

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Influência de características físicas ou computacionais
na simulação de topologia e evolução temporal de
espumas molhadas**

Juliano Ferrari Gianlupi

Trabalho de Conclusão de Curso elaborada sob orientação do Professor Gilberto Lima Thomas e apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento do requisito final para obtenção do título de Bacharel em Física.

Porto Alegre
Novembro de 2015

Agradecimentos

Passei por diversos obstáculos ao realizar este trabalho e também na vida em geral. Um número grande desses obstáculos foram impostos por mim, um número maior do que gostaria de contar ou admitir. Superá-los foi possível em grande parte pela ajuda de pessoas em minha vida.

Especialmente, minha namorada, Camila, que tem uma capacidade enorme de me aturar.

Meu pai, Omar, e mãe, Andrea, que, além de me darem a melhor criação possível, têm me dado apoio ao longo dos anos.

Agradeço meu irmão, Carlo, pela camaradagem e por me aturar (apesar de que aturar sua bateria tenha sido um dos obstáculos).

Agradeço meus amigos da vida. Tanto os ex-colegas do colégio com quem ainda falo, os que conheci jogando RPG, os que a faculdade me apresentou e os que conheci enquanto estudava na Irlanda.

Também agradeço os professores importantes que tive ao longo da vida. Ao Dr. Gilberto Thomas e Dra. Rita de Almeida pela ajuda e paciência ao desenvolver esse trabalho, além. Oswaldo Mano, que foi meu professor na época do colégio.

Agradeço também pessoas que não conheço pessoalmente e que não me conhecem. Autores de livros, filmes, jogos que moldaram minha personalidade, e outros.

Being productive is learning to deal with the monkey in your head.

C. G. P. GREY

Resumo

Da alta culinária até aplicações na indústria e ecologia, espumas estão em toda parte. Portanto, conhecimento complexo sobre espumas tem implicações e aplicações em diversas áreas da existência humana, fazendo seu estudo algo importante.

O estudo de espumas teve um salto em anos recentes, tanto em estudos computacionais, com a simulação de espumas 2D desde um regime muito seco até um muito molhado e com a simulação de espumas 3D para regimes pouco molhados, como em experimentos de crescimento de espumas onde os efeitos de drenagem foram minimizados e a fração líquida da espuma 3D variada.

Simulações e experimentos para espumas 3D, no entanto, não concordam em certos aspectos da evolução de espumas. Mais precisamente, em como o tamanho médio de suas bolhas cresce no regime intermediário entre os regimes seco e de líquido com bolhas. Este trabalho tem como principal objetivo investigar que parâmetros na simulação podem explicar isso. Ele também levanta a hipótese que, apesar de não importante no regime seco, a tensão superficial tem influência na evolução de espumas que estão entre o regime seco e muito molhado.

Foi constatado que o tamanho das células de água na simulação é significativo. Se seu tamanho não for adequado o líquido não irá se adaptar às células vizinhas. Até a finalização deste trabalho ainda não se obteve resultados sobre a energia de contato.

Abstract

From high end cuisine to industry and ecological applications, foams are everywhere. Therefore, advanced knowledge about foams has implications and applications on several areas of human existence, making their study a very important matter.

The study of foams has had a big leap in recent years, both in computational studies, with the simulation of 2D foam from a very dry regime to a very wet regime, and in foam growth experiments in which drainage effects are minimised and the liquid fraction was varied.

Simulations for 3D foams and experiment, however, do not agree on certain aspects of foam evolution. More precisely, in how the average size of the bubbles in it grows in the regime intermediary to the dry and very wet ones. This work has as main objective to investigate what parameters in the simulation can explain this. It also raises the hypothesis that, although unimportant on the dry regime, surface tension has influence on how foams in between the wet and dry regime evolve.

It was found that the size of water cells in the simulation is significant. For if the size is small the liquid will not adapt its shape to the neighbouring cells. As of the publication of this work, no results have been had for the contact energy investigation.

Sumário

1. Introdução	2
1.1 O que são espumas e alguns usos	2
1.2 Descrição	3
2. Considerações físicas & Topologia	5
2.1 Considerações físicas	6
2.1.1 Bolhas Individuais - Lei de Young-Laplace	7
2.1.2 Espuma Seca Ideal - Leis de Plateau	9
2.1.3 Líquido com bolhas - amadurecimento de Ostwald	12
2.1.4 Espuma Molhada	13
2.2 Topologia	14
2.2.1 Espuma seca	14
2.2.2 Espuma molhada	20
3. Dinâmica	21
3.1 Criação da espuma	21
3.2 Drenagem	22
3.3 Pressão capilar	23
3.4 Difusão - <i>coarsening</i>	24
3.4.1 Espuma seca	24
3.4.2 Líquido com bolhas	26
3.5 Espuma úmida	27
3.6 Mudanças topológicas	28
3.7 Ruptura	29

4. Simulação computacional de espumas	30
4.1 <i>Surface Evolver</i>	30
4.2 Modelo <i>Graner-Glazier-Hogeweg (GGH)</i>	31
4.2.1 Modelo <i>GGH</i> em simulação de espumas	31
4.3 Método de Monte Carlo	32
4.3.1 Aplicação á espumas	33
5. Conclusões e perspectivas	35
5.1 Fatores que podem influenciar no expoente e sua investigação	36
5.1.1 Tamanho das bolhas de líquido	36
5.2 Energia de contato	37
5.3 Perspectivas	40
Referências Bibliográficas	41

Capítulo 1

Introdução

1.1 O que são espumas e alguns usos

Espumas não sólidas são compostas por um líquido e por um gás misturados de tal forma que estruturas celulares se formem. A estrutura completa será uma rede contínua de líquido com bolhas individuais de gás nela dispersas. No líquido está presente algum agente que estabiliza a estrutura. O agente que atua na interface gás-líquido é chamado de surfactante (do inglês *surfactant* - *surface-active agent*).

O surfactante é, geralmente, uma molécula orgânica anfifílica. Isto significa que ela tem uma parte polar, a "cabeça", que é hidrofílica (solúvel em água) e outra apolar, a "cauda", que é hidrofóbica (repele a água). A figura 1.1 a seguir exemplifica a ação de um surfactante na formação de uma micela de óleo em uma emulsão água - óleo. A ação dos surfactantes na formação de espumas será detalhada no Cap. 3.

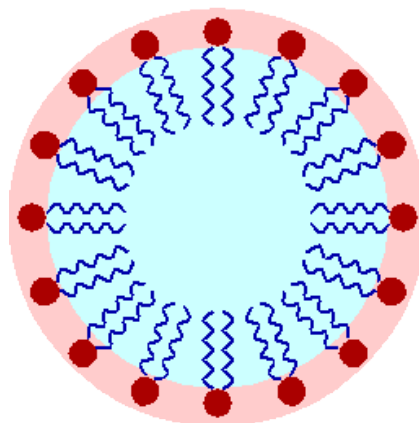


Fig. 1.1: *Surfactante criando uma micela de óleo. A cauda, hidrofóbica, penetra no óleo, enquanto a cabeça, hidrofílica, permanece em contato com a água.[1].*

Algumas das qualidades únicas de espumas são suas características mecânicas. Elas se comportam de maneira semelhante a um sólido ou um líquido, dependendo da condição em que se encontram e das características dos seus componentes (gás, líquido e surfactante).

Outra aplicação das espumas é a possibilidade de cobrir uma grande região rapidamente: no combate à incêndios, por exemplo, espumas com fase gasosa composta de dióxido de carbono são utilizadas para impedir a oxigenação do combustível.

Na construção civil espumas que se solidificam rapidamente podem ser utilizadas para criar abrigos temporários em áreas de desastre de forma barata e rápida.

Espumas também estão bastante presentes na culinária, em claras em neve, sorvetes, chocolates, mousses e cervejas. Maior conhecimento sobre espumas, portanto, também é de interesse da indústria alimentícia.

Isto sem falar no seu uso mais comum do dia a dia: limpeza.

1.2 Descrição

Espumas tem boa parte de seu comportamento regido pelo percentual ϕ (= volume líquido/volume total) de líquido presente em sua estrutura. A dinâmica do crescimento (*coarsening*) das espumas, nos limites de *espuma seca* (onde $\phi \lesssim 10\%$) e de *líquido com bolhas* (onde $\phi \gtrsim 30\%$) estão bem entendidos, com o limite seco sendo descrito pelas leis de Plateau e de Young-Laplace e o limite muito molhado pelo fenômeno conhecido como amadurecimento de Ostwald (*Ostwald ripening*). No entanto, para frações líquidas intermediárias, que definem as *espumas molhadas*, não existem leis topológicas e de crescimento bem definidas.

Até recentemente não havia experimentos de crescimento de espumas onde a fração líquida da espuma fosse arbitrária. As dificuldades de visualização de espumas em 3D, bem como de isolamento dos efeitos do crescimento eram os motivos principais. Recentemente, Isert [2] desenvolveu um experimento onde conseguiu isolar o efeito crescimento e, usando técnicas de reflexão de laser (*Diffusing-wave spectroscopy*), conseguiu medidas para ϕ de $\sim 6\%$ até $\sim 60\%$. O experimento mostrou um comportamento diferente dos existentes calculados na região de transição onde a espuma deixa de ser molhada e passa a ser um líquido com bolhas (correspondente a uma fração líquida próxima a 30%).

Este trabalho tem como principal objetivo o estudo dos efeitos de diferentes surfactantes, líquidos e gases em espumas molhadas. Mais precisamente como estes fatores mudam

a difusão de gás dentro da espuma. A ideia é investigar se o comportamento inesperado observado por Isert pode ser causado por algum destes fatores.

Os experimentos feitos para tal investigação foram de caráter computacional (*in silico*), utilizando o programa CompuCell3D [3], que utiliza o modelo de Potts[4, 5] para a evolução celular. Por ser uma simulação, também foram investigadas características da mesma que possam influenciar a evolução das bolhas na espuma. Uma destas componentes a diferença de componentes da espuma. Nas simulações essas diferenças foram caracterizadas pela mudança na energia de contato entre as mesmas. Outro é o fato que a fase líquida não é tratada como um contínuo na simulação. Se assim não fosse, gás difundido no líquido poderia saltar de uma região para qualquer outra, mesmo sem ter contato com ela. A fase líquida é, portanto, tratada como gotículas, e a influência de seu volume na evolução foi estudada.

Capítulo 2

Considerações físicas & Topologia

Espumas têm propriedades diferentes, dependendo da escala de comprimento em que são observadas. As quatro escalas de interesse são:

- Escala do metro, onde a espuma parece ser um líquido opaco.
- Escala do milímetro, na qual bolhas individuais são distinguíveis. Nessa escala atuam as leis de Plateau [6].
- Escala do micrômetro, na qual se vê a distribuição de líquido entre as bolhas.
- Escala do nanômetro, na qual a estrutura molecular das interfaces são vizíveis.

A figura 2.1 a seguir ilustra estas escalas.

