

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

**Influência do Surfactante na Evolução de Espumas
Molhadas e Definição dos Graus de Liberdade do
Modelo de Potts Celular**

Juliano Ferrari Gianlupi

Dissertação elaborada sob orientação do Professor Gilberto Lima Thomas e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento do requisito final para obtenção do título de Mestre em Física. Realizado com apoio CAPES e CNPq.

Porto Alegre
Outubro de 2018

Agradecimentos

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

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 pelos caminhos dados ao longo de meu mestrado.

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

Ele não

Resumo

A dinâmica de crescimento de espumas depende da fração de líquido, ϕ , que elas possuem. A dinâmica nos casos limites $\phi \rightarrow 0\%$ (espuma seca) e $\phi > 40\%$ (líquido com bolhas) estão bem definidos. Entretanto, a região de transição entre eles ainda carece de explicação. Neste trabalho vamos investigar, através de simulações computacionais tridimensionais, a influência do surfactante na evolução da espuma quando a fração líquida dela é intermediária. As simulações serão feitas no ambiente computacional *Compucell3D*, que se baseia no modelo de Potts Celular, uma generalização do modelo de Potts.

Parte da investigação será justamente sobre características do modelo de *Potts Celular*. A saber, o que são os graus de liberdade de sistemas que utilizam esse modelo e como a energia do sistema se altera conforme se muda o volume alvo para células do mesmo.

Abstract

Foam growth dynamics depend on its liquid fraction, ϕ . The dynamics in the limits of $\phi \rightarrow 0\%$ (dry foams) and $\phi > 40\%$ (bubbly liquid) are well defined. However, the transition region between them still lacks explanation. In this work we will investigate, through three-dimensional computational simulations, the surfactant's influence on the evolution of a foam when its liquid fraction is intermediate. The computational simulations will be done in the computational environment *Compucell3D*, which is based on the Celular Potts Model, a generalization of the Potts model.

Part of the investigation will be about characteristics of Celular Potts Model. Namely, what are the degrees of freedom of systems that use this model and how the system's energy changes with the cells' target volume.

Sumário

1. Introdução	2
2. Descrição das espumas: Considerações físicas e dinâmica	12
2.1 Considerações físicas sobre espumas.	12
2.1.1 Lei de <i>Young-Laplace</i>	12
2.1.2 Espuma Seca Ideal - Leis de Plateau	14
2.1.3 Energia de superfície das espumas.	16
2.1.4 Lei de <i>von Neumann</i>	17
2.1.5 Líquido com bolhas - amadurecimento de Ostwald	19
2.2 Dinâmica de Evolução de espumas.	20
2.2.1 Drenagem	21
2.2.2 Pressão capilar	21
2.2.3 Ruptura	21
2.2.4 Difusão - <i>coarsening</i>	21
2.2.5 Mudanças topológicas	24
3. Desenvolvimento do modelo de <i>Potts</i> celular	27
3.1 Modelo de Ising	27
3.2 Modelo de Potts	28
3.3 Modelo <i>Glazier-Graner-Hogeweg</i> (GGH)	28
3.3.1 A dinâmica no modelo <i>GGH</i>	30
4. Método & Resultados	34
4.1 Mudança nas energias devido a mudanças no volume alvo, V_{TG} , e no λ_c da água	37
4.2 Graus de Liberdade do Modelo de <i>Potts</i> Celular	39

Sumário	1
4.2.1 Energia de volume	42
4.2.2 Energia de Contato.	46
4.3 Influência do surfactante no fluxo de matéria no cilindro	54
4.3.1 Tensão superficial	54
4.3.2 Pressão de disjunção	70
5. Conclusões e perspectivas	77
Apêndice	82
Referências Bibliográficas	89

Capítulo 1

Introdução

O que são espumas e como são formadas

Espumas estão no foco de diversas áreas da ciência. Física, química, matemática, ciência de materiais, engenharia, todas estas estão interessadas em como espumas funcionam [2]. Isso, mesmo elas parecendo, em um primeiro momento, algo um tanto simples e trivial. Essa impressão sobre espumas provavelmente vem de observações do cotidiano: uma simples lavagem de louça, ao lavar o cabelo, crianças brincando com bolhas de sabão, o gás em refrigerantes, etc.

Por que então elas são estudadas por tantas vertentes do conhecimento? Porque elas tem diversas aplicações, visto que apresentam uma multiplicidade de comportamentos úteis. São usadas em combates à incêndios, absorção de choques (presentes em solas de tênis, por exemplo). Estão presentes em alimentos, como mousses e servem como modelo para o estudo de estruturas celulares mais complexas.

Nas espumas está presente o surfactante (*surface acting agent*), um agente estabilizador da estrutura. Sabe-se que o surfactante não influencia a evolução de espumas secas ($\phi \lesssim 5\%$) [3], mas influencia a de líquido com bolhas ($\phi \gtrsim 40\%$) [3]. Trabalhos recentes dão indícios de que o surfactante também muda a dinâmica para regimes intermediários de líquido [4]. Neste trabalho investigaremos a influência do surfactante nesse regime intermediário. Também iremos realizar uma descrição preliminar dos graus de liberdade do modelo computacional utilizado.

Estrutura

Como a maior parte do volume de uma espuma é a fase gasosa, sua densidade é muito baixa. Entretanto ela tem uma grande superfície interna. Espumas conseguem ocupar grandes superfícies uniformemente com facilidade. No caso de combate à incêndios, por

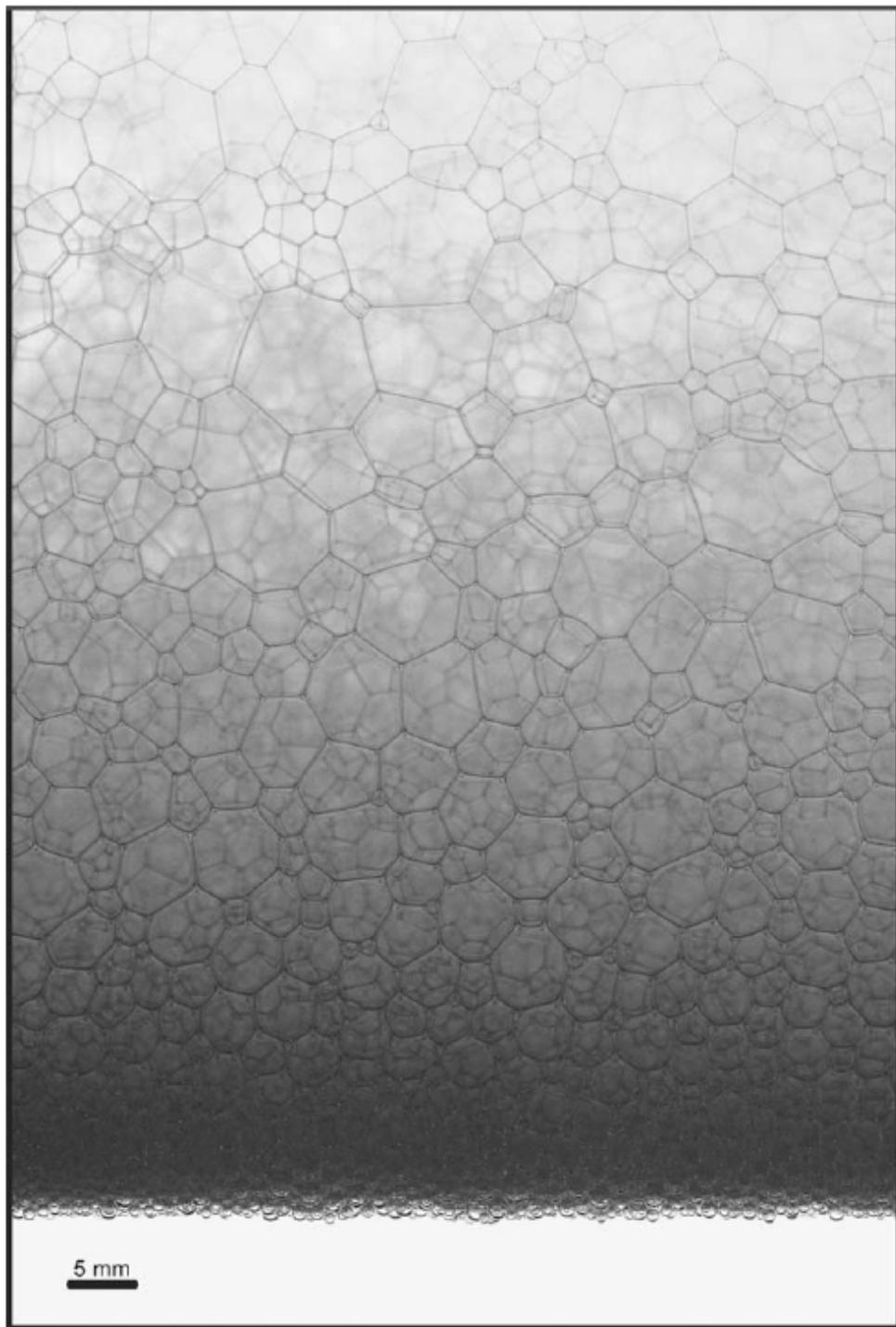


Fig. 1.1: *Espuma úmida algum tempo após sua criação. Seca no topo e um líquido com bolhas na base por causa da força de gravidade. Figura obtida de Foams, Structure and Dynamics [1].*

exemplo, essas propriedades são de extrema ajuda pois impedem o fogo de obter oxigênio, principalmente no caso de fogos em óleo, onde água simplesmente escorreria para baixo do óleo e talvez fervesse explosivamente depois.

Espumas são capazes também de ocupar espaços convolutos, tornando-as fáceis de serem moldadas e utilizadas para vedações. Por isso espumas fluidas são muitas vezes um passo intermediário na criação de filtros, amortecedores (para-choques de carros), isolantes térmicos, etc. Elas também são úteis na limpeza de produtos químicos contaminantes ou resíduos radiativos pois diminuem a quantidade de material (massa) que deve ser usada.

Mecânica

Espumas têm comportamentos elástico, plástico e viscoso dependendo da tensão que sofrem. Se a perturbação for pequena uma espuma irá voltar à sua forma original, se comportando elasticamente; comprimindo-a com mais energia se torna plástico e, sob uma grande tensão de cisalhamento, ela flui. Espumas dissipam choques com extrema eficiência. Com isso são muito usadas em pára-choques, silenciadores de armas e, inclusive, em operações para remover minas terrestres.

Química

Materiais hidrofóbicos e hidrofílicos não se misturam, óleo e água. Para limpar óleos com água é preciso misturar um agente que possibilite a mistura, uma molécula anfifílica que possui uma parte polar, a "cabeça", que é hidrofílica e outra parte apolar, a "cauda", que é hidrofóbica. Moléculas anfifílicas são também agentes espumantes. No caso do uso em processos de limpeza, espumas são somente um subproduto desses processos.

O fato de elas serem anfifílicas indica que elas conseguem se misturar com uma infinidade de materiais. O ajuste de sua composição química permite modificar essa afinidade. Isso é usado para separar minérios de material inútil em mineração, por exemplo.

Como sistema modelo

Espumas são frequentemente usadas como sistemas modelo em pesquisa fundamental de sistemas celulares em geral. Como dito, a dinâmica das espumas é governada pela minimização da área das interfaces de suas bolhas, sendo um bom exemplo para fronteiras de grão em cristais. Elas também servem de sistema modelo para células biológicas ou agregados de células biológicas.

Limites de comportamento

Espumas tem dois limites de comportamento, um seco e um molhado. Essas regiões são caracterizadas pela fração líquida, ϕ . No limite $\phi \rightarrow 0\%$, as bolhas são poliedros com faces finas curvadas que se encontram em número de três ao longo de linhas chamadas de bordas de Plateau. Nesse limite, a evolução já foi investigada experimentalmente, numericamente e teoricamente tanto em duas dimensões (2D) [5, 6, 7, 8, 9] quanto em três dimensões (3D) [10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17]. No limite seco o surfactante não influencia a evolução de espumas [3]

No limite $\phi > 40\%$, as bolhas são esféricas, dispersas no líquido e distantes umas das outras, formando um *bubbly liquid*, ao invés de uma espuma *strictu sensu*. Neste limite, a evolução é descrita pela teoria de Ostwald-Lifschitz-Slyozov-Wagner em 3D [18], e pelas teorias de Ostwald-Marqusee e de Ostwald-YEGG em 2D [19, 20], e o surfactante tem importância na dinâmica de evolução.

Recentes progressos com tomografia por raio-X [21] permitem a tomada de imagens em 3D de milhares de bolhas de uma espuma durante o *coarsening*, fornecendo assim uma quantidade sem precedentes de dados experimentais acerca da distribuições de tamanhos e de número de faces das bolhas em função do tempo.

Regime intermediário

Os regimes de ϕ 's intermediários foram investigados em simulações em 2D [22, 23, 24] e em experimentos em 3D [25], mas ainda não são descritos por uma teoria unificada. Os efeitos do surfactante na evolução da espuma nessa região intermediária foram investigados por Briceño *et. al.* [4]. Em seu trabalho observaram que o *coarsening* é influenciado pelo surfactante de algumas maneiras, dentre elas:

- Pela concentração de surfactante livre no líquido,
- Pela permeabilidade da camada de surfactante (cada surfactante possui uma permeabilidade diferente), especialmente quando o filme que separa as bolhas é muito fino,
- Ao alterar a forma do filme que separa as bolhas.

A maneira que o surfactante pode modificar a forma do filme que separa as bolhas é através da pressão de disjunção. A pressão de disjunção surge do fato de que as cabeças

polares do surfactante tem uma mesma carga eletrostática, portanto elas irão se repelir, afastando as interfaces ar-líquido, dessa forma permitindo que o líquido adentre a interface, como pode ser visto na figura 1.2.

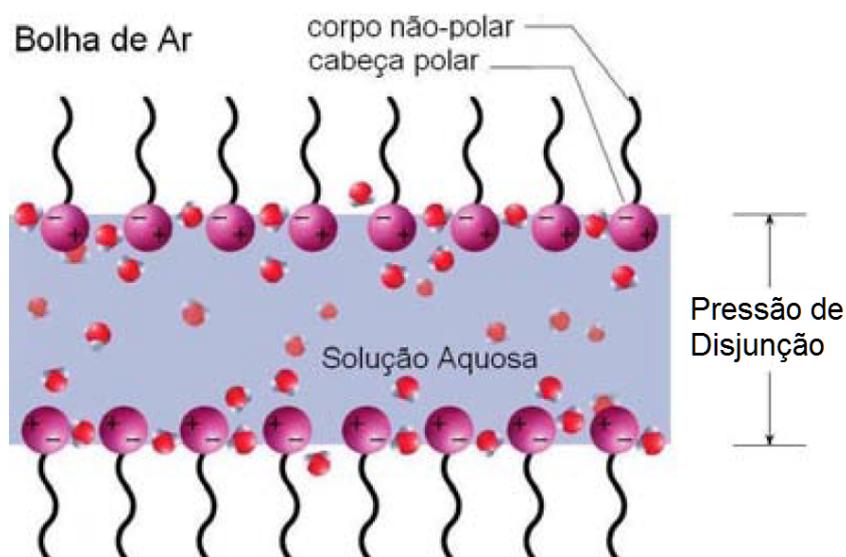


Fig. 1.2: Ilustração mostrando o efeito da pressão de disjunção[26]. As cargas eletrostáticas da parte polar das moléculas repelem umas as outras, afastando as bolhas de ar.

Como diferentes surfactantes têm diferentes pressões de disjunção supomos que o surfactante tenha efeito de manter o comportamento da evolução da espuma na região seca para maiores ou menores frações líquidas ao permitir que diferentes quantidades de líquido adentrem a interface, alterando a difusão de gás (figura 1.3).

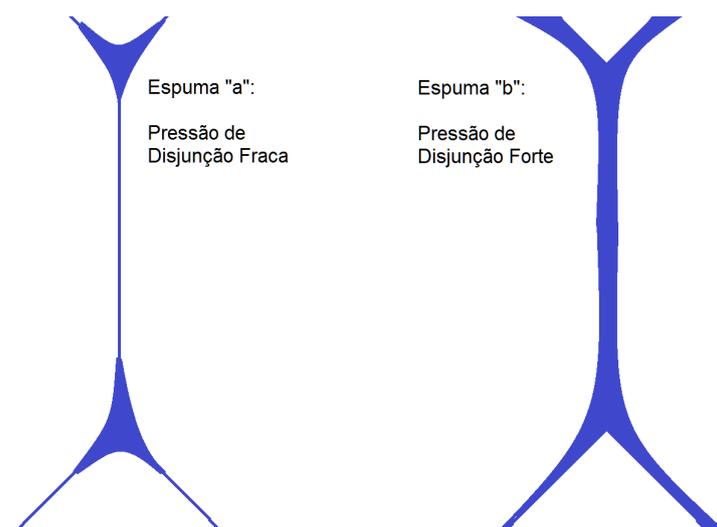


Fig. 1.3: *Esquema de duas espumas com surfactantes diferentes. O surfactante da espuma "a" gera uma pressão de disjunção menor que a da espuma "b", permitindo que menos líquido adentre a interface.*

Para realizar a investigação sobre a pressão de disjunção e a tensão superficial utilizamos simulações com o modelo de Potts celular, também conhecido como modelo de Glazier-Graner-Hogeweg (GGH). O modelo de Potts celular utiliza uma rede de pixels (ou, em 3D, voxels) onde são representadas as estruturas celulares. Essas células possuem energias de contato umas com as outras e energias associadas aos seus volumes, dentre outras. A evolução se dá pela minimização de energia do sistema através de um algoritmo de *Monte Carlo* com dinâmica de *Metropolis*. Esse modelo será melhor descrito no capítulo 3.

Utilizamos simulações computacionais em vez de realizar experimentos, porque em um experimento é difícil separar como cada aspecto do surfactante (concentração de surfactante livre, permeabilidade do mesmo) pode influenciar a dinâmica. Iremos investigar especificamente dois aspectos relacionados ao surfactante: a tensão superficial (em seus experimentos *Briceño et. al.* utilizaram surfactantes com tensões superficiais semelhantes) e a pressão de disjunção. Além de identificar como duas propriedades do surfactante afetam a evolução de espumas, essa investigação dirá como implementar o efeito destas nas simulações de espuma. O efeito da tensão superficial nesse tipo de simulação é introduzido pela energia de contato entre o gás na simulação, enquanto que o efeito da pressão de disjunção é introduzido pela relação entre as energias de contato do gás e do líquido, melhor explicado no capítulo 4.

Simulações de espumas 2D utilizando o modelo de Potts celular concordam qualitati-

vamente com experimentos [12, 24, 17], reproduzindo:

- A dinâmica de bolhas de n lados,
- O estado de escala,
- E prevendo a transição do expoente de crescimento do volume médio das bolhas na espuma com ϕ .

Em 3D não existem simulações [17] para espumas molhadas pois essas simulações são muito mais custosas computacionalmente do que as em 2D. Existe um experimento de espumas em 3D [27] que mostra a transição do expoente de crescimento do volume médio das bolhas em uma espuma com ϕ . A maneira que o expoente muda com ϕ encontrada nesse experimento, no entanto, vai contra resultados obtidos de estudos reológicos [3, 17].

Para nossa investigação simularemos um cilindro com duas bolhas de ar separadas por água, visualizado na figura 1.4. Existe uma diferença de pressão entre as bolhas de ar dentro do cilindro que conduz a evolução e curva as interfaces gás-líquido, cada interface gás-líquido terá uma curvatura distinta. Mudanças de surfactante implicariam em uma mudança nessa curvatura e no fluxo de gás. Utilizamos esse sistema, em vez de uma espuma completa, para que a medida da influência do surfactante seja mais simples de ser investigada.

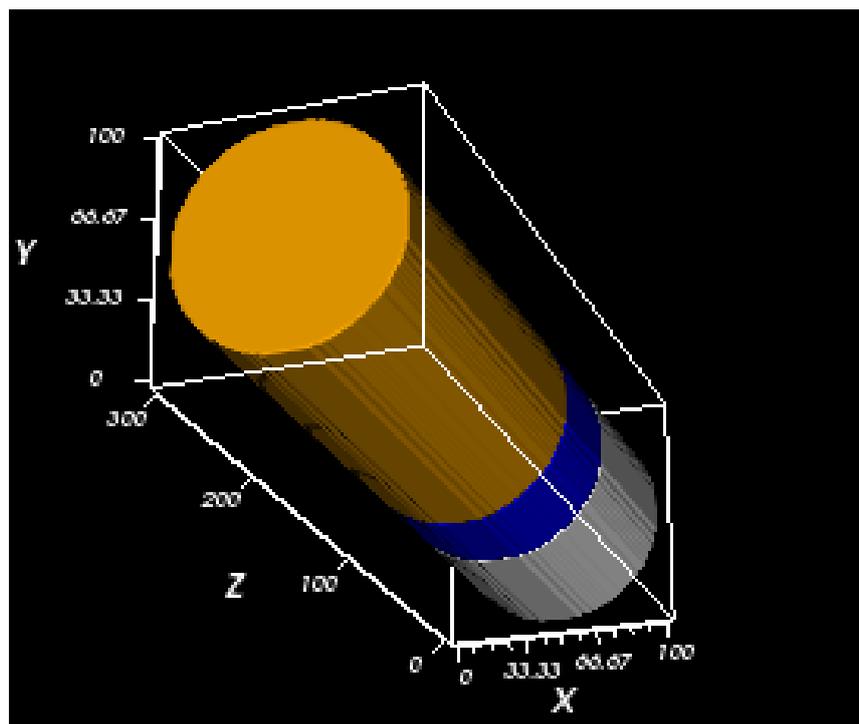


Fig. 1.4: Representação de cilindro simulado. Duas bolhas de ar (branco e laranja) separadas por água (azul). As paredes do cilindro foram omitidas.

Nesse trabalho vamos descrever e definir graus de liberdade do modelo de Potts celular. Apesar de muito utilizado em simulações ainda não há uma definição para os graus de liberdade desse modelo. Para implementar nossas investigações utilizamos o *software* de modelagem *CompuCell3D*, um ambiente que permite realizar simulações de Potts celular [28, 29].

Como uma mudança nas energias de contato muda o fluxo de gás entre as bolhas é um dos focos da investigação. Para verificar se há influência do surfactante também veremos se as curvaturas das interfaces gás-líquido são modificadas ao se modificar as características do mesmo. Já foi comentado que o modelo de Potts celular utiliza grupos de pixels como células para tratar os sistemas simulados. Isso significa que o líquido nas simulações também será tratado como um conjunto de células (não se pode utilizar uma célula só para todo o líquido pois isso violaria a localidade da difusão). Investigaremos, portanto, como uma mudança no volume alvo dessas gotículas de líquido pode influenciar as simulações.

Modelo *Glazier–Graner–Hogeweg*

O modelo *Glazier–Graner–Hogeweg* (GGH) [30], também conhecido como modelo de Potts celular (*CPM*, em inglês), talvez seja um dos modelos computacionais mais versáteis para o estudo de estruturas celulares, sejam elas biológicas ou não. Alguns exemplos de simulações que utilizaram este modelo: migração celular [30], crescimento de espumas tanto secas [12] quanto molhadas [24], evolução de tumores [31].

No próximo capítulo está a descrição de espumas.

Capítulo 2

Descrição das espumas: Considerações físicas e dinâmica

2.1 Considerações físicas sobre espumas.

Espumas podem ser divididas em dois regimes: seco e molhado. As regras topológicas e a dinâmica para espumas secas ($\phi \lesssim 5\%$) assim como para espumas bem molhadas ($\phi > 40\%$) em duas e três dimensões já são bem conhecidas há bastante tempo [1]. Espumas com uma quantidade intermediária de líquido ainda carece de melhor entendimento.

