril de 2010



# AGRADECIMENTOS

Passei por caminhos extremamente tortuosos, por e problemas que só consegui superar graças ao apoio de muitas pessoas maravilhosas, das quais tenho muita sorte em poder dizer que são a parte mais significativa da minha vida.

Eu devo agradecer a oportunidade que o acaso me proporcionou ao ter nascido em uma família maravilhosa que sempre me apoiou e acreditou no meu trabalho e na minha capacidade.

Agradeço aos meus pais que sempre foram exemplos de como é importante trabalhar duro, e que fazer sacrifícios hoje pode gerar grandes benefícios amanhã.

Agradeço ao meu irmão Fábio e a minha irmã Patrícia, que também são tão dignos, pessoas de boa índole, com as quais sei que sempre poderei contar.

Agradeço aos grandes amigos que ao longo da vida e que muito contribuíram para a formação da minha personalidade, e que sempre tiveram palavras de consolo e incentivo quando mais precisei.

Eu devo um agradecimento muito especial à Fabiane, que esteve na minha vida pelos últimos quatro anos, tão intensos de emoções e experiências e que dividiu comigo a maior de todas as alegrias, a nossa filha Júlia. E à Júlia que é tão doce e amável, dona de uma alegria, que com seu sorriso, a todos contagia.

Um grande e sincero agradecimento à todos os mestres mas principalmente ao Dr. Gilberto Lima Thomas e à Dra. Rita Maria Cunha de Almeida, pelos ensinamentos, orientações, pela empolgação e, também, pela paciência. Agradecer pelas experiências que transcenderam o valor profissional, pois são pessoas que me orgulho de dizer que conheci e convivi.

À CNPq, por ter financiado e possibilitado este trabalho.

*Mas também agradeço ao universo e sua natureza que, com seus mistérios, motivam o ser humano a superação, explorando e descobrindo a ciência.*

# RESUMO

O estudo dos sistemas que apresentam padrões celulares é motivado pela frequência com que são encontrados na natureza, bem como sua grande aplicabilidade tecnológica.

Sistemas celulares biológicos, sólidos policristalinos, espumas, entre outros, têm em comum uma estrutura formada por domínios, e diferentes regimes estruturais e de dinâmica para diferentes frações entre as fases envolvidas.

A maioria dos trabalhos publicados até hoje se limitou aos casos limites de diluição entre as fases do sistema, ou seja, ao limite em que a fase celular está muito diluída, caracterizando o Amadurecimento de Ostwald (ou do inglês, *Ostwald Ripening*), e o limite oposto, quando os domínios estão em contato direto entre si, e que o seu crescimento é descrito pela lei de von Neumann-Mullins.

Este trabalho compila os conhecimentos sobre a estrutura e a dinâmica desta classe de sistemas, e explora os efeitos decorrentes das frações entre as fases.

Também apresenta os resultados obtidos pelas simulações realizadas utilizando o modelo GGH, para diversas frações entre fases e que reproduzem os resultados conhecidos para os casos limites, bem como mostram que o crescimento em escala não é algo específico destes limites.

E, por final, apresenta uma tentativa de escrever uma expressão matemática para a taxa de crescimento dos domínios que conecte as teorias limites, como sendo apenas função de variáveis relacionadas à sua geometria.

# ABSTRACT

The study of systems that exhibit cellular patterns is motivated not only by the frequency with which they are found in nature, but also by their wide application in technology.

Biological systems, polycrystal solids, soap froth, and others, have in common a structure formed by domains, and different structural and dynamic regimes for different fractions between the phases in the system.

Most studies have been limited to the limit cases where the dilution between the phases of the system, i.e., the threshold at which cell phase is very dilute, featuring Ostwald Ripening, and the opposite limit, when the domains are in direct contact with each other, and where its growth is described by the law of von Neumann-Mullins.

This work compiles the knowledge of the structure and dynamics of this class of systems, and explores the effects of the different fractions between the phases.

It also presents the results obtained by simulations using the GGH model for these various fractions between regimes and reproducing the known results for the limiting cases and showing that the scale growth is not specific to these limits.

Yet, it presents, an attempt to write a mathematical expression for the rate of growth of the areas that connect the limit theories through a function of the variables related to the system geometry.

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Domínios de Alumínio: (a) Abertos; e (b) Fechados.....	12
Figura 1.2 – Células Eucarióticas: (a) Animais; e (b) Vegetais.....	12
Figura 1.3 – (a) Musse de Chocolate e, (b) Espuma de Cerveja.....	13
Figura 1.4 – (a) Combate de Incêndios e, (b) Lipídios sobre Água .....	13
Figura 1.5 – Massa do Universo distribuída na forma de filamentos .....	14
Figura 1.6 – Duas chapas planas paralelas, confinando uma espuma de sabão....	16
Figura 1.7 – Imagem de espuma drenada, com os diversos regimes de $\phi_l$ .....	16
Figura 1.8 – (a) Molécula Anfifílica e (b) Formação de Micelas.....	18
Figura 1.9 – Estrutura molecular de um filme de sabão entre duas bolhas .....	19
Figura 1.10 – Estrutura Molecular das Bordas de Plateau de espumas secas .....	20
Figura 1.11 – Ângulo tetraédrico na junção de quatro Bordas de Plateau .....	21
Figura 1.12 – Curvaturas e diferenças de pressões em Espumas $2d$ . .....	21
Figura 2.1 – Espuma Seca Bidimensional.....	23
Figura 2.2 – Espuma Seca Tridimensional.....	24
Figura 2.3 – Função distribuição topológica $P(n)$ em função de $n$ .....	27
Figura 2.4 – Função distribuição de áreas $P(a/\langle a \rangle)$ em função de $a/\langle a \rangle$ .....	28
Figura 2.5 – Área média normalizada $\langle a_n \rangle / \langle a \rangle$ versus $n$ .....	29
Figura 2.6 – Diferentes tecidos epiteliais vegetais.....	29
Figura 2.7 – $\langle a_n \rangle / \langle a \rangle$ versus $n$ para diferentes tecidos vegetais.....	30
Figura 2.8 – Função $n * m_n$ versus $n$ obtido para diferentes sistemas .....	31
Figura 2.9 – Instabilidade dos vértices com quatro arestas.....	32
Figura 2.10 – Processo de transição topológica $T1$ .....	32
Figura 2.11 – Processos de transição topológica $T2(3)$ , $T2(4)$ e $T2(5)$ . .....	33
Figura 2.12 – Ângulos em uma bolha.....	36
Figura 2.13 – Rede Favo de Mel, ou Honeycomb .....	37
Figura 2.14 – Ângulos internos e lei de von Neumann generalizada.....	37
Figura 2.15 – Crescimento de espumas em diferentes condições iniciais .....	38
Figura 2.16 – Segundo momento e distribuição de número de lados.....	40
Figura 2.17 – Distribuição áreas $P(a/\langle a \rangle)$ para diferentes sistemas .....	41
Figura 2.18 – Esquema representando um domínio tridimensional.....	42

Figura 2.19 – Notação usada na lei de von Neumann-Mullins em $3d$ .....	43
Figura 2.20 – Domínio com buracos. ....	44
Figura 3.1 – Esquema básico do processo de <i>Amadurecimento de Ostwald</i> .....	46
Figura 3.2 – Concentração a partir da interface de um domínio de raio $R$ . ....	51
Figura 3.3 – Distribuição $g(\rho)$ obtida pela teoria LSW. ....	53
Figura 3.4 – Região de Dirichlet para domínios bidimensionais. ....	57
Figura 3.5 – Distribuição $g(\rho)$ obtida pela teoria MLSW para diferentes. ....	59
Figura 3.6 – Distribuição $g(\rho)$ obtida pela teoria YEGG para 2 e 3 dimensões .....	66
Figura 3.7 – $g(\rho)$ para sistemas controlado por Difusão e por Reação .....	70
Figura 4.1 – Aumentando $\phi_l$ as Bordas de Plateau crescem .....	74
Figura 4.2 – Tensão de cisalhamento versus deformação em espumas .....	75
Figura 4.3 – Número de coordenação $Z$ e tensão máxima $\tau_{max}$ em função de $\phi_l$ . ....	76
Figura 4.4 – Perfis das $\phi_l$ 's em drenagens forçada (a), livre (b) e pulsada (c) .....	77
Figura 4.5 – Esquema ilustrando o movimento convectivo das bolhas .....	79
Figura 4.6 – Análise da função $G$ e $G_f$ em função do número de faces $f$ .....	81
Figura 4.7 – Distribuição $P(f)$ para diferentes $\phi_l$ 's e diferentes tempos. ....	81
Figura 4.8 – Distribuição $G_v$ em relação ao volume renormalizado $v/\langle v \rangle$ .....	82
Figura 4.9 – Evolução do volume de líquido drenado $V$ .....	83
Figura 5.1 – Simulação de uma espuma bidimensional com $\phi_l$ finita .....	84
Figura 5.2 – Representação de uma espuma seca pelo Modelo de Vértices .....	86
Figura 5.3 – Secção transversal de uma espuma em $3d$ do Modelo de Vértices .....	86
Figura 5.4 – Espuma seca sofrendo tensão de cisalhamento. ....	88
Figura 5.5 – Espumas com várias frações líquidas em dinâmica de crescimento. ....	88
Figura 5.6 – Evolução de simulação utilizando modelo de Potts .....	90
Figura 5.7 – Representação de uma rede quadrada com três domínios. ....	91
Figura 5.8 – Comparação entre a dinâmica de espumas e do modelo de Potts .....	91
Figura 6.1 – Centro de curvatura da Borda de Plateau com raio igual a $r_{PB}$ . ....	98
Figura 6.2 – Criando o estado inicial seco. ....	107
Figura 6.3 – Espumas em diferentes frações líquidas .....	108
Figura 6.4 – Definições de área e de perímetro em rede quadrada. ....	109
Figura 6.5 – Ajuste nas medidas geométricas em redes quadradas. ....	110
Figura 6.6 – Evolução do número de bolhas $N$ para diferentes $\phi_l$ 's .....	111
Figura 6.7 – Evolução das desordens topológica e geométrica. ....	111

Figura 6.8– Expoentes para diferentes frações líquidas.....	112
Figura 6.9 – Evolução das propriedades geométricas de espumas .....	113
Figura 6.10 – Relação linear entre $p_{tot}^2$ e $a$ , das bolhas individualmente .....	114
Figura 6.11– Funções distribuições de áreas $P(a/\langle a \rangle)$ para diferentes $\phi_l$ .....	114
Figura 6.12 – Funções distribuições de perímetro total $P(p_{tot}/\langle p_{tot} \rangle)$ . .....	115
Figura 6.13 – Funções distribuições de perímetro seco $P(p_s/\langle p_s \rangle)$ .....	116
Figura 6.14 – Funções distribuições de perímetro molhado $P(p_m/\langle p_m \rangle)$ .....	116
Figura 6.15 – Distribuições topológicas $P(n)$ para diferentes $\phi_l$ 's.....	118
Figura 6.16 – Relação entre $\langle a \rangle_n/a$ e $n$ para diferentes $\phi_l$ 's.....	118
Figura 6.17 – Relação entre $\langle p_{tot} \rangle_n/\langle p_{tot} \rangle$ e $n$ para diferentes $\phi_l$ 's.....	119
Figura 6.18 – Lei de Aboav-Weaire, $n \cdot m_n$ versus $n$ para diferentes $\phi_l$ 's.....	120
Figura 6.19 – Crescimento médio para bolhas de $n$ lados $\dot{a}_n$ versus $n$ .....	121
Figura 6.20 – Crescimento médio para bolhas $\dot{a}_{a/\langle a \rangle}$ versus $a/\langle a \rangle$ . .....	122
Figura 6.21 – Crescimento médio $\dot{a}_{p_{tot}/\langle p_{tot} \rangle}$ versus $p_{tot}/\langle p_{tot} \rangle$ .....	123
Figura 6.22 – Crescimento médio $\dot{a}_{p_s/\langle p_s \rangle}$ versus $p_s/\langle p_s \rangle$ .....	124
Figura 6.23 – Crescimento médio $\dot{a}_{p_m/\langle p_m \rangle}$ versus $p_m/\langle p_m \rangle$ . .....	125
Figura 6.24 – Comparação entre nossas simulações e teorias existentes. ....	126
Figura B.1 – Esquema generalizado de um domínio bidimensional .....	133
Figura B.2– Sistema de coordenadas local na intersecção $P \cap \partial D$ no ponto $q$ .....	135
Figura B.3 – Intersecção entre um plano $P$ e um lado $e_i(D)$ . .....	138

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>11</b>
1.1	Sinopse	11
1.2	Estruturas Celulares	12
1.3	Espumas de Sabão	15
1.3.1	Diferentes Frações Líquidas	16
1.3.2	O Filme de Sabão	17
1.3.3	Regras de Plateau	19
<b>2</b>	<b>ESPUMAS SECAS</b>	<b>22</b>
2.1	Topologia	22
2.1.1	Formalismo de Maximização de Entropia	25
2.1.1.1	Funções Distribuições	26
2.1.1.1.1	Função Distribuição Topológica	26
2.1.1.1.2	Função Distribuição Geométrica	27
2.1.2	Lei de Lewis	28
2.1.3	Lei de Aboav-Weaire	30
2.2	Dinâmica	31
2.2.1	Processos Topológicos Bidimensionais	31
2.2.2	Lei de von Neumann-Mullins	33
2.2.2.1	Estado de Escala	38
2.2.3	Lei de von Neumann-Mullins Generalizada para $d$ Dimensões	41
2.2.3.1	Estado de Escala Tridimensional	45
<b>3</b>	<b>AMADURECIMENTO DE OSTWALD</b>	<b>46</b>
3.1	Crescimento Controlado por Difusão	48
3.1.1	Teoria Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW)	49
3.1.2	Outras Teorias em <i>Amadurecimento de Ostwald</i>	54
3.1.2.1	Teoria LSW Modificada	55
3.1.2.2	Teoria de Marqusee	59
3.1.2.3	Teoria YEGG	63
3.2	Crescimento Controlado por Reação	66
3.2.1	Teoria Clássica Tridimensional	66
3.2.2	Teoria Bidimensional	70
<b>4</b>	<b>ESPUMAS ÚMIDAS</b>	<b>73</b>
4.1	Topologia	73
4.1.1	Reologia	74
4.2	Drenagem	76

4.2.1	Instabilidade Convectiva	78
<b>4.3</b>	<b>Dinâmica de Crescimento</b>	<b>79</b>
<b>4.4</b>	<b>Acoplamento entre Drenagem e Crescimento</b>	<b>82</b>
<b>5</b>	<b>MODELOS DE SIMULAÇÕES</b>	<b>84</b>
<b>5.1</b>	<b>Modelo de Vértices</b>	<b>85</b>
<b>5.2</b>	<b>Modelos de Interação Bolha-Bolha</b>	<b>87</b>
<b>5.3</b>	<b>Modelo <math>Q</math>-Potts</b>	<b>89</b>
5.3.1	Modelo $Q$ -Potts em Simulações de Espumas	90
<b>5.4</b>	<b>Modelo GGH</b>	<b>92</b>
5.4.1	Modelo GGH em Simulações de Espumas	93
<b>5.5</b>	<b>Método de Monte Carlo</b>	<b>93</b>
5.5.1	Dinâmica em Simulações de Espumas	94
<b>6</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>95</b>
<b>6.1</b>	<b>Crescimento de Espumas Bidimensionais</b>	<b>95</b>
6.1.1	Crescimento Seco	96
6.1.2	Crescimento Molhado	98
6.1.2.1	Saturação da Concentração de Gás no Meio Líquido (SCGML)	98
6.1.2.2	Meio Líquido Efetivo (MLE)	100
6.1.2.3	Crescimento Molhado Controlado pela Reação da Interface	102
6.1.2.4	Forma Geral para Reação da Interface ou Difusão	103
6.1.3	Forma Geral para o Crescimento de Bolhas Bidimensionais	104
<b>6.2</b>	<b>Resultados Numéricos</b>	<b>105</b>
6.2.1	Metodologia	105
6.2.2	Condições Iniciais	107
6.2.3	Medidas Geométricas	109
6.2.4	Expoentes de Crescimento e Estados de Escala	110
6.2.5	Funções Distribuições Geométricas	114
6.2.6	Funções Distribuições Topológicas	117
6.2.7	Leis de Crescimento	120
<b>7</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>127</b>
	<b>APÊNDICE A – Lei de Laplace</b>	<b>131</b>
	<b>APÊNDICE B – Integral de Curvatura Tridimensional</b>	<b>133</b>
	<b>APÊNDICE C – Lei de Fick</b>	<b>141</b>
	<b>APÊNDICE D – Condição de Gibbs-Thomson</b>	<b>144</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>151</b>

# 1 INTRODUÇÃO

O estudo de padrões celulares vem tendo bastante destaque no cenário científico internacional, principalmente nos últimos sessenta anos, pois estes padrões estão presentes em muitos sistemas em várias áreas da ciência, despertando o interesse dos pesquisadores em melhor compreender sua estrutura e dinâmica.

Tecidos biológicos, espumas, sólidos policristalinos, até as mais recentes simulações e observações sobre a distribuição de massa do universo, são exemplos de padrões celulares que mostram como esta classe de sistemas está presente nas mais variadas áreas.

Desta gama de sistemas, cada um apresenta suas peculiaridades e regimes de evolução, porém as mais idealizadas em suas condições são as espumas que passaram a ser um modelo de referência nas investigações destas estruturas.

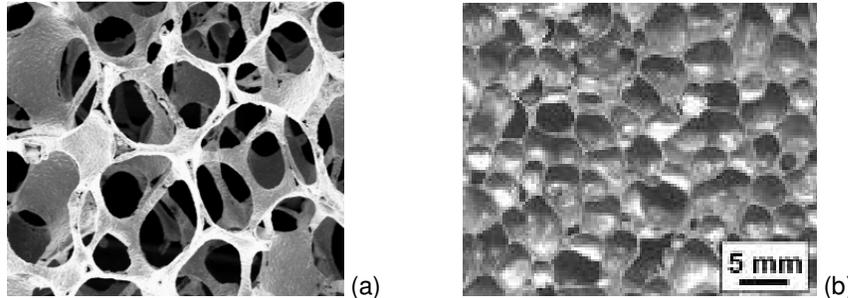
A principal motivação deste trabalho é realizar um estudo geral cobrindo diferentes frações entre as fases envolvidas, pois o que se sabe até hoje está nos regimes limites dessas frações.

## 1.1 Sinopse

A investigação de espumas bidimensionais em diversas frações líquidas é o foco deste trabalho de mestrado que teve início ainda durante o período de Iniciação Científica, continuando como trabalho de conclusão do curso de Bacharelado em Física nesta mesma instituição. Este trabalho segue na mesma linha do trabalho de mestrado realizado por V. A. Grieneisen em 2004 na investigação da formação de estruturas celulares em Hidras e tecidos cancerosos [1], e do trabalho de simulação de espumas secas tridimensionais via modelo celular de Potts pelos professores G. L. Thomas e R. M. C. de Almeida do Instituto de Física da UFRGS com a colaboração do professor F. Graner da *Université Joseph Fourier* da França [2], trabalhos esses que ajudaram a consolidar o Grupo de Estruturas Celulares e ao laboratório de Estruturas Celulares (LABCEL) do IF-UFRGS.

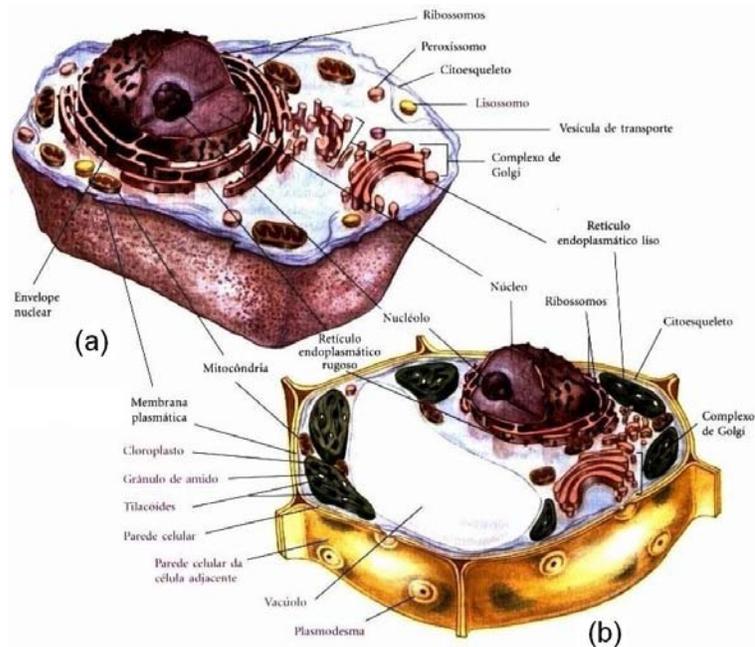
## 1.2 Estruturas Celulares

Muitos são os sistemas na natureza que apresentam estruturas com padrões celulares. Na física de materiais, por exemplo, existem os sólidos policristalinos, algumas cerâmicas ou, ainda, a nucleação que ocorre durante o processo de solidificação.



**Figura 1.1 – Domínios de Alumínio: (a) Abertos [3]; e (b) Fechados [4]. Exemplos de espumas metálicas com estruturas de arestas e vértices (células abertas) e estrutura de domínios (células fechadas). Ambas são estruturas de domínios sujeitas à minimização de interfaces.**

Na Biologia, a organização das células formando os diversos tipos de tecidos, porém com comportamentos dinâmicos substancialmente peculiares graças à presença de enzimas e proteínas complexas, e dos mecanismos de transportes de substâncias, que são necessários para suas funções e manutenção.



**Figura 1.2 – Células Eucarióticas: (a) Animais; e (b) Vegetais [5]. Os tecidos biológicos são constituídos por muitas e muitas células empilhadas de modo a formar padrões celulares distintos, de acordo com as suas funções.**

Na gastronomia, podemos citar, por exemplo, os saborosos musses, que ganham uma consistência agradável graças a sua forma cheia de bolhas de ar. Ainda o creme vegetal que, basicamente, é composto por domínios de água dispersos em uma matriz de gordura, e a maionese, formada por domínios de gordura dispersos em uma matriz de água, entre outros alimentos.



(a)



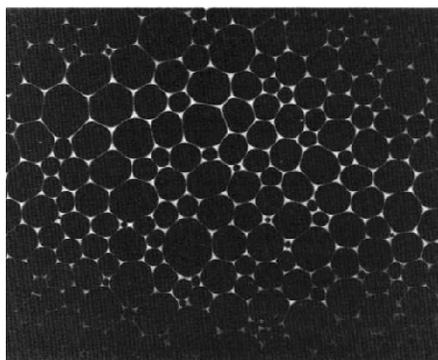
(b)

**Figura 1.3 – (a) Musse de Chocolate [6] e, (b) Espuma de Cerveja [7]. Exemplos de espumas utilizadas na gastronomia.**

No combate de incêndios as espumas de sabão são úteis, pois não escorrem como a água, esfriando e abafando o combustível e, assim, deixando-o fora de contato com oxigênio, o que resulta em maior eficiência.



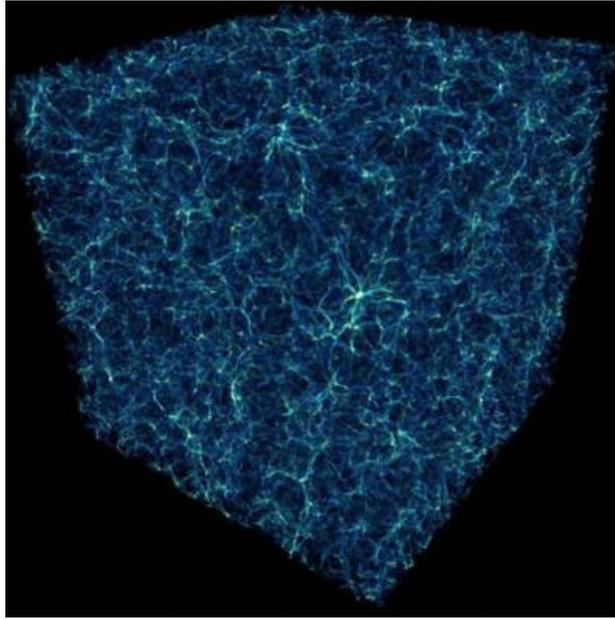
(a)



(b)

**Figura 1.4 – (a) Combate de Incêndios [8] e, (b) Lipídios sobre Água [9]. A aplicação de espumas no combate de incêndios é uma técnica recente, mas emergente, pela sua eficiência. Outro exemplo são as monocamadas de lipídios.**

Na Cosmologia, as recentes simulações do universo realizadas com supercomputadores por uma equipe liderada pela Universidade do Colorado, em Boulder, mostraram que grande parte da massa gasosa do universo está ligada em um emaranhado de filamentos cósmicos que se estendem por centenas de milhões de anos-luz [10]. O universo é uma espuma? Talvez.



**Figura 1.5 – Massa do Universo distribuída na forma de filamentos [10].** Parte da imagem de uma super simulação do Universo mostrando uma região de aproximadamente 1,5 bilhões de anos-luz de lado. O objeto brilhante no centro é um aglomerado de galáxias com cerca de 1 milhão de bilhões de vezes a massa do sol. Entre os filamentos, que armazenam a maioria da massa do Universo, existem gigantes vazios esféricos quase sem matéria.

Geralmente padrões celulares são observados em sistemas bifásicos, nos quais, uma das fases é dispersa na outra na forma de domínios. Em alguns destes sistemas a segregação das fases é naturalmente estável, como por exemplo, em processos de solidificação, onde a fase sólida e a líquida estão em equilíbrio químico, enquanto que em outros sistemas, como as espumas, os domínios só estão estáveis devido a existência de agentes estabilizantes [11-13].

É usual tratar sistemas bidimensionais por domínios que são polígonos ou círculos, e que dependem da fração entre as fases. O comprimento da interface entre as fases é dado pelos perímetros dos domínios e o tamanho dos domínios dado pela sua área. Já nos sistemas tridimensionais os domínios são poliedros ou esferas, a interface é dada pela área superficial dos domínios e o tamanho dos domínios é dado pelo seu volume.

Também característico deste tipo de sistemas é a existência de uma tensão associada às interfaces dos domínios, e esta tensão é proporcional ao tamanho desta interface: a “tensão interfacial”. Por consequência desse conceito, determina-se o “coeficiente de tensão interfacial”, que é uma característica de cada sistema.

Portanto, para padrões celulares, a energia livre do sistema é proporcional à interface total entre as fases e, na busca por um estado de equilíbrio, estes sistemas evoluem tentando minimizar sua energia e, por implicação direta, sua interface total.

Alguns mecanismos para a minimização de energia são usualmente observados nestes sistemas, como por exemplo, a suavização de vértices e, principalmente, o desaparecimento de uns domínios com o conseqüente crescimento de outros.

Dentre os muitos sistemas caracterizados por estruturas celulares, as espumas de sabão são as que mais se aproximam do sistema ideal para o estudo de crescimento de domínios, pois o tempo de relaxação para que as fronteiras se organizem em suas posições de equilíbrio é muito menor se comparado com a taxa de crescimento ou decrescimento das bolhas.

### **1.3 Espumas de Sabão**

A maneira mais simples de criar espumas líquidas é agitar um recipiente com líquido. Este processo faz com que bolhas de ar se incorporem ao líquido, o que já caracteriza uma espuma.

Naturalmente a tensão superficial característica de líquidos puros não é suficiente para gerar espumas estáveis, pois as bolhas coalescem rapidamente ou o líquido é rapidamente drenado pela ação gravitacional, tornando o filme líquido que compõe a interface entre domínios, cada vez mais fino até se romper.

Para prolongar o tempo de vida das espumas é necessária a presença de agentes estabilizantes, geralmente conhecidos como *surfactantes* (surfactante: **surface active agents**). Esses agentes têm a propriedade de aumentar a tensão inerente a interfaces gás-líquido, aumentando, também, sua elasticidade. Certos tipos de impurezas ou mesmo lipídios têm tal propriedade intrínseca à sua forma.

Assim, espumas podem ser definidas como sistemas instáveis que apresentam estrutura bifásica, geralmente gás-líquido, onde a fase gasosa se encontra distribuída como células envoltas por filmes líquidos.

Em particular, espumas bidimensionais consistem de espumas produzidas entre duas chapas planas de material transparente, usualmente vidro, com a distância entre as chapas da ordem do diâmetro da menor das bolhas.

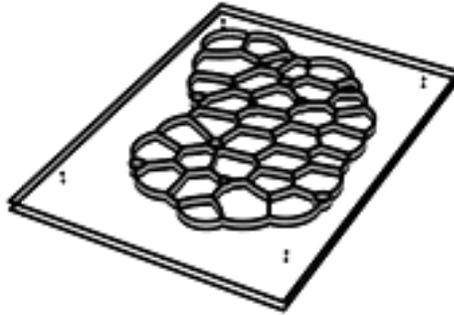


Figura 1.6 – Duas chapas planas paralelas, confinando uma espuma de sabão [14]. O esquema ilustra o aparato experimental utilizado em trabalhos com espumas bidimensionais.

### 1.3.1 Diferentes Frações Líquidas

Em estudo de espumas usualmente faz-se referência à fração líquida  $\phi$ , que é definida pela fração da espuma que está ocupada pelo líquido.

$$\phi = \frac{V_{\text{líquido}}}{V_{\text{espuma}}} \quad (1.1a)$$

$$\phi = \frac{V_{\text{líquido}}}{V_{\text{espuma}}} \quad (1.1b)$$

A definição apresentada para espumas é bastante abrangente, pois se estende desde a **espuma seca** (*dry foam*), onde a fase líquida contém líquido apenas suficiente para manter a estabilidade dos filmes de sabão e é tratado como uma interface entre duas bolhas de gás, até o limite de **espuma muito molhada** (*bubbly liquid*), onde as bolhas (fase gasosa) estão bastante separadas e dispersas isotropicamente em um meio líquido.



Figura 1.7 – Imagem de espuma drenada, com os diversos regimes de [11]. Imagem de um tubo contendo espuma inicialmente molhada que, pela ação gravitacional, teve a água drenada para o fundo, fazendo com que a parte superior da espuma esteja no limite seco com bolhas poliédricas e gradualmente mais molhado até o fundo, onde  $\phi \rightarrow 1$ , com bolhas esféricas.

É energeticamente favorável, para o líquido excedente ao necessário para manter a estabilidade do filme de sabão, se concentrar nos vértices entre bolhas.

Além de diferenças geométricas e estruturais, as dinâmicas nos casos limites obedecem a leis distintas e já bem estabelecidas. As bolhas de espumas secas obedecem a lei de *von Neumann-Mullins* [16-19], enquanto que as bolhas em espumas molhadas, regime conhecido como Amadurecimento de Ostwald (ou *Ostwald Ripening*) [20-23], obedecem à lei de crescimento descrita pela teoria conhecida por *Lifschitz-Slyozov-Wagner (LSW Theory)* [24-26].

Ambos os casos limites de frações entre fases já foram bastante explorados, porém, para o regime intermediário de espumas úmidas, quando as bolhas têm tanto contatos entre si quanto contato com a matriz líquida, pouca investigação foi feita pelas dificuldades experimentais de evitar a drenagem do líquido.

Toda espuma em situação intermediária a estes limites é chamada de **espuma úmida** (*'wet foam'*). Uma questão importante é que a dinâmica de espumas para as diferentes frações entre fases apresenta diferenças substanciais e, portanto, é necessário especificar qual é esta fração.

Outro aspecto característico das espumas é que as fases envolvidas apresentam densidades muito diferentes, pois o líquido é muito mais denso que o gás. Isto resulta em outro fator de instabilidade para espumas líquidas, pois o líquido tende a ser drenado até o fundo da espuma.

A drenagem do líquido ocorre através dos canais formados no contato entre as bolhas, estes canais são conhecidos por Bordas de Plateau (ou, do inglês, *Plateau Borders*). Uma espuma drenada, como a da Figura 1.7, atinge um estado de equilíbrio com a fração líquida variando desde  $\phi_l \sim 0$ , no topo, até  $\phi_l \sim 0,36$  na base das bolhas. A parte superior de uma espuma drenada é uma espuma seca, como explicada anteriormente, e o que impede que todo o líquido seja drenado do filme de sabão é o efeito de capilaridade.

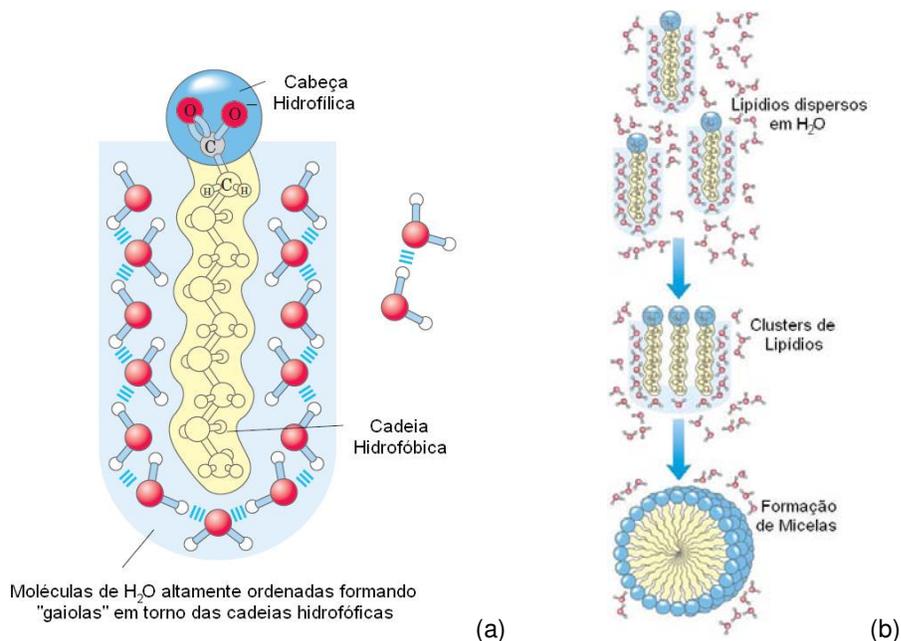
Este trabalho apresenta uma investigação computacional e teórica deste regime intermediário.

### 1.3.2 O Filme de Sabão

Os elementos básicos de uma espuma líquida são: o gás, uma matriz líquida que o envolve formando bolhas (o filme de sabão) e os agentes estabilizantes (surfactantes) que aumentam a tensão superficial.

O filme de sabão tem sua espessura determinada pela quantidade de líquido na espuma e, conseqüentemente, a topologia das bolhas será distinta para diferentes regimes de  $\phi_l$ .

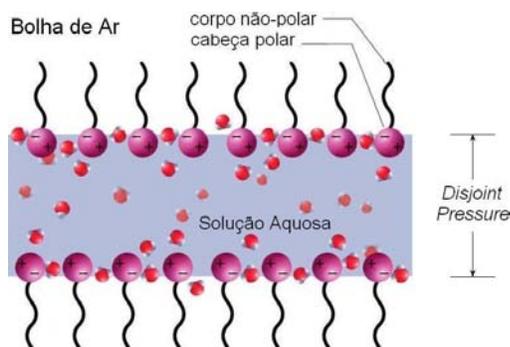
A estrutura básica é estável graças à presença dos surfactantes. A Figura 1.8 esquematiza como os surfactantes, que em geral são moléculas longas com uma ‘cabeça’ hidrofílica polar e um ‘corpo’ hidrofóbico não-polar [5], interagem em meio aquoso.



**Figura 1.8 – (a) Molécula Anfifílica e (b) Formação de Micelas [5]. Moléculas anfifílicas, quando dispersas em água, sofrem uma pressão maior sobre a parte hidrofóbica que sobre a hidrofílica, fazendo-a mover-se (a). É energeticamente favorável a formação de estruturas tipo micelas (b).**

Uma vez que a presença de corpos não-polares em meios compostos por moléculas polares (como as da água) é instável, este “intruso” acaba sendo expulso, enquanto que corpos polares apenas se organizam entre as outras moléculas e até diminuem a tensão do meio líquido. Esta dinâmica faz com que o corpo não-polar dos surfactantes seja repelido enquanto que sua cabeça polarizada se mantém em contato com a água e é favorável à formação de micelas.

Um filme de sabão é formado por uma dupla camada de surfactantes separada por uma camada líquida. As camadas de surfactantes ficam com polarização oposta e a repulsão coulombiana resultante polariza as moléculas de água gerando uma pressão de separação (*disjoint pressure*).



**Figura 1.9 – Estrutura molecular de um filme de sabão entre duas bolhas [27]. Esquema da estrutura bifásica formada de Ar e Solução Aquosa, onde os surfactantes estabilizam a separação das fases por terem uma cabeça polarizada (*hidrofílica*) e um corpo não polarizado (*hidrofóbico*).**

O surfactante mais comumente utilizado em experimentos de espumas estáveis é o *dodecil sulfato de sódio (SDS)*, também caracterizado por seu baixo peso molecular, mas outras moléculas mais complexas como *polieletrólitos* ou proteínas, podem ser utilizadas [13].

### 1.3.3 Regras de Plateau

O físico belga Joseph Antoine Ferdinand Plateau (1801-1883), publicou no ano de 1873 o seu trabalho '*Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires*' [28], no qual relatou seus estudos empíricos sobre os fenômenos de capilaridade e de tensão superficial. Este é considerado o primeiro trabalho científico sobre espumas e bolhas.

Neste trabalho, Plateau observou empiricamente que as espumas obedecem a algumas regras básicas, hoje conhecidas como “Regras de Plateau”, e que descrevem a estrutura dos filmes de sabão em espumas [28-30]. São elas:

#### 1. Filmes de sabão sempre são superfícies lisas:

A estrutura dos filmes de sabão faz com que rugosidades sejam energeticamente desfavoráveis, enquanto que a baixa viscosidade do meio aquoso impossibilita granulosidades. Mesmo os vértices são suaves quando observados em escala molecular (Figura 1.10).

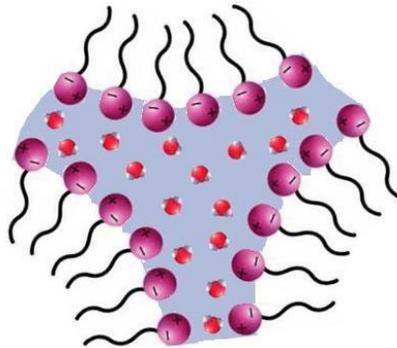
#### 2. A curvatura média de cada face das bolhas é sempre constante em qualquer ponto de uma mesma face:

A curvatura das interfaces é função da diferença entre as pressões internas das bolhas adjacentes ao filme de sabão que as separa, que é constante ao longo de toda esta interface (veja a Figura 1.12). As demais interfaces destas bolhas terão

curvaturas diferentes e proporcionais às respectivas diferenças de pressões através de cada um dos filmes de sabão.

**3. Filmes de sabão sempre se reúnem em grupos de três. O ângulo entre eles é igual a  $\cos^{-1}(-1/2) = 120^\circ$ . E o encontro dos filmes forma um canal que é usualmente chamado de *Borda de Plateau*:**

Em espumas úmidas as seções transversais das Bordas de Plateau visivelmente assumem a forma de triângulos côncavos, porém, mesmo em espumas consideradas secas, microscopicamente ainda é possível observar esta forma característica, com ângulos iguais para equilibrar as tensões exercidas pelos filmes de sabão (veja a Figura 1.10). Em vértices fora do equilíbrio as tensões agentes são restauradoras, forçando este vértice a se deslocar até uma posição de equilíbrio.

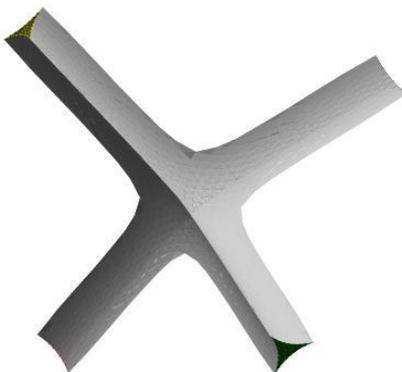


**Figura 1.10 – Estrutura Molecular das Bordas de Plateau de espumas secas [27]. A configuração de equilíbrio para as Bordas de Plateau em ângulos de  $120^\circ$  é uma consequência da composição molecular dos filmes de sabão.**

Também é característico de espumas que, aumentando  $\phi_l$ , o líquido excedente sempre se acumula nas Bordas de Plateau e nunca no filme entre duas bolhas. Graças a esta característica é comum tratar espumas úmidas apenas aumentando as dimensões das Bordas de Plateau em uma estrutura de espuma seca, de acordo com a  $\phi_l$  desejada.

**4. As Bordas de Plateau sempre se encontram em quatro, formando ângulos de  $\cos^{-1}(-1/3) \approx 109,47^\circ$  (o ângulo tetraédrico), e estas junções formam os vértices da estrutura de espumas.**

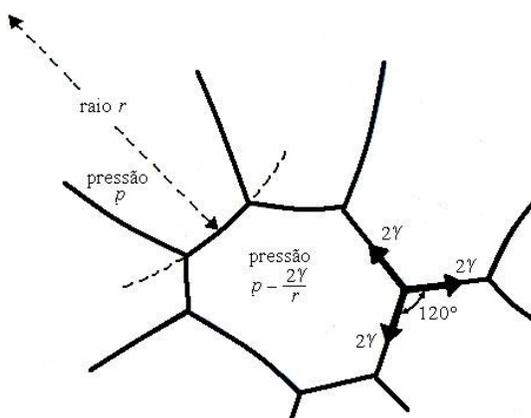
Esta estrutura com ângulos tetraédricos é exclusiva de espumas tridimensionais, e representa o equilíbrio entre as tensões exercidas pelas Bordas de Plateau (veja Figura 1.11). Com um aumento da fração líquida, o líquido excedente é drenado através das Bordas de Plateau.



**Figura 1.11 – Ângulo tetraédrico na junção de quatro Bordas de Plateau [32].** A figura mostra que as seções transversais dos canais são triângulos côncavos com ângulos de  $120^\circ$ , e que quatro Bordas de Plateau formam vértices com ângulos de aproximadamente  $109,47^\circ$ .

Configurações que são formadas não respeitando estas regras são instáveis e rapidamente tendem a reorganizar-se de forma a obedecê-las. Ainda, estas regras foram matematicamente provadas usando os métodos da teoria de medidas geométricas por Jean Taylor em 1976 [31].

Para espumas convencionais, com duas fases fluidas de baixas viscosidades, o tempo de relaxação característico para que um vértice atinja sua posição de equilíbrio é muito menor do que a taxa de fluxo de gás através dos filmes de sabão e do que os tempos típicos dos movimentos de membranas observados em processos de drenagem ou de crescimento, e esta característica faz das espumas de sabão os sistemas ideais para o estudo da dinâmica de padrões celulares.



**Figura 1.12 – Curvaturas e diferenças de pressões em Espumas 2d [11].** Para uma estrutura bidimensional de espuma seca os vértices formam seções de círculos com curvatura constante, o equilíbrio das tensões forma vértices com ângulos de  $120^\circ$ .

## 2 ESPUMAS SECAS

Como apresentado anteriormente, uma espuma de sabão é basicamente composta por um gás disperso em um líquido, com agentes estabilizantes que garantem a estabilidade das bolhas formadas. E, na ausência de surfactantes, as fases líquida e gasosa não estão em equilíbrio químico, e esta espuma rapidamente evolui para a segregação total entre as fases.

Quando a fração líquida da espuma é muito pequena tal que possa ser considerada nula,  $\phi_l \cong 0$  (usualmente para valores de  $\phi_l$  menores que 0,2%), ou seja, apenas o suficiente para garantir a estabilidade do filme de sabão, a presença dos surfactantes se torna mais indispensável para evitar a coalescência entre bolhas, já que a camada líquida que as separa é muito fina.

Espumas secas já foram amplamente estudadas tanto bidimensional [35,51,42,57,49], quanto tridimensionalmente [2,54,60]. As regras obedecidas pelas suas topologias já são bem conhecidas há bastante tempo, porém o estudo da sua dinâmica, depois de muitos anos sem grandes progressos, recentemente deu um grande passo com o estabelecimento de uma lei de crescimento generalizada para espaços  $d$ -dimensionais [54].

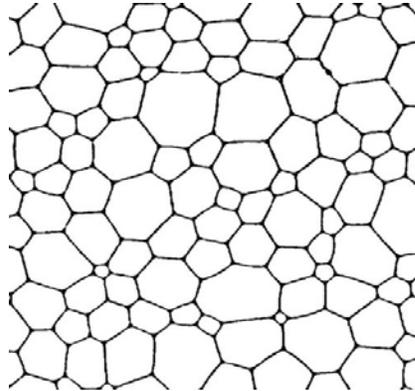
### 2.1 Topologia

As estruturas topológicas de espumas secas em duas e três dimensões apresentam algumas diferenças, conforme seguem:

#### **Duas Dimensões.**

- As bolhas são polígonos de lados curvos;
- O tamanho de cada bolha é determinado pela área que esta ocupa;
- A interface de uma bolha é o seu perímetro, e este pode ser escrito como a soma dos comprimentos das suas faces, com o número de faces equivalente ao número de bolhas vizinhas;

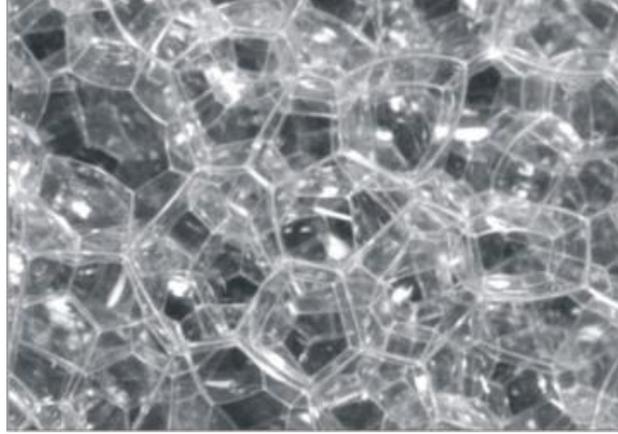
- Os pontos de contato entre três bolhas formam os vértices da espuma e os ângulos de contato são iguais a  $120^\circ$  (ou  $2\pi/3$  radianos), formando um Borda de Plateau de acordo com a 3ª regra de Plateau.



**Figura 2.1 – Espuma Seca Bidimensional [30]. Padrão formado por um conjunto de bolhas de sabão confinados entre duas superfícies transparentes. As bolhas são polígonos de lados curvos, e com a junção entre três lados formando ângulos de  $120^\circ$ .**

### **Três Dimensões.**

- As bolhas são poliedros de faces curvas;
- O tamanho de cada bolha é determinado pelo seu volume;
- A interface de uma bolha é a sua área superficial, e pode ser escrita como a soma das áreas das suas faces, com o número de faces equivalente ao número de bolhas vizinhas;
  - Os pontos de contato entre três bolhas formam os lados e os ângulos de contato são iguais a  $120^\circ$  (ou  $2\pi/3$  radianos), formando uma Borda de Plateau de acordo com as leis de Plateau;
  - E as junções entre quatro Bordas de Plateau, ou quatro bolhas, formam os vértices, que possuem a forma tetraédrica com ângulos simétricos de  $\cos^{-1}(-1/3) \approx 109,47^\circ$ .



**Figura 2.2 – Espuma Seca Tridimensional [33].** As bolhas são poliedros de faces curvas, com a junção entre três faces em ângulos de  $120^\circ$  formam as arestas e a junção de quatro arestas em ângulos de  $109,47^\circ$ .

A análise estatística da topologia de uma espuma (com grande número de bolhas) é realizada a partir de uma função de distribuição *topológica*,  $P(n)$ , que fornece a fração de bolhas com  $n$  lados na espuma. A partir dessa distribuição é possível calcular os momentos que a caracterizam. Assim, o momento de ordem  $m$  é dado por [34,35]:

$$\mu_m \equiv \sum_{n=0}^{\infty} P(n)(n - \langle n \rangle)^m \quad (2.1)$$

Em espumas secas bidimensionais a soma pode ser iniciada em  $n = 3$ , pois não existem bolhas com dois ou menos lados, enquanto que em espumas secas tridimensionais, esta soma pode iniciar em  $n = 4$ , pelo mesmo motivo, ou pelo menos estas bolhas não permanecem de maneira estável nos tempos típicos da evolução, logo desaparecendo.

Outra função distribuição tipicamente utilizada na análise de espumas é a distribuição, e momentos associados, dos tamanhos das bolhas desta espuma que, para espumas bidimensionais, analisa a distribuição das áreas, enquanto que, para tridimensionais, analisa a distribuição dos volumes das bolhas. Como notação para espumas bidimensionais, os momentos são definidos com um superíndice para diferenciar dos momentos topológicos, tais definidos:

$$\mu_m^a \equiv \int_0^{\infty} (a - \langle a \rangle)^m P(a) da \quad (2.2)$$

Portanto,  $P(a)da$  representa a probabilidade de encontrar bolhas com área entre  $a$  e  $a + da$ . Como os momentos de alta ordem apenas são sensíveis a distribuições que não tendem rapidamente a zero para valores muito maiores ou

muito menores que o valor médio, em distribuições típicas de espumas apenas alguns primeiros momentos são realmente usuais e relevantes.

### 2.1.1 Formalismo de Maximização de Entropia

*Rita M. C. de Almeida e J. R Iglesias*, utilizando um formalismo termodinâmico de maximização de entropia [36,37] obtiveram que a função partição para um sistema celular pode ser escrito como:

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha_5 N} A^N Q^N}{\lambda^{5N} N!} = \exp \left[ \frac{e^{-\alpha_5} A Q}{\lambda^5} \right], \quad (2.3)$$

onde  $A$  é a área total,  $\lambda^5$  é uma unidade de volume no espaço de fases equivalente à constante  $h$  definida em livros textos de mecânica estatística [38], e  $Q$  é dada por:

$$Q = \sum_{n=3}^{\infty} e^{-\alpha_4 n - \alpha_6(n)nl} \int_0^{\infty} dp e^{-\alpha_2 \left(\frac{\gamma}{2}\right) p \left(\frac{\theta_n}{\sin \theta_n}\right) - \alpha_6(n)p} \int_0^{a_{max}} da e^{\alpha_2 n l C \ln \left(\frac{a}{a_{max}}\right)}, \quad (2.4)$$

onde  $l$  é o comprimento médio das faces,  $C$  é um fator dimensional,  $a_{max}$  representa a máxima área possível para um polígono com perímetro  $p$  e  $n$  vizinhos, e é dada por,

$$a_{max}(n, p) = \frac{p^2}{4n} \cot \frac{\pi}{n}. \quad (2.5)$$

As integrais de área convergem apenas se  $\alpha_2 n l C > -1$ , como  $n$  e  $l$  são positivos e sem limite superior, deve valer, então, que  $\alpha_2 C > 0$ .  $\alpha_6$  é uma função de  $n$  e é dado por,

$$\alpha_6(n) = \frac{3}{nl} - \alpha_2 \frac{\gamma}{2} \frac{\theta_n}{\sin \theta_n}, \quad (2.6)$$

reduzindo a função  $Q$  para

$$Q = \frac{2e^3 l^3}{27} \sum_{n=3}^{\infty} \frac{e^{-(\alpha_4 n + \alpha_2 \frac{\gamma}{2} n l \frac{\theta_n}{\sin \theta_n})} n^3 k_n}{\alpha_2 C n l}, \quad (2.7)$$

onde  $\theta_n = \frac{\pi(n-6)}{6n}$  e  $k_n$  é dado por:

$$k_n = \frac{1}{4n} \cot \left[ \frac{\pi}{n} \right]. \quad (2.8)$$

O multiplicador de Lagrange  $\alpha_5$  é determinado em função de  $\alpha_2$  e  $\alpha_4$  como

$$\alpha_5 = 3 + \ln \left[ \frac{8l^5}{81\lambda^5} \sum_{n=3}^{\infty} \frac{e^{-(\alpha_4 n + \alpha_2 \frac{\gamma}{2} n l \frac{\theta_n}{\sin \theta_n})} n^5 k_n^2}{\alpha_2 C n l + 2} \right], \quad (2.9)$$

e os fatores  $\alpha_2$  e  $\alpha_4$  podem ser obtidos numericamente resolvendo as equações:

$$-\frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial \alpha_2} = \frac{\langle E \rangle}{\langle N \rangle}, \quad (2.10a)$$

$$-\frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial \alpha_4} = 6\langle N \rangle, \quad (2.10b)$$

onde  $\langle E \rangle$  é a energia total do sistema,  $\langle N \rangle$  é o número médio de células.  $\alpha_2$  representa uma medida do perímetro médio e da distorção na energia por célula, que está associada a uma temperatura generalizada, porém não representa um controle de fluxo de calor.