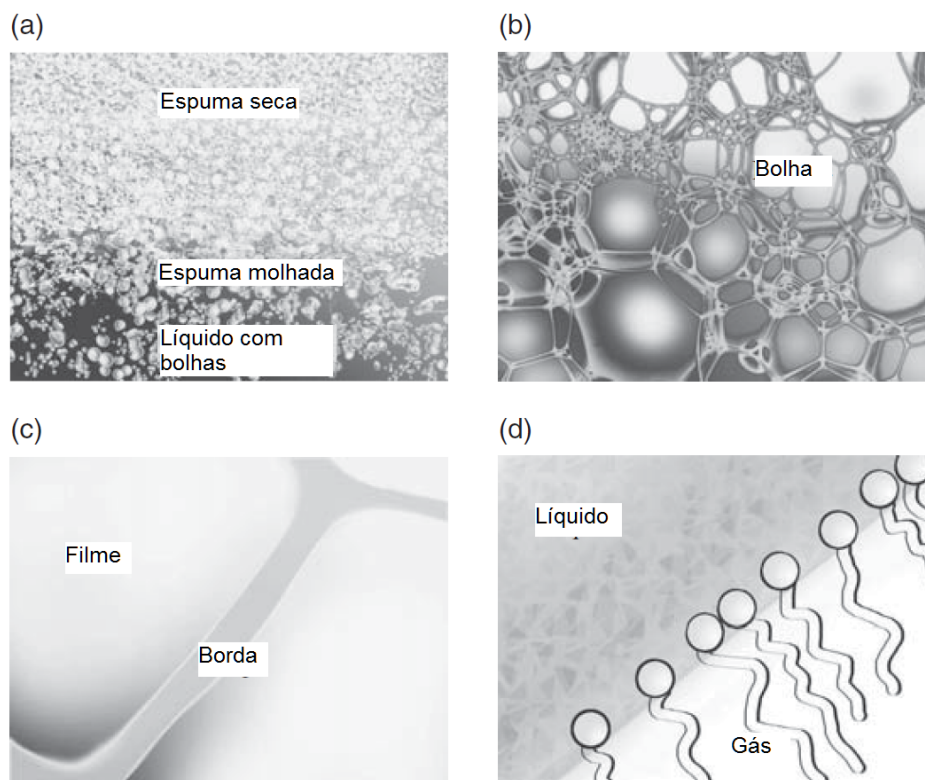


Fig. 2.1: *Uma espuma em escalas distintas. (a) a espuma inteira. (b) bolhas em uma parte seca da espuma. (c) Uma borda de Plateau (canal líquido) e face de uma bolha. (d) Interface gás líquido e surfactante. Adaptada de [7]*

2.1 Considerações físicas

Como dito anteriormente, espumas podem ser divididas em dois regimes: seco e molhado. As regras topológicas e a dinâmica para espumas secas em duas e três dimensões já são bem conhecidas há bastante tempo. O regime de espumas com qualquer quantidade de líquido ainda carece de melhor entendimento.

As principais forças que atuam nas espumas são:

1. Tensão superficial
2. Wan der Waals
3. Eletrostática

Também atuam em espumas a gravidade e forças capilares.

2.1.1 Bolhas Individuais - Lei de Young-Laplace

Para descrever as espumas é interessante antes descrever suas menores constituintes, as bolhas. Em uma bolha isolada, ignorando a força da gravidade, as únicas forças presentes são a tensão superficial e a força associada com a diferença de pressão entre o interior e exterior da mesma.

Para essa bolha individual pode-se encontrar o mínimo de energia. Para isso primeiro deve-se encontrar as energias referentes as forças presentes na mesma.

À tensão superficial está associada uma energia que é proporcional à área superficial da bolha. Assim, uma variação de área dS na bolha acarreta em uma mudança de energia:

$$dE_t = \gamma dS, \quad (2.1)$$

onde γ é a tensão superficial (dada em J/m^2 ou N/m).

A energia associada à diferença entre as pressões interna e externa (Δp) da bolha, considerando o gás como sendo ideal, é:

$$dE_p = -\Delta p dV. \quad (2.2)$$

Podemos então escrever para a energia total da bolha:

$$dE = -\Delta p dV + \gamma dS. \quad (2.3)$$

Vamos agora supor que a bolha tenha uma forma arbitrária, com raios principais de curvatura R_1 e R_2 (figura 2.2), e que as pressões interna e externa são diferentes. Então, quando deslocamos todos os pontos de sua superfície de dx na direção normal à mesma, o volume da bolha aumenta de:

$$dV = S dx \quad (2.4)$$

e a sua área superficial aumenta de:

$$dS = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) S dx = H S dx. \quad (2.5)$$

A mudança de energia causada por esse deslocamento dx será, portanto,

$$dE = -\Delta p S dx + \gamma H S dx. \quad (2.6)$$

Se está mudança for feita mantendo-se o equilíbrio de forças na bolha, não haverá mudança na energia ($dE = 0$), então

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (2.7)$$

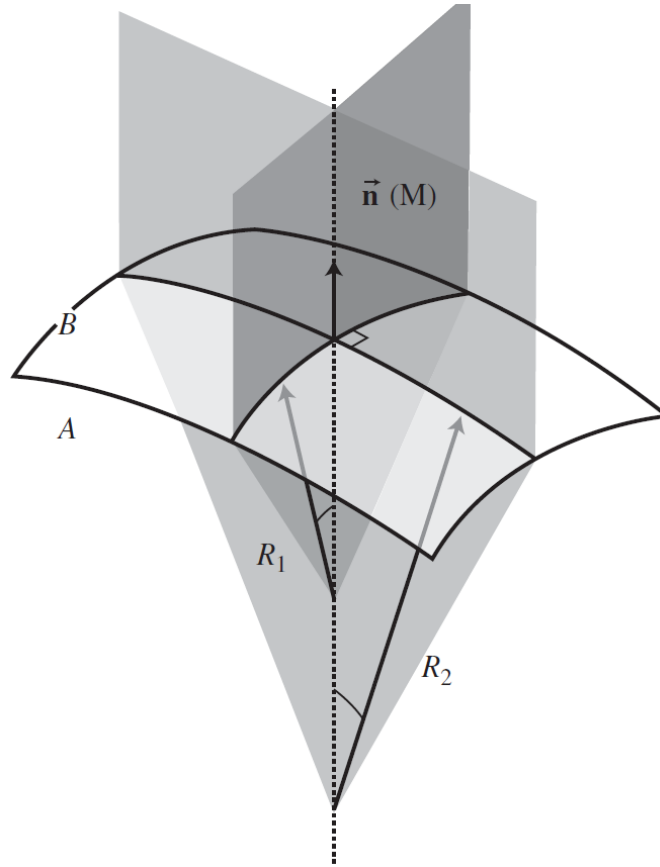


Fig. 2.2: Interface separando o espaço em dois (A e B) com pressões diferentes (P_A e P_B). Os raios principais de curvatura dessa interface são R_1 e R_2 . [7]

A equação (2.7) dá a condição para a minimização de energia e é conhecida como lei de Young-Laplace. Dela podemos obter a forma de uma bolha individual e as relações entre as pressões interna externa sobre a bolha.

É fácil obter essas relações considerando para uma meia bolha de raio R (uma semiesfera). Sobre ela atuam a força devida a diferença de pressão ($F_p = \pi R^2(p_{int} - p_{ext})$) e a criada pela tensão ($F_t = 4\pi R\gamma$). Como a bolha está em equilíbrio, então

$$\pi R^2 \Delta p = 4\pi R\gamma, \quad (2.8)$$

ou

$$p_{int} - p_{ext} = 4 \frac{\gamma}{R}. \quad (2.9)$$

Como $R > 0$, então $p_{int} > p_{ext}$. Também se nota que só existe um raio de curvatura, logo a bolha deve ser esférica. Para uma bolha típica a diferença de pressão será pequena,

da ordem de $10^{-3} atm$ [8].

É convencionalizado que os raios de curvatura têm sinal positivo se eles têm sua origem dentro da bolha e negativo se fora.

2.1.2 Espuma Seca Ideal - Leis de Plateau

Para descrever os fatores físicos que estão presentes em espumas é assumido que ela é uma espuma ideal. Uma espuma ideal tem as seguintes características:

1. Ela é muito seca, $\phi \approx 0$. Experimentalmente $\phi = 10^{-4}$ pode ser obtido.
2. Ela está em equilíbrio estático.
3. Flutuações térmicas são negligenciáveis.
4. A energia é proporcional à área superficial das bolhas que a compõem.
5. Os filmes que separam as bolhas tem espessura zero. A tensão superficial deles será 2γ (o fator 2 provem do fato de serem duas interfaces gás líquido) e igual para todas as bolhas.
6. A espuma é incompressível

Consideremos uma espuma ideal constituída apenas de duas bolhas (i e j) em contato. Seja S_{ij} a superfície do filme que as separa, sob a qual a tensão será 2γ . Os raios principais de curvatura serão $R_{1,ij}$ e $R_{2,ij}$ respectivamente. Assim a relação entre suas pressões p_i e p_j é dada pela equação (2.7):

$$p_i - p_j = 2\gamma H_{12}. \quad (2.10)$$

Na situação de equilíbrio (onde não há variação de pressão), a interface entre as bolhas tem curvatura média constante. Está é a primeira lei de Plateau. As interfaces são contínuas e lisas.

Considerando agora três bolhas em contato em equilíbrio, uma nova restrição surge: onde as três interfaces se encontram, as tensões devem se anular. Para isto, o ângulo entre as faces deve ser de 120° . Essa região, formada pelo encontro das três faces, é chamada de borda de Plateau (*Plateau border*) e é onde grande parte do líquido de uma espuma será encontrado. A figura 2.3 a seguir mostra um bordo de Plateau e a ação do surfactante que o cria.

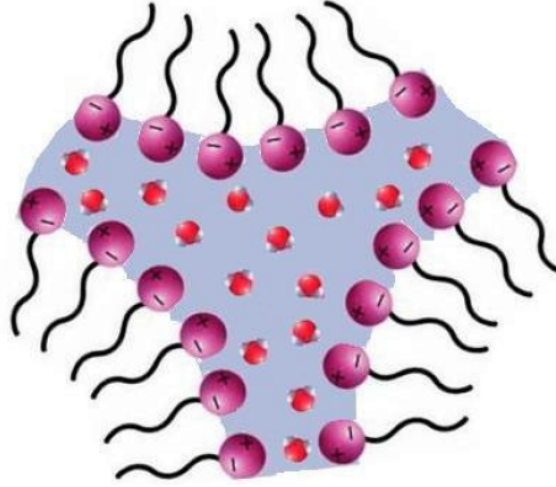


Fig. 2.3: Ilustração mostrando o encontro de três faces, a borda de Plateau e o surfactante para uma espuma levemente molhada [9]

Pela equação (2.7) também se tem uma relação entre as pressões dessas três bolhas:

$$(p_1 - p_2) + (p_2 - p_3) + (p_3 - p_1) = 0. \quad (2.11)$$

Essas duas restrições juntas (na pressão e no ângulo entre faces) são a segunda lei de Plateau.

Um conjunto de quatro bolhas dá origem à terceira lei de Plateau. Ela dá a condição para o local em que quatro bordas de Plateau se encontram (figura 2.4). A restrição imposta por elas é que o ângulo entre as bordas de Plateau deve ser $\arccos(-1/3) \approx 109.5^\circ$, que é o ângulo que condiz com a segunda lei de Plateau. Este local é chamado de vértice. Está lei não está presente em 2D (não há como mais de três bordas se encontrarem).

A energia total devido as tensões superficiais de uma espuma com N bolhas será, então:

$$E = 2 \sum_{0 \leq i < j}^N \gamma_{ij} S_{ij}, \quad (2.12)$$

onde o índice zero é atribuído ao exterior da espuma, S_{ij} é a área da interface que separa as bolhas i, j e γ_{ij} é a tensão entre elas. Como uma espuma ideal está sendo considerada, γ_{ij} é igual para todos os pares de bolhas (i, j) , temos

$$E = 2\gamma \sum_{0 \leq i < j}^N S_{ij}. \quad (2.13)$$

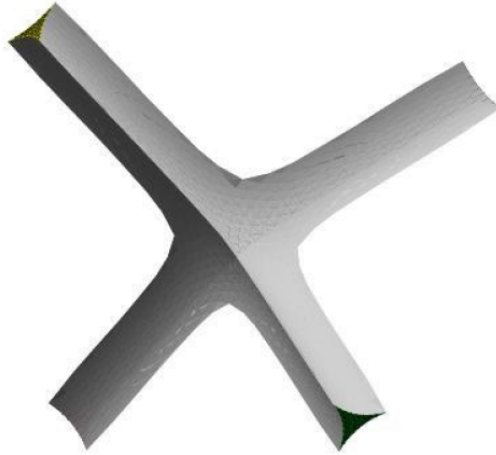


Fig. 2.4: Ilustração mostrando o encontro de quatro bordas de Plateau e o vertice onde elas se encontram [9].