2.1.1 Lei de *Young-Laplace*

Para descrever as espumas é interessante antes descrever suas 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 estado de menor energia. Para isso primeiro deve-se encontrar as energias referentes às forças presentes na mesma. À tensão superficial está associada uma energia, E_t , que é proporcional à área superficial da bolha. Assim, uma variação de área dS na bolha acarreta em uma mudança de energia

$$dE_t = \gamma dS , \tag{2.1}$$

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, chamamos de E_p . Assim, uma variação dV no volume da bolha implica em uma variação de E_p dada por

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

Podemos então escrever para a energia total, E , da bolha

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

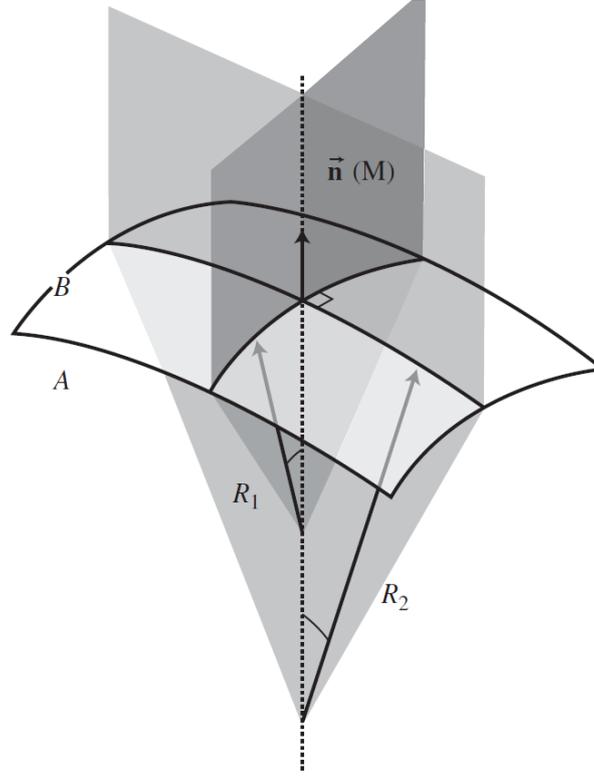


Fig. 2.1: Interface separando o espaço em dois (A e B) com pressões diferentes (P_A e P_B). Os raios principais de curvatura dessa interface são R_1 e R_2 . É convencional que os raios de curvatura têm sinal positivo se eles têm sua origem dentro da bolha e negativo se fora. Figura obtida de [1].

Vamos agora supor que a bolha tenha uma forma arbitrária, com raios principais de curvatura R_1 e R_2 (figura 2.1), e que as pressões interna e externa são diferentes. Então, quando deslocamos todos os pontos de sua superfície de dr na direção normal à mesma, o volume da bolha aumenta de

$$dV = S dr , \quad (2.4)$$

e a sua área superficial aumenta de

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

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

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

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

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

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 bolha em forma de semiesfera de raio R , nesse caso $R_1 = R_2 = R$. Sobre ela atuam a força devida a diferença de pressão ($F_p = \pi R^2 (p_{int} - p_{ext})$) e a criada pela tensão ($F_t = 4\pi R\gamma$, essa força vem da energia devido a tensão superficial). 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 $p_{int} > p_{ext}$. Para uma bolha típica, a diferença de pressão será pequena, da ordem de $10^{-3} atm$ [32].

2.1.2 Espuma Seca Ideal - Leis de Plateau

Para descrever 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 total 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

As leis de Plateau são leis empíricas que descrevem as configurações que as bolhas em espumas podem assumir [33]. A primeira lei diz que a fase líquida da espuma é contínua e sem buracos. A segunda lei, por sua vez, indica que superfícies das bolhas na espuma variam suavemente e são lisas.

A terceira lei restringe a configuração que três bolhas em contato podem assumir quando em equilíbrio: as tensões devem se anular onde as três interfaces se encontram. 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*). A figura 2.2 mostra uma borda de Plateau.

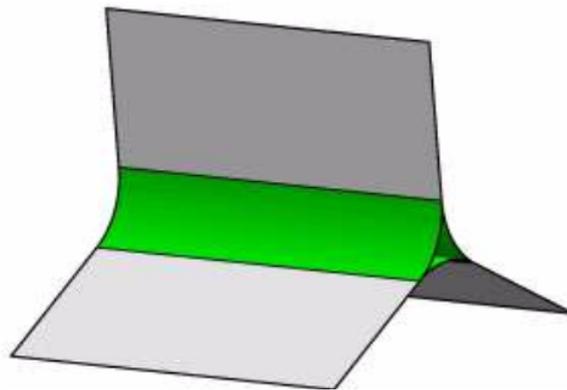


Fig. 2.2: Ilustração mostrando o encontro de três faces e a borda de Plateau, realçada em verde, em uma espuma 3D. Obtido de [34].

Partindo da equação 2.7 temos três forças que quando somadas se anulam. Assim obtemos uma relação entre as pressões dessas três bolhas (1, 2 e 3) como sendo

$$(p_1 - p_2) + (p_2 - p_3) + (p_3 - p_1) = 0. \quad (2.10)$$

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

O encontro de quatro bolhas dá origem à quarta lei de Plateau. Ela impõe a condição para a configuração geométrica resultante do contato de quatro bordas de Plateau

(figura 2.3). A restrição imposta é que o ângulo entre as bordas de Plateau deve ser $\arccos(-1/3) \approx 109,5^\circ$, que é o ângulo condizente com a segunda lei de Plateau. Este ponto de contato é chamado de vértice. Esta lei aplica-se somente a espumas tridimensionais. Configurações que não obedecem às leis de Plateau são extremamente instáveis.

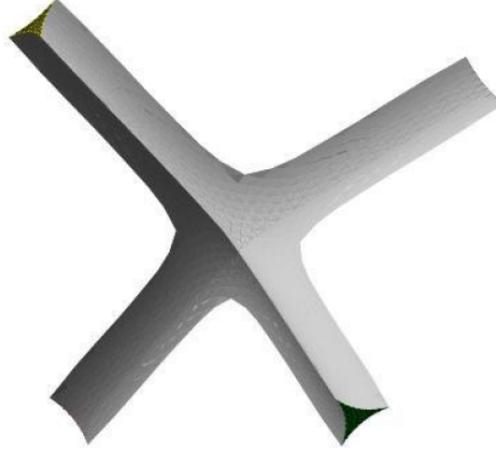


Fig. 2.3: Ilustração mostrando o encontro de quatro bordas de Plateau formando o vértice [26].

2.1.3 Energia de superfície das espumas.

A energia total, E_s devido às tensões superficiais de uma espuma com N bolhas é

$$E_s = \frac{1}{2} \gamma \sum_{i=0}^N \sum_{j_v} S_{ij} , \quad (2.11)$$

onde i é o índice das bolhas, j_v as bolhas vizinhas de i [1]. O índice zero é atribuído às interfaces com o exterior da espuma, S_{ij} é a área da interface que separa as bolhas i, j . É claro que $S_{ij} = S_{ji}$ e $S_{ii} = 0$. Além disso, utilizando o fato de que a superfície total de uma bolha é

$$S_i = \sum_{j_v} S_{ij} , \quad (2.12)$$

a equação 2.11 fica

$$E = \gamma \sum_{i=0}^N S_i . \quad (2.13)$$

A equação 2.13 pode ser adimensionalizada com o uso do volume médio das bolhas,

$$\langle V \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N V_i. \quad (2.14)$$

Escrevendo $S = \langle V \rangle^{2/3}$, fazemos

$$\frac{E}{\gamma \langle V \rangle^{2/3}} = \frac{1}{\langle V \rangle^{2/3}} \sum_i^N S_i. \quad (2.15)$$

A versão adimensional da energia equação 2.15 é chamada de custo energético. Esse custo mostra que, para espumas secas, a tensão superficial, por mais importante que seja para a existência de um mínimo de energia, não influencia nesse mínimo. Apenas a geometria (área) de cada bolha influencia 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).

Foi mencionado anteriormente que as espumas evoluem por minimização de energia. Se somente houvesse a energia de superfície, portanto, as bolhas da espuma simplesmente diminuiriam até desaparecer. Como isso não ocorre, deve existir uma outra energia que aumente conforme a bolha diminui de tamanho. Essa energia é proveniente da pressão interna. Espumas que tenham alguma de suas superfícies externas em contato com a atmosfera obedecem [1]

$$E = \frac{3}{2} \sum_{i=1}^N (p_i - p_{atm}) V_i. \quad (2.16)$$

Estas restrições são as responsáveis pela topologia de espumas. Elas são mantidas quando a espuma não está em equilíbrio também.

2.1.4 Lei de *von Neumann*

Como as faces de bolhas devem se encontrar em ângulos de 120° , fica claro que em 2D uma espuma ideal perfeita seria composta de hexágonos. Qualquer bolha que não tenha seis lados terá faces curvadas. Essa curvatura gera uma diferença de pressão com as suas vizinhas. Veja a equação 2.7 e tome $H \rightarrow 0$.

von Neumann chegou a uma relação entre o número de lados, a forma e a diferença de pressão entre bolhas de espumas em duas dimensões [6]. Essa relação estabelece se uma

bolha irá perder ou ganhar gás de seus vizinhos durante sua evolução. Ela é obtida de argumentos geométricos e se escreve

$$\sum_{j=1}^n \frac{e}{2\lambda} (p_i - p_j) l_{ij} = \sum_{j=1}^n H_{ij} l_{ij}, \quad (2.17)$$

onde n é o número de bolhas vizinhas da bolha i , λ é a tensão linear, e é a espessura da face, H_{ij} é a curvatura da borda e l_{ij} é o comprimento da borda entre bolhas i e j (análogo à área)[6]. O quanto as faces de uma bolha na espuma devem se curvar para que suas faces se encontrem em ângulos de 120° é chamado de carga geométrica, ela é definida como

$$q = \sum_{j=1}^n H_{ij} l_{ij} = 2\pi - n \frac{\pi}{3} = (6 - n) \frac{\pi}{3}. \quad (2.18)$$

As faces curvadas podem ser visualizadas na figura 2.4. A responsável direta pela diferença de pressão é a curvatura, ela equilibra as forças nas bordas de Plateau (fazendo o ângulo ser 120°) mas cria uma força na face que tenta retificar a face.

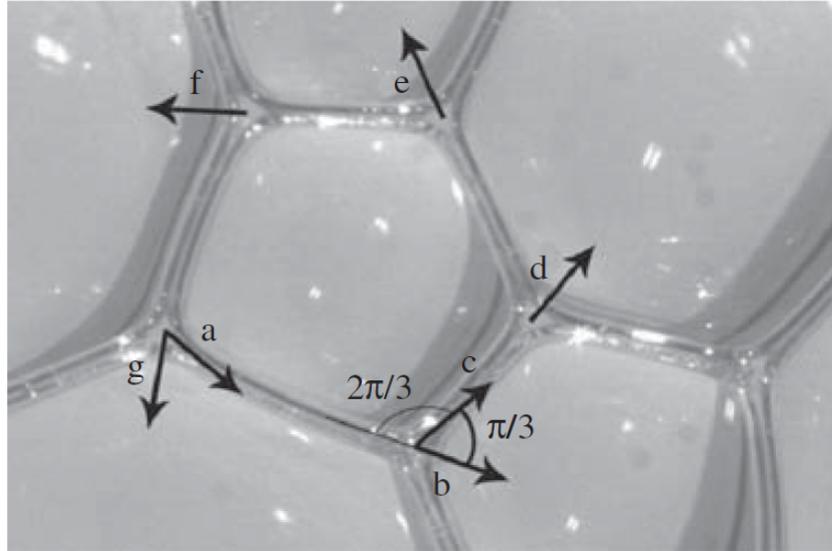


Fig. 2.4: Visualização da carga geométrica. Retirado de[1].

A partir das equações 2.17 e 2.18, vê-se que bolhas com muitos lados têm uma pressão menor que suas vizinhas, enquanto aquelas com poucos lados têm uma pressão maior. Essas diferenças de pressões conduzem a evolução de espumas.

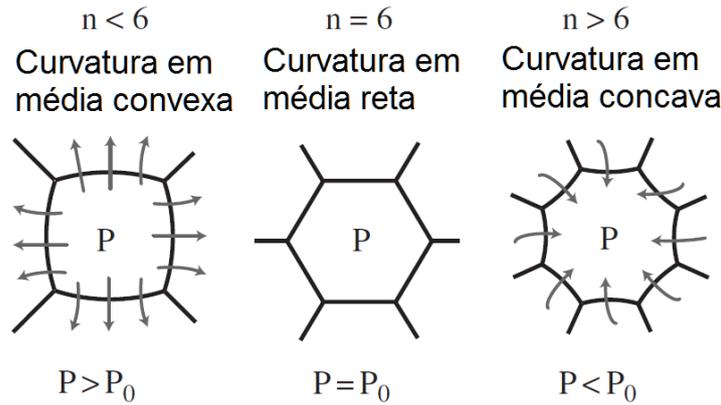


Fig. 2.5: Exemplos de bolhas com número diferentes de lados. Mostra suas formas e pressões. P_0 é a pressão média das vizinhas. As setas denominam fluxo de gás. As bolhas vizinhas são consideradas hexagonais. Adaptada de [1].

Generalização da lei de von Neumann para 3D

Em três dimensões não existe uma forma geométrica que obedeça às leis de Plateau e ocupe todo o espaço, como é o caso dos hexágonos em 2D. Portanto uma bolha sempre ou crescerá ou diminuirá. A carga geométrica foi generalizada para 3D por *Mullins, et. al.* [35]:

$$q = \sum_{j=1}^n \frac{H_{ij} S_{ij}}{V_i^{1/3}}. \quad (2.19)$$

Como em duas dimensões, a carga geométrica depende do número de vizinhos, mas agora também há uma dependência no volume da bolha. Ela não tem uma forma linear com o número de vizinhos, ao contrário de 2D.

Soluções analíticas para a carga geométrica em três dimensões e simulações computacionais de evolução de espumas secas também em 3D indicam que para uma bolha ter um volume estável em três dimensões ela teria que ter um número não inteiro de faces ($\approx 13,3$), algo impossível [12, 28, 35]. Isso mais uma vez leva à conclusão de que não há bolhas com volume estável em três dimensões.

2.1.5 Líquido com bolhas - amadurecimento de Ostwald

O limite completamente molhado ocorre quando $\phi \gtrsim 40\%$. A característica dessas espumas é que não há mais contato entre as bolhas, de modo que elas se tornam esféricas (por conta da minimização de energia dada pela lei de Young-Laplace).

Neste limite, a evolução da espuma se dá por um processo chamado de amadurecimento de Ostwald (*Ostwald ripening*) [18, 20]. Esse efeito é espontâneo e acaba por fazer com que 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, como 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. Esse gás segue um movimento aleatório, difusivo, até se depositar novamente em outra bolha. Como as bolhas grandes têm uma área maior elas acabam absorvendo mais gás difuso.

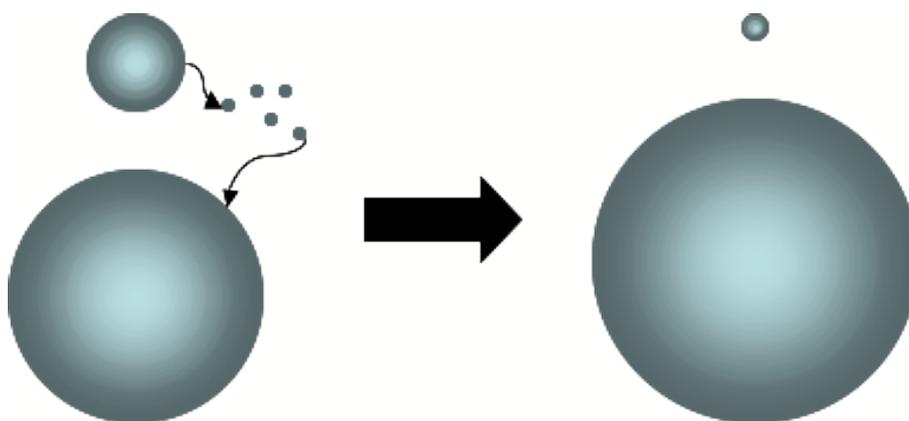


Fig. 2.6: Ilustrando como o Ostwald ripening ocorre.

2.2 Dinâmica de Evolução de espumas.

Como não existe um mínimo global de energia para espumas, ao serem perturbadas elas irão evoluir para um mínimo local. A dinâmica que conduz a esse novo mínimo segue as leis de Plateau e de Young-Laplace. Aqui serão discutidos esses mecanismos para espumas em 3D.

Os principais mecanismos que influenciam a evolução de espumas são:

- gravidade (drenagem),
- pressão capilar,
- a ruptura de bolhas,
- difusão do gás no líquido (*coarsening*),

- as mudanças topológicas.

2.2.1 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 acaba por secar o topo de uma espuma e molhar sua base. A figura 1.1 mostra bem os efeitos da drenagem [6].

2.2.2 Pressão capilar

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

$$P_c = p - p_l(z) = p - \rho_l g(z - z_0), \quad (2.20)$$

onde p é a pressão devido a curvatura da bolha, 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 1.1. Enquanto a drenagem acumula líquido na parte inferior da espuma a pressão capilar tem o efeito contrário, pela forma com que seu valor aumenta.

2.2.3 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.

2.2.4 Difusão - *coarsening*

Para comprovar a hipótese de que o surfactante influencia o *coarsening* em espumas num regime com uma quantidade intermediária de líquido, o único mecanismo de evolução que precisa estar presente é o *coarsening*. Por isso nossas simulações não incluem drenagem, ruptura e pressão capilar.

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 por difusão. No caso de espumas secas, a troca de gás ocorre diretamente de bolha para bolha pelo filme que as separa. Para um líquido com bolhas, 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 total de bolhas do sistema decresce.

Espuma seca

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

O fluxo de gás pela face da bolha é proporcional à diferença de pressão entre a bolha e a vizinha, multiplicado pela a área de superfície que as separa [13, 36]. Então, a variação de volume da bolha i é dada por

$$\frac{dV_i}{dt} = -a_1 \sum_{j=1}^n (p_i - p_j) S_{ij} = -2a_1\gamma \sum_{j=1}^n H_{ij} S_{ij}, \quad (2.21)$$

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

É usual dividir essa equação por $V_i^{1/3}$, 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

$$C_i^r = \frac{1}{V_i^{1/3}} \frac{dV_i}{dt} = \frac{3}{2} \frac{d}{dt} \left(V_i^{2/3} \right) = -2a_1\gamma \sum_{j=1}^n \frac{H_{ij} S_{ij}}{V_i^{1/3}}. \quad (2.22)$$

Utilizando a carga geométrica de Mullins, equação 2.19, temos

$$C_i^r = -D_{ef} \sum_{j=1}^n \frac{H_{ij} S_{ij}}{V_i^{1/3}} = -D_{ef} q_i, \quad (2.23)$$

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

O coeficiente de difusão efetivo tem um valor conhecido. Para uma interface separando duas bolhas é dado por [1]

$$D_{ef} = D_f \frac{2H_e\gamma V_m}{h}, \quad (2.24)$$

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. Com a presença de líquido, espuma molhada, existe uma correção adimensional dependente da fração líquida,

$$D_{ef}(\phi) = D_f \frac{2H_e \gamma V_m}{h} a(\phi_l), \quad (2.25)$$

visto que o gás muito dificilmente irá se difundir pelas bordas de Plateau, que tem sua espessura muito dependente da fração líquida. Nossa hipótese de que o surfactante muda a evolução de espumas molhadas significaria que $a(\phi_l)$ tem uma dependência com o surfactante a partir de um certo ϕ_l .

Estado de Escala

Das equações da evolução de volume das bolhas podemos notar que elas evoluem de uma maneira complicada e imprevisível. Afinal a mudança de volume das bolhas depende de quantos vizinhos ela tem. Uma bolha que esteja diminuindo, por exemplo, conforme diminui perde vizinhos, assim diminuindo mais rapidamente (sua carga geométrica muda). Uma bolha que tinha muitas faces 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.

Durante a evolução a espuma como um todo, no entanto, atinge um regime assintótico, ou de autossimilaridade, o estado de escala [12, 37]. Nesse regime a topologia e distribuição do tamanho relativo de espumas são estáveis. Por exemplo, se em uma dada espuma 60% das bolhas tem um volume relativo v_1 em um tempo t , no estado de escala, para qualquer tempo t' essa porcentagem seguirá sendo a mesma [12, 28, 37]. No estado de escala o volume médio, área de superfície média e diâmetro médio das bolhas variam no tempo obedecendo um leis de potência, respectivamente

$$\begin{aligned} \langle V(t) \rangle &\propto t^{3/2}, \\ \langle S(t) \rangle &\propto t, \\ \langle d(t) \rangle &\propto t^{1/2}. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Sem um mecanismo de geração de bolhas, o número total de bolhas diminui com o tempo por causa do desaparecimento. Se a espuma estiver confinada fica claro que no estado de escala o número de bolhas também segue uma lei de potência, no caso

$$N(t) \propto t^{-3/2}. \quad (2.27)$$

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 [1]

$$\begin{aligned} N(t) &\propto t^{-1}, \\ \langle V(t) \rangle &\propto t \\ \langle d(t) \rangle &\propto t^{1/3}. \end{aligned} \tag{2.28}$$

Os expoentes são menores pois o gás tem que se difundir pelo líquido, em vez de passar diretamente de bolha para bolha.

2.2.5 Mudanças topológicas

Mudanças topológicas são mudanças na configuração das bolhas na espuma, isto é, mudanças no número de faces, bordas, vértices ou na posição das bolhas.

Durante a evolução pode acontecer de uma bolha desaparecer. Esse processo é chamado de T2 (figura 2.7). Essa nova configuração pode inclusive ser alguma que não esteja obedecendo as leis de Plateau, algo muito instável.

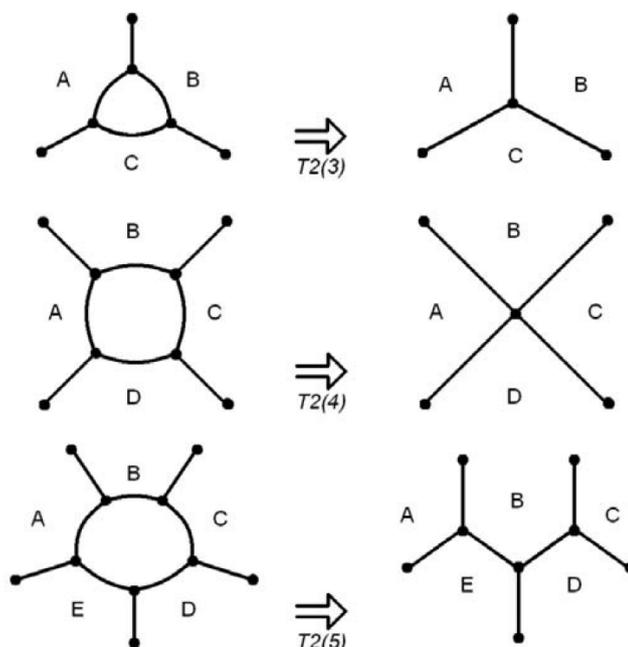


Fig. 2.7: Exemplos de transição T2[26].

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 2.8).

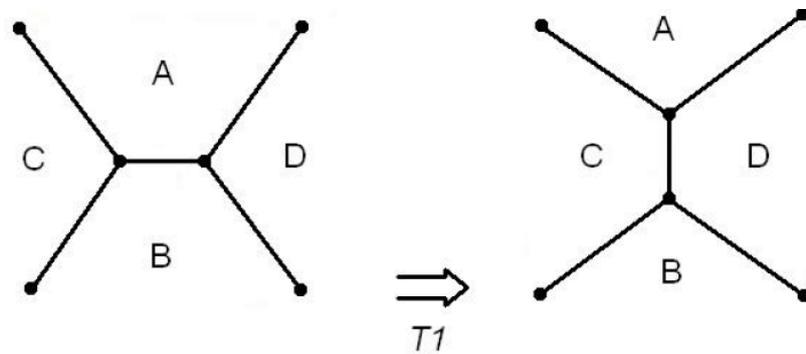


Fig. 2.8: Exemplo de transição T1. A e B perdem contato para que D e C passem a ser vizinhas[26].