### 2.1.1.1 Funções Distribuições

A partir deste formalismo construído a partir do princípio de maximização de entropia, de Almeida e Iglesias obtiveram, também, a distribuição de probabilidade reduzida  $f(n, p, a)$ , de encontrar células com  $n$  lados, perímetro  $p$  e área  $a$ , para uma configuração de equilíbrio de sistemas celulares. Esta função é dada por:

$$f(n, p, a) = \frac{1}{Q} \left[ \frac{a}{a_{max}} \right]^{\alpha_2 n l C} \exp \left[ -\alpha_4 n - \alpha_2 \frac{\gamma}{2} n l \frac{\theta_n}{\sin \theta_n} - \frac{3p}{nl} \right], \quad (2.11)$$

válida para  $a \leq a_{max}$ , e igual a zero fora deste intervalo. Esta função geralmente não é medida experimentalmente ou em simulações numéricas, mas a partir dela é possível obter outras distribuições e quantidades termodinâmicas, para poder realizar tais comparações.

#### 2.1.1.1.1 Função Distribuição Topológica

Uma expressão para a função  $P(n)$  pode ser obtida a partir da equação (2.11) integrando sobre todas as áreas e perímetros, como segue,

$$P(n) = \frac{1}{S_1} \frac{n^3 k_n \exp \left[ -\alpha_4 n - \alpha_2 \frac{\gamma}{2} n l \frac{\theta_n}{\sin \theta_n} \right]}{\alpha_2 C n l + 1}, \quad (2.12)$$

onde o fator de normalização  $S_1$  é dado por,

$$S_1 = \sum_{n=3}^{\infty} \frac{n^3 k_n \exp \left[ -\alpha_4 n - \alpha_2 \frac{\gamma}{2} n l \frac{\theta_n}{\sin \theta_n} \right]}{\alpha_2 C n l + 1}, \quad (2.13)$$

A Figura 2.3 mostra a comparação entre a função  $P(n)$  e os resultados experimentais obtidos por Aboav [39,40] e por Stavans e Glazier [42] para espumas de sabão bidimensionais para diferentes valores de  $\mu_2$ .

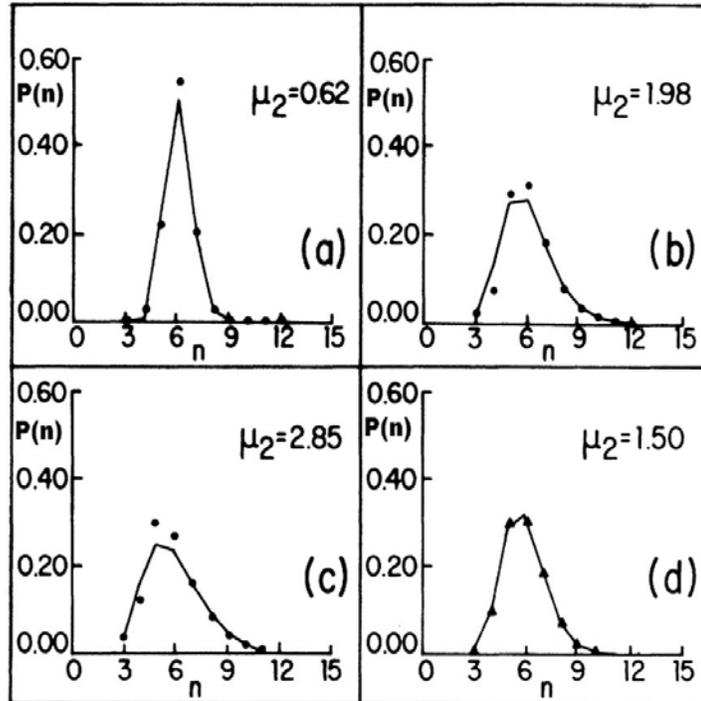


Figura 2.3 – Função distribuição topológica  $P(n)$  em função de  $n$  [37]. As linhas sólidas representam as curvas teóricas, enquanto que os pontos das figuras (a), (b) e (c), representam os resultados obtidos experimentalmente para espumas de sabão por Aboav [39,40], enquanto que os triângulos da figura (d) foram obtidos por Stavans e Glazier, para espumas de sabão após 29,48h de evolução [42].

### 2.1.1.1.2 Função Distribuição Geométrica

A função distribuição de áreas  $P(a)$  é definida, também, a partir da equação (2.11) como segue:

$$P(a) = \sum_{n=3}^{\infty} \int_0^{\infty} dp \int_0^{p^2 k_n} da' \delta(a - a') f(n, p, a). \quad (2.14)$$

A área média das células é dada por

$$\langle a \rangle = \int_0^{\infty} a P(a) da = \frac{4l^2 S_2}{3 S_1}, \quad (2.15)$$

onde  $S_1$  é dada pela equação (2.13), e  $S_2$  é dada por,

$$S_2 = \sum_{n=3}^{\infty} \frac{n^5 k_n^2 \exp \left[ -\alpha_4 n - \alpha_2 \frac{\gamma}{2} n l \frac{\theta_n}{\sin \theta_n} \right]}{\alpha_2 C n l + 2}. \quad (2.16)$$

A Figura 2.4 mostra a função normalizada  $\rho(a/\langle a \rangle)$  em função de  $a/\langle a \rangle$  para diferentes valores de  $\mu_2^a$ , obtida integrando numericamente em  $p$  e em seguida somando de  $n = 3$  até 25, para cada  $\mu_2^a$ , em comparação com o resultado experimental de *Glazier et. al.* [42] para uma espuma evoluída por 3163 min.

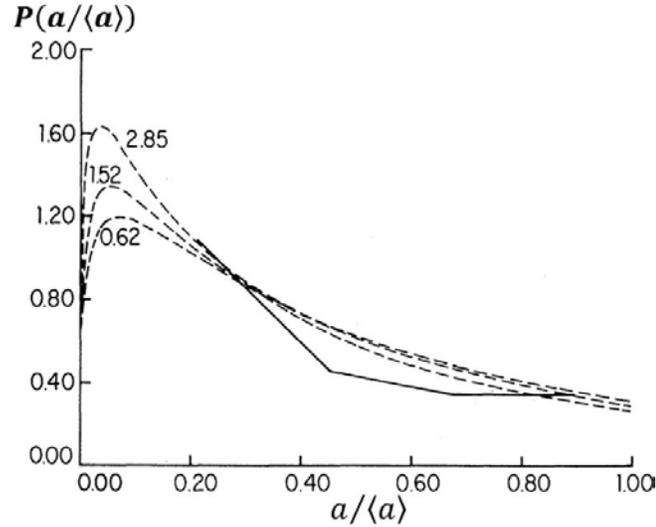


Figura 2.4 – Função distribuição de áreas normalizada  $P(a/\langle a \rangle)$  em função de  $a/\langle a \rangle$  [37]. A linha sólida se refere aos dados experimentais obtidos por Glazier et. al. [42] para uma espuma evoluída por 3163 min e  $\mu_2^a = 1,5$ , enquanto que as linhas pontilhadas são as curvas teóricas para diferentes valores de  $\mu_2^a$ .

### 2.1.2 Lei de Lewis

Buscando saber se existe uma relação entre a área  $a$  e o número de lados  $n$  em estruturas celulares, Lewis [43-46] observou tecidos biológicos como a casca de um pepino e o epitélio pigmentado da retina e obteve a seguinte relação linear empírica para as estruturas geométricas:

$$\langle a_n \rangle = \frac{\langle a \rangle}{4} (n - n_0) \quad (2.17)$$

onde  $\langle a_n \rangle$  é a área média de uma célula com  $n$  lados,  $\langle a \rangle$  é a área média das células e  $n_0$  é uma constante característica do sistema analisado.

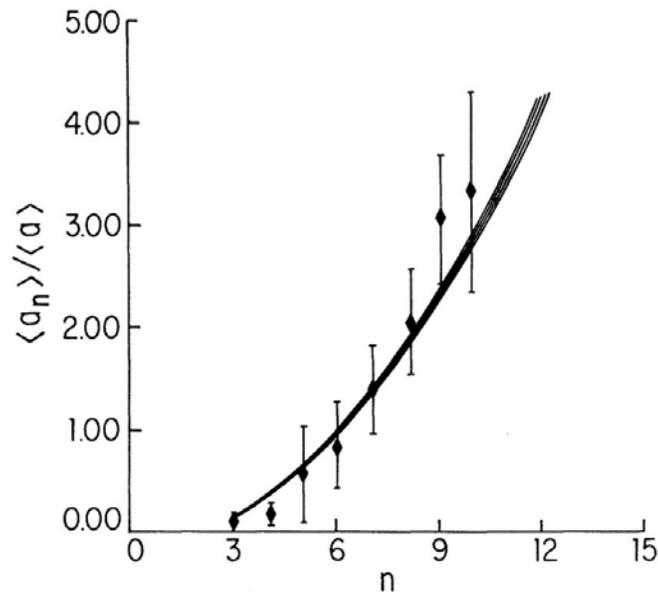
Porém, a partir do formalismo de maximização de entropia [36,37] de Rita M. C. de Almeida e J. R Iglesias, obtém-se que  $\langle a_n \rangle$  não é linear, mas sim uma função quadrática,

$$\langle a_n \rangle = \sum_{n'=3}^{\infty} \int_0^{\infty} dp \int_0^{a_{max}} da f(n', p, a) a \delta_{n,n'}, \quad (2.18a)$$

$$\langle a_n \rangle = \frac{4}{3} l^2 \frac{\alpha_2 C n l + 1}{\alpha_2 C n l + 2} k_n n^2. \quad (2.18b)$$

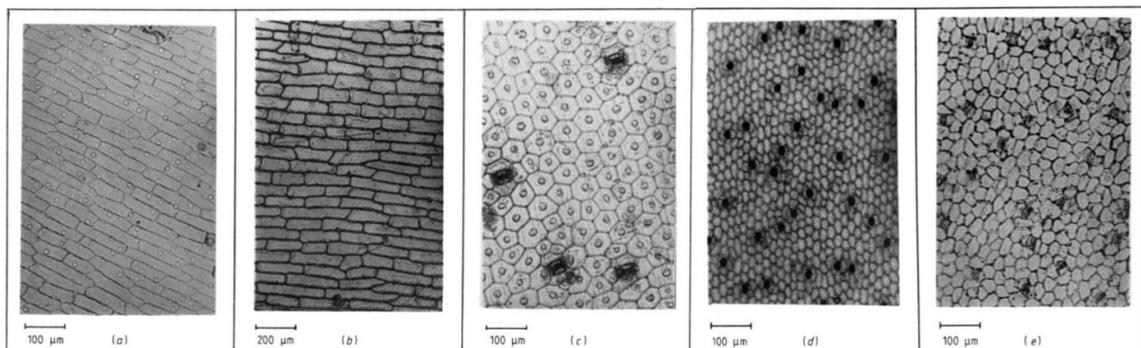
Claramente a expressão (2.18b) é incompatível com a forma empiricamente obtida por Lewis, no entanto, para baixas desordens topológicas ( $\mu_2 \leq 3.0$ ), as estruturas mostram que, predominantemente, existem bolhas com  $3 \leq n \leq 12$ . Neste intervalo, as barras de erro dos resultados experimentais não permitem definir qual é

a melhor descrição para  $\langle a_n \rangle(n)$ . A Figura 2.5 mostra a comparação entre a equação (2.18b) e pontos experimentalmente obtidos para espumas de sabão.

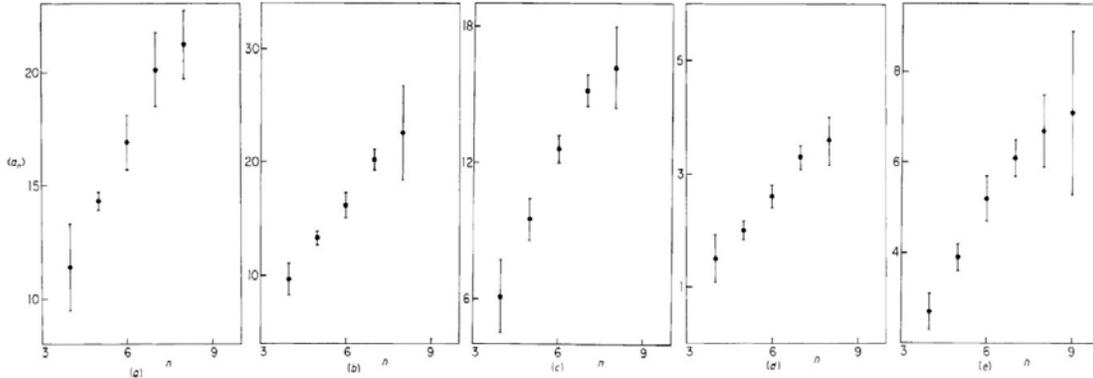


**Figura 2.5 – Área média normalizada  $\langle a_n \rangle / \langle a \rangle$  de células com  $n$  lados versus  $n$  [37]. As linhas sólidas representam aos cálculos teóricos obtidos para diferentes valores de  $\mu_2$  (de 0,62 até 2,85). Os pontos e as barras de erro foram obtidos por Glazier, Gross e Stavans para espumas de sabão [49].**

*J. C. M. Mombach et. al.* [49,50] estudaram o arranjo de células de diferentes tecidos epiteliais vegetais, apresentando diferentes padrões celulares (ver Figura 2.6), e suas observações mostraram como alguns desses tecidos respeitam a lei observada por Lewis, enquanto que outros não (Figura 2.7). Desta maneira, a expressão empírica (2.17) perde o teor de Lei, pois é uma relação apenas observada em alguns tipos de sistemas.



**Figura 2.6 – Diferentes tecidos epiteliais vegetais [49]. A sequência mostra imagens representativas de tecidos epiteliais de (a) *Allium sativum*, (b) *Allium cepa*, (c) *Agave attenuata*, (d) *Aloe arborescens*, e (e) *cf. Anthurium*.**



**Figura 2.7** –  $\langle a_n \rangle / \langle a \rangle$  versus  $n$  para diferentes tecidos vegetais [49]. A sequência de figuras se refere, respectivamente, à (a) *Allium sativum*, (b) *Allium cepa*, (c) *Agave attenuata*, (d) *Aloe arborescens*, e (e) *cf. Anthurium*. A relação de Lewis pode ser observada nos casos das figuras (a), (b) e (d), enquanto que para as outras amostras os resultados são inconclusivos, uma vez que os valores de  $\mu_2$  são baixos, com poucas células apresentando  $n$  diferente de 5, 6 ou 7.

### 2.1.3 Lei de Aboav-Weaire

No ano de 1970, *D. A. Aboav* foi o primeiro a estudar o efeito das correlações topológicas, analisando as correlações entre primeiros vizinhos em cerâmicas policristalinas de *MgO* [47]. Empiricamente obteve uma relação para o número médio de lados  $m_n$  das células vizinhas a células de  $n$  lados como:

$$m_n = c_1 + \frac{c_2}{n} \quad (2.19)$$

com  $c_1 = 5$  e  $c_2 = 8$ . Mais tarde, analisando os resultados das experiências com espumas de Smith [51], em 1980 Aboav [39] verificou a mesma relação, porém com  $c_1 = 6 - a$ ,  $c_2 = 6a + \mu_2$  e  $a = 1,2$ . Para efeitos de análises, é usual verificar a linearidade de  $nm_n$  quando analisada em função de  $n$ .

Em 1983, Lambert e Weaire [52] apresentaram o que se conhece hoje por regra da soma de Weaire:

$$\sum_n nm_n P(n) = 36 + \mu_2 \quad (2.20)$$

Esta regra é compatível com a relação proposta por Aboav quando  $c_1 = 5$ ,  $c_2 = 6 + \mu_2$ , ou seja,  $a = 1$ . A partir de então, a relação (2.19) satisfazendo a regra (2.20) passou a ser conhecida como relação de Aboav-Weaire.

A Figura 2.8 mostra Para os tecidos observados por *Mombach et. al.* [49,50],

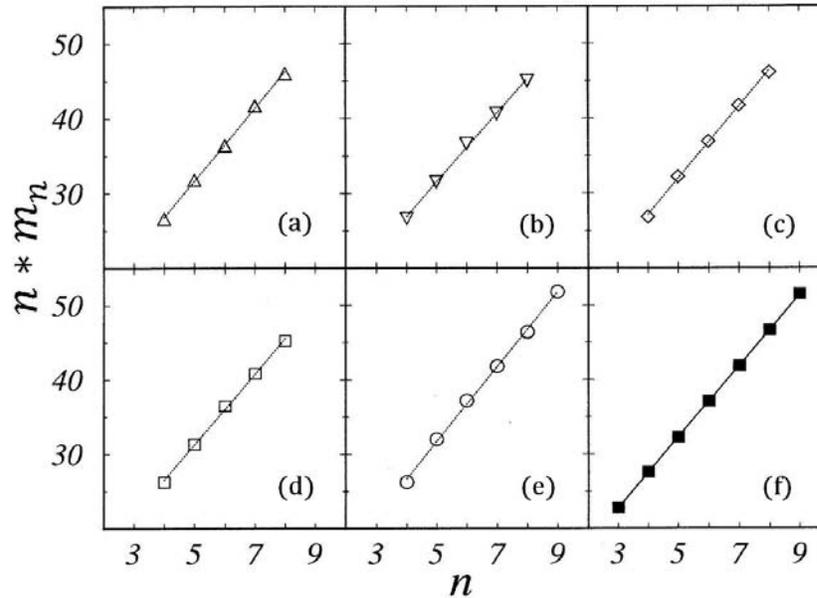


Figura 2.8 – Função  $n * m_n$  versus  $n$  obtido para diferentes sistemas [50]. Os gráficos de (a) à (e) se referem, respectivamente, ao observado experimentalmente em tecidos epiteliais de (a) *Allium sativum*, (b) *Allium cepa*, (c) *Agave attenuata*, (d) *Aloe arborescens*, e (e) *cf. Anthurium* [49] e o gráfico da figura (f) é resultado das simulações computacionais [50].

Embora seja usual a análise do produto  $n * m_n$ , em 1992, *Godrèche et al* [53], analisando estruturas celulares como diagramas de Feynman planares em uma teoria de interações cúbicas, apresentaram uma correção obtida para estruturas celulares evoluindo via processos  $T1$ . A expressão corrigida assume a forma:

$$m_n = c_1 + \frac{c_2}{n} + \frac{c_3}{n(n+1)} \quad (2.21)$$

onde  $c_1 = 7$ ,  $c_2 = 3$  e  $c_3 = 9$ . Observe que a correção para a relação de Aboav-Weaire tem maior relevância para  $n$  pequeno e tende a zero conforme  $n$  cresce, recorrendo à forma original.

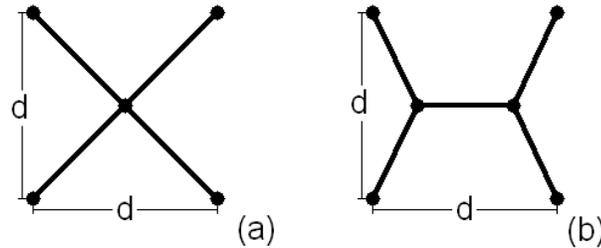
## 2.2 Dinâmica

### 2.2.1 Processos Topológicos Bidimensionais

Topologicamente as espumas evoluem em busca da minimização da sua energia livre através de processos que reduzam o perímetro de contato entre as bolhas. A topologia e a dinâmica estão estreitamente relacionados com a presença predominante de vértices compostos pelo encontro de três arestas em ângulos

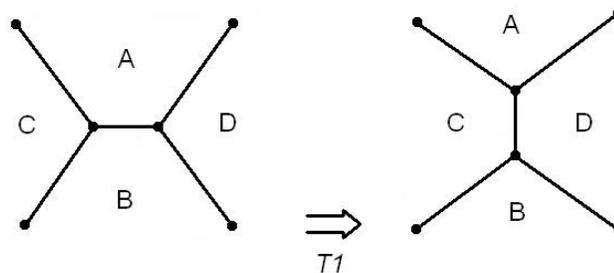
iguais de  $120^\circ$ , formando bolhas poligonais e com arestas levemente curvadas em consequência da diferença de pressão entre bolhas vizinhas.

Encontros entre quatro arestas formam vértices energeticamente instáveis que acabam evoluindo para dois vértices de três arestas conforme podemos observar na Figura 2.9.



**Figura 2.9 – Instabilidade dos vértices com quatro arestas. Vértices com quatro arestas são instáveis, pois representam maior energia que dois vértices de três arestas. Por exemplo, nas figuras acima, a figura (a) tem comprimento total igual a  $l_a \cong 2,828d$  enquanto que para a figura (b)  $l_b \cong 2,732d$  e esta redução no comprimento é energeticamente favorável [35].**

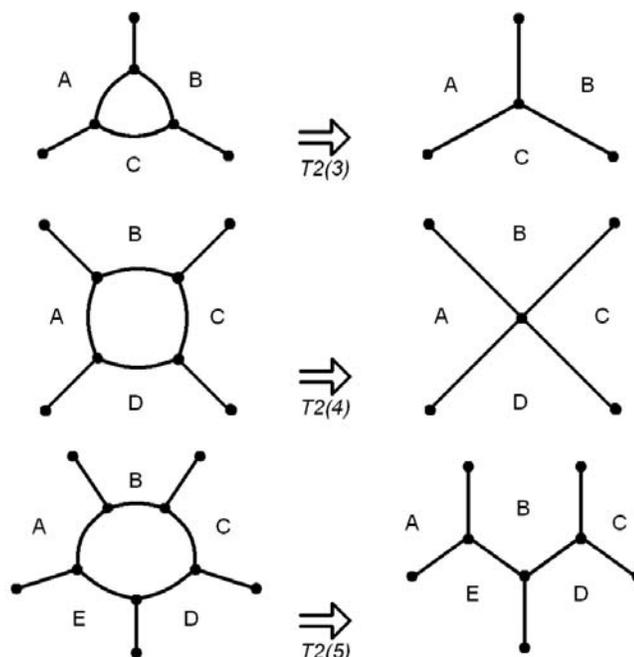
Em espumas secas bidimensionais existem dois tipos básicos de transições topológicas. O tipo conhecido como processo  $T1$  consiste em duas bolhas inicialmente vizinhas que perdem o contato entre si para que duas outras bolhas próximas passem a ser vizinhas. Esta transição fica mais clara pelo esquema da Figura 2.10.



**Figura 2.10 – Processo de transição topológica  $T1$ . As bolhas  $A$  e  $B$  inicialmente vizinhas perdem contato para que as bolhas  $C$  e  $D$ , que inicialmente não eram vizinhas, passem a ter contato. Este processo é uma das bases da dinâmica de espumas secas [35].**

O segundo tipo é conhecido como processo  $T2$ , e representa transições de decrescimento e, conseqüentemente, desaparecimento de bolhas com  $n < 6$ . Como não existem bolhas com menos de três lados em espumas secas, os processos  $T2$  representam o desaparecimento de bolhas com  $n = 3, 4$  e  $5$ .

A Figura 2.11 esquematiza estes processos. De cima para baixo, os processos  $T2(3)$ ,  $T2(4)$  e  $T2(5)$ , representam o desaparecimento de bolhas com três, quatro e cinco lados, respectivamente.



**Figura 2.11** – Processos de transição topológica  $T2(3)$ ,  $T2(4)$  e  $T2(5)$ . Processos  $T2(n)$  representam a dinâmica observada no desaparecimento de bolhas com  $n$  lados [35].

Existem ainda os processos de coalescência (típicos entre domínios em sólidos policristalinos), que ocorrem quando um filme de sabão se rompe fundindo duas bolhas em uma, e de mitose (o inverso da coalescência) que consistem no surgimento de uma parede dividindo um domínio em dois. Porém esta é uma classe diferente de padrões e que usualmente são desconsiderados em modelos para espumas de sabão.

A velocidade típica com que estas transformações topológicas ocorrem é muito maior que a taxa de difusão de gás através dos filmes de sabão. Assim, em alguns modelos estas transformações são tratadas como se ocorressem instantaneamente.

As transições topológicas são eventos constantes na evolução de espumas secas bidimensionais. Alguns modelos usados em simulações computacionais introduzem estes eventos para evoluir a espuma, enquanto que, em outros, estes aparecem como consequências naturais das suas dinâmicas.

## 2.2.2 Lei de von Neumann-Mullins

O famoso matemático húngaro-americano *John von Neumann* (1903-1957), que teve contribuições em várias áreas das ciências, quando em contato com os

estudos da física das espumas, bem como da física do estado sólido, desenvolveu uma relação que atualmente é conhecida como *Lei de von Neumann* [16]. Esta lei descreve o crescimento individual das bolhas em uma espuma bidimensional, demonstrando que o crescimento ou decrescimento de uma bolha apenas depende do número de vizinhos que esta possui.

Deduzida de maneira simples, tem como ponto de partida a análise do fluxo de gás que atravessa as interfaces de uma bolha. O fluxo total de gás em uma bolha é definido pela variação da sua massa de gás  $m$  por unidade de tempo,  $J \equiv dm/dt$ . Considerando que a massa é o produto entre sua densidade  $\rho$  e sua área  $a$ , a variação na sua área pode ser escrita em termos do fluxo como,

$$\dot{a} = -\frac{J}{\rho} + \frac{a}{\rho} \frac{d\rho}{dt} \quad (2.22)$$

Em geral, as variações na densidade do gás dentro de uma bolha são desprezadas quando se considera os tempos característicos das variações de tamanho das bolhas, isto é,  $d\rho/dt \cong 0$ . O fluxo fica então definido como sendo proporcional a diferença de pressão  $\Delta p_{ij}$  através de cada interface da bolha, multiplicada pelo comprimento  $l_{ij}$  desta interface. A contribuição da densidade do gás é incluída no coeficiente de difusão  $D' \equiv D/\rho$ , que é característico do sistema em questão. A área transferida da bolha  $i$  para uma vizinha  $j$  pode então ser escrita como,

$$\dot{a}_{i \rightarrow j} = D' \int_{\text{face } j} \Delta p_{ij} dl_{ij} \quad (2.23)$$

A diferença de pressão através da interface entre duas bolhas, conforme dada pela lei de Young-Laplace (ver Apêndice A), é proporcional à curvatura desta interface. Porém, no caso mais geral que considera a viscosidade do filme, deve-se considerar o balanço de forças em certo ponto da interface, onde, negligenciando a inércia do filme de sabão, é satisfeita a relação [35],

$$\Delta p_{ij} = 2\gamma\kappa_{ij} + \mu v_{\perp} \quad (2.24)$$

onde  $\mu$  é o coeficiente de viscosidade de arrasto (ou *viscous drag*),  $v_{\perp}$  é a velocidade transversal de uma interface,  $\kappa_{ij}$  é a curvatura desta interface e,  $\gamma$  é a tensão relativa à uma interface gás-líquido. É importante lembrar que um filme de sabão é composto por duas interfaces gás-líquido e, por isso, o fator 2 representa a tensão resultante da dupla camada de surfactante, conforme discutido anteriormente.

A variação total na área da bolha  $i$  é, então, igual a soma das áreas perdidas para suas  $n$  vizinhas, isto é,  $\dot{a}_i = -\sum_{j=1}^n \dot{a}_{i \rightarrow j}$ . Assim, a equação (2.8) torna-se

$$\dot{a}_i = -D' \sum_{j=1}^n \left[ \int_{\text{face } j} \Delta p_{ij} dl_{ij} \right] \quad (2.25)$$

que, juntamente com a relação (2.9), conduz à

$$\dot{a}_i = -2D'\gamma \sum_{j=1}^n \left[ \int_{\text{face } j} \kappa_{ij} dl_{ij} \right] - \mu D' \oint_{\text{bolha } i} v_{\perp} dl \quad (2.26)$$

Por outro lado, a variação na área de uma bolha também pode ser escrita como a integral por toda sua interface da velocidade transversal desta interface:

$$\dot{a}_i = \oint_{\text{bolha } i} v_{\perp} dl \quad (2.27)$$

A equação (2.11) fica,

$$\dot{a}_i = -\frac{2D'\gamma}{1 + \mu D} \sum_{j=1}^n \left[ \int_{\text{face } j} \kappa_{ij} dl_{ij} \right] \quad (2.28)$$

Mas como a integral da curvatura de uma linha qualquer sobre todo o seu comprimento é igual ao ângulo total percorrido por um vetor ortogonal ou paralelo a esta linha, o crescimento pode ser escrito em termos dos ângulos  $\theta_j$  percorridos por cada interface. Para bolhas isto é bem simples, já que suas interfaces sempre descrevem curvaturas suaves e constantes em cada interface. Como segue:

$$\dot{a}_i = -\frac{2D'\gamma}{1 + \mu D} \sum_{j=1}^n \theta_j \quad (2.29)$$

Desta forma, a variação na área de uma bolha é proporcional ao ângulo total percorrido por suas interfaces. Porém, como cada vértice é percorrido um ângulo  $\alpha_i = \pi/3$  radianos (em decorrência da 3ª regra de Plateau), e como o ângulo total percorrido por uma curva fechada deve ser  $2\pi$  radianos, é possível escrever a relação seguinte:

$$\sum_{j=1}^n \theta_j = 2\pi - \sum_{j=1}^n \alpha_j = 2\pi - n \frac{\pi}{3} \quad (2.30)$$

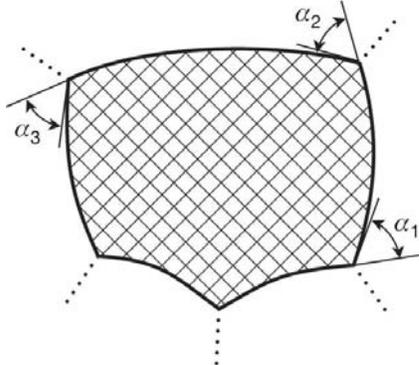


Figura 2.12 – Ângulos em uma bolha [54]. O ângulo total percorrido ao longo da interface total de uma bolha é  $2\pi$ , correspondendo à soma dos ângulos das faces  $\theta_j$  mais a soma dos ângulos nos vértices  $\alpha_j$ . Dada a regra de Plateau, todos os vértices têm  $\theta_{PB} = 2\pi/3$  e, como a interface da bolha percorre metade deste ângulo, todos os  $\alpha_j$  são  $\pi/3$ .

Substituindo a equação (2.15) na equação (2.14), obtém-se a forma final da lei de von Neumann [16]:

$$\dot{\alpha}_i = D_{ef}(n - 6) \quad (2.31)$$

onde a constante  $D_{ef}$  é definida por

$$D_{ef} \equiv \frac{4\pi}{3} \frac{\gamma D'}{(1 + \mu D')} \quad (2.32)$$

A inclusão do termo de viscosidade foi originalmente proposto por *W. W. Mullins* [17], em 1956, para abranger a dinâmica de domínios sólidos, passando a equação (2.16) a ser conhecida como *lei de von Neumann-Mullins*.

É interessante fazer uma análise do comportamento limítrofe da viscosidade nesta dinâmica. Começando por  $\mu \rightarrow 0$ , a lei recorre à dedução originalmente proposta por von Neumann para um modelo canônico de crescimento de bolhas em uma espuma de sabão. Por outro lado, quando  $\mu \rightarrow \infty$ , a superviscosidade recai em um modelo idealizado de crescimento de domínios metálicos, onde as diferenças de pressões são desprezadas e a velocidade das interfaces apenas é proporcional às curvaturas locais.

Em ambos os limites o crescimento dos domínios apenas depende do seu número de lados (ou vizinhos): os domínios com mais de seis lados crescem, enquanto que os domínios com menos de seis lados decrescem. Bolhas com seis lados não mudam seu tamanho significativamente, e o único estado estacionário para espumas é o de uma distribuição uniforme de número de lados, no qual as bolhas formam uma rede tipo favo de mel (ou do inglês, *honeycomb*), com todas as bolhas com 6 lados, conforme esquema da Figura 2.13.

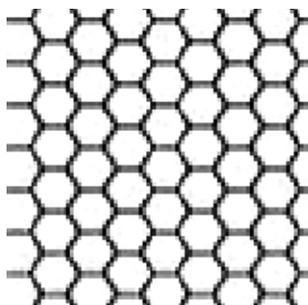


Figura 2.13 – Rede Favo de Mel, ou Honeycomb [55]. A rede favo de mel recebe este nome por apresentar a estrutura topológica tipicamente observada em colméias de abelhas. Os vértices desta rede são compostos pelo encontro de três arestas em ângulos de  $120^\circ$  e com arestas retas, formando uma estrutura de hexágonos.

Outra ressalva a esta lei foi feita por *J. A. Glazier* e *J. Stavans* em 1989 [42,57]. Nesses trabalhos foi considerada a possibilidade de que os ângulos internos percorridos pelas Bordas de Plateau sejam dependentes do número de lados desta bolha, isto é,  $\theta(n)$ , de uma bolha de  $n$  lados, para se ajustar as suas observações experimentais. Desta forma a lei de von Neumann generalizada para uma bolha de  $n$  lados então fica:

$$\theta(n) = \frac{2\pi}{n} + \frac{2\pi}{n^2} \quad (2.33)$$

Este desvio medido por *Glazier* e *Stavans* do ângulo  $\theta(n)$  descrito pela 3ª regra de Plateau, foi explicado por *Weaire* e *Bolton* em 1990 [58] como sendo resultado da presença de certo excesso de líquido nas Bordas de Plateau, ou seja, as bolhas de espumas que não estão no limite seco não obedecem individualmente a lei de von Neumann original, necessitando da correção para os ângulos internos tornando-os dependentes de  $n$ .

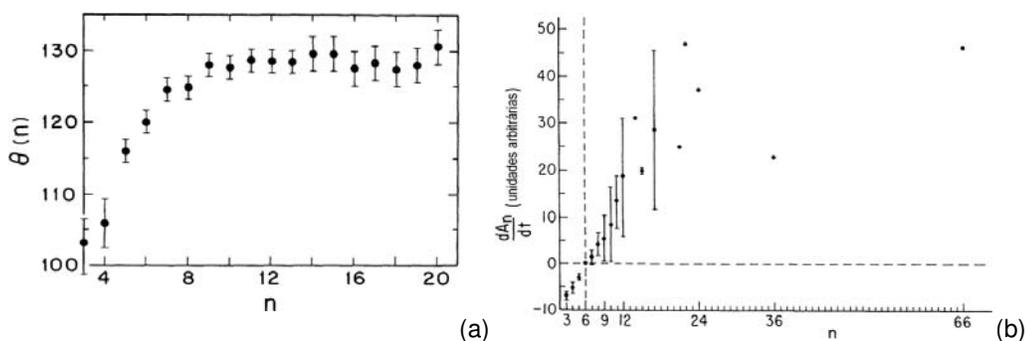


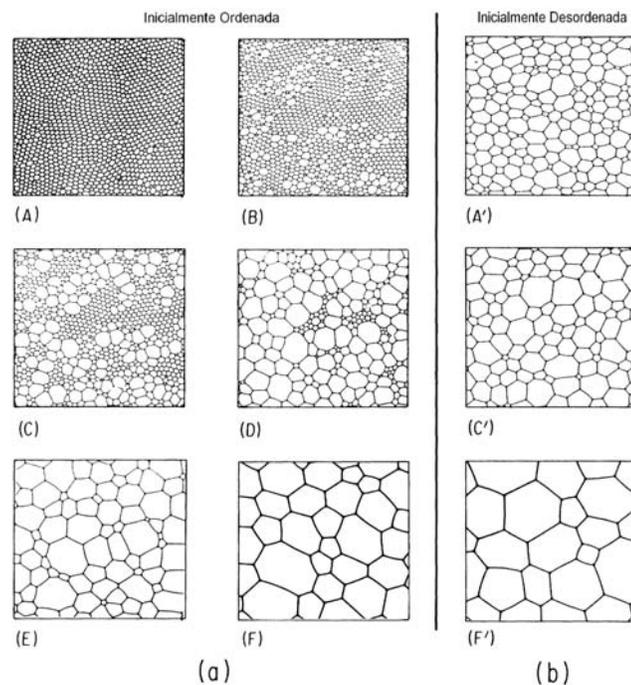
Figura 2.14 – Ângulos internos [42] e lei de von Neumann generalizada [57]. Na figura (a) os ângulos internos médios das bolhas com  $n$  lados observados por *Stavans* e *Glazier* [42]. E na figura (b) as taxas de crescimento medidas para bolhas com  $n$  lados, que obedece a forma generalizada da lei de crescimento com desvios da linearidade, para  $n$  muito grande e muito pequeno, como se observa na figura (a).

Ainda em 1990 *Stavans* [59] confirmou que, para uma espuma bastante drenada com Bordas de Plateau extremamente pequenos, o desvio observado anteriormente nos  $\theta_{PB}$  desaparece e a lei de von Neumann é respeitada pelas bolhas individualmente.

### 2.2.2.1 Estado de Escala

Conforme mostra a lei de von Neumann apresentada na equação (2.31), sistemas não hexagonais, ou seja, que haja pelo menos uma bolha com  $n \neq 6$ , não são estacionários e inevitavelmente evoluem. A dinâmica observada mostra as menores bolhas desaparecendo enquanto que as maiores crescem, e isto torna evidente que a escala do sistema deve crescer com o tempo.

Então, há a hipótese de que, para qualquer espuma, seja ela bidimensional ou tridimensional, existe um estado assintótico em sua evolução, no qual todas as suas funções de distribuição e de correlações para todas as quantidades adimensionais permanecem constantes no tempo. Este é então chamado de *estado de escala*. A Figura 2.15 mostra o experimento realizado por *Glazier et. al.* em 1987 [49], que demonstrou como duas espumas com distribuições de tamanhos das bolhas inicialmente diferentes, evoluem para um mesmo estado de escala.



**Figura 2.15 – Crescimento de espumas em diferentes condições iniciais [49]. A figura (a) mostra a evolução de uma espuma que inicialmente era monodispersa, enquanto que (b) mostra a evolução de uma espuma inicialmente polidispersa, e os quadros mostram como a segunda distribuição inicial evolui para o estado de escala em menos tempo.**

No estado de escala os comprimentos característicos das bolhas crescem continuamente com o tempo, definindo o que é usualmente conhecido por “equilíbrio de escala”. Tipicamente a escala analisada é o raio médio das bolhas, e as evoluções das outras quantidades geométricas são obtidas pelas relações usuais entre elas.

É conveniente definir uma função distribuição de probabilidade de se encontrar uma bolha com  $n$  lados e com área entre  $a$  e  $a + da$ , em um dado tempo  $t$  e a representarmos por  $P(n, a, t)$ . Essa densidade pode ser transformada em uma função de variáveis adimensionais, pela seguinte igualdade:

$$P(n, a, t)da = \Phi\left(n, \frac{a}{\langle a \rangle}, t\right) \frac{da}{\langle a \rangle} \quad (2.34)$$

onde  $\langle a \rangle$  é a área média das bolhas e  $\Phi$  é a distribuição adimensional. No estado de escala, a função  $\Phi$  passa a ser independente do tempo e a variação temporal da função  $P(n, a, t)$  fica toda contida em  $\langle a \rangle$ .

Relembrando a lei de von Neumann, todas as bolhas com  $n < 6$  decrescem e, eventualmente, desaparecerão, ou seja, todas as bolhas com área entre 0 e  $D_{ef}(n - 6)\Delta t$  (com  $n < 6$ ) desaparecerão num certo intervalo de tempo  $\Delta t$ . Dessa forma, o número total de bolhas  $N$  varia com o tempo conforme,

$$\Delta N = \sum_{n=3}^5 P(n, a, t) N D_{ef}(n - 6)\Delta t, \quad \text{para } n < 6 \quad (2.35)$$

Em termos das variáveis adimensionais, para uma espuma em equilíbrio de escala, esta relação fica:

$$\frac{dN}{dt} = N D_{ef} \sum_{n=3}^5 \Phi\left(n, \frac{a}{\langle a \rangle}\right) \frac{(n - 6)}{\langle a \rangle}, \quad \text{para } n < 6 \quad (2.36)$$

Como a área média das bolhas é igual ao tamanho total (área total)  $a_T$  da espuma dividido pelo número de bolhas, e como a área total é uma constante, a separação das variáveis, na equação (2.21), conduz a,

$$\frac{dN}{N^2} = \frac{D_{ef}}{a_T} \sum_{n=3}^5 \Phi\left(n, \frac{a}{\langle a \rangle}\right) (n - 6) dt, \quad \text{para } n < 6 \quad (2.37)$$

E desta forma, o lado direito da equação (2.22) é uma constante no tempo, multiplicada por  $dt$ , então a solução desta equação diferencial é dada por,

$$\frac{1}{N} = (t - t_0) \left[ \frac{D_{ef}}{a_T} \sum_{n=3}^5 \Phi\left(n, \frac{a}{\langle a \rangle}\right) (n - 6) \right] + \frac{1}{N_0}, \quad \text{para } n < 6 \quad (2.38)$$

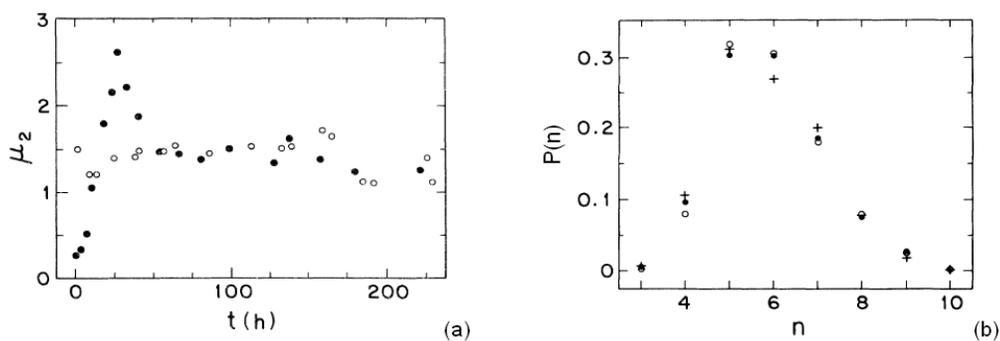
onde  $N_0$  é o número de bolhas da espuma no instante  $t_0$ , válido desde que em  $t_0$  a espuma já esteja em equilíbrio de escala, pois antes disso a função  $P(n, a, t)$  não é escrita em termos de uma função adimensional  $\Phi(n, a/\langle a \rangle)$ . A equação (2.23) mostra que o número de bolhas escala com o tempo como  $N \sim t^{-\gamma}$  onde  $\gamma = 1$ .

Como  $\langle a \rangle$  é inversamente proporcional  $N$ ,  $\langle a \rangle \propto t$ . Além do mais, como as bolhas são poligonais, a forma de definir o raio de uma bolha é aproximá-la por círculos cujos raios sejam dados por  $R = \sqrt{a/2\pi}$ . Assim, o raio médio  $\langle R \rangle$  escala com o tempo como  $\langle R \rangle \propto t^\beta$  e o expoente é  $\beta = 1/2$ .

Os expoentes assumem os valores esperados apenas quando a espuma está evoluindo em escala, e estes expoentes usualmente são obtidos pelo ajuste linear da curva log-log de evolução das características geométricas médias da espuma. O problema está em determinar o intervalo correto a ser tomado, pois este precisa realmente apresentar comportamento de escala.

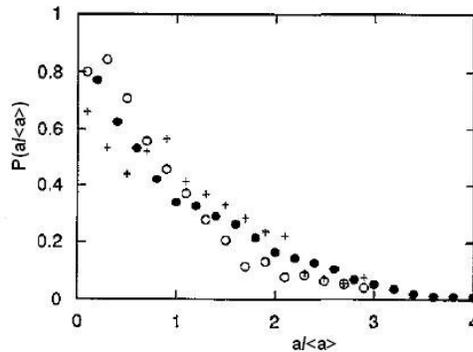
É possível então verificar o comportamento das funções distribuições  $P(n)$  e  $P(a/\langle a \rangle)$ , analisando não apenas a forma das funções, mas também a forma dos segundos momentos das distribuições,  $\mu_2$  e  $\mu_2^a$ , e considerar para a determinação dos expoentes, o intervalo em que estes permanecem constantes.

A Figura 2.16 mostra que a função distribuição de número de lados  $P(n)$ , dentro do intervalo em que o segundo momento  $\mu_2$  se manteve aproximadamente constante, praticamente não muda a sua forma. Esta figura mostra também que para diferentes distribuições iniciais em algum momento da sua evolução estas espumas chegam ao equilíbrio de escala.



**Figura 2.16 – Segundo momento e distribuição de número de lados [42].** Figura (a) mostra  $\mu_2$  para dois experimentos, os círculos fechados foram obtidos a partir de uma espuma inicialmente ordenada com bolhas, em sua maioria, hexagonais, enquanto que os círculos vazados são de uma espuma inicialmente desordenada. E na figura (b) a distribuição  $P(n)$  em três tempos no regime em que  $\mu_2$  se manteve constante.

A evolução para um equilíbrio de escala não é exclusividade das espumas, outros sistemas com estruturas celulares também apresentam este estado de equilíbrio dinâmico em algum momento. A Figura 2.17 mostra como a função distribuição de áreas normalizada,  $P(a/\langle a \rangle)$ , para estágios evoluídos de diferentes sistemas, apresenta aproximadamente a mesma forma, além do mais, são distribuições que podem ser bem fitadas por funções do tipo *log-normal* [56].



**Figura 2.17 – Distribuição áreas  $P(a/\langle a \rangle)$  para diferentes sistemas [34]. O gráfico mostra as distribuições obtidas para espumas (círculos cheios), filme fino policristalino de alumínio (círculos vazados) e monocamadas de lipídios sobre água (cruzes). Como fator comum, todas apresentam uma calda longa com o máximo de probabilidades de encontrar domínios com áreas menores que  $\langle a \rangle$  [34].**

### 2.2.3 Lei de von Neumann-Mullins Generalizada para $d$ Dimensões

Recentemente, no ano de 2007, após mais de 50 anos da publicação de von Neumann descrevendo o crescimento de domínios bidimensionais, *MacPherson* e *Srolovitz* apresentaram seu trabalho trazendo uma extensão desta lei de crescimento para sistemas em três ou mais dimensões, demonstrando que a lei de von Neumann é um caso especial de um resultado matemático mais geral [54].

Para demonstrar este resultado, é conveniente a formulação tridimensional e, em seguida, sua extensão para o caso geral. Os cálculos que seguem incluem o efeito da viscosidade dos filmes, e será apresentada uma construção similar à feita anteriormente para a lei de von Neumann-Mullins.

O volume transferido da bolha  $\mathbf{D}_i$  para uma vizinha  $\mathbf{D}_j$  pode então ser escrito como a integral da diferença de pressão sobre toda a sua face  $A_{ij}$ , vezes a difusividade  $D'$  (ver equação 2.8),

$$\dot{v}_{i \rightarrow j} = D' \int_{\text{face } j} \Delta p_{ij} da_{ij} \quad (2.39)$$

A diferença de pressão  $\Delta p_{ij}$  através da interface entre duas bolhas considerando a viscosidade do filme satisfaz a relação,

$$\Delta p_{ij} = 2\gamma\mathcal{K}_{ij} + \mu v_{\perp} \quad (2.40)$$

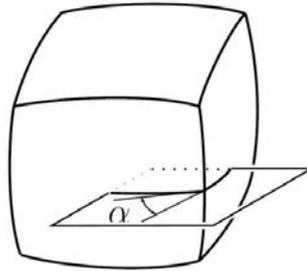
onde  $\mathcal{K}_{ij}$  é a curvatura média da interface, ou seja, a soma das curvaturas principais da interface entre as bolhas  $\mathbf{D}_i$  e  $\mathbf{D}_j$ . A variação total do volume da bolha  $\mathbf{D}_i$  é igual ao negativo da soma dos volumes perdidos para suas  $f$  vizinhas ( $f$  representa o número de faces), isto é,  $\dot{v}_i = -\sum_{j=1}^f \dot{v}_{i \rightarrow j}$ . Assim, substituindo a equação (2.25) na equação (2.24), e reescrevendo o primeiro termo como a integral sobre toda a interface da bolha  $\mathbf{D}_i$ , a variação no volume da fica:

$$\dot{v}_i = -\mu D' \oint_{\text{bolha } i} v_{\perp} da - 2D'\gamma \sum_{j=1}^n \left[ \int_{\text{face } j} \mathcal{K}_{ij} da_{ij} \right] \quad (2.41)$$

Entretanto, a integral por toda sua interface da velocidade transversal local desta interface representa a variação no volume total da bolha, de modo que

$$\dot{v}_i = -\frac{2D'\gamma}{1 + \mu D} \int_{\partial \mathbf{D}_i} \mathcal{K} da \quad (2.42)$$

onde  $\partial \mathbf{D}_i$  é a interface da bolha  $\mathbf{D}_i$ . Essa interface é uma superfície suave com quinas de comprimento  $e_i(\mathbf{D})$ , que representam os encontros entre a bolha  $\mathbf{D}$  e duas vizinhas (que são as Bordas de Plateau que, em espumas secas, também são chamados de linhas triplas), nas quais é percorrido um ângulo  $\alpha_i = \pi/3$ , medidos no plano perpendicular à  $e_i(\mathbf{D})$ , bem esquematizado na Figura 2.18, e  $da$  é um elemento de área na interface  $\partial \mathbf{D}_i$ .



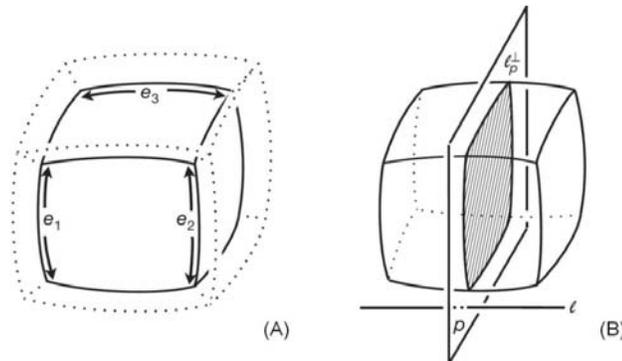
**Figura 2.18** – Esquema representando um domínio tridimensional [54]. Domínio tridimensional  $\mathbf{D}$  mostrando como os ângulos  $\alpha_i$  das linhas triplas  $e_i(\mathbf{D})$  são medidos.

O grande mérito de *MacPherson* e *Srolovitz* foi estabelecer uma relação para a integral da curvatura no espaço tridimensional, dada por:

$$\int_{\partial \mathbf{D}_i} \mathcal{K} da = 2\pi \left( \mathcal{L}(\mathbf{D}) - \frac{1}{6} \sum_{i=1}^n e_i(\mathbf{D}) \right) \quad (2.43)$$

onde  $\mathcal{L}(\mathbf{D})$  é a medida natural do tamanho linear da bolha  $\mathbf{D}$ , e a soma  $\sum_{i=1}^n e_i(\mathbf{D})$  é feita sobre todas as  $n$  Bordas de Plateau (para maiores detalhes das contas, ver Informações Suplementares da ref. [54]).

Para melhor compreender como se obtém o comprimento  $\mathcal{L}(\mathbf{D})$ , deve-se considerar uma reta  $l$  que passa através da origem, um ponto  $p$  em  $l$ , e o plano  $l_p^\perp$  perpendicular à  $l$  no ponto  $p$  (ver esquema da Figura 2.19). A partir daí define-se o comprimento de Euler do domínio como  $E(\mathbf{D}) = \int_p \chi(l_p^\perp \cap \mathbf{D}) dp$ , onde a integral é feita sobre todos os pontos  $p$  ao longo da reta  $l$ , e  $\chi(l_p^\perp \cap \mathbf{D})$  é o Euler Característico da intersecção do domínio  $\mathbf{D}$  com o plano  $l_p^\perp$ .  $\mathcal{L}(\mathbf{D})$  é igual a duas vezes o comprimento  $E(\mathbf{D})$  mediado por todas as linhas  $l$  através da origem.



**Figura 2.19 – Notação usada na lei de von Neumann-Mullins em 3d [54].** Figura (A) exemplo de domínio com seis faces e doze lados (ou Bordas de Plateau), onde  $e_i$  são os comprimentos dos  $i$ -ésimo lado. E na figura (B) a intersecção entre o plano  $l_p^\perp$ , que tem sua normal paralela a linha  $l$  no ponto  $p$ , e o domínio ( $\mathbf{D}$ ) [54].

Estabelecida a relação (2.28), a lei de crescimento para sistemas tridimensionais é dada, então, por:

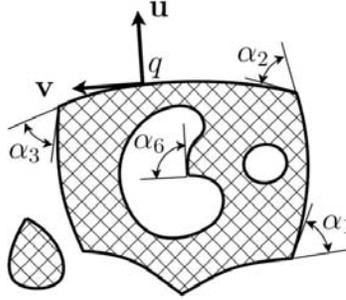
$$\dot{v}_i = -\frac{4\pi D' \gamma}{1 + \mu D} \left( \mathcal{L}(\mathbf{D}) - \frac{1}{6} \sum_{i=1}^n e_i(\mathbf{D}) \right) \quad (2.44)$$

Esta lei não é puramente topológica como a lei de von Neumann bidimensional pois também depende do comprimento das Bordas de Plateau. Porém é independente da forma da bolha.