Ainda, como $S_{ij} = S_{ji}$ e $S_{ii} = 0$, podemos escrever

$$E = \gamma \sum_{0 \leq i, j}^N S_{ij}. \quad (2.14)$$

Utilizando agora que a superfície total de uma bolha é:

$$S_i = \sum_j S_{ij}, \quad (2.15)$$

a equação (2.14) pode ser escrita como:

$$E = \gamma \sum_{0 \leq i}^N S_i \quad (2.16)$$

Ainda, como a área de contato gás-líquido total é dada por

$$S_T = \sum_i^N S_i, \quad (2.17)$$

a equação (2.16) pode ser reduzida à

$$E = \gamma S_T. \quad (2.18)$$

A equação (2.16) pode ser feita adimensional com o uso do volume médio das bolhas:

$$\langle V \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N V_i. \quad (2.19)$$

Então (2.16) fica:

$$\frac{E}{\gamma \langle V \rangle^{2/3}} = \frac{1}{\langle V \rangle^{2/3}} \sum_i^N S_i. \quad (2.20)$$

A equação (2.20) é chamada de custo energético para a espuma. Ela também mostra (**para espumas ideais**) que a tensão, por mais importante que seja para a existência de um mínimo de energia, não influencia esse mínimo. Seria apenas a geometria (área) de cada bolha o fator a influenciar o mínimo de energia. Em outras palavras, não importando do que a espuma é feita o mínimo de energia dela será o mesmo, a evolução temporal dela será a mesma, dentre outras características (se forem tornados adimensionais).

Se somente a energia causada pela área de superfície fôsse levada em conta, equação (2.20), a minimização de energia levaria todas as bolhas à terem superfície zero, *i.e.*, a sumirem. Isso não ocorre por conta da pressão interna, um pouco maior que a externa, que atua mantendo o volume delas constante. Espumas que tenham alguma de suas superfícies externas em contato com a atmosfera obedecem:

$$E = \frac{3}{2} \sum_{i=1}^N (p_i - p_{atm}) V_i. \quad (2.21)$$

Estas restrições são as responsáveis pela topologia de espumas. Elas são mantidas quando a espuma não está em equilíbrio também. Isso será tratado no capítulo sobre dinâmica.

2.1.3 Líquido com bolhas - amadurecimento de Ostwald

O limite completamente molhado ocorre quando $\phi \gtrsim 0.3$. A característica dessas espumas é que não há mais contato entre bolhas, de modo que elas se tornam esféricas (por conta da minimização de energia dada por Young-Laplace).

Neste limite, a evolução da espuma se dá por um processo chamado de amadurecimento de Ostwald (*Ostwald ripening*) [10]. Esse efeito é espontâneo e acaba por fazer com que partículas (no caso, as bolhas de gás) pequenas sumam enquanto as grandes crescem.

O efeito provem do fato de que todas as bolhas perdem gás de seu interior para o meio. Esse gás segue um movimento aleatório, difusivo, até se depositar novamente em outra bolha. Como as bolhas grandes tem uma área maior elas acabam absorvendo mais gás difuso.

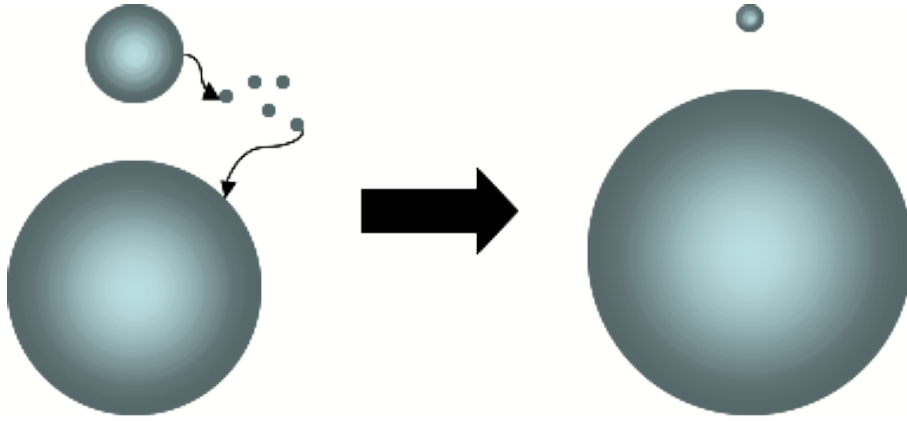


Fig. 2.5: *Ilustrando como o Ostwald ripening ocorre [11].*

Outro motivo para que bolhas maiores creçam e pequenas diminuam é o fato que a pressão de uma bolha é inversamente proporcional ao seu raio, equação (2.7). Portanto bolhas menores têm maior pressão, logo perderão mais gás que as maiores.

2.1.4 Espuma Molhada

A presença de líquido modifica a estrutura da espuma. O líquido ocupa, principalmente, as bordas de Plateau e os vértices da estrutura, de modo que as faces então não aumentam muito sua espessura.

Esse regime, estando entre o limite seco e líquido com bolhas, é um dos focos das pesquisas atuais. Como unificar a descrição de comportamentos tão distintos em 3D é um dos objetivos deste trabalho, dando sequência à trabalhos passados.

A presença de líquido causa uma modificação na lei de Young-Laplace (2.7) por causa da pressão do líquido (p_l). Se a pressão causada pelo líquido for considerada constante para toda a espuma a lei torna-se:

$$p - p_l = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \quad (2.22)$$

Essa diferença de pressões é a pressão capilar (P_c). Um dos raios de curvatura será da ordem da espessura da borda de Plateau enquanto o outro será o raio principal de curvatura da bolha. Então:

$$P_c = p - p_l \approx \frac{\gamma}{r_{BP}}, \quad (2.23)$$

pois o raio da bolha será, nesse regime de fração líquida, muito maior que o raio da borda de Plateau.

2.2 Topologia

Nesta seção será discutida a topologia das espumas, ou seja, o arranjo das bolhas com suas vizinhas.

2.2.1 Espuma seca

Do número de vizinhos

A forma esférica é a que minimiza a energia e a área de superfície para uma bolha individual. Quando ela está no meio de outras, no entanto, assumir esta forma acarreta em um aumento de área para suas vizinhas, fazendo com que essa situação não seja energeticamente favorável para o sistema. Assim, as bolhas terão formas de poliedros que preencham o espaço 3D e que tenham a menor área possível.

Euler descobriu uma relação característica entre o número de faces de vértices e de arestas (no caso, bordas de Plateau) para poliedros [12].

$$\chi = F + v - P, \quad (2.24)$$

onde χ é um número inteiro. A relação generalizada para N poliedros preenchendo o espaço, a relação torna-se

$$\chi_{Euler} = F + v - P - N. \quad (2.25)$$

Essa equação é ser útil quando a evolução da espuma modificar o número de faces, vértices, bordas de Plateau e o número de bolhas.

Em duas dimensões a equação (2.25) passa a ser:

$$\chi_{2D} = v - P + N. \quad (2.26)$$

Existe uma consequência importante dessas equações: o número médio de vizinhos de cada bolha. Em 3D o número médio de vizinhos é equivalente ao número médio de faces, enquanto que em 2D, ao número médio de bordas de Plateau.

Para um grande número de bolhas (podendo ignorar efeitos de borda), em 2D o número de médio de lados será

$$\langle P \rangle = \frac{P}{N/2} = \frac{2P}{N}, \quad (2.27)$$

pois cada lado é dividido entre duas bolhas. Cada borda de Plateau também conecta dois vértices, cada vértice sendo dividido entre três bolhas. Portanto:

$$3v = 2P. \quad (2.28)$$

Juntando as equações (2.27) e (2.28), tem-se:

$$N = \frac{2}{\langle P \rangle} P = \frac{3}{\langle P \rangle} v. \quad (2.29)$$

Então a equação (2.26) pode ser reescrita como:

$$\chi_{2D} = \frac{\langle P \rangle}{3} N - \frac{\langle P \rangle}{2} N + N, \quad (2.30)$$

e

$$\frac{\langle P \rangle}{3} - \frac{\langle P \rangle}{2} + 1 = \frac{\chi_{2D}}{N} \approx 0, \quad (2.31)$$

pois o número de bolhas é grande. Então, o número médio de lados (ou, equivalentemente, vizinhos) para uma espuma 2D é:

$$\langle P \rangle = 6 - \frac{\chi_{2D}}{N} \approx 6. \quad (2.32)$$

Para três dimensões a relação entre o número médio de faces $\langle F \rangle$ das bolhas na espuma (equivalente a média de vizinhos) e o número médio de bordas por face $\langle P \rangle_F$ é dada por

$$\langle F \rangle = \left\langle \frac{12}{6 - \langle P \rangle_F} \right\rangle, \quad (2.33)$$

ou seja, o número médio de arestas por face deve ser menor do que seis, não tendo um número fixo como no caso 2D. A relação pode ser testada, por exemplo, utilizando a célula de Kelvin (figura 2.6) que contém oito faces hexagonais e seis faces quadradas, então $F = 14$, $\langle P \rangle_F = (8 \times 6 + 6 \times 4)/14 = 12$, satisfazendo a equação (2.33).

Para bolhas idealizadas, tendo somente faces planas (não existente na vida real), o número de faces médio que elas teriam é 13,4 e o número médio de bordas por face seria 5,1.

Por causa da equação (2.20) é interessante verificar qual seria o valor de sua área dividido por seu volume elevado à 2/3. Isso é feito para que se possa comparar espumas diferentes sem necessitar de informações geométricas. O valor para a espuma idealizada é

$$\frac{S}{V^{2/3}} = 5.254.$$

Da minimização de área

As espumas têm que obedecer ao mesmo tempo as leis de Plateau, a lei de Young-Laplace e minimizar sua energia (área).

Essas restrições combinadas levaram Lorde Kelvin e outros a procurarem um arranjo de poliedros com mesmo volume que ocupassem todo o espaço com a menor área de superfície. Em outras palavras o equivalente tri-dimensional à estrutura hexagonal em forma de colmeia. Kelvin propôs um poliedro que contém quatorze faces ao total, oito delas hexagonais e seis quadradas (figura 2.6), um octaedro truncado. Ele tem um valor de área de superfície normalizada de $\frac{S}{V^{2/3}} \approx 5.306$ ([13]).

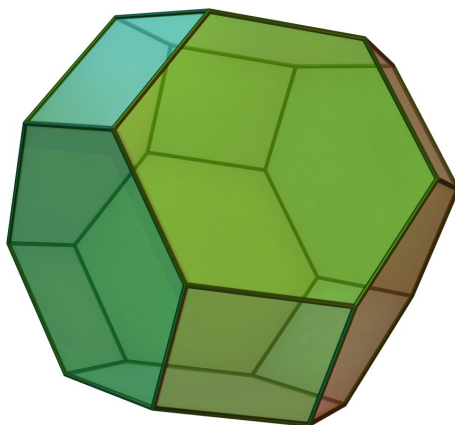


Fig. 2.6: *Célula de Kelvin [14].*

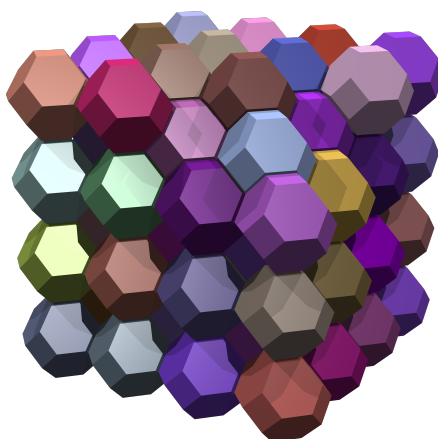


Fig. 2.7: *Células de Kelvin preenchendo o espaço [15].*

No entanto, o octaedro truncado tem um problema. Para satisfazer as leis de Plateau

ele teria que ter seus lados hexagonais levemente curvados (figura 2.7).