Agora, com as espumas descritas, passaremos a descrição do modelo de *Potts* Celular. Este será o modelo utilizado em nossas simulações.

Capítulo 3

Desenvolvimento do modelo de *Potts* celular

Neste capítulo apresentaremos a linha histórica do desenvolvimento do modelo de *Potts* celular, começando pelo modelo mais simples, o modelo de *Ising*. O modelo que foi criado a partir do modelo de *Ising* foi o modelo de *Potts* que, por fim, foi generalizado e transformado no modelo de *Potts* celular.

3.1 Modelo de Ising

Ising buscava explicar a transição de fase de segunda ordem que ocorre quando materiais ferromagnéticos são aquecidos e perdem suas propriedades magnéticas[38]. Para tal, ele desenvolveu um modelo simples que considera interações de curto alcance em uma rede, onde os sítios nessa rede têm um átomo e seu *spin* associado. Como *Ising* considerou as interações como sendo clássicas, em vez de quânticas, as configurações dos *spins* dos átomos obedecem à probabilidade de *Boltzmann* (equação 3.1), significando que para uma temperatura suficientemente alta qualquer configuração de *spin* é igualmente provável.

$$P(\{\sigma\}) \propto \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\{\sigma\})}{k_B T}\right), \quad (3.1)$$

onde $\{\sigma\}$ significa configurações de spins.

O hamiltoniano do modelo de *Ising*, na ausência de campo magnético externo, é

$$\mathcal{H}_I = -J \sum_{i=1}^N \sum_j \sigma_i \sigma_j, \quad (3.2)$$

onde a soma dupla é feita sobre os sítios da rede (i) e seus primeiros vizinhos (j) desse

local, σ denota o *spin* do átomo em questão e pode assumir valores ± 1 . Normalmente está presente na equação 3.2 um fator de $1/2$, não o coloquei aqui pois no desenvolvimento de modelo de *Potts* celular esse fator acabou por ser absorvido em J . A energia de interação, contato, entre os *spins* é representada por J .

Como cada par de *spins* vizinhos de valor diferente aumenta a energia do sistema em $2J$, a rede vai se configurar de maneira a minimizar a energia mínima, formando grãos. Por essa razão a transição ferromagnética, na qual o material perde as propriedades magnéticas.

3.2 Modelo de Potts

A generalização proposta por *Potts* para o modelo de *Ising* foi utilizar q valores de *spin* em vez de somente dois valores [39], assim se pode modelar configurações de spins que não estão alinhadas com um eixo arbitrário. A versão de *Potts* para o hamiltoniano do sistema é

$$\mathcal{H}_P = J \sum_{i=1}^N \sum_j (1 - \delta(\sigma_i, \sigma_j)) , \quad (3.3)$$

onde $\delta(a,b)$ é a função delta de *Kronecker*, a soma dupla é feita da mesma forma que no modelo de *Ising* e J segue sendo a energia de interação entre *spins*. O que faz o modelo de *Potts* ser um passo na direção do *GGH* é nele poderem existir q domínios diferentes não degenerados [29].

Se utilizarmos os apenas os pixels que são 1^{os} vizinhos nos calculos de energia de contato as bolhas refletem a forma da rede. *Holm et al.* [40] mostraram que para minimizar estes efeitos computacionais de aprisionamento à rede em simulações de *Potts* deve-se utilizar uma vizinhança maior para o cálculo da energia de contato. Em vez de usar os pixels da primeira vizinhança deve-se utilizar os pixels da 4^a ou 5^a vizinhanças, alterando a segunda soma da soma dupla. Assim também se diminui a anisotropia do sistema.

3.3 Modelo *Glazier–Graner–Hogeweg* (GGH)

Para o modelo de *Potts* celular todos os domínios devem ser únicos, *i.e.*, não pode haver degenerescência de *spins*. O estudo feito por *Holmes* também é verdadeiro para simulações de *Potts* celular.

A inspiração para o modelo de *Potts* celular (*CPM* em inglês) foi obtida de experimentos

de segregação celular de hidras [28, 29]. *Graner* e *Glazier* estavam testando a hipótese de adesão diferenciada e generalizaram o modelo de *Potts* para fazer seu estudo. Na sua generalização incluíram o conceito de célula, em substituição ao domínio.

Em outras palavras, onde antes um ponto da rede representava uma entidade identificada por um *spin*, agora regiões de mesmo índice representam uma célula (uma entidade). Portanto não pode haver duas células de mesmo índice. É importante ressaltar que essa célula não necessariamente é uma célula biológica, pode ser uma bolha de ar, gotícula de água ou qualquer outro objeto com estrutura celular, ou seja, existem diferentes tipos de células.

Como a hipótese que queriam testar era a de adesão diferenciada *Graner* e *Glazier* fizeram a energia de contato depender dos tipos de células em contato. Para descrever células somente a energia de contato não é suficiente. *Graner* e *Glazier* tiveram que adicionar restrições ao hamiltoniano. Uma dessas restrições é para o volume das células: células biológicas possuem um volume específico do qual não se afastam muito. Para tal foram inspirados pelo modelo de espumas de *Wejchert, Weaire, e Kermode* [41]. O primeiro hamiltoniano do modelo de *Potts* celular foi

$$\mathcal{H}_{CPM} = \sum_i \sum_{j_v} J(\tau_{\sigma(i)}, \tau_{\sigma(j)}) (1 - \delta(\sigma_i, \sigma_j)) + \sum_c \lambda_c (V_c - V_c^{TG})^2, \quad (3.4)$$

onde o primeiro termo representa a energia de contato e o segundo a energia de volume. A soma dupla é feita sobre um pixel i e seus pixels vizinhos j_v (utilizando a vizinhança maior, como proposto por *Holm et. al.*[40] - no caso das nossas investigações a vizinhança escolhida foi a 5ª), σ denota o índice da célula e τ o tipo da célula. Na segunda soma c denota células e TG denota alvo (*target*). O valor $J(\tau, \tau')$ dá a intensidade da energia de contato entre as células de tipo τ e τ' enquanto o valor λ dá a intensidade da energia de volume alvo. A energia de contato entre células é simétrica,

$$J(\tau, \tau') = J(\tau', \tau). \quad (3.5)$$

A energia de volume tem essa forma para se assemelhar a energia de um oscilador harmônico simples. Assim se garante que as células tem em média o volume designado. Tanto λ quanto V^{TG} podem ser definidos para cada célula individualmente. A partir das energias de contato se obtém as tensões superficiais[28],

$$\gamma(\tau, \tau') = J(\tau, \tau') - \frac{J(\tau, \tau) + J(\tau', \tau')}{2}, \quad (3.6)$$

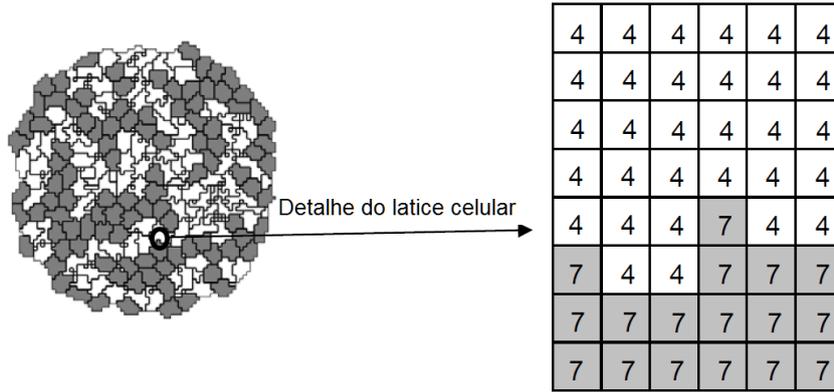


Fig. 3.1: Exemplo de uma rede 2D no modelo *GGH* com dois tipos de células diferentes, indicado pelas cores. As linhas sólidas representam a parede da célula. Figura adaptada do manual do CompuCell3D [42]

onde γ é a tensão superficial.

O modelo *GGH* ainda pode ter mais termos no seu hamiltoniano. Ele pode ter uma restrição para a superfície da célula semelhante a restrição de volume, um campo externo, difusão química, dentre vários outros. Para simulação de espumas os termos de contato e de volume bastam. Para uma descrição mais completa do modelo veja [29] e [43].

3.3.1 A dinâmica no modelo *GGH*

A função de partição (equação 3.7) dos sistemas descritos por esses modelos normalmente são impossíveis de resolver analiticamente, necessitando, então, de métodos numéricos. A quantidade de configurações possíveis para esses sistemas, contudo, torna mesmo os tratamentos numéricos impraticáveis (no caso do modelo de *Potts* q^N configurações, N sendo o número de sítios na rede, equação 3.3).

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{\sigma\}} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\{\sigma\})}{k_B T}\right) \tag{3.7}$$

Foi demonstrado que, computacionalmente, se pode ignorar as configurações de menor probabilidade [44, 45], assim tornando o problema solúvel. Esse método é o *Monte Carlo* de *Ashkin* e *Teller* [44]. Nele se troca toda a configuração da rede aleatoriamente de maneira que o número de vezes que uma configuração é visitada seja proporcional a probabilidade de *Boltzmann* dessa configuração.

Normalmente o valor esperado de uma certa quantidade, f , é obtida utilizando

$$\langle f \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\{\sigma\}} f(\{\sigma\}) \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\{\sigma\})}{k_B T}\right). \quad (3.8)$$

Utilizando o método de *Ashkin* e *Teller* o que se faz são médias do valor de f para diferentes configurações, assim encontrando o valor esperado, $\langle f \rangle$.

O método de *Ashkin* e *Teller* não tem uma ordem temporal, já que os saltos são feitos sobre quaisquer configurações do sistema. Portanto ainda não é adequado para simular células. O *algoritmo de Metropolis* [45] é uma modificação do método de *Ashkin* e *Teller* que o torna local, *i.e.*, a troca proposta não é para a configuração inteira da rede mas sim de *pixels* dentro de uma vizinhança, normalmente de primeira ordem. Com isso surge uma ordem temporal. O algoritmo para essa nova implementação é:

1. Sorteia-se um sítio da rede i e dentre seus primeiros vizinhos se sorteia um sítio j .
2. Se esses sítios não pertencem a mesma célula, propõe-se trocar quem é a célula dona do sítio j (visualizado na figura 3.2).
3. Se calcula a variação na energia do sistema devido a troca proposta,

$$\Delta\mathcal{H} = \mathcal{H}(\text{com troca}) - \mathcal{H}(\text{sem troca}). \quad (3.9)$$

4. Dependendo do valor de $\Delta\mathcal{H}$ se aceita a troca ou não com a seguinte probabilidade

$$p(\text{troca}) = \begin{cases} 1, & \text{se } \Delta\mathcal{H} \leq 0 \\ \exp\left(-\frac{\Delta\mathcal{H}}{kT}\right), & \text{se } \Delta\mathcal{H} > 0 \end{cases}. \quad (3.10)$$

Esse processo é chamado de tentativa de cópia de índice. Para uma rede com N sítios um passo de *Monte Carlo* (MCS) é definido como N tentativas de troca. É importante ressaltar que o k que aparece na equação 3.10 não é a constante de *Boltzmann*, é meramente uma constante de proporcionalidade cujo valor é tomado como sendo 1. A temperatura indica o quanto o sistema pode fugir para energias desfavoráveis, isso é importante para garantir que sistema não fique preso em um mínimo local de energia.

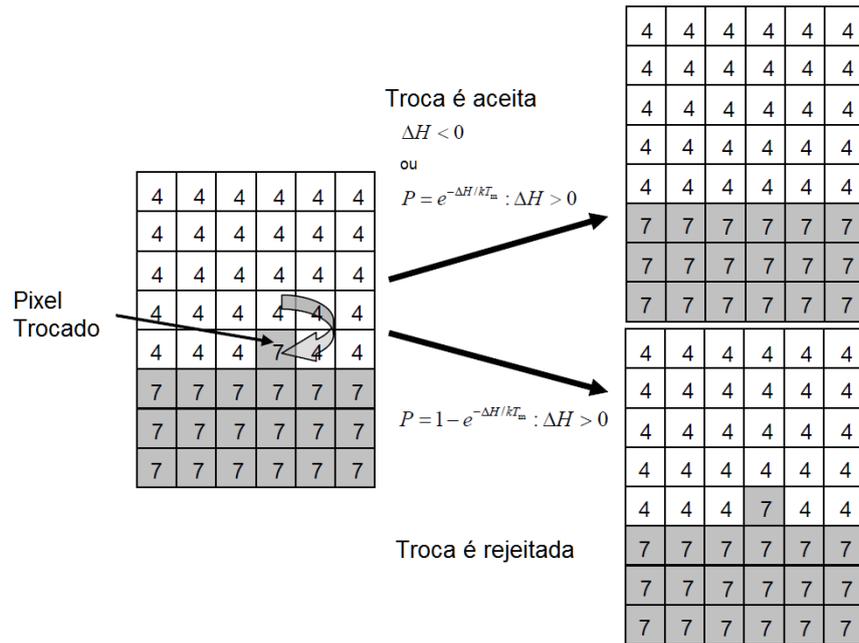


Fig. 3.2: Exemplo de troca de pixel entre células no modelo *GGH* utilizando Monte Carlo com algoritmo de Metrópolis. $\Delta\mathcal{H}$ é a variação de energia devido a troca proposta. Figura adaptada do manual do CompuCell3D [42].

Existem duas vizinhanças distintas no modelo *Glazier–Graner–Hogeweg*, uma delas é a vizinhança de cópia, com a qual é feita a escolha de que par de pixels se vai tentar trocar de célula. A outra é a vizinhança para o cálculo da energia, que entra na segunda parte da soma dupla do primeiro termo do hamiltoniano do modelo (equação 3.4). Em nossa pesquisa tomei a 1ª vizinhança para a troca e a 5ª vizinhança para o cálculo da energia.

O modelo *GGH* é uma boa escolha para simulações de espumas pois é capaz de simular espumas com milhares de bolhas, isso é computacionalmente inviável com outros *softwares* (como o *surface evolver* [46], que se baseia em modelos de vértices). Além disso, o fato de ser muito simples de expandi-lo para ter outros tipos de energia demonstrou-se fundamental para nossa pesquisa.

No próximo capítulo mostraremos os métodos utilizados e os resultados obtidos.

Capítulo 4

Método & Resultados

Como dito anteriormente, as investigações foram feitas utilizando o software de modelagem *Compucell3D* [42] que se baseia no modelo de *Potts Celular* [28, 30], também conhecido como modelo de *Glazier-Graner-Hogeweg* (GGH) [25]. Neste modelo, considera-se uma rede tridimensional onde são atribuídos índices aos sítios, como dito no capítulo 3. Um conjunto conexo de sítios de mesmos índices é identificado como uma célula. Para tratar de uma espuma molhada consideramos dois tipos de células: formadas de ar (1) e de água (2). As células de ar são as bolhas e as de água consideramos como sendo constituídas de pequenas gotículas. Essas células irão se comportar de forma diferente dependendo de seus termos no hamiltoniano. Sítios vizinhos de mesmo rótulo não contribuem para a energia do sistema. Sítios vizinhos de índices diferentes contribuem com energias J_{aa} , J_{aw} ou J_{ww} , dependendo se os sítios compõem bolhas respectivamente de ar e ar, ar e água, ou água e água. Pode parecer estranho tratar a água, que é um meio contínuo no mundo real, como sendo composta de gotículas. Isso tem um motivo: a garantia de que a difusão será local - matéria só pode ser trocada entre células vizinhas. O tamanho dessas gotículas usado em simulações anteriores foi de 18 voxels [47], mas isso não significa que esse seja o tamanho ideal para todas as simulações.

Em trabalhos anteriores, tanto *Thomas et. al.* [17] quanto *Fortuna et. al.* [24], encontraram em suas investigações que os seguintes parâmetros de energia reproduzem bem o comportamento de espumas reais:

$$\begin{aligned} J_{aa} &= 1,99 ; \\ J_{ww} &= 0,1 ; \\ J_{aw} &= \frac{1}{2}J_{aa} + \epsilon , \end{aligned} \tag{4.1}$$

com ϵ sendo um número positivo. O valor utilizado nos trabalhos citados foi 0,05. Nas

simulações a tensão superficial é representada pela energia de contato ar-ar, enquanto a pressão de disjunção é simulada usando-se a relação entre a energia de contato ar-ar e a energia de contato ar-água, *i.e.* ϵ . Disso vem a relação entre as energias de contato ar-ar e ar-água (equações 4.1), já que são duas interfaces ar-água que separam as bolhas umas das outras energias de contato entre as bolhas deve ser aproximadamente o dobro da energia de contato ar-água.

No estudo conduzido, o sistema utilizado é constituído por um cilindro contendo duas bolhas de ar separadas por uma quantidade de água (figura 4.1). Isso foi feito para que seja mais direta a medida da influência do surfactante (energia de contato ar-ar e relação entre a energia de contato ar-ar e ar-água). A quantidade de água é controlada como um parâmetro da simulação. O sistema também pode ser criado sem água e, também, com tamanhos diferentes para as gotículas de água. A quantidade de água é referida como *espessura inicial do filme de água*. A quantidade de água é constante. O filme começa com as interfaces planas e elas se curvam por causa da diferença de pressão entre as bolhas de ar, mudando sua espessura (como visto no capítulo 2, diferença de pressão e curvatura de faces estão correlacionadas). Outras constantes do hamiltoniano também são controladas como parâmetro. Escolhemos utilizar as energias das paredes como sendo iguais as energias das bolhas de ar.

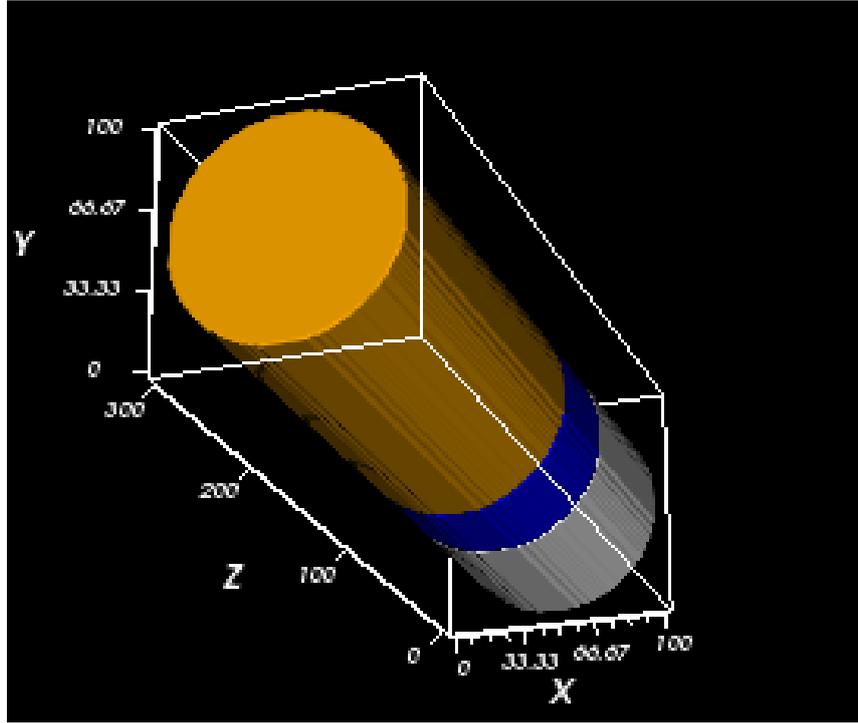


Fig. 4.1: Representação de cilindro simulado. Duas bolhas de ar (branco e laranja) separadas por água (azul). As paredes do cilindro foram omitidas.

Em simulações de espumas contendo um grande número de bolhas, o sistema naturalmente apresenta variações das diferenças de pressão entre as bolhas [12, 17, 24, 26]. Entretanto, isso não é verdade para o meu modelo do cilindro com duas bolhas. Para que o sistema possa evoluir, cada bolha de ar do sistema tem adicionado ao seu hamiltoniano um termo do tipo $-pV$, com p sendo a pressão interna da bolha de ar e V o volume da bolha de ar. Essa pressão não varia durante as simulações: é como se cada bolha estivesse conectada a um reservatório de pressão. Esse termo de energia não estava implementado no *Compucell3D*, de modo que tivemos que desenvolver um *plugin* [43] específico. Com a adição do termo de pressão, o hamiltoniano do sistema [43] torna-se

$$\mathcal{H}_{sistema} = \sum_i \sum_{j_v} J(\tau_{\sigma(i)}, \tau_{\sigma(j)}) (1 - \delta(\sigma_i, \sigma_j)) + \sum_c \lambda_c (V_c - V_{c, TG})^2 - \sum_c p_c V_c, \quad (4.2)$$

com os primeiros dois termos sendo iguais ao da equação 3.4 e o último termo sendo o da pressão. Os índices de soma têm o mesmo significado que em 3.4. Como os volumes das bolhas de ar devem ser livres para crescer ou diminuir $\lambda_{c, ar}$ deve ser zero. Entretanto λ_c segue tendo um valor fixo para as gotículas de água, garantindo que seus volumes não mudem e que a quantidade líquida seja conservada.

4.1 Mudança nas energias devido a mudanças no volume alvo, V_{TG} , e no λ_c da água

Para entender melhor o efeito do artifício computacional em tratar a água como gotículas realizei simulações somente com gotículas de água. Toda a rede está ocupado por gotículas de água e as condições de contorno são periódicas. Considerei uma rede cúbica com os lados de tamanho igual a 50 voxels. Nessas simulações considerei diversos valores de V_{TG} e λ_c , sem utilizar o *plugin* da pressão. O hamiltoniano do sistema é o mesmo apresentado em 3.4. Calculei, então, a energia de volume média do sistema, i.e. a média do termo

$$E_{volume} = \sum_c \lambda_c (V_c - V_c^{TG})^2 . \quad (4.3)$$

Usando $J = 10$ e $T = 10$ realizei simulações onde variei V_{TG} para 4, 6, 9, 18, 38, 47, 63, 95 e $\lambda_c = 15, 25$ e 50. Foram realizadas 5 réplicas para cada conjunto de parâmetros e cada uma foi executada durante 5000 *MCS*. Em média o tempo de cada simulação foi de 30 horas em computadores com *AMD Opteron Processor 6136 2,40 GHz* (8 processadores) como CPU, 8GB de memória *RAM*, e utilizando *Windows Server 2012 64-bit* como sistema operacional.

Na figura 4.2 a seguir está plotado, a energia média das gotículas, $\langle E_V \rangle_N$, versus tempo (em *MCS*) para $T = 25$, $J = 10$, $\lambda = 15$ e $V_{TG} = 4$. As barras de erro representam o erro padrão.