Para esta dedução geral valem os comportamentos limítrofes do coeficiente de viscosidade que, quando  $\mu \rightarrow 0$  vale a lei obtida por MacPherson e Srolovitz para o crescimento de bolhas em uma espuma de sabão e, quando  $\mu \rightarrow \infty$ , recai na lei de

crescimento de domínios metálicos, onde as diferenças de pressões são desprezadas e a velocidade das interfaces é apenas proporcional às curvaturas locais.

A soma dos comprimentos de todas as Bordas de Plateau pode ser escrita como a largura média do conjunto das Bordas de Plateau da bolha  $\mathbf{D}$ ,  $\mathcal{L}(PB(\mathbf{D}))$ . Desta forma, a equação (2.29) pode ser reescrita em termos da constante usual da lei de von Neumann-Mullins bidimensional, definida na equação (2.17):



**Figura 2.20 – Domínio com buracos [54]. Domínio bidimensional com curvas suaves unidas por vértices com ângulos  $\alpha_i$ . O ângulo total percorrido pela interface de um domínio é o ângulo percorrido pela sua interface externa menos o ângulo percorrido pelas interfaces internas.**

$$\dot{v}_i = D_{ef} \left( \mathcal{L}(PB(\mathbf{D})) - 6\mathcal{L}(\mathbf{D}) \right) \quad (2.45)$$

Admitindo que um domínio possa ter buracos (ver Figura 2.20), a forma mais geral para a integral de curvatura utilizada originalmente pela lei de von Neumann-Mullins, é

$$\int_{\partial\mathbf{D}} \kappa dl = 2\pi\chi(\mathbf{D}) - \sum_{i=1}^n \alpha_i[\partial\mathbf{D}] \quad (2.46)$$

onde  $\chi(\mathbf{D})$  é o Euler Característico (ver Apêndice B) para qualquer curva  $C$  em  $\partial\mathbf{D}$ , e  $\alpha_i = \alpha_i[\partial\mathbf{D}]$  são os ângulos percorridos pelos vértices. Assim a lei bidimensional pode ser escrita como:

$$\dot{a}_i = D_{ef} \left( \chi(PB(\mathbf{D})) - 6\chi(\mathbf{D}) \right) \quad (2.47)$$

A grande similaridade entre as equações (2.30) e (2.32) sugere que estas possam ser apenas casos especiais de uma expressão mais geral válida para todas as dimensões, o que de fato é verdade e esta expressão geral é:

$$\frac{dv_d}{dt} = D_{ef} (H_{d-2}(\mathbf{D}_{d-2}) - 6H_{d-2}(\mathbf{D}_d)) \quad (2.48)$$

onde  $d$  é a dimensão do espaço,  $v_d$  é o volume do domínio  $\mathbf{D}_d$  em  $d$  dimensões, e  $\mathbf{D}_{d-2}$  é o caráter  $(d-2)$ -dimensional do domínio (por exemplo, pontos em duas

dimensões ou linhas em três dimensões) e, o termo  $H_{d-2}$  é conhecido em probabilidade geométrica como medida  $(d - 2)$ -dimensional de *Hadwiger* [61,62].

A definição de  $H$  é similar à definição do  $\mathcal{L}$ , dada anteriormente. Considerando um plano de dimensão  $(d - 2)$ ,  $l$ , que através da origem de um espaço de dimensão  $d$ ;  $p$  é um ponto em  $l$ , e  $l_p^\perp$  define um plano bidimensional perpendicular à  $l$  no ponto  $p$ . Assim  $H_{d-2}$  é igual à média do comprimento de Euler do domínio  $d$ -dimensional,  $E(\mathbf{D}_d) = \int_p \chi(l_p^\perp \cap \mathbf{D}) dp$ , sobre todos os planos  $l$  através da origem.

Em duas dimensões,  $H_0(D_0) = \chi(PB(D_2))$  e  $H_0(D_2) = \chi(D_2)$ . E em três dimensões,  $H_1(\mathbf{D}_1) = \mathcal{L}(PB(\mathbf{D}_3))$  e  $H_1(\mathbf{D}_3) = \mathcal{L}(\mathbf{D}_3)$ . Respectivamente recorrendo aos resultados das leis exatas de crescimento bidimensional e tridimensional.

### 2.2.3.1 Estado de Escala Tridimensional

Para a análise do comportamento de escala decorrente da equação deduzida por MacPherson e Srolovitz, é conveniente definir a quantidade  $f$ , tal que,  $f = \mathcal{L}(PB(\mathbf{D}))/\mathcal{L}(\mathbf{D})$  e então reescrever a equação (2.30) como:

$$\frac{dv}{dt} = D_{ef}\mathcal{L}(\mathbf{D})(f - 6) \quad (2.49)$$

Definindo-se o número de faces de um domínio como  $m$ , pode ser visto que  $f$  escala com  $m^{1/2}$ . Assumindo que todos os comprimentos são proporcionais à mesma dimensão linear  $D$  do domínio  $\mathbf{D}$ , a equação (2.34) pode ser reescrita de maneira aproximada por,

$$\frac{dD^2}{dt} \cong C_1 D_{ef} (C_2 m^{1/2} - 6) \quad (2.50)$$

onde  $C_1$  e  $C_2$  são constantes.

Esta aproximação é bastante similar a forma clássica da lei de von Neumann (2.16), pois é apenas função da topologia do domínio. Apesar de ser apenas uma forma aproximada e simples, o comportamento de escala para espumas tridimensionais pode ser identificado, uma vez que ambos os lados da igualdade são adimensionais e a escala do sistema cresce com uma lei de potência, ou seja,  $D \propto t^{1/2}$ , o que também pode ser visto na forma (2.49), já que ambos os lados são proporcionais à dimensão linear do domínio.

O crescimento parabólico, isto é, com expoente  $\beta = 1/2$  é tipicamente observado em sistemas com crescimento determinados por capilaridade [63,64].

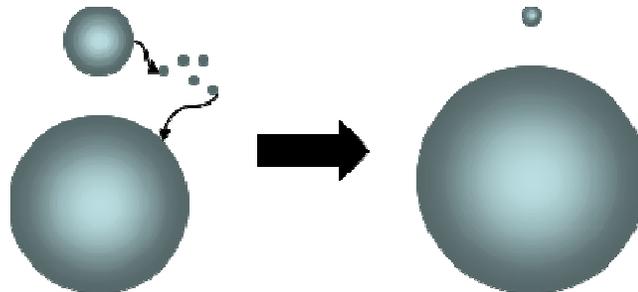
### 3 AMADURECIMENTO DE OSTWALD

Os sistemas bifásicos, nos quais a fase que apresenta forma celular está muito diluída na matriz formada pela outra fase, estão no regime conhecido como *Ostwald Ripening*, que traduzido significa *Amadurecimento de Ostwald*. Este regime ganhou tal nome por ter sido originalmente observado e descrito pelo químico báltico-alemão *Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932)* no ano de 1896 [20-23].

Originalmente, *Ostwald* observou uma região metaestável na solidificação de misturas binárias. Depois de fundida, a mistura é resfriada e uma das componentes começa a formar domínios através do processo conhecido como Nucleação.

Se este processo de resfriamento é finalizado em um estágio onde um grande número de domínios já foi nucleado, é possível desprezar os efeitos de novas nucleações e analisar apenas a evolução dos tamanhos destes domínios. Observa-se, então, que os domínios maiores crescem pela condensação do material diluído enquanto que os menores decrescem e desaparecem, fazendo com que o raio médio dos domínios dispersos na matriz cresça como o passar do tempo.

Este processo é termodinamicamente espontâneo e resultante do fato de as moléculas interfaciais estarem energeticamente menos estáveis do que as já bem ordenadas e acondicionadas no interior dos domínios formados [65].



**Figura 3.1 – Esquema básico do processo de *Amadurecimento de Ostwald* [66]. As moléculas interfaciais difundem uniformemente da superfície de uma molécula para a matriz e as moléculas diluídas na matriz que encontram outro domínio se agregam a este. Porém é mais fácil encontrar domínios maiores para se agregar do que menores e a taxa de agregação aos domínios maiores é maior que a de desagregação, enquanto que para os domínios menores vale o contrário.**

O processo de *Amadurecimento de Ostwald* também é observado em sistemas líquido-líquido e gás-líquido, como a polimerização de emulsões de óleo em água [67], e a evolução das bolhas gasosas em espuma aquosa. Outros

exemplos são [68]: a desestabilização de misturas como cremes e pomadas, como consequência da segregação das fases via este processo [69] e a textura de sorvetes, que é resultado do crescimento dos cristais de gelo [70]. A característica comum nesses sistemas é a tendência de minimizar a energia livre associada à instabilidade das moléculas interfaciais.

Novamente, espumas podem ser tomadas como modelos de referência para o crescimento de sistemas muito diluídos. Porém, devemos lembrar a necessidade de desprezar efeitos gravitacionais sobre os sistemas, uma vez que as bolhas de gás, muito menos densas que a matriz líquida, tendem a subir e, então, a fração líquida não se mantém constante por todo o sistema.

A escolha das espumas se justifica pela sua topologia: a tendência a manter interfaces suaves permite considerar que as bolhas são esferas perfeitas, e a simetria radial é uma condição desejável matematicamente. Os domínios metálicos formados em processos de solidificação não têm interfaces suaves quando observados em escala atômica, porém também representam boas aproximações para simetria radial.

Uma vez que a maioria dos trabalhos sobre o processo de Amadurecimento de Ostwald trata o crescimento de domínios, a terminologia usualmente utilizada é diferente da encontrada em estudos sobre espumas: ao invés de bolhas, tratam-se o crescimento de grãos, e a fração entre as fases geralmente é tratada em termos da fração da fase minoritária,  $\phi_m$ , que representa a razão entre o volume da fase celular (minoritária) e o volume total do sistema, o que seria equivalente, na terminologia utilizada no estudo de espumas, à  $1 - \phi_l$ , uma vez que o Amadurecimento de Ostwald equivale ao regime de crescimento em que  $\phi_l$  é grande.

A descrição matemática do crescimento dos domínios no regime Amadurecimento de Ostwald foi feita apenas no início dos anos 60 pelos físicos soviéticos *Ilya Mikhailovich Lifshitz (1917-1982)* e *Vitali V. Slezov (Slyozov)*, com uma elegante descrição da dinâmica de sistemas tridimensionais considerando o limite de extrema diluição ( $\phi_m \cong 0$ ) [24,25].

A então teoria passou a ser chamada de *teoria LS* e esta considerou, em sua construção, o processo de difusão das partículas de um domínio, através da matriz, até encontrar outro domínio, utilizando uma idéia de campo médio de concentração de soluto na matriz solvente. Por isto, sistemas que evoluem de

acordo com a teoria LS são conhecidos como *diffusion controlled*, ou “controlados por difusão”.

Em um trabalho complementar publicado no mesmo ano, o físico-químico e metalúrgico alemão *Von Carl Wagner (1901-1977)* [26], estendeu a teoria LS distinguindo entre sistemas em que o rearranjo da interface é muito mais rápido do que a taxa de difusão, como uma melhor definição para sistemas controlados por difusão e, sistemas em que a difusão é muito mais rápida que o rearranjo da interface, então chamados de *reaction controlled*, ou “controlados por reação”.

A partir deste trabalho de Wagner, a teoria passou a ser conhecida com *Teoria LSW*, mas mesmo incorporando duas classes de sistemas, esta teoria ainda se restringia ao limite de diluição infinita do sistema. Desde então, muitas outras teorias surgiram na tentativa de abranger sistemas fora deste limite, uma vez que este limite não é factível experimentalmente.

Segue, então, a descrição destas e de outras teorias que tentam explicar estes diferentes regimes observados na dinâmica de sistemas que evoluem de acordo com o processo de Amadurecimento de Ostwald.

### **3.1 Crescimento Controlado por Difusão**

Além da teoria LSW clássica desenvolvida por Lifshitz e Slyozov no ano de 1961, outros modelos mais realísticos, e que também são válidos para frações de volumes fora do limite de diluição, foram propostos por vários autores, como *Brailsford-Wynblatt* (1979) [71], *Davies-Nash-Stevens* (1980) [72], *Voorhees-Glicksman* (1984) [73,74], *Marqusee-Rose* (1984) [75], *Tokuyama-Kawasaki* (1984) [76] e *Enomoto-Tokuyama-Kawasaki (ETK)* (1986) [77], para sistemas tridimensionais, *Ardel* (1979) [101] e *Marqusee* (1984) [81,82], para sistemas bidimensionais e, a teoria *Yao-Elder-Guo-Grant (YEGG)* (1993) [83,84] que apresenta um resultado matemático geral para sistemas em quaisquer dimensões.

Uma revisão de todas estas teorias foi feita por *A. Baldan* (2002) [85], e outras referências de estudos teóricos e resultados experimentais em Ostwald Ripening podem ser encontrados em [86-95].

Embora grande progresso tenha sido feito na compreensão do Amadurecimento de Ostwald, não existe uma abordagem totalmente satisfatória com

uma solução exata para o problema. E, por consequência, fica difícil determinar qual destas teorias promove uma melhor descrição do sistema.

### 3.1.1 Teoria Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW)

As condições primariamente consideradas na construção desta teoria são:

- O sistema é considerado como infinitamente diluído, isto é, a fração volumétrica da fase minoritária,  $\phi_m$ , é aproximadamente zero;
- O crescimento dos domínios da fase minoritária é radial;
- Os domínios se mantêm fixos espacialmente;
- A distância entre domínios é muito maior que os raios destes, de forma que não há interação significativa entre eles;
- Ambos os domínios e a matriz são fluidos; e,
- A difusão das partículas do soluto em meio à matriz solvente deve estar em regime estacionário.

O ponto de partida para a construção desta teoria LSW é a *primeira lei de Fick* [ver Apêndice C], que descreve o fluxo de massa do soluto em meio à matriz solvente como sendo proporcional ao gradiente de concentração,  $C(\vec{r}, t)$ , deste soluto. A constante de proporcionalidade entre ambos é a difusividade,  $D$ , que é uma característica do conjunto solvente mais soluto, isto é,

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = -D\vec{\nabla}C(\vec{r}, t). \quad (3.1)$$

A *segunda lei de Fick* é uma consequência da primeira lei e da conservação de massas, e descreve uma equação de continuidade para a o campo de concentração  $C(\vec{r}, t)$ . Esta também é conhecida apenas como equação de difusão, e é dada por:

$$\frac{\partial C(\vec{r}, t)}{\partial t} - D\nabla^2 C(\vec{r}, t) = 0. \quad (3.2)$$

Considerando que o campo de concentração  $C(\vec{r}, t)$  é estacionário, ou seja, quando  $C(\vec{r}, t) = C(\vec{r})$ , ficamos apenas com a equação de Laplace

$$\nabla^2 C(\vec{r}) = 0. \quad (3.3)$$

A solução geral desta equação em coordenadas esféricas  $(r, \theta, \varphi)$  é bem conhecida e dada por:

$$C(r, \theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \left( a_l r^l + \frac{b_l}{r^{l+1}} \right) Y_m^l(\theta, \varphi), \quad (3.4)$$

onde  $Y_m^l(\theta, \varphi)$  são os harmônicos esféricos, os quais contêm toda a dependência angular da solução. Como se tratam de domínios com simetria aproximadamente esférica é possível tomar a função angular como constante. Logo, a solução torna-se

$$C(r) = \sum_{l=0}^{\infty} \left( a_l r^l + \frac{b_l}{r^{l+1}} \right). \quad (3.5)$$

As constantes  $a_l$  e  $b_l$  são determinadas aplicando as condições de contorno do sistema. A teoria LSW considera que, em pontos infinitamente distantes do domínio em questão, a concentração de soluto tende a concentração média ao longo da matriz, ou seja,

$$\lim_{r \rightarrow \infty} C(r) = C_m. \quad (3.6)$$

Aplicando a condição (3.6) à solução geral (3.5) se obtém que os coeficientes  $a_l$ 's, exceto para  $l = 0$ , devem ser todos nulos de modo à evitar a divergência do campo  $C(r)$  da equação (3.5), e os termos que multiplicam os  $b_l$ 's tendem à zero, assim,  $a_0 = C_m$ . E quando  $r$  é igual ao raio do domínio, a concentração deve obedecer à condição de *Gibbs-Thomson* [104] (ver Apêndice D), que afirma que, próxima de uma interface com raio de curvatura  $R$  a concentração é uma função da variação do potencial químico  $\Delta\mu$  através desta interface, e é dada por:

$$C_R = C_{\infty} e^{\frac{\Delta\mu}{k_B T}} \approx C_{\infty} \left( 1 + \frac{\Delta\mu}{k_B T} \right), \quad (3.7)$$

onde  $C_{\infty}$  é a concentração próxima a uma interface plana, ou seja, quando  $R \rightarrow \infty$ ,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta do sistema. A variação do potencial químico através da interface, dada por:

$$\Delta\mu = \frac{2\gamma v_m}{R}, \quad (3.8)$$

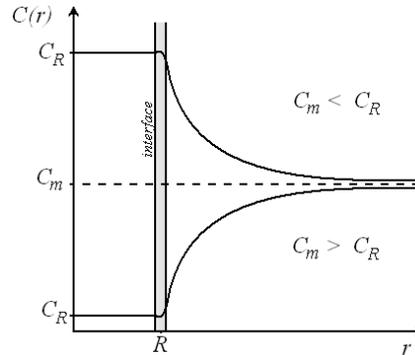
com  $\gamma$  representando a tensão interfacial e  $v_m$  o volume molar. A concentração quando  $r = R$ , dada pela solução (3.5) incorporando a condição (3.6) é dada por:

$$C(R) = C_R = C_m + \frac{b_0}{R} + \frac{b_1}{R^2} + \dots \quad (3.9)$$

Se os termos de ordem maiores  $O\left(\frac{1}{R^2}\right)$  forem desprezados, os coeficientes  $b_l$ 's para  $l \geq 1$  devem ser nulos, restando apenas  $b_0 = [C_R - C_m]R$ . Finalmente uma expressão para o campo de concentração da fase minoritária dentro da matriz composta pela fase majoritária, considerando simetria radial em função da distância relativa ao domínio de raio  $R$ , é

$$C(r) = C_m - [C_m - C_R] \frac{R}{r}. \quad (3.10)$$

Uma representação ilustrativa deste campo de concentração é dada pela Figura 3.2 que segue abaixo.



**Figura 3.2 – Concentração a partir da interface de um domínio de raio  $R$ . O campo de concentração dentro de um domínio é constante, quando próximo a sua interface, esta obedece à condição de *Gibbs-Thomson* e a uma distância infinita da interface, sua intensidade se torna constante e igual à concentração média da matriz. Esta forma permanece estacionária no tempo e não tem dependência angular.**

A taxa de crescimento de um domínio está relacionada com o fluxo de soluto através da fronteira do domínio e, por unidade de área, é dada por:

$$|\vec{j}(r)|_{r=R} = -D \left. \frac{\partial C(r)}{\partial r} \right|_{r=R} = -\frac{D}{R} (C_m - C_R). \quad (3.11)$$

Esta taxa pode ser escrita em termos do grau de supersaturação, definido por  $\Delta \equiv C_m - C_\infty$ , e que deve ser pequeno ( $\Delta \ll 1$  para garantir um regime estacionário de difusão [25]), e do comprimento capilar, que é uma escala de comprimento característico de sistemas termodinâmicos sujeitos à forças de interface devido à tensão interfacial  $\gamma$ , dado por  $l_c = \frac{2\gamma v_m}{k_B T}$ . O balanço entre a massa que sai e que entra em um domínio, considerando que ambas as fases são incompressíveis, fornece a variação total do volume deste domínio. Por sua vez, tal variação de volume é igual ao fluxo através da sua superfície,  $\dot{v}/v_m = -4\pi R^2 |\vec{j}|_{r=R}$ , ou ainda,

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{4}{3} \pi R^3 \right) = 4\pi R^2 \frac{D v_m}{R} \left( \Delta - \frac{C_\infty l_c}{R} \right). \quad (3.12)$$

Assim, a variação no raio  $R$  de um domínio com o tempo é dada por:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D v_m}{R} \left[ \Delta - \frac{C_\infty l_c}{R} \right]. \quad (3.13)$$

Para todo o valor  $\Delta$  de supersaturação vai existir um raio crítico  $R_c = \frac{C_\infty l_c}{\Delta}$ , para o qual o domínio está em equilíbrio com a solução. Se um domínio tiver um raio

maior que o raio crítico  $R_c$  ele cresce e, se for menor, ele decresce e se dissolve, o que explica o que é observado experimentalmente no Amadurecimento de Ostwald. Além disso, ambos  $R_c$  e  $\Delta$  devem variar com o tempo. A equação (3.13) também pode ser escrita como:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{Dl_c C_\infty v_m}{R} \left[ \frac{1}{R_c} - \frac{1}{R} \right], \quad (3.14)$$

que é a forma mais conhecida para a lei de crescimento dos domínios da teoria LSW.

O próximo passo é analisar a conservação de massa. Uma vez que a massa total de soluto contida no sistema está dividida entre a massa contida nos domínios e a massa das partículas dispersas na matriz, a lei de conservação diz que a concentração total ao longo do sistema  $C_0$ , é igual a concentração no meio  $C_m$ , mais o volume ocupado pelos domínios dividido pelo volume molar  $v_m$ . Em termos adimensionais da supersaturação,  $\theta_k = [C_k - C_\infty]/C_\infty$ , a supersaturação adimensional total  $\theta_0$ , que se mantém constante no tempo, é dado por:

$$\theta_0 = \theta_m(t) + \frac{4\pi}{3v_m C_\infty} \int_0^\infty R^3 f(R, t) dR. \quad (3.15)$$

Assim, a supersaturação adimensional do meio,  $\theta_m(t)$ , é um parâmetro que pode ser obtido pela equação de conservação de massa (3.15), e deste modo obter o valor da supersaturação  $\Delta$  para completar a equação cinética (3.13). Além disso, aqui se identifica o terceiro momento da distribuição de tamanho de domínios  $\mu_3$ , estes momentos são definidos por  $\mu_n \equiv \int_0^\infty R^n f(R, t) dR$ . A variação da função  $f(R, t)$ , que representa a probabilidade de encontrar bolhas com certo raio  $R$  por unidade de área, é dada por uma equação de continuidade da forma:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial(f\dot{R})}{\partial R} = w, \quad (3.16)$$

onde  $w$  é a taxa de nucleação de domínios. Para a teoria LSW, na qual a nucleação e coalescência de partículas são desprezadas,  $w$  é tomada como sendo igual a zero, e a função  $\dot{R}(R)$  é quem controla o fluxo de partículas ao longo do espaço.

No entanto, a teoria LSW resolve as equações (3.14), (3.15) e (3.16) apenas para limite de  $t \rightarrow \infty$ . Para isso, toda a teoria deve ser reformulada em termos de variáveis adimensionais. Neste limite é possível considerar que a distribuição  $f(R, t)$  é o produto entre uma função  $g(\rho)$ , onde  $\rho \equiv R/R_c$ , e uma função  $h(t)$ ,  $f(R, t) = g(\rho)h(t)$ , e a partir da solução obtida para a equação de continuidade (3.16) é

possível mostrar que o raio crítico,  $R_c$  (que passa a ser o raio médio,  $R_c \rightarrow \langle R \rangle$ ), a concentração  $\theta_m$  e o número de domínios no sistema,  $N$ , passam a escalar com o tempo conforme as relações [85]:

$$\langle R(t) \rangle = \left[ \bar{R}^3(0) + \frac{4}{9}t \right]^{1/3} \quad (3.17a)$$

$$\theta_m(t) = \left[ \bar{R}^3(0) + \frac{4}{9}t \right]^{-1/3} \quad (3.17b)$$

$$N(t) = \psi \left[ \bar{R}^3(0) + \frac{4}{9}t \right]^{-1} \quad (3.17c)$$

onde  $\psi \equiv \frac{\theta_0}{a \int_0^{3/2} \rho^3 g(\rho) d\rho}$ . Define-se  $t = 0$  com o sistema estando em um regime já avançado da evolução.

Os expoentes são independentes do material ou dos processos que o levaram a este estado. As amplitudes, por outro lado, dependem de algumas constantes do material, mas são independentes das condições iniciais.

Além disso, o estado assintótico do sistema é independente das condições iniciais e é obtida como  $f(R, t) \propto g(\rho) / \langle R(t) \rangle^4$  para estados avançados da evolução. E a forma explícita da função  $g(\rho)$  também foi determinada pela teoria LSW como:

$$g(\rho) = \begin{cases} c\rho^2 \left[ 1 - \frac{2}{3}\rho \right]^{-28/9} \left[ 1 + \frac{\rho}{3} \right]^{-17/9} e^{\left[ \frac{-2/3}{1-2\rho/3} \right]} & \text{se } 0 < \rho < 3/2 \\ 0 & \text{fora deste intervalo} \end{cases} \quad (3.18)$$

onde  $c$  é a constante de normalização.

Esta função representa a probabilidade de se encontrar domínios com certo  $R/R_c$ , e a sua forma (ver Figura 3.3) independe das condições iniciais da evolução do sistema, bem como dos parâmetros do material.

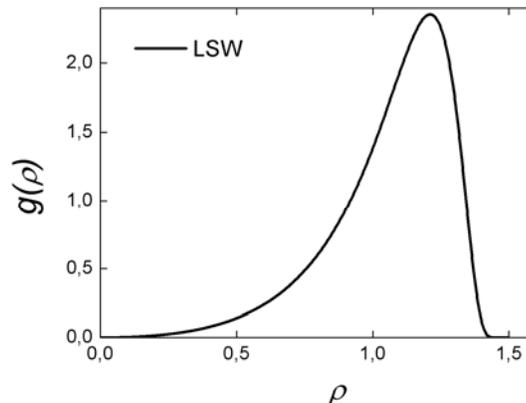


Figura 3.3 – Distribuição  $g(\rho)$  obtida pela teoria LSW. A figura representa a forma da parte invariante no tempo obtida pela teoria LSW. Há um deslocamento do máximo para a direita do valor médio em decorrência da anti-simetria observada.

A teoria LSW não é uma solução exata para o Amadurecimento de Ostwald, mas mesmo baseado em uma aproximação de campo médio ser válida apenas para o limite de diluição, os expoentes das leis de potências assintóticas são bem verificados experimentalmente e também por teorias e simulações mais realísticas que incorporam a interação entre os domínios fora deste limite.

### **3.1.2 Outras Teorias em *Amadurecimento de Ostwald***

No caso da fração de volume diferente de zero, o interação difusiva entre as partículas deve ser contabilizada e tem sido estudada por vários pesquisadores desde que a teoria LSW foi publicada.

Por exemplo, em 1972 Ardell [78,79] modificou a teoria LSW incorporando a influência dos vizinhos mais próximos na taxa de crescimento dos domínios. No entanto, os seus resultados pareceram superestimar a influência da fração volumétrica.

Tsumuraya e Miyata [96], em 1983, implementaram algumas variações do método utilizado por Ardell, usando uma série de diferentes leis de interações cinética para descrever o crescimento dos domínios, referidas como modelos TM. Cada modelo TM define de maneira adequada algum “raio de influência”, em torno de cada domínio, porém, no entanto, todos os modelos utilizam extensões heurísticas da aproximação de campo médio utilizada pela teoria LSW.

Brailsford e Wynblatt [71], em 1979, foram os primeiros a empregar uma teoria de “meio efetivo” para estudar a dinâmica de crescimento dos domínios. Eles obtiveram as taxas de crescimento e as distribuições de tamanho dos domínios alargadas, conforme resultados experimentais, e também estabeleceram uma relação implícita entre a taxa de crescimento e a fração de volume.

Marsh e Glicksman [97], em 1996, então introduziram o conceito de uma “célula de campo” estatística, agindo em torno de cada classe de tamanho dos domínios submetidos ao crescimento, e obtiveram taxas para o crescimento dos domínios.

Todos os modelos teóricos mencionados até aqui empregam equações de taxa de crescimento baseadas na equação de Laplace como a aproximação para um regime estacionário do campo de difusão. Já em 1984, Marqusee e Ross [82],

propuseram a idéia de um “meio efetivo” com fontes e sumidouros homoganeamente distribuídos e globalmente equivalentes.

Em vez de usar a equação de Laplace como aproximação estacionária, Marqusee e Ross mostraram que a equação de *Poisson* é mais adequada para derivar uma expressão cinética adequada para a taxa de crescimento neste meio efetivo.

Marder [98], em 1987, examinou os efeitos de interações difusivas e correlações entre domínios. Ainda Kawasaki e colaboradores estudaram o Amadurecimento de Ostwald, com base em um novo modelo de dinâmica interfacial [76,77,99,100].

A maioria dentre as diferentes teorias que surgiram posteriores a teoria LSW, que consideram interações entre domínios e válidas para frações fora do limite, têm em comum que a lei de crescimento para o raio médio dos domínios apresenta a forma:

$$\langle R(t) \rangle = [\langle R(0) \rangle^3 + K(\phi_m)t]^{1/3}. \quad (3.19)$$

A função distribuição de tamanho dos domínios  $f(R, t)$ , para estágios avançados da evolução, é da forma:

$$f(R, t) \propto \frac{g(\rho, \phi_m)}{\langle R \rangle^{(d+1)}} \quad (3.20)$$

onde  $d$  é a dimensão do sistema em questão. A principal diferença entre todas estas diferentes teorias está na forma das funções  $K(\phi_m)$  e  $g(\rho, \phi_m)$ .

Seguem alguns tópicos sobre as teorias bidimensionais, sendo esta classe de sistemas o foco maior deste trabalho.

### 3.1.2.1 Teoria LSW Modificada

Proposta por Ardell em 1972 [78] para sistemas tridimensionais, teve pequenas alterações para o uso em sistemas bidimensionais em 1990 [101], e ficou conhecida como teoria MLSW. Nesse modelo, a geometria do campo de concentração é modificada pela idéia que a concentração do meio  $C_m$  é obtida há uma distância equivalente a metade da distância média entre os domínios da matriz.

E da mesma maneira que a teoria LSW, esta ainda considera a condição de *Gibbs-Thomson* para a concentração próxima a uma interface curva.

### Sistemas Bidimensionais

Para sistemas bidimensionais, a idéia é a mesma que a da teoria LSW, porém com as devidas trocas no sistema de coordenadas. Ainda considera sistemas em regime de domínios sem contatos entre si; estes domínios devem ser circulares sem grandes variações em sua circunfericidade, e a conservação de massa através da interface pode ser obtida pela relação entre o fluxo de massa normal à interface e a variação na área interfacial do domínio, como segue:

$$|\vec{j}(r)|_{r=R} = -2\pi RD |\vec{\nabla}C(r)|_{r=R} = -\frac{d}{dt} \left( \frac{\pi R^2}{a_m} \right) \quad (3.21)$$

onde a  $a_m$  é a área molar das partículas que compõem o soluto e  $\pi R^2$  é a área de um domínio circular de raio  $R$ . Ou seja, a equação cinética que descreve o crescimento dos domínios decorre da relação,

$$\frac{dR}{dt} = D a_m |\vec{\nabla}C(r)|_{r=R} \quad (3.22)$$

A solução em coordenadas polares para a equação de continuidade para o campo de concentração em regime estacionário,  $\nabla^2 C(\vec{r}) = 0$ , em duas dimensões, considerando a simetria radial dos domínios, é:

$$C(r) = A \ln(r) + B \quad (3.23)$$

Aplicando a condição de contorno que considera que o campo de concentração próximo da interface da bolha, é igual a  $C_R$ , e satisfaz a condição de *Gibbs-Thomson*, a constante  $B$  fica:

$$B = C_R - A \ln(R) \quad (3.24)$$

A outra condição diz que a concentração satura em um valor  $C_m$  na distância correspondente a distância média,  $\langle l \rangle$ , entre domínios randomicamente distribuídos no espaço. Com a origem do sistema de coordenadas no centro do domínio, esta saturação acontece na posição  $r = R'$ , com  $R' \equiv R + \langle l \rangle$ . Esta condição implica em,

$$B = C_m - A \ln(R'). \quad (3.25)$$

Subtraindo a equação (3.24) da equação (3.25) a constante  $A$  fica,

$$A = \frac{C_m - C_R}{\ln(R'/R)} \quad (3.26)$$

O que resulta no seguinte campo de concentração:

$$C(r) = \frac{C_m - C_R}{\ln(R'/R)} \ln(r) + C_m - \frac{C_m - C_R}{\ln(R'/R)} \ln(R') \quad (3.27)$$

Mas o que interessa é a derivada espacial da concentração na interface do domínio, que, dada a o campo de concentração da equação (3.27), fica:

$$\left. \frac{dC(r)}{dr} \right|_{r=R} = \frac{C_m - C_R}{R \ln(R'/R)} \quad (3.28)$$

A equação da taxa de crescimento dos domínios individuais, utilizando a condição de *Gibbs-Thomson*, e em termos da supersaturação, que deve ser pequena,  $C_m - C_\infty = \Delta \ll 1$ , e do comprimento capilar dado por  $l_c = \frac{\gamma a_m}{k_B T}$ , fica:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D C_\infty l_c a_m}{R \ln(R'/R)} \left[ \frac{1}{R_c} - \frac{1}{R} \right] \quad (3.29)$$

onde  $a_m$  é a área molar (para sistema bidimensional).

De maneira similar à teoria LSW original, para todo o valor  $\Delta$  de supersaturação vai existir um raio crítico  $R_c = \frac{C_\infty l_c}{\Delta}$ , com o qual o domínio está em equilíbrio com a solução.

O que Ardel fez para determinar  $R'$  foi utilizar uma expressão anteriormente determinada por ele junto com Bansal [80], que, para sistemas bidimensionais, é dada por,

$$R' = R + \frac{R_c}{\eta}, \quad (3.30)$$

onde

$$\eta = \frac{4\phi_m^{1/2}}{e^{4\phi_m} \Gamma\left(\frac{1}{2}, 4\phi_m\right)}, \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}, 4\phi_m\right) = \int_{4\phi_m}^{\infty} y^{-1/2} e^{-y} dy. \quad (3.31)$$

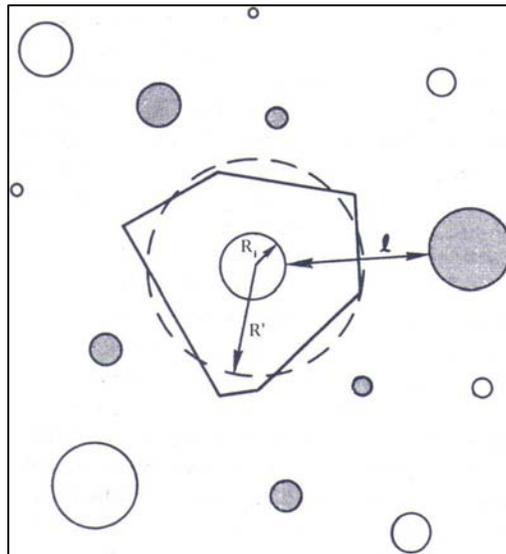


Figura 3.4 – Região de Dirichlet para uma distribuição bidimensional de domínios [78]. Os domínios destacados são os vizinhos mais próximos do  $i$ -ésimo domínio.

A Figura 3.4 destaca a região de Dirichlet, que é a região delimitada pelas retas eqüidistantes entre o domínio e seus vizinhos mais próximos, e ilustra a idéia utilizada por Ardel e Bansal para determinar o valor da distância média  $\langle l \rangle$ .

### Sistemas Tridimensionais

De maneira similar ao feito para sistemas bidimensionais, se obtém uma equação que descreve a taxa de crescimento dos domínios em função do seu raio  $R$  e a dependência com a fração entre as fases fica absorvido no termo  $\beta$ , derivado a partir do raio  $R'$  obtido para sistemas tridimensionais.

$$\frac{dR}{dt} = \frac{DC_{\infty}l_c v_m}{R} \left[ 1 + \beta \frac{R}{R_c} \right] \left[ \frac{1}{R_c} - \frac{1}{R} \right], \quad (3.32)$$

onde  $\beta$  é definido por

$$\beta = \frac{6\phi_m^{1/3}}{e^{8\phi_m} \Gamma\left(\frac{2}{3}, 8\phi_m\right)}. \quad (3.33)$$

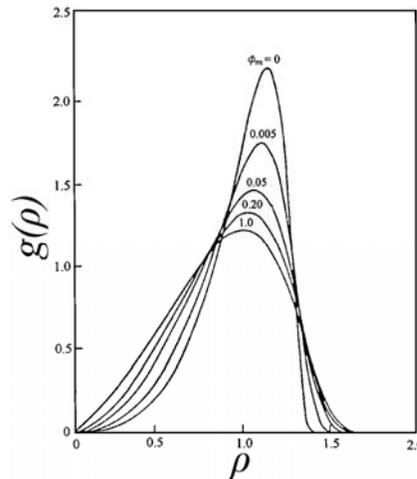
E o valor de  $R'$  é determinado por,

$$\frac{R'}{R} = 1 + \frac{R_c}{\eta R'}, \quad (3.34)$$

onde

$$\eta = \frac{6\phi_m^{1/3}}{e^{8\phi_m} \Gamma\left(\frac{2}{3}, 8\phi_m\right)}, \quad \Gamma\left(\frac{2}{3}, 8\phi_m\right) = \int_{8\phi_m}^{\infty} y^{-2/3} e^{-y} dy. \quad (3.35)$$

Fica evidente que, para o limite de  $\phi_m \rightarrow 0$ , o parâmetro  $\beta$  se anula e a teoria MLSW recorre na teoria LSW clássica. A função distribuição de tamanho dos domínios teoricamente deduzida a partir da equação para o crescimento dos domínios individualmente também abrange a teoria LSW no limite de diluição e mostra como levemente fora deste limite, a função se achata rapidamente, como é possível observar na Figura 3.5.



**Figura 3.5 – Distribuição  $g(\rho)$  obtida pela teoria MLSW para diferentes  $\phi_m$  [78]. A figura representa a forma da parte invariante no tempo obtida pela teoria MLSW. É evidente o achatamento para frações levemente fora do limite de diluição.**

A teoria MLSW estendeu sua abrangência para sistemas fora do limite de diluição, porém ainda se limita a fração  $\phi_m$  máxima em que os domínios ainda são esféricos e sem contatos entre si.

### 3.1.2.2 Teoria de Marqusee

Em 1984, *J. A. Marqusee* [81], como já foi dito anteriormente, ao invés de utilizar a equação de *Laplace* como aproximação estacionária para o campo de concentração, uma vez que esta apresenta divergência se for utilizada a condição da teoria LSW de que esta satura quando  $r \rightarrow \infty$ , ele mostrou que a equação de *Poisson* é mais adequada para derivar uma expressão cinética para a taxa de crescimento em um “meio efetivo”.

A aproximação utilizada para a resolução deste problema foi introduzir uma “distância de corte” que serve como um limite além do qual vale a condição de saturação para o campo de concentração. É apropriado considerar os domínios envoltos em um meio efetivo, similar ao feito por *Brailsford* e *Wynblatt* para sistemas tridimensionais [71], e derivar a lei de crescimento de maneira auto-consistente.

Com estas considerações, o fluxo de massa que passa através da interface de um domínio com raio  $R$  em uma matriz bidimensional deve ser escrito como:

$$|\vec{J}(R)| = B(R)[C_m - C_R], \quad (3.36)$$

onde a equação acima serve como definição para a função  $B(R)$ , uma vez que esta não é conhecida *a priori*, e  $C_R$  satisfaz a condição de *Gibbs-Thomson*.

A lei de conservação de massas da fase com padrão celular é dada por:

$$\Delta(t) + \int_0^{\infty} \frac{\pi R^2}{a_m} f(R, t) dR = \phi_m a_T, \quad (3.37)$$

onde  $\Delta(t) = C_m - C_\infty$  é a supersaturação da solução, que deve tender a zero quanto  $t \rightarrow \infty$  e  $a_T$  é a área total do sistema. A partir desta lei de conservação, para  $\phi_m$  constante, a variação temporal da concentração  $C_m$  é dada por

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial t} \int_0^{\infty} \frac{\pi R^2}{a_m} f(R, t) dR. \quad (3.38)$$

Como ajuda na solução dessa equação, é conveniente utilizar a equação da continuidade para a função  $f(R, t)$ ,

$$\frac{\partial f(R, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R} [\dot{R} f(R, t)] = 0. \quad (3.39)$$

Assim, integrando a equação (3.38) por partes, e lembrando que  $|\vec{j}(R)| = \frac{d}{dt} \left( \frac{\pi R^2}{a_m} \right)$ , a variação na concentração  $C_m$  fica:

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} = -C_m(t) \int_0^{\infty} B(R) f(R, t) dR + \int_0^{\infty} C_R B(R) f(R, t) dR, \quad (3.40)$$

onde foi utilizado a equação (3.36) para o fluxo através da interface do domínio em questão.

Nesta equação podem ser identificados os termos de fonte e de sumidouro. O sumidouro deve ser proporcional a difusividade  $D$  e a sua intensidade decai com o quadrado da distância, e é dado por:

$$D \xi^{-2} = \int_0^{\infty} B(R) f(R, t) dR, \quad (3.41)$$

onde o termo  $\xi$  age como um comprimento de blindagem, ou “*screening length*”, a partir do qual a interação entre domínios pode ser desprezada.

O termo de fonte é definido por,

$$S = \int_0^{\infty} C_R B(R) f(R, t) dR. \quad (3.42)$$

A concentração local que inicialmente obedeceria à segunda lei de *Fick* passa a ser somada da variação decorrente dos termos de fonte e sumidouro, logo,

$$\frac{\partial C(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 C(\vec{r}, t) - C(\vec{r}, t) \int_0^{\infty} B(R) f(R, t) dR + \int_0^{\infty} C_R B(R) f(R, t) dR. \quad (3.43)$$

Para obter a solução estacionária, os termos de fonte e sumidouro devem se compensar ao longo da matriz, ou seja,  $S = D\xi^{-2}C_m$

Então tomando  $\partial C(\vec{r}, t)/\partial t = 0$  na equação (3.43), esta pode expressa em termos de  $\xi$ , e o campo de concentração estacionário deve satisfazer, então,

$$[\nabla^2 - \xi^{-2}]\delta C(\vec{r}) = 0, \quad (3.44)$$

onde  $\delta C(\vec{r}) = C(\vec{r}) - C_m$ . Considerando agora que a concentração está sujeita às condições de contorno da teoria LSW, ou seja,  $C(r = R) = C_R$  e  $C(r \rightarrow \infty) = C_m$ .

Para a solução desta equação, o primeiro passo é tomar o laplaciano em coordenadas polares  $\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}$  e, considerando que a concentração é uma função apenas radial, esta equação toma a forma de uma equação de Bessel Modificada

$$r^2 \frac{\partial^2 \delta C(\vec{r})}{\partial r^2} + r \frac{\partial \delta C(\vec{r})}{\partial r} - \frac{r^2}{\xi^2} \delta C(\vec{r}) = 0. \quad (3.45)$$

A solução geral da equação (3.44) é, então,

$$C(r) - C_m = AI_0(r/\xi) + BK_0(r/\xi), \quad (3.46)$$

onde  $I_0(r/\xi)$  é a função Modificada de Bessel de primeira classe e ordem zero, e  $K_0(r/\xi)$  é a função Modificada de Bessel de segunda classe e ordem zero [56], dadas, em ordem  $n$ , por:

$$I_n(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(x/2)^{2k+n}}{k! \Gamma(n+k+1)} \quad \text{e} \quad K_n(x) = \lim_{p \rightarrow n} \frac{\pi}{2 \sin p\pi} [I_{-n}(x) - I_n(x)]. \quad (3.47)$$

Aplicando as condições de contorno, primeiro quando  $r \rightarrow \infty$ ,  $C(r) \rightarrow C_m$ , e  $K_0(r/\xi) \rightarrow 0$ , então a equação (3.46) fica

$$C_m - C_m = AI_0(r/\xi). \quad (3.48)$$

Assim fica determinado o coeficiente  $A = 0$ . E quando  $r = R$ ,  $C(R) \rightarrow C_R$ , resulta em

$$C_R - C_m = BK_0(R/\xi), \quad (3.49)$$

ou seja, a solução para o campo de concentração é:

$$C(r) = C_m - [C_m - C_R] \frac{K_0(r/\xi)}{K_0(R/\xi)}. \quad (3.50)$$

A partir da (3.50) se determina que  $|\vec{\nabla} C(r)|_{r=R} = \frac{1}{\xi} \frac{K_1(R/\xi)}{K_0(R/\xi)} [C_m - C_R]$ , onde  $K_1$  é a função Modificada de Bessel de ordem um, e lembrando a equação cinética  $\dot{R} = Da_m |\vec{\nabla} C(r)|_{r=R}$ , a equação que descreve a taxa de crescimento dos domínios fica:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{Da_m K_1(R/\xi)}{\xi K_0(R/\xi)} [C_m - C_R]. \quad (3.51)$$

Com isso, a função  $B(R)$ , definida pela equação (3.36), fica então dada por

$$B(R) = \frac{2\pi RD K_1(R/\xi)}{\xi K_0(R/\xi)}. \quad (3.52)$$

Aplicando a condição de *Gibbs-Thomson*, e escrevendo-a em termos da concentração escalada  $\theta \equiv \frac{C - C_\infty}{C_\infty}$ , a equação cinética pode ser dada por,

$$\frac{dR}{dt} = \frac{Dl_c C_\infty a_m K_1(R/\xi)}{\xi K_0(R/\xi)} \left[ \frac{1}{R_c} - \frac{1}{R} \right]. \quad (3.53)$$

Esta equação cinética é dependente da distribuição de tamanhos dos domínios vizinhos ao domínio em questão pelo comprimento de blindagem  $\xi$ , e o raio crítico é o mesmo obtido pela teoria LSW e por Ardel,  $R_c = \frac{l_c C_\infty}{\Delta}$ .

A forma explícita do comprimento  $\xi$  pode ser obtida substituindo a função  $B(R)$  na equação (3.41), completando, juntamente com a equação cinética, a lei de crescimento para uma dada distribuição de domínios:

$$\xi^{-1} = 2\pi \int_0^\infty R \frac{K_1(R/\xi)}{K_0(R/\xi)} f(R, t) dR. \quad (3.54)$$

A partir destas equações, Marqusee apresenta uma construção para estágios avançados da evolução similar ao feito pela teoria LSW, começando por tomar todas as equações em suas formas escaladas e considerando que a distribuição de tamanho de domínios  $f(R, t)$  tende assintoticamente a uma forma escalar  $f(R, t) = g(R)h(t)$ , e utilizando esta forma nas equações para a evolução da distribuição e de conservação de massa, obtém as seguintes leis de potências:

$$\langle R(t) \rangle = \left[ \frac{2\gamma a_m^2 DC_\infty}{k_B T} \right]^{1/3} a_0 t^{1/3}, \quad (3.55a)$$

$$\theta_m(t) = \left[ \frac{a_m}{D} \left( \frac{2\gamma}{k_B T C_\infty} \right)^2 \right]^{1/3} \sigma_1 t^{-1/3}, \quad (3.55b)$$

$$\rho(t) = \left[ \frac{k_B T}{2\gamma a_m^2 DC_\infty} \right]^{2/3} \frac{\phi_m}{\pi} \rho_0 t^{-2/3}, \quad (3.55c)$$

onde  $a_0$ ,  $\sigma_1$  e  $\rho_0$  são funções de  $\phi_m$  e  $\rho(t)$  é a densidade de domínios definida para um tempo normalizado  $\tau \equiv tDa_m C_\infty / l_c$  e, para um raio normalizado  $a \equiv R/\alpha$ , como  $\hat{\rho}(\tau) \equiv \int_0^\infty \hat{f}(a, \tau) da$ , para a função distribuição normalizada  $\frac{\phi_\infty}{\pi l_c^2} \hat{f}(a, \tau) da = f(R, t) dR$ .

É esperado que estes resultados sejam mais exatos para frações  $\phi_m \approx 0$ , e que para  $\phi_m \approx 1$ , os desvios possivelmente observados tenham relações com a forma simplificada tomada no tratamento das correlações entre domínios.

Assim, esta teoria determina que o expoente da lei de crescimento para o raio médio dos domínios de um sistema bidimensional equivalente ao obtido para sistemas tridimensionais pela teoria LSW, ou seja,  $\langle R \rangle \propto t^\beta$  com  $\beta = 1/3$  independente da dimensionalidade do sistema.

### 3.1.2.3 Teoria YEGG

A teoria YEGG foi publicada em 1992 e demonstrou uma solução para o problema do Amadurecimento de Ostwald como um resultado matemático mais geral para sistemas  $d$ -dimensionais [83,84], com a premissa básica de que o problema de difusão com muitos domínios é intratável sem utilizar aproximações.

No regime estacionário, a equação fundamental para a supersaturação escalada  $\theta$  é dada por [73,74,87]:

$$\nabla^2 \theta(r) = a \sum_{i=1}^N B_i \delta(r - r_i), \quad (3.56)$$

onde  $N$  é o número de domínios no sistema,  $a = 2\pi^{d/2}/\Gamma(d/2)$  para  $d$  dimensões,  $r_i$  dá a posição do  $i$ -ésimo domínio, e  $B_i$  é a intensidade da fonte ou sumidouro de corrente domínio por difusão. Esta é a aproximação estacionária para o campo de concentração, onde  $\partial\theta/\partial t$  é desprezado, pois a taxa de crescimento de um domínio é muito menor que o tempo de relaxação do campo de concentração na matriz.

A função  $\delta$  indica que as posições dos domínios permanecem fixas no espaço e que a distância entre domínios são muito maiores que o raio médio destes.

As condições de contornos necessárias são as de Gibbs-Thomson para a concentração próxima às interfaces curvas para cada um dos domínios e é imposta supersaturação para todos estes:

$$\theta(r)|_{|r-r_i|=R_i} = \frac{1}{R_i} \quad \text{e} \quad \lim_{r \rightarrow \infty} \theta(r) = \theta_m \quad (3.57)$$

para  $i = 1, \dots, N$ . A lei de conservação é, assim,

$$\sum_{i=1}^N B_i = 0. \quad (3.58)$$

Esta lei de conservação considera que as concentrações das fases estão em equilíbrio. E a lei de crescimento  $d$ -dimensional deve satisfazer:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{vR_i^d}{v_m} \right) = - \int_{s_i} \vec{j} \cdot \vec{n} d\sigma \quad (3.59)$$

onde  $s_i$  é a superfície do  $i$ -ésimo domínio,  $\vec{j}$  é o vetor fluxo de massa,  $\vec{n}$  é o vetor unitário normal à superfície do domínio,  $v = \pi^{d/2}/\Gamma(d/2 + 1)$ , e  $v_m$  representa o tamanho molar (área molar em duas dimensões, volume molar em três dimensões). Substituindo a equação (3.56) e usando o teorema de Gauss para transformar a integral de superfície em uma integral de volume, se obtém:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{vR_i^d}{v_m} \right) = -v_m \int a \sum_{i=1}^N B_i \delta(r - r_i) dv. \quad (3.60)$$

E a forma explícita para a taxa de crescimento torna-se,

$$\frac{dR_i}{dt} = \frac{v_m B_i}{R_i^{d-1}}. \quad (3.61)$$

De maneira bastante similar ao feito por Marqusee, para sistemas fora do limite de diluição a teoria YEGG faz uso do fato que o problema estacionário se assemelha a um gás de elétrons interagindo via equação de Laplace em um limite estacionário e com neutralidade de carga, esta dada pela equação (3.58).