Apesar do problema com as leis de Plateau, esse poliedro foi por muito tempo o melhor candidato à forma da espuma ideal. Isso até Weaire e Phelan [16] proporem uma outra estrutura (figura 2.8) que contém o maior número de faces pentagonais possível (para chegar mais perto da bolha de faces planas).

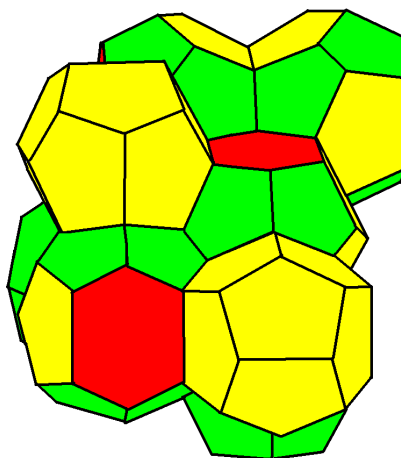


Fig. 2.8: *Estrutura de Weaire-Phelan [17].*

Ao contrário do poliedro de Kelvin a estrutura de Weaire-Phelan utiliza dois poliedros diferentes, um é o tetradecaedro e o outro é um dodecaedro irregular (Fig.2.9). A área normalizada média dessa estrutura é de $\frac{S}{V^{2/3}} \approx 5.288$. Apesar de serem diferentes, os poliedros têm o mesmo volume. Eles chegaram à esta forma utilizando métodos matemáticos ([18]).

Lei de von Neumann

von Neumann chegou a uma relação entre o número de lados, a forma e a diferença de pressão para bolhas em duas dimensões. Ela estabelece se uma bolha irá perder ou ganhar gás de seus vizinhos durante sua evolução. Essa relação pode ser obtida de argumentos geométricos e se escreve

$$\sum_{j=1}^n \frac{e}{2\lambda} (p_i - p_j) l_{ij} = \sum_{j=1}^n H_{ij} l_{ij}, \quad (2.34)$$

onde n é o número de vizinhas da bolha i , λ é a tensão linear, e é a espessura da face e l_{ij} é o comprimento da borda entre bolhas i e j (análogo à área). Ele, von Neumann, também definiu uma carga geométrica a partir dessa relação. A carga geométrica é o ângulo pelo

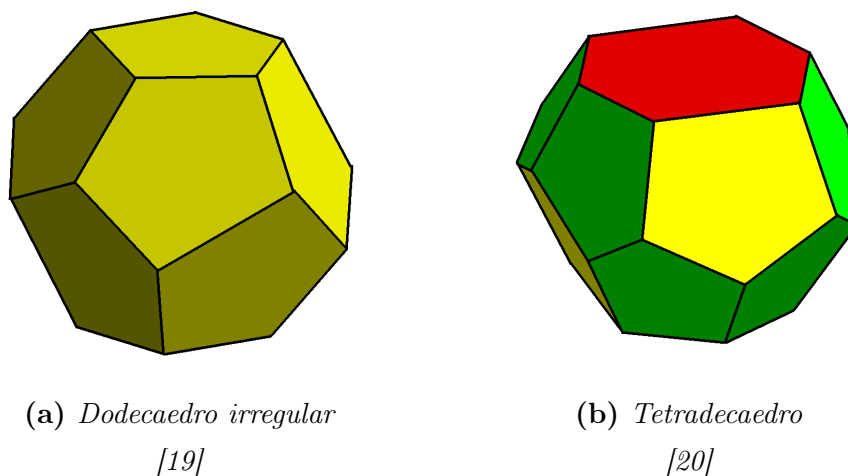


Fig. 2.9: *Poliedros de Weaire-Phelan*

qual se tem que curvar os lados da bolha para que eles se encontrem com um ângulo de 120° . É dada por:

$$q = \sum_{j=1}^n H_{ij} l_{ij} = 2\pi - n \frac{\pi}{3} = (6 - n) \frac{\pi}{3}. \quad (2.35)$$

O fator $\frac{\pi}{3}$ provem da segunda lei de Plateau (bordas se encontram em ângulos de 120°), e fica mais facilmente visualizado na figura 2.10. Note que após cada lado se deve fazer uma curva de $\pi/3$ para se manter na borda da bolha.

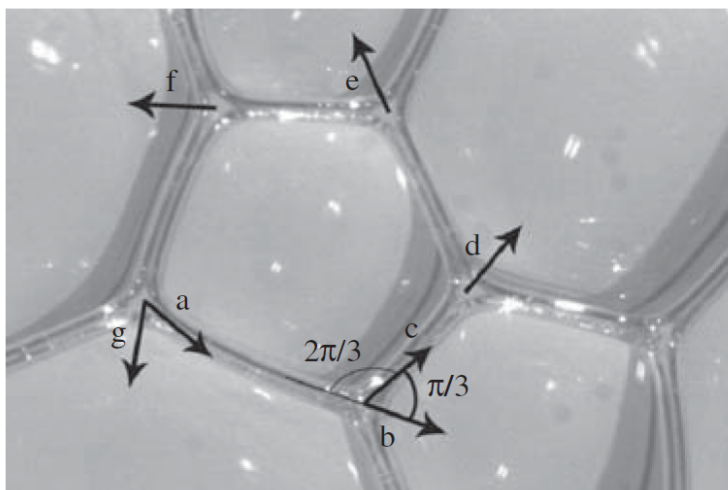


Fig. 2.10: *Uma volta nas bordas de uma bolha 2D[7].*

Por estas relações, (2.34) e (2.35), vê-se que bolhas com muitos lados tem uma pressão

menor que suas vizinhas, enquanto aquelas com poucos lados tem uma pressão maior.

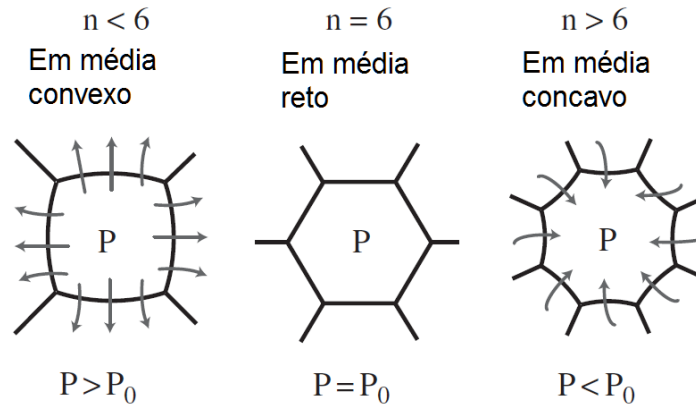


Fig. 2.11: Exemplos de bolhas com número diferentes de lados. Mostra suas formas e pressões. P_0 é a pressão média das vizinhas. Adaptada de [7]

Generalizando a lei de von Neumann para 3D

A carga geométrica em 3D é dada por:

$$q = \sum_{j=1}^n \frac{H_{ij} S_{ij}}{V_i^{1/3}}. \quad (2.36)$$

Como em duas dimensões, a carga geométrica depende do número de vizinhos. A diferença é que o número de vizinhos se dá agora pelo número de faces, agora passa a ter uma dependência no volume e a carga não tem uma forma linear com o número de faces. Mullins [21] derivou uma expressão analítica aproximada para essa dependência:

$$q(f) \approx - \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} G_1(f) G_2(f), \quad (2.37)$$

com

$$G_1(f) = \frac{\pi}{3} - 2 \arctan \left[1.86 \frac{(f-1)}{f-2} \right], \quad (2.38)$$

e

$$G_2(f) = 5.35 f^{2/3} \left(\frac{f-2}{2(f-1)^{1/2}} - \frac{3}{8} G_1(f) \right)^{-1/3}. \quad (2.39)$$

Mais recentemente, MacPherson e Srolovitz [22] encontraram uma relação exata para a carga geométrica:

$$\sum_{i=1}^n H_{ij} S_{ij} = 2\pi\mathcal{L} - \pi \frac{\mathcal{A}}{3}, \quad (2.40)$$

onde \mathcal{L} é a função complicada e \mathcal{A} é a soma dos comprimentos das bordas da espumas.

As mesmas conclusões sobre pressão e número de vizinhos que existiam em 2D continuam válidas em 3D.

2.2.2 Espuma molhada

Com a presença de líquido, a forma das espumas mudará. O líquido, para valores ainda pequenos de ϕ ($\sim 10\%$), vai se acumular nas bordas de Plateau. Para valores um pouco maiores de ϕ , porém, é possível que parte do líquido se acumule nas interfaces. Quanto do líquido irá para lá dependerá muito do surfactante. Isso porque ele é o responsável por afastar as interfaces (veja figura 3.1).

Capítulo 3

Dinâmica

Mesmo a célula de Kelvin e a estrutura de Weaire-Phelan não têm o mínimo teórico de energia (mínimo de área). Isso é verdade para qualquer espuma: nenhuma delas têm a forma ideal.

Como as espumas não estão no mínimo global de energia, ao serem perturbadas elas irão para um novo mínimo. A dinâmica que conduz a esse novo mínimo segue as leis de Plateau e de Young-Laplace.

Os mecanismos que influenciam a evolução de espumas são:

- Gravidade, drenagem
- Pressão capilar
- Difusão do gás no líquido (*coarsening*)
- Mudanças topológicas
- Ruptura

3.1 Criação da espuma

Antes de discursar sobre os processos de evolução de espumas é interessante falar brevemente sobre a criação delas.

Líquidos diferentes têm capacidades distintas para fazerem espumas. Se sua capacidade for fraca a espuma não forma muitas bolhas e as que forem formadas têm um tempo de vida curto. Este é o caso da água pura. Mas mesmo a água pode produzir grandes espumas se a ela for adicionado um surfactante. Isso porque ele, tendo uma ponta eletricamente carregada (figura 1.1), gera uma *pressão de disjunção* (*disjoint pressure*), ilustrada na

figura 3.1, que age mantendo as interfaces gás-líquido afastadas, estabilizando a espuma, impedindo a ruptura do filme por mais tempo.

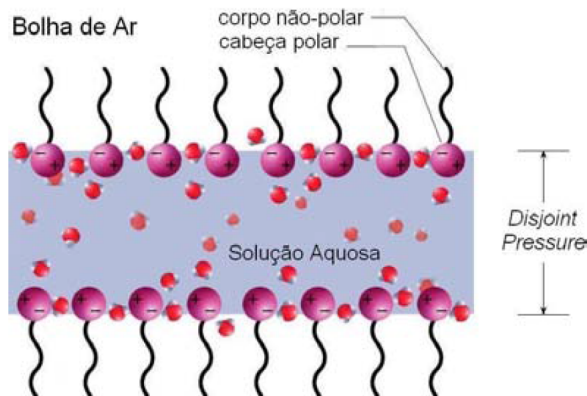


Fig. 3.1: Ilustração mostrando o efeito da pressão de disjunção[9].

Agora discuto brevemente os mecanismos que governam a evolução das espumas.

3.2 Drenagem

A drenagem em espumas tem um comportamento bem parecido com o de escoamento de líquido através de meio poroso. Existem duas grandes diferenças, no entanto. Uma delas é que a espessura da rede pela qual o escoamento ocorre depende do próprio escoamento. A outra é que as interfaces são fluidas e são levemente arrastadas pelo escoamento.