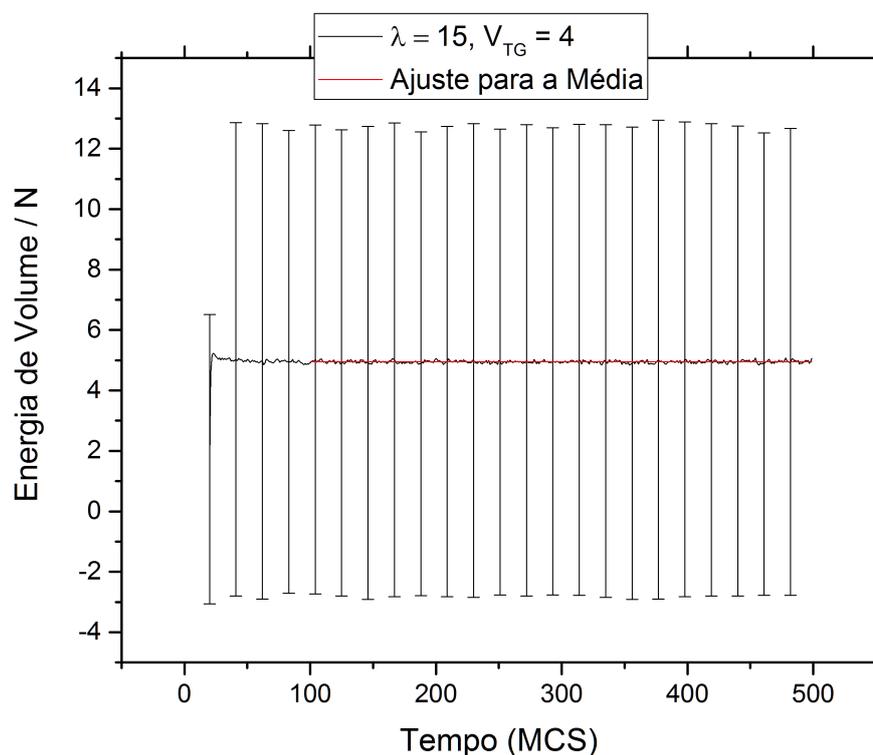


Fig. 4.2: $\langle E_V \rangle_N$ versus tempo. Aqui $\lambda = 15$ e $V_{TG} = 4$. As barras de erro representam o erro padrão

Na figura 4.3 estão plotadas médias temporais da energia de volume, de contato e total como função de λ e V_{TG} . Pode-se observar que nenhuma das energias médias é afetada pela mudança do volume alvo. Conforme se muda λ a energia total é distribuída de diferentes maneiras entre a energia de volume média e a energia de contato. Algo que pode parecer contraintuitivo é a energia de volume diminuir conforme se aumenta λ . Isso é condizente, porém, com o fato de que um λ maior significa que as gotículas têm maior dificuldade de se distanciar do volume alvo. Somente para um ponto do gráfico (com $\lambda = 50$ e $V_{TG} = 100$) o volume alvo parece ter afetado significativamente a energia, isso provavelmente é devido a um mínimo local de energia. Isto significa que o sistema não é capaz de mudar de configuração.

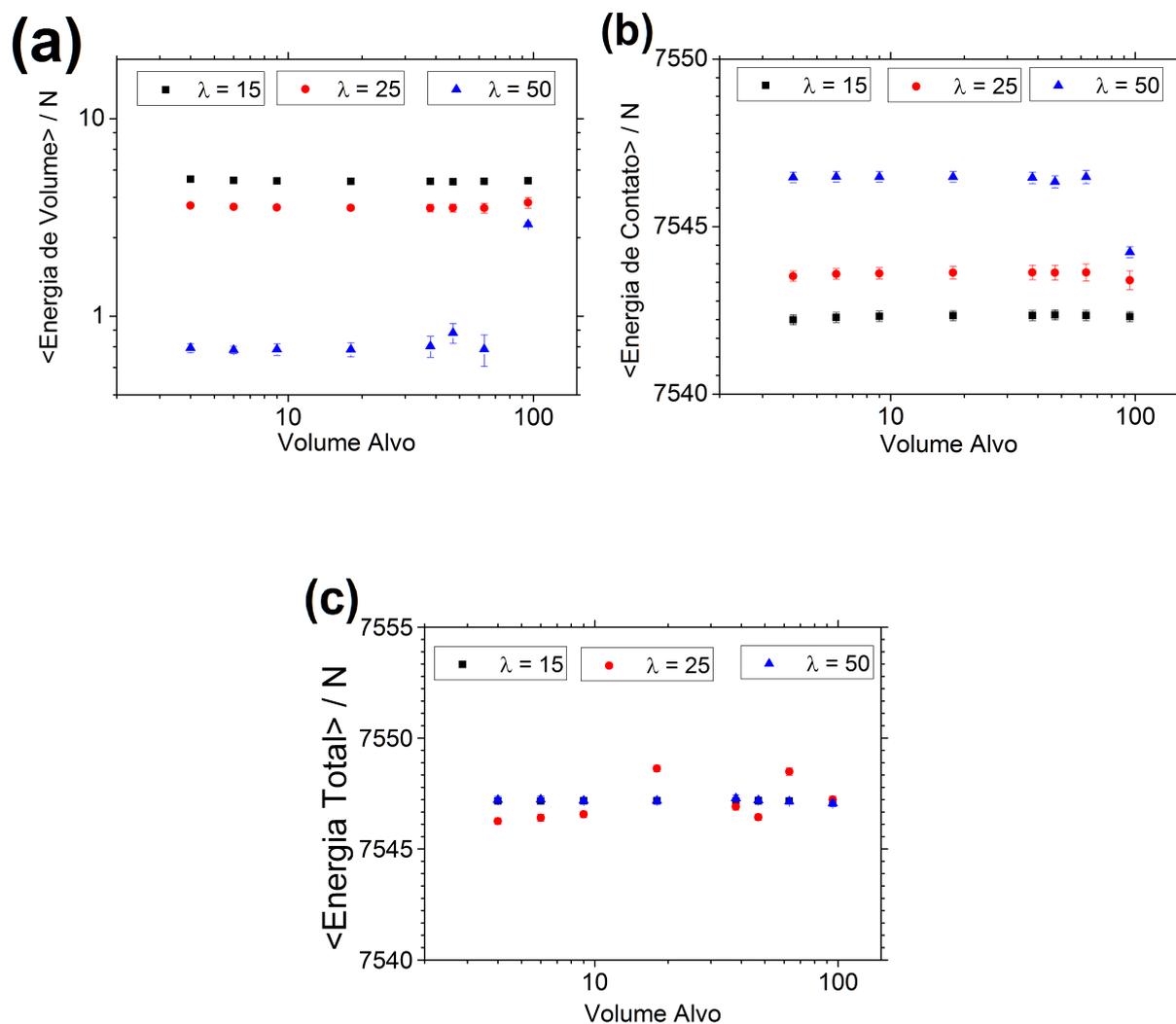


Fig. 4.3: Energias médias de (a) volume; (b) contato; (c) total versus volume alvo. Em preto as simulações com $\lambda = 15$, em vermelho $\lambda = 25$, em azul $\lambda = 50$. Média feita sobre o tempo e sobre réplicas. Os gráficos têm ambos os eixos em escala logarítmica. Em alguns casos as barras de erro, que representam o erro padrão, são menores do que os pontos.

4.2 Graus de Liberdade do Modelo de *Potts* Celular

Em nossas investigações nas simulações somente com água, vimos que as gotículas de líquido estavam fragmentadas para as energias e temperatura usadas nos trabalhos

anteriores. Em outras palavras, os voxels das gotículas estavam desconexos. Isso ocorre quando a temperatura do sistema é excessivamente alta para o conjunto de parâmetros escolhidos. A melhor maneira de saber se esse segue sendo o caso, é fazendo uma variação de temperatura. Essa variação de temperatura já permite definir os graus de liberdade do modelo de *Potts* celular (CPM), algo não feito antes, provavelmente pela dificuldade de se obter o valor da energia de contato. O que usualmente é feito para saber se o sistema está fragmentado é uma análise qualitativa, como olhar um corte da simulação (figura 4.10). Com a investigação sobre os graus de liberdade pudemos definir relações entre o número médio de vizinhos e a fragmentação, uma quantidade facilmente obtida. Além disso conhecer os graus de liberdade do sistema pode se mostrar relevante para futuras simulações que envolvam o modelo de *Potts* Celular (CPM). Na seção 4.1 as energias usadas não fragmentam o sistema.

Para descrever os graus de liberdade do modelo CPM foi utilizado o mesmo sistema da seção 4.1: um sistema composto somente por gotículas de água. Da Mecânica Estatística sabe-se que a energia de um sistema é proporcional ao número de graus de liberdade e à temperatura do sistema [48]. Mais precisamente

$$E_{sistema} = \mathcal{N} k_G T \quad , \quad (4.4)$$

sendo \mathcal{N} o número de graus de liberdade do sistema, T a temperatura do sistema e k_G a constante de proporcionalidade, ao estilo da constante de *Boltzmann*. Enquanto essa temperatura é a mesma do algoritmo de *Metropolis* [45] (equação 3.10) k_G não necessariamente é o mesmo k que aparece no algoritmo.

Em nosso caso, a energia do sistema é

$$E_{sistema} = E_{contato} + E_{volume} = \mathcal{N}_C k_G T + \mathcal{N}_V k_G T \quad (4.5)$$

portanto o número de graus de liberdade total pode ser reescrito como:

$$\mathcal{N} = \mathcal{N}_C + \mathcal{N}_V \quad . \quad (4.6)$$

Na energia de volume

$$E_{volume} = \sum_c \lambda_c (V_c - V_{TG})^2 \quad , \quad (4.7)$$

como λ_c é o mesmo para todas as gotículas posso trocar essa energia por uma energia média entre as gotículas

$$E_{volume} = N \lambda \langle (V_c - V_{TG})^2 \rangle \quad , \quad (4.8)$$

onde N é o número de gotículas. Podemos então igualar

$$E_{volume} = N\lambda \langle (V_c - V_{TG})^2 \rangle = \mathcal{N}_V k_G T . \quad (4.9)$$

Como a energia de volume se assemelha a uma energia vibracional uma boa hipótese é que cada gotícula contribua com um grau de liberdade de volume, ou seja

$$\mathcal{N}_V = N \Rightarrow \nu_V = 1 , \quad (4.10)$$

onde ν representa o número de graus de liberdade por célula. Substituindo 4.10 em 4.5, temos

$$\lambda \langle (V_c - V_{TG})^2 \rangle = k_G T . \quad (4.11)$$

Identificando

$$k_G = \frac{\lambda \langle (V_c - V_{TG})^2 \rangle}{T} \quad (4.12)$$

obtemos, da equação 4.4,

$$\mathcal{N} = \frac{E_{sistema}}{k_G T} = \frac{E_{sistema}}{\lambda \langle (V_c - V_{TG})^2 \rangle} . \quad (4.13)$$

Assim, de 4.6,

$$\mathcal{N}_C = \mathcal{N} - \mathcal{N}_V = \frac{E_{sistema}}{\lambda \langle (V_c - V_{TG})^2 \rangle} - N \quad (4.14)$$

Para investigar a hipótese considerada foram feitas simulações em uma rede de 50×50 voxels com valores fixos de J , V_{TG} e λ para diferentes valores de temperatura.

Os valores utilizados são:

- $J = 10$; 1
- $\lambda = 15$
- $V_{TG} = 18$; 125; 250. Equivalendo a $N = 6944$; 1000; 500 respectivamente.

Os valores de temperaturas a serem utilizados foram determinados para cada simulação individualmente.

4.2.1 Energia de volume

Na figura 4.4 está apresentada a energia de volume média por gotícula, $\langle E_V \rangle_N = E_V/N = \lambda \langle (V_c - V_{TG})^2 \rangle$ versus MCS para várias temperaturas e com $J = 10$ e $\lambda = 10$. No apêndice estão os gráficos para os outros valores de V_{TG} . A partir desse gráfico foi determinada a média temporal para cada temperatura. Essas médias temporais foram graficadas contra a temperatura, os resultados estão apresentados na figura 4.5.

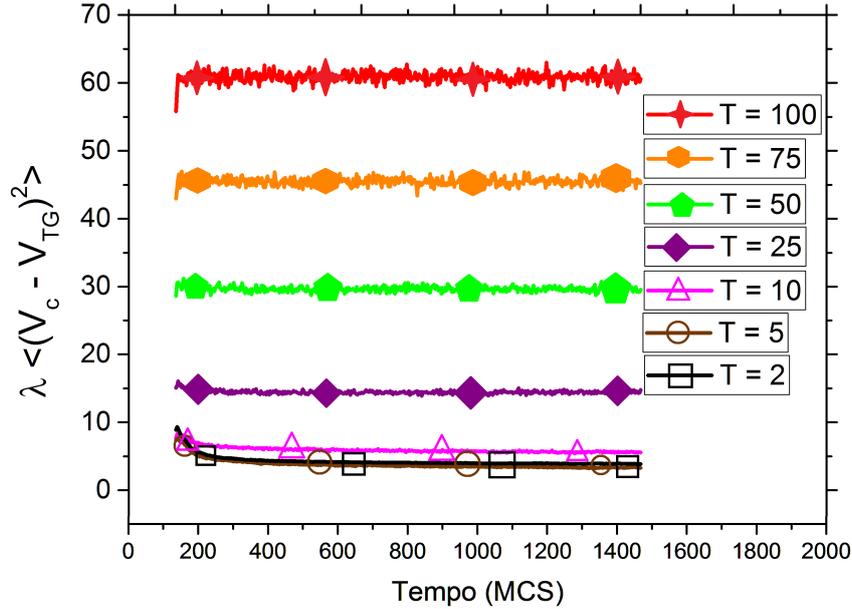


Fig. 4.4: $\langle E_V \rangle_N$ versus tempo. O $V_{TG} = 18$ voxels, $J = 10$ e $\lambda = 10$.

Determinação de k_G

Na figura 4.5 a seguir estão mostrados os resultados de $\langle E_V \rangle_{N,MCS}$ versus a temperatura. Dessas curvas podemos obter o valor de k_G como sendo o valor da declividade em cada caso, conforme podemos ver da equação 4.11. Os valores de k_G , obtidos por ajuste linear, estão na tabela 4.1. Pode-se notar que k_G não é o mesmo k que aparece no algoritmo de *Metropolis* (no algoritmo, $k = 1$ para toda simulação). Para $J = 1$ só foram feitas simulações com $V_{TG} = 18$ por razões que ficarão mais claras na seção 4.2.2.

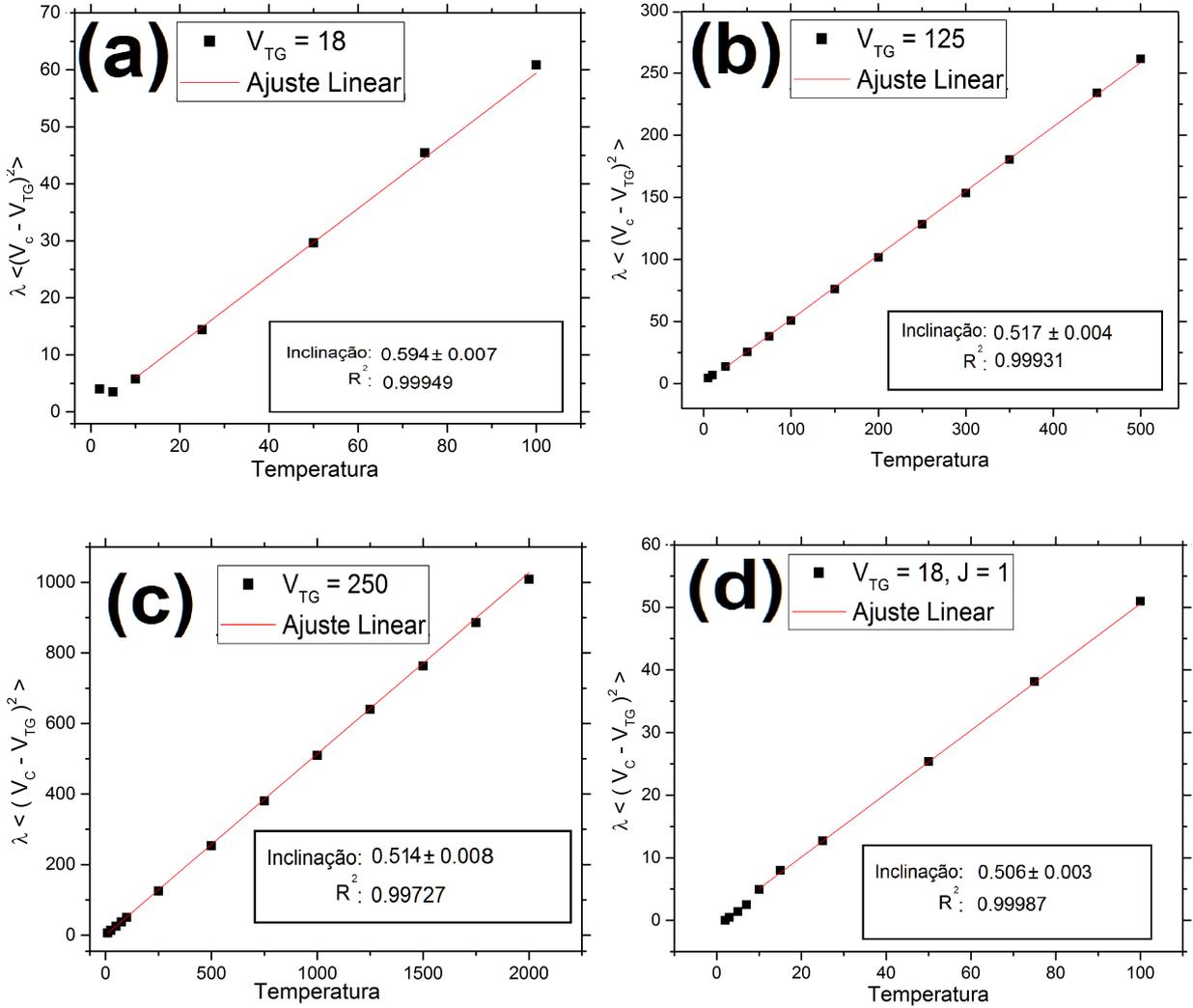


Fig. 4.5: Médias temporais de $\langle E_V \rangle_{N,MCS} = \lambda \langle (V_c - V_{TG})^2 \rangle$ versus T do sistema para diferentes valores de V_{TG} e J , $\lambda = 10$, todas as unidades são arbitrárias. As barras de erro (erro padrão) são menores do que os pontos. A inclinação da reta dá o valor de k_G para cada conjunto de parâmetros. Estes valores podem ser vistos na tabela 4.1. (a) $V_{TG} = 18$, $J = 10$; (b) $V_{TG} = 125$, $J = 10$; (c) $V_{TG} = 250$, $J = 10$; (d) $V_{TG} = 18$, $J = 1$.

Nos gráficos da figura 4.5 pode-se notar que para temperaturas baixas existem pontos que fogem da reta (melhor visto na subfigura 4.5a). Isso ocorre porque o sistema está sendo efetivamente congelado, visto que temperatura é muito baixa e qualquer troca que aumente a energia do sistema será rejeitada. Isto pode ser facilmente visto no segundo

termo da equação para aceitar trocas, equação 3.10. O sistema, então, acaba por ficar preso em algum mínimo local de energia.

V_{TG}	k_G
18, J = 10	$0,594 \pm 0,007$
125, J = 10	$0,517 \pm 0,0043$
250, J = 10	$0,514 \pm 0,008$
18, J = 1	$0,506 \pm 0,003$

Tab. 4.1: Valores de k_G para cada valor de V_{TG} obtidos dos ajustes lineares da figura 4.5.

Determinação de \mathcal{N}_V e ν_V

Fica claro pela equação 4.9 que a inclinação do gráfico da energia de volume contra a temperatura dá o valor de $k_G \times \mathcal{N}_V$. Os valores de \mathcal{N}_V e ν_V podem ser vistos na tabela 4.2. Por exemplo, para $V_{TG} = 18$ e $J = 10$ a inclinação da energia de volume é 4193 e $k_G = 0,59438$, portanto

$$\mathcal{N}_V = 4193/0,594 = 7034,54 , \quad (4.15)$$

e

$$\nu_V = \mathcal{N}_V/N = 7034,54/6944 = 1,04 . \quad (4.16)$$

Todos os valores calculados para ν_V condizem o valor hipotético de 1, confirmando essa hipótese.

V_{TG}	\mathcal{N}_V	ν_V
18, J = 10	$7034,542 \pm 0,013$	$1,042 \pm 0,002$
125, J = 10	$1018,193 \pm 0,023$	$1,018 \pm 2,305 \times 10^{-5}$
250, J = 10	$496,703 \pm 0,015$	$0,993 \pm 3,058 \times 10^{-5}$
18, J = 1	$6639,514 \pm 0,072$	$0,983 \pm 1,071 \times 10^{-5}$

Tab. 4.2: Valores de \mathcal{N}_V e ν_V encontrados a partir dos gráficos de E_{volume} versus temperatura do sistema.

Na figura 4.6 apresentamos $\langle E_V \rangle_{N,MCS} = N \lambda \langle (V_C - V_{TG})^2 \rangle$ dado pela equação 4.8 versus T. Mais uma vez pode ser visto o efeito do congelamento no sistema, os pontos que

fogem da curva para temperaturas baixas.

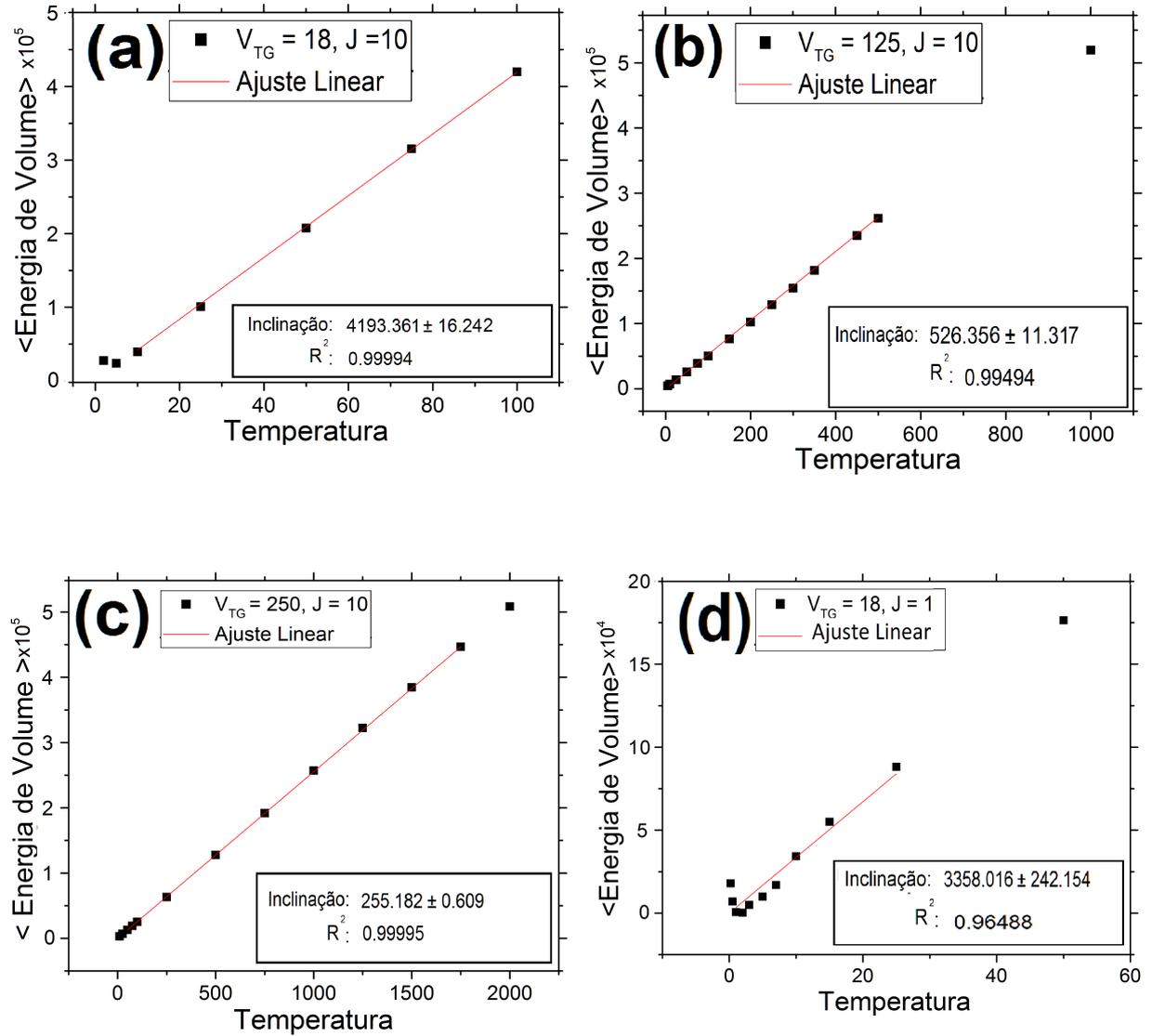


Fig. 4.6: $\langle E_V \rangle_{N,MCS}$ versus T , todas as unidades são arbitrárias. As barras de erro são menores do que os pontos. A inclinação da reta dá o valor de $k_G \times \mathcal{N}_V$. Os valores para \mathcal{N}_V podem ser vistos na tabela 4.2. Em (b) um ponto foi excluído do ajuste pois assim o valor de R^2 é melhor. (a) $V_{TG} = 18, J = 10$; (b) $V_{TG} = 125, J = 10$; (c) $V_{TG} = 250, J = 10$; (d) $V_{TG} = 18, J = 1$

Dessa análise, concluímos que, de fato, pode-se definir graus de liberdade para o modelo Potts celular de mecânica estatística. Também foi possível definir a constante de propor-

cionalidade para a equação 4.4 e quantos graus de liberdade a energia de volume possui por célula.