Considerando uma aproximação de campo médio, a variação no tamanho de um domínio só depende dos gradientes de concentração decorrentes da presença de cada um dos domínios,

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{vR_i^D}{v_m} \right) = \sum_{R_j} I_{int}(R_i, R_j) [\theta_m - \theta(R_j)], \quad (3.62)$$

onde  $I_{int}(R_i, R_j)$  é a matriz de interação que ainda deve ser determinada. No entanto, assumindo que todos os domínios são equivalentes, uma forma de simplificar os cálculos é fazer a aproximação  $I_{int}(R, R') \approx I(R) \delta_{R,R'}$ . Assim, baseada na aproximação de campo médio, a equação de crescimento deve ser

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{vR_i^d}{v_m} \right) = I(R_i) [\theta_m - \theta(R_i)]. \quad (3.63)$$

A partir daí, procedendo a uma análise similar a realizada por Marqusee para identificar os termos de fonte e de sumidouro, é postulada uma equação de movimento para o campo de concentração local  $\theta(\vec{r}, t)$  nas proximidades do  $i$ -ésimo domínio:

$$\frac{\partial \theta(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 \theta(\vec{r}, t) - \theta(\vec{r}, t) \xi^{-2} + S - a B_i \delta(r - r_i). \quad (3.64)$$

Dadas as equações (3.63) e (3.64), está completa a aproximação de campo médio. Agora a solução deste sistema depende de tomar o campo de concentração como estando em regime estacionário e que o crescimento é radial. A equação a ser resolvida passa, então, a ser,

$$D\nabla^2\theta - \theta\xi^{-2} + \xi^{-2}\theta_m = aB_i\delta(r - r_i) \quad (3.65)$$

nas vizinhanças do  $i$ -ésimo domínio. A solução desta equação na interface deste domínio é dada por,

$$\frac{1}{R_i} = \theta_m - B_i V\left(\frac{R_i}{\xi}, R_i\right), \quad (3.66)$$

onde  $V(R_i/\xi, R_i)$  é a função de Green da equação (3.65), sendo que,

$$V\left(\frac{R}{\xi}, R\right) = \frac{e^{R/\xi}}{R} \quad \text{para } d = 3, \quad (3.67)$$

$$V\left(\frac{R}{\xi}, R\right) = K_0\left(\frac{R}{\xi}\right) \quad \text{para } d = 2. \quad (3.68)$$

As equações (3.58) e (3.66), podem ser utilizadas para encontrar uma expressão para  $B_i$  e  $\theta_m$ , e substituindo estas soluções na equação (3.61), isto resulta na forma final para a equação de crescimento para os domínios,

$$\frac{dR}{dt} = \frac{v_m R^{1-d}}{V(R_i/\xi, R_i)} \left[ \frac{\langle [RV(R_i/\xi, R_i)]^{-1} \rangle}{\langle [V(R_i/\xi, R_i)]^{-1} \rangle} - \frac{1}{R} \right]. \quad (3.69)$$

Comparando as equações (3.63) e (3.68), fica identificado que a função  $I(R)$  é dada por  $I(R) \equiv a/V(R/\xi, R)$ . Sendo assim, o comprimento de blindagem passa a ser determinado por

$$\xi^{-2} = a \int_0^\infty \frac{f(R, t)}{V(R/\xi, R)} dR, \quad (3.70)$$

e a lei de conservação (3.58) pode ser reescrita como,

$$\int_0^\infty vR^d f(R, t) dR = \phi_m. \quad (3.71)$$

As soluções das equações ainda podem ser utilizadas para construir uma forma analítica para a função distribuição de tamanho de domínios, e esta apresenta as formas apresentadas na Figura 3.6 para sistemas bidimensionais e tridimensionais, respectivamente.

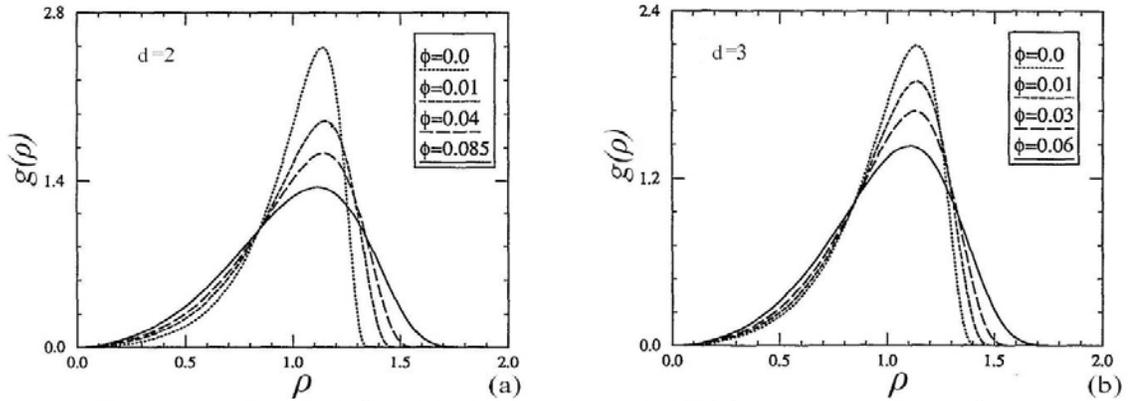


Figura 3.6 – Distribuição  $g(\rho)$  obtida pela teoria YEGG para 2 e 3 dimensões [84]. As figuras (a) e (b) mostram as curvas teóricas obtidas pela teoria YEGG para sistemas bidimensionais e tridimensionais para diferentes  $\phi_m$ 's.

## 3.2 Crescimento Controlado por Reação

### 3.2.1 Teoria Clássica Tridimensional

Em 1961, Von Carl Wagner, publicou um trabalho complementar à teoria LSW onde considera o efeito que a velocidade da reação da interface dos domínios exerce sobre sua taxa de crescimento.

Sistemas em que as partículas da fase celular têm alta solubilidade na matriz apresentam um campo de concentração uniforme espacialmente, uma vez que o efeito da saída de partículas de um domínio é de um aumento na pressão parcial do soluto na matriz, e imediatamente todas as partículas próximas de qualquer domínio no sistema ficam potencialmente disponíveis a se agregar a este.

Este processo pode ser encarado como se efetivamente a difusão fosse instantânea, e neste caso o fluxo através da interface de um domínio é dado por menos o produto da sua área interfacial, com o coeficiente de reação da interface  $k$  e com o gradiente de concentração na sua interface,  $|\vec{J}(r)| = -4\pi R^2 k |\vec{\nabla} C(r)|_{r=R}$ .

O gradiente de concentração para tais sistemas é a diferença entre a concentração em uma interface de raio  $R$ ,  $C'_R$ , e a concentração de um meio supersaturado próxima desta interface,  $C_R$ . Portanto, a equação para o fluxo em um problema de reação da interface é escrito como,

$$|\vec{J}(r)| = -4\pi R^2 k (C'_R - C_R). \quad (3.72)$$

Mas lembrando que, para os sistemas com crescimento controlado por difusão que foram tratados pela teoria publicada por Lifshitz e Slyozov, o fluxo em termos das concentrações é dado pela equação (3.11) multiplicada pela área interfacial total de um domínio esférico, ou seja,

$$|\vec{j}(r)| = -4\pi RD(C_m - C'_R). \quad (3.73)$$

Igualando os lados direitos das equações (3.72) e (3.73), obtém-se uma expressão para  $C'_R$ :

$$C'_R = \frac{kRC_R + DC_m}{kR + D}. \quad (3.74)$$

E inserindo a relação (3.74) em uma das equações para o fluxo, (3.72) ou (3.73), obtém-se uma expressão geral para o fluxo considerando os efeitos da difusão entre domínios e da reação da interface

$$|\vec{j}(r)| = -\frac{4\pi R^2 kD}{kR + D}(C_m - C_R). \quad (3.75)$$

A partir desta equação para o fluxo de partículas através da interface do domínio, obtém-se a equação de crescimento individual para os domínios em termos dos coeficientes de difusão e de reação da interface:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{kDv_m}{kR + D}(C_m - C_R). \quad (3.76)$$

Para as situações limítrofes de sistemas controlados por reação ou por difusão:

1. quando  $kR \gg D$ , então  $C'_R \cong C_R$ , e o crescimento dos domínios apenas vai depender do coeficiente de difusão, tais sistemas são, portanto, conhecidos como controlados por difusão

$$\frac{dR}{dt} = \frac{Dv_m}{R}(C_m - C_R); \quad (3.77)$$

2. quando  $D \gg kR$ , então  $C'_R \cong C_m$ , e o crescimento depende apenas do coeficiente de reação da interface, e estes sistemas são conhecidos como controlados por reação

$$\frac{dR}{dt} = kv_m(C_m - C_R); \quad (3.78)$$

A concentração  $C_R$  é dada pela condição de Gibbs-Thomson (3.7) em termos do raio de curvatura da interface. Desta forma, a equação de crescimento pode ser reescrita, em termos do mesmo raio crítico obtido por LS,  $R_c = \frac{C_\infty l_c}{\Delta}$ , como:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{kDl_c C_\infty v_m}{kR + D} \left( \frac{1}{R_c} - \frac{1}{R} \right). \quad (3.79)$$

Se levarmos em consideração que estamos em um regime com fração entre fases constante, isto é equivalente a considerar que o volume perdido por um domínio é redistribuído entre os outros domínios e, por consequência, na média sobre todos os domínios, a variação de volume deve ser nula,  $\langle dv/dt \rangle = 0$ ,

$$\left\langle \frac{d}{dt} \left( \frac{4\pi R^3}{3} \right) \right\rangle = \frac{4\pi l_c C_\infty v_m}{3} \frac{\int_0^\infty \frac{kDR^2}{kR + D} \left( \frac{1}{R_c} - \frac{1}{R} \right) f(R, t) dR}{\int_0^\infty f(R, t) dR} = 0. \quad (3.80)$$

Como todas as constantes são não nulas, e a integral no denominador pode ser identificada como o número total de domínios e, portanto, também não deve ser nula, a única forma de satisfazer a igualdade é que a integral no numerador seja igual a zero, o que resulta em uma expressão para  $R_c$ :

$$R_c = \frac{\int_0^\infty \frac{R^2}{kR + D} f(R, t) dR}{\int_0^\infty \frac{R}{kR + D} f(R, t) dR}. \quad (3.81)$$

Para estudar o comportamento da função distribuição  $f(R, t)$  é necessário levar em consideração que esta obedece a equação de continuidade,

$$\frac{\partial f(R, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial R} \left[ \frac{kDl_c C_\infty v_m}{kR + D} \left( \frac{1}{R_c} - \frac{1}{R} \right) f(R, t) \right]. \quad (3.82)$$

Analizamos novamente os casos limites:

1. para  $kR \gg D$ , ou seja, sistemas controlados por difusão, o raio crítico é igual ao raio médio:

$$R^* = \frac{\int_0^\infty f(R, t) R dR}{\int_0^\infty f(R, t) dR} = \langle R \rangle, \quad (3.83)$$

a lei de crescimento toma a forma obtida por Lifshitz e Slyozov:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{Dl_c C_\infty v_m}{R} \left( \frac{1}{\langle R \rangle} - \frac{1}{R} \right), \quad (3.84)$$

e a equação de continuidade que a função distribuição  $f(R, t)$  deve satisfazer passa a ser escrita como:

$$\frac{\partial f(R, t)}{\partial t} = \frac{Dl_c C_\infty v_m}{\langle R \rangle} \frac{\partial}{\partial R} \left[ f(R, t) \frac{(\langle R \rangle - R)}{R^2} \right]. \quad (3.85)$$

2. para o limite em que  $kR \ll D$ , os domínios têm seu crescimento controlado por reação, já que a difusão é muito rápida. Neste caso o raio crítico pode ser identificado como a razão entre o segundo e o primeiro momentos da distribuição  $R_{21}$ :

$$R^* = \frac{\int_0^\infty f(R, t) R^2 dR}{\int_0^\infty f(R, t) R dR} = R_{21}; \quad (3.86)$$

a equação de crescimento forma, então,

$$\frac{dR}{dt} = kl_c C_\infty v_m \left( \frac{1}{R_{21}} - \frac{1}{R} \right), \quad (3.87)$$

e a equação para a função distribuição toma a forma,

$$\frac{\partial f(R, t)}{\partial t} = kl_c C_\infty v_m \frac{\partial}{\partial R} \left[ f(R, t) \frac{(R_{21} - R)}{R} \right]. \quad (3.88)$$

A teoria escrita por Wagner compreende também uma análise assintótica para o comportamento da função distribuição, demonstrando que para sistemas nos quais o crescimento dos domínios é controlado por reação, há um estado de escala para estágios avançados da evolução, como já foi demonstrado para sistemas com crescimento controlado por difusão.

Neste estado de escala, Wagner confirma o resultado, já apresentado para o regime controlado por difusão, de que o raio médio escala com o tempo elevado ao expoente  $\beta = 1/3$ . No entanto, para regime controlado por reação esta lei de crescimento passa a ser:

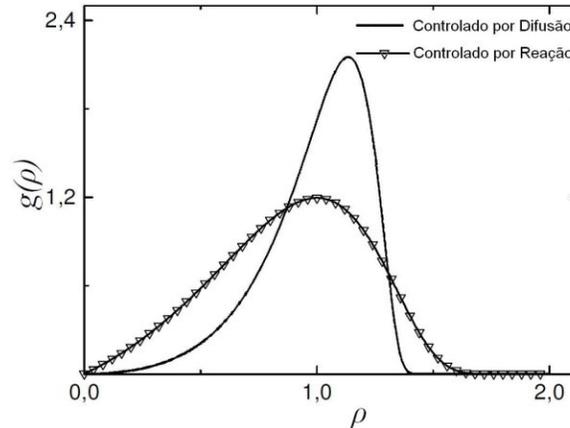
$$\langle R(t) \rangle = \frac{8}{9} [kl_c C_\infty v_m t]^{1/2}. \quad (3.89)$$

E obtém que o raio médio se relaciona com o raio crítico, para sistemas controlados por reação, como  $\langle R \rangle = 8/9 R_c$ .

O expoente é maior que o encontrado para o regime em que as moléculas demoram a difundir pela matriz, uma vez que este regime controlado pela reação da interface considera difusão infinita.

Mesmo para um regime estacionário do campo de concentração, a teoria apresentada por Wagner demonstra que o raio médio dos domínios aumenta com uma taxa maior para sistemas controlados por reação da interface do que os controlados por difusão ao longo da matriz.

A Figura 3.7 mostra a função obtida por Lifshitz e Slyozov para sistemas com crescimento controlado pela difusão entre domínios com sua forma mais alongada característica, em comparação pela obtida por Wagner para sistemas controlados pela reação da interface que aparece mais achatada.



**Figura 3.7 – Distribuições  $g(\rho)$  para sistemas controlado por Difusão e por Reação [102]. A figura mostra as duas funções distribuições obtidas por Lifshitz e Slyozov, para sistemas com crescimento controlado por difusão, e por Wagner, para sistemas controlados pela reação da interface.**

Uma diferença básica entre os dois tipos de sistemas é que a teoria LSW para sistemas controlados por difusão é somente válida para o limite de diluição, enquanto que para sistemas controlados pela reação da interface, a distância entre domínios não importa. Basta que estes domínios sejam esféricos e sem contatos entre si.

### 3.2.2 Teoria Bidimensional

O comportamento de sistemas nos quais o crescimento é controlado por reação da interface em duas não foi muito explorada pelas teorias.

Uma abordagem dirigida especificamente para espumas tridimensionais foi feita por *Robert Lemlich* em 1978 [103], onde ele considerou que o gás que sai de uma bolha da espuma, imediatamente fica disponível para qualquer outra bolha do sistema. Sua abordagem utiliza a idéia de que o gás primeiro difunde para a matriz líquida entre as bolhas, aumentando a pressão parcial deste, e somente depois é absorvido por outra bolha. Com auxílio da lei de *Young-Laplace*, expressou a diferença de pressão entre uma bolha de raio  $R$  e o meio como se o meio fosse uma bolha fictícia de raio  $\rho$ .

De maneira alternativa à abordagem feita por *Lemlich*, recentemente *Feldmann*, *Fabrim* e *Hennig* [102] consideraram que a dinâmica de crescimento pode ser analisada a partir de uma variação no potencial químico através interface entre as fases,  $\Delta\mu_I$ .

Ambas as abordagem de *Lemlich*, de *Feldmann et al* e de *Wagner*, embora feitas para sistemas tridimensionais, são de fácil aplicação em sistemas bidimensionais.

Será apresentada uma abordagem similar a feita por *Wagner*, uma vez que a forma para o fluxo em função das concentrações deve ser a mesma, exceto que em duas dimensões o fluxo passa a ser proporcional ao perímetro e não a sua área interfacial, como originalmente proposto. Assim,

$$|\vec{j}(R)| = -2\pi Rk(C'_R - C_R), \quad (3.90)$$

lembrando que neste limite  $C'_R \cong C_m$ . Pela equação de balanço de massa em duas dimensões,  $2\pi R dR/dt = -|\vec{j}(R)|a_m$ , o crescimento de um domínio é dado por:

$$\frac{dR}{dt} = a_mk(C_m - C_R). \quad (3.91)$$

Com a condição de Gibbs-Thomson a equação de crescimento para um domínio de raio  $R$  fica:

$$\frac{dR}{dt} = kC_\infty l_c a_m \left( \frac{1}{R_c} - \frac{1}{R} \right). \quad (3.92)$$

Novamente o raio crítico é dado por  $R_c = \frac{C_\infty l_c}{\Delta}$ . Podendo ser obtida Uma expressão para este raio crítico pode ser obtido da mesma maneira que *Wagner* fez, isto é, utilizando o vínculo  $\langle da/dt \rangle = 0$ . Assim,

$$\left\langle \frac{d}{dt} (\pi R^2) \right\rangle = 2\pi k C_\infty l_c a_m \frac{\int_0^\infty R \left( \frac{1}{R_c} - \frac{1}{R} \right) f(R, t) dR}{\int_0^\infty f(R, t) dR} = 0. \quad (3.93)$$

Novamente, a integral no numerador deve ser igual a zero, o que resulta na seguinte expressão para  $R_c$ :

$$R_c = \frac{\int_0^\infty R f(R, t) dR}{\int_0^\infty f(R, t) dR} \equiv \langle R \rangle. \quad (3.94)$$

Isto demonstra um contraponto ao resultado (3.86) obtido para sistemas tridimensionais, uma vez que o raio crítico agora é igual ao raio médio dos domínios,  $\langle R \rangle$ , e não mais a razão entre o segundo e o primeiro momento da distribuição  $R_{21}$ .

A função distribuição,  $f(R, t)$ , obedece a equação de continuidade,

$$\frac{\partial f(R, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial R} \left[ k C_\infty l_c a_m \left( \frac{1}{R_c} - \frac{1}{R} \right) f(R, t) \right]. \quad (3.95)$$

Uma análise assintótica da função  $f(R, t)$  resulta na obtenção de um estado de escala no qual o raio médio evolui de maneira similar à lei de crescimento obtida por *Wagner*, ou seja,

$$\langle R \rangle \propto t^{-\beta} \quad \text{com } \beta = 1/2. \quad (3.96)$$

Esta análise final apresenta um parâmetro definitivo para diferenciar entre sistemas com crescimento controlado pela reação da interface entre fases e sistemas com crescimento controlado pelo processo difusivo entre domínios: o parâmetro  $\beta$ , expoente obtido para a lei de crescimento, que é o mesmo para sistemas tridimensionais ou bidimensionais.

## 4 ESPUMAS ÚMIDAS

A fração entre as fases em sistemas bifásicos, com uma destas fases formando padrões celulares, é um parâmetro crucial não apenas para a dinâmica de crescimento da fase celular, mas também para dinâmicas de drenagem e reológicas.

Experiências e simulações em espumas com frações líquidas razoavelmente maiores que zero apresentam sérias dificuldades, e por isso são poucas as investigações para este regime intermediário.

### 4.1 Topologia

A pressão que duas bolhas vizinhas aplicam sobre o filme de sabão que as separa torna este filme realmente muito fino, da ordem de alguns microns. Assim, com o aumento da fração líquida, o líquido se acumula nas Bordas de Plateau, suavizando, desta maneira, a curvatura decorrente destes encontros entre mais de duas bolhas.

Um aumento na fração líquida faz com que as dimensões das Bordas de Plateau aumentem, uma vez que a quantidade de líquido contida nas paredes entre bolhas não aumenta muito e pode ser desprezada. Para frações pouco acima do limite seco, a sua forma não se altera e o corte transversal continua apresentando a forma de triângulos côncavos. Eventualmente, para uma fração líquida crítica  $\phi_c$  a espuma se desintegra em bolhas isoladas.

Para espumas hexagonais ordenadas, o valor de  $\phi_c$  pode ser calculado analiticamente e, em 1988, *Kraynik* obteve o valor  $\phi_{c,hex} = 0,094$  [105]. No caso de espumas desordenadas, simulações computacionais realizadas por *Bolton* e *Weaire* em 1990 obtiveram o valor de  $\phi_c = 0,16$  [106], idêntico ao resultado obtido por *Bideau* e *Troadec* em 1984,  $0,16 \pm 0,01$  [107], como sendo o valor da área ocupada para o acondicionamento de discos rígidos ao acaso.

A análise do número médio de vizinhos, que foi tomado como um parâmetro chamado de número de coordenação e designado por  $Z$ , mostrou que, tanto para os discos rígidos, quanto para bolhas desordenadas,  $Z = 4$ . De maneira

correspondente, é obtido que o número médio de lados das Bordas de Plateau também converge para 4 quando a fração líquida,  $\phi_l$ , tende à  $\phi_c$  [106]. A Figura 4.1 mostra que como o aumentando de  $\phi_l$  o contato entre as bolhas diminui. Consequentemente a sua rigidez frente testes de tensão também diminui.

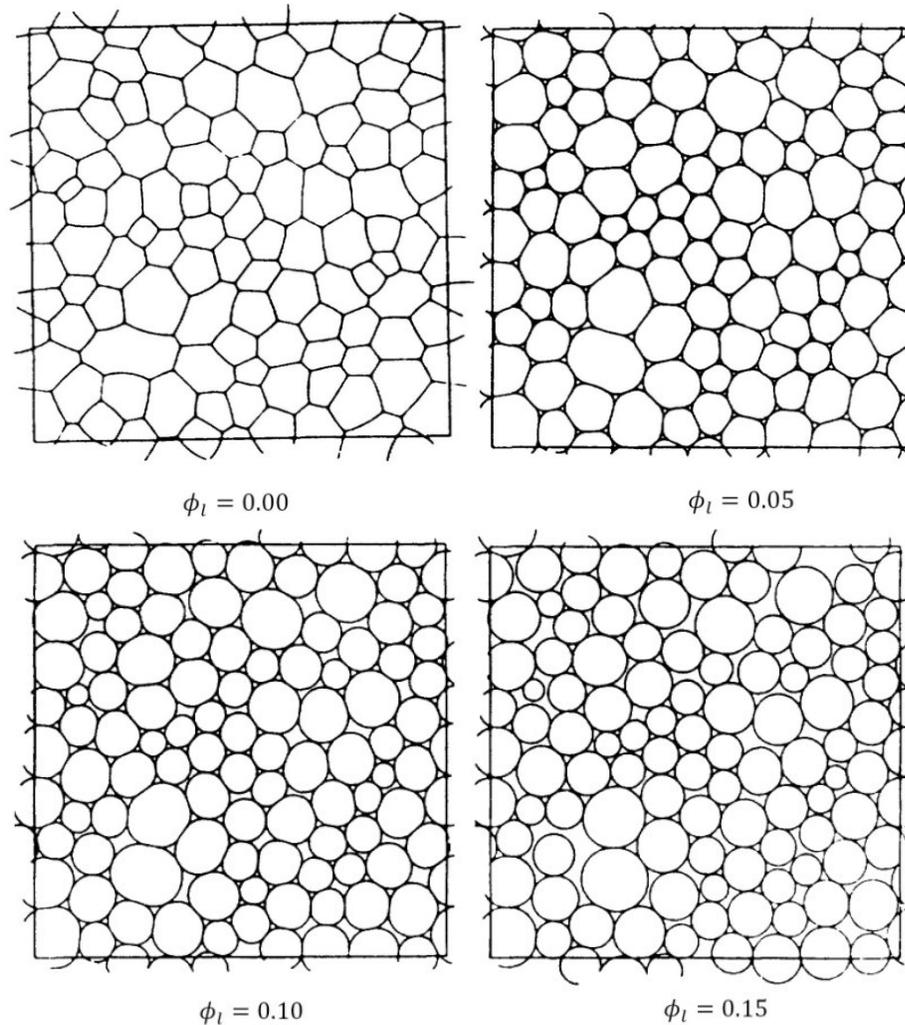


Figura 4.1 – Aumentando  $\phi_l$  as Bordas de Plateau crescem [106]. A sequência de figuras demonstra uma espuma com aproximadamente 100 bolhas com condições de contorno periódicas nas quais é possível visualizar o efeito do crescimento das Bordas de Plateau tornando-as mais separadas e circulares.

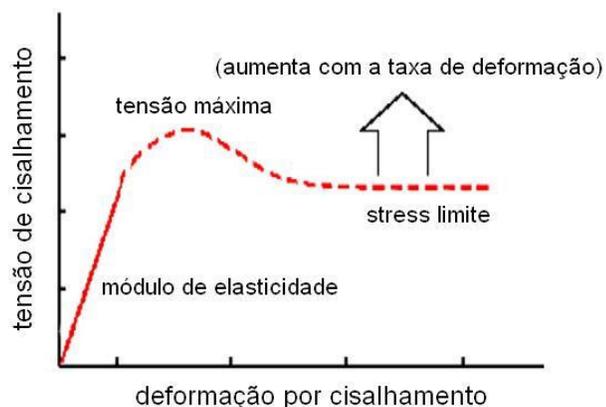
#### 4.1.1 Reologia

Do ponto de vista reológico, espumas representam uma classe muito interessante de sistemas, uma vez que o seu comportamento é muito rico em especificidades.

Uma espuma seca quando submetida a tensões de cisalhamento de baixas intensidades se comporta como um sólido elástico, uma vez que retoma sua forma original quando a tensão é cessada. Este comportamento é resultado da tensão superficial dos filmes de sabão [108].

Quando submetida a tensões mais intensas, a espuma apresenta uma resposta plástica, uma vez que estas tensões desencadeiam vários processos de reestruturação topológica  $T1$  e a espuma não mais retorna a sua forma original após cessada a tensão [108].

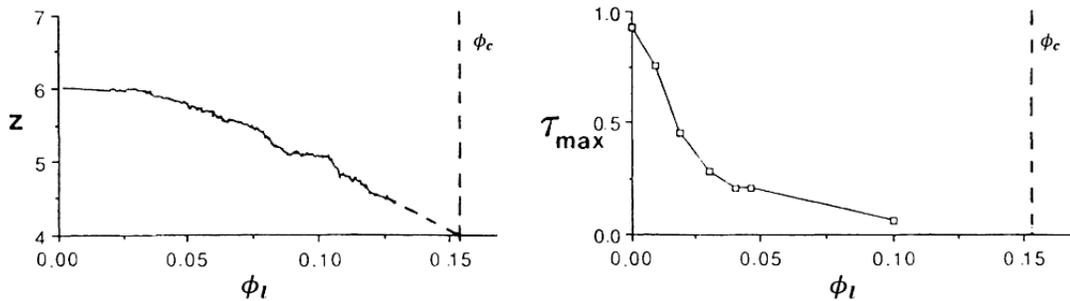
No entanto, existe um limite de elasticidade acima do qual as tensões aplicadas fazem com que a espuma flua como um líquido e, acima deste limite, o aumento da tensão resulta em aumento do escoamento da espuma [108]. A Figura 4.2 mostra a típica resposta observada em testes que aplicam tensões de cisalhamento em espumas secas.



**Figura 4.2 – Tensão de cisalhamento versus deformação em espumas [108].** A figura mostra a tensão com a qual as espumas respondem quando submetidas a deformações. A resposta linear observada em para baixas tensões é típica de materiais elásticos, a perda de linearidade indica o comportamento plástico e o platô limite corresponde ao escoamento como um fluido.

A resposta das espumas, quando submetidas a tensões de compressão, é dominada pelo gás encapsulado nas bolhas e podem ser efetivamente consideradas incompressíveis [108].

Com o aumento da fração líquida da espuma, a resposta a tensões sofre consideráveis alterações, uma vez que as Bordas de Plateau dão maior mobilidade para as bolhas e reduzem o efeito elástico dos filmes de sabão, já que os contratos entre as bolhas são substancialmente reduzidos.



**Figura 4.3 – Número de coordenação e tensão máxima em função de  $\phi_l$  [106]. O número médio de vizinhos das bolhas, também chamado de número de coordenação, cai suavemente de 6 para 4 conforme  $\phi_l$  varia de zero até  $\phi_c$ , e a tensão máxima cai bruscamente com a presença das Bordas de Plateau e tende assintoticamente a zero quando  $\phi_l \rightarrow \phi_c$ .**

Os resultados de Bolton e Weaire, na Figura 4.3, mostram como a tensão limite em que a espuma começa a se comportar como um fluido cai bruscamente conforme  $\phi_l$  não está mais no limite seco, e tende a zero quando  $\phi_l \rightarrow \phi_c$ , caracterizando uma transição de “perda de rigidez” [106].

## 4.2 Drenagem

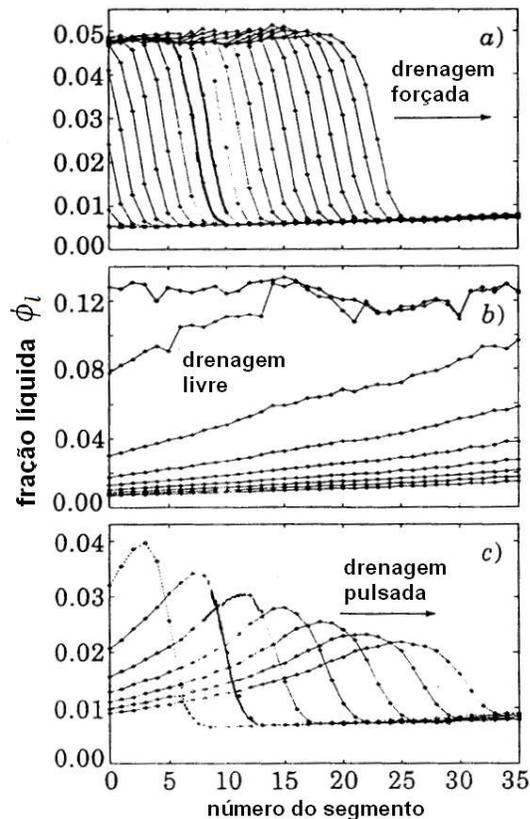
Tão rápido quanto a espuma é formada, o líquido é drenado pela ação da gravidade. Este processo só termina quando é atingido um equilíbrio entre gravidade e o efeito de capilaridade nas Bordas de Plateau [109].

Em experimentos de drenagem, a questão de interesse é investigar como a fração líquida varia verticalmente com o tempo. A espuma é criada em um tubo vertical por borbulhamento de gás em uma solução de surfactantes. O experimento mais clássico de drenagem consiste em analisar como o fluido excedente desta criação escorre até deixar a espuma seca. Este processo é chamado de *drenagem livre* [110,111].

Outro tipo de experimento consiste em deixar a espuma drenar até o equilíbrio e, então, adicionar mais solução de surfactante no topo da coluna de espuma a uma taxa constante  $\dot{\phi}_l$ , caracterizando uma *drenagem forçada* [111,112]. Neste tipo de drenagem, se observa uma interface distinguindo espuma seca e molhada que flui do topo até o fundo do tubo como uma *onda solitária* descendo com velocidade constante. Esta velocidade  $v$  está relacionada como proporcional a raiz quadrada da taxa  $\dot{\phi}_l$ , bem como a fração líquida  $\phi_l$ :  $v \propto \sqrt{\dot{\phi}_l \phi_l}$  [111,113].

Se ao invés de um fluxo constante, apenas uma quantidade fixa de líquido for inserida no topo de uma espuma seca, o processo é chamado de *drenagem pulsada* e este pulso viaja para baixo com uma frente semelhante a uma onda solitária, também com velocidade constante [111].

A Figura 4.4 mostra os perfis das frações líquidas nos três diferentes tipos de experiências de drenagem de espumas. A drenagem forçada na Figura 4.4(a) em uma espuma inicialmente seca mostra uma onda solitária com velocidade constante para baixo. A Figura 4.4(b) mostra a drenagem livre com o líquido inicialmente distribuído de forma homogênea, e a tendência deste excedente líquido fluir para baixo e deixar a espuma seca. E a Figura 4.4(c) mostra como em drenagem pulsada uma quantidade fixa de líquido, inicialmente concentrada na parte superior de uma espuma seca, drena como uma onda solitária que se deteriora e se espalha [110].



**Figura 4.4 – Perfis das  $\phi_l$ 's em drenagens forçada (a), livre (b) e pulsada (c) [110]. O eixo  $x$  abrange um intervalo de 70 cm com espaçamento entre segmentos de 2 cm numerados em ordem crescente a partir do topo até o fundo, mas sem incluir as camadas inferior e superior da espuma, e os perfis foram obtidos em intervalos de 2 s.**

A questão principal para o tratamento teórico da dinâmica da drenagem é que esta ocorre predominantemente ao longo das Bordas de Plateau, o que significa que

a contribuição dos filmes de sabão pode ser desprezada. Os modelos são, então, baseados no formalismo desenvolvido para escoamentos em meios porosos [13].

Estes modelos utilizam a lei de Darcy, que relaciona a velocidade do líquido com o gradiente de pressão  $\vec{\nabla}p$  (que inclui ambas as forças gravitacional  $\rho\vec{g}$ , e gradientes de pressão capilar, via permeabilidade  $k$  e viscosidade do fluido  $\mu$ ):  $\vec{\nabla}p = \mu\vec{v}/k$ . Nesta aproximação a espuma é considerada como um meio efetivo.

No entanto, para determinar  $k$  é necessário considerar os detalhes do fluxo na escala de uma única Borda de Plateau. A maior diferença entre a drenagem em espumas e em meio poroso é que a secção transversal da Borda de Plateau,  $A$  (que representa o tamanho do poro), é dinamicamente acoplada à fração líquida ( $A \sim \phi_l$ ). Portanto a permeabilidade também é função de  $\phi_l$ , isto é,  $k = k(\phi_l)$ .

A equação que descreve a drenagem em espumas é então obtida inserindo a velocidade obtida pela lei de Darcy  $\vec{v} = \frac{k}{\mu}(-\vec{\nabla}p + \rho\vec{g})$ , na equação de continuidade,  $\frac{\partial\phi_l}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\phi_l\vec{v}) = 0$ . É possível obter então uma equação que descreve a variação no espaço e no tempo da fração líquida  $\phi_l(\vec{r}, t)$ , discutida de maneira mais geral nas referências [114-118]:

$$\frac{\partial\phi_l}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left[ \frac{\rho\vec{g}}{\mu} \phi_l k(\phi_l) \right] - \vec{\nabla} \cdot \left[ \frac{\gamma\delta_{\phi_l}^{1/2}}{2\mu L} \frac{k(\phi_l)}{\phi_l^{1/2}} \vec{\nabla}\phi_l \right] = 0, \quad (4.1)$$

onde é necessário determinar uma relação entre  $\phi_l$ , o raio típico das Bordas de Plateau  $r_{PB}$ , o comprimento do canal  $L$ , e a espessura da face  $h_{face}$ . Essa relação pode ser bem aproximada por  $\phi_l = \delta_{\phi_l} \frac{r_{PB}^2}{L^2} + \delta_n \frac{r_{PB}^3}{L^3} + \delta_f \frac{h_{face}}{L}$ , onde os  $\delta_i$  são constantes geométricas que podem ser determinadas quando a estrutura da espuma for escolhida. Uma excelente aproximação para espumas secas é utilizar apenas o primeiro termo,  $\phi_l \approx \delta_{\phi_l} \frac{r_{PB}^2}{L^2}$ . Para uma espuma composta por células de Kelvin [117], que é uma espuma com a forma de um *favo de mel cúbico bitruncado* (*bitruncated cubic honeycomb*),  $\delta_{\phi_l} \approx 0,171$  [118].

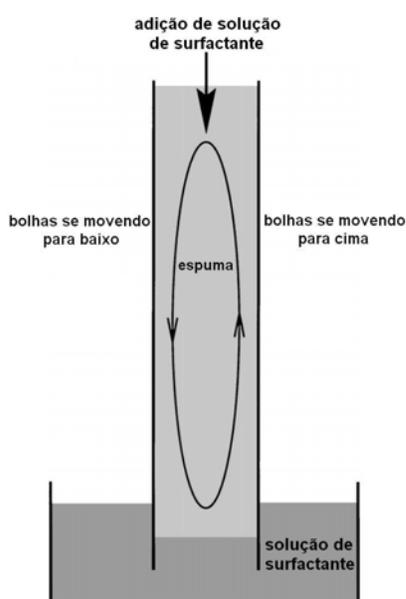
#### 4.2.1 Instabilidade Convectiva

A Figura 4.5 esquematiza um fenômeno tipicamente observado em experimentos de drenagem forçada quando as taxas de fluxo são muito altas e um movimento convectivo se inicia, com mais ou menos metade das bolhas se

movimentando para baixo do tubo e à velocidade constante, enquanto a outra metade se move para cima [119].

Aumentando gradualmente a taxa de adição de solução de surfactante, é observado um valor crítico para o início desta instabilidade, e o movimento sempre começa em frações líquidas que são consideravelmente menores que a fração líquida crítica  $\phi_c$ , indicativa da transição de perda de rigidez da espuma.

É razoável supor que este tipo de instabilidade é acionado quando o peso da espuma molhada excede o limite de elasticidade, que por sua vez é uma função da fração líquida.



**Figura 4.5 – Esquema ilustrando o movimento convectivo das bolhas [119]. Este movimento convectivo ocorre em experimentos com drenagem forçada e a quebra da estabilidade da drenagem acontece em frações líquidas que estão bem abaixo dos valores para a transição de quebra de rigidez.**

### ***4.3 Dinâmica de Crescimento***

Não existe nenhuma teoria que descreva o crescimento de espumas com frações líquidas intermediárias, isto é, para o caso em que as bolhas tenham uma fração da sua interface em contato com outras bolhas e outra fração em contato com as Bordas de Plateau. Nem mesmo existem muitos resultados experimentais a este respeito uma vez que o efeito da drenagem é muito mais rápido que as taxas típicas de crescimento.

Mas recentemente, em 2007, *Lambert et. al.* [120] realizaram com sucesso um experimento para analisar o crescimento de espumas tridimensionais neste regime intermediário de  $\phi_l$ .

Neste trabalho, para reduzir os efeitos da drenagem e manter uma fração líquida relativamente alta, utilizaram um líquido de alta viscosidade, e inseriram uma taxa constante deste líquido no topo da espuma, produzindo um gradiente de fração líquida razoavelmente estável, variando de  $\phi_l \sim 0,20$  no topo até  $\phi_l \sim 0,10$  no fundo da espuma [121].

Por ser uma estrutura difícil de ser mantida estável por muito tempo, não foi possível analisar a existência de um comportamento de escala, assim o foco do experimento foi analisar o crescimento das bolhas e relacionar com o seu tamanho e com sua topologia.

Isto foi feito a partir da idéia publicada por *Glazier* em 1993 [122] de que a taxa de crescimento individual de bolhas tridimensionais com volume  $v$ , deve ser proporcional a integral de curvatura sobre a interface do domínio [ver equação (2.42)]. Caso as distribuições das formas dos domínios se mantenham constantes, essa taxa de crescimento deve apresentar a forma:

$$\frac{dv}{dt} = v^{1/3} \mathcal{G}, \quad (4.2)$$

onde a função  $\mathcal{G}$  depende da forma da bolha e das propriedades físicas e químicas do líquido, do gás e do surfactante, e que, em termos de uma *difusividade efetiva*  $D'_{eff}$ , pode ser escrita como,

$$\mathcal{G} = -D'_{eff} \int_a \frac{\mathcal{K} da}{v^{1/3}}, \quad (4.3)$$

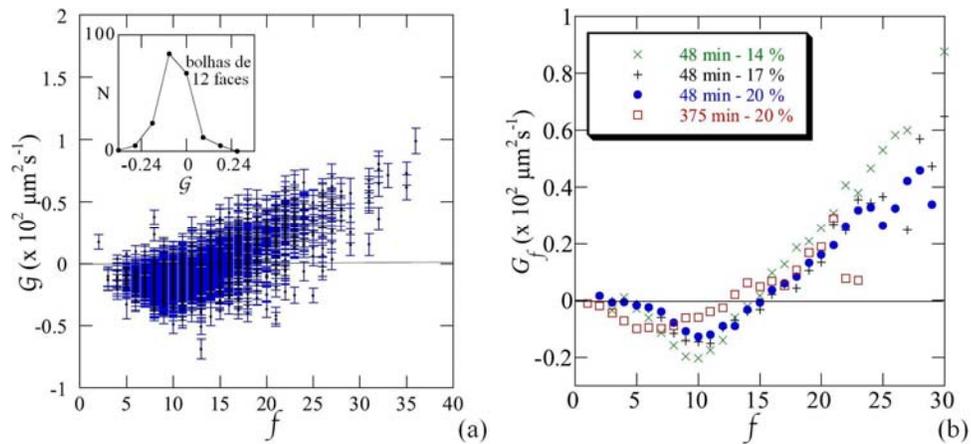
onde  $\mathcal{K}$  é a curvatura média de um elemento de superfície  $da$  da bolha.

O que *Lambert et. al.* fizeram foi analisar a distribuição da função  $\mathcal{G}$  pelo lado esquerdo da equação (4.2) em função do número de faces  $f$  e do volume  $v$  da bolha, bem como o valor médio por face  $G_f \equiv \langle \mathcal{G} \rangle_f$  e por volume  $G_v \equiv \langle \mathcal{G} \rangle_v$ .

A distribuição de número de faces  $P(f)$ , bem como as funções  $G_f$  e  $G_v$ , foram medidas para  $\phi_l = 0,14$ ,  $0,17$  e  $0,20$ , depois de transcorridos 48 minutos de experiência, e para  $\phi_l = 0,20$  para o tempo de 375 minutos.

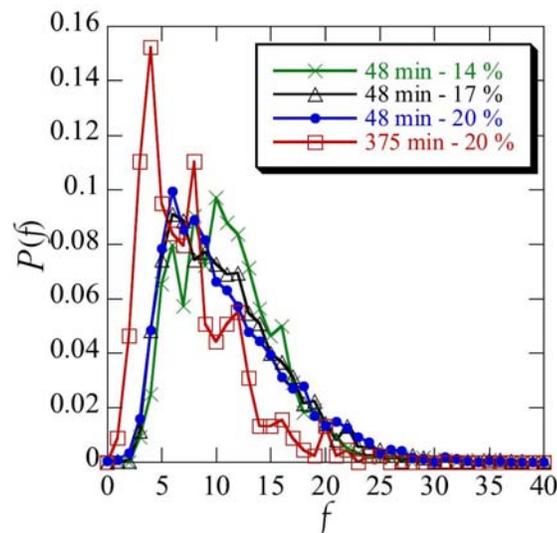
A Figura 4.6(a) mostra que a dispersão da função  $\mathcal{G}$  é razoavelmente grande quando analisada em função do número de faces das bolhas, e a Figura 4.6(b)

mostra como bolhas com o mesmo número de faces não apresentam o mesmo valor médio  $G_f$  para diferentes  $\phi_l$ 's.



**Figura 4.6 – Análise da função  $G$  e  $G_f$  em função do número de faces  $f$  [120]. A figura (a) mostra a distribuição da função  $G$  obtida para  $\phi_l = 0.20$ , e no detalhe, o histograma de  $G$  para bolhas de 12 faces. E a figura (b) mostra a forma obtida para  $G_f$  para diferentes  $\phi_l$  e diferentes tempos.**

A forma da distribuição  $P(f)$ , como pode ver na Figura 4.7, varia significativamente com o tempo, o que indica que não estão evoluindo em escala, mas também há variação com a fração líquida. Os valores médios da distribuição  $\langle f \rangle$  vão de  $11.0 \pm 4.5$  para  $\phi_l = 0.14$  até o valor de  $10.7 \pm 5.5$  para  $\phi_l = 0.20$ , depois de 48 minutos da criação da espuma, mas pela forma de  $P(f)$  para  $\phi_l = 0.20$ , no tempo de 375 minutos dá pra ver que  $\langle f \rangle$  está diminuindo.



**Figura 4.7 – Distribuição  $P(f)$  para diferentes  $\phi_l$ 's e diferentes tempos [120]. A figura mostra a distribuição de probabilidades de encontrar bolhas com  $f$  faces para diferentes frações líquidas. A variação na forma da distribuição com o tempo indica que esta espuma está longe do estado de escala.**

Os volumes das bolhas e o seu número de faces apresentam uma correlação, porém esta cai com o aumento da fração líquida.

A função  $G_V$  (na Figura 4.8) apresenta uma maior dispersão para as frações menores, enquanto que  $V/\langle V \rangle$  tem maior dispersão para frações maiores, o que pode significar que as faces secas têm maior contribuição no crescimento das bolhas quando a espuma é mais seca e, conforme a fração líquida aumenta, são as faces molhadas que contribuem mais.

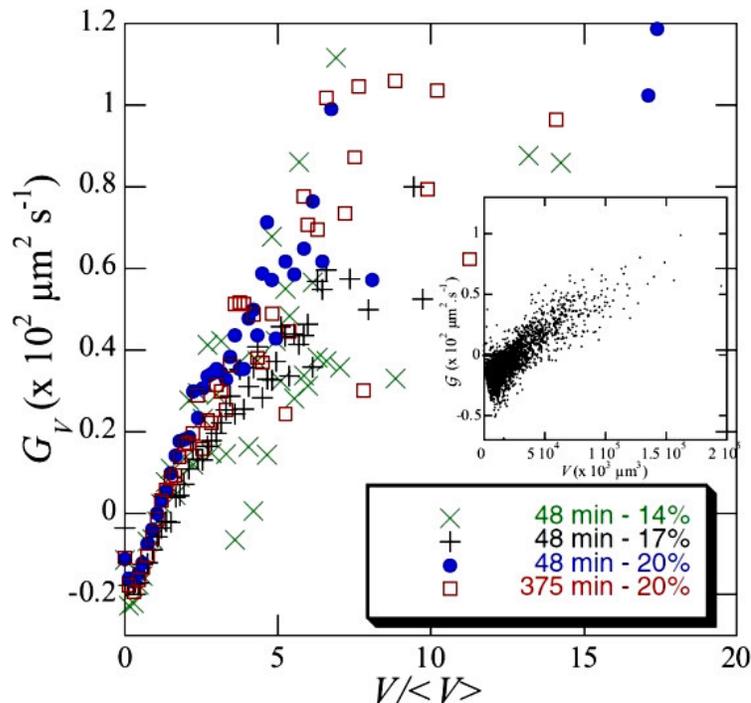


Figura 4.8 – Distribuição  $G_V$  em relação ao volume renormalizado  $V/\langle V \rangle$  [120]. A figura mostra a função  $G_V$  para diferentes frações líquidas e diferentes tempos. A figura em detalhe mostra a distribuição  $G_V$  versus  $V/\langle V \rangle$  para no tempo 48 minutos.

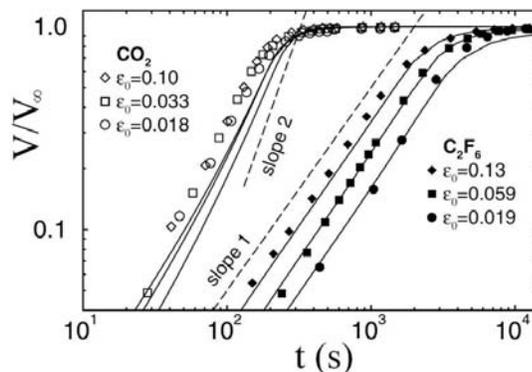
#### 4.4 Acoplamento entre Drenagem e Crescimento

Quando uma espuma é drenada livremente, esta pode simultaneamente apresentar uma dinâmica de crescimento. É possível utilizar o parâmetro  $\beta$  definido pela razão entre o tempo típico de drenagem  $\tau_d$  e o tempo típico de crescimento  $\tau_c$ , para determinar a importância do crescimento durante a drenagem.

Se  $\beta$  é pequeno, o crescimento é desprezível durante a drenagem, ao contrário, se  $\beta$  é grande, o tamanho das bolhas varia consideravelmente e a drenagem é acelerada por este efeito.

Analisando a quantidade de líquido drenado em relação à quantidade inicial colocada no topo do tubo é possível observar que, para gases compostos por moléculas pequenas como o  $N_2$  [13] e o  $CO_2$  [123], e com maior difusibilidade em meio aquoso, o efeito do crescimento das bolhas é acentuado e a drenagem, por consequência também. No entanto, que para gases como o  $C_2F_6$  [13,123] que são formados por moléculas relativamente grandes e com difusibilidade desprezível em meio aquoso, o crescimento quase não ocorre durante a experiência de drenagem.

A Figura 4.9 mostra como o volume de líquido, em experimentos nos quais o efeito do crescimento das bolhas é grande, é drenado muito mais rápido que em experimentos em que este efeito é desprezível.



**Figura 4.9 – Evolução do volume de líquido drenado  $V$  [123]. A figura mostra a evolução do volume drenado  $V$  em relação do volume drenado até o final da drenagem  $V_\infty$ , para diferentes gases em diferentes frações líquidas iniciais no topo  $\epsilon_0 \equiv \phi_{l_0}$ . A drenagem é muito mais lenta quando o crescimento das bolhas é fraco (ou  $\kappa \gg 1$ , que é o caso das bolhas de  $C_2F_6$ ) e depende de  $\phi_{l_0}$ , por outro lado é muito rápida quando é independente de  $\phi_{l_0}$  quando o crescimento é forte (ou  $\kappa$  grande, como para as bolhas de  $CO_2$ ).**

Neste trabalho não levamos em consideração efeitos de drenagem, nossas simulações e teorias analisam apenas o efeito da fração líquida no crescimento das bolhas em espumas em que esta se mantém constante.

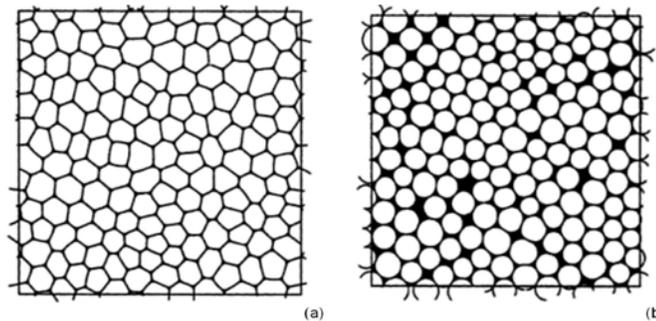
## 5 MODELOS DE SIMULAÇÕES

Conhecida a estrutura e o comportamento de um sistema é comum o desenvolvimento de modelos matemáticos teóricos que apresentam características e comportamentos similares ao deste sistema. Em geral, estes modelos são facilmente implementados por métodos numéricos de simulação, desta forma possibilitando análises que muitas vezes são inviáveis experimentalmente.

Dentre os modelos atualmente conhecidos e utilizados em simulação de espumas, nenhum pode ser dito como totalmente satisfatório, uma vez que cada um apresenta suas limitações.

Simulações de espumas devem levar em consideração que as regras de Plateau são sempre respeitadas. Espumas secas, de acordo com a relação do *Euler Característico* para sua topologia, devem ter dois vértices para cada bolha, ou seja, uma espuma com  $N$  bolhas deve ter  $2N$  vértices.

Uma vez que o aumento da fração líquida em uma espuma corresponde a um aumento das dimensões das Bordas de Plateau, simulações de espumas molhadas podem ser realizadas considerando inicialmente uma espuma seca e, em seguida, aumentar as Bordas de Plateau, pela inclusão de líquido.



**Figura 5.1 – Simulação computacional de uma espuma bidimensional com  $\phi_l$  finita [11]. Inserindo líquido nos vértices de uma espuma seca se obtém uma espuma molhada. Na figura (a)  $\phi_l = 0,02$  e na figura (b)  $\phi_l = 0,12$ , e foram utilizadas condições de contorno periódicas.**

Alguns dos modelos que se propõem a descrever espumas, estrutural e dinamicamente, são o Modelo de Vértices, o Modelo de Interação Bolha-Bolha, e o Modelo Celular de Potts.

Mais recentemente o modelo GGH, que é uma variação do modelo Celular de Potts, desenvolvido no contexto de padrões celulares biológicos, se apresenta

como um promissor modelo para simular o crescimento de espumas com frações líquidas longes do limite seco, ou mesmo a drenagem. Não existem resultados publicados sobre simulações de espumas utilizando este modelo, porém este é o modelo utilizado neste trabalho, e os resultados obtidos estão apresentados nesse capítulo.

A seguir apresentamos um resumo dos principais modelos citados em trabalhos de simulações de crescimento, drenagem ou de reologia em espumas.

## **5.1 Modelo de Vértices**

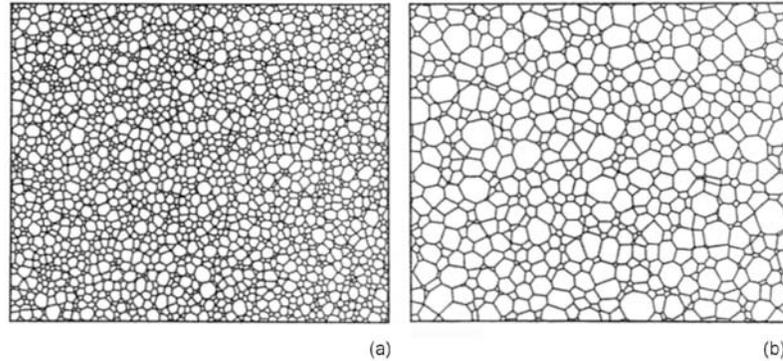
Inicialmente proposto por *Fullman* em 1952 [124] como modelo de simulação para espumas bidimensionais e tridimensionais, foi bastante investigado por *Kawasaki* e outros [125] a partir do final da década de 1980 e início de 1990.