A drenagem é o mecanismo que, pela ação da força da gravidade, acaba por secar o topo de uma espuma e molhar sua base. A figura 3.2 mostra uma espuma contendo todos os regime, do seco ao líquido com bolhas.

A drenagem não é simulada neste trabalho.

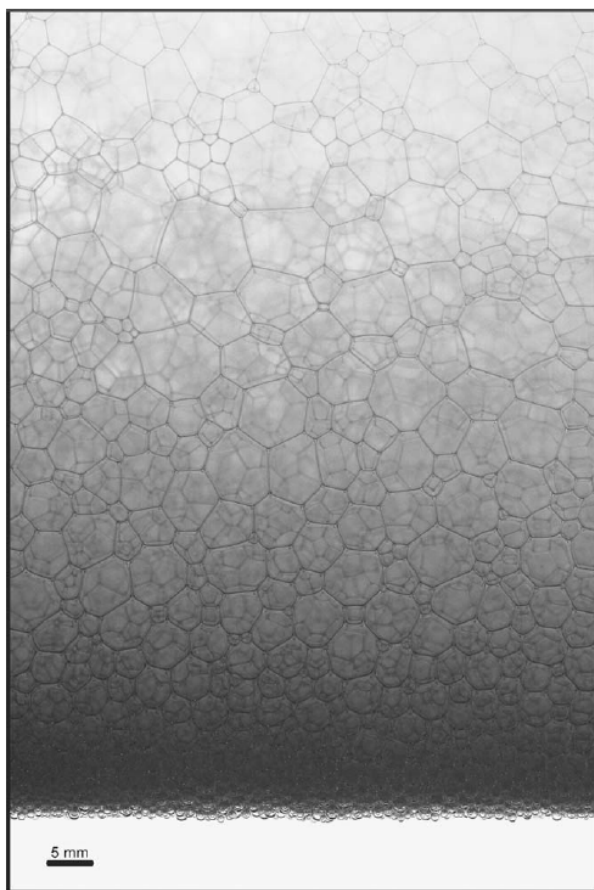


Fig. 3.2: *Espuma úmida algum tempo após sua criação. Ela é muito seca no topo e um líquido com bolhas na base por causa da drenagem [7].*

3.3 Pressão capilar

A lei de Young-Laplace com pressão de líquido, já apresentada em (2.22), não leva em conta que a pressão hidrostática em um líquido aumenta com a profundidade, *i.e.*,

$$P_c = p - p_l(z) = p - \rho_l g(z - z_0), \quad (3.1)$$

onde ρ_l é a densidade do líquido, g o módulo da aceleração da gravidade e z_0 a altura da espuma. A coordenada z é medida a partir do topo da espuma (figura 3.2). É fácil ver que essa pressão tende a se opor a drenagem causada pela gravidade, pois conforme mais fundo se vai na espuma, maior ela é (figura 3.3).

Em nossas simulações efeitos provenientes da pressão capilar não são levados em conta.

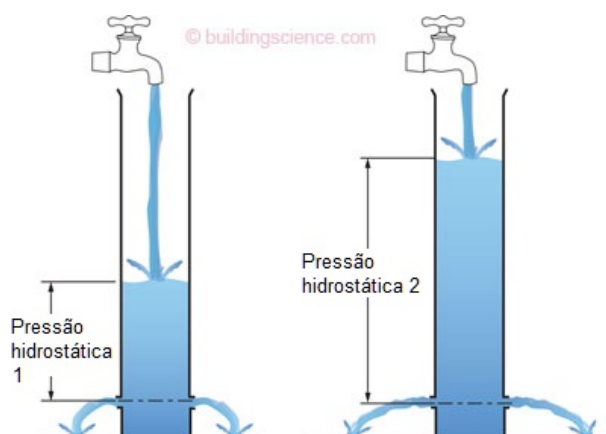


Fig. 3.3: Exemplos de pressões hidrostáticas diferentes devido a diferentes alturas de líquido

3.4 Difusão - *coarsening*

Um gás sempre tem alguma solubilidade em líquido, por isso o líquido nunca será uma barreira perfeita para o transporte de gás. Isso dá origem a um fator de evolução, para espumas, por difusão.

Aqui é interessante fazer uma distinção entre espuma seca e líquido com bolhas. No primeiro caso pode-se dizer que a troca de gás ocorre diretamente de bolha para bolha pelo filme que as separa, por suas faces. No segundo o líquido age como um reservatório de gás. Em ambos casos o volume médio das bolhas cresce, significando que em sistemas onde não são criadas novas bolhas, o número de bolhas do sistema decresce.

3.4.1 Espuma seca

Nesse regime de evolução somente a topologia da espuma importa. Isso pois quase não existe líquido na espuma. Bolhas com mais vizinhos tem pressão menor (visto nas equações de von Neuman e suas generalizações), portanto elas crescem. Ao crescer, acabam por virar vizinhas de mais bolhas, e crescem mais rápido. Bolhas pequenas, como tem pressão maior, acabam por diminuir e perder vizinhos, diminuindo mais rapidamente, e sumindo eventualmente.

O fluxo de gás pela face da bolha é proporcional a diferença de pressão entre a bolha e a vizinha, multiplicado pela a área de superfície que as separa. Então, a variação de

volume da bolha i é dada por:

$$\frac{dV_i}{dt} = -a_1 \sum_{j=1}^n (p_i - p_j) S_{ij} = -2a_1\gamma \sum_{j=1}^n H_{ij} S_{ij}, \quad (3.2)$$

onde o coeficiente a_1 é uma constante que depende apenas da fração líquida de água.

É usual dividir essa equação por $V^{1/3}$, pois o produto HS tem dimensão de comprimento. Isso é feito para facilitar a comparação entre espumas diferentes. Define-se, então o crescimento relativo da bolha C^r como:

$$C_i^r = \frac{1}{V_i^{1/3}} \frac{dV_i}{dt} = \frac{3}{2} \frac{d}{dt} \left(V_i^{2/3} \right) = -2a_1\gamma \sum_{j=1}^n \frac{H_{ij} S_{ij}}{V_i^{1/3}}. \quad (3.3)$$

Utilizando a carga geométrica de Mullins, equação (2.36), temos:

$$C_i^r = -D_{ef} \sum_{j=1}^n \frac{H_{ij} S_{ij}}{V_i^{1/3}} = -D_{ef} q_i, \quad (3.4)$$

onde $D_{ef} = 2a_1\gamma$ é o coeficiente de difusão efetivo para o gás.

O desaparecimento de bolhas

O tempo que uma bolha i com poucos vizinhos, $f < 12$, da equação (2.37), leva para sumir pode ser estimado pela equação (3.3):

$$V_i(t)^{2/3} = V_i(0)^{2/3} - \frac{2D_{ef}q_i}{3}t \quad (3.5)$$

ou

$$t_i = \frac{3V_i^{2/3}}{D_{ef}q_i}. \quad (3.6)$$

Conforme a bolha diminui, ela perde mais vizinhos, assim diminuindo mais rapidamente (sua carga geométrica muda). Uma bolha que tinha muitas faces ($f > 15$) e estava em contato com a que diminuiu, acabará por perder a face que dividia com ela. Ela acabará por crescer mais devagar, podendo inclusive passar a diminuir se perder vizinhos o bastante. Eventualmente a espuma toda irá desaparecer por esse processo. O tempo para isso é estimado em

$$t_{desap} \approx \frac{V^{2/3}}{D_{ef}q(f)}. \quad (3.7)$$

Em uma espuma que esteja confinada, como não há um mecanismo de geração de bolhas, o número total de bolhas diminui com o tempo por causa do desaparecimento. A

forma que o número de bolhas varia é complicada. Na sua evolução, porém, a espuma atinge um regime assintótico, ou de autossimilaridade [5, 23]. O regime assintótico é aquele em que topologia e distribuição do tamanho relativo de espumas são estáveis. Nele o número de bolhas ($N(t)$), volume médio ($\langle V(t) \rangle$), área de superfície média ($\langle S(t) \rangle$) e diâmetro médio ($\langle d(t) \rangle$) variam no tempo obedecendo uma lei de potência, respectivamente:

$$\begin{aligned} N(t) &\propto t^{-3/2}, \\ \langle V(t) \rangle &\propto t^{3/2}, \\ \langle S(t) \rangle &\propto t, \\ \langle d(t) \rangle &\propto t^{1/2}. \end{aligned} \tag{3.8}$$

Em particular, o expoente de decrescimento de N é chamado de α , enquanto o de crescimento do diâmetro (raio) é chamado de β . Ambos são bastante investigados ao se variar a fração líquida.

O coeficiente de difusão efetivo

O coeficiente de difusão efetivo tem um valor exato conhecido. Para uma interface separando duas bolhas é dado por

$$D_{ef} = D_f \frac{2H_e \gamma V_m}{h}, \tag{3.9}$$

onde D_f é o coeficiente de difusão real, H_e é a solubilidade do gás no líquido (coeficiente de Henry), V_m é o volume de um mol de gás em condições ambiente de temperatura e pressão e h a espessura da interface que separa as bolhas. Para espumas molhadas, uma correção adimensional geométrica, dependente da fração líquida, deve ser levada em conta:

$$D_{ef}(\phi) = D_f \frac{2H_e \gamma V_m}{h} a(\phi_l), \tag{3.10}$$

visto que o gás muito dificilmente irá se difundir pelas bordas de Plateau, que tem sua espessura muito dependente da fração líquida.

3.4.2 Líquido com bolhas

Nesse regime, as bolhas seguem o já citado amadurecimento de Ostwald, e o estado assintótico é também atingido. Entretanto os expoentes da lei de potência para o número

de bolhas e diâmetro são, agora

$$\begin{aligned} N(t) &\propto t^{-1}, \\ \langle d(t) \rangle &\propto t^{1/3}. \end{aligned} \quad (3.11)$$

3.5 Espuma úmida

O regime de espumas úmidas, diferentemente das secas e líquidos com bolhas, não possui uma descrição teórica estabelecida. Isso significa que não se pode prever como o expoente β depende (se depende) da fração líquida ϕ . Mesmo experimentalmente a obtenção dessa informação é difícil devido à superposição dos efeitos de drenagem e de aglomeração (*coarsening*). Isert e colaboradores [24] conseguiram criar uma montagem experimental que possibilitou separar estes efeitos, e mediram o expoente da lei de potência em função da fração líquida. O resultado está na figura 3.4 a seguir.

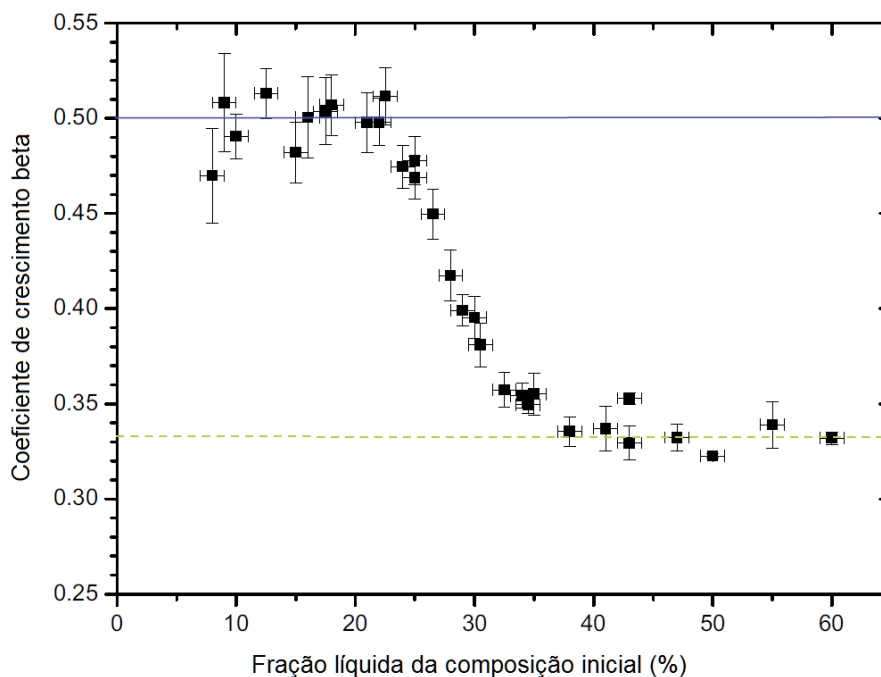


Fig. 3.4: expoente β do crescimento dos diâmetros das bolhas versus fração líquida. Os limites para β estão condizentes com os regimes seco (linha contínua) e de líquido com bolhas (linha tracejada). A transição entre eles é abrupta. Figura adaptada de [24].