4.2.2 Energia de Contato.

É importante perceber que, ao contrário da energia de volume, a energia de contato não vai a zero com temperatura zero. Mesmo com o sistema congelado ainda vai existir um mínimo de energia de contato no sistema, o sistema tem um estado fundamental. Assim, a equação para a energia do sistema em função dos graus de liberdade (equação 4.5), deve ser corrigida para evidenciar essa situação. Escrevemos, então,

$$E_{sistema} = E_{contato} + E_{volume} = \mathcal{N}_C k_G T + E_{contato}(T = 0) + \mathcal{N}_V k_G T . \quad (4.17)$$

Para facilitar a análise, definimos uma $E_{contato}^*$ como sendo

$$E_{contato}^* = E_{contato} - E_{contato}(T = 0) . \quad (4.18)$$

A energia do sistema corrigida torna-se

$$E_{sistema}^* = E_{sistema} - E_{contato}(T = 0) , \quad (4.19)$$

já que

$$E_{volume}(T = 0) = 0 \Rightarrow E_{sistema}(T = 0) = E_{contato}(T = 0) . \quad (4.20)$$

A equação 4.5 torna-se, portanto,

$$E_{sistema}^* = E_{contato}^* + E_{volume} = \mathcal{N}_C k_G T + \mathcal{N}_V k_G T . \quad (4.21)$$

A determinação tanto dos graus de liberdade total do sistema quanto os relativos à energia de contato, utiliza essas energias corrigidas.

Foi realizado um ajuste linear para $\langle E_C \rangle_{N,MCS} \times T$ e a partir desse ajuste, obtivemos $E_C(T = 0)$ para cada conjunto de parâmetros. Os resultados estão mostrados na figura 4.7.

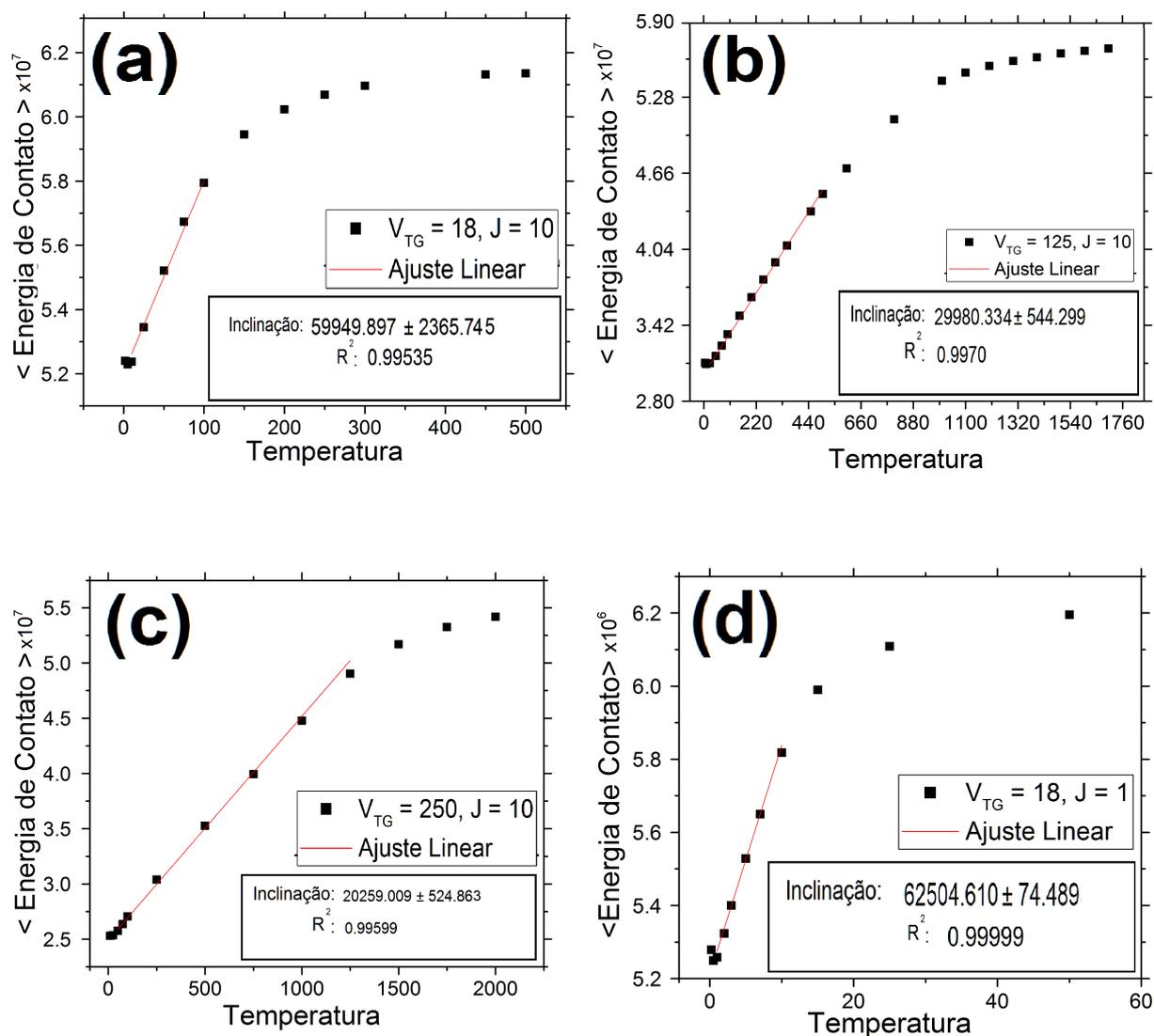


Fig. 4.7: $\langle E_C \rangle_{N,MCS}$ versus temperatura do sistema. As barras de erro são menores do que os pontos. Ajustes são feitos na parte linear das curvas. Em todas as energias parecem se aproximar de um máximo. (a) $V_{TG} = 18, J = 10$; (b) $V_{TG} = 125, J = 10$; (c) $V_{TG} = 250, J = 10$; (d) $V_{TG} = 18, J = 1$.

Observe que, para todos os cenários, a $\langle E_C \rangle_{N,MCS}$ parece se aproximar de um máximo. Pensando a respeito de como a energia de contato se comporta, de fato, ela deve ter um máximo. Esse máximo pode ser super-estimado como sendo

$$\begin{aligned}
E_C^{max} &= \text{Tamanho da rede} \times \text{Tamanho da Vizinhança} \times J = \\
&= 50^3 \times 56 \times J = 7 \times 10^6 \times J .
\end{aligned}
\tag{4.22}$$

A estimativa apresentada em 4.22 representa o caso em que todos os vizinhos de todos os voxels pertencem a gotículas diferentes, ou seja, o sistema estaria completamente fragmentado. 56 é o número de voxels que se encontram dentro da 5ª vizinhança de um voxel em 3D. É difícil que esse valor seja alcançado porque o número de gotículas de água do sistema não é igual ao número de voxels do sistema. Dividindo as energias de contato por seus respectivos máximos hipotéticos pode-se estimar o quão próximos os sistemas estão dessa máxima fragmentação (figuras 4.8). De fato as energias de contato se aproximam bastante do seu máximo hipotético superestimado. O motivo desse máximo não ser alcançado é os voxels das gotículas ainda terem outros voxels da mesma célula como vizinhos. Outra maneira de ver que o sistema está fragmentado é olhando para um corte de um plano do mesmo (figura 4.10).

V_{TG}	$E_C(T = 0)$
18, $J = 10$	$5,202 \times 10^7 \pm 0,170 \times 10^7$
125, $J = 10$	$3,024 \times 10^7 \pm 0,041 \times 10^7$
250, $J = 10$	$2,491 \times 10^7 \pm 0,110 \times 10^7$
18, $J = 1$	$5,213 \times 10^6 \pm 0,001 \times 10^6$

Tab. 4.3: *Resumo dos valores obtidos dos ajustes lineares encontrados na região linear de $\langle E_C \rangle_{N,MCS}$ mostrados na figura 4.7. $E_C(T = 0)$ para cada conjunto de parâmetros usados.*

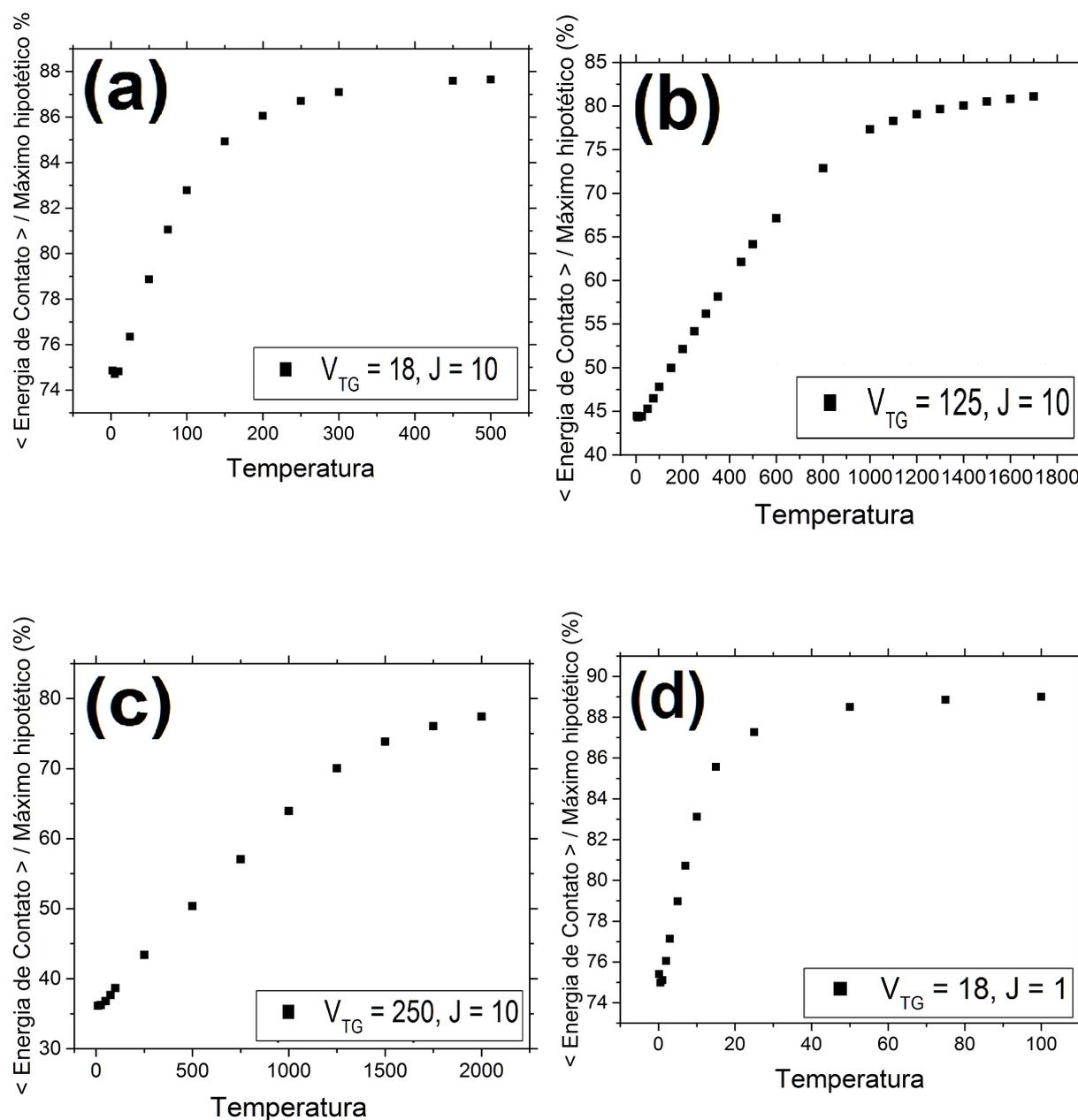


Fig. 4.8: $\langle E_C \rangle_{N,MCS} / E_C^{mx}$ (em porcentagem) versus a temperatura do sistema. As barras de erro são menores do que os pontos. As energias se aproximam do máximo hipotético. (a) $V_{TG} = 18, J = 10$; (b) $V_{TG} = 125, J = 10$; (c) $V_{TG} = 250, J = 10$; (d) $V_{TG} = 18, J = 1$.

O número médio de vizinhos de cada célula foi investigado para saber se há correlação entre este valor e a fragmentação. Encontramos que para gotículas não fragmentadas

o número de vizinhos médios fica entre 10 e 20, enquanto nos casos fragmentados as gotículas chegam a ter 30 vizinhos. O comportamento do número de vizinhos médio contra a temperatura se encontra na figura 4.9.

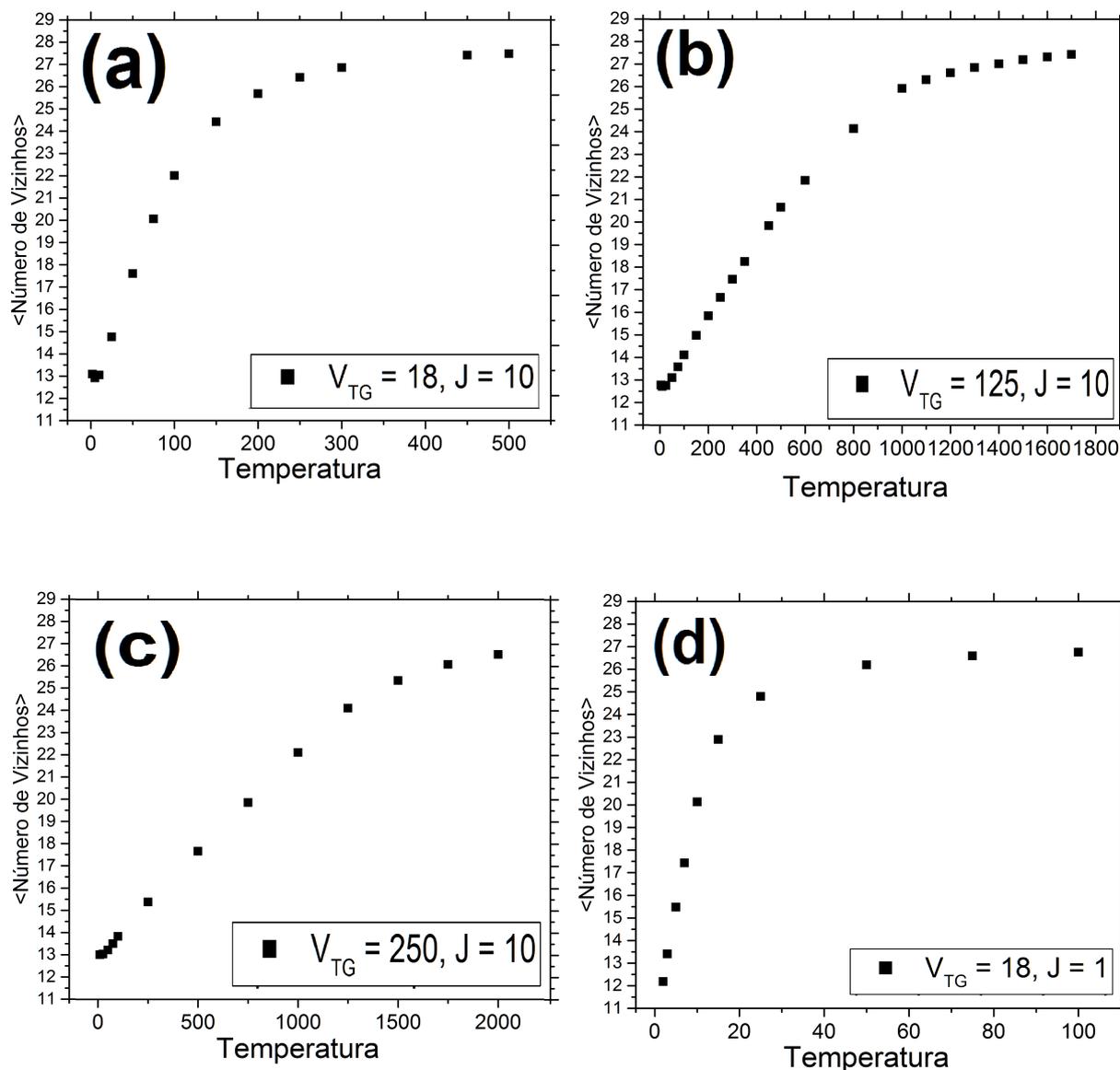


Fig. 4.9: Médias temporais do número médio de vizinhos versus temperatura do sistema. As barras de erro são menores do que os pontos. O comportamento é semelhante ao da energia de contato. (a) $V_{TG} = 18, J = 10$; (b) $V_{TG} = 125, J = 10$; (c) $V_{TG} = 250, J = 10$; (d) $V_{TG} = 18, J = 1$.

Os sistemas completamente fragmentados têm um sério problema, eles deixam de obe-

decer o transporte local de matéria, já que uma mesma gotícula pode estar dispersa e não conexa pelo sistema. Com a energia de contato água-água utilizada em trabalhos anteriores [17, 47], a parte líquida das espumas (gotículas de água) estava sempre nesse estado fragmentado, por isso nas minhas investigações atuais utilizei energias de contato maiores (aumentar a energia de contato é equivalente a diminuir a temperatura do sistema).

Na figura 4.10 apresentamos um plano do sistema para duas temperaturas distintas, $T=10$ e $T=100$. Podemos observar que para a temperatura mais baixa as gotículas não estão fragmentadas, enquanto para a temperatura alta as gotículas estão completamente fragmentadas.

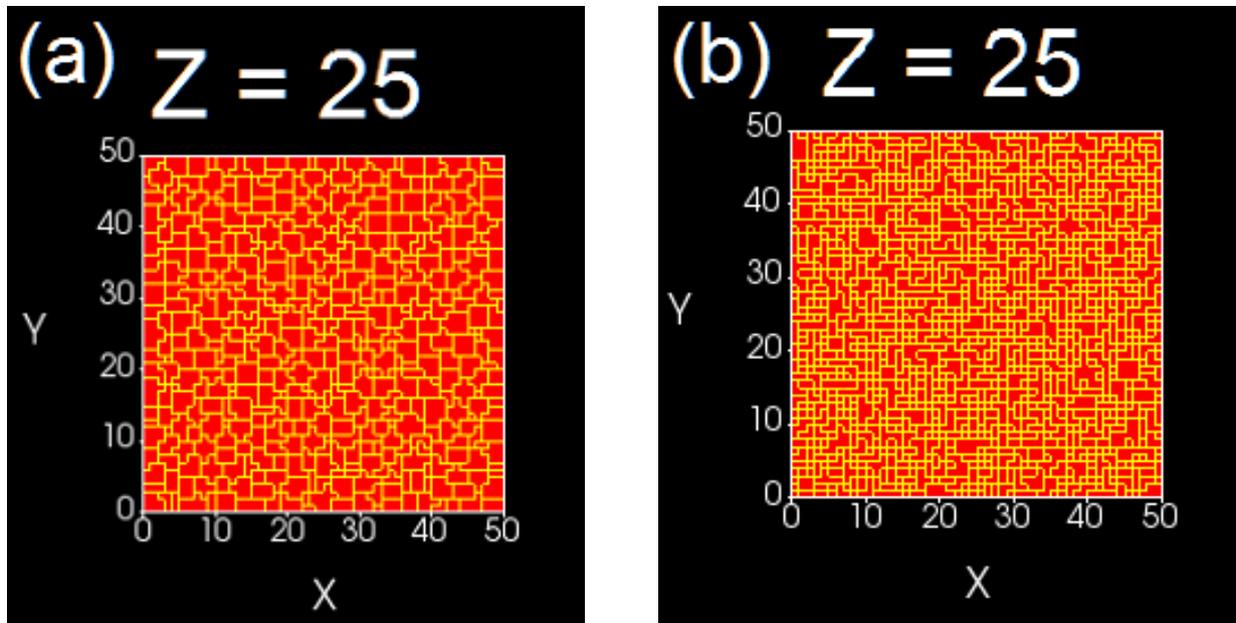


Fig. 4.10: Comparação entre um plano ($Z=25$) de duas simulações com os mesmos parâmetros ($V_{TG} = 18$, $J = 10$) para duas temperaturas diferentes, $T=10$ e $T=100$ respectivamente. Fica claro que o sistema da imagem (a) não está fragmentado enquanto o da imagem (b) está fragmentado. As gotículas são vermelhas e suas bordas amarelas.

Na simulação do cilindro, $J_{aa} = 1$ com $V_{TG} \geq 18$. Como a temperatura de fragmentação parece aumentar com V_{TG} verificou-se que o sistema não estaria fragmentado com esses parâmetros.

Determinação de \mathcal{N}_C e ν_C

Para fins do estudo dos graus de liberdade focaremos a parte linear das curvas $\langle E_C \rangle_{N,MCS} \times T$, figura 4.7. Utilizando os valores de $E_C(T = 0)$ encontrados pelos ajustes lineares dessas regiões (podem ser visualizados nas figuras 4.7 ou na tabela 4.3) pode-se calcular $\langle E_C^* \rangle_{N,MCS}$ e, com isso, descobrir o número de graus de liberdade por célula devido à energia de contato.

As inclinações das regiões retilíneas das curvas de $\langle E_C^* \rangle_{N,MCS}$ mostradas na figura 4.11 fornecem os valores de $k_G \times \mathcal{N}_C$ (veja a equação 4.21). Assim, o número de graus de liberdade de contato é

$$\mathcal{N}_C = \frac{\text{Inclinação}}{k_G} . \quad (4.23)$$

Para $V_{TG} = 18$ e $J = 10$, por exemplo, a inclinação de E_C^* corrigida é 60727. Usando $k_G = 0,59438$ obtido anteriormente e listado na tabela 4.1, temos

$$\mathcal{N}_C = 60727/0,594 = 101873,339 . \quad (4.24)$$

Lembrando que

$$\nu_C = \frac{\mathcal{N}_C}{N} , \quad (4.25)$$

então

$$\nu_C = \mathcal{N}_C/N = 101873,339/6944,440 = 15,079 \quad (4.26)$$

V_{TG}	\mathcal{N}_C	ν_C
18, J = 10	$101873,339 \pm 0,026$	$15,079 \pm 3,848 \times 10^{-6}$
125, J = 10	$55969,333 \pm 0,0369$	$55,969 \pm 3,695 \times 10^{-5}$
250, J = 10	$44939,885 \pm 0,019$	$89,880 \pm 3,710 \times 10^{-5}$
18, J = 1	$121506,614 \pm 0,015$	$17,985 \pm 2,244 \times 10^{-6}$

Tab. 4.4: Valores de \mathcal{N}_C e ν_C encontrados a partir dos gráficos de $\langle E_C^* \rangle_{N,MCS}$ versus T do sistema.

O que os valores de \mathcal{N}_C e ν_C representam exatamente ainda não está claro. Claramente tanto a energia de contato (J) quanto o volume alvo (V_{TG}) influenciam o valor do número de graus de liberdade de contato por célula. Para nossos propósitos, entretanto, esses

valores nos dão uma ideia de como sistemas com temperaturas diferentes se comportam de maneira similar.