O Modelo de Vértices considera os vértices como pseudo-partículas, as quais é associada uma mobilidade (que é dada pela razão entre sua velocidade e a força aplicada sobre ela) e estão sujeitas a forças determinadas pelas posições dos vértices vizinhos. As conexões entre os vértices são assumidas como lineares e os desvios do ângulo ideal de  $120^\circ$  são relacionados como uma curvatura efetiva, mas estes desvios ainda não foram feitos com rigor [11].

Este modelo se propõe a descrever todas as equações de movimento dos  $2N$  vértices da espuma, utilizando por princípio que, por haver diferenças de pressões entre bolhas, suas arestas serão curvadas, alterando momentaneamente os ângulos entre as arestas nos vértices.

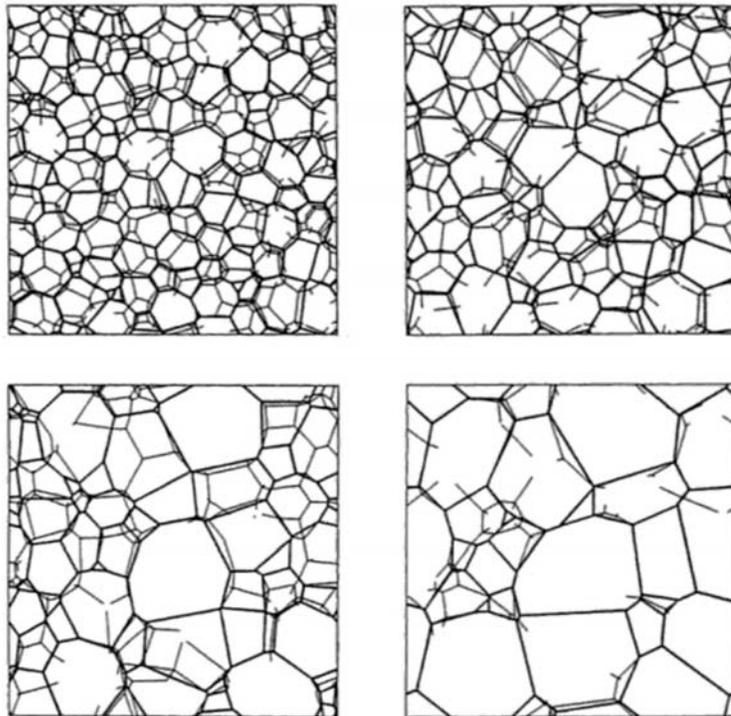
Como resultado os vértices se movimentam quando as tensões atuantes sobre eles se desequilibram. Tal modelo é bem aplicado em simulações de crescimentos de espumas secas e a grande vantagem é a sua eficiência computacional, uma vez que *Fullman* procedeu com cálculos manuais.

A lei de crescimento obtido com este modelo, a partir de simulações de Monte Carlo [descrito na seção 5.5], é  $\langle r \rangle \propto t^\beta$  com  $\beta = 0,5$ , mas as funções distribuições no estado de escala nunca chegam muito próximas dos resultados experimentais apesar da presença de muitos parâmetros livres.



**Figura 5.2 – Representação de uma espuma seca pelo Modelo de Vértices [125]. As figuras (a) e (b) são dois estágios da evolução de uma simulação de espuma utilizando o Modelo de Vértice realizado por Kawasaki *et. al.* [125]**

A Figura 5.2 e a Figura 5.3 mostram, respectivamente, imagens obtidas para diferentes tempos em simulações de espumas secas bidimensionais e tridimensionais, utilizando o modelo de vértices. Podemos observar como a escala das espumas cresce com o passar do tempo e são respeitadas as regras de Plateau para suas topologias.



**Figura 5.3 – Secção transversal de uma espuma em 3d do Modelo de Vértices [126]. A sequência de figuras mostra o crescimento da espuma seca tridimensional simulada utilizando o Modelo de Vértices.**

## 5.2 Modelos de Interação Bolha-Bolha

Os Modelos de Interação Bolha-Bolha consideram cada bolha como discos, ou esferas no caso 3d, onde o contato entre elas é tratado como interações elásticas entre seus centros gerando apenas compressões ou expansões, sem deformações. Durian em 1995 e 1997 propôs a idéia dos modelos obtendo bons resultados em estudos da reologia de espumas [127,128].

As interações entre as bolhas se restringem aos primeiros vizinhos, e podem ser tratadas em termos das posições dos seus centros  $\{\vec{r}_i\}$  e dos seus raios  $\{R_i\}$ . São desprezados detalhes sobre as formas das bolhas, sobre o movimento da fase líquida e sobre o comportamento dos surfactantes.

A primeira interação utilizada é estritamente repulsiva, decorrente do custo de energia inerente à distorção das bolhas. Se a distância entre os centros de duas bolhas isoladas for maior que a soma dos seus raios, estas bolhas são consideradas esféricas e não interagentes entre si. No entanto, se estas estiverem em contato as suas formas estarão distorcidas e o aumento na área interfacial irá causar uma força central repulsiva proporcional à tensão interfacial  $\gamma$ , e que é aproximadamente harmônica [129-131].

A segunda força considerada é devida à dissipação no líquido entre as bolhas que se deslocam. Esta força deve ser somada par a par, e é proporcional à diferença de velocidades entre bolhas vizinhas, uma forma simples de representar o arrasto viscoso.

Desprezando efeitos inerciais, a força total agindo no centro de cada uma das bolhas deve ser zero e a equação de movimento para a  $i$ -ésima bolha pode ser escrita como:

$$\vec{v}_i = \langle \vec{v}_j \rangle + \frac{F_0}{b} \sum_j \left[ \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{R_i + R_j} \right] (\vec{r}_i - \vec{r}_j) + \frac{\vec{F}_i^a}{b}, \quad (5.1)$$

onde  $F_0$  é equivalente à definição de tensão interfacial,  $b$  representa o efeito da viscosidade de arrasto e a soma é feita sobre as bolhas vizinhas da  $i$ -ésima bolha, esta vizinhança é composta pelas bolhas que satisfazem  $|\vec{r}_i - \vec{r}_j| < R_i + R_j$ . Uma força externa  $\vec{F}_i^a$  pode ser inserida na intenção de simular testes de pressão ou de tensão de cisalhamentos, e  $\langle \vec{v}_j \rangle$  é a velocidade média dos vizinhos.

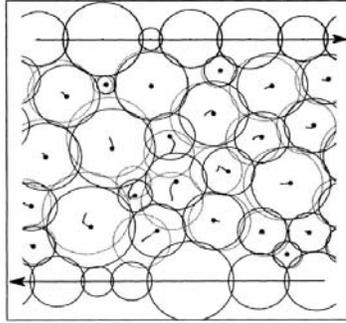


Figura 5.4 – Espuma seca sofrendo tensão de cisalhamento [127]. Estrutura com bolhas polidispersas onde os contornos pontilhados representam a estrutura antes e os contornos sólidos representam a estrutura depois de aplicada uma tensão de cisalhamento constante, indicada pelas setas horizontais. Também estão representados os movimentos dos centros das bolhas e sua posição final.

A Figura 5.4 mostra o efeito de testes de cisalhamento e como o modelo de interação bolha-bolha é utilizado em estudos da reologia de espumas, enquanto que a Figura 5.5 mostra a evolução de espumas com diferentes frações líquidas. Para simulações de Monte Carlo [seção 5.5], do crescimento de espumas, *Gardiner et. al.* obtiveram a lei de crescimento com [132], que é compatível com o esperado para crescimento controlado pela reação das interfaces das bolhas [ver Seção 3.2].

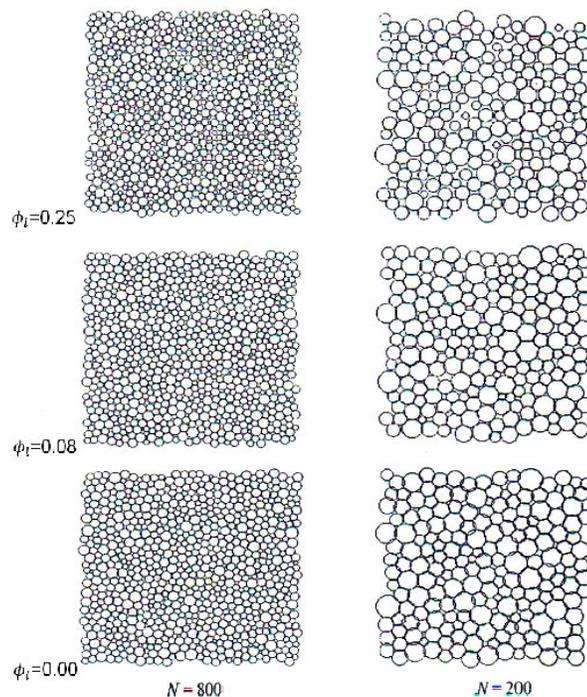


Figura 5.5 – Espumas com várias frações líquidas em dinâmica de crescimento [132]. Simulações realizadas por *Gardiner et. al.* utilizando o modelo proposto por Durian para analisar o crescimento de espumas em diversas frações líquidas. O expoente de crescimento obtido em suas simulações com este modelo foi .

### 5.3 Modelo *Q*-Potts

O modelo de *Potts* é um modelo de *Spins* proposto como uma generalização do modelo de *Ising* [38] da mecânica estatística. Estes modelos de *Spins* foram originalmente propostos para o estudo de sistemas magnéticos e seus comportamentos na presença de campos externos, na física do Estado Sólido.

Enquanto o modelo de *Ising* se restringe a sistemas com dois tipos de spins, comumente designados como *spin up* e *spin down*, o modelo *Q*-*Potts* generaliza para *Q* tipos de spins e, portanto, como caso particular para  $Q = 2$  recorre ao modelo de *Ising*.

Este modelo foi proposto por *Renfrey B. Potts* durante o seu trabalho de doutoramento no ano de 1952 [133,134], que foi orientado por *Cyril Domb* que sugeriu o nome de modelo “Planar de Potts”.

A idéia do modelo é utilizar spins colocados em uma rede, usualmente em redes quadradas bidimensionais, porém não há restrição quanto à topologia ou a dimensão da rede. A proposta original de *Domb* era que os spins assumiam um dentre *Q* possíveis valores uniformemente distribuídos em um círculo, em ângulos  $\theta_n = 2\pi n/Q$  com  $n = 1, \dots, Q$  e o Hamiltoniano de interação é dado por:

$$H_{Potts} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\langle j \rangle_i} J_c \cos(\theta_{S_i} - \theta_{S_j}), \quad (5.2)$$

onde a primeira somatória é feita sobre todos os sítios da rede e a segunda é feita sobre os *j* vizinhos do *i*-ésimo sítio, os tipos  $S_i$  dos sítios assumem os valores  $1, \dots, Q$ ,  $J_c$  é a constante de acoplamento que representa a força das interações entre os spins e o fator  $1/2$  representa a contagem dupla sobre os pares de sítios. Esta forma vetorial do modelo de Potts tende ao *modelo XY* [38] quando  $Q \rightarrow \infty$ .

Já o modelo padrão proposto por Potts têm o Hamiltoniano dado por:

$$H_{Potts} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\langle j \rangle_i} J_c [1 - \delta_{S_i, S_j}] \quad (5.3)$$

onde  $\delta_{S_i, S_j}$  é a delta de *Kronecker* que: para  $S_i = S_j$ , significa que  $\delta_{S_i, S_j} = 1$  e; se  $S_i \neq S_j$ , então  $\delta_{S_i, S_j} = 0$ . Em termos físicos isto representa que, se dois sítios vizinhos são do mesmo tipo, isto não representa acréscimo na energia livre do sistema, enquanto que dois sítios vizinhos de tipos diferentes contribuem com  $J_c$  unidades de energia, ou seja, o sistema tem energia de interface.

Uma ótima revisão em aspectos gerais do modelo de Potts foi apresentada por *Wu* em 1982 [135], e ainda hoje serve como referência para pesquisadores interessados no assunto.

Em dinâmicas de minimização da energia livre, sistemas com energia associada às interfaces, como o modelo de Potts, tendem a formação de domínios, como é possível visualizar na Figura 5.6.

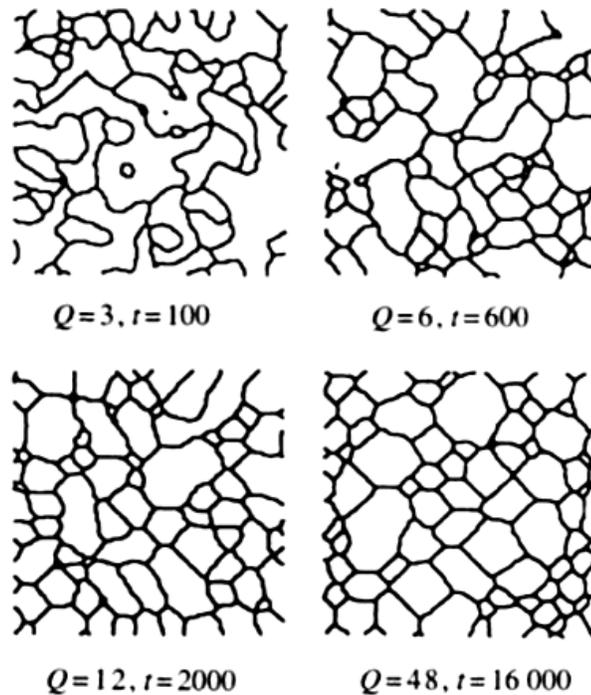


Figura 5.6 – Evolução de simulação utilizando modelo de Potts [136]. A sequência de figuras mostra que estruturas inicialmente desordenadas evoluem para um padrão de domínios bem determinados.

### 5.3.1 Modelo -Potts em Simulações de Espumas

É possível simular espumas utilizando o modelo de Potts, pois este modelo associa energia à interface entre domínios, e transcorrendo uma dinâmica de minimização de energia, podemos observar um comportamento similar ao crescimento de domínios típico de experimentos com espumas.

A idéia é tomar domínios bem definidos com spins do mesmo tipo representando as bolhas, desta maneira vai representar o número de bolhas da espuma. A Figura 5.7 esquematiza a idéia de domínios representados por conjuntos de sítios com o mesmo rótulo (ou *spin*).

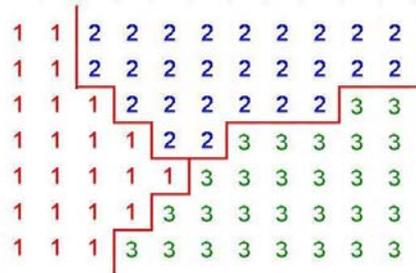


Figura 5.7 – Representação de uma rede quadrada com três domínios. Em simulações de espumas utilizando o modelo de Potts cada domínio representa uma bolha. Na figura, a linha vermelha sólida representa o perímetro interfacial entre bolhas. Fonte: Autor.

Simulações do modelo de Potts apresentam um crescimento de escala com o expoente  $\frac{1}{2}$ , porém o efeito da anisotropia inerente à rede acaba aproximando os resultados com experimentos de crescimento de domínios metálicos (para pontos em comuns e divergências entre dinâmica de domínios metálicos e de espumas consultar a referência [137]). A Figura 5.8 mostra, na coluna da esquerda, três imagens em diferentes estágios da evolução de uma espuma bidimensional, em comparação com as imagens obtidas por simulações utilizando o modelo de Potts, na coluna da direita.

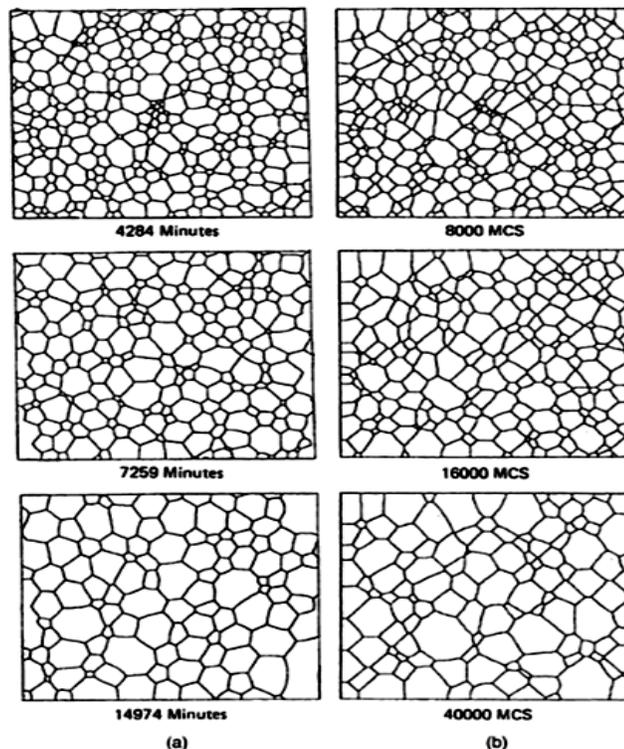


Figura 5.8 – Comparação entre a dinâmica de espumas e do modelo de Potts [138]. A figura (a) mostra o crescimento de uma espuma bidimensional enquanto que a figura (b) mostra uma simulação utilizando o modelo de Potts, fica evidente a analogia.

## 5.4 Modelo GGH

Este modelo foi inicialmente proposto e desenvolvido por *James A. Glazier e François Graner* em 1992 [139,140] como uma extensão para o modelo *Q-Potts*, apresentando as mesmas características na analogia em tratar um domínio de sítios com o mesmo rótulo como um célula. Neste trabalho eles utilizaram o modelo para simular a segregação celular usualmente observada em experimentos com *Hidras*, nos quais se observa que, misturadas, as células de *ectoderme* e *endoderme*, essas células segregam-se e formam um tecido no qual, as células *ectodérmicas* tendem a envolver as células *endodérmicas*, utilizando a hipótese de adesão diferenciada proposta por *Steinberg* [141,142], isto é, atribuindo, assim, diferentes energias interfaciais para os diferentes contatos existentes.

A inclusão dessa energia interfacial diferenciada foi acrescida de um termo no Hamiltoniano que visa estabilizar o tamanho das células, inibindo a dinâmica de crescimento e possibilitando apenas flutuações em torno de um tamanho alvo (volume alvo  $v^{tg}$ , em  $3d$ , ou área alvo  $a^{tg}$  em  $2d$ ). O modelo foi estendido por *Hogeweg* e co-autores em 1997 [143] e em 2001 [144], para sistemas tridimensionais pela adição de termos que ajudam a estabilizar a área interfacial. Desta maneira, atualmente o modelo já é conhecido como *modelo GGH* (Graner, Glazier e Hogeweg), e tem como Hamiltoniano:

$$\begin{aligned}
 H_{GGH} = & \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\langle j \rangle_i} J(\tau(S_i), \tau(S_j)) [1 - \delta_{S_i S_j}] \\
 & + \sum_k \lambda_v(\tau(S_k)) [v(S_k) - v^{tg}(\tau(S_k))]^2 \\
 & + \sum_k \lambda_a(\tau(S_k)) [a(S_k) - a^{tg}(\tau(S_k))]^2.
 \end{aligned} \tag{5.4}$$

Na equação acima, o primeiro termo é o já conhecido do modelo de Potts, apresentado na equação (5.3), acrescido do fato que a energia de interação entre sítios de diferentes spins  $S_i$  não são mais constantes mas sim dependentes do tipo  $\tau(S_i)$  das células. A segunda e a terceira somatórias são feitas sobre todos os domínios, onde  $\lambda_{v,a}(\tau(S_k))$  são os multiplicadores de Lagrange que especificam o quanto os volumes  $v$  e as áreas interfaciais  $a$  podem variar em torno de  $v^{tg}$  e de  $a^{tg}$ , respectivamente.

### 5.4.1 Modelo GGH em Simulações de Espumas

Com o modelo GGH é possível separar células do tipo ar  $\tau_a$  e do tipo água  $\tau_w$ , e incluir o efeito da incompressibilidade da água utilizando que  $\lambda_v(\tau_w) = \lambda$  enquanto que  $\lambda_v(\tau_a) = 0$  (uma vez que os tamanhos das bolhas de ar devem variar naturalmente).

Além do mais, a energia de interface de um contato entre bolhas de ar deve ser igual ao dobro da energia de contato entre uma bolha e a matriz líquida, uma vez que um filme de sabão é composto por uma bicamada de surfactantes e a interface ar-água de apenas uma monocamada, logo,  $J(\tau_a, \tau_a) = 2J(\tau_a, \tau_w)$ .

Para a simulação de espumas, não é interessante que haja flutuações em torno de uma área interfacial alvo, pois a dinâmica é a de minimização de energia e existe energia associada às interfaces. Essas flutuações não seriam fisicamente coerentes com a natureza das espumas, apesar de ser um artifício interessante para outros tipos de sistemas, principalmente os biológicos.

Assim, o Hamiltoniano utilizado na simulação de espumas é dado por:

$$H_{GGH} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{(j)_i} J(\tau(S_i), \tau(S_j)) [1 - \delta(S_i - S_j)] + \lambda_v \sum_k [v(S_k) - v^{tg}(\tau_w)]^2, \quad (5.5)$$

onde a segunda somatória é feita apenas sobre os domínios do tipo água, uma vez que  $\lambda_v(\tau_a) = 0$ .

## 5.5 Método de Monte Carlo

Monte Carlo [145] é uma classe de métodos computacionais utilizados para estudar estados estacionários de sistemas de muitas componentes a partir do princípio de minimização da energia livre do sistema.

A dinâmica de Monte Carlo utilizada em simulações de sistemas físicos, em termos gerais, consiste em analisar a energia inerente à configuração momentânea deste sistema, propor alterações nesta configuração e analisar se estas alterações são energeticamente favoráveis.

Caso a energia livre do sistema diminua em decorrência da alteração proposta, esta passa a ser a nova configuração aceita. No entanto, trocas que aumentam energia livre também terão certa probabilidade de serem aceitas de

acordo com a temperatura  $T$  do sistema. Esta probabilidade de troca é dada pela probabilidade de Boltzmann,  $e^{-\Delta E/kT}$ , onde  $\Delta E$  é o aumento na energia livre (que corresponde à  $\Delta H$ ) e  $k$  é a constante de Boltzmann.

### 5.5.1 Dinâmica em Simulações de Espumas

Para a simulação da dinâmica de espumas em modelos de redes, o procedimento é escolher randomicamente um sítio  $i$  e, dentre os seus vizinhos mais próximos, também randomicamente escolhemos um sítio  $j$ . Caso o sítio  $j$  corresponda à uma bolha diferente da do sítio  $i$  (ou seja,  $S_i \neq S_j$ ), é proposta a troca do valor  $S_i$  pelo valor  $S_j$ , isto é, assim o sítio  $i$  passaria a pertencer à bolha  $S_j$ . Após isso, transcorre a análise energética na qual:

- Se  $\Delta E < 0$ , efetiva-se a troca;
- Se  $\Delta E = 0$ , efetiva-se a troca com probabilidade  $1/2$ ; e,
- Se  $\Delta E > 0$ , efetiva-se a troca com probabilidade  $e^{-\Delta E/kT}$ .

Esta última probabilidade é calculada numericamente pela comparação da probabilidade esperada com um número pseudo-randômico entre 0 ou 1, tal que, se o número gerado pseudo-randômicamente for menor que o valor da probabilidade esperada isto representa que a condição para a troca foi satisfeita.

Um passo de Monte Carlo (do inglês *Monte Carlo Step*, *mcs*) é definido como  $p$  sorteios randômicos, de pontos na rede, sendo que  $p$  é igual ao número de sítios da rede. Desta maneira, na média, cada sítio da rede é visitado uma vez a cada *mcs*. Assim, por simplicidade, é conveniente designar o tempo transcorrido pelo número de *mcs*'s calculados.

Este processo de evolução simula o crescimento decorrente do movimento da curvatura da parede da bolha. Uma vez definido que um conjunto de sítios da rede são conectados (formando uma bolha), estes permanecem conectados. Portanto é conveniente construir um estado inicial para a rede de tal maneira que garanta uma estrutura de domínios já conectados quando a dinâmica de crescimento começar.

Este foi o modelo utilizado em nossas simulações de crescimento de espumas bidimensionais. Na seção 0 apresentamos os resultados obtidos para a evolução e as relações topológicas e geométricas em espumas com diferentes  $\phi_l$ .

## 6 RESULTADOS

A grande motivação deste trabalho foi investigar a dinâmica de crescimento de espumas bidimensionais em um regime intermediário de frações líquidas, e neste capítulo os nossos resultados são apresentados.

Estes podem ser divididos em duas partes: uma análise teórica que se propõe a descrever a dinâmica de crescimento de domínios formados em sistemas bifásicos bidimensionais independentemente da fração entre as fases, e; os resultados de simulações computacionais utilizando o modelo GGH obtidos para sistemas com diferentes frações de cada fase.

Os resultados são apresentados no contexto da dinâmica de espumas, porém são facilmente extensíveis para sistemas bifásicos quaisquer.

### 6.1 Crescimento de Espumas Bidimensionais

O crescimento de uma bolha em uma espuma bidimensional para qualquer regime de fração líquida  $\phi_l$  deve levar em consideração sua geometria, visto que esta pode ter contato com outras bolhas ou não. Para  $\phi_l$  pequena, o perímetro total de uma bolha pode ser separado entre perímetro seco  $p_s$  (contato direto com outras bolhas) e perímetro molhado  $p_m$  (contato com a matriz líquida) e esta é a geometria mais geral a ser considerada.

A variação na área de uma bolha é proporcional ao fluxo de massa total através da sua interface, isto é,

$$\dot{a}_i = -\frac{1}{\rho} \oint_{\text{bolha } i} \vec{j}_i \cdot d\vec{l}, \quad (6.1)$$

onde  $\rho$  é a densidade do gás, que é considerada aproximadamente constante,  $\vec{j}_i$  é o vetor densidade de fluxo por unidade de comprimento e  $d\vec{l}$  é o vetor elemento de comprimento de perímetro, cuja direção é considerada perpendicular ao perímetro, apontando para fora.

O fluxo  $\vec{j}_i$  é diferente através das interfaces secas e molhadas, de modo que é conveniente separar a integral sobre toda a interface da bolha em duas:

$$\dot{a}_i = -\frac{1}{\rho} \int_f \vec{j}_f \cdot d\vec{l} - \frac{1}{\rho} \int_{PB} \vec{j}_{PB} \cdot d\vec{l}. \quad (6.2)$$

A primeira integral é feita sobre as faces secas e representa o crescimento da bolha a partir do fluxo de gás vindo diretamente de outras bolhas, o qual chamamos de crescimento seco  $\dot{a}_i^s$ , por simplicidade. A segunda integral é feita sobre as faces que contêm as Bordas de Plateau, e que chamamos de crescimento molhado  $\dot{a}_i^m$ . Assim,

$$\dot{a}_i = \dot{a}_i^s + \dot{a}_i^m. \quad (6.3)$$

Cabe assim determinar  $\dot{a}_i^s$  e  $\dot{a}_i^m$ , a partir da determinação dos fluxos  $\vec{j}_f$  e  $\vec{j}_{PB}$ .

### 6.1.1 Crescimento Seco

O fluxo através de uma interface seca é proporcional à diferença de pressão através da interface. Como  $\Delta p_f = 2\gamma\kappa_f + \mu v_\perp$  [veja equação (2.24)], o crescimento seco torna-se:

$$\dot{a}_s = -2\gamma D' \sum_f \int_f \kappa_f dl - \mu D' \sum_f \int_f v_\perp dl \quad (6.4)$$

onde  $D'$  é a difusividade efetiva através de um filme de sabão e que já incorpora a densidade  $\rho$ , e os somatórios são feitos sobre todas as faces secas.

A integral da curvatura de uma face seca sobre o seu comprimento é igual ao ângulo  $\theta_f$  descrito por um vetor tangente a esta face, quando percorrido sobre todo o seu comprimento em sentido anti-horário. A integral da velocidade perpendicular sobre todo o comprimento de uma face é igual à variação de área por unidade de tempo, decorrente do movimento desta face, logo a soma sobre todas as faces representa o crescimento seco  $\dot{a}_s$ . De maneira análoga ao feito no contexto de espumas secas na seção (2.2.2), o crescimento seco pode, então, ser escrito de maneira análoga ao obtida pela *lei de von Neumann-Mullins* (2.29) como,

$$\dot{a}_s = -\frac{2D'\gamma}{1 + \mu D} \sum_{j=1}^n \theta_j. \quad (6.5)$$

Utilizando o teorema de Gauss, a soma sobre todas as faces dos ângulos  $\theta_f$ 's é  $\sum_{j=1}^n \theta_j = 2\pi - \sum_{j=1}^{n_{PB}} \alpha_j$ , onde os  $\alpha_j$ 's são os ângulos descritos nas Bordas de Plateau. A equação então fica:

$$\dot{a}_s = -\frac{2D'\gamma}{1 + \mu D} \left( 2\pi - \sum_{j=1}^{n_{PB}} \alpha_j \right). \quad (6.6)$$

A diferença para a lei de von Neumann-Mullins é que o ângulo descrito pelas Bordas de Plateau só é igual a  $\pi/3$  no limite de espuma seca, portanto é necessário estabelecer uma relação para este ângulo.

Se todo o perímetro da bolha for seco, então os ângulos  $\alpha_j$ 's são iguais a  $\pi/3$ , e o ângulo total das Bordas de Plateau é  $n\pi/3$ , uma vez que  $n_{PB} = n$  neste caso. Já no limite oposto, se todo o perímetro for molhado,  $n_{PB} = 1$  e este ângulo é igual a  $2\pi$ . Assim,

$$\sum_{j=1}^{n_{PB}} \alpha_j = \begin{cases} n_{PB} \pi/3, & \text{para } p_m = 0 \\ 2\pi, & \text{para } p_m = p_{tot} \end{cases}. \quad (6.7)$$

É conveniente definir uma nova variável,  $n_{eff}$  proporcional ao ângulo das Bordas de Plateau e que tende ao número de lados  $n$  da bolha no limite seco, para que o crescimento seco mantenha a mesma forma da lei de von Neumann-Mullins.

$$n_{eff} \equiv \frac{3}{\pi} \sum_{j=1}^{n_{PB}} \alpha_j \quad (6.8)$$

Assim, o crescimento seco pode ser escrito como,

$$\dot{a}_s = D_{ef}(n_{eff} - 6) \quad (6.9)$$

onde  $D_{ef}$ , que está definida na equação (2.32), é a mesma constante obtida na lei de von Neumann-Mullins.

Para bolhas totalmente molhadas,  $\sum_{j=1}^{n_{PB}} \alpha_j = 2\pi$  e, conseqüentemente,  $n_{eff} = 6$ , o que significa que não há crescimento seco ( $\dot{a}_s = 0$ ). Já para bolhas nas quais o perímetro é totalmente seco, o ângulo em cada um dos vértices é  $\pi/3$  e o número de vértices é igual ao número de lados,  $n_{PB} = n$ , e  $\sum_{j=1}^{n_{PB}} \alpha_j = n\pi/3$ , o que significa que  $n_{eff} = n$  reobtendo a lei de von Neumann-Mullins.

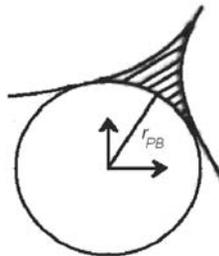
É interessante notar que, por conservação de massa e pressão constante, o gás que sai de uma bolha através de cada uma das suas interfaces secas é imediatamente incorporado na sua respectiva vizinha,  $\dot{a}_{i \rightarrow j} = -\dot{a}_{j \rightarrow i}$  e, por consequência direta, fica fácil notar que, quando mediado sobre todas as bolhas da espuma, o crescimento seco deve ser nulo, isto é,  $\langle \dot{a}_s \rangle = 0$ , e  $\langle n_{eff} \rangle = 6$ .

## 6.1.2 Crescimento Molhado

Determinar o crescimento molhado é bem mais complicado, uma vez que não há uma solução exata para o problema. Existem três diferentes teorias que descrevem o crescimento de bolhas bidimensionais sem contatos entre si: a teoria do Ardel [101], a teoria do Marqusee [81] e a teoria YEGG [83,84].

Cada uma destas três teorias faz uma abordagem diferente para a solução do campo de concentração do gás na matriz líquida, e obter o fluxo através da interface molhada.

No regime intermediário de fração líquida, o fluxo através das Bordas de Plateau é determinado em termos do raio de curvatura desta interface  $r_{PB}$ . Para determinar este fluxo é conveniente definir o centro de curvatura da Borda de Plateau como sendo a origem do sistema de coordenadas para determinar o campo de concentração, conforme esquematizado na Figura 6.1.



**Figura 6.1 – Centro de curvatura da Borda de Plateau com raio igual a  $r_{PB}$ . É conveniente definir a origem do sistema de coordenadas para a solução do campo de concentração na Borda de Plateau no centro da circunferência com raio  $r_{PB}$ . Fonte: Autor.**

Nas seções seguintes apresentaremos duas maneiras distintas de resolver o problema do fluxo de gás através de interfaces molhadas: a primeira se baseia na idéia de que a concentração de gás satura à uma distância equivalente a metade da distância média entre bolhas; já a segunda maneira substitui a presença de outras bolhas pela idéia de fontes e sumidouros de gás homogeneamente distribuídos em um meio líquido “efetivo”.

### 6.1.2.1 Saturação da Concentração de Gás no Meio Líquido (SCGML)

Considerando que o campo de concentração de gás na matriz líquida tende ao valor da concentração média na matriz,  $C_m$ , na distância  $r'$  da origem.  $r'$  é igual ao raio da Borda de Plateau mais a metade da distância média entre as bolhas,  $\langle l \rangle$ . Então, para cada Borda de Plateau, o valor de  $r'$  é igual a  $r_{PB} + \langle l \rangle / 2$  e, em termos

do raio crítico  $r_c$ , para o qual não há crescimento molhado,  $\frac{\langle l \rangle}{2} = \frac{r_c}{\eta}$  (Ardel e Barsal [80]), fica:

$$r' = r_{PB} + \frac{r_c}{\eta}, \quad (6.10)$$

com  $\eta$  definido pela equação (3.31).

O crescimento molhado fica determinado pelo fluxo de massa, que é igual ao negativo do gradiente de concentração na interface molhada,  $\nabla C(r)|_{r=r_{PB}}$ , multiplicado pela difusividade através da interface e integrado sobre toda a interface molhada da bolha. O gradiente de concentração é obtido pela solução da equação de Laplace para a concentração, e é dado por [ver subseção 3.1.2.1]:

$$\left. \frac{dC(r)}{dr} \right|_{r=r_{PB}} = \frac{C_m - C_{r_{PB}}}{r_{PB} \ln(r'/r_{PB})} \quad (6.11)$$

onde  $C_{r_{PB}}$  satisfaz a condição de Gibbs-Thomson [ver Apêndice D]. De acordo com as regras de Plateau, as curvaturas das interfaces são suaves e, sendo assim, o  $r_{PB}$  pode ser considerado constante ao longo da interface molhada. Desta maneira, o gradiente de concentração, que, dado pela equação (6.11), só depende do  $r_{PB}$  e de características do sistema, pode sair da integral e esta integral passa a ser igual ao comprimento  $l_{PB}$ . O crescimento molhado é, então, dado por

$$\dot{a}_m^{SCGML} = D' \sum_{PB} \frac{C_\infty l_c}{\ln(r'/r_{PB})} \left[ \frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_{PB}} \right] \frac{l_{PB}}{r_{PB}}, \quad (6.12)$$

onde o raio crítico é definido como  $r_c = C_\infty l_c / \Delta$ , com  $C_\infty$  representando a concentração próxima à uma interface plana,  $l_c$  é o comprimento capilar e  $\Delta \equiv C_m - C_\infty$  é a supersaturação do sistema.

Neste ponto é conveniente utilizar a aproximação de que todos os raios de curvaturas das Bordas de Plateau são iguais para que possam sair do somatório e, observando que a razão  $l_{PB}/r_{PB}$  é o ângulo descrito na Borda de Plateau, o somatório destes ângulos possa ser posto em termos do  $n_{eff}$  e ficamos então com

$$\dot{a}_m^{SCGML} = \frac{\pi D' C_\infty l_c}{3} n_{eff} B^{SCGML}(r_{PB}, r') \left[ \frac{1}{r_c^{SCGML}} - \frac{1}{r_{PB}} \right], \quad (6.13)$$

onde  $B^{SCGML}(r_{PB}, r') \equiv \frac{1}{\ln(r'/r_{PB})}$ .

O raio crítico para o crescimento molhado pode ser obtido utilizando-se o vínculo de que a fração líquida se mantém constante. Logo, o crescimento em uma bolha deve ser igual ao decrescimento em outra, e a média do crescimento tomada

sobre todas as bolhas deve ser zero. Mas, como foi constatado, em intervalo de tempos suficientemente pequenos para que não haja bolhas desaparecendo, o crescimento seco médio também deve ser nulo  $\langle \dot{a}_s \rangle = 0$ . Consequentemente  $\langle \dot{a}_m^{SCGML} \rangle = 0$ . Como a média representa a soma sobre todas as bolhas dividida pelo número de bolhas, o raio crítico pode ser escrito como

$$r_c^{SCGML} = \frac{\sum_{i=1}^N [n_{ef} B^{SCGML}(r_{PB}, r')]}{\sum_{i=1}^N \left[ \frac{n_{ef}}{r_{PB}} B^{SCGML}(r_{PB}, r') \right]} \quad (6.14)$$

No limite de espuma seca,  $r_{PB}$  passa a ser igual para todas as bolhas, saindo do somatório do numerador e tornando-o igual ao do denominador, eliminando-os. Resta que  $r_c^{SCGML} = r_{PB}$ , mostrando que o crescimento molhado é nulo para bolhas em espumas secas, de acordo com o esperado.

Já para espumas molhadas com as bolhas sem contatos entre si,  $n_{ef} = 6$  para todas as bolhas e o raio da Borda de Plateau passa a ser o raio da bolha,  $r_{PB} = R$ . E, então, esta teoria recorre à teoria de Ardel.

### 6.1.2.2 Meio Líquido Efetivo (MLE)

Considerando a matriz líquida como um meio efetivo com fontes e sumidouros de gás isotropicamente distribuídas e com intensidades equivalentes, de maneira tal que se anulem para manter a fração entre as fases, constante.

Para descrever a matriz líquida como um meio efetivo é, conforme descrito acima, apropriado considerar o fluxo de gás, por unidade de perímetro, através das interfaces com a matriz líquida como:

$$|\vec{j}_{PB}(r_{PB})| = -DB(r_{PB})[C_m - C_{r_{PB}}], \quad (6.15)$$

onde a equação acima serve como definição para a função  $B(r_{PB})$ .

Para obter o comprimento de blindagem  $\xi$ , que determina a intensidade do termo de sumidouro, é necessário utilizar a lei de conservação de massas dentro da matriz líquida. Para a configuração mais geral de bolhas e Bordas de Plateau, válida localmente, temos que

$$\frac{1}{a_T} \sum_{i=1}^N \sum_{\langle PB \rangle_i} l_{PB} j_{PB} = \frac{\partial \Delta(t)}{\partial t} + \frac{\partial \phi_l}{\partial t}, \quad (6.16)$$

onde  $\Delta(t) = C_m - C_\infty$ ,  $a_T$  é a área total do sistema e os somatórios são feitos sobre todas as Bordas de Plateau de todas as bolhas. Em outras palavras, a lei implica que o gás que entra na matriz através das Bordas de Plateau faz com que a

concentração na matriz aumente (aumente a supersaturação) ou aumente a fração líquida.

A partir desta lei, para  $\phi_l$  constante e pela definição do fluxo da equação (6.15), a variação temporal da concentração  $C_m$  é dada por,

$$\frac{\partial C_m(t)}{\partial t} = \frac{D}{a_T} \left[ -C_m(t) \sum_{i=1}^N p_m B(r_{PB}) + \sum_{i=1}^N p_m C_{r_{PB}} B(r_{PB}) \right], \quad (6.17)$$

onde foi conveniente utilizar a aproximação de que todas as Bordas de Plateau de uma bolha têm o mesmo raio, de modo que a soma sobre os seus comprimentos define o perímetro molhado.

Na equação (6.17) o termo de fonte é equivalente ao termo de sumidouro ao longo da matriz líquida, e o comprimento de blindagem com esta construção para a lei de conservação de massas fica definido como:

$$D\xi^{-2} = \frac{D}{a_T} \sum_{i=1}^N p_m B(r_{PB}). \quad (6.18)$$

A equação que o campo de concentração estacionário para este meio efetivo deve satisfazer é a mesma que a obtida para a teoria de Marqusee [apresentada na seção 3.1.2.2], e sujeita as condições de contorno em que a concentração  $C_m$  é alcançada quando  $r \rightarrow \infty$ , e que próximo da bolha,  $r \rightarrow r_{PB}$ , a concentração  $C_{r_{PB}}$  satisfaz a condição de Gibbs-Thomson [Apêndice D]. A solução geral é dada por

$$C(r) = C_m + aI_0(r/\xi) + bK_0(r/\xi). \quad (6.19)$$

Aplicando-se a primeira condição de contorno quando  $r \rightarrow 0$ , obtemos que a constante  $A$  deve ser zero e, com a segunda condição, quando  $r = r_{PB}$ , a constante

$$b \text{ fica } b = \frac{(C_{r_{PB}} - C_m)}{K_0(r_{PB}/\xi)}.$$

Depois de algum arranjo algébrico, o campo de concentração pode ser escrito da seguinte maneira:

$$C(r) = C_m + (C_{r_{PB}} - C_m) \frac{K_0(r/\xi)}{K_0(r_{PB}/\xi)} \quad (6.20)$$

É possível então determinar o gradiente de concentração na interface como:

$$\nabla C(r)|_{r=r_{PB}} = \xi^{-1} (C_m - C_{r_{PB}}) \frac{K_1(r_{PB}/\xi)}{K_0(r_{PB}/\xi)} \quad (6.21)$$

onde foram utilizadas as propriedades das funções de Bessel:  $\dot{K}_0(x) = K_1(x)$  [56].

Dado o gradiente de concentração, o fluxo de gás, por unidade de perímetro, através de interfaces molhadas, que é dado por  $\vec{J}_{PB} = -D\vec{\nabla}C(r)|_{r=r_{PB}}$ , fica:

$$|\vec{J}_{PB}| = -D\xi^{-1}(C_m - C_{r_{PB}}) \frac{K_1(r_{PB}/\xi)}{K_0(r_{PB}/\xi)}. \quad (6.22)$$

E assim, por comparação com a equação (6.15), obtemos a função  $B(r_{PB})$ ,

$$B(r_{PB}) = \xi^{-1} \frac{K_1(r_{PB}/\xi)}{K_0(r_{PB}/\xi)}. \quad (6.23)$$

Com isso, o comprimento de blindagem  $\xi$  em termos da função  $B(r_{PB})$ , obtida da equação do termo de sumidouro é

$$\xi^{-1} = \frac{1}{a_T} \sum_{i=1}^N p_m \frac{K_1(r_{PB}/\xi)}{K_0(r_{PB}/\xi)}. \quad (6.24)$$

Pela relação entre o crescimento molhado e o fluxo através das interfaces molhadas,  $\dot{a}_m = -\rho^{-1} \int_{PB} \vec{J}_{PB} \cdot d\vec{l}$ , utilizando a aproximação de que todas as Bordas de Plateau de uma bolha possuem o mesmo raio, e satisfazendo a condição de Gibbs-Thomson, temos que este crescimento molhado pela idéia de *MLE* fica:

$$\dot{a}_m^{MLE} = \frac{\pi D' C_{\infty} l_c}{3} n_{ef} B^{MLE}(r_{PB}) \left[ \frac{1}{r_c^{MLE}} - \frac{1}{r_{PB}} \right], \quad (6.25)$$

onde foi feita a conveniente redefinição  $B^{MLE}(r_{PB}) \equiv r_{PB} B(r_{PB})$ , e o  $r_c$  tem a mesma forma que o raio crítico definido pela teoria *SCGML*, diferindo apenas pelas funções  $B^{SCGML}(r_{PB}, r')$  e  $B^{MLE}(r_{PB})$ , ou seja,

$$r_c^{MLE} = \frac{\sum_{i=1}^N [n_{ef} B^{MLE}(r_{PB})]}{\sum_{i=1}^N \left[ \frac{n_{ef}}{r_{PB}} B^{MLE}(r_{PB}) \right]}. \quad (6.26)$$

No limite de espuma seca, o raio crítico passa a ser igual ao raio da Borda de Plateau  $r_c^{MLE} = r_{PB}$ , logo  $\dot{a}_m^{MLE} = 0$ . E no limite de espumas molhadas,  $n_{ef} = 6$ ,  $r_{PB} = R$  e  $p_m = 2\pi R$ , reobtendo, então, a teoria de Marqusee.

### 6.1.2.3 Crescimento Molhado Controlado pela Reação da Interface

Para espumas bidimensionais, o fluxo de gás através das interfaces molhadas em sistemas controlados pela reação da interface é dado por:

$$|\vec{J}_{PB}| = -k(C'_{r_{PB}} - C_{r_{PB}}), \quad (6.27)$$

onde  $k$  é o coeficiente de reação da interface.

Neste limite  $C'_{r_{PB}} \cong C_m$ , e  $C_{r_{PB}}$  deve satisfazer a condição de Gibbs-Thomson, logo o crescimento molhado deve ser,

$$\dot{a}_m^{Reac} = \frac{\pi k' C_\infty l_c}{3} n_{ef} B^{Reac}(r_{PB}) \left( \frac{1}{r_c^{Reac}} - \frac{1}{r_{PB}} \right), \quad (6.28)$$

onde  $B^{Reac}(r_{PB}) \equiv r_{PB}$ ,  $r_c^{Reac} = C_\infty l_c / \Delta$ ,  $\Delta \equiv C_m - C_\infty$  e  $k'$  é o coeficiente de reação efetivo que incorpora a densidade do gás. Utilizando o vínculo que o crescimento médio das bolhas deve ser zero,  $\langle \dot{a} \rangle = 0$ , o raio crítico passa a ser definido por

$$r_c^{Reac} = \frac{\sum_{i=1}^N [n_{ef} B^{Reac}(r_{PB})]}{\sum_{i=1}^N \left[ \frac{n_{ef}}{r_{PB}} B^{Reac}(r_{PB}) \right]}. \quad (6.29)$$

No limite de espuma secas, todos os  $r_{PB}$  tendem a zero e passam a ser iguais,  $n_{ef}$  fica igual a  $n$ , o raio crítico passa a ser igual ao raio da Borda de Plateau,  $r_c^{Reac} = r_{PB}$ , e  $\dot{a}_m^{Reac} = 0$ . No limite molhado  $n_{ef} = 6$ ,  $r_{PB}$  passa a ser o raio da bolha e  $B^{Reac}(R) = R$ . Com isso, o raio crítico passa a ser a definição de raio médio das bolhas:

$$r_c^{Reac} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N R \equiv \langle R \rangle. \quad (6.30)$$

Recai-se, então, na teoria para a dinâmica de crescimento de sistemas bidimensionais controlados pela reação da interface.

#### 6.1.2.4 Forma Geral para Reação da Interface ou Difusão

Em analogia à teoria construída por Wagner para sistemas tridimensionais, é possível notar que, para espumas bidimensionais, o fluxo de gás através das Bordas de Plateau, quando o crescimento é controlado pela reação da interface, é escrito como

$$|\vec{j}_{PB}^{Reac}(r_{PB})| = -k(C'_{r_{PB}} - C_{r_{PB}}), \quad (6.31)$$

enquanto que para sistemas controlados pela difusão do gás entre as bolhas, ambas as soluções, *SCGML* e *MLE*, o fluxo apresenta a mesma forma e é dado por,

$$|\vec{j}_{PB}^{Diff}(r_{PB})| = -DB(r_{PB})[C_m - C'_{r_{PB}}]. \quad (6.32)$$

Igualando os lados direitos das equações para o fluxo nos diferentes regimes, obtém-se uma expressão para  $C'_{r_{PB}}$ :

$$C'_{r_{PB}} = \frac{k r_{PB} C_{r_{PB}} + D C_m}{k r_{PB} + D} \quad (6.33)$$

A partir daí, inserindo esta expressão para  $C'_{r_{PB}}$  em uma das duas equações, (6.31) ou (6.32), para o fluxo através das Bordas de Plateau, obtém-se uma

expressão geral para o fluxo considerando os efeitos da difusão entre as bolhas e da reação de suas interfaces.

$$\dot{a}_m = \frac{\pi C_{\infty} l_c}{3} \frac{kDB(r_{PB}) n_{ef}}{k + DB(r_{PB})} \left[ \frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_{PB}} \right]. \quad (6.34)$$

Esta forma geral para o crescimento através das Bordas de Plateau,  $\dot{a}_m$ , compreende duas teorias: a *SCGML* que considera que a concentração do gás satura à uma distância equivalente à metade da distância média entre a bolha em questão e suas vizinhas mais próximas; e a *MLE* na qual a presença das outras bolhas é incorporada pela idéia de um meio líquido efetivo com fontes e sumidouros uniformemente distribuídos. Ambas abrangem diferentes regimes de frações líquidas, bem como diferentes regimes de difusão do gás através da matriz.

### 6.1.3 Forma Geral para o Crescimento de Bolhas Bidimensionais

A partir da idéia de separar o crescimento de uma bolha entre crescimento seco,  $\dot{a}_s$ , e crescimento molhado,  $\dot{a}_m$ , obtivemos uma expressão  $\dot{a}_s$  dada pela equação (6.9), e uma expressão generalizada para  $\dot{a}_m$ , dada pela equação (6.34). Assim, a lei de crescimento para uma bolha sem restrições sobre o regime de frações entre fases assume a forma,

$$\dot{a} = D_{ef}(n_{ef} - 6) + \frac{\pi C_{\infty} l_c}{3} \frac{kDB(r_{PB}) n_{ef}}{k + DB(r_{PB})} \left[ \frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_{PB}} \right], \quad (6.35)$$

onde a função  $B(r_{PB})$  pode ser dada por:

$$B^{SCGML}(r_{PB}, r') \equiv \frac{1}{\ln(r'/r_{PB})}, \quad (6.36a)$$

$$B^{MLE}(r_{PB}) \equiv \frac{r_{PB} K_1(r_{PB}/\xi)}{\xi K_0(r_{PB}/\xi)}, \quad (6.36b)$$

e  $r_c$  é dado por,

$$r_c = \frac{\sum_{i=1}^N \left[ n_{ef} \frac{kDB(r_{PB})}{k + DB(r_{PB})} \right]}{\sum_{i=1}^N \left[ \frac{n_{ef} kDB(r_{PB}) n_{ef}}{r_{PB} k + DB(r_{PB})} \right]}. \quad (6.37)$$

A teoria fica, então, apresentada em termos do raio de curvatura das Bordas de Plateau,  $r_{PB}$ , e do ângulo percorrido através das interfaces molhadas, representado pela variável  $n_{ef}$ .

## 6.2 Resultados Numéricos

O objetivo inicial deste trabalho foi conseguir realizar simulações computacionais de espumas bidimensionais em regimes arbitrários de frações líquidas. Para isso, utilizamos computadores equipados com processadores *Intel QuadCore Q8400*, com *cache* de *2,66 Ghz* e *4Mb* de memória.

A metodologia utilizada, bem como os resultados obtidos por estas simulações, estão apresentados conforme segue.

### 6.2.1 Metodologia

O modelo utilizado na simulações foi o *modelo GGH* [139-144]. De fato nossas simulações usando o modelo GGH não distinguem a dinâmica de crescimento entre espumas ou domínios [12,122,147], ou de qualquer outro sistema bifásico em que uma destas fases apresenta um padrão celular.

Espumas consistem de  $N$  bolhas de gás em uma matriz líquida, e nossa descrição consiste em uma rede quadrada com condições de contornos periódicas. Cada sítio da rede recebe um rótulo, um número inteiro que, para a fração da rede que vai representar as bolhas, varia de 1 ao número de bolhas  $N_g$  ( $= N$ ),  $S_i = 1, \dots, N_g$ , enquanto que o restante da rede, que vai representar uma matriz líquida, vai ser dividida em  $N_a$  domínios (como “gotículas de água”), e o rótulo vai, então, varia de  $N_g + 1$  até  $N_g + N_a$ ,  $S_i = N_g + 1, \dots, N_g + N_a$ .

As diferentes fases são distinguidas por um segundo rótulo  $\tau(S_i)$ , chamado de “tipo” que, para  $0 < S_i < N_g$ , este é dado por  $\tau(S_i) = \tau_g$  (bolhas de gás), enquanto que para  $N_g + 1 < S_i < N_g + N_a$ , é dado por  $\tau(S_i) = \tau_a$  (gotículas de água). Portanto, desta forma temos  $N_g$  bolhas em uma matriz de  $N_a$  gotículas de água.