Este trabalho procura modelar o comportamento observado por Isert. No Capítulo 4

o modelo utilizado é apresentado.

3.6 Mudanças topológicas

Mudanças topológicas são mudanças na rede formada pelo líquido e bolhas. Isto é, mudanças no número de faces, bordas, vértices ou na posição das bolhas.

Durante a evolução pode acontecer de uma bolha, ao se contrair, perder uma de suas bordas, *i.e.*, dois vértices se juntarem. Isto cria um vértice onde se encontram seis bordas, algo muito instável. Esse processo é chamado de T2 (figura 3.5).

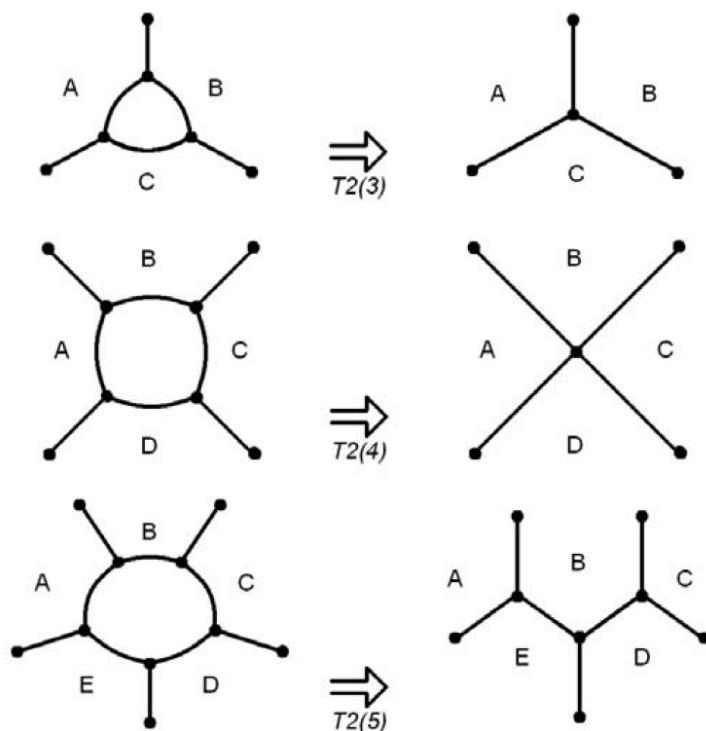


Fig. 3.5: Exemplos de transição T2[9].

A outra transição topológica, chamada T1, ocorre quando duas bolhas, que são vizinhas, deixam de ser para que outras duas bolhas tornem-se vizinhas (figura 3.6) e ocorrem devido à mudança na vizinhança das bolhas.

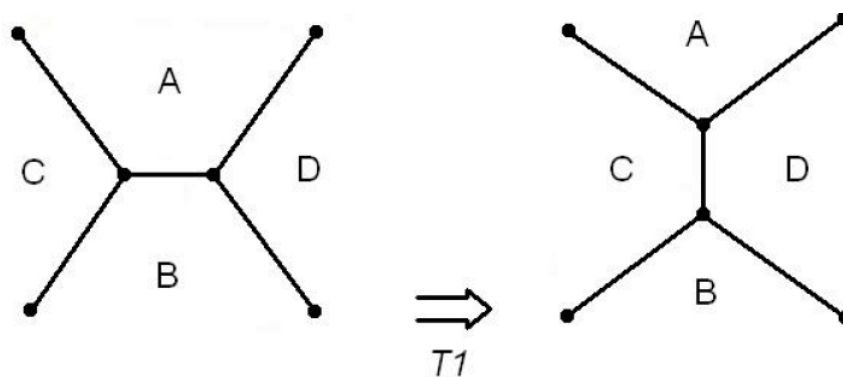


Fig. 3.6: Exemplo de transição $T1$. A e B perdem contato para que D e C passem a ser vizinhas[9].

3.7 Ruptura

Por causa da drenagem as faces vão perder líquido, começando pelas superiores. Eventualmente isso faz com que essas faces mais secas não tenham resistência para suportar a tensão superficial e se rompam. Ao se romperem, o líquido que restava na interface é redistribuído entre as bordas de Plateau e vértices que as rodeavam.

As espumas que simulamos, por não incluírem drenagem, não apresentam ruptura.

Capítulo 4

Simulação computacional de espumas

Simulações numéricas computacionais (*in silico*) são importantes pois permitem obter um número maior de dados do que o que seria possível apenas com experimentos.

Existem alguns métodos computacionais para simulação de espumas. São eles:

- Utilizando o programa *Surface Evolver* [25, 26].
- Modelo de vértices [27].
- Interação bolha-bolha [28, 29].
- Modelo de Q-Potts aplicado à espumas [30, 31].
- Modelo *Granner-Glazier-Hogeweg (GGH)* aplicado à espumas, uma extensão do modelo de Q-Potts [32, 33, 34, 35].

Atualmente os métodos mais utilizados são os que utilizam o *Surface Evolver* e o modelo *GGH*.

4.1 *Surface Evolver*

O *Surface Evolver* [26] é um programa interativo muito poderoso na construção de superfícies líquidas moldadas por tensão superficial e outras energias. Ele utiliza polígonos para criar as superfícies, por isso sua alta definição.

Entretanto isso tem um alto custo computacional, pois ele consome muito tempo para simular um número pequeno de bolhas. Simulações de espuma que o utilizam normalmente têm em torno de vinte bolhas simuladas [25]. Experimentos começam com milhares de bolhas, assim como a maioria de nossas simulações [24, 36].

4.2 Modelo *Graner-Glazier-Hogeweg (GGH)*

Esse modelo foi inicialmente desenvolvido por James A. Glazier e F. Graner para simular segregação celular [32, 33], a partir do modelo de Potts. Foi estendido por Hogeweg com a inclusão da possibilidade de quimiotaxia por parte das células biológicas [37].

Neste modelo, considera-se uma rede tridimensional onde são atribuídos rótulos (S) aos sítios. Um conjunto conexo de sítios de mesmos rótulos é identificado como uma célula. Sítios vizinhos de mesmo rótulo não contribuem para a energia do sistema. Sítios vizinhos de rótulos diferentes contribuem com energias $J(S_i, S_j)$. Como células biológicas têm um tamanho característico, foi colocado um termo que mantém seus volumes próximos a esse volume alvo. Em três dimensões, este termo é proporcional a $(V - V_{TG})^2$, onde V é o volume da bolha e V_{TG} é o volume alvo para as bolhas de água (um parâmetro ajustável do modelo no programa que o simula). A evolução é então levada a cabo através de uma dinâmica de Monte Carlo com as probabilidades de transição dadas pelo termo de Boltzmann.

4.2.1 Modelo *GGH* em simulação de espumas

A aplicação do modelo *GGH* na simulação de espumas secas em 3D foi feita por Thomas *et al.* [5] e, posteriormente, por Fortuna *et al.* [9, 36] em espumas molhadas em 2D. A aplicação em espumas molhadas em 3D foi feita por Thomas *et al.* [38] usando, agora, o ambiente computacional *Compucell3D (CC3D)* [3]

Na aplicação do modelo à espumas molhadas existem dois tipos de domínios (bolhas): gás (ar) e líquido (água). O líquido também é dividido em pequenas bolhas, ao invés de ser tratado um meio contínuo. esse tratamento garante que o gás se difunda no líquido. Se um líquido contínuo fosse utilizado seria possível que o gás perdido por uma bolha de ar em um ponto do líquido aparecesse em qualquer outro ponto da espuma.

Os valores de λ_V utilizados são $\lambda_V(S_{\text{água}}) = \lambda$ e $\lambda_V(S_{\text{ar}}) = 0$, pois quer-se que as bolhas de ar possam mudar sua forma livremente enquanto que as células de líquido fiquem com seu tamanho fixo. Fixar o volume do líquido também reflete o fato que líquidos são incompressíveis. O hamiltoniano (4.1) do sistema fica então:

$$H_{GGH} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\langle j \rangle_i} J(S_i, S_j) [1 - \delta_{S_i, S_j}] + \sum_k \lambda_V(S_k) [V(S_k) - V_{TG}]^2. \quad (4.1)$$

Explicando os termos de H_{GGH}

- Primeiro termo

O primeiro termo do lado direito representa a energia de contato entre as componentes da simulação. A soma em i é feita sobre todos os sítios da rede, e a soma em j sobre os vizinhos do sítio i . $J(S_i, S_j)$ é a energia de contato entre os sítios. O função δ é a delta de Kronecker. Esse termo garante que se os pontos vizinhos do latice têm o mesmo rótulo, eles não contribuem para a energia.

- Segundo termo

Esse termo considera o custo em energia associado à variação de volume das bolhas de água. Como ϕ deve permanecer constante, as bolhas de água não podem variar de volume e nem desaparecer. Impõem-se um volume alvo V_{TG} para as bolhas e penaliza-se energeticamente qualquer variação nesse volume. A somas ocorre sobre toda a rede. λ são multiplicadores de Lagrange e dão rigidez às bolhas.

4.3 Método de Monte Carlo

A evolução de espumas, o processo de minimização de energia, é implementada através do método de Monte Carlo com a dinâmica de *Metropolis* [39].

Métodos de Monte Carlo formam uma grande classe de algoritmos computacionais que dependem de amostragem aleatória. Sua metodologia se baseia em calcular a energia do sistema, propor uma troca nele (no caso, propor que um vóxel troque de domínio) e verificar como a energia do sistema se altera. Caso a energia do sistema diminua com a troca ela é aceita imediatamente. Caso a energia aumente, a troca ainda pode ser aceita, dependendo de uma probabilidade calculada via

$$P = e^{-\Delta E/(k_B T)}. \quad (4.2)$$

Essa probabilidade de aceitar uma troca energeticamente desfavorável existe para que o sistema não seja determinístico e que outros mínimos de energia possam ser explorados (figura 4.2).