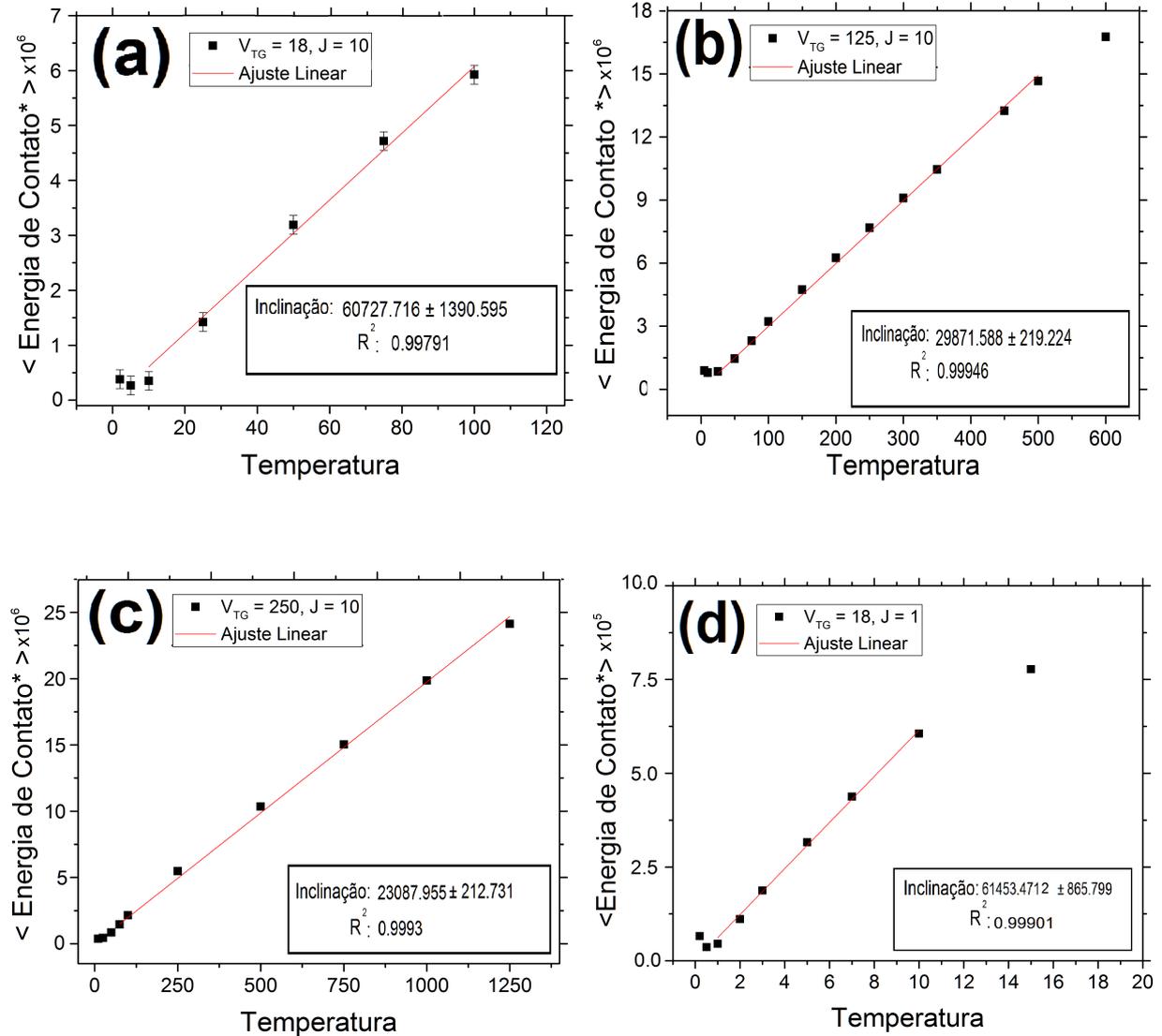


Fig. 4.11: $\langle E_C^* \rangle_{N,MCS}$ versus T . As barras de erro são menores do que os pontos, exceto para 4.11a. Estes gráficos contem somente a parte linear das curvas, ajustes foram feitos para obter informação sobre os graus de liberdade. (a) $V_{TG} = 18, J = 10$; (b) $V_{TG} = 125, J = 10$; (c) $V_{TG} = 250, J = 10$; (d) $V_{TG} = 18, J = 1$.

Na seção pudemos ver que os tamanhos das gotículas de água não influenciam a energia do sistema mas influenciam como ela é distribuída, através dos graus de liberdade. Constatamos que V_{TG} das gotículas tem influência na temperatura de fragmentação. Podemos

fazer uma estimativa para a temperatura máxima em que o sistema pode estar. A menor das temperaturas em que a fragmentação ocorre encontrada por nós foi para o caso de $J = 1$ e $V_{TG} = 18$, seu valor é ~ 20 .

Tendo determinado o melhor intervalo de parâmetros que garantem a não fragmentação das gotículas de água podemos agora investigar o problema inicial, o do fluxo entre duas bolhas de ar. Escolhemos $T = 10$, $J_{ww} = 10$, $J_{aa} = 15, 20, 25$ e $V_{TG} = 18, 50, 100$, pois com esses parâmetros o sistema não fragmenta, o número médio de vizinhos para as gotículas fica entre 13 e 18 voxels, dentro da região de não fragmentação.

4.3 Influência do surfactante no fluxo de matéria no cilindro

4.3.1 Tensão superficial

Pelos resultados sobre o volume alvo das gotículas e sobre os graus de liberdade obtidos nas seções 4.1 e 4.2 podemos agora identificar como artifícios computacionais mudam os comportamentos nas simulações numéricas que utilizam o modelo de *Potts* celular, de modo que podemos escolher um conjunto de parâmetros para usar nas simulações do cilindro (figura 4.1).

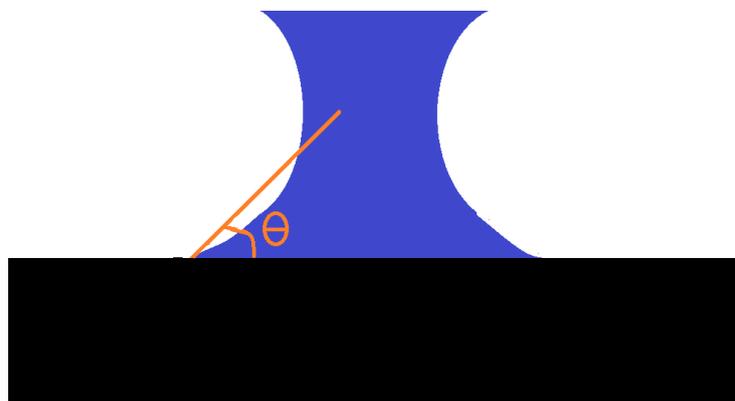


Fig. 4.12: *Ângulo de contato da interface líquido gás.*

A energia de contato entre as paredes do cilindro e os outros componentes da simulação foi definida de maneira que o ângulo de contato entre o líquido e a parede seja agudo, como pode ser visto na figura 4.12. Esta configuração pode ser obtida fazendo-se com que as

energias de contato entre parede-ar seja igual à energia de contato ar-ar.

Para definir se uma mudança na tensão superficial e pressão de disjunção causados pelo surfactante, definido pela energia de contato ar-ar e ϵ , muda o fluxo de gás de uma bolha para outra, foram medidos dois valores: a taxa de variação do volume da bolha crescente, onde uma mudança nesse valor indica que o fluxo mudou, e a área de contato entre cada uma das bolhas e o líquido, onde uma mudança nessas áreas de contato indica uma mudança de curvatura nas bolhas que, por sua vez, indica um fluxo diferente, como é dado pela lei de Young-Laplace (seção 2.1.1).

É sabido que o crescimento médio temporal das bolhas em uma espuma seca real em 3D obedece a lei de potência $\langle V(t) \rangle \propto t^{3/2}$. Entretanto, em nossas simulações no cilindro escolhemos por manter a pressão em cada bolha constante, o que exigiu a elaboração de um *plugin* para o *CompuCell3D*, como já foi comentado. A consequência dessa dinâmica é a mudança na lei de crescimento do volume. Como o sistema entra muito rapidamente no regime estacionário a equação de difusão,

$$D\nabla^2 C = \frac{dC}{dt}, \quad (4.27)$$

se torna linear. Dessa forma o crescimento da bolha também será linear. Nessa situação, as interfaces não ficam em constante mudança, como seria o caso da espuma, pois a diferença de pressão permanece constante.

Vamos analisar duas situações, uma onde não há líquido entre as bolhas (seca) e outra onde as bolhas estão separadas por uma camada de líquido.

Caso seco

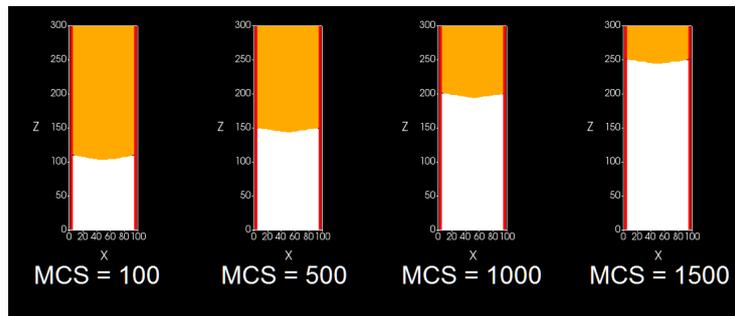


Fig. 4.13: Corte transversal da simulação do cilindro para o caso seco em diversos tempos.

$$J_{aa} = 20$$

Na figura 4.13 acima temos um exemplo da evolução das bolhas no cilindro sem líquido para diversos tempos. Para uma espuma seca sabe-se que o surfactante não tem influência na difusão [3]. Além disso o *Monte Carlo Step*, sendo um número de tentativas de troca de *voxel*, não é um tempo real, é um tempo estatístico. Isso significa que mudar as constantes de energia (como J) implica em mudar a escala de tempo do sistema. Para saber se o sistema replica o fato de que para o caso seco o surfactante não tem influência e ter os sistemas na mesma escala de tempo realizamos estas simulações. Visto não haver água no sistema, não é necessário variar a pressão de disjunção (a relação entre a energia de contato ar-ar e ar-água). Descobriu-se que, para o caso do cilindro, a escala de tempo é proporcional à diferença de pressão e inversamente proporcional à energia de contato entre as bolhas de ar. Portanto, a diferença de pressão deve ser proporcional à energia de contato ar-ar. Escolhemos o caso

$$\Delta p = 10 \times J_{aa} . \quad (4.28)$$

Com isso o fluxo, definido simplesmente como $\frac{\Delta V}{\Delta t}$, é aproximadamente 450 voxels/mcs para todas as energias de contato consideradas, o que pode ser visualizado na figura 4.14. Observa-se que a taxa de crescimento independe de J_{aa} .

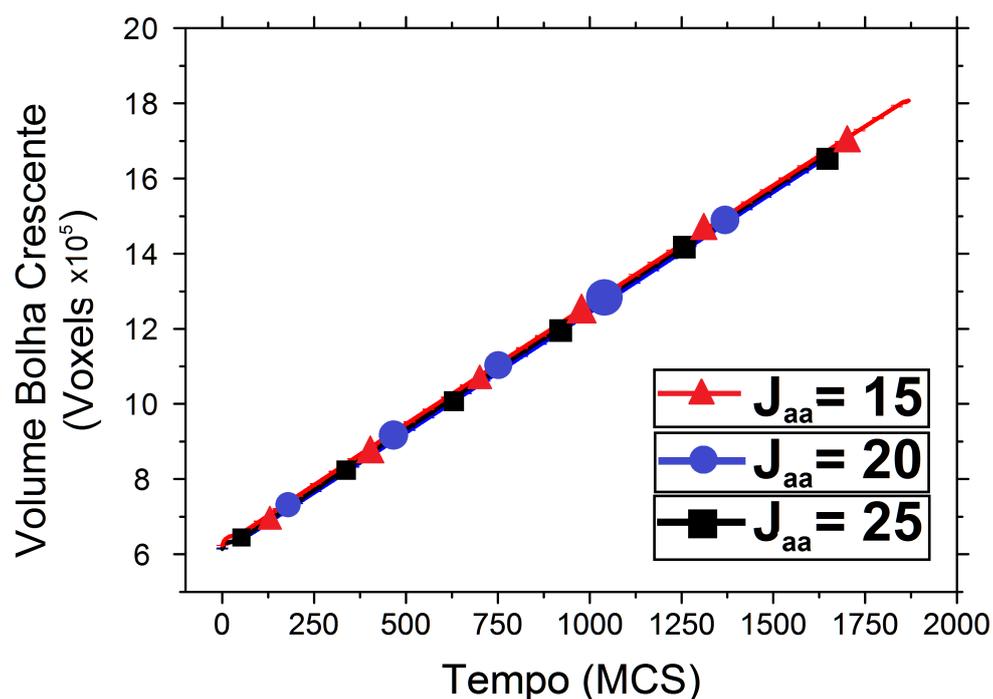


Fig. 4.14: $V \times t$ para a bolha crescente no cilindro seco. Diferentes valores de energia de contato entre as bolhas de ar. A variação do volume é praticamente idêntica para todos, condizendo com o fato de que em uma espuma seca o surfactante não influencia a difusão. $J_{aa} = 15$ (triângulos vermelhos), 20 (quadrados pretos) e 25 (círculos azuis). As barras de erro têm a mesma espessura que as linhas.

Na tabela 4.5 apresentamos os valores calculados para o fluxo de gás e para as áreas de contato entre bolhas. Observam-se os valores praticamente constantes.

J_{aa}	Fluxo (voxel/mcs)	Área de Contato Entre as Bolhas ($voxel^2$)
15	$633,983 \pm 0,069$	$8183,529 \pm 1,071$
20	$627,743 \pm 0,074$	$8116,534 \pm 1,260$
25	$630,219 \pm 0,015$	$8070,759 \pm 1,379$

Tab. 4.5: Valores para o fluxo de gás e área de contato do cilindro seco para diferentes J_{aa} . Valores similares, condizendo com o fato de que em uma espuma seca o surfactante não influencia a difusão.

A partir da figura 4.15 apresentamos outra evidência de que o sistema está bem cali-

brado para o caso seco, área de contato entre as bolhas, que dá uma ideia da curvatura de interface. Para todos os casos ela é aproximadamente 8000 voxels^2 .

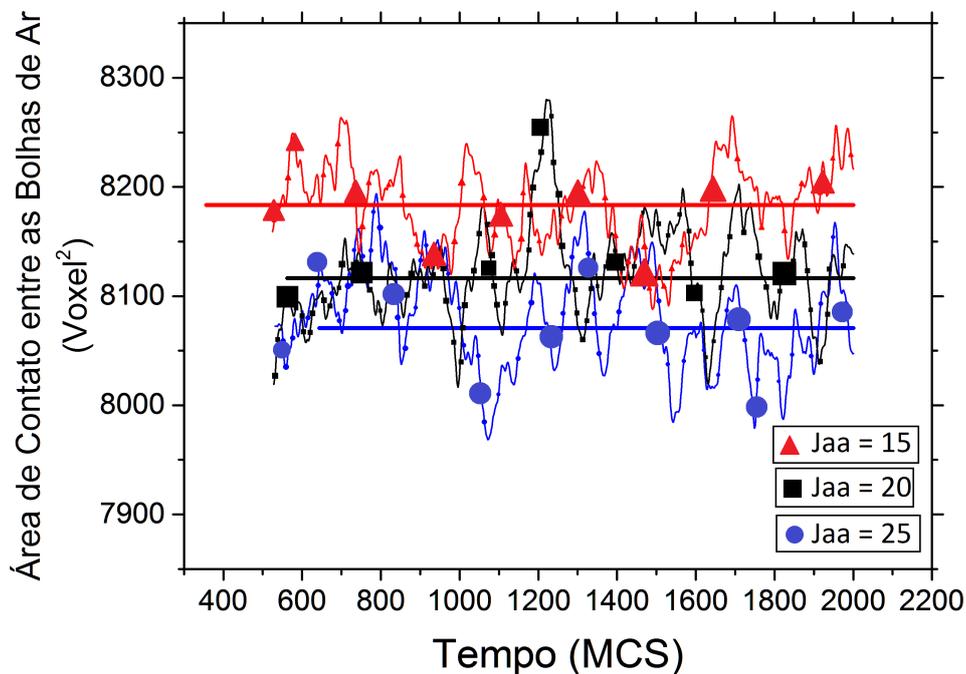


Fig. 4.15: Gráfico da área de contato entre as bolhas versus tempo para o cilindro seco com diferentes valores de J_{aa} . As curvas foram suavizadas, as linhas horizontais são a média temporal. $J_{aa} = 15$ (triângulos vermelho), 20 (quadrados preto) e 25 (círculos azuis). As barras de erro foram omitidas para fins de clareza.

Caso Molhado

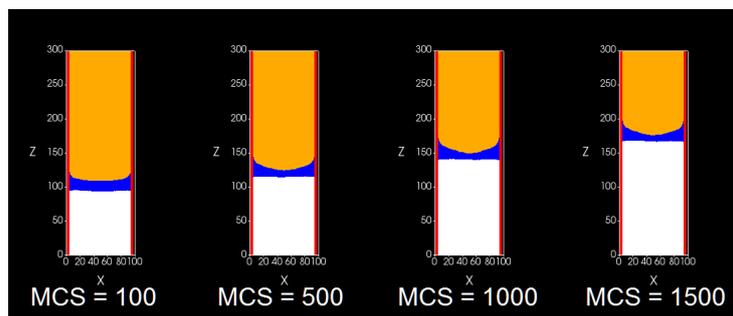


Fig. 4.16: Corte transversal da simulação do cilindro para o caso em que a espessura da camada líquida é 20 voxels em diversos tempos. $J_{aa} = 20$, $V_{TG} = 18$.

Nosso principal objetivo aqui é determinar se a tensão superficial altera o fluxo de matéria entre as bolhas, *i.e.*, se a tensão superficial devido ao surfactante influencia o estado de escala quando a espuma contém pouco líquido separando as bolhas, regime intermediário ($\phi \lesssim 20\%$). Para isso, vamos agora considerar o cilindro com uma camada de líquido separando as bolhas de gás. Na figura 4.16 acima temos um exemplo da evolução das bolhas no cilindro com uma camada de líquido de 20 *voxels*. Foram consideradas camadas com espessuras iniciais de 20, 30 e 40 *voxels*, a figura 4.17 apresenta a evolução temporal do volume da bolha crescente. A pressão interna das bolhas foi mantida constante como no caso seco. Mesmo sabendo que o volume alvo para as gotículas de água não influencia a energia do sistema, ainda gostaríamos de saber se esses volumes alvo poderiam ter alguma influência no fluxo. Os volumes alvos para as gotículas de líquido escolhidos para essa investigação foram de 18, 50 e 100 *voxels*. As figuras com os resultados estão neste capítulo, porém aqui só se encontram as tabelas com os resultados para as simulações de 18 *voxels*. As demais tabelas encontram-se no apêndice pois são numericamente iguais. O fluxo de matéria entre as bolhas é medido da mesma forma que no caso seco. Para se ter uma estimativa das curvaturas de contato entre cada bolha e o líquido foi medida a área de contato entre cada uma das bolhas e o líquido.

Na figura 4.17 a seguir apresentamos a variação de volume para a bolha crescente, considerando gotículas com volume de 18 *voxels*.

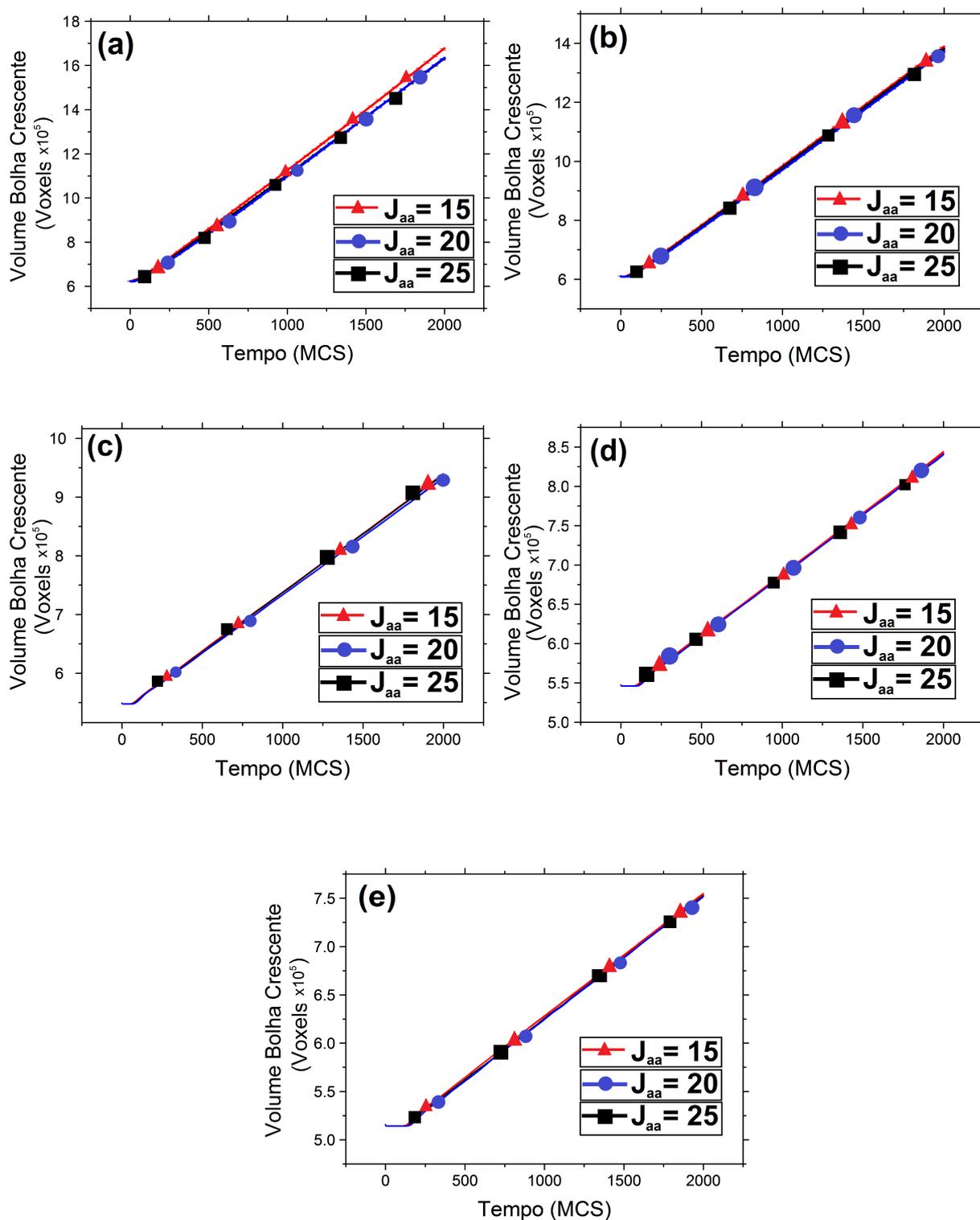


Fig. 4.17: Gráficos dos volumes da bolha crescente versus tempo para camadas de líquido com espessura de (a) 5 voxels, (b) 10 voxels, (c) 20 voxels, (d) 30 voxels e (e) 40 voxels e para diferentes valores de J_{aa} : 15 (triângulos vermelhos), 20 (quadrados pretos) e 25 (triângulos azuis). O volume alvo das gotículas é 18 voxels. A variação do volume é praticamente idêntica para todos. As barras de erro têm a mesma espessura que as linhas.

Nas figuras 4.18 e 4.19 apresentamos os mesmos gráficos para gotículas com 50 *voxels* e 100 *voxels*, respectivamente. Observe que o comportamento das curvas é o mesmo em todas as figuras.