A energia armazenada em uma espuma é decorrente da tensão superficial entre as fases. Como a forma mais geral de uma bolha é que ela tenha seu perímetro total composto pela soma do seu perímetro seco  $p_s$  com o seu perímetro molhado  $p_m$ , a forma utilizada para representar a diferença entre as energias inerentes a  $p_s$  e a  $p_m$  é utilizar a hipótese de adesão diferenciada do modelo GGH.

Em uma rede, a expressão para a energia (ou, de fato, um Hamiltoniano) toma a forma discreta:

$$\begin{aligned}
H = & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^p \sum_{\langle j \rangle_i} J[\tau(S_i), \tau(S_j)] [1 - \delta(S_i - S_j)] \\
& + \sum_{k=1}^{N_g + N_a} \lambda[\tau(S_k)] [a(S_k) - a^{tg}(\tau(S_k))]^2,
\end{aligned} \tag{6.38}$$

onde  $\langle j \rangle_i$  indica a soma sobre todo sítio  $j$  que é vizinho do  $i$ -ésimo sítio que está sendo somado, o fator  $1/2$  serve para compensar a contagem dupla feita sobre os perímetros das bolhas.  $\delta$  é a delta de Kronecker, caracterizada por  $\delta(S_i - S_j) = 1$  se  $S_i = S_j$  (sítios internos à mesma bolha, não somam à energia) e  $\delta(S_i - S_j) = 0$  se  $S_i \neq S_j$  (sítios de domínios vizinhos possuem energia  $J[\tau(S_i), \tau(S_j)]$ , de acordo com os seus tipos).  $\lambda[\tau(S_k)]$  é o multiplicador de Lagrange que especifica o quanto as áreas podem variar em torno da área alvo  $a^{tg}(\tau(S_k))$ , e  $\tau(S_k)$  e  $a(S_k)$  são, respectivamente, o tipo e a área da bolha  $S_k$ .

Para o cálculo da energia, foram tomados até os sétimos primeiros vizinhos do sítio  $i$  (total de 36 sítios vizinhos) para suavizar os efeitos da anisotropia da rede [148]. E as energias por unidade de perímetro foram ajustadas da seguinte maneira:

$$J[\tau(S_i), \tau(S_j)] = \begin{cases} J(\tau_g, \tau_g) = 2J(\tau_g, \tau_a) \\ J(\tau_g, \tau_a) = J(\tau_a, \tau_g) = 0,7 \cdot \\ J(\tau_a, \tau_a) = 0,001 \end{cases} \tag{6.39}$$

Os valores 0,7 e 0,001 foram tomados por mero ajuste de parâmetros, porém sem perda de generalidade, bem como o valores  $\lambda(\tau_a) = 9$  e  $\lambda(\tau_g) = 0$  (este último significa que os domínios de gás podem variar sua área livremente).

A matriz líquida então é dividida em gotículas, cada uma com apenas 8 sítios. Por haver uma probabilidade de a área de cada gotícula flutuar em torno da área alvo  $a^{tg}(\tau_a) = 8$ . A cada passo temporal em que uma bolha de ar cresce sobre uma destas gotículas, esta gotícula fica potencialmente predisposta a crescer anisotropicamente sobre uma de suas vizinhas, transmitindo este potencial repetidamente até encontrar alguma outra bolha de ar, resultando no crescimento desta.

Este processo nada mais é do que uma maneira para simular o caminho aleatório que as moléculas de gás dispersas no líquido percorrem no processo de difusão do gás entre as bolhas. A velocidade desta difusão pode ser controlada pela área alvo  $a^{tg}(\tau_a)$  das gotículas, pois esta define o tamanho do *passo* que o gás pode fazer neste caminho aleatório.

Caso a área alvo fosse tomada como igual ao tamanho da matriz líquida,  $a^{tg}(\tau_a) = a_T \phi_l$ , onde  $a_T$  representa a área total do sistema, ou seja, se toda a matriz fosse a mesma *bolha* de água, seria como se o coeficiente de difusão fosse infinito, já que o gás saído de uma bolha de ar imediatamente estaria predisposto a fazer qualquer outra bolha da espuma crescer e o crescimento apenas dependerá do coeficiente de reação da interface.

A evolução do sistema transcorre de acordo com o método de Monte Carlo (conforme descrito na Seção 5.5.1), com o tempo medido em número de passos de Monte Carlo (ou *Monte Carlo Steps, mcs*)

### 6.2.2 Condições Iniciais

Inicialmente, utilizamos uma distribuição de bolhas monodispersa, apenas variando o tamanho das bolhas para diferentes frações líquidas de forma a manter o mesmo número total  $p$  de sítios em todas as simulações, onde  $p = a_T$ .

Primeiramente, criamos uma espuma seca, escolhendo  $N_g$  sítios aleatórios dentro da matriz, e rotulamos seus quatro primeiros vizinhos com o mesmo rótulo  $S_i$  do sítio sorteado. Para preencher toda a rede, evoluímos por 200 *mcs* tomando  $a^{tg}(\tau_g) = a_T/N_g$ , e  $\lambda(\tau_g) = 9$ , criando uma espuma seca com  $N_g$  bolhas do mesmo tamanho.

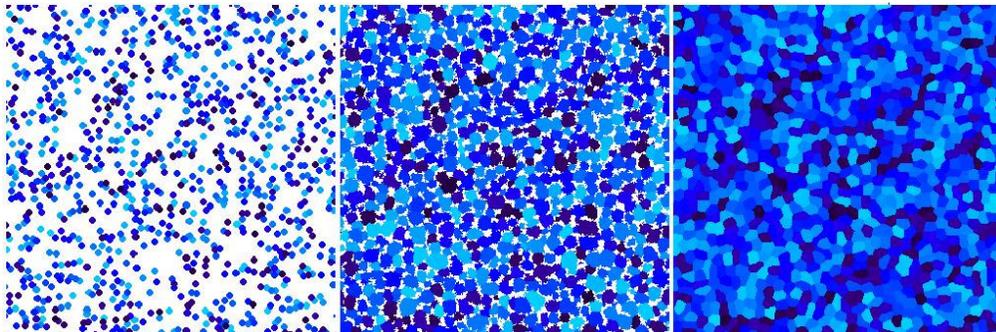


Figura 6.2 – Criando o estado inicial seco. Inicialmente zeramos a matriz, e em seguida criamos  $N_g$  pequenas bolhas dispersas na rede, relaxamos por 200 *mcs*, para obter uma espuma seca bidimensional. Fonte: Autor.

O segundo passo é inserir líquido na espuma. Para isto percorremos a rede procurando os vértices: cada sítio  $i$ , com rótulo  $S_i$ , e que possuir pelo menos dois primeiros vizinhos com rótulos distintos ( $S_j, S_k; S_j \neq S_k$ ), terá o seu rótulo trocado por  $N_0 + 1$ , bem como os seus primeiros vizinhos. Formando, assim, uma nova “*bolha*” de cinco sítios com tipo  $\tau_g$ .

A após encontrar todos os  $2N_g$  vértices, relaxamos o sistema por mais 200 *mcs*. Nesta etapa tomamos  $a^{tg}(\tau_a) = p\phi_l$ , onde  $\phi_l$  é a fração líquida desejada,  $a^{tg}(\tau_g) = (1 - \phi_l)p/N_g$ , e  $\lambda(\tau_g) = \lambda(\tau_a) = 9$ .

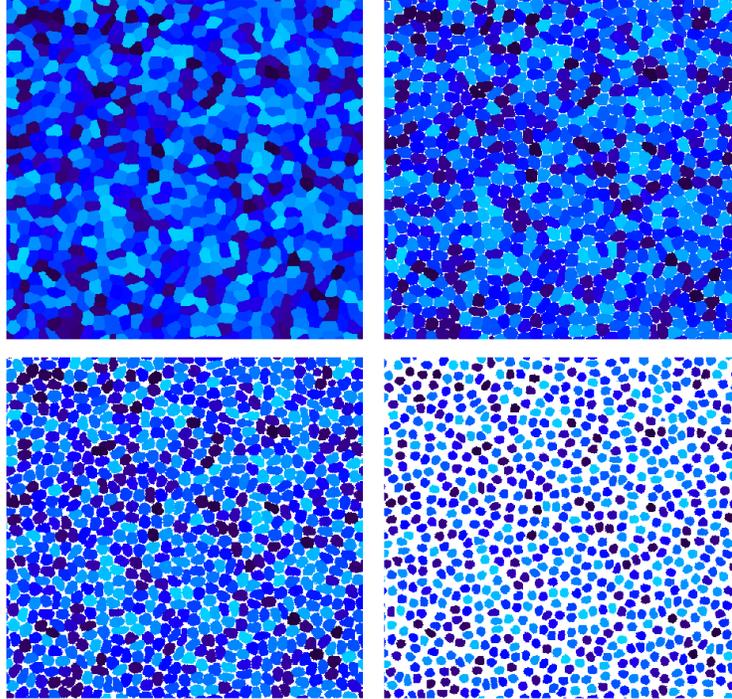


Figura 6.3 – Espumas em diferentes frações líquidas. Uma espuma bidimensional com fração líquida não nula pode ser obtida incluindo líquido nos vértices de uma espuma seca. Para frações líquidas grandes, as Bordas de Plateau podem ser grandes. Na sequência de imagens, seguem os estados iniciais criados para as simulações com  $\phi_l = 0,00, 0,06, 0,18$  e  $0,54$ . Fonte: Autor.

Em seguida varremos novamente a matriz agora já com a fração líquida desejada, dividindo a matriz líquida em pequenas gotículas de água com oito sítios cada. Desta maneira obtemos o estado inicial desejado, com  $N_a$  bolhas de mesmo tamanho em uma espuma com fração líquida  $\phi_l$  na qual o crescimento vai ser controlado pela difusão do gás pela matriz líquida.

A Figura 6.3 mostra o estado inicial obtido a partir do procedimento descrito acima para a criação de espumas com diferentes frações líquidas.

Após construir o estado inicial desejado, liberamos a evolução da espuma desligando a energia de área das bolhas de ar, ou seja, tomamos  $\lambda(\tau_a) = 0$ . Todas as simulações foram realizadas em uma matriz de  $8944 \times 8944$  sítios, inicialmente com  $2 \times 10^5$  bolhas, evoluídas até 30.000 *mcs*, e os cálculos foram realizados em 20.000 *mcs*. Os tempos de processamentos até 30.000 *mcs* e o número de bolhas

em 20.000 *mcs* ainda presentes na espuma neste estágio da evolução estão apresentados na Tabela 6.1:

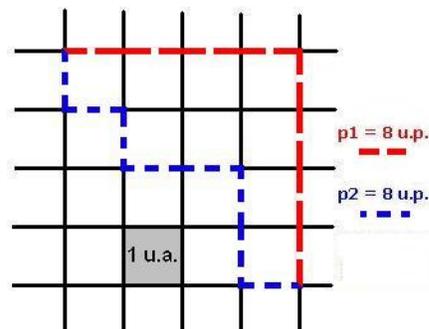
Tabela 6.1: Tempos de Processamentos e Número de Bolhas.

$\phi_l$	tempo de processamento (30.000 <i>mcs</i> )	N (20.000 <i>mcs</i> )
0	~11 <i>dias</i>	2838
0,02	~13 <i>dias</i>	4240
0,06	~13 <i>dias</i>	11478
0,18	~15 <i>dias</i>	16316
0,54	~18 <i>dias</i>	15500
0,9	~40 <i>dias</i>	5376

Os tempos típicos de transientes antes de realizar as medidas sobre as bolhas devem ser longos para garantir que o sistema realmente já esteja evoluindo em estado de escala, no qual podem ser obtidas boas estatísticas bem como determinado o expoente de crescimento característico da espuma.

### 6.2.3 Medidas Geométricas

As quantidades geométricas são definidas e medidas supondo que um sítio da rede é um quadrado elementar. A área de uma bolha é o número de quadrados que esta contém e o seu perímetro é o número de interfaces de quadrados separam diferentes bolhas.

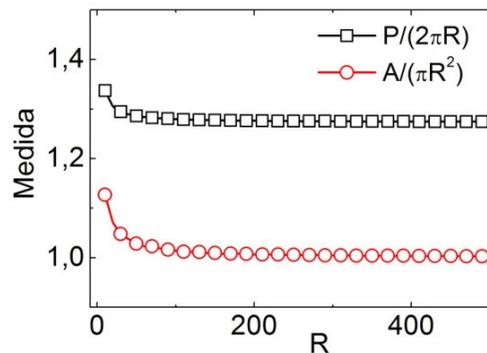


**Figura 6.4 – Definições de área e de perímetro em rede quadrada. Para uma rede quadrada, as medidas dos perímetros  $p_1$  e  $p_2$  são iguais. Fonte: Autor.**

Em simulações utilizando rede quadrada ou em experimentos que utilizam imagens pixelizadas, medidas de curvaturas, comprimentos, áreas ou volumes, desviam das suas medidas Euclidianas [149]. A Figura 6.4 dá um exemplo de como a menor distância entre dois pontos em uma rede quadrada não é uma linha reta, e

não existe um caminho preferencial para percorrer esta distância, que é maior que a reta Euclideana.

Uma forma de corrigir as medidas é transcorrer com uma calibração, criando círculos de diferentes raios e definindo que o perímetro em uma rede quadrada, medido pelo número de arestas interfaciais,  $P_q$ , é igual ao perímetro Euclideano,  $2\pi R$ , multiplicado pelo fator de calibração  $\beta_c$ . De maneira análoga, a área medida pelo número de sítios do círculo deve ser igual a área Euclideana,  $\pi R^2$ , multiplicada pelo fator  $\alpha_c$ .



**Figura 6.5 – Ajuste nas medidas geométricas em redes quadradas. Medidas do perímetro (quadrados pretos) e da área (círculos vermelhos) de um círculo em uma rede quadrada, em relação ao perímetro e área em um espaço Euclideano (espaço contínuo). Fonte: Autor.**

Como requerido para validar nossas medidas, o gráfico da Figura 6.5 mostra que as razões  $\beta_c$  e  $\alpha_c$  tendem a valores constantes para domínios grandes, com  $\alpha_c = 1$  e  $\beta_c \cong 1,275$ , ou seja, a medida da área acaba sendo a mesma esperada para um espaço contínuo, porém o perímetro deve ser corrigido dividindo o perímetro medido por  $\beta_c$ ,  $P \rightarrow P_q/\beta_c$ .

## 6.2.4 Expoentes de Crescimento e Estados de Escala

A evolução do número de bolhas  $N$  em espumas com diferentes frações líquidas  $\phi_l$  variam entre os regimes de espuma seca  $\phi_l = 0,0$  e espuma molhada  $\phi_l = 0,9$ . Os resultados das nossas simulações são apresentados na Figura 6.6, as frações líquidas simuladas foram  $\phi_l = 0,00$ ,  $0,02$ ,  $0,06$ ,  $0,18$ ,  $0,54$  e  $0,90$ , e todas apresentam uma lei de potência do tipo  $N = N_0 t^{-\alpha}$  com o expoente  $\alpha$  dependente da fração líquida e que, para estágios avançados da evolução, se mantém constante, caracterizando uma evolução de escala.

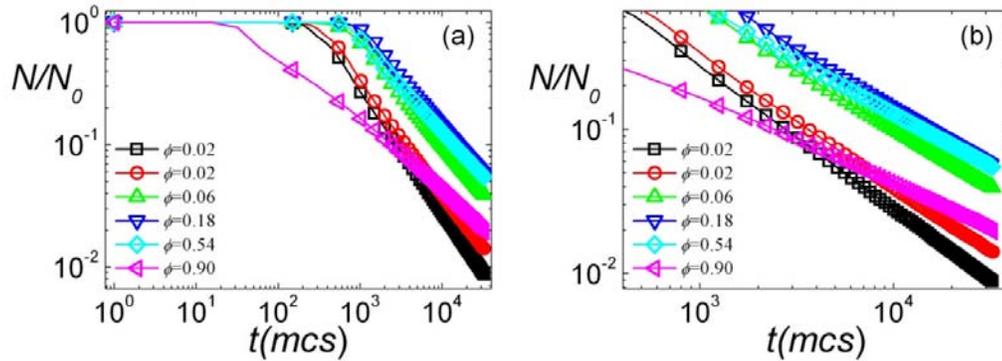


Figura 6.6 – Evolução do número de bolhas  $N$  para diferentes  $\phi_i$ 's. O gráfico (a) mostra como as primeiras bolhas começam a desaparecer em tempos diferentes para as diferentes  $\phi_i$ 's, já o gráfico (b) seleciona o intervalo de tempo em que o decaimento se comporta como lei de potência. As inclinações são diferentes para diferentes  $\phi_i$ 's, sendo maior para frações menores, o que significa que as espumas com menos líquido evoluem mais rápido que as mais molhadas. Fonte: Autor.

Como podemos lembrar da subseção (2.2.2.1), este estado de escala é caracterizado pelo fato de as funções distribuição e correlações entre variáveis adimensionais manterem suas formas constantes.

Então, para garantir que a medida do expoente está sendo feita com o sistema realmente em estado de escala, é necessário analisar se as funções distribuições geométricas (áreas das bolhas) e topológicas (número de vizinhos  $n$ ) da espuma, quando em termos de variáveis adimensionais, permanecem constantes no tempo. Para isso, seguem os gráficos da Figura 6.7 com as desordens geométrica e topológica, definidas como a razão entre o desvio padrão da distribuição e o seu valor médio, respectivamente  $\delta_a/\langle a \rangle$  e  $\delta_n/\langle n \rangle$ , mostrando o intervalo em que estas grandezas se mantêm constantes.

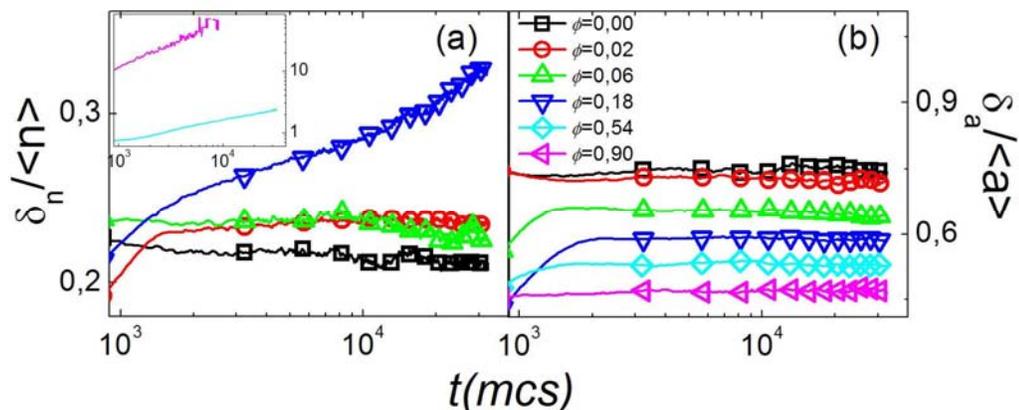


Figura 6.7 – Evolução das desordens topológica e geométrica. O gráfico (a) mostra a evolução das desordens topológicas, que divergem para  $\phi_i \geq 0,18$ , pois as bolhas quase não tem mais contatos entre si. Enquanto que o gráfico (b) mostra a desordem geométrica que se mantém constante indiferente de  $\phi_i$ , caracterizando um estado de escala. Fonte: Autor.

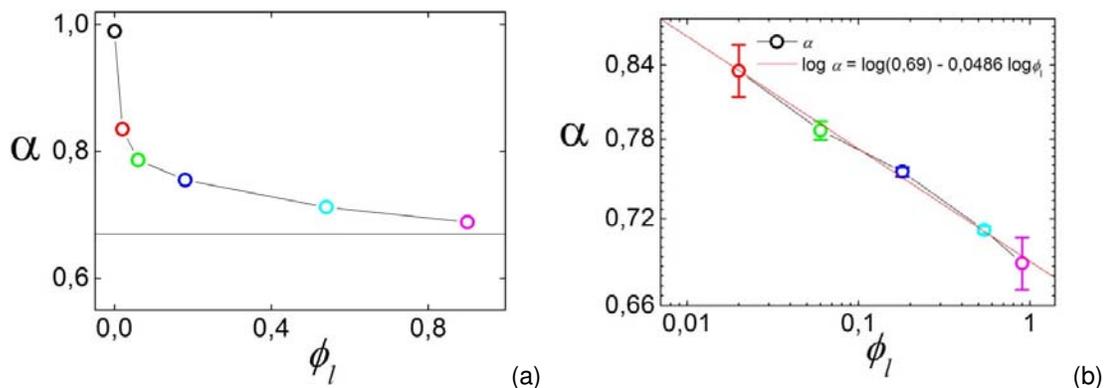
Quando a fração líquida é grande, as medidas das desordens topológicas divergem, e isto acontece porque as Bordas de Plateau estão conectadas, o que diminui o contato entre as bolhas e o  $\langle n \rangle$  tende à zero. Já as desordens geométricas não apresentam este problema e pode ser tomada como parâmetro para determinar se a espuma já está no estado de escala para qualquer valor de  $\phi_l$ .

Os expoentes de crescimento medidos para os pontos dentro do intervalo de 20.000 à 30.000 *mcs*, estão apresentados na Tabela 6.2. Para  $\phi_l = 0,0$ , que representa o comportamento de uma espuma seca calculado pela lei de von Neumann-Mullins temos  $\alpha \approx 1$  e, no limite oposto, para  $\phi_l = 0,9$ ,  $\alpha = 0,688$  e tendendo ao valor  $2/3$  esperado para o regime de Amadurecimento de Ostwald em duas dimensões, quando o crescimento é controlado por difusão. A tabela geral de valores obtidos segue abaixo:

Tabela 6.2: Expoentes da evolução de espumas.

$\phi_l$	$\alpha$
0	0,98942
0,02	0,83534
0,06	0,7868
0,18	0,755
0,54	0,71219
0,9	0,68872

A partir desta tabela, o gráfico dos expoentes em função da fração líquida é apresentado na Figura 6.8(a). Observa-se que há uma tendência suave e assintótica entre os valores limites já conhecidos.



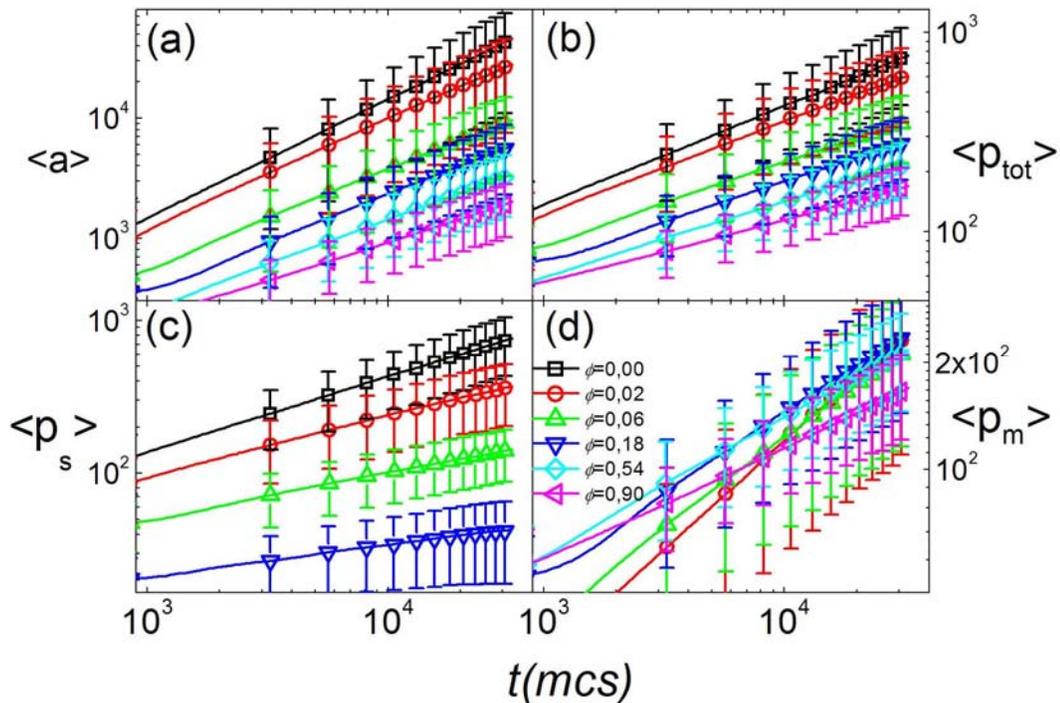
**Figura 6.8– Expoentes para diferentes frações líquidas. Vemos que mesmo com apenas um pouco de líquido, o comportamento da espuma já difere do comportamento de espuma seca e tende assintoticamente ao de espuma molhada conforme  $\phi_l \rightarrow 1$ . A linha horizontal da figura (a) representa o valor  $2/3$ . Já a figura (b) mostra a curva em escala logarítmica, e a linha vermelha traça a curva de ajuste obtida. Fonte: Autor.**

Tomando em escala logarítmica, o gráfico de  $\alpha$  vs.  $\phi_l$  pode ser ajustado pela lei de potência, exceto para  $\phi_l = 0.00$  que  $\alpha = 1$ ,

$$\alpha = A\phi_l^{-\varepsilon}, \quad (6.40)$$

com  $A = 0,69$  e  $\varepsilon = 0,0486$ .

Também se observam os comportamentos de escalas nos gráficos de evolução das características geométricas da espuma, como área média  $\langle a \rangle$  e perímetro médio, que pode ser dividido em perímetro seco médio  $\langle p_s \rangle$ , perímetro molhado médio  $\langle p_m \rangle$  e perímetro total médio  $\langle p_{tot} \rangle$ .



**Figura 6.9 – Evolução das propriedades geométricas de espumas. Na figura (a), a evolução da área média, nas figuras (b), (c) e (d), as evoluções do perímetro total médio, perímetro seco médio e perímetro molhado médio, respectivamente. Fonte: Autor.**

$\langle p_{tot} \rangle$ , que é a soma de  $\langle p_s \rangle$  com  $\langle p_m \rangle$ , é proporcional ao raio  $\langle R \rangle$  da bolha, que, por sua vez, é obtido pela aproximação das bolhas por círculos  $R \equiv \sqrt{a/\pi}$ , deixando clara a relação de que  $p_{tot}^2 \propto a$ . As leis de escala das propriedades geométricas ficam, então,  $\langle a \rangle \propto t^\alpha$  e  $\langle p_{tot} \rangle \propto t^{\alpha/2}$ , e se verificam, bem como a relação de  $p_{tot}$  com  $a$  das bolha individualmente, conforme mostrados na Figura 6.10.

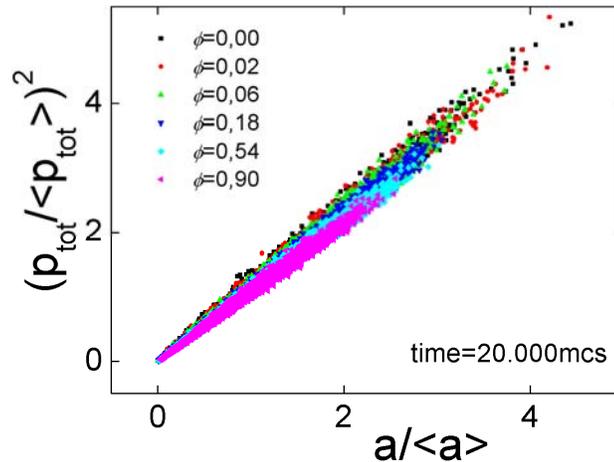


Figura 6.10 – Relação linear entre  $p_{tot}^2$  e  $a$ , das bolhas individualmente. A figura mostra que a relação é válida independente da fração líquida da espuma. Fonte: Autor.

### 6.2.5 Funções Distribuições Geométricas

Os gráficos das distribuições obtidas em nossas simulações mostram que o comportamento de escala acontece para todas as características geométricas das bolhas, como área  $P(a/\langle a \rangle)$  (gráficos da Figura 6.11) e perímetro total  $P(p_{tot}/\langle p_{tot} \rangle)$  (gráficos da Figura 6.12).

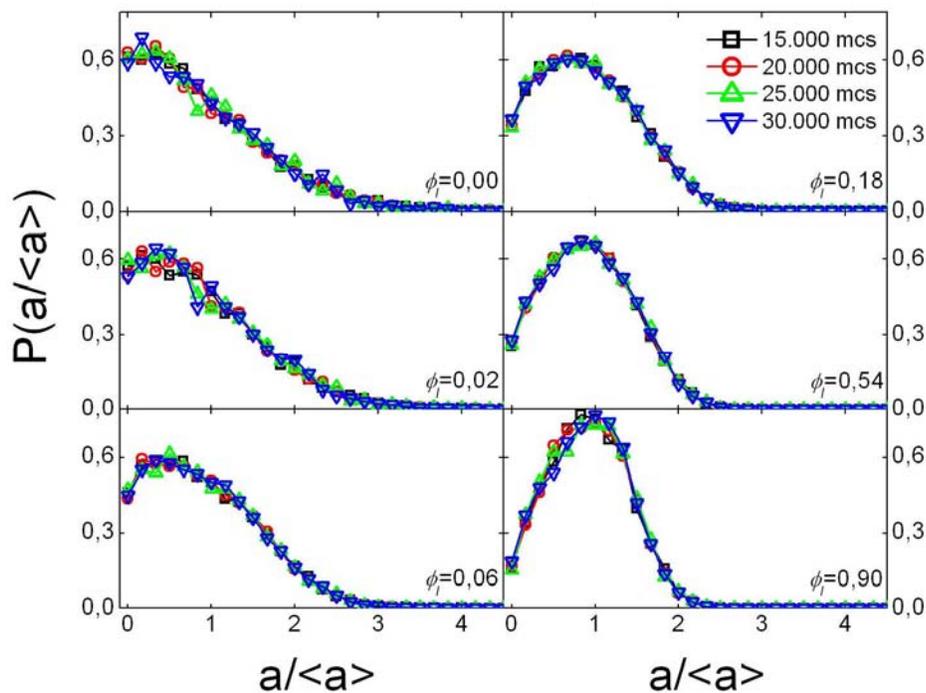
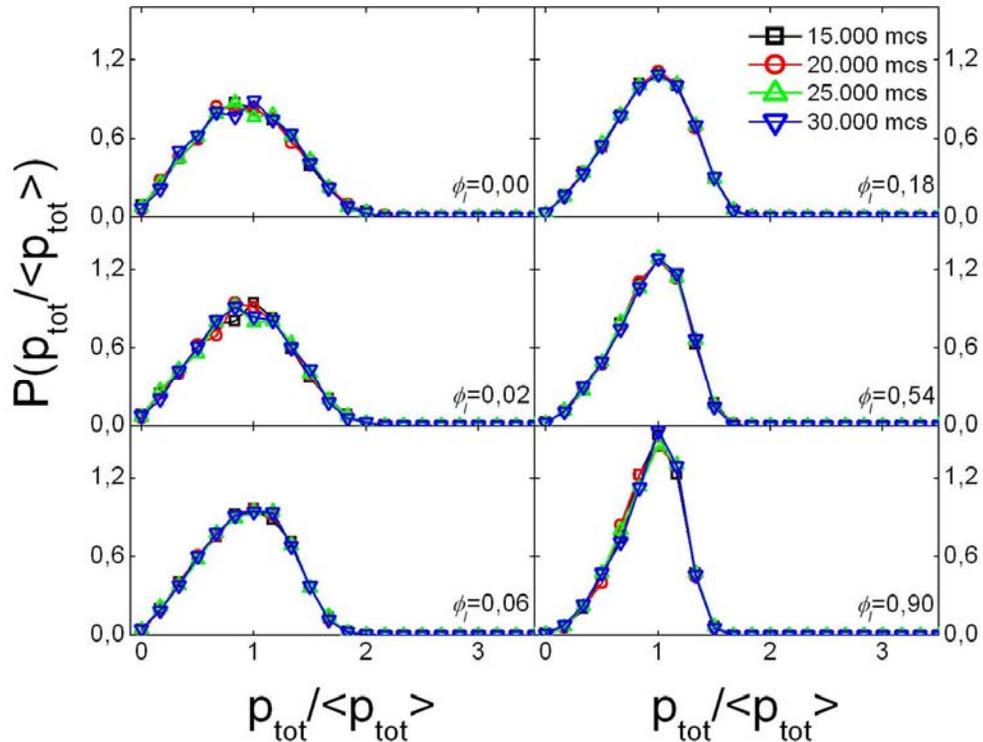


Figura 6.11– Funções distribuições de áreas  $P(a/\langle a \rangle)$  para diferentes  $\phi_l$ . A sequência de gráficos mostra como a função  $P(a/\langle a \rangle)$  se modifica conforme  $\phi_l$  aumenta. Indo de uma forma com calda longa para uma mais centrada no valor médio e com concavidades diferentes à esquerda e à direita de  $\langle a \rangle$ . Fonte: Autor.

As distribuições  $P(p_{tot}/\langle p_{tot} \rangle)$  são iguais às distribuições de raios das bolhas  $P(R/\langle R \rangle)$  dada a relação linear entre  $p_{tot}$  e  $R$  mesmo para bolhas poligonais. Esta distribuição  $P(p_{tot}/\langle p_{tot} \rangle)$ , para fração líquida nula, apresenta simetria em torno do valor médio e, conforme  $\phi_l$  aumenta, ela suavemente passa a apresentar a forma assimétrica esperada para o limite molhado (ver Capítulo 3).



**Figura 6.12 – Funções distribuições de perímetro total  $P(p_{tot}/\langle p_{tot} \rangle)$ . Os gráficos mostram como a função  $P(p_{tot}/\langle p_{tot} \rangle)$  evolui de uma forma simétrica, quando  $\phi_l = 0,00$ , para a forma típica esperada para sistemas no limite diluído da fase celular,  $\phi_l \rightarrow 1$ . Fonte: Autor.**

As distribuições  $P(p_s/\langle p_s \rangle)$  de perímetro seco, como podemos ver nos gráficos da Figura 6.13, evoluem de modo igual a  $P(p_{tot}/\langle p_{tot} \rangle)$  para  $\phi_l = 0,00$ , até inexistirem quando  $\phi_l$  é grande suficiente para que não haja mais contato entre as bolhas ( $p_d = 0$  para todas as bolhas) e a distribuição  $P(p_s)$  passa a ser uma delta de Dirac em  $p_d = 0$ , ou seja,  $P(p_s) = \delta(p_s)$ . Já a distribuição adimensional é mais difícil de tratar dada a indeterminação em  $p_s/\langle p_s \rangle$ .

Já para a distribuição  $P(p_m/\langle p_m \rangle)$  (ver Figura 6.14), a indeterminação está no limite de  $\phi_l \rightarrow 0$ , visto que  $p_m = 0$  para todas as bolhas, e portanto,  $P(p_m) = \delta(p_m)$ . Para  $\phi_l \neq 0$  ela evolui suavemente até ser igual à  $P(p_{tot}/\langle p_{tot} \rangle)$  para  $\phi_l$ 's em que as bolhas não têm mais contato entre si.

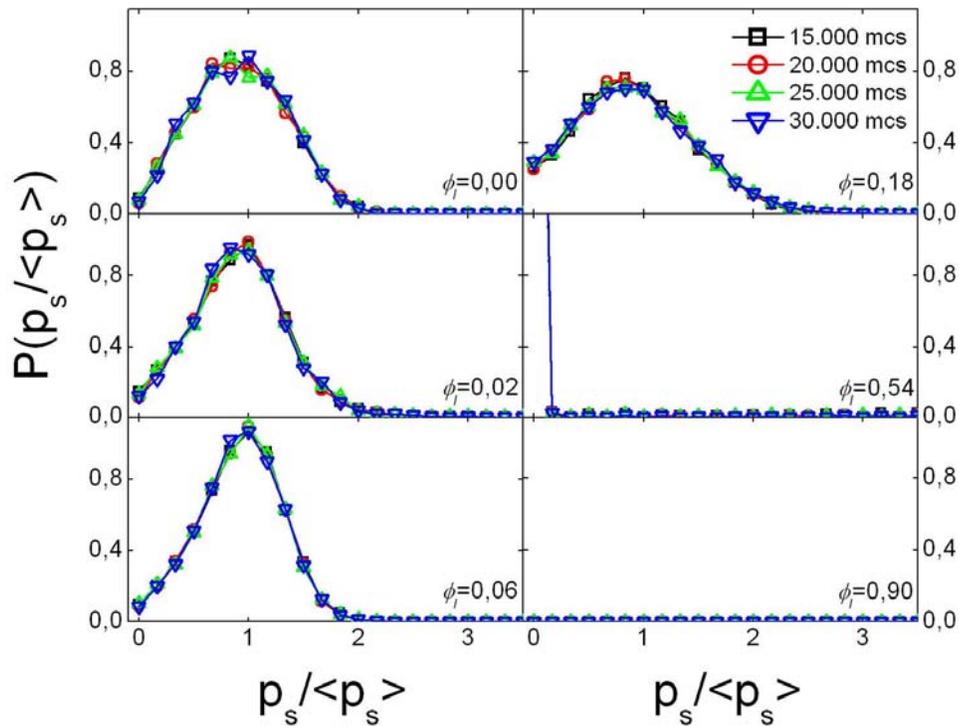


Figura 6.13 – Funções distribuições de perímetro seco  $P(p_s/\langle p_s \rangle)$ . A função  $P(p_s/\langle p_s \rangle)$  é igual a  $P(p_{tot}/\langle p_{tot} \rangle)$  para  $\phi_l = 0,00$  e passa a ser indeterminada para  $\phi_l$  grande o suficiente para que não haja mais contato entre as bolhas. Fonte: Autor.

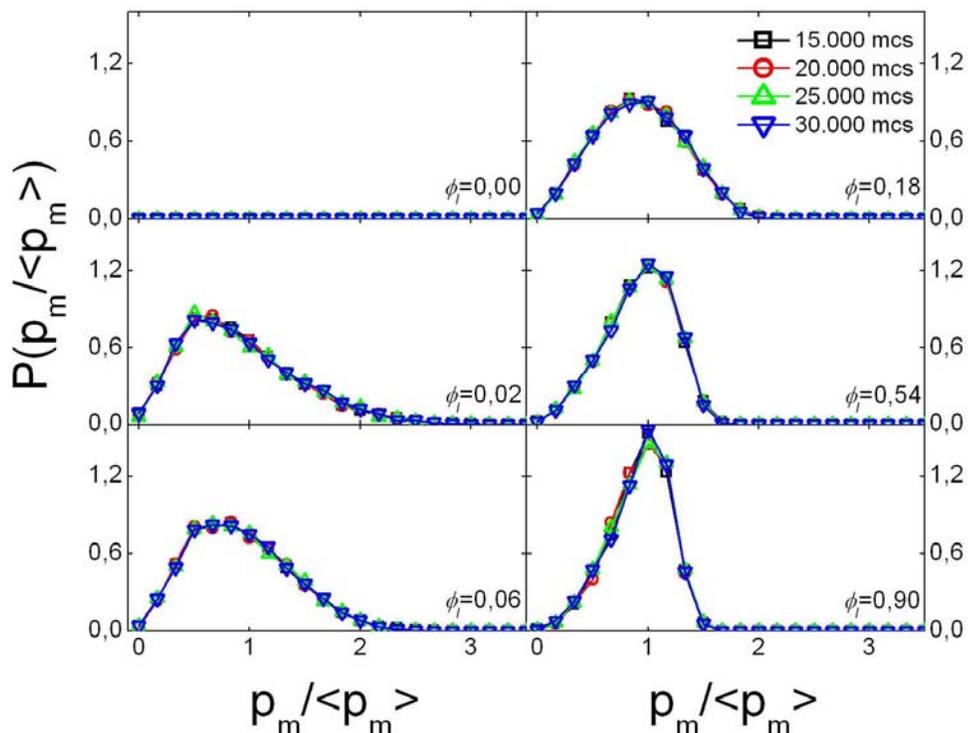


Figura 6.14 – Funções distribuições de perímetro molhado  $P(p_m/\langle p_m \rangle)$ . A função  $P(p_m/\langle p_m \rangle)$ , de maneira inversa ao que acontece para  $P(p_s/\langle p_s \rangle)$ , é indeterminada para  $\phi_l \rightarrow 0$  e tende à  $P(p_{tot}/\langle p_{tot} \rangle)$  para  $\phi_l$ . Fonte: Autor.

As funções distribuições obtidas por nossas simulações reproduzem os resultados já bem conhecidos para diferentes sistemas com padrões celulares, tanto no limite de  $\phi_l \rightarrow 0$ , onde tipicamente se analisam as distribuições em áreas  $P(a/\langle a \rangle)$ , bem como para  $\phi_l \rightarrow 1$ , onde as diferentes teorias tipicamente tratam a distribuição dos raios normalizados das bolhas, o que é equivalente à  $P(p_{tot}/\langle p_{tot} \rangle)$ , uma vez que  $p_{tot} = 2\pi R$ . A novidade aqui é que apresentamos os resultados para todos os regimes intermediários de fração líquida.

### 6.2.6 Funções Distribuições Topológicas

As funções de distribuições topológicas descrevem, na média, como as bolhas de uma espuma são distribuídas entre polígonos de  $n = 1, 2, 3 \dots$  lados. As distribuições de probabilidades de encontrar bolhas com  $n$  lados também são parâmetros para determinar que a espuma esteja em estado de escala. Um ponto crítico da estabilidade desta distribuição está em  $\phi_l \sim 0,18$ , pois esta fração líquida caracteriza o estado transitório na estabilidade reológica das espumas, mais precisamente determinada por *Bolton e Weaire* em 1990 [106] como  $\phi_{l_c} = 0,16$  (ver seção 4.1). Neste regime de fração líquida, as Bordas de Plateau das espumas não têm mais a forma de triângulos côncavos, passando a ter, na média, contato com quatro bolhas, diferentemente dos três contatos que as definiam como Bordas de Plateau originalmente. Portanto, a partir daí, a espuma passa efetivamente a ser constituída por bolhas dispersas em uma matriz líquida.

As distribuições  $P(n)$  obtida por nossas simulações reproduzem os resultados já obtidos experimentalmente e para simulações de espumas secas bidimensionais [35], bem fitadas pelas distribuições teoricamente obtidas por de Almeida e Iglesias [36,37]. Também observamos a transição suave para o regime de bolhas dispersas sem contatos entre si, conforme  $\phi_l$  aumenta. A forma invariante de  $P(n)$  mostra que, mesmo o tamanho médio das bolhas aumentando com o tempo, a espuma continua com a mesma forma. Portanto observar uma espuma em diferentes tempos é similar a dar um zoom em algum ponto desta, e é esta característica que dá nome ao comportamento de *escala*.

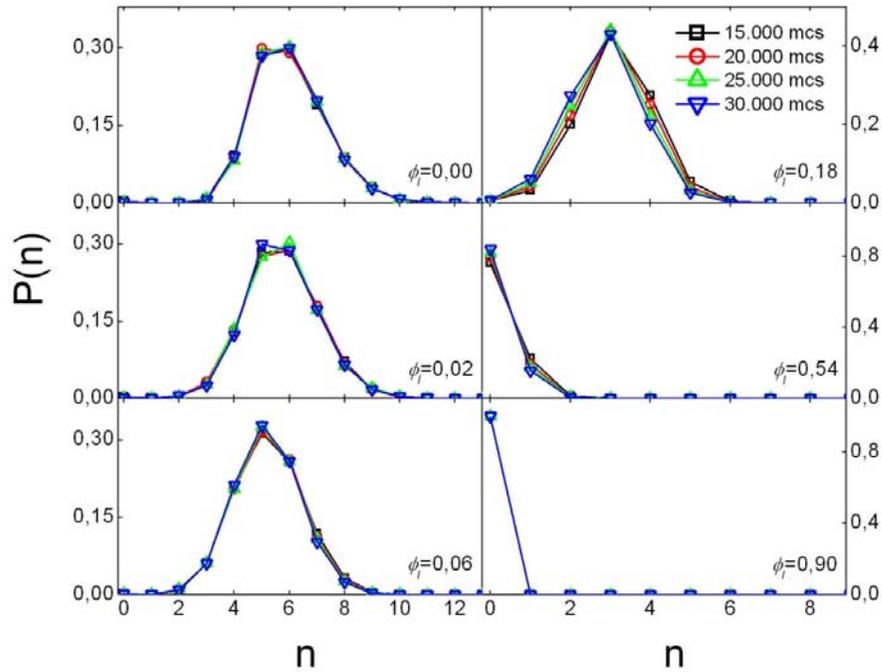


Figura 6.15 – Distribuições topológicas  $P(n)$  para diferentes  $\phi_l$ 's. A sequência de gráficos mostra a evolução da função  $P(n)$  conforme  $\phi_l$  cresce, e como o valor médio desta distribuição passa de  $\langle n \rangle = 6$  para espuma seca, até zero, conforme  $\phi_l$  aumenta, sendo que a distribuição obtida para  $\phi_l = 0,0$  reproduz resultados experimentais para espumas por Glazier [35] e os teoricamente obtidos por de Almeida e Iglesias para um formalismo de maximização de entropia [36,37]. Fonte: Autor.

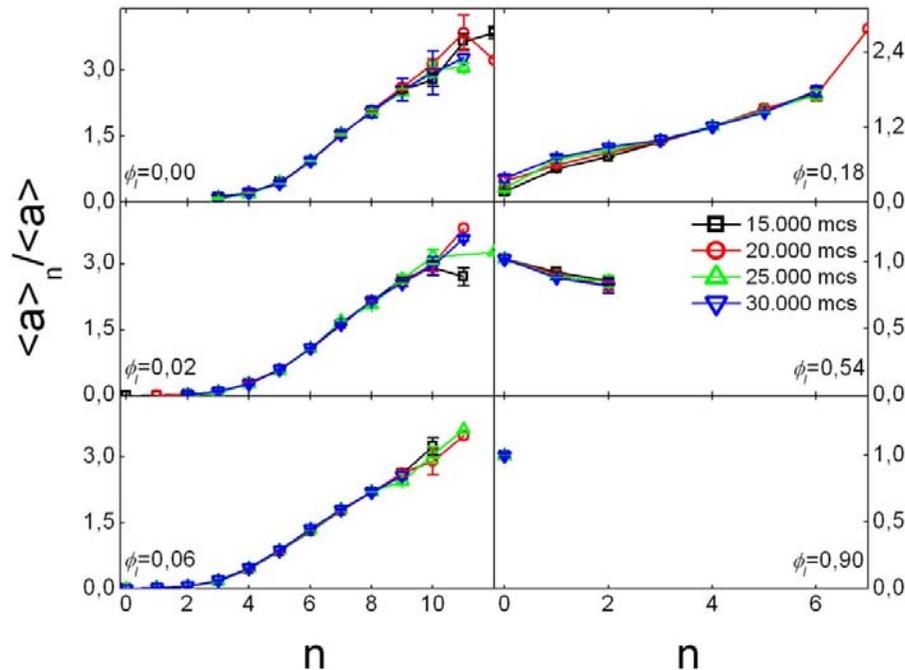


Figura 6.16 – Relação entre  $\langle a \rangle_n / \langle a \rangle$  e  $n$  para diferentes  $\phi_l$ 's. Os gráficos mostram que a relação entre  $\langle a \rangle_n / \langle a \rangle$  e  $n$  não é linear para nossas simulações, e para  $\phi_l = 0,0$ , podemos observar a tendência quadrática obtida por de Almeida e Iglesias [36,37]. Fonte: Autor.

Outra distribuição tipicamente observada em padrões celulares é a relação entre a área média das bolhas com  $n$  lados  $\langle a \rangle_n$  normalizada pela área média das bolhas  $\langle a \rangle$  com o número de lados  $n$  (Figura 6.16). De acordo com a lei de *Lewis* (ver seção 2.1.1.1.2), esta relação deveria ser linear para os mais diversos padrões celulares, porém nossos resultados mostram que demonstram que tal linearidade apenas se observa no intervalo que corresponde ao máximo das distribuições, porém com desvios significativos fora deste intervalo, onde a estatística não é boa.

Em sequência, a distribuição topológica  $\langle p_{tot} \rangle_n / \langle p_{tot} \rangle$  versus  $n$  que, em contra-ponto à distribuição de  $\langle a \rangle_n / \langle a \rangle$ , apresenta uma forma curvada, o que é consequência da relação  $p_{tot} \propto a^{1/2}$ .

Outra relação topológica bem conhecida é a relação de *Aboav-Weaire* (ver seção 2.1.1.1.2) para espumas secas, que descreve a relação entre o produto do número de lados dos vizinhos das bolhas com  $n$  lados,  $m_n$ , com  $n$ , como sendo uma função linear de  $n$ . E sua correção para estruturas celulares evoluindo via processos T1, obtida por *Godrèche et al* (seção 2.1.1.1.2), que demonstra que a relação original obtida por *Aboav* é válida quando  $n$  é grande, porém apresenta um desvio para  $n$  pequeno.

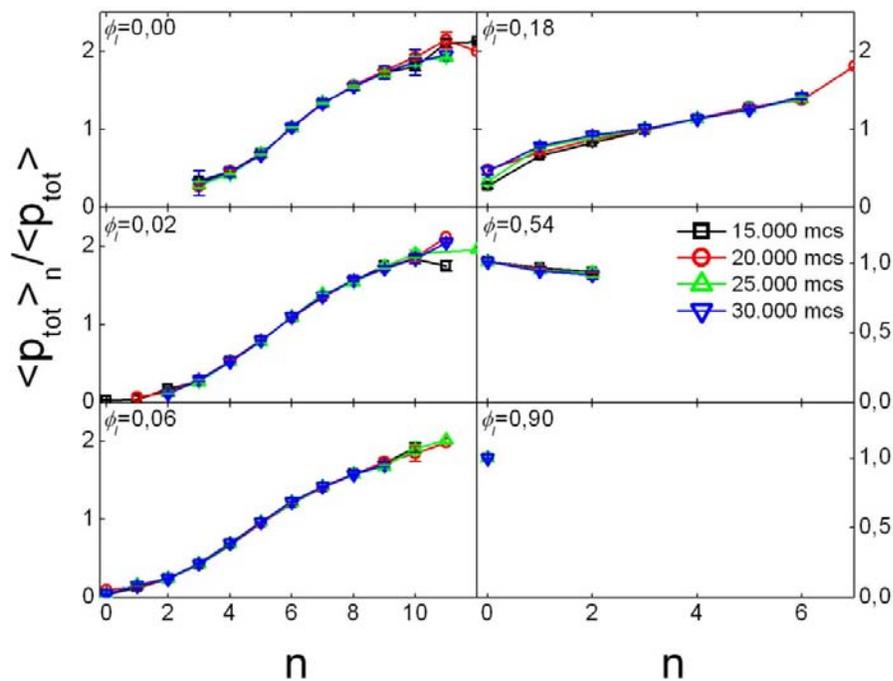
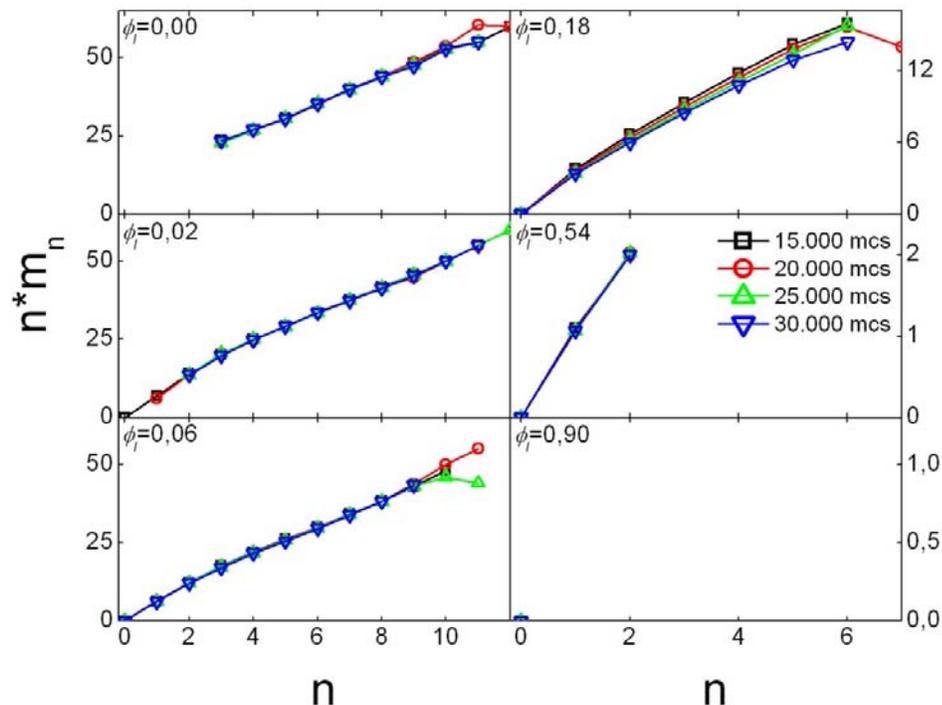


Figura 6.17 – Relação entre  $\langle p_{tot} \rangle_n / \langle p_{tot} \rangle$  e  $n$  para diferentes  $\phi_l$ 's. Distribuições topológicas de  $\langle p_{tot} \rangle_n / \langle p_{tot} \rangle$  para diferentes frações líquidas, mostrando como bolhas com mais vizinhos, tipicamente são maiores. Fonte: Autor.