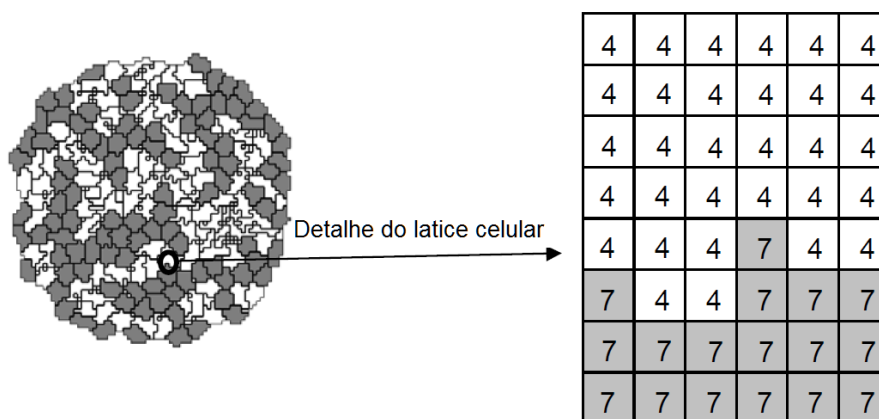


Fig. 4.1: Exemplo de uma rede quadrada 2D no modelo GGH que utiliza o método de Monte Carlo. Adaptada de [40]

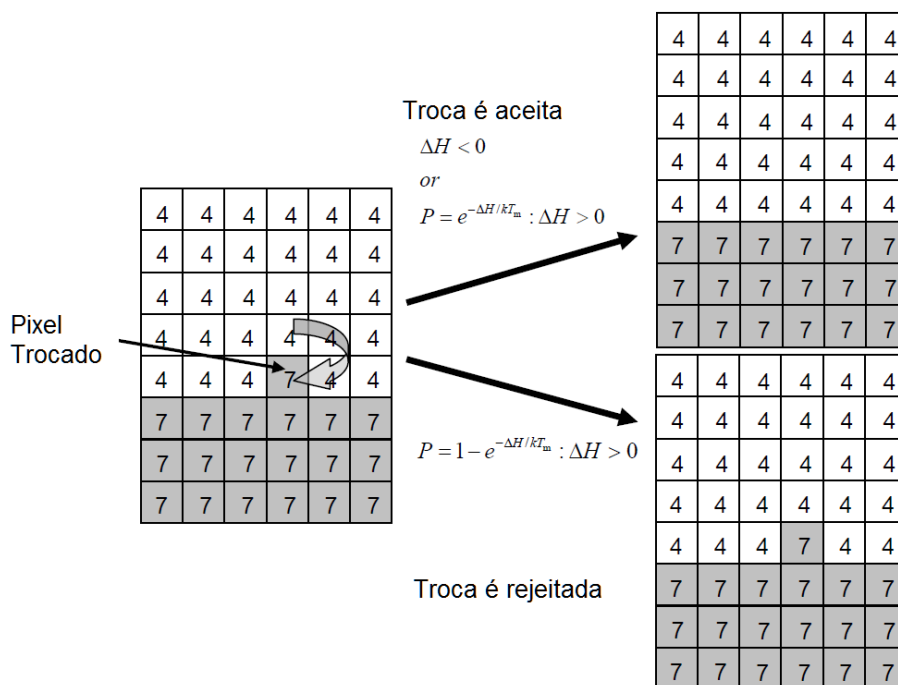


Fig. 4.2: Exemplo de troca de pixel em uma rede quadrada 2D no modelo GGH que utiliza o método de monte carlo. ΔH é a variação de energia provocada pela troca. Adaptada de [40]

4.3.1 Aplicação á espumas

O procedimento para a simulação de espumas é: sortear um sítio i , então, dentre seus primeiros vizinhos, sortear um sítio j . Após o sorteio, se os sítios não pertencem à mesma

bolha, propõe-se que o sítio j passe ao domínio do sítio i (figura 4.2). Calcula-se a variação na energia ($\Delta E = E_{depois} - E_{antes}$) devida á troca proposta. A aceitação ou não da troca depende:

- se $\Delta E < 0$, aceita automaticamente.
- se $\Delta E = 0$, tem uma probabilidade de ser aceita de $1/2$.
- se $\Delta E > 0$, tem uma probabilidade de ser aceita de $e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$

Trocas são propostas até que se percorra todos os sítios da rede, o que definimos como um passo de Monte Carlo (*mcs*).

Esse modelo foi o utilizado nesse trabalho e simula muito bem a evolução por difusão de espumas. Nesse trabalho, apenas o mecanismo da difusão, o *coarsening*, foi incluído na simulação. Na continuação, outros mecanismos, como a drenagem e a ruptura de bolhas, devem ser incluídos.

Capítulo 5

Conclusões e perspectivas

Nas simulações com espuma molada em 2D, Fortuna *et al.* [36] investigaram o expoente de decaimento do número de bolhas para uma fração líquida arbitrária. O resultado está mostrado na figura 5.1 a seguir.

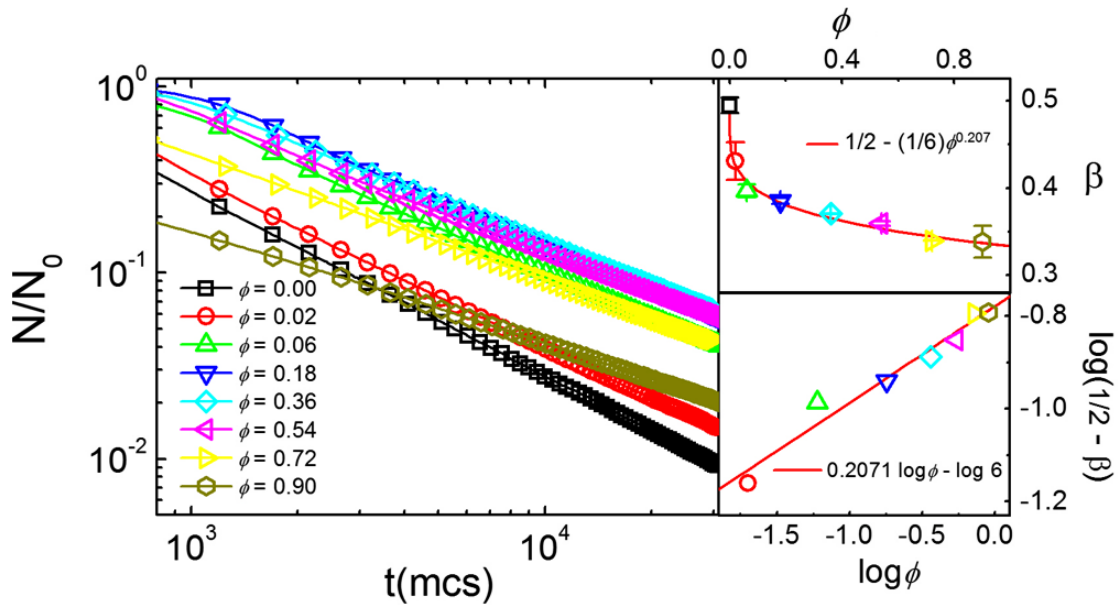


Fig. 5.1: Gráfico log-log para a evolução do número de bolhas de gás para diferentes valores de ϕ . (b,c) Expoente da lei de potência versus ϕ , em escala (b) linear e (c) log-log. A linha vermelha representa $\beta = \frac{1}{2} - \frac{\phi^{0,207}}{6}$.

Thomas *et al.* [38] estenderam as simulações para espumas em 3D, também para vários valores de ϕ_l . Embora os coeficientes de crescimento concordassem com os valores previstos para os limites seco e de líquido com bolhas, para frações líquidas intermediárias, no entanto, os coeficientes encontrados nas simulações diferem dos encontrados por Isert, mostrados na figura 3.4 [24].

Nesse trabalho investiguei alguns fatores que podem ser responsáveis por essa diferença. A seguir esses fatores são discutidos.

5.1 Fatores que podem influenciar no expoente e sua investigação

As simulações numéricas foram realizadas considerando-se uma rede cúbica de 150^3 sítios. Essa rede era dividida em bolhas de ar, com volumes iniciais dados por uma distribuição lognormal de média 100 sítios e bolhas de água, que tinham volume alvo ajustável. Foram realizadas pelo menos 5 réplicas de simulações para cada conjunto de parâmetros.

5.1.1 Tamanho das bolhas de líquido

A difusão depende da curvatura das bolhas em uma espuma e o modelo computacional depende da área de contato entre as bolhas. Na simulação, porém, as bolhas são feitas de voxels (sítios, figura 5.2). Portanto, se o volume delas for pequeno (poucos voxels) elas não conseguem se moldar à curvatura das bolhas de ar, mudando o comportamento da evolução. Por isso as células de líquido devem ter um volume alvo que as deixe se curvar, mas ao mesmo tempo esse volume não pode ser tão grande que troque de gás entre bolhas que não são vizinhas se torne possível. O volume utilizado para os resultados anteriores [38] era de sete voxels. Isso impedia maiores contatos entre as bolhas e líquido e as bolhas de ar.

Iserl, em seu trabalho, encontrou que o coeficiente de crescimento intermediário entre os comportamentos seco e de líquido com bolhas ($\beta = 5/12$) ocorria com $\phi = 28.5\%$. Essa informação foi importante para que nossa investigação tivesse uma região foco. Variamos, portanto, o volume alvo (desde 10 até 1000 voxels) para espumas com fração líquida $\phi = 28.5\%$.

Após variar o volume alvo das bolhas de água, foi constatado que para o volume alvo de dezoito voxels o coeficiente de crescimento simulado reproduz o obtido por Iserl para $\phi = 28.5\%$. Entretanto, a figura 5.3 abaixo mostra que mesmo com essa mudança, a variação de β com ϕ não apresentou o mesmo comportamento abrupto encontrado por Iserl na figura 3.4.

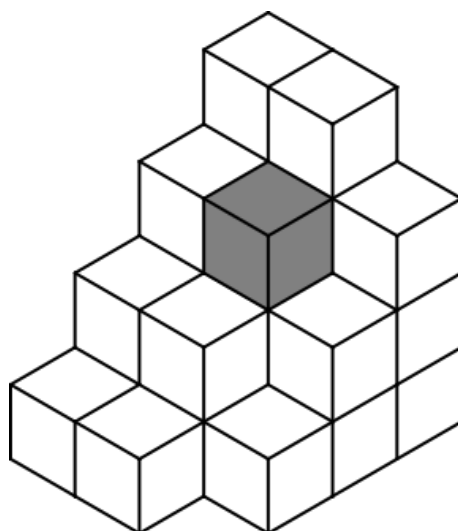


Fig. 5.2: Exemplo de voxels

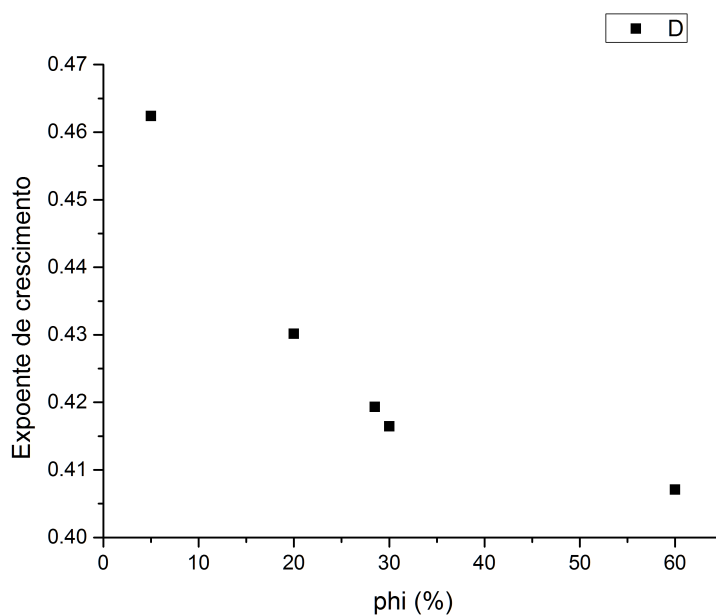


Fig. 5.3: Resultado das simulações para a variações do expoente β versus ϕ . Cada ponto corresponde á media de pelo menos 5 simulações .

5.2 Energia de contato

O que está sendo investigado nesse momento é a influência da energia de contato gás-gás. Isto equivale a ajustar a quantidade de água que se deposita nas interfaces e nos

vértices, pois supõe-se que a tensão superficial torna-se mais relevante na evolução das espumas quando elas estão no regime molhado. Isso porque, para o regime seco e pouco seco $1\% \lesssim \phi \lesssim 15\%$, é assumido que quase todo o líquido se encontra nas bordas de Plateau e nos vértices. A tensão superficial pode, porém, modificar a forma da bolha, permitindo que mais líquido adentre a interface (figura 5.4) quando a fração líquida é maior. O local onde o líquido se deposita tem o potencial de modificar muito a difusão efetiva (3.10) do gás na espuma.