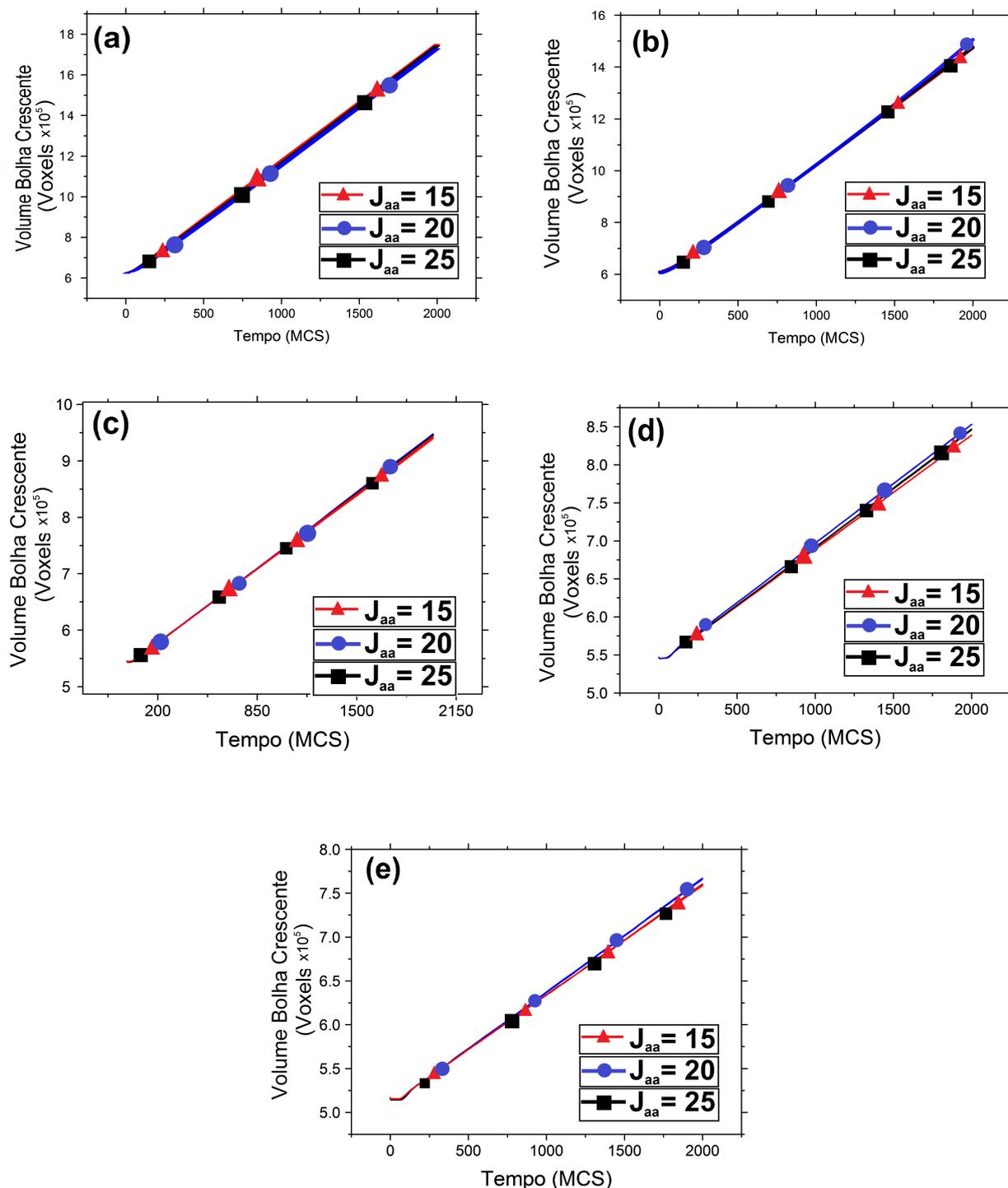


Fig. 4.18: Gráficos dos volumes da bolha crescente versus tempo para camadas de líquido com espessura de (a) 5 voxels, (b) 10 voxels, (c) 20 voxels, (d) 30 voxels e (e) 40 voxels e para diferentes valores de J_{aa} : 15 (triângulos vermelhos), 20 (quadrados pretos) e 25 (círculos azuis). O volume alvo das gotículas é 50 voxels. A variação do volume é praticamente idêntica para todos. As barras de erro têm a mesma espessura que as linhas.

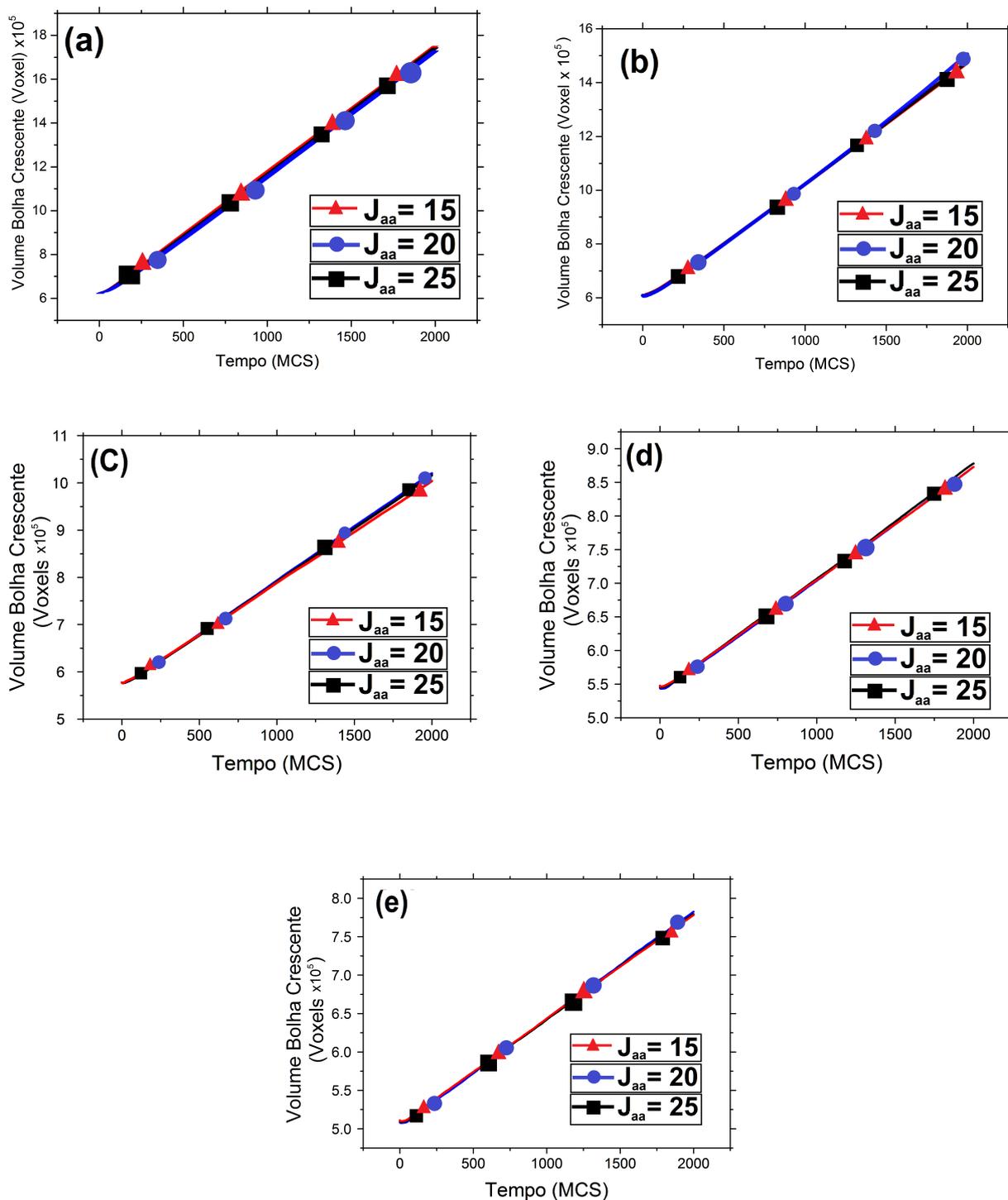


Fig. 4.19: Gráficos dos volumes da bolha crescente versus tempo para camadas de líquido com espessura de (a) 5 voxels, (b) 10 voxels, (c) 20 voxels, (d) 30 voxels e (e) 40 voxels e para diferentes valores de J_{aa} : 15 (triângulos vermelhos), 20 (quadrados pretos) e 25 (círculos azuis). O volume alvo das gotículas é 100 voxels. A variação do volume é praticamente idêntica para todos. As barras de erro têm a mesma espessura que as linhas.

A tabela 4.6 e a figura 4.20 resumem as informações obtidas dos gráficos anteriores para gotículas com 18 *voxels*. No apêndice encontram-se os resultados para 50 e 100 *voxels*. A partir dessa tabela já se pode notar que o fluxo, assim como no caso seco, não é afetado pela energia de contato ar-ar.

Espessura do Filme Líquido	J_{aa}	Fluxo (volume/mcs)
5 voxels	15	539,520 ± 0,151
	20	521,223 ± 0,102
	25	531,731 ± 0,115
10 voxels	15	403,696 ± 0,028
	20	401,433 ± 0,027
	25	398,641 ± 0,041
20 voxels	15	200,139 ± 0,016
	20	200,910 ± 0,021
	25	198,693 ± 0,015
30 voxels	15	154,626 ± 0,015
	20	154,898 ± 0,018
	25	154,115 ± 0,016
40 voxels	15	126,503 ± 0,010
	20	127,013 ± 0,015
	25	127,567 ± 0,018

Tab. 4.6: Valores para a fluxo de matéria entre as bolhas com diferentes espessuras de filme e diferentes valores de J_{aa} . Valores similares, mostrando que o fluxo e, portanto, o estado de escala não depende da tensão superficial. $V_{TG} = 18\text{voxels}$

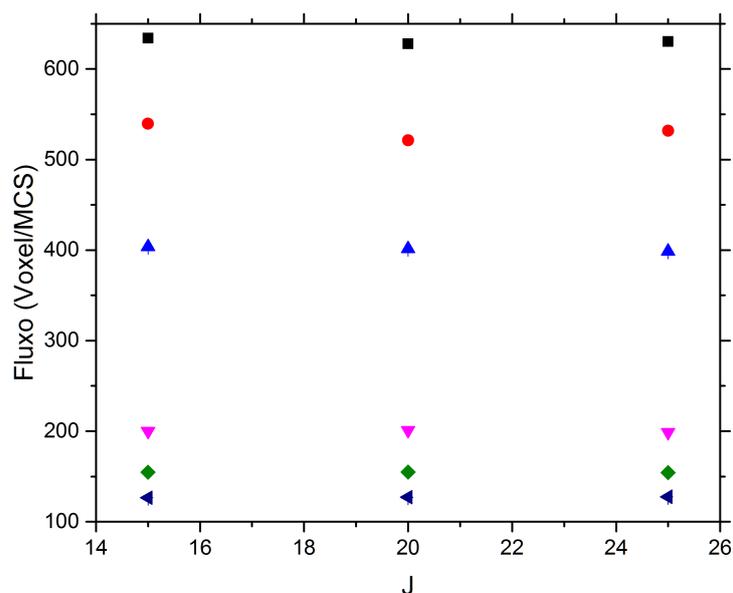


Fig. 4.20: Fluxo de matéria entre as bolhas no cilindro versus J_{aa} para filmes com espessuras: em quadrados pretos o caso seco, em círculos vermelhos os cilindros com um filme de 5 voxels, em triângulos para cima azuis os cilindros com um filme de 10 voxels, em triângulos para baixo magentas os cilindros com um filme de 20 voxels, em diamantes verdes os cilindros com um filme de 30 voxels e em triângulos para o lado azuis escuro os cilindros com um filme de 40 voxels. Valores obtidos da tabela 4.6. As barras de erro são menores que os símbolos.

Na figura 4.21 estão as áreas de contato para as simulações com o filme de 5 voxels. Estas simulações estão separadas das outras pois elas são as únicas que têm contato entre as bolhas de ar. Nas figuras 4.22 e 4.23 apresentamos as áreas de contato entre a camada de líquido e as bolhas crescentes e decrescente, respectivamente, nas colunas da esquerda e da direita. Das figuras 4.22 e 4.23 se chega às mesmas conclusões sobre a tensão superficial e curvatura, que a curvatura é independente da tensão superficial.

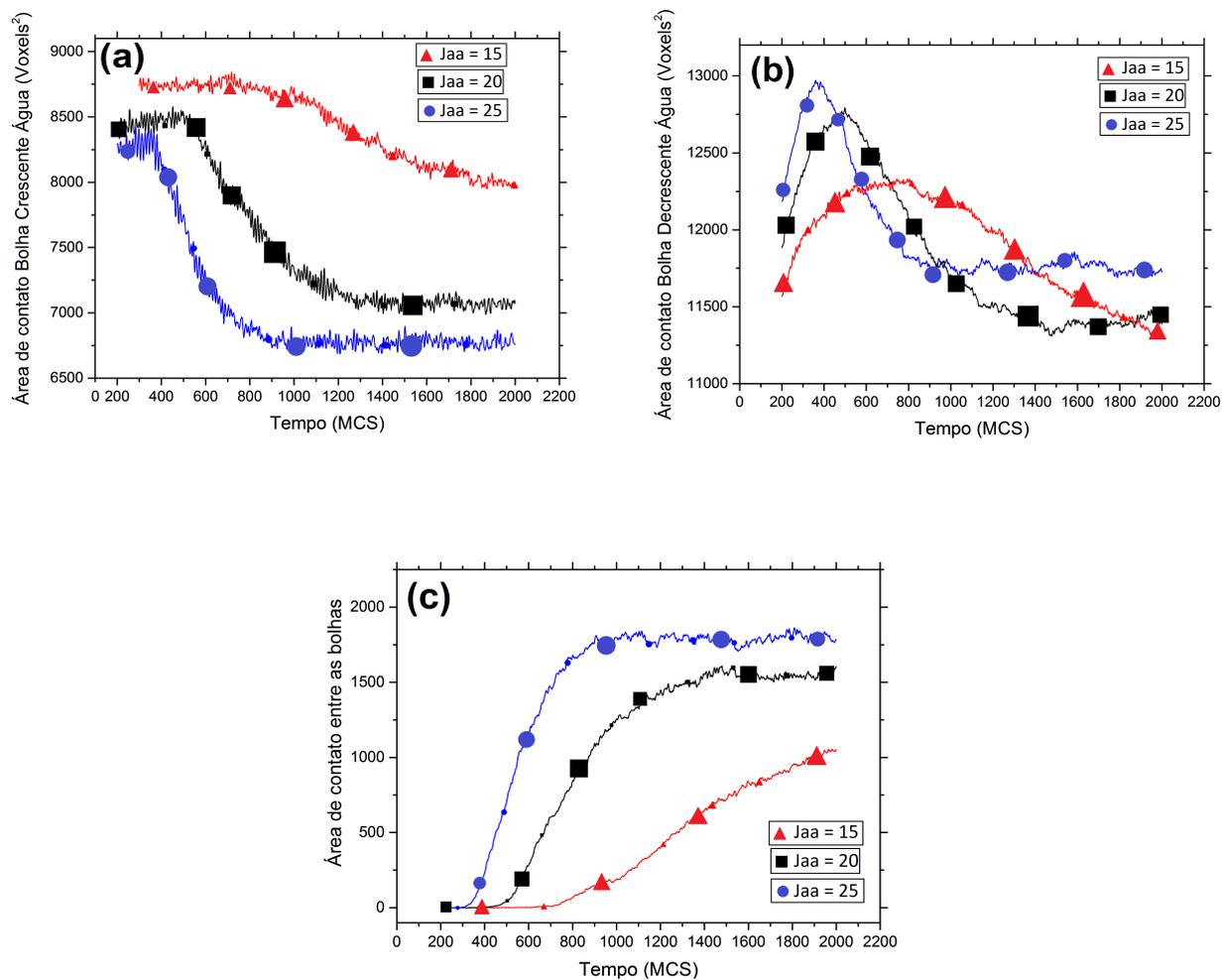


Fig. 4.21: Gráficos das áreas de contato entre a bolhas crescente, (a), e a bolha decrescente, (b), e o filme líquido assim como a área de contato entre as duas bolhas, (c). Em triângulos vermelhos $J_{aa} = 15$, em quadrados pretos $J_{aa} = 20$, em círculos azuis $J_{aa} = 25$

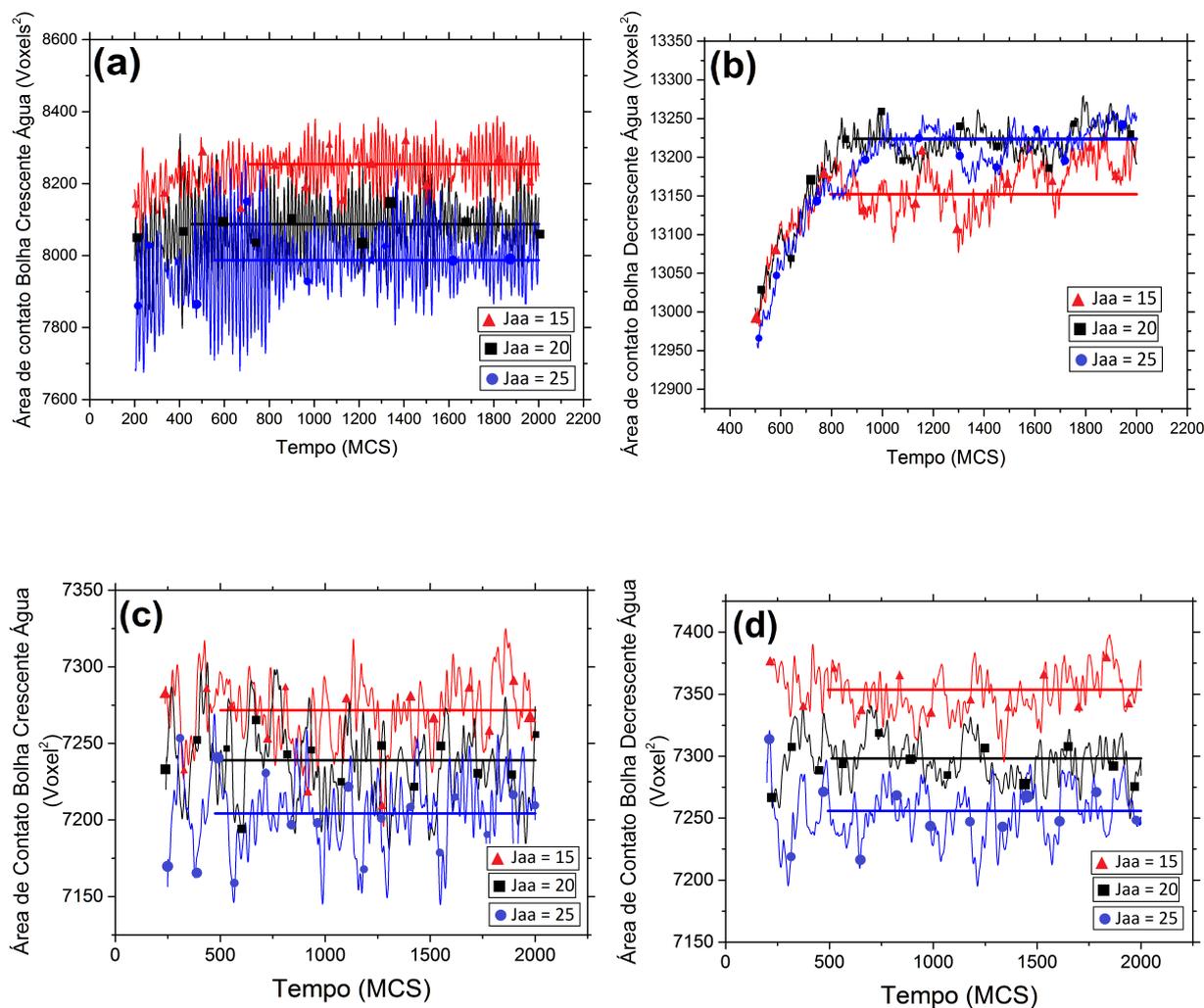


Fig. 4.22: Gráfico das áreas de contato entre as bolhas crescente (figuras da esquerda) e decrescentes (figuras da direita) e o filme líquido versus tempo para os vários tamanhos de filme, (a) e (b) 10 voxels, (c) e (d) 20 voxels. Diferentes valores de J_{aa} : 15 (triângulos vermelhos), 20 (quadrados pretos) e 25 (círculos azuis). As curvas foram suavizadas, as linhas horizontais são a média temporal. As barras de erro foram omitidas para fim de clareza. Volume alvo voxels

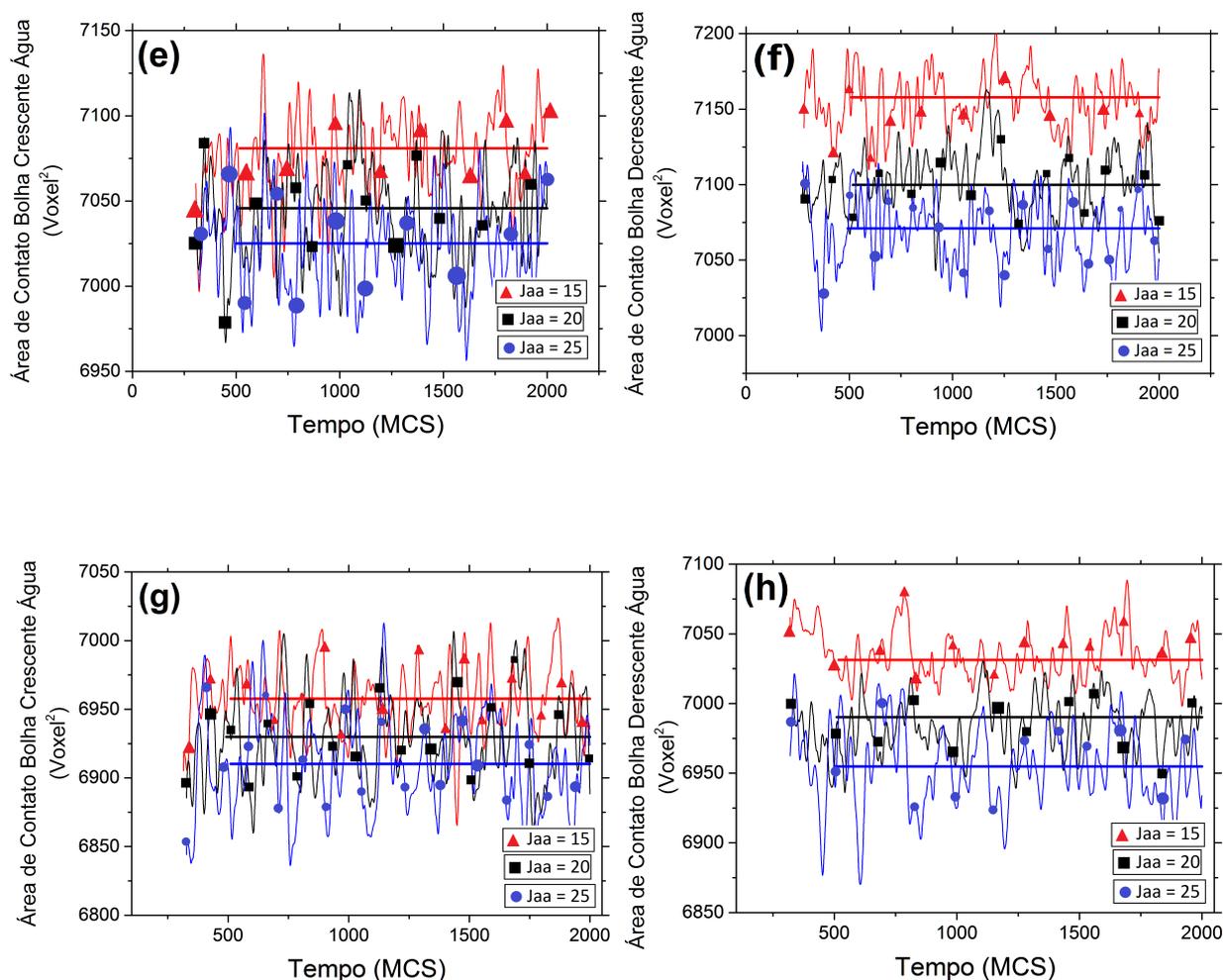


Fig. 4.23: Gráfico das áreas de contato entre as bolhas crescente (figuras da esquerda) e decrescentes (figuras da direita) e o filme líquido versus tempo para os vários tamanhos de filme, (e) e (f) 30 voxels, (g) e (h) 40 voxels. Diferentes valores de J_{aa} : 15 (triângulos vermelhos), 20 (quadrados pretos) e 25 (círculos azuis). As curvas foram suavizadas, as linhas horizontais são a média temporal. As barras de erro foram omitidas para fim de claridade. O volume alvo das gotículas é de 18 voxels

A tabela 4.7 e figura 4.24 a seguir resumem os valores encontrados nos gráficos das figuras 4.22 e 4.23. Na figura 4.24 note que os valores não variam muito entre diferentes energias. Note também que as maiores áreas de contato são das simulações com maior valor de fluxo, o caso seco sendo o com maior fluxo entre bolhas.