**Figura 6.18 – Lei de Aboav-Weaire,  $n \cdot m_n$  versus  $n$  para diferentes  $\phi_l$ 's. Nossos resultados apresentam que a tendência linear da relação de  $n \cdot m_n$  com  $n$  é observada também para estruturas celulares que não evoluem apenas via processos  $T1$ , e verificam a correção para  $n$  pequenos quando  $\phi_l = 0,00$ . Fonte: Autor.**

Os resultados das nossas simulações apresentam o pequeno desvio da linearidade obtido por *Godrèche et al* [53], como é possível observar no gráfico de  $\phi_l = 0,00$ , mas o interessante é que nossas simulações mostram que o crescimento de  $n \cdot m_n$  em função de  $n$  ainda apresenta certa linearidade.

### 6.2.7 Leis de Crescimento

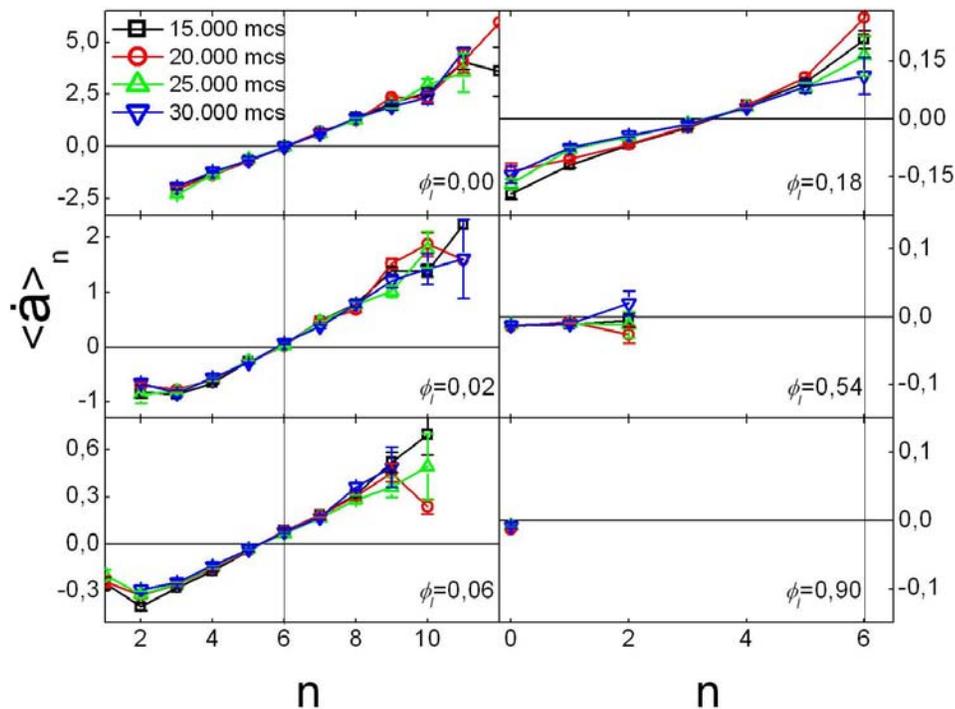
Passemos agora ao estudo da dinâmica de crescimento de espumas independentemente da fração líquida desta. Além de verificar que, para qualquer  $\phi_l$ , as espumas sempre acabam apresentando comportamento de escala ao longo da sua evolução, nós também analisamos o crescimento individual das bolhas com a intenção de verificar as leis de crescimento existentes para os regimes intermediários de  $\phi_l$ .

Mais ainda do que meramente verificar se nossas simulações realmente satisfazem as teorias existentes, nós procuramos traçar um panorama geral do crescimento das bolhas justamente no regime intermediário de  $\phi_l$ , para tentar

entender melhor a dinâmica de crescimento individual de bolhas em função das suas características geométricas e topológicas.

O crescimento  $\dot{a}$  de uma bolha é determinado pela variação da sua área  $\Delta a$  em um intervalo de tempo  $\Delta t$ ,  $\dot{a} \equiv \Delta a / \Delta t$ . Para analisarmos quais as características das bolhas que determinam se esta tem uma tendência em aumentar ou diminuir seu tamanho, nós calculamos os crescimentos médios das bolhas correlacionando-os com sua área, perímetro (seco, molhado e total) e seu número de lados.

A Figura 6.19 mostra uma sequência de gráficos apresentando a taxa média de crescimento das bolhas com  $n$  lados,  $\langle \dot{a} \rangle_n$ , em função de  $n$ . Como consequência da lei de von Neumann-Mullins, nossas simulações mostram a linearidade da taxa média de crescimento das bolhas  $\langle \dot{a} \rangle_n$  em função do seu número de lados.

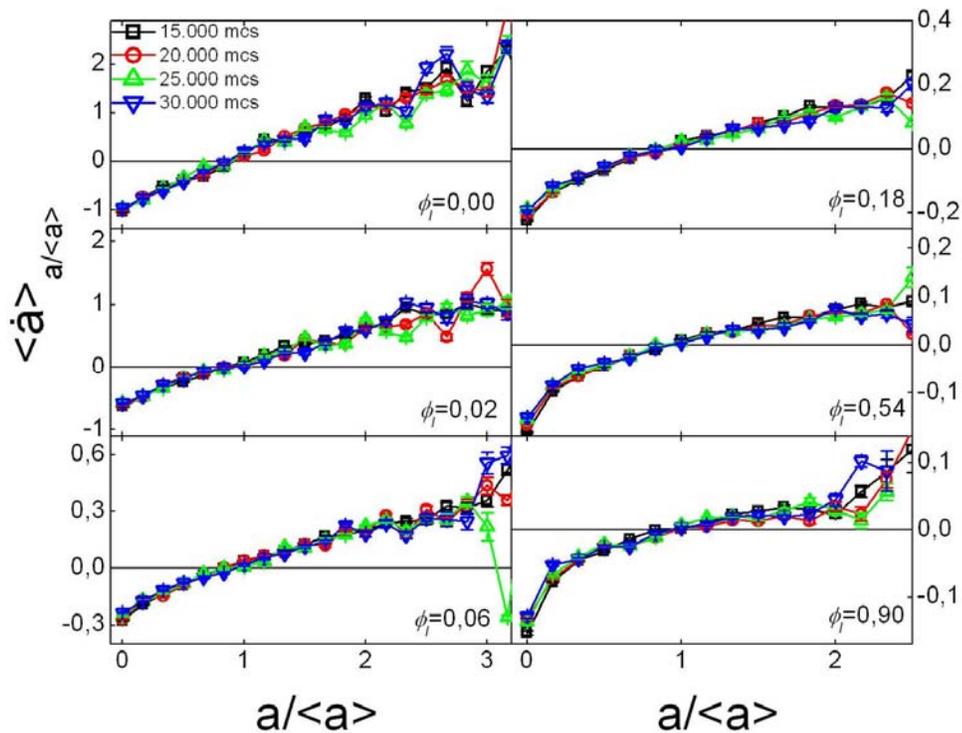


**Figura 6.19 – Crescimento médio para bolhas de  $n$  lados  $\langle \dot{a} \rangle_n$  versus  $n$ . Os gráficos mostram a perda de correlação entre o crescimento das bolhas e seus número de vizinhos conforme  $\phi_l$  aumenta. Também a verificação da lei de von Neumann-Mullins para  $\phi_l = 0,00$ , e que  $n_c \sim \langle n \rangle$  independente de  $\phi_l$ . Fonte: Autor.**

Podemos observar a tendência linear se mantém também para espumas com  $\phi_l$ 's pequenos, e o valor de  $n$  que corresponde ao crescimento médio nulo, é aproximadamente o valor de  $\langle n \rangle$  mesmo para espumas com  $\phi_l \neq 0,00$ . Como esperado, para  $\phi_l$ 's grandes, não há mais correlação entre o crescimento e o

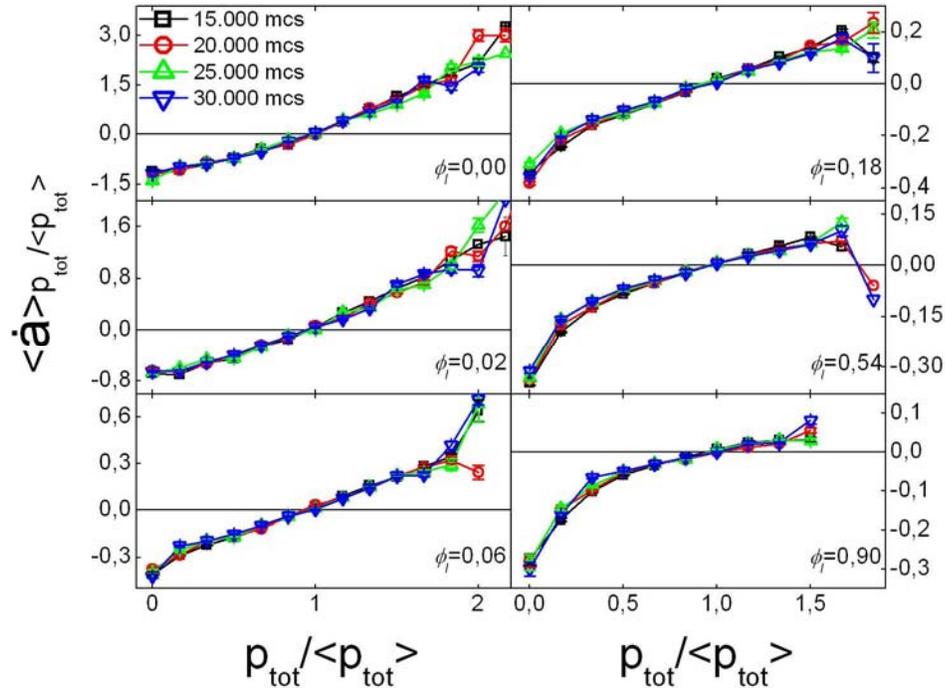
número de lados das bolhas, mesmo porque para  $\phi_l \geq 0,54$ , por exemplo, todas as bolhas têm  $n = 0$ .

Vamos, então, analisar como a taxa média de crescimento das bolhas se relaciona com suas características geométricas. Começando pela área em relação à área média das bolhas, calculamos o crescimento médio das bolhas com área entre  $a/\langle a \rangle$  e  $a/\langle a \rangle + d(a/\langle a \rangle)$ , e chamamos de  $\langle \dot{a} \rangle_{a/\langle a \rangle}$ , para então plotarmos em função de  $a/\langle a \rangle$ .



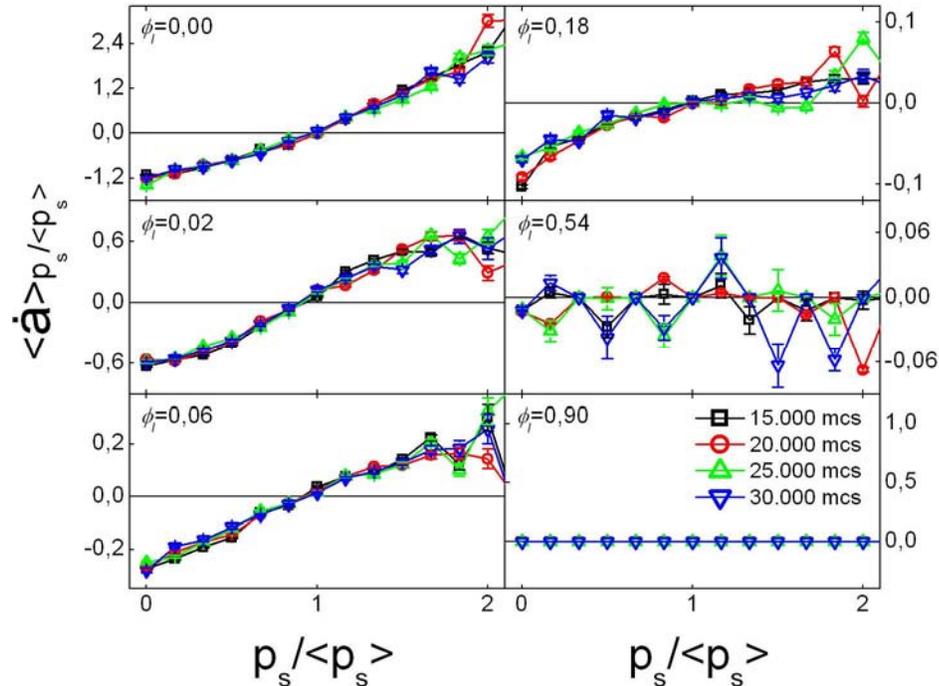
**Figura 6.20 – Crescimento médio para bolhas  $\langle \dot{a} \rangle_{a/\langle a \rangle}$  versus  $a/\langle a \rangle$ . Os gráficos mostram como a taxa de crescimento das bolhas se relaciona com a relação da sua área com a área média das bolhas. Observe que, independente da fração líquida, na média, bolhas com  $a$  maior que  $\langle a \rangle$  crescem, enquanto que as bolhas com  $a$  menor que  $\langle a \rangle$  diminuem e tendem a desaparecer. Fonte: Autor.**

Conforme  $\phi_l$  aumenta, a forma muda, porém mantendo em comum o fato de que, na média, bolhas com tamanho maior que o médio crescem, enquanto que as bolhas menores que a média decrescem e acabam desaparecendo.



**Figura 6.21 – Crescimento médio  $\langle \dot{a} \rangle_{p_{tot}/\langle p_{tot} \rangle}$  versus  $p_{tot}/\langle p_{tot} \rangle$ . Nos gráficos se observa a transição suave entre uma relação quadrática entre o crescimento e o perímetro, para espumas secas, até a forma esperada pelas teorias do regime Ostwald rippening. Fonte: Autor.**

Para espumas no regime de bolhas dispersas em uma matriz líquida e sem contatos entre si, as teorias existentes como a de Marqusee (1984) e a YEGG (1992), traçam o crescimento das bolhas como função do seu raio. Nossos cálculos foram feitos em termos de  $p_{tot}/\langle p_{tot} \rangle$  que, como já foi comentado, é exatamente igual à  $R/\langle R \rangle$ , e os resultados (na Figura 6.21) mostram uma transição suave entre uma forma quadrática, em  $\phi_l = 0,00$ , para curva esperada pelas teorias, no regime de  $\phi_l \rightarrow 1$ . Tal forma quadrática é resultado da relação linear do crescimento com a área e da relação quadrática entre a área e o perímetro.

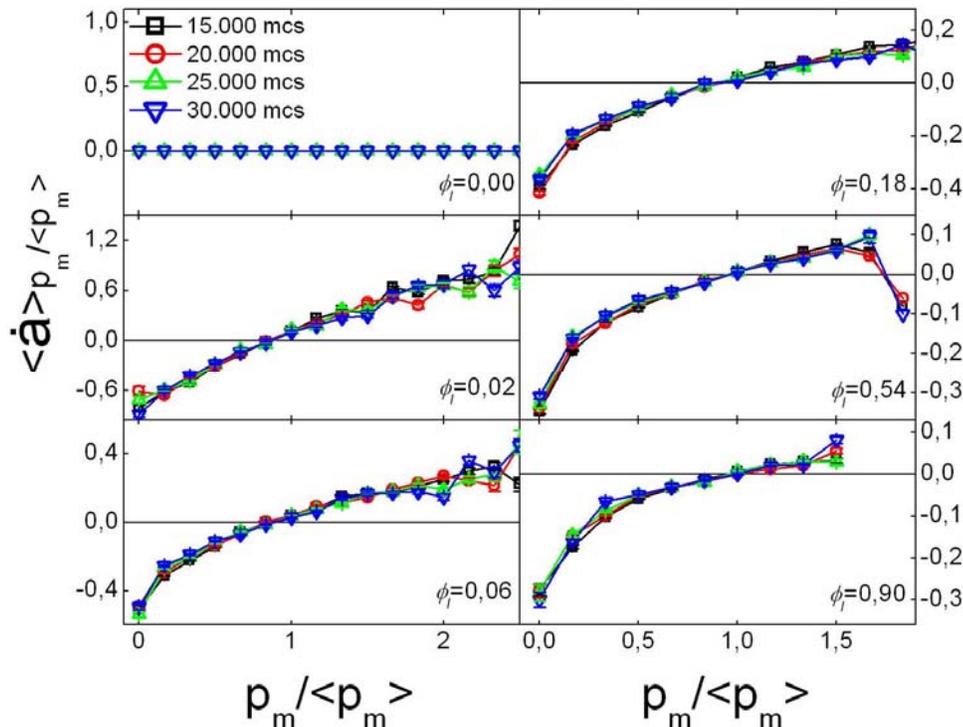


**Figura 6.22 – Crescimento médio  $\langle \dot{a} \rangle_{p_s / \langle p_s \rangle}$  versus  $p_s / \langle p_s \rangle$ . A curva do crescimento  $\langle \dot{a} \rangle_{p_s / \langle p_s \rangle}$  é igual a do  $\langle \dot{a} \rangle_{p_{tot} / \langle p_{tot} \rangle}$  para  $\phi_l = 0,00$ , e conforme  $\phi_l$  aumenta, aumenta a fração  $p_m / p_{tot}$  e desaparece a correlação entre  $\dot{a}$  e  $p_s / \langle p_s \rangle$  das bolhas. Fonte: Autor.**

Na Figura 6.22 é mostrado que o crescimento das bolhas em função do seu perímetro seco é igual ao crescimento em função do perímetro total quando a espuma é seca e, conforme aumenta a fração molhada do perímetro das bolhas, ou seja,  $p_m / p_{tot}$ , a correlação entre a taxa de crescimento desta bolha  $\dot{a}$  e o seu perímetro seco  $p_s$  diminui.

Se pensarmos no crescimento de uma bolha como proporcional ao fluxo de gás que passa através da sua interface, a taxa de crescimento pode ser dividida na soma entre o crescimento através do perímetro seco e o através do perímetro molhado.

Na Figura 6.23, de maneira oposta ao que ocorre em função de  $p_s / \langle p_s \rangle$ , em função de  $p_m / \langle p_m \rangle$  não há correlação entre  $\dot{a}$  e  $p_m$  para espumas secas, até mesmo porque  $p_m = 0$  para todas as bolhas, e quando  $\phi_l$  é grande tal que as bolhas sejam círculos sem contatos entre si,  $p_m$  é igual a  $p_{tot}$  e, portanto, recorre às teorias existentes.



**Figura 6.23 – Crescimento médio  $\langle \dot{a} \rangle_{p_m / \langle p_m \rangle}$  versus  $p_m / \langle p_m \rangle$ . Quanto mais líquido a espuma tem, maior é o número de bolhas com  $p_m = p_{tot}$  e, para estas bolhas, o seu crescimento é descrito pelas teorias de Ostwald ripening. Nossas simulações mostram que, conforme  $\phi_l$  aumenta, mais o crescimento médio das bolhas em função de  $p_m / \langle p_m \rangle$  satisfaz as teorias de crescimento de espumas molhadas. Fonte: Autor.**

Bolhas com  $p_m = 0$  evoluem de acordo com a lei de von Neumann, enquanto que as bolhas com  $p_m = p_{tot}$ , de acordo com as teorias de crescimento para espumas molhadas. É intuitivo concluir que a fração de perímetro molhado  $p_m / p_{tot}$  da bolha seja o fato que determina em qual regime esta vai evoluir e que, em um regime intermediário, seja uma combinação linear entre os dois regimes de crescimento.

Nossa frustração em relacionar as taxas de crescimentos com a teoria proposta neste trabalho decorre da dificuldade em determinar ângulos em redes quadradas, uma vez que a variável  $n_{eff}$  representa uma medida de ângulo percorrido pelas interfaces molhadas. No entanto, a Figura 6.24 mostra os gráficos com os resultados obtidos pelas nossas simulações, em comparação com as teorias para o crescimento das bolhas nos regimes em que as frações líquidas são aproximadamente 0 (lei de von Neumann-Mullins) ou 1 (Teorias de Ardel, Marqusee e Teoria YEGG).

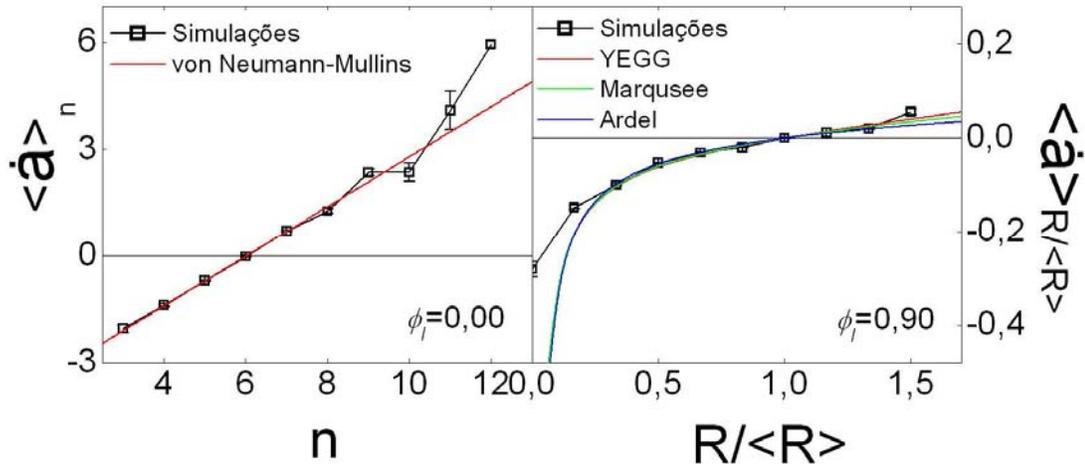


Figura 6.24 – Comparação entre nossas simulações e teorias existentes. À esquerda, a relação linear de  $\langle \dot{a} \rangle_n$  com  $n$  verifica a lei de von Neumann e, à direita, a curva obtida pelas nossas simulações em comparação com as curvas teóricas de Ardel, Marqusee e da teoria YEGG. Fonte: Autor.

É interessante notar como, em espumas secas, as taxas de crescimento são consideravelmente maiores que para espumas molhadas. Quanto maior a barreira líquida que o gás encontra para passar de uma bolha para outra, menores são as taxas de crescimentos. Isto pode ser explicado pelo fato de que muito do gás que sai de uma bolha acaba voltando para ela antes de encontrar uma vizinha. Como resultado, se observa a diferença entre os expoentes de crescimento  $\alpha$  de 1 para  $2/3$  conforme  $\phi_l$  varia de 0 para 0,9.

## 7 CONCLUSÃO

Vimos que a dinâmica de crescimento das espumas apresenta regimes bastantes distintos conforme variamos a quantidade de líquido presente nela, mas que sempre poderemos pensar em um estado de escala, no qual o tamanho médio das bolhas evolui constantemente com o sistema, de acordo com uma dinâmica de minimização de energia.

Outro ponto de suma relevância é que temos em mãos um instrumento poderoso para simulações de sistemas regidos por energias de superfície. Espumas demonstram ser fascinantes não só por sua riqueza de regimes, características e peculiaridades, mas também por apresentarem-se como um modelo de referência para simulações de estruturas topológicas em diversas áreas das ciências.

Os resultados das nossas simulações computacionais, nas quais utilizamos o modelo GGH e dividimos a matriz líquida em gotículas de água para simular a difusão do gás através do meio líquido, mostraram que existe estado de escala para todas as frações líquidas, no qual a evolução do número de bolhas obedece a lei de potência  $N(t) \propto t^{-\alpha}$ , para a qual, obtivemos que o expoente de crescimento  $\alpha$  é uma função de  $\phi_l$ ,  $\alpha = f(\phi_l)$ , tal que, exceto para  $\phi_l = 0.00$  que  $\alpha = 1$ ,

$$\alpha = A\phi_l^{-\varepsilon}, \quad (6.40)$$

com  $A = 0,69$  e  $\varepsilon = 0,0486$ .

Verificamos,  $\phi_l = 0.00$ , as relações topológicas obtidas teoricamente por um formalismo de maximização de entropia por de Almeida e Iglesias [36,37], e que a lei de Aboav-Weaire [47,52], também, é bem verificada para frações líquidas intermediárias.

Também concluímos que o crescimento das bolhas se dá pelo fluxo através das faces secas e através das Bordas de Plateau. A equação que descreve este crescimento pode ser dada pela equação (6.35),

---


$$\dot{\alpha} = D_{ef}(n_{ef} - 6) + \frac{\pi C_{\infty} l_c}{3} \frac{kDB(r_{PB})n_{ef}}{k + DB(r_{PB})} \left[ \frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_{PB}} \right], \quad (6.35)$$


---

cuja construção está descrita na seção 6.1.

A teoria aqui proposta ainda espera por ser verificada, seja desenvolvendo alguma maneira de determinar ângulos em redes quadradas, seja pelo

desenvolvimento de aparatos experimentais que possibilitem experiências com espumas em regimes intermediários de frações líquidas.

Esperamos que este trabalho sirva como referência para interessados em uma iniciação à ciência de espumas, abrindo possibilidade para a extensão destes resultados para sistemas tridimensionais e em simulações com influência de ação gravitacional para o estudo de como ocorre a drenagem da fase líquida em meio às bolhas nestas condições.

As perspectivas mais imediatas são de realizar medidas experimentais em espumas bidimensionais, realizar simulações de crescimento de espumas tridimensionais para diferentes frações líquidas e, se possível, estender a teoria existente para um resultado matemático generalizado para  $d$ -dimensões.

Certamente ainda há bastante trabalho a ser feito em busca da ampliação dos conhecimentos existentes sobre estrutura e dinâmica de espumas, que se revelaram um universo de propriedades e características bastante fascinantes que, nem de perto, foram esgotadas pela abordagem aqui apresentada.

## **APÊNDICES**



## APÊNDICE A – Lei de Laplace

O matemático, astrônomo e físico francês *Pierre Simon Laplace* (1749-1827), em um de seus trabalhos, demonstrou que a diferença de pressão através de uma interface é inversamente proporcional ao seu raio de curvatura, isto é,  $\Delta p \propto r^{-1}$ .

Fisicamente, a curvatura apresentada pela interface representa uma configuração de equilíbrio, isto significa que é a configuração que apresenta a menor energia livre [11].

A energia livre  $F$  de um filme de sabão que separa duas bolhas,  $i$  e  $j$ , pode ser escrita da seguinte maneira:

$$F = -p_i v_i - p_j v_j - p_l v_l + \gamma a_{i-l} + \gamma a_{l-j} \quad (\text{A.1})$$

onde os dois primeiros termos representam as energias inerentes das pressões do gás dentro de cada uma das duas bolhas, com  $p_{i,j}$  sendo a pressão interna e  $v_{i,j}$  o tamanho das bolhas  $i, j$ , o terceiro termo decorre da energia da pressão interna do líquido, com  $p_l$  sendo a pressão dentro do líquido e  $v_l$  o seu volume, enquanto que os dois últimos termos representam a energia da tensão interfacial de cada uma das interfaces, onde  $\gamma$  é a tensão interfacial e  $a_{k-l}$  é o tamanho da interface da  $k$ -ésima bolha com o filme líquido (lembrando que um filme de sabão é composto por duas interfaces gás-líquido).

A minimização desta energia livre é dada por  $dF = 0$ , logo,

$$-p_i \delta v_i - p_j \delta v_j - p_l \delta v_l + \gamma \delta a_{i-l} + \gamma \delta a_{l-j} = 0 \quad (\text{A.2})$$

Mas como o líquido é incompressível,  $\delta v_l = 0$ , conseqüentemente a variação no tamanho da bolha  $i$  é igual ao negativo da variação no tamanho da bolha  $j$ ,  $\delta v_i = -\delta v_j \equiv \delta v_{ij}$ , e como o filme de sabão é muito fino, o tamanho da interface da bolha  $i$  com o líquido pode ser considerado como igual ao tamanho da interface da bolha  $j$  com o líquido,  $a_{i-l} = a_{l-j} \equiv a_{ij}$ . Portanto a condição de minimização da energia livre se reduz à:

$$\delta v_{ij}(p_j - p_i) + 2\gamma \delta a_{ij} = 0 \quad (\text{A.3})$$

Definindo então a diferença de pressão entre as bolhas  $i$  e  $j$  como  $\Delta p_{ij} \equiv p_i - p_j$ , a relação fica:

$$\Delta p_{ij} = 2\gamma \kappa_{ij} \quad (\text{A.4})$$

onde  $\kappa_{ij} \equiv \delta a_{ij} / \delta v_{ij}$  é a curvatura geodésica da interface.

Para sistemas bidimensionais, um filme de sabão é a seção de um arco de raio  $r$  constante percorrendo um ângulo  $\theta$ . Para este caso, a variação no tamanho da interface é dada por  $\delta a_{ij} = \theta \delta r_{ij}$  e a variação no tamanho das bolhas fica  $\delta v_{ij} = \theta r_{ij} \delta r_{ij}$ , logo a curvatura geodésica é igual  $\kappa_{ij} = \frac{\theta \delta r_{ij}}{\theta r_{ij} \delta r_{ij}} = r_{ij}^{-1}$ , logo a equação de Young-Laplace fica:

$$\Delta p_{ij} = 2\gamma r_{ij}^{-1}, \quad \text{em 2 dimensões} \quad (\text{A.5})$$

Para sistemas tridimensionais, esta curvatura geodésica para um filme semi-esférico de raio de curvatura  $r$  varrendo um ângulo sólido  $\Omega$ , é igual  $\kappa_{ij} = \Omega 2r_{ij} \delta r_{ij} / \Omega r_{ij}^2 \delta r_{ij} = 2r_{ij}^{-1}$ , logo,

$$\Delta p_{ij} = 4\gamma r_{ij}^{-1}, \quad \text{em 3 dimensões} \quad (\text{A.6})$$

E esta é a equação de Young-Laplace para sistemas tridimensionais.

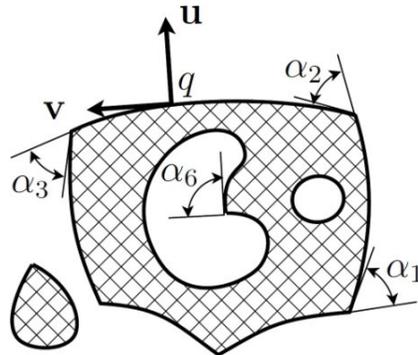
## APÊNDICE B – Integral de Curvatura Tridimensional

Macpherson e Srolovitz [54] determinaram a curvatura total percorrida pelas faces de um domínio tridimensional. Esta curvatura determina o crescimento deste domínio e, em duas dimensões já está bem estabelecida e conhecida como a lei de crescimento de von Neumann-Mullins.

A formula da integral de curvatura bidimensional para um domínio com buracos e componentes desconectadas, é dada por:

$$\int_{\partial D} \kappa dl = 2\pi\chi(D) - \sum_{i=1}^n \alpha_i[\partial D], \quad (\text{B.1})$$

onde o domínio  $D$  é contornado pela curva  $\partial D$ , constituída de curvas suaves ligadas por vértices e que percorrem externamente os ângulos  $\alpha_i = \alpha_i[\partial D]$ ,  $\kappa$  é a curvatura local e  $dl$  é um elemento de comprimento da curva  $\partial D$ , conforme pode ser visto na Figura B.1.



**Figura B.1 – Esquema generalizado de um domínio bidimensional [54].** Domínio bidimensional com curvas suaves unidas por vértices que descrevem ângulos exteriores  $\alpha_i$ . Como definição de notações,  $v$  é o vetor unitário tangente e  $u$  é o vetor unitário ortogonal e externo ao ponto  $q$  da curva  $\partial D$ .

A curvatura percorrida externamente por cada uma das componentes obedece à relação  $\int_{\partial D_{ext}} \kappa dl + \sum_{ext} \alpha_i = 2\pi$ , enquanto que internamente, por cada buraco, obedece à relação  $\int_{\partial D_{int}} \kappa dl + \sum_{int} \alpha_i = -2\pi$ .

Somando estas fórmulas para todos os buracos e componentes em  $\partial D$ , obtém-se  $\int_{\partial D} \kappa dl - \sum_{i=1}^n \alpha_i = 2\pi\chi(D)$ . Onde  $\chi(\mathbf{M})$  é o número de Euler, ou Euler

*Característico* de um objeto  $\mathbf{M}$  qualquer, e é dado por  $\chi(\mathbf{M}) = n_0 - n_1 + n_2 + \dots$ , onde  $n_k$  é o número de elementos de dimensão  $k$  neste objeto, ou seja,

$$\chi = V - E + F - P, \quad (\text{B.2})$$

onde  $V$  é o número de vértices,  $E$  é o número de curvas,  $F$  é o número de faces e  $P$  é o número de poliedros.

Para o espaço tridimensional é conveniente utilizar coordenadas esféricas  $\theta$ ,  $\varphi$  e  $r$ . Para evitar contagem dupla utilizamos  $\theta$  variando de  $0$  à  $\pi$ ,  $\varphi$  variando de  $-\pi/2$  à  $\pi/2$  e  $r$  é a coordenada radial que varia de  $0$  à  $\infty$ .

Consideremos um ponto  $p = (x, y, z)$  neste espaço, cujas coordenadas esféricas são  $x = r \cos \theta \cos \varphi$ ,  $y = r \sin \theta \cos \varphi$  e  $z = r \sin \varphi$ . É possível parametrizar planos  $P$  no espaço tridimensional. Tomando-se o conjunto dos planos perpendiculares a linha  $l$  que liga a origem ao ponto  $p$ ,  $l_p^\perp$ , integra-se ambos os lados da equação (B.1) sobre todo o espaço de planos  $P$  aplicados à intersecção de  $P$  com a região tridimensional  $\mathbf{D}$ , e multiplica-se por 2, obtendo:

$$2 \int_P \left( \int_{\partial(\mathbf{D} \cap P)} \kappa dl \right) dV = 2 \cdot 2\pi \int_P \chi(\mathbf{D} \cap P) dV - 2 \int_P \sum_i \alpha_i [\partial(\mathbf{D} \cap P)] dV \quad (\text{B.3})$$

Um teorema em teoria de geometria probabilística diz que este elemento de volume  $dV$  é independente do sistema de coordenadas escolhido [150].

Supondo um ponto  $\vec{q}(t)$  que viaja ao longo de uma curva e que no tempo  $0$  está na posição  $\vec{q}(0)$ , sua velocidade  $\vec{v}$ , neste ponto, é definida como,

$$\left. \frac{d\vec{q}}{dt} \right|_{t=0} \equiv \vec{q}'(0) = \vec{v}. \quad (\text{B.4})$$

Então, a curvatura  $\kappa$  desta curva é igual ao negativo do produto escalar da aceleração  $\vec{q}''(0)$  com o vetor unitário  $\hat{u}$  (definindo como positiva a curvatura de uma curva convexa),

$$\kappa = -\vec{q}''(0) \cdot \hat{u}. \quad (\text{B.5})$$

Para calcular a curvatura  $\kappa$  da curva  $\partial(\mathbf{D} \cap P) = P \cap \partial\mathbf{D}$  no ponto  $q$ , define-se a origem do sistema de coordenadas no ponto  $q$  e o plano  $xy$  como tangente à  $\partial\mathbf{D}$  em  $q$ . Pelo teorema de função implícita, próximo de  $q$ ,  $\partial\mathbf{D}$  pode ser escrita como a superfície dada por  $z = f(x, y)$  com  $f_x(0,0) = 0$  e  $f_y(0,0) = 0$ , com o sub-índice  $x$  representando  $\partial/\partial x$  e  $y$  representando  $\partial/\partial y$ .

O ponto  $q(t) = (x(t), y(t), z(t))$  percorre a superfície  $\partial\mathbf{D}$ , então  $z(t) = f(x(t), y(t))$ . Diferenciando, temos  $z' = f_x x' + f_y y'$  e  $z'' = f_x x'' + f_y y'' + 2f_{xy} x' y' + f_{xx} (x')^2 + f_{yy} (y')^2$ . Mas como  $x' = -\sin \theta$ ,  $y' = \cos \theta$ , e em  $t = 0$  o ponto  $q$  está na origem  $(0,0,0)$ , então  $f_x = 0$  e  $f_y = 0$ , e portanto  $z'' = f_{xx} \sin^2 \theta - 2f_{xy} \sin \theta \cos \theta + f_{yy} \cos^2 \theta$ .

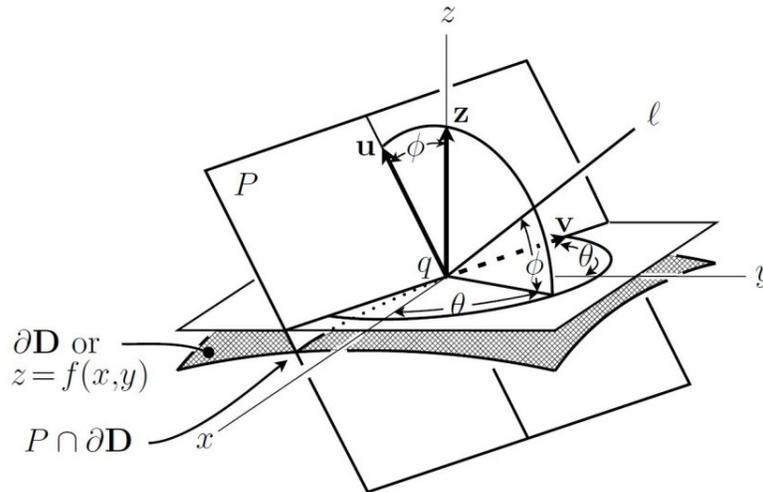


Figura B.2- Sistema de coordenadas local na intersecção  $P \cap \partial\mathbf{D}$  no ponto  $q$  [54]. O esquema representa as notações utilizadas para o cálculo da curvatura local, também mostrando o plano  $P$  com coordenadas esféricas  $\theta$ ,  $\varphi$  e  $r$  e a linha  $l$  perpendicular a  $P$ .

Como  $q''$  percorre o plano  $P$  e os vetores  $\mathbf{v} = (-\sin \theta, \cos \theta, 0)$  e  $\mathbf{u} = (-\cos \theta \sin \varphi, -\sin \theta \sin \varphi, \cos \varphi)$  (esquematisados na Figura B.2), são uma base ortonormal para  $P$ , podemos escrever  $q'' = (q'' \cdot \mathbf{u})\mathbf{u} + (q'' \cdot \mathbf{v})\mathbf{v}$ , e considerando o vetor unitário  $\mathbf{z} = (0,0,1)$ ,  $z'' = q'' \cdot \mathbf{z} = (q'' \cdot \mathbf{u})(\mathbf{u} \cdot \mathbf{z})$  (uma vez que  $\mathbf{v} \cdot \mathbf{z} = 0$ ). Então a curvatura  $\kappa$  da curva  $\partial(\mathbf{D} \cap P)$  no ponto  $q$  fica:

$$\kappa = -q'' \cdot \mathbf{u} = -\frac{(q'' \cdot \mathbf{z})}{(\mathbf{u} \cdot \mathbf{z})}, \quad (\text{B.6a})$$

$$= -\frac{(f_{xx} \sin^2 \theta - 2f_{xy} \sin \theta \cos \theta + f_{yy} \cos^2 \theta)}{\cos \varphi}, \quad (\text{B.6b})$$

$$= -\frac{1}{\cos \varphi} (a + b \cos(2\theta + c)), \quad (\text{B.6c})$$

onde  $a = (f_{xx} + f_{yy})/2$ ,  $b = \sqrt{f_{xy}^2 + (f_{yy} - f_{xx})^2/4}$  e  $c = \tan^{-1}[2f_{xy}/(f_{xx} - f_{yy})]$ .

O fato de a curvatura variar com  $\varphi$  por um fator de  $1/\cos \varphi$  é o teorema de *Meusnier* da geometria diferencial clássica.

O menor e o maior valor de  $\kappa$  são chamados de curvaturas principais, e por definição a sua soma é a curvatura média,  $\mathcal{K}$ , no ponto  $q$ . Da equação (B.6c), obtém-se que:

$$\mathcal{K} = -(f_{xx} + f_{yy}) = -2a. \quad (\text{B.7})$$

Então a integral da curvatura fica:

$$2 \int_P \left( \int_{\partial(\mathbf{D} \cap P)} \kappa dl \right) dV = 2 \int_{\varphi=-\pi/2}^{\pi/2} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{r=-\infty}^{\infty} \left( \int_{\partial(\mathbf{D} \cap P)} \kappa dl \right) dr \frac{1}{2\pi} d\theta \cos \varphi d\varphi, \quad (\text{B.8a})$$

$$= 2 \int_{\varphi=-\pi/2}^{\pi/2} \int_{\theta=0}^{\pi} \left( \int_{\partial \mathbf{D}} \kappa \sin \gamma dA \right) \frac{1}{2\pi} d\theta \cos \varphi d\varphi, \quad (\text{B.8b})$$

$$= \int_{\partial \mathbf{D}} \left( 2 \int_{\varphi=-\pi/2}^{\pi/2} \int_{\theta=0}^{\pi} \kappa \sin \gamma \frac{1}{2\pi} d\theta \cos \varphi d\varphi \right) dA, \quad (\text{B.8c})$$

onde a equação (B.8a) introduz as coordenadas esféricas no plano  $P$ , a equação (B.8b) faz uma troca de variáveis onde  $l$  e  $r$  são substituídas por uma variável bidimensional na superfície  $\partial \mathbf{D}$ ,  $dl dr = \sin \gamma dA$ , onde  $\gamma$  é o ângulo entre a linha  $l$  determinada por  $\theta$  e  $\varphi$  e  $dA$  é um elemento da superfície  $\partial \mathbf{D}$ , e a equação (B.8c) apenas rearranja os termos.

Considerando agora apenas o termo em parênteses na equação (B.8c), é conveniente mudar o sistema de coordenadas para melhor se adaptar a  $dA$ , para transcorrer um procedimento similar ao feito anteriormente para calcular curvatura em uma curva, mas agora com o ponto  $\vec{q}$  sobre a superfície  $dA$ . Neste sistema,  $\sin \gamma = \cos \varphi$  (ver Figura B.2), o que é conveniente para os cálculos, como segue:

$$2 \int_{\varphi=-\pi/2}^{\pi/2} \int_{\theta=0}^{\pi} \kappa \sin \gamma \frac{1}{2\pi} d\theta \cos \varphi d\varphi = \frac{1}{\pi} \int_{\varphi=-\pi/2}^{\pi/2} \int_{\theta=0}^{\pi} \kappa \cos^2 \varphi d\theta d\varphi, \quad (\text{B.9a})$$

$$= -\frac{1}{\pi} \int_{\varphi=-\pi/2}^{\pi/2} \int_{\theta=0}^{\pi} \frac{\mathbf{1}}{\cos \varphi} (a + b \cos(2\theta + c)) \cos^2 \varphi d\theta d\varphi, \quad (\text{B.9b})$$

$$= -\frac{1}{\pi} \int_{\varphi=-\pi/2}^{\pi/2} \pi a \cos \varphi d\varphi = -2a = \mathcal{K}, \quad (\text{B.9c})$$

onde na igualdade da equação (B.9a) foi utilizado que  $\sin \gamma = \cos \varphi$ , na da equação (B.9b) foi usada a equação (B.6c) e para obter a equação (B.9c) foi

feita a integração com respeito à  $\theta$ , depois em relação à  $\varphi$  e, então, utilizada a relação (B.7).

O que significa que o primeiro termo da equação integral (B.3) é igual à integral de superfície da curvatura média  $\mathcal{K}$ ,

$$2 \int_P \left( \int_{\partial(\mathbf{D} \cap P)} \kappa dl \right) dV = \int_{\partial \mathbf{D}} \mathcal{K} dA. \quad (\text{B.10})$$

O primeiro termo do lado direito da equação (B.3), resolvendo a integral de volume em coordenadas esféricas com a mesma definição feita anteriormente torna-se:

$$2 \cdot 2\pi \int_P \chi(\mathbf{D} \cap P) dV = 2 \cdot 2\pi \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \int_0^{\pi} \left( \int_{-\infty}^{\infty} \chi(\mathbf{D} \cap P) dr \right) \frac{1}{2\pi} d\theta \cos \varphi d\varphi, \quad (\text{B.11a})$$

$$= 2\pi \cdot \left( 2 \int_{\varphi=-\pi/2}^{\pi/2} \int_{\theta=0}^{\pi} E_l(\mathbf{D}) \frac{1}{2\pi} d\theta \cos \varphi d\varphi \right), \quad (\text{B.11b})$$

$$= 2\pi \mathcal{L}(\mathbf{D}), \quad (\text{B.11c})$$

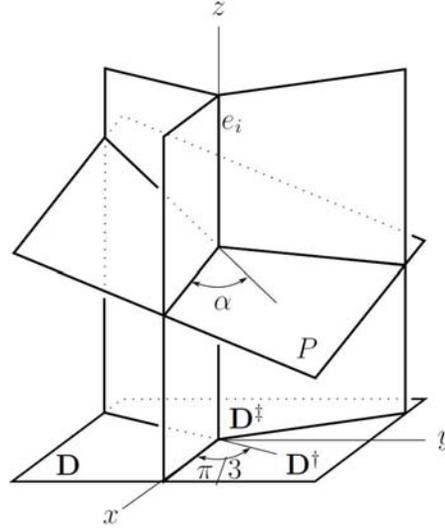
onde a primeira igualdade utilizou a definição de elemento de volume  $dV$  em coordenadas esféricas, a segunda utilizou a definição de largura de Euler  $E_l(\mathbf{D}) \equiv \int_p \chi(l_p^\perp \cap \mathbf{D}) dp$  e a terceira igualdade seguiu da definição de largura média  $\mathcal{L}(\mathbf{D})$ , que é duas vezes a largura de Euler mediada sobre todas as linhas  $l$  que passam pela origem.

O último termo da equação (B.3) é a integral sobre todos os planos  $P$  da soma dos ângulos  $\alpha_i[\partial(\mathbf{D} \cap P)]$  que ocorrem quando o plano  $P$  intersecta um dos lados  $e_i(\mathbf{D})$  de um domínio tridimensional  $\mathbf{D}$  (veja Figura B.3). Tomando um elemento de comprimento  $dl$  no lado  $e_i(\mathbf{D})$ , a integral pode ser tratada como a soma sobre todos os ângulos  $\alpha_i[\partial(\mathbf{D} \cap P)]$  que ocorrem em  $dl$  integrados sobre todos os elementos  $dl$  que ocorrem no lado  $e_i(\mathbf{D})$  e somado sobre todos os  $n$  lados. Assim,

$$2 \int_P \sum_i \alpha_i[\partial(\mathbf{D} \cap P)] dV = \sum_{i=1}^n \int_{e_i(\mathbf{D})} \sum_{i'} \alpha_{i'}[\partial(\mathbf{D} \cap P)] dl, \quad (\text{B.12a})$$

$$= \sum_{i=1}^n \int_{e_i(\mathbf{D})} W dl, \quad (\text{B.12b})$$

com a quantidade  $Wdl$  definida pela soma sobre todos os ângulos  $\alpha_i[\partial(\mathbf{D} \cap P)]$  que ocorrem em  $dl$ .



**Figura B.3 – Intersecção entre um plano  $P$  e um lado  $e_i(\mathbf{D})$  [54]. No plano perpendicular ao lado  $e_i$  o ângulo externo percorrido é igual a  $\pi/3$  para o equilíbrio das tensões associadas às faces, já em um plano  $P$  qualquer o ângulo externo  $\alpha$  não é sempre o mesmo, mas sim uma função de  $\theta$  e  $\varphi$ .**

Escolhendo o sistema de coordenadas tal que a origem esteja no elemento  $dl$  e o plano  $xy$  seja o plano perpendicular ao lado  $e_i(\mathbf{D})$ , no qual o ângulo externo é igual a  $\pi/3$ , o que torna o eixo  $z$  paralelo a  $e_i(\mathbf{D})$  em  $dl$ . Tomando  $dl$  como a hipotenusa de um triângulo retângulo no qual  $dr$  é o cateto adjacente ao ângulo  $\varphi$ , então  $dr = |\sin \varphi| dl$ , e como os ângulos  $\alpha_i[\partial(\mathbf{D} \cap P)]$  dependem do ângulo do plano  $P$ ,  $\alpha_i[\partial(\mathbf{D} \cap P)] = \alpha$ . Desta maneira,

$$Wdl = 2 \int_{\varphi=-\pi/2}^{\pi/2} \int_{\theta=0}^{\pi} \alpha(\theta, \varphi) dr \frac{1}{2\pi} d\theta \cos \varphi d\varphi, \quad (\text{B.13a})$$

$$= dl \frac{1}{\pi} \int_{\varphi=-\pi/2}^{\pi/2} \int_{\theta=0}^{\pi} \alpha(\theta, \varphi) d\theta |\sin \varphi| \cos \varphi d\varphi, \quad (\text{B.13b})$$

então,

$$W = \frac{1}{\pi} \int_{\varphi=-\pi/2}^{\pi/2} \int_{\theta=0}^{\pi} \alpha(\theta, \varphi) d\theta |\sin \varphi| \cos \varphi d\varphi. \quad (\text{B.14})$$

Considerando os dois outros domínios do lado  $e_i(\mathbf{D})$  que contém  $dl$ ,  $\mathbf{D}^\dagger$  e  $\mathbf{D}^\ddagger$ , conforme Figura B.3, sendo que cada um tem o ângulo externo de

determinado de maneira similar, sendo que a soma dos três ângulos é  $\pi$ , uma vez que  $\mathbf{D} \cap P$ ,  $\mathbf{D}^\dagger \cap P$  e  $\mathbf{D}^\ddagger \cap P$  compreendem toda a região de  $P$  próxima a  $dl$ ,

$$\alpha(\theta, \varphi) + \alpha^\dagger(\theta, \varphi) + \alpha^\ddagger(\theta, \varphi) = \pi. \quad (\text{B.15})$$

Todos os três domínios são equivalentes, uma vez que rotações de  $120^\circ$  em torno do eixo  $z$  não alteram a forma da região próxima a  $dl$ , sendo assim, todos terão o mesmo valor de  $W$ . Portanto,

$$3W = \frac{1}{\pi} \int_{\varphi=-\pi/2}^{\pi/2} \int_{\theta=0}^{\pi} \pi d\theta |\sin \varphi| \cos \varphi d\varphi, \quad (\text{B.16a})$$

$$= \int_{\theta=0}^{\pi} d\theta \int_{\varphi=-\pi/2}^{\pi/2} |\sin \varphi| \cos \varphi d\varphi = \pi. \quad (\text{B.16b})$$

Demonstrado que  $W = \pi/3 = (1/6)2\pi$ , e a equação (B.12b) então fica:

$$2 \int_P \sum_i \alpha_i [\partial(\mathbf{D} \cap P)] dV = \sum_{i=1}^n \int_{e_i(\mathbf{D})} W dl = 2\pi \frac{1}{6} \sum_{i=1}^n \int dl, \quad (\text{B.17a})$$

$$2 \int_P \sum_i \alpha_i [\partial(\mathbf{D} \cap P)] dV = 2\pi \frac{1}{6} \sum_{i=1}^n e_i(\mathbf{D}). \quad (\text{B.17b})$$

Termo a termo a equação integral (B.3) reduz-se à equação integral da curvatura:

$$2 \int_P \left( \int_{\partial(\mathbf{D} \cap P)} \kappa dl \right) dV = \int_{\partial \mathbf{D}} \mathcal{K} dl, \quad (\text{B.18a})$$

$$2 \cdot 2\pi \int_P \chi(\mathbf{D} \cap P) dV = 2\pi \mathcal{L}(\mathbf{D}), \quad (\text{B.18b})$$

$$2 \int_P \sum_i \alpha_i [\partial(\mathbf{D} \cap P)] dV = 2\pi \frac{1}{6} \sum_{i=1}^n e_i(\mathbf{D}), \quad (\text{B.18c})$$

provando a equação,

$$\int_{\partial \mathbf{D}} \mathcal{K} dl = 2\pi \left( \mathcal{L}(\mathbf{D}) + \frac{1}{6} \sum_{i=1}^n e_i(\mathbf{D}) \right), \quad (\text{B.19})$$

a qual diz que a integral de curvatura  $\int_{\partial \mathbf{D}} \mathcal{K} dl$  e a medida associada com os lados  $(2\pi/6) \sum_{i=1}^n e_i(\mathbf{D})$  podem ser adicionadas para formar uma única quantidade conceitual e calculável  $2\pi \mathcal{L}(\mathbf{D})$ .