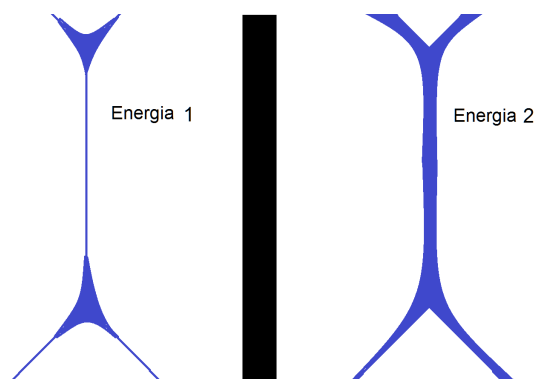


Fig. 5.4: *Ilustração demonstrando como energias de contato diferentes podem permitir que mais líquido adentre as interfaces ou concentrá-lo nas bordas de Plateau*

A maneira pela qual a investigação sobre a energia de contato está sendo feita consiste em simular um cilindro com duas bolhas separadas por uma camada de líquido (figura 5.5). O cilindro tem raio de 50 sítios e altura de 100 sítios. O gás que adentra o líquido é monitorado. Isso é feito marcando-se as células de líquido que recebem uma quantidade de gás. O acompanhamento segue até que o gás atravesse a interface. A constante de difusão é então calculada.

Essa simulação está sendo feita para várias frações líquidas (espessura do filme que separa as bolhas de gás) e energias de contato.

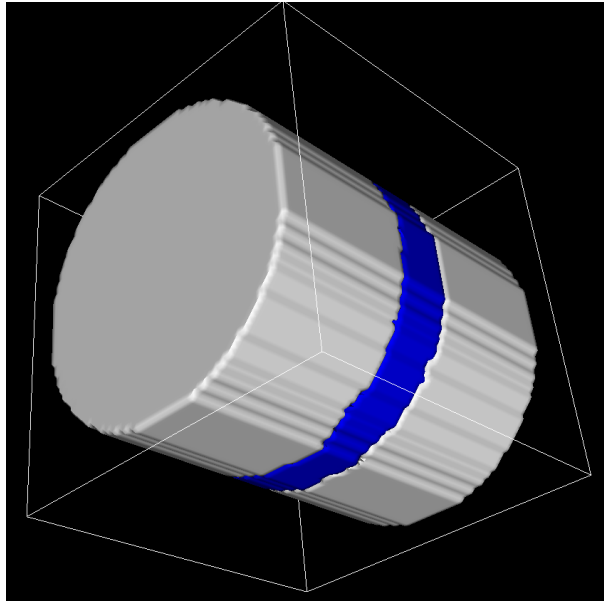


Fig. 5.5: *Cilindro com duas bolhas de gás (cinza) separados por uma película de líquido (azul). Simulação para investigar a influência da energia de contato na evolução das bolhas.*

O monitoramento do gás é feito da seguinte maneira. As coordenadas do centro de massa da bolha de líquido são salvas. Para cada partícula (sítio) de gás que adentra o líquido as coordenadas são padronizadas:

$$\begin{aligned}x^{pa} &= x^{cm} - x_0^{cm} \\y^{pa} &= y^{cm} - y_0^{cm} \\z^{pa} &= z^{cm} - z_0^{cm},\end{aligned}\tag{5.1}$$

onde u^{pa} são as coordenadas da partícula de gás, u^{cm} as coordenadas do centro de massa da bolha de líquido onde a partícula se encontra e u_0^{cm} as coordenadas da primeira bolha de líquido que a partícula adentrou.

Como a coordenada utilizada é a do centro de massa, há um erro intrínseco nessa medida, referente ao tamanho da bolha de líquido. Como as bolhas têm certa liberdade para mudar de volume, o erro, então, deve ser estimado para cada bolha individualmente. Isso é feito assumindo que ela tem forma esférica e, utilizando a fórmula para o volume de esferas, encontramos seu raio. O erro para as coordenadas é esse raio.

Normalmente um *mcs* são diversas tentativas de troca. Para ser possível seguir a bolha que contém o ar foi necessário redefinir o que é um passo de monte carlo no *compucell3D*

como sendo uma tentativa de troca. O problema é que essa redefinição aumenta o tempo de simulação enormemente.

Esse tempo grande de simulação impossibilitou a inclusão de resultados neste trabalho.

5.3 Perspectivas

Finalizar a investigação sobre a tensão superficial, com a esperança que ela seja a solução para o problema do coeficiente de crescimento não evoluir com a fração líquida como descrito experimentalmente por Isert.

Além disso, em trabalhos futuros, incluir na simulação outros componentes da evolução de espumas para uma espuma grande, com centenas de bolhas. Como drenagem e pressão capilar.

Referências Bibliográficas

- [1] *Desconhecido*. Creative Commons - Micelle.
- [2] Nathan Isert. *Dynamics of levitated foams*. PhD thesis, 2013.
- [3] Julio M. Belmonte A. Shirinifard D.Hmeljak J. A. Glazier M. Swat, Gilberto L. Thomas. Multi-scale modeling of tissues using compucell3d. <http://compucell3d.org/>. Computational Methods in Cell Biology, Methods in Cell Biology 110: 325-366.
- [4] R. B. Potts. *Potts model*. PhD thesis, 1952.
- [5] Gilberto L Thomas, RMC De Almeida, and François Graner. Coarsening of three-dimensional grains in crystals, or bubbles in dry foams, tends towards a universal, statistically scale-invariant regime. *Physical Review E*, 74(2):021407, 2006.
- [6] Joseph Plateau. *Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires*, volume 2. Gauthier-Villars, 1873.
- [7] Florence Elias François Graner Reinhard Höhler Opliver Pitois Florence Rouyer Arnaud Saint-Jalmes Isabelle Cantat, Sylvie Cohen-Addad. *Foams, Structure and Dynamics*. Oxford University Press, 2013.
- [8] Florence Elias François Graner Reinhard Höhler Opliver Pitois Florence Rouyer Arnaud Saint-Jalmes Isabelle Cantat, Sylvie Cohen-Addad. *Foams, Structure and Dynamics*, chapter 2 - Foam at Equilibrium.
- [9] Ismael Fortuna. Dinâmica de crescimento de espumas molhadas. Master's thesis, Universidade federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, 2010.
- [10] Peter W Voorhees. The theory of ostwald ripening. *Journal of Statistical Physics*, 38(1-2):231-252, 1985.

- [11] Bfigura. Creative commons Oswaldpic.
- [12] David S Richeson. *Euler's Gem: The polyhedron formula and the birth of topology*. Princeton University Press, 2012.
- [13] William Thomson. Lxiii. on the division of space with minimum partitional area. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 24(151):503–514, 1887.
- [14] Cyp. Wikimedia Commons - Truncatedoctahedron.
- [15] AndrewKepert. Creative Commons - Truncatedoctahedra Tesselation.
- [16] D Weaire and N Rivier. Soap, cells and statistics—random patterns in two dimensions. *Contemporary Physics*, 25(1):59–99, 1984.
- [17] Tomruen. Wikimedia Commons - 12-14-hedral honeycomb.
- [18] Denis Weaire and Robert Phelan. A counter-example to kelvin's conjecture on minimal surfaces. *Philosophical Magazine Letters*, 69(2):107–110, 1994.
- [19] Tomruen. Wikimedia Commons - Irregular dodecahedron.
- [20] Tomruen. Wikimedia Commons - Space-filling tetrakaidecahedron.
- [21] WW Mullins and Jorge Viñals. Self-similarity and growth kinetics driven by surface free energy reduction. *Acta metallurgica*, 37(4):991–997, 1989.
- [22] Robert D MacPherson and David J Srolovitz. The von neumann relation generalized to coarsening of three-dimensional microstructures. *Nature*, 446(7139):1053–1055, 2007.
- [23] WW Mullins. The statistical self-similarity hypothesis in grain growth and particle coarsening. *Journal of Applied Physics*, 59(4):1341–1349, 1986.
- [24] Nathan Isert, Georg Maret, and Christof M Aegerter. Coarsening dynamics of three dimensional levitated foams: from wet to dry. *arXiv preprint arXiv:1211.0473*, 2012.
- [25] Robert I Saye and James A Sethian. Multiscale modeling of membrane rearrangement, drainage, and rupture in evolving foams. *Science*, 340(6133):720–724, 2013.

- [26] Kenneth A Brakke. The surface evolver. *Experimental mathematics*, 1(2):141–165, 1992.
- [27] Kyozi Kawasaki, Tatsuzo Nagai, and Katsuya Nakashima. Vertex models for two-dimensional grain growth. *Philosophical Magazine B*, 60(3):399–421, 1989.
- [28] DJ Durian. Foam mechanics at the bubble scale. *Physical review letters*, 75(26):4780, 1995.
- [29] DJ Durian. Bubble-scale model of foam mechanics: melting, nonlinear behavior, and avalanches. *Physical Review E*, 55(2):1739, 1997.
- [30] Gary S Grest, Michael P Anderson, and David J Srolovitz. Domain-growth kinetics for the q-state potts model in two and three dimensions. *Physical Review B*, 38(7):4752, 1988.
- [31] James A Glazier, Michael P Anderson, and Gary S Grest. Coarsening in the two-dimensional soap froth and the large-q potts model: a detailed comparison. *Philosophical Magazine B*, 62(6):615–645, 1990.
- [32] François Graner and James A Glazier. Simulation of biological cell sorting using a two-dimensional extended potts model. *Physical review letters*, 69(13):2013, 1992.
- [33] James A Glazier and François Graner. Simulation of the differential adhesion driven rearrangement of biological cells. *Physical Review E*, 47(3):2128, 1993.
- [34] Nicholas J Savill and Paulien Hogeweg. Modelling morphogenesis: from single cells to crawling slugs. *Journal of Theoretical Biology*, 184(3):229–235, 1997.
- [35] Athanasius FM Marée and Paulien Hogeweg. How amoeboids self-organize into a fruiting body: multicellular coordination in dictyostelium discoideum. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 98(7):3879–3883, 2001.
- [36] Ismael Fortuna, Gilberto L Thomas, Rita MC de Almeida, and François Graner. Growth laws and self-similar growth regimes of coarsening two-dimensional foams: Transition from dry to wet limits. *Physical review letters*, 108(24):248301, 2012.
- [37] Athanasius FM Marée, Verônica A Grieneisen, and Paulien Hogeweg. Ii. 2 the cellular potts model and biophysical properties of cells, tissues and morphogenesis. *Single-cell-based models in biology and medicine*, page 107, 2007.

- [38] Gilberto L Thomas, Julio M Belmonte, François Graner, James A Glazier, and Rita MC de Almeida. 3d simulations of wet foam coarsening evidence a self similar growth regime. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 473:109–114, 2015.
- [39] Nicholas Metropolis, Arianna W Rosenbluth, Marshall N Rosenbluth, Augusta H Teller, and Edward Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *The journal of chemical physics*, 21(6):1087–1092, 1953.
- [40] Maciej H Swat, Julio Belmonte, Randy W Heiland, Benjamin L Zaitlen, James A Glazier, and Abbas Shirinifard. CompuCell3d reference manual version 3.7. 4.
- [41] Jérôme Lambert, Rajmund Mokso, Isabelle Cantat, Peter Cloetens, James A Glazier, François Graner, and Renaud Delannay. Coarsening foams robustly reach a self-similar growth regime. *Physical review letters*, 104(24):248304, 2010.
- [42] Nicholas Metropolis and Stanislaw Ulam. The monte carlo method. *Journal of the American statistical association*, 44(247):335–341, 1949.