## Euler Característico em Espumas

A relação topológica conhecida como *número de Euler* ou *Euler Característico*, como já foi dito, é dado pela equação (B.2).

Para espumas secas bidimensionais o número de Euler é 1,  $\chi = 1$ , e valem as seguintes relações:  $F = N_{bolhas}$ ; como cada vértice junta 3 bolhas, então  $V = N_{bolhas} \langle n \rangle / 3$ , onde  $n$  representa o número de vizinhos; e cada aresta separa 2 bolhas, ou seja,  $E = N_{bolhas} \langle n \rangle / 2$ . Além do mais, um plano bidimensional representa apenas uma face, logo:

$$\frac{\langle n \rangle}{3} N_{bolhas} - \frac{\langle n \rangle}{2} N_{bolhas} + N_{bolhas} = 1, \quad (\text{B.20})$$

ou, rearranjando os termos,

$$N_{bolhas} \left( 1 - \frac{\langle n \rangle}{6} \right) = 1. \quad (\text{B.21})$$

No limite termodinâmico, definido pelo número de bolhas tendendo a infinito  $N_{bolhas} \rightarrow \infty$ , de acordo com a equação (B.21), para valer a igualdade, o termo entre parênteses deve tender a zero, ou seja, o número médio de lados das bolhas tende a seis,  $\langle n \rangle \rightarrow 6$ .

Este resultado é válido para qualquer distribuição topológica desde que a espuma seja suficientemente grande para se considerá-la no limite termodinâmico. O caso de uma distribuição uniforme a espuma assume a forma de uma rede tipo favo de mel (*honeycomb*), como na Figura 2.13 da seção 2.2.2.

## APÊNDICE C – Lei de Fick

Esta lei, que governa o transporte de massas dentro de um meio difusivo, foi obtida empiricamente pelo fisiologista *Adolf Fick* no ano de 1855 [149] analisando as relações entre as concentrações e os fluxos de sal enquanto este difundia entre dois reservatórios conectados através de tubos com água.

Em sua primeira lei, Fick relaciona o fluxo difusivo com o campo de concentração postulando que o fluxo vai de regiões com altas concentrações para regiões de baixas concentrações e que a magnitude deste fluxo é proporcional ao gradiente de concentração. Esta lei é matematicamente expressa como:

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = -D(\vec{r}, t)\vec{\nabla}C(\vec{r}, t), \quad (\text{C.1})$$

onde  $D(\vec{r}, t)$  é a difusividade característica do soluto na matriz solvente. Tipicamente, a difusividade é constante e isotrópica. Porém, em algumas matrizes sólidas com características específicas, são observadas direções preferenciais para a difusão.

A segunda lei de Fick, que descreve como o campo de concentração evolui, pode ser derivada a partir da primeira lei se considerar também a equação de balanço de massas, a qual diz que a variação temporal na concentração é igual ao negativo da variação espacial do fluxo de massa, ou seja,

$$\frac{\partial C(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t). \quad (\text{C.2})$$

Portanto, a segunda lei, em sua forma mais geral, é escrita

$$\frac{\partial C(\vec{r}, t)}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot [D(\vec{r}, t)\vec{\nabla}C(\vec{r}, t)]. \quad (\text{C.3})$$

Para sistemas difusivos fluidos o meio é isotrópico e comumente esta lei é simplificada, tornando-se

$$\frac{\partial C(\vec{r}, t)}{\partial t} = D\nabla^2 C(\vec{r}, t). \quad (\text{C.4})$$

Uma dedução alternativa para esta segunda lei de Fick consiste em considerar as partículas de um meio difusivo como um conjunto de caminhantes aleatórios regidos pela conservação de massas e de

probabilidades. A concentração de partículas na posição  $\vec{r} \equiv (x, y, z)$  após transcorrido um intervalo de tempo  $\Delta t$  deve ser igual a concentração no instante anterior, somada a concentração na vizinhança vezes a probabilidade de permutação das partículas da vizinhança para a posição  $\vec{r}$ , menos a concentração em  $\vec{r}$  vezes a probabilidade de permutação das partículas na posição  $\vec{r}$  para a vizinhança, ou seja,

$$C(x, t + \Delta t) = C(x, t) + \sum_{x'} [C(x', t)\mathcal{W}(x' \rightarrow x) - C(x, t)\mathcal{W}(x \rightarrow x')]\Delta t, \quad (\text{C.5})$$

onde  $\mathcal{W}(x \rightarrow x')$  é a taxa de probabilidade de transição das partículas na posição  $x$  para a posição  $x'$ , ou seja, a probabilidade desta transição acontecer em um intervalo de tempo  $\Delta t$ , e a soma é feita sobre toda a vizinhança.

É conveniente considerar inicialmente o problema unidimensional e em seguida generalizá-lo para dimensões maiores uma vez que, vetorialmente, cada direção pode ser tratada de maneira independente. Portanto, matematicamente a equação mestra pode ser escrita como:

Para um caminhante aleatório com passo fixo igual a  $\Delta x$ , e sem direção preferencial para a difusão, a taxa  $\mathcal{W}(x \rightarrow x \pm \Delta x)$  é igual à taxa  $\mathcal{W}(x \pm \Delta x \rightarrow x)$  e independente da posição. Portanto, e por ser uma taxa, esta representa a probabilidade de troca por unidade de tempo,  $\mathcal{W} \equiv p_t/\Delta t$ . Definindo a variação na concentração como  $\Delta C(x, t) \equiv C(x, t + \Delta t) - C(x, t)$ , e lembrando que cada posição tem duas direções para a troca, cada direção tem metade da probabilidade de transição, e a equação mestra fica então dada por:

$$\frac{\Delta C(x, t)}{\Delta t} = \frac{p_t \Delta x^2}{2\Delta t} \left[ \frac{C(x + \Delta x, t) + C(x - \Delta x, t) - 2C(x, t)}{\Delta x^2} \right], \quad (\text{C.6})$$

onde foi convenientemente multiplicado e dividido o lado direito da equação por  $\Delta x^2$ , uma vez que, no limite em que o passo tende a zero,  $\Delta x^2 \rightarrow 0$  e a relação entre colchetes se torna a definição de derivada espacial de segunda ordem.

Então, nos limites em que  $\Delta x^2 \rightarrow 0$  e que  $\Delta t \rightarrow 0$ , tal que a razão  $\Delta x^2/\Delta t$  tende a uma constante, o coeficiente de difusividade do sistema é

justamente definido por  $D \equiv \lim_{\substack{\Delta x^2 \rightarrow 0 \\ \Delta t \rightarrow 0 \\ \Delta x^2/\Delta t \rightarrow cte}} \left[ \frac{p_t \Delta x^2}{2\Delta t} \right]$ , e a equação mestra torna-se:

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2}. \quad (\text{C.7})$$

Este é exatamente a segunda lei de Fick em uma dimensão e, como já mencionado, facilmente generalizável para a equação (C.4).

## APÊNDICE D – Condição de Gibbs-Thomson

Vamos começar construindo um formalismo termodinâmico para transformações que ocorrem à temperatura e pressão constantes, nos quais a estabilidade relativa é determinada pela energia livre de Gibbs do sistema  $G$ . Esta é definida como

$$G = H - TS, \quad (\text{D.1})$$

onde  $H$  é a entalpia,  $T$  a temperatura, e  $S$  a entropia de um sistema. A entalpia é a medida do calor contido no sistema e é dada por:

$$H = E + pV, \quad (\text{D.2})$$

onde  $E$  é a energia interna do sistema,  $p$  a pressão em que se encontra o sistema, e  $V$  o volume do sistema.

O critério de estabilidade de um sistema é que sua energia livre não esteja variando, isto é,  $dG = 0$ . Porém este critério pode determinar pontos *estáveis*  $d^2G > 0$  e *instáveis*  $d^2G < 0$ . Dentre os pontos estáveis, o que representa o menor valor para a energia livre  $G$  é o ponto de estabilidade absoluta, enquanto que os outros, caso existam, são chamados *metaestáveis*.

### Sistemas com Muitas Componentes

Para um sistema homogêneo com  $k$  substâncias diferentes, a energia livre de Gibbs pode ser considerada uma função de  $T$ ,  $p$ ,  $n_1, n_2, \dots, n_k$ , onde  $n_i$  é a quantidade da substância  $i$  no sistema. O diferencial total de  $G$  é,

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_i} dp + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j} dn_i, \quad (\text{D.3})$$

onde o subscrito  $n_i$  indica que a quantidade de todas as substâncias são constantes, e  $n_j$  indica que apenas a substância  $i$  está variando em quantidade, enquanto as outras permanecem constantes. Fica claro identificar,

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_i}, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_i} \quad e \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j}, \quad (\text{D.4})$$

com  $\mu_i$  representando o *potencial químico* da  $i$ -ésima componente. Esta definição mostra que o potencial químico de uma componente em uma mistura homogênea é igual a razão da variação na energia livre  $G$  diante de uma

variação infinitesimal na quantidade desta componente. E por ser a razão entre duas propriedades *extensivas* do sistema, o potencial químico é propriedade *intensiva*.

Supondo que a temperatura e a pressão de um sistema possam variar sem alterar as quantidades das componentes, ou seja, se as relativas frações das quantidades não variarem, de acordo com a equação (D.4), a energia  $G$  pode ser escrita como a soma das contribuições das componentes,

$$G = \sum_{i=1}^k \mu_i n_i. \quad (\text{D.5})$$

As relações de Maxwell podem ser obtidas a partir das relações (D.4) e escritas como,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = -\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{T,n_i,n_j} \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n_i,n_j}. \quad (\text{D.6})$$

### Misturas de Gases Ideais

Usando a equação dos gases ideais  $p_i V = n_i RT$ , válido para misturas *ideais* em que as componentes não interagem entre si, obtém-se o potencial químico,

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln\left(\frac{p_i}{p^0}\right), \quad (\text{D.7})$$

onde  $p_i$  é a pressão parcial,  $p^0$  é a pressão padrão e  $\mu_i^0$  é o potencial químico padrão do gás puro  $i$  a pressão  $p^0$ . A pressão parcial é definida por

$$p_i \equiv \chi_i p, \quad (\text{D.8})$$

onde  $\chi_i$  é a fração molar da componente  $i$  e  $p$  é a pressão total do sistema. A soma das pressões parciais das componentes da mistura é a pressão total, ou seja,

$$p_1 + p_2 + \dots + p_k = (\chi_1 + \chi_2 + \dots + \chi_k)p \equiv P, \quad (\text{D.9})$$

e  $\sum_{i=1}^k \chi_i = 1$ .

Assim, o potencial químico pode ser escrito como:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln\left(\frac{\chi_i p}{p^0}\right). \quad (\text{D.10})$$

Para a componente pura  $\mu_i^*$ , isto é, quando  $\chi_i = 1$ , temos

$$\mu_i^* = \mu_i^0 + RT \ln\left(\frac{p}{p^0}\right), \quad (\text{D.11})$$

de modo que  $\mu_i$  pode ser escrito em termos de  $\mu_i^*$  como,

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \chi_i. \quad (\text{D.12})$$

Esta equação define uma mistura ideal. A energia livre de Gibbs (D.5) fica então dada por

$$G = \sum_{i=1}^k \mu_i n_i = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i^* + RT \sum_{i=1}^k n_i \ln \chi_i. \quad (\text{D.13})$$

Esta forma para  $G$  deixa explícito que é composta pelas energias das componentes separadas  $G_s$  mais um termo por inerente à mistura  $\Delta G_{mix}$ ,

$$G = G_s + \Delta G_{mix}, \quad (\text{D.14})$$

com

$$G_s = \sum_{i=1}^k \chi_i G_i = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i^*, \quad \text{e} \quad \Delta G_{mix} = RT \sum_{i=1}^k n_i \ln \chi_i. \quad (\text{D.15})$$

A entropia e a entalpia, a partir da forma (D.13) obtida para energia livre de Gibbs, para misturas ideais são escritas

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} = \sum_{i=1}^k n_i \bar{S}_i^* - R \sum_{i=1}^k n_i \ln \chi_i, \quad (\text{D.16a})$$

$$H = G + TS = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} = \sum_{i=1}^k n_i \bar{H}_i^*, \quad (\text{D.16b})$$

onde  $\bar{S}_i^* = \left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial T}\right)_{p,n_i}$  é a entropia parcial e  $\bar{H}_i^* = \mu_i^* + T\bar{S}_i^*$  é entalpia parcial para a componente pura. Para o sistema homogêneo composto, a entropia e a entalpia da mistura são identificadas por,

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^k n_i \ln \chi_i, \quad \text{e} \quad \Delta H_{mix} = 0. \quad (\text{D.17})$$

Assim, para misturar as componentes, a energia  $G$  apenas é acrescida em entropia, ou seja, apenas aumenta a desordem, já que não há variação no calor do sistema para fazer uma mistura ideal.

### Matrizes Sólidas

Assumindo que as moléculas das diferentes componentes são aproximadamente do mesmo tamanho, o sistema pode ser representado por uma rede quadrada onde os pontos da rede representam as posições dos centros de massa das moléculas. Se as duas fases são líquidas, então existe uma incerteza espacial associada a cada posição na rede. Naturalmente, esta

é uma aproximação, já que os líquidos têm um "volume livre" e, conseqüentemente, são menos densos que os sólidos.

Considerando que a expressão para  $G$ , dada em (D.14), também é válida para sólidos e líquidos, o termo decorrente da mistura  $\Delta G_{mix}$  pode ser escrito como,

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} + T\Delta S_{mix}, \quad (D.18)$$

onde identificam-se,

$$\Delta H_{mix} = H - H_S, \text{ e } \Delta S_{mix} = S - S_S. \quad (D.19)$$

Considerando uma solução ideal, então não há calor trocado para criar a mistura entre as fases puras, ou seja,  $\Delta H_{mix} = 0$ , e o termo de energia decorrente da mistura é resultado apenas da entropia deste processo,  $\Delta S_{mix}$ . Esta entropia pode ser resultado de duas contribuições, uma térmica  $S_{term}$  e uma configuracional  $S_{conf}$ .

Para sistemas em que não há variação de volume ou de calor durante o processo de mistura, a entropia é determinada apenas pela contribuição configuracional. Em termodinâmica estatística, a equação de Boltzmann dá uma expressão para a entropia, que pode ser obtida pela medida do número de estados configuracionais acessíveis ao sistema,  $\Omega$ ,

$$S = k_B \ln \Omega, \quad (D.20)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann.

A entropia para o sistema com as fases puras segregadas é nula, pois há apenas uma configuração distinta para cada fase, ou seja,  $\Omega_i = 1$  para  $\forall i$  e, por consequência,  $S_S = k_B \sum_{i=1}^k \ln 1 = 0$ , logo  $\Delta S_{mix} = S_T$ .

O número de permutações para  $N$  partículas distribuídas entre  $k$  componentes,  $N = \sum_{i=1}^k N_i$ , cada uma com  $N_i$  moléculas idênticas, é dado por:

$$\Omega_s = \frac{(\sum_{i=1}^k N_i)!}{N_1! N_2! \dots N_k!}. \quad (D.21)$$

Com isso, a entropia então torna-se,

$$S_S = k_B \ln \left( \sum_{i=1}^k N_i \right)! - k_B \sum_{i=1}^k \ln N_i!. \quad (D.22)$$

Usando a aproximação de *Stirling* ( $\ln N! \cong N \ln N - N$ ) para eliminar os fatoriais,

$$\frac{S_s}{k_B} = \left( \sum_{i=1}^k N_i \right) \ln \left( \sum_{i=1}^k N_i \right) - \sum_{i=1}^k N_i - \sum_{i=1}^k N_i \ln N_i + \sum_{i=1}^k N_i. \quad (\text{D.23})$$

Rearranjando os termos e substituindo  $\sum_{i=1}^k N_i = N$ , a entropia

$$S_s = -k_B \sum_{i=1}^k N_i \ln \left( \frac{N_i}{N} \right) = -R \sum_{i=1}^k n_i \ln \chi_i = \Delta S_{mix}, \quad (\text{D.24})$$

onde  $n_i = N_i/N_a$ , é o número de mols do  $i$ -ésimo componente,  $R = k_B N_a$  é a constante dos gases e  $N_a$  é o número de Avogadro ( $N_a \approx 6.023 \times 10^{23}$  átomos/mol). Esta equação para  $\Delta S_{mix}$  é obtida para arranjo cristalino de moléculas e é igual à equação (D.17) para misturas de gases ideais.

Portanto, para soluções ideais ( $\Delta H_{mix} = 0$ ) de  $k$  componentes, a energia livre é a mesma para gases, para sólidos e, por uma boa base de referência, para líquidos,

$$\Delta G_{mix} = G - G_s = -RT \sum_{i=1}^k n_i \ln \chi_i. \quad (\text{D.25})$$

Em termos dos potenciais químicos das componentes, (D.25) fica:

$$\sum_{i=1}^k \mu_i n_i - \sum_{i=1}^k \mu_i^* n_i = RT \sum_{i=1}^k n_i \ln \chi_i, \quad (\text{D.26})$$

e identifica-se o potencial químico da  $i$ -ésima componente em termos do potencial químico da componente pura e da fração desta no sistema, isto é,

$$\mu_i = \mu_i^* - RT \ln \chi_i. \quad (\text{D.27})$$

Este é a mesma expressão obtida para o potencial químico em misturas ideais. Logo, a fração  $\chi_i$  da  $i$ -ésima componente em misturas homogêneas sólidas, líquidas ou gasosas apenas depende da temperatura do sistema e da variação entre os potenciais químicos da fase pura e da componente em uma mistura,  $\Delta \mu_i^{mix} \equiv \mu_i - \mu_i^*$ :

$$\chi_i = e^{-\left(\frac{\Delta \mu_i^{mix}}{RT}\right)}. \quad (\text{D.28})$$

A concentração da componente  $i$  em uma mistura homogênea é obtida pelo produto entre o número de mols e a fração de massa que esta representa,  $C_i = n_i \chi_i$ .

## Sistemas Não-Homogêneos

Sistemas não-homogêneos são sistemas que apresentam domínios de partículas segregadas da mistura de componentes. A energia livre de Gibbs é acrescida de mais um termo relativo à não-homogeneidade:

$$G^{NH} = \sum_{i=1}^k \sum_{l=1}^{np_i} \gamma_l^i A_l^i, \quad (D.29)$$

onde  $np_i$  é o número de domínios da  $i$ -ésima componente,  $\gamma_l^i$  é a energia de interface entre o domínio e a matriz homogênea e  $A_l^i$  é a área superficial do precipitado (que para sistemas em  $2d$  é substituído pelo seu perímetro  $P_l^i$ ).

O diferencial  $dG^{NH}$  é, assim,

$$dG^{NH} = SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \left( \mu_i dn_i + \sum_{l=1}^{np_i} \gamma_l dA_l^i \right). \quad (D.30)$$

Os domínios podem se expandir ou se contrair, o que resulta em  $dA_l^i \neq 0$ . A variação no potencial químico através da interface entre as fases dada pela a variação entre os potenciais químicos da fase pura e da componente em uma mistura homogênea,  $\Delta\mu_i^{mix}$ , acrescida da contribuição decorrente da variação no tamanho deste precipitado  $\Delta\mu_i^{NH}$ .

A variação na energia livre  $G^{NH}$  pode ser analisada como decorrente de uma transferência infinitesimal de moléculas do domínio para o meio, o que acarreta uma variação no potencial químico da  $i$ -ésima. Caso  $T$ ,  $p$  e  $n_j$  se mantiverem constantes, temos

$$dG^{NH} = \gamma_l^i dA_l^i = \Delta\mu_i^{NH} dn_i. \quad (D.31)$$

Supondo agora que a energia de interface seja constante ao longo desta interface e que os precipitados têm simetria radial (esferas em  $3d$  e círculos em  $2d$ ), seguem as relações:

$$dA_l^i = 8\pi r_l^i dr_l^i, \quad \text{e} \quad dn_i = \frac{dV_l^i}{V_m^i} = \frac{4\pi r_l^{i2}}{V_m^i} dr_l^i \quad \text{em 3 dimensões}, \quad (D.32a)$$

$$dP_l^i = 2\pi dr_l^i, \quad \text{e} \quad dn_i = \frac{dA_l^i}{A_m^i} = \frac{2\pi r_l^i}{A_m^i} dr_l^i \quad \text{em 2 dimensões}, \quad (D.32b)$$

onde  $V_m^i$  é o volume molar da componente  $i$  no precipitado, e  $A_m^i$  é o análogo bidimensional. Portanto, a contribuição para o potencial químico decorrente da variação no tamanho deste precipitado é dada por:

$$\Delta\mu_i^{NH} = \frac{2\gamma^i V_m^i}{r_l^i} \quad \text{em 3 dimensões,} \quad (\text{D.33a})$$

$$\Delta\mu_i^{NH} = \frac{\gamma^i A_m^i}{r_l^i} \quad \text{em 2 dimensões.} \quad (\text{D.33b})$$

Para uma interface plana,  $r_l^i \rightarrow \infty$ , não há variação no potencial químico resultante da interface, ou seja,  $\Delta\mu_\infty^{NH} = 0$ . Conseqüentemente, a fração  $\chi_i$  próxima a uma interface plana é igual à fração em uma mistura homogênea,

$$\chi_\infty = e^{-\left(\frac{\Delta\mu_i^{mix}}{RT}\right)}. \quad (\text{D.34})$$

E próxima a uma interface com raio de curvatura  $r_l^i$  a fração da componente fica:

$$\chi_{r_l^i} = e^{-\left\{\frac{\Delta\mu_i^{mix}}{RT} + \frac{2\gamma^i V_m^i}{RT r_l^i}\right\}} = \chi_\infty e^{-\left(\frac{2\gamma^i V_m^i}{RT r_l^i}\right)} \quad \text{em 3 dimensões,} \quad (\text{D.35})$$

e

$$\chi_{r_l^i} = \chi_\infty e^{-\left(\frac{\gamma^i A_m^i}{RT r_l^i}\right)} \quad \text{em 2 dimensões.} \quad (\text{D.36})$$

Portanto, a concentração em equilíbrio próxima a interface curva, torna-se:

$$C_{r_l^i} = C_\infty e^{-\left(\frac{2\gamma^i V_m^i}{RT r_l^i}\right)} \quad \text{em 3 dimensões,} \quad (\text{D.37a})$$

$$C_{r_l^i} = C_\infty e^{-\left(\frac{\gamma^i A_m^i}{RT r_l^i}\right)} \quad \text{em 2 dimensões.} \quad (\text{D.37b})$$

Este é o conhecido efeito Gibbs-Thomson, que a solubilidade de uma componente próxima a uma interface com um precipitado é sensível ao tamanho deste precipitado.

Para pequenos valores do expoente se pode expandir a exponencial,

$$C_{r_l^i} = C_\infty \left(1 + \frac{2\gamma^i V_m^i}{RT r_l^i}\right) \quad \text{em 3 dimensões,} \quad (\text{D.38a})$$

$$C_{r_l^i} = C_\infty \left(1 + \frac{\gamma^i A_m^i}{RT r_l^i}\right) \quad \text{em 2 dimensões.} \quad (\text{D.38b})$$

Também conhecido como condição de Gibbs-Thomson, efeito Gibbs-Kelvin ou apenas efeito Kelvin.

## REFERÊNCIAS

- [1] GRIENEISEN, V. A. *Estudo do Estabelecimento de Configurações em Estruturas Celulares*. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre: Instituto de Física da UFRGS, 2004.
- [2] THOMAS, G. L.; DE ALMEIDA, R. M. C.; GRANER, F. Coarsening of three-dimensional grains in crystals, or bubbles in dry foams, tends towards a universal, statistically scale-invariant regime. *Physics Review E*, v. 74, n. 2, p. 021407, Ago. 2006.
- [3] UNIVERSITY OF CAMBRIDGE. Department of Engineering. Disponível em: < <http://www-diva.eng.cam.ac.uk/energy/acoustics/metalfoam.html> >. Acesso em: 02 Abr. 2010.
- [4] iMECHANICA. Explosion Engineering Discussion Blog. Disponível em: < <http://imechanica.org/node/2979> >. Acesso em: 02 Abr. 2010.
- [5] LEHNINGER A. L. *Principles of Biochemistry*. 4. ed. New York: Sarvier. 2005, 1202 p.
- [6] CHOCOLATE MOUSSE RECIPE. Disponível em: < <http://chocolatemousserecipe.wordpress.com/2007/08/20/chocolate-mousse-recipe-chocolate-hazelnut-mousse> >. Acesso em: 02 Abr. 2010.
- [7] SAPO SAÚDE. Disponível em: < <http://saude.sapo.pt/artigos/?id=685221> >. Acesso em: 29 Set. 2010.
- [8] CATPUMPS. Unidades de combate ao fogo. Disponível em: < <http://www.catpumps.com/foam> >. Acesso em 02 Abr. 2010.
- [9] BERGE, B.; SIMON, A. J.; LIBCHABER, A. Dynamics of Gás-Bubbles in Monolayers. *Physical Review A*, v. 41, n. 12, p. 6893-6900, Jun. 1990.
- [10] UNIVERSITY OF COLORADO. CU-Boulder Supercomputer Simulation Of Universe Expected To Help In Search For Missing Matter. Disponível em: < <http://www.colorado.edu/news/releases/2007/478.html> >. Acesso em: 02 Abr. 2010.
- [11] WEAIRE, D.; HUTZLER, S. *The Physics of Foams*. New York: Oxford University Press. 2001. 264 p.
- [12] GLAZIER, JAMES ALEXANDER, *Dynamics of Cellular Patterns*. Ph.D. Thesis. Chicago: University of Chicago, 1989.
- [13] SAINT-JALMES, A. Physical Chemistry in Foam Drainage and Coarsening. *Soft Matter*, v. 2, n. 10, p. 836-849, Out. 2006.
- [14] MARCO MANCINI. Hele-shaw cell. Disponível em: < [http://man74cio.kelio.org/PAGE\\_ING/index-2d\\_foam.html](http://man74cio.kelio.org/PAGE_ING/index-2d_foam.html) >. Acesso em:

03 Abr. 2010.

- [15] DURIAN RESEARCH GROUP. The Physics of Foams, Fluids and Granular Systems. Disponível em: < <http://www.physics.upenn.edu/duriangroup/klebert.htm> >. Acesso em: 03 Abr. 2010.
- [16] VON NEUMANN, J. Shape of Metal Grains. In: *Metal Interfaces*, Cleveland: American Society for Metals. p. 108, 1952.
- [17] MULLINS, W. W. 2-Dimensional Motion of Idealized Grain Boundaries. *Journal of Applied Physics*, v. 27, n. 8, p. 900-904, 1956.
- [18] MULLINS, W. W. The Statistical Self-Similarity Hypothesis in Grain-Growth and Particle Coarsening. *Journal of Applied Physics*, v. 59, n. 4, p. 1341-1349, Fev. 1986.
- [19] MULLINS, W. W. On Idealized 2 Dimensional Grain-Growth. *Scripta Metallurgica*, v. 22, n. 9, p. 1441-1444, Set. 1988.
- [20] OSTWALD, W. *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*. Alemanha: Leipzig. v. 2, parte 1, 1896.
- [21] OSTWALD, W. Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 34, p. 495, 1900.
- [22] OSTWALD, W. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, p. 37-385, 1901.
- [23] OSTWALD, W. *Analytisch Chemie*. 3. ed., Engelmann: Leipzig, 1901.
- [24] LIFSHITZ, M.; SLYOZOV, V. V. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, v. 35, p. 479, 1958.
- [25] LIFSHITZ, M.; SLYOZOV, V. V. The Kinetics of Precipitation from Supersaturated Solid Solutions. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 19, p. 35-50, 1961.
- [26] WAGNER, C. Theorie der Alterung von Niederschlägen. *Z. Electrochemie*, v. 65, p. 581-591, 1961.
- [27] JIMSEVEN. James Hoffmann's Coffee Blog. Disponível em: < <http://www.jimseven.com/2006/06/13/foams> >. Acesso em: 02 Abr. 2010.
- [28] PLATEAU, J. *Statique Experimentale et Theorique des Liquides Soumis aux Seules Forces Moleculaires*. Paris: Gauthier-Villars, 1873.
- [29] PLATEAU, J. *Memoires de Academie Royale de Medecine de Belgique*, v.16, 1843.
- [30] GLAZIER, J. A.; GROSS, S. P.; STAVANS, J. Dynamics of Two-Dimensional Soap Froths. *Physical Review A*, v. 36, n. 1, p. 306-312, Jul. 1987.
- [31] TAYLOR, J. E. The Structure of Singularities in Soap-Bubble-Like and

- Soap-Film-Like Minimal Surfaces. *The Annals of Mathematics*, v. 103, n. 3, p. 489-539, May 1976.
- [32] TRINITY COLLEGE DUBLIN. School of Mathematics. Disponível em: < [http://www.maths.tcd.ie/~simoncox/Foamarchive/images/im\\_dra/junction.jpg](http://www.maths.tcd.ie/~simoncox/Foamarchive/images/im_dra/junction.jpg) >. Acesso em: 09 Out. 2008.
- [33] D-FOAM INCORPORATED. Foam/Surfactants. Disponível em:< <http://www.d-foam.com/Foam.html> >. Acesso em: 03 Abr. 2010.
- [34] STAVANS, J. The Evolution of Cellular Structures. *Reports on Progress Physics*, v.56, n. 6, p. 733-789, Jun. 1993.
- [35] GLAZIER, A.; WEAIRE, D. The Kinetics of Cellular-Patterns. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 4, n. 8, p. 1867-1894, Feb. 1992.
- [36] DE ALMEIDA, R. M. C.; IGLESIAS, J. R. Towards Statistical Mechanics of a 2D Random Cellular Structure. *Journal of Physics: Mathematical Gen*, v. 21, p. 3365-3377, Mar. 1988.
- [37] IGLESIAS, J. R.; DE ALMEIDA, R. M. C. Statistical Thermodynamics of a Two-Dimensional Cellular System. *Physical Review A*, v. 43, n. 6, p. 2763-2770, Mar. 1991.
- [38] SALINAS, S. R. A. *Física estatística*. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1999.
- [39] ABOAV, D. A. The arrangement of Cells in a Net. *Metallography*, v. 13, p. 43-58, 1980.
- [40] ABOAV, D. A. The Arrangement of Cells in a Net . 2. *Metallography*, v. 16, p. 265-273, 1983.
- [41] STAVANS, J.; GLAZIER, J. A. Soap Froth Revisited – Dynamic Scaling in The Two-Dimensional Froth. *Physical Review Letters*, v. 62, n. 11, p. 1318-1321, Mar. 1989.
- [42] GLAZIER, J. A.; ANDERSON, M. P.; GREEST, G. S. Coarsening in the 2-Dimensional Soap Froth and the Large-Q Potts-Model – A Detailed comparision. *Philosophical Magazine B – Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties*, v. 62, p. 615-645, Dez. 1990.
- [43] LEWIS, F. T. The correlation between cell division and the shapes and sizes of prismatic cell in the epidermis of Cucumis. *Anatomical Record*, v. 38, p. 341-376, 1928.
- [44] LEWIS, F. T. A volumetric study of growth and cell division in two types of epithelium—the longitudinally prismatic cells of Tradescantia and the radially prismatic epidermal cells of Cucumis. *Anatomical Record*, v. 47, p. 59-99, 1930.

- [45] LEWIS, F. T. The geometry of growth and cell division in epithelial mosaics. *American Journal of Botany*, v. 30, p. 766-776, 1943.
- [46] LEWIS, F. T. The geometry of growth and cell division in columnar parenchyma. *American Journal of Botany*, v. 31, p. 619-629, 1944.
- [47] ABOAV, D. A. The Arrangement of Grains in a Poly Crystal. *Metallography*, v. 3, p. 383, 1970.
- [48] GLAZIER, J. A.; GROSS, S. P.; STAVANS, J. Dynamics of Two-Dimensional Soap Froths. *Physical Review A*, v. 36, n. 1, p. 306-312, Jul. 1987.
- [49] MOMBACH, J. C. M.; VASCONCELLOS, M. A. Z.; DE ALMEIDA, RITA M. C. Arrangement of Cells in Vegetable Tissues. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 23, p. 600-606, 1990.
- [50] MOMBACH, J. C. M.; DE ALMEIDA, R. M. C.; IGLESIAS, J. R. Two-Cell Correlations in Biological Tissues. *Physical Review E*, v. 47, n. 5, p. 3712-3716, Mai. 1993.
- [51] SMITH, C. S. *Metal Interfaces*. Cleveland: American Society for Metals, p. 65, 1952.
- [52] LAMBERT, C. J.; WEAIRE D. L. Theory of Arrangement of Cells in a Network. *Metallography*, v. 14, n. 4, p. 307-318, 1981.
- [53] GODRÈCHE, C.; KOSTOV, I.; YEKUTIELI, I. Topological Correlations in Cellular Structures and Planar Graph-Theory. *Physical Review Letters*, v. 69, n. 18, p. 2674-2677, Nov. 1992.
- [54] MACPHERSON, R. D.; SROLOVITZ, D. J. The von Neuman Relation Generalized to Coarsening of Three-Dimensional Microstructures *Nature*, v. 446, n. 7139, p. 1053-1055, Abr. 2007.
- [55] HONEYCOMB. Disponível em: <[w3.antd.nist.gov/wctg/netanal/honeycomb.gif](http://w3.antd.nist.gov/wctg/netanal/honeycomb.gif)>. Acesso em: 31 Mar. 2010.
- [56] ABRAMOWITZ, M.; STEGUN, I. A. *Handbook of Mathematical Functions*. New York: Dover, 1972.
- [57] GLAZIER, J. A.; STAVANS, J. Nonideal Effects in The Two-Dimensional Soap Froth. *Physical Review A*, v. 40, n. 12, p. 7398-7401, Dez. 1989.
- [58] WEAIRE, D.; BOLTON, F. Rigidity Loss Transition in a Disordered 2D-Froth. *Physical Review Letters*, v. 65, n. 27, p. 3449-3451, Dez. 1990.
- [59] STAVANS, J. Temporal Evolution of 2-Dimensional Drained Soap Froth. *Physical Review A*, v. 42, n. 8, p. 5049-5051, Out. 1990.
- [60] GLAZIER, J. A. Grain Growth in 3 Dimension Depends on Grain Topology.

- Physical Review Letters*, v. 70, n. 14, p. 2170-2173, Abr. 1993.
- [61] HADWIGER, H. *Vorlesungen über Inhalt, Oberfläche und Isoperimetrie*. Berlin: Springer, 1957, 312 p.
- [62] KLAIN, D. A.; ROTA, G.-C. *Introduction to Geometric Probability*. Cambridge: Cambridge University Press, 1997, 196 p.
- [63] ATKINSON, H. V. Theory of Normal Grain-Growth in Pure Single-Phase System. *Acta Metallurgica*, v. 36, n. 3, p. 469-491, Mar. 1988.
- [64] MULLINS, W. W. Estimation of Geometrical Rate-Constant in Idealized 3 Dimensional Grain-Growth. *Acta Metallurgica*, v. 37, n. 11, p. 2979-2984, Nov. 1989.
- [65] RATKE, L.; VOORHEES, P. W. *Growth and Coarsening: Ostwald Ripening in Material Processing*. New York: Springer, p. 117-118, 2002.
- [66] WIKIPEDIA. Image of Ostwald Ripening. Disponível em: < <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Ostwaldpic.png> >. Acesso em: 14 Out. 2009.
- [67] HUBBARD, A. T. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. Londres: CRC Press, 2004, 4230 p.
- [68] WIKIPEDIA. Ostwald Ripening. Disponível em:< [http://en.wikipedia.org/wiki/Ostwald\\_ripening](http://en.wikipedia.org/wiki/Ostwald_ripening) >. Acesso em: 17 Fev. 2010.
- [69] BRANEN, A. L.; DAVIDSON, P. M.; SALMINEN, S.; THORNGATE III, J. H. *Food Additives*. Londres: CRC Press, p. 724, 2002.
- [70] CLARK, C. *The Science of Ice Cream*. Royal Society of Chemistry. p. 78–79, 2004.
- [71] BRAILSFORD, D.; WYNBLATT, P. Dependence of Ostwald Ripening Kinetics on Particle-Volume Fraction. *Acta Metallurgica*, v. 27, p. 489-497, 1979.
- [72] DAVIES, K. L.; NASH, P.; STEVENS, R. N. Effect of Volume Fraction of Precipitate on Ostwald Ripening. *Acta Metallurgica*, v. 20, p. 179-189, 1980.
- [73] VOORHEES, P. W.; GLICKSMAN, M. E. Solution to the Multi-Particle Diffusion Problem With Application to Ostwald Ripening. 1. Theory. *Acta Metallurgica*, v. 32, p. 2001-2011, 1984.
- [74] VOORHEES, P. W.; GLICKSMAN, M. E. Solutions to the Multi-Particle Diffusion Problem with Applications to Ostwald Ripening. 2. Computer Simulations. *Acta Metallurgica*, v. 32, p. 2013-2030, 1984.
- [75] MARQUSEE, J. A.; ROSS, J. Theory of Ostwald Ripening – Competitive Growth and its Dependence on Volume Fraction. *Journal of Chemical*

- Physics*, v. 80, p. 536-543, 1984.
- [76] TOKUYAMA, M.; KAWASAKI, K. Statistical-Mechanical Theory of Coarsening of Spherical Droplets. *Physica A*, v. 123, p. 386-411, 1984.
- [77] ENOMOTO, Y.; TOKUYAMA, M.; KAWASAKI, K. Finite Volume Fraction Effects on Ostwald Ripening. *Acta Metallurgica*, v. 34, p. 2119-2128, Nov. 1986.
- [78] ARDELL, A. J. Effect of Volume Fraction on Particle Coarsening – Theoretical Considerations. *Acta Metallurgica*, v. 20, p. 61, 1972.
- [79] ARDELL, A. J. Isotropic Fiber Coarsening in Unidirectionally Solidified Eutectic Alloys. *Metalurgical Transactions*, v. 3, p. 1395, 1972.
- [80] BANSAL, P. P.; ARDELL, J. Average Nearest-Neighbor Distances Between Uniformly Distributed Finite Particles. *Metallography*, v. 5, p. 97-111, Apr. 1972.
- [81] MARQUSEE, J. A. Dynamics of Late Stage Phase Separations in 2 Dimensions. *Journal of Chemical Physics*, v. 81, p. 976-981, 1984.
- [82] MARQUSEE, J. A.; ROSS, J. Kinetics of Phase Transitions: Theory of Ostwald Ripening. *Journal of Chemical Physics*, v. 79, p. 373-378, 1983.
- [83] YAO, J. H.; ELDER, K. R.; GUO, H.; GRANT, M. Ostwald Ripening in 2 and 3 Dimensions. *Physical Review B*, v. 45, p. 8173-8176, Apr. 1992.
- [84] YAO, J. H.; ELDER, K. R.; GUO, H.; GRANT, M. Theory and Simulations of Ostwald Ripening. *Physical Review B*, v. 47, p. 14110-14125, Jun. 1993.
- [85] BALDAN, A. Review Progress in Ostwald Ripening Theories and Their Applications to Nickel-Base Superalloys – Part I: Ostwald Ripening Theories. *Journal of Material Science*, v. 37, p. 2171-2202, Jun. 2002.
- [86] BEENAKKER, C. W. J.; ROSS, J. Theory of Ostwald Ripening for Open Systems. *Journal of Chemical Physics*, v. 83, p. 4710-4714, 1985.
- [87] VOORHEES, P. W. The Theory of Ostwald Ripening. *Journal of Statistical Physics*, v. 38, p. 231-252, 1985.
- [88] KRICHEVSKY, O.; STAVANS, J. Correlated Ostwald Ripening in 2 Dimensions. *Physical Review Letters*, v. 70, p. 1473-1476, Mar. 1993.
- [89] KRICHEVSKY, O.; STAVANS, J. Ostwald Ripening in a 2 Dimensional System – Correlation-Effect. *Physical Review E*, v. 52, p. 1818-1827, Ago. 1995.
- [90] ALIKAKOS, N. D.; FUSCO, G. The Equations of Ostwald Ripening for Dilute Systems. *Journal of Statistical Physics*, v. 95, n° 5-6, p. 851-866,

Jun. 1999.

- [91] PETERSEN, M.; ZANGWILL, A.; RATSCH, C. Homoepitaxial Ostwald Ripening. *Surface Science*, v. 536, p. 55-60, Jun. 2003.
- [92] ALIKAKOS, N. D.; FUSCO, G.; KARALI, G. Ostwald Ripening in Two Dimensions – The Rigorous Derivations of the Equations From the Mullins-Sekerka Dynamics. *Journal of Differential Equations*, v. 205, n° 1-49, p. 1-49, 2004.
- [93] WANG, K. G. Unified Model Equations for Microstructure Evolution. *Physica A – Statistical Mechanics and its Applications*, v. 387, p. 3084-3092, Mai. 2008.
- [94] NIETHAMMER, B.; VELÁZQUEZ, J. J. L. On Screening Induced Fluctuations in Ostwald Ripening. *Journal of Statistical Physics*, v. 130, p. 415-453, Fev. 2008.
- [95] WANG, K. G.; GLICKSMAN, M. E.; LOU, C. G. Correlations and Fluctuations in Phase Coarsening. *Physical Review E*, v. 73, p. 61502, Jun. 2006.
- [96] TSUMURAYA, K.; MIYATA, Y. Coarsening Models Incorporating Both Diffusion Geometry and Volume Fraction of Particles. *Acta Metallurgica*, v. 31, p. 437-452, 1983.
- [97] MARSH, S. P.; GLICKSMAN, M. E. Kinetics of Phase Coarsening in Dense System. *Acta Materialia*, v. 44, p. 3761-3771, Set. 1996.
- [98] MARDER, M. Correlations and Ostwald Ripening. *Physics Review A*, v. 36, p. 858-874, Jul. 1987.
- [99] KAWASAKI, K.; OHTA, T. Kinetics of Fluctuations for Systems Undergoing Phase-Transitions – Interfacial Approach *Physica A – Statistical Mechanics and its Applications*, v. 118, p. 175-190, 1983.
- [100] KAWASAKI, K.; ENOMOTO, Y.; TOKUYAMA, M. Elementary Derivations of Kinetic-Equations for Ostwald Ripening. *Physica A*, v. 135, n. 2-3, p. 426-445, Abr. 1986.
- [101] ARDELL, A. J. Late-Stage 2-Dimensional Coarsening of Circular Clusters. *Physical Review B*, v. 41, n. 4 p. 2554-2556, Fev. 1990.
- [102] FELDMANN, G.; FABRIM, Z. E.; HENNING, G. L. Ostwald Ripening of Precipitates and Self Similarity of Size Distributions in Reaction Controlled Growth. *Journal of Mater Science*, v. 43, p. 614-620, Jan. 2008.
- [103] LEMLICH, R. Prediction of Changes in Bubble-Size Distribution Due to Interbubble Gas-Diffusion in Foam. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 17, p. 89-93, 1978.
- [104] PORTER, A. Easterling KE (1992) *Phase Transformations in Metals and*

*Alloys*. Londres: CRC Press, 1992, 529 p..

- [105] KRAYNIK, A. M. *Annual Review in Fluid Mechanics*, v. 20, p. 325-357, 1988.
- [106] BOLTON, F.; WEAIRE, D. Rigidity Loss Transition in a Disordered 2D-Froth. *Physical Review Letters*, v. 65, p. 3449-3451, Dez. 1990.
- [107] BIDEAU, D.; TROADEC, J. P. Compacity and Mean Coordination-Number of Dense Packing of Hard Disks. *Journal of Physics C*, v. 17, p. L731-L735, 1984.
- [108] WEAIRE, D. New Foams: Fresh Challenges and Opportunities. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 13, p. 171-179, Jun. 2008.
- [109] WEAIRE, D.; HUTZLER, S. Nonlinear Phenomena in Soap Froth. *Physica A*, v. 257, p. 264-274, Ago. 1998.
- [110] WEAIRE, D.; FINDLAY, S.; VERBIST, G. Measurement of Foam Drainage Using AC Conductivity. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 7, p. L217-L222, Abr. 1995.
- [111] WEAIRE, D.; HUTZLER, S.; VERBIST, G.; PETERS, E. A Review of Foam Drainage. *Advances in Chemical Physics*, v. 102, p. 315-374, 1997.
- [112] HUTZLER, S.; VERBIST, G.; WEAIRE, D.; VAN DER STEEN, J. A. Measurement of Foam Density Profiles Using AC Capacitance. *Europhysics Letters*, v. 31, p. 497, 1995.
- [113] WEAIRE, D.; PITTET, N.; HUTZLER, S.; PARDAL, D. Steady-State Drainage of an Aqueous Foam. *Physics Review Letters*, v. 71, p. 2670-2673, Out. 1993.
- [114] COX, S.; WEAIRE, D.; HUTZLER, S.; MURPHY, J.; PHELAN, R.; VERBIST, G. Applications and Generalizations of the Foam Drainage Equation. *Proceedings of the Royal Society of London Series A – Mathematical Physical and Engeneering Sciences*, v. 456, p. 2441-2464, Out. 2000.
- [115] KOEHLER, S. A.; HIGENFELDT, S.; STONE, H. A. A Generalized View of Foam Drainage: Experiment and Theory. *Langmuir*, v. 16, p. 6327-6341, Jul. 2000.
- [116] WEAIRE, D.; HUTZLER, S.; COX, S.; KERN, N.; ALONSO, M. A.; DRENCKHAN, W. The Fluid Dynamics of Foam. *Journal of Physics: Condensate Matter*, v. 15, p. S65-S73, Jan. 2003.
- [117] WIKIPEDIA. Truncated Octahedra. Disponível em: < [http://en.wikipedia.org/wiki/File:Truncated octahedra.jpg](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Truncated_octahedra.jpg) >. Acesso em: 30 Mar. 2010.

- [118] STONE, H. A.; KOEHLER, S. A.; HILGENFELDT, S.; DURAND, M. Perspectives on Foam Drainage and the Influence of Interfacial Rheology. *Journal of Physics: Condensate Matter*, v.15, p. S283-S290, Jan. 2003.
- [119] HUTZLER, S.; WEAIRE, D.; CRAWFORD, R. Convective Instability in Foam Drainage. *Europhysics Letters*, v. 41, p. 461-465, Fev. 1998.
- [120] LAMBERT, J.; CANTAT, C.; DELANNAY, R.; MOKSO, R.; CLOETENS, P.; GLAZIER, J. A.; GRANER, F. Experimental Growth Law for Bubbles in a Moderately "Wet" 3D Liquid Foam. *Physical Review Letters*, v. 99, p. 058301, Ago. 2007.
- [121] LAMBERT, J.; CANTAT, C.; DELANNAY, R.; RENAULT, A.; GRANER, F.; GLAZIER, J. A.; VERETENNIKOV, I.; CLOETENS, P. Extraction of Relevant Physical Parameters from 3D Images of Foams Obtained by X-Ray Tomography. *Colloids Surfaces A – Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 263, p. 295-302, Ago. 2005.
- [122] GLAZIER, J. A. Grain-Growth in 3 Dimensions Depends on Grain Topology. *Physical Review Letters*, v. 70, p. 2170-2173, Abr. 1993.
- [123] HILGENFELDT, S.; KOEHLER, S. A.; STONE, H. A. Dynamics of Coarsening Foams: Accelerated and Self-Limiting Drainage. *Physical Review Letters*, v. 86, p. 4704-4707, Mai. 2001.
- [124] FULLMAN, R. L. *Metal Interfaces*. Cleveland: American Society for Metals, Cleveland, p. 179, 1952.
- [125] KAWASAKI, K.; NAGAI, T.; NAKASHIMA, K. Vertex Models for Two-Dimensional Grain-Growth. *Philosophical Magazine B*, v. 60, p. 399-421, Set. 1989.
- [126] FUCHIZAKI, K.; KUSABA, T.; KAWASAKI, K. Computer Modeling of 3-Dimensional Cellular-Pattern Growth. *Philosophical Magazine B*, v. 71, p. 333-357, Mar. 1995.
- [127] DURIAN, D. Foam Mechanics at the Bubble Scale. *Physical Review Letters*, v. 75, p. 4780-4783, Dez. 1995.
- [128] DURIAN, D. Bubble-Scale Model of Foam Mechanics: Melting, NonLinear Behavior, and Avalanches. *Physical Review E*, v. 55, p. 1739-1751, Fev. 1997.
- [129] MORSE, D. C.; WITTEN, T. A. Droplet Elasticity in Weakly Compressed Emulsions. *Europhysics Letters*, v. 22, p. 549-555, Jun. 1993.
- [130] MASON, T. G.; BIBETTE, J.; WEITZ, D. A. Elasticity of Compressed Emulsions. *Physical Review Letters*, v. 75, p. 2051-2054, Set. 1995.
- [131] BOLTON, F.; WEAIRE, D. The Effects of Plateau Borders in the 2-Dimensional Soap Froth .2. General Simulation and Analysis of Rigidity Loss Transition. *Philosophical Magazine B- Physics of Condensed Matter*

*Statistical Mechanics Electronic Optical and Macnetic Properties*, v. 65, p. 473-487, Mar. 1992.

- [132] GARDINER, B. S.; DLUGOGORSKI, B. Z.; JAMESON, G. J. Coarseninf of Two- and Three-Dimensional Wet Polydisperse Foam. *Philosophical Magazine A – Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties*, v. 80, p. 981-1000, Abr. 2000.
- [133] POTTS, R. B. *Ph.D. Thesis*, Oxford: University of Oxford, 1952.
- [134] POTTS, R. B. Some Generalized Order-Disorder Transitions. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, v. 48, p. 106-109, 1952.
- [135] WU, Y. The Potts Model. *Reviews of Modern Physics*, v. 54, p. 235-268, 1982.
- [136] GREY, G. S.; ANDERSON, M. P.; SROLOVITZ, D. J. Domain-Growth Kinetics for the Q-State Potts-Model in 2-Dimension and 3-Dimension. *Physical Review B*, v. 38, p. 4752-4760, Set. 1988.
- [137] JURINE, S.; COX, S.; GRANER, F. Dry Three-Dimensional Bubbles: Growth-Rate, Scaling State and Corelations. *Colloids and Surfaces A – Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 263, p. 18-26, Ago. 2005.
- [138] GLAZIER, J. A.; ANDERSON, M. P.; GREY, G. S. Coarsening in the 2-Dimensional Soap Froth and the Large-Q Potts-Model – A Detailed comparision. *Philosophical Magazine B – Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties*, v. 62, p. 615-645, Dez. 1990.
- [139] GRANER, F.; GLAZIER, J. A. Simulation of Biological Cell Sorting Using a 2-Dimensional Extended Potts-Model. *Physical Review Letters*, v. 69, p. 2013-2016, Set. 1992.
- [140] GLAZIER, J. A.; GRANER, F. Simulation of the Differential Adhesion Driven Rearrangement of Biological Cells. *Physical Review E*, v. 47, p. 2128-2154, Mar. 1993.
- [141] STEINBERG, M. Adhesion-Guided Multicellular Assembly – Commentary Upon Postulates, Real and Imagined, of Differential Adhesion Hypothesis, with Special Attention to Computer Simulations of Cell Sorting. *Journal of Theoretical Biology*, v. 55, p. 431, 1975.
- [142] STEINBERG, M. Reconstruction of Tissues by Dissociated Cells. *Science*, v. 141, p. 401, 1963.
- [143] SAVILL, N. J.; HOGEWEG, P. Modelling Morphogenesis: From Single Cells to Crawling Slugs. *Journal of Theoretical Biology*, v. 184, p. 229-235, Fev. 1997.
- [144] MARÉE, F. M.; HOGEWEG, P. How Amoeboids Self-Organize into a Fruiting Body: Multicellular Coordination in Dictyostelium Discoideum.

*Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 98, p. 3879-3883, Mar. 2001.

- [145] METROPOLIS, N.; ULAM, S. The Monte Carlo Method. *Journal of the American Statistical Association*, v. 44, p. 335-341, 1949.
- [146] ANDERSON, M. P.; GREY, G. S.; SROLOVITZ, D. J. Computer-Simulation of Normal Grain-Growth in 3 Dimensions. *Philosophical Magazine B – Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties*, v. 59, p. 293-329, Mar. 1989.
- [147] HOLM, E. A.; GLAZIER, J. A.; SROLOVITZ, D. J.; GREY, G. S. Effects of Lattice Anisotropy and Temperature on Domain Growth in the 2-Dimensional Potts-Model. *Physical Review A*, v. 43, p. 2662-2668, Mar. 1991.
- [148] MECKE, K.; STOYAN, D. Morphology of Condensed Matter – Physics and Geometry of Spatially Complex Systems. Heidelberg: Springer, 2002.
- [149] FICK, A. *Poggendorff's Annal. Physik.*, v. 94, p. 59, 1855.
- [150] KLAIN, D. A.; ROTA, G. –C. *Introduction to Geometric Probability*. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.