Espessura do Filme Líquido	J_{aa}	Área de Contato Entre a Bolhas Crescente e o Filme ($voxel^2$)	Área de Contato Entre a Bolhas Decrescente e o Filme ($voxel^2$)
10 voxels	15	$8254,079 \pm 1,46$	$12694,001 \pm 0,719$
	20	$8087,815 \pm 2,345$	$13223,999 \pm 0,618$
	25	$7987,068 \pm 3,157$	$13816,711 \pm 0,687$
20 voxels	15	$7271,654 \pm 0,668$	$7353,537 \pm 0,562$
	20	$7239,087 \pm 0,761$	$7298,121 \pm 0,496$
	25	$7204,298 \pm 0,723$	$7255,851 \pm 0,551$
30 voxels	15	$7080,899 \pm 0,694$	$7157,833 \pm 0,503$
	20	$7045,783 \pm 0,788$	$7099,862 \pm 0,720$
	25	$7025,058 \pm 0,785$	$7071,058 \pm 0,589$
40 voxels	15	$6957,792 \pm 0,748$	$7031,320 \pm 0,456$
	20	$6929,872 \pm 0,887$	$6990,264 \pm 0,546$
	25	$6910,192 \pm 0,869$	$6954,775 \pm 0,819$

Tab. 4.7: Valores para a área de contato da bolha crescente e decrescente com diferentes espessuras de filme e valores de J_{aa} . Valores similares, mostrando que a influência da tensão superficial é insignificante com esses parâmetros.

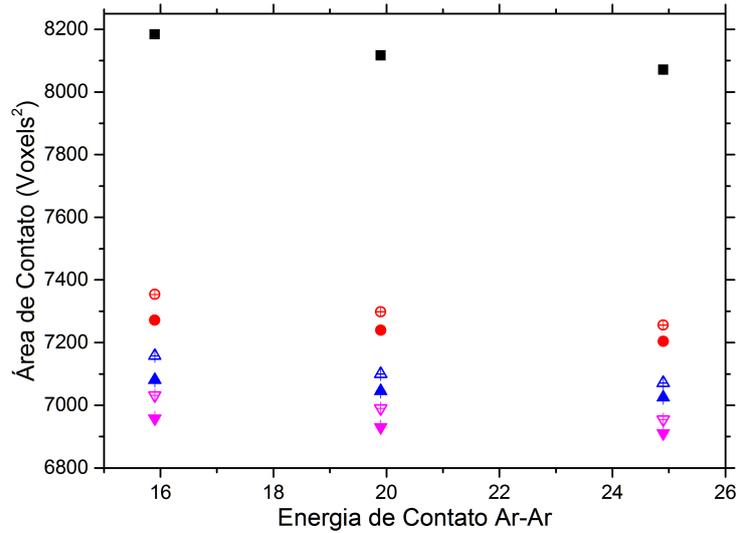


Fig. 4.24: Área de contato entre as bolhas no cilindro e o filme líquido versus J_{aa} . Os símbolos sólidos representam a bolha crescente e os símbolos vazados a bolha decrescente. Em quadrados pretos o caso seco, em círculos vermelhos os cilindro com um filme de 20 voxels, em triângulos para cima azuis os cilindro com um filme de 30 voxels e em triângulos para baixo magentas os cilindro com um filme de 40 voxels. As barras de erro são menores do que os símbolos.

Aqui vemos que a tensão superficial não influencia o fluxo de gás entre bolhas. Portanto também não muda a diferença de pressão entre elas.

4.3.2 Pressão de disjunção

Vamos agora investigar o efeito da pressão de disjunção (relação entre a energia de contato ar-ar e ar-água) sobre a dinâmica de evolução das bolhas no cilindro. Como nem a tensão superficial nem os volumes alvos mudam significativamente a dinâmica do sistema utilizamos $J_{aa} = 20$ e $V_{TG} = 18$. Lembrando que,

$$J_{aw} = \frac{J_{aa}}{2} + \epsilon, \tag{4.1}$$

uma variação na pressão de disjunção é implementada pela mudança de ϵ . Na figura 4.25, a seguir, estão plotadas as variações de volume da bolha crescente versus tempo para $\epsilon = 0,05, 0,10, 0,25, 0,50, 1,00$ e $2,00$. Foram feitas simulações com $\epsilon < 0,05$ também, mas não estão presentes na figura 4.25 pois são numericamente idênticas às simulações com $\epsilon = 0,05$. Como podemos ver, a taxa de crescimento (inclinação das retas) de fato muda

com ϵ a partir de uma certa quantidade de líquido, indicando que a pressão de disjunção tem um efeito importante na evolução de espumas. Essa quantidade mínima de líquido é necessária para que a interface entre as bolhas não sequem.

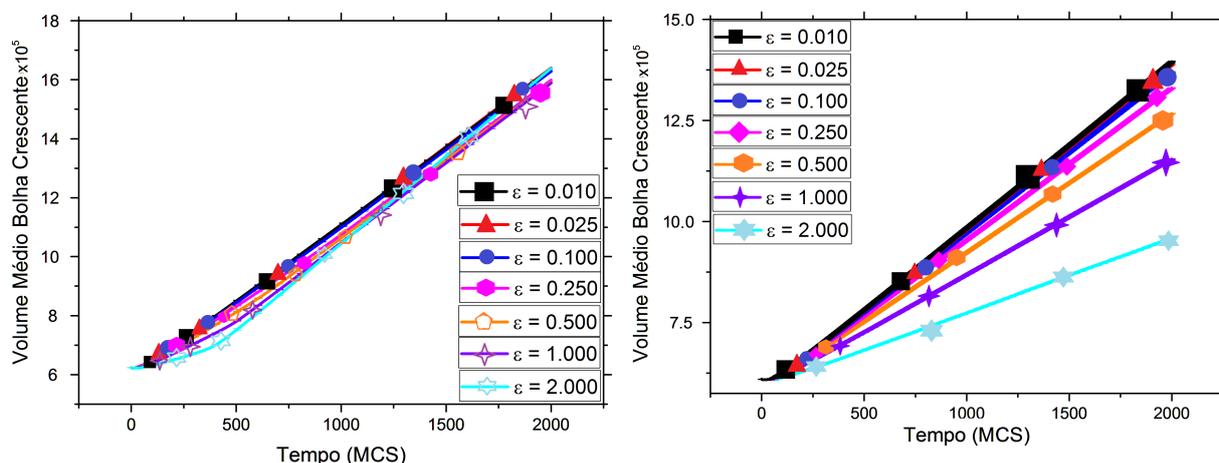


Fig. 4.25: *Volume da bolha crescente no cilindro versus tempo para diferentes valores de ϵ . As barras de erro são menores do que a espessura das linhas. Espessura do filme (a) 5 voxels; (b) 10 voxels*

Na figura 4.26 estão as diferentes inclinações como função de ϵ . Pode ser visto que a relação é linear para $\epsilon > 0.05$, ficando constante para $\epsilon < 0.05$.

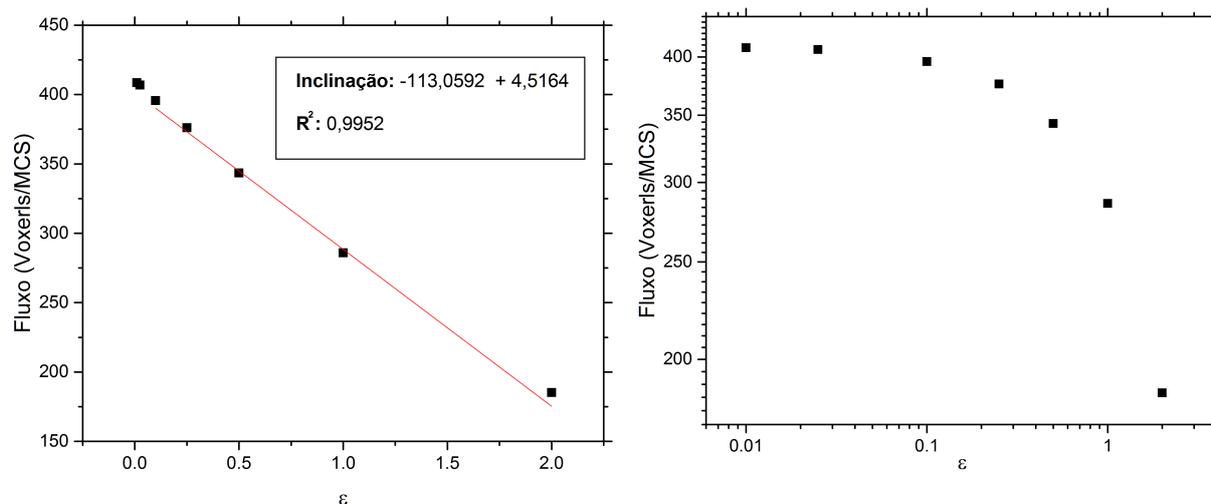


Fig. 4.26: Taxa de crescimento da bolha crescente versus ϵ para o caso com filme de 10 voxels de espessura (caso em que ϵ causa mudança no fluxo). Em (a) os eixos são lineares, em (b) os eixos são logarítmicos. As barras de erro são menores do que os símbolos.

A partir desses resultados nota-se que um aumento em ϵ , i.e., da pressão de disjunção, faz com que mais líquido adentre a interface, diminuindo a taxa de crescimento. Esse efeito, de um aumento em ϵ afastar as interfaces, é condizente com o aumento na energia de contato. Como é energeticamente mais custoso o contato entre o ar e o líquido, as interfaces devem ser mais planas quando ϵ é maior. Na figura 4.27 mostramos cortes transversais de simulações, no tempo final, para $\epsilon = 0,10$, $0,50$ e $2,00$. Aqui já podemos notar a diferença de curvatura.

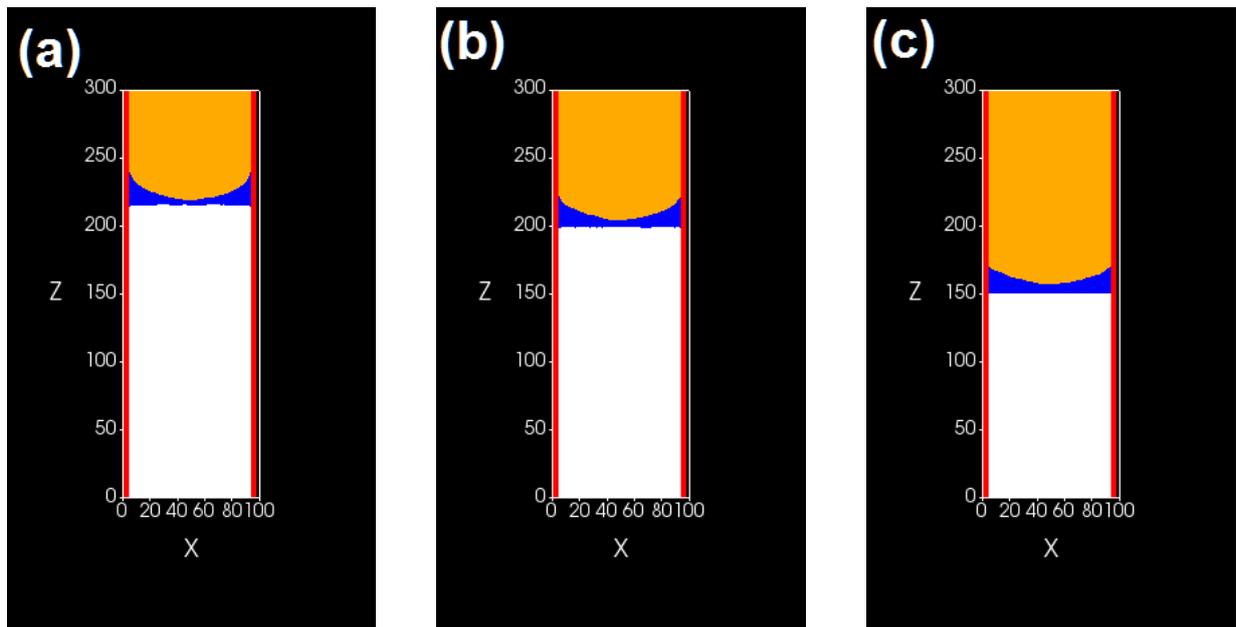


Fig. 4.27: Corte transversal no tempo final para as simulações com $\epsilon =$ (a) 0,10; (b) 0,50; (c) 2,00. Espessura do filme igual a 20voxels

A área de contato entre cada bolha e o filme de líquido foi medida e identificada como uma estimativa da curvatura. Na figura 4.28 a seguir estão plotadas essas áreas de contato. Mais uma vez nota-se que um aumento em ϵ implica em uma diminuição da curvatura.

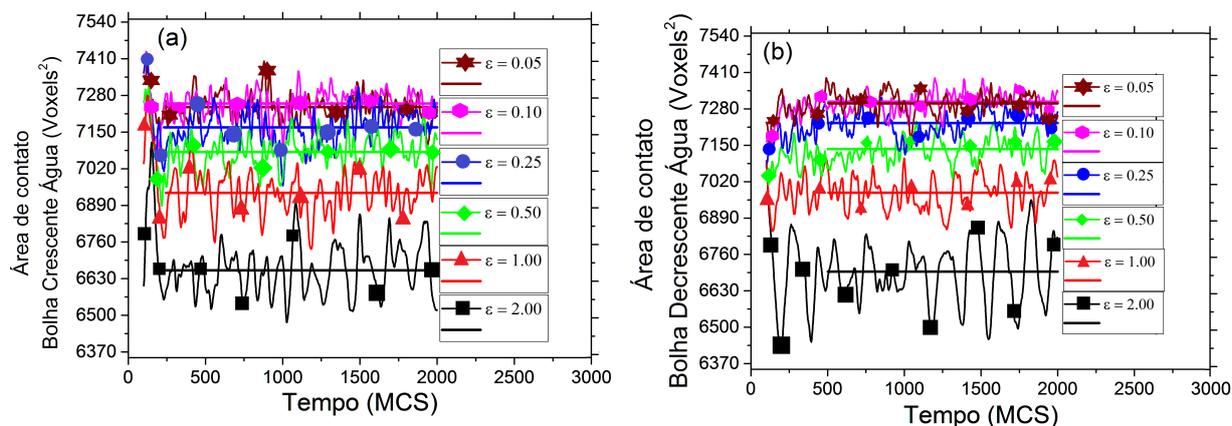


Fig. 4.28: Área de contato entre a bolha (a) crescente; (b) decrescente e o filme líquido para diversos valores de ϵ . As barras de erro foram omitidas para fins de clareza. As linhas horizontais representam médias temporais.

As médias temporais das áreas acima estão graficadas na figura 4.29.

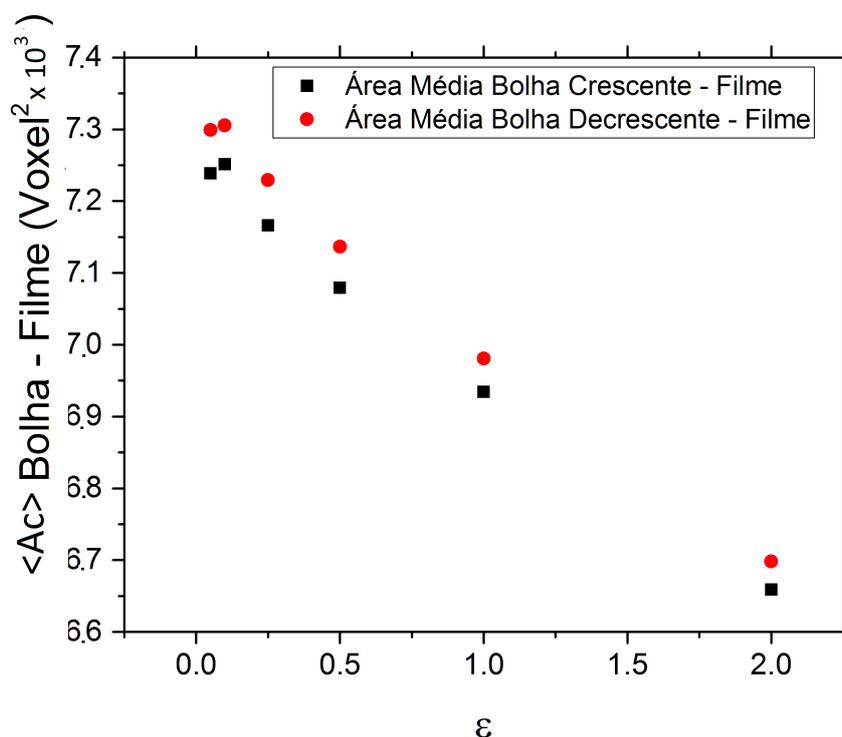


Fig. 4.29: Área de contato média, $\langle A_C \rangle$, com o filme para a bolha crescente (preto) e para a bolha decrescente (vermelho) contra ϵ .

Passamos agora ao capítulo 5 onde apresentaremos as conclusões obtidas a partir destes resultados e perspectivas para pesquisas futuras.

Capítulo 5

Conclusões e perspectivas

Mudança na energia devido à mudanças no volume alvo e no λ da água

Como visto na seção 4.1, especificamente na figura 4.3c, uma mudança no volume alvo das células não acarreta em uma mudança na energia do sistema. Isso pode ser interpretado como diferentes níveis de magnificação do sistema. Se o sistema simulado fosse constituído por células biológicas, uma mudança no volume alvo significaria mudar o *zoom* feito para visualizar as células.

Como a energia total do sistema depende somente da temperatura do mesmo, a energia total não poderia ser modificada com uma mudança de λ . Condizente com os resultados da seção 4.2 (figuras 4.6 e 4.11), a mudança em λ simplesmente redistribuiu a energia total entre a energia de volume e a energia de contato, visualizado nas figuras 4.3a e 4.3b.

Graus de Liberdade no modelo de *Potts* Celular

Na seção 4.2 foi demonstrado que a temperatura que aparece na dinâmica do modelo de *Potts* celular pode estar associada a uma temperatura com sentido termodinâmico, e não somente a uma medida da amplitude de flutuação das bordas das estruturas celulares em estudo. Assim, podemos definir graus de liberdade associados a cada energia desse modelo, algo não feito anteriormente e que merece futuras investigações. Também podemos definir graus de liberdade associados a outros termos de energia que possam ser incluídos no hamiltoniano, e investigar como eles variam quando o sistema tem mais de um tipo de célula. Investigamos também o número de graus de liberdade que cada célula do sistema possui. Esperamos que essas definições se mostrem relevantes para futuras investigações que utilizem esse modelo.

Um limite máximo para a temperatura foi encontrado através do método usado, mostrando que a escolha da temperatura deve ser feita com cuidado. Esse limite impede que

as gotículas de água se fragmentem, o que pode ser visto nas figuras 4.7, 4.8 e 4.9. Como a energia de contato e volume alvo das células modifica esse limite será investigado em trabalhos futuros. Em outras palavras, determinar a máxima temperatura para cada conjunto de J e V_{TG} . Ainda assim já se pode ter uma certa estimativa para temperaturas adequadas, a temperatura deve ser da mesma ordem que a energia de contato. Esses resultados já podem ser usados em simulações de espumas com muitas bolhas.

Uso do artefato computacional "gotículas de água" e o fluxo de matéria no cilindro

Pudemos verificar que o tamanho das gotículas de líquido não afetam o fluxo de matéria entre as bolhas de gás, veja figura 4.17, 4.18 e 4.19. Desta forma, eliminamos um artifício computacional como sendo fonte de erro.

Em um primeiro momento esse fato pode parecer estranho, pois tamanhos diferentes para as gotículas implica em tamanhos diferentes para o livre caminho médio da difusão do gás das bolhas no líquido da espuma. No entanto, ao analisar melhor a difusão se entende o porquê dessa independência. Considere a equação de difusão

$$D\nabla^2 C = \frac{dC}{dt}, \quad (5.1)$$

onde D é o coeficiente de difusão e C é a concentração do gás difundido. Uma mudança no volume alvo das gotículas implica em uma mudança em D . Em nosso caso, no entanto, muito rapidamente o sistema adentra o regime estacionário, portanto

$$\frac{dC}{dt} = 0. \quad (5.2)$$

Assim, vemos que o coeficiente de difusão não influencia mais a dinâmica. O que o volume alvo altera é o tempo que o sistema leva para entrar no regime estacionário. O regime estacionário é parte linear da mudança de volume da bolha. Como pode ser visto nas figuras 4.14, 4.17, 4.18, 4.19 e 4.25 para tempos pequenos a mudança não é linear. Para este regime inicial também é necessário investigar múltiplas diferenças de pressão entre as bolhas. Na figura 5.1 apresentamos as quantidades de tempo necessárias para atingir o regime estacionário em função de V_{TG} para diferentes espessuras de camada de líquido.

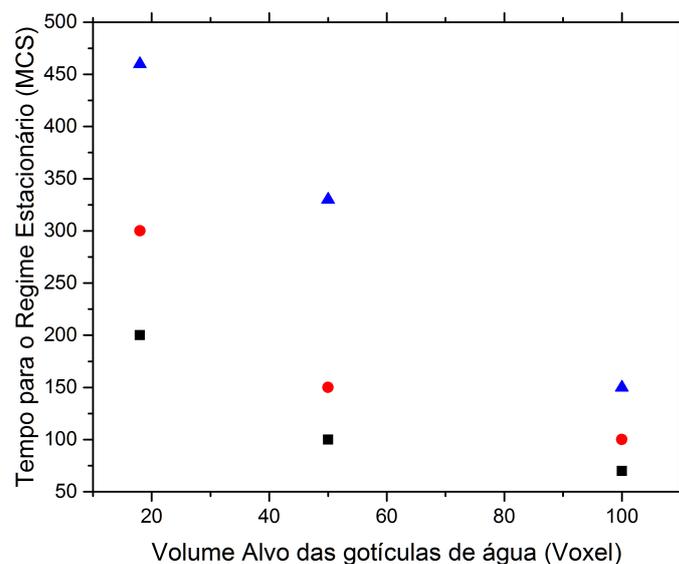


Fig. 5.1: *Tempo para o regime estacionário versus volume alvo das gotículas de líquido. Em preto as simulações com um filme líquido de 20 voxels, em vermelho 30 voxels e em azul 40 voxels.*

No caso de espumas com muitas bolhas, no entanto, ainda não sabemos se esse tempo para chegar no regime estacionário é pequeno o suficiente para que o volume alvo das gotículas não influencie a dinâmica. Além disso, nessas espumas, é importante respeitar a localidade da difusão, *i.e.*, não se pode ter células de líquido tão grandes a ponto de tornar possível a troca de gás instantânea entre bolhas distantes (não vizinhas), o que caracteriza uma constante de difusão infinita.

Influência do surfactante

Não foram encontradas evidências de que a hipótese que a tensão superficial devido ao surfactante poderia influenciar a dinâmica de espumas levemente molhadas, enfraquecendo essa hipótese. No entanto foram encontradas evidências favoráveis para hipótese sobre a pressão de disjunção influenciar a evolução das espumas ao mudar a forma das bolhas na mesma. A maneira que a pressão de disjunção afeta a forma das bolhas está exemplificada na figura 1.3 (colocada a seguir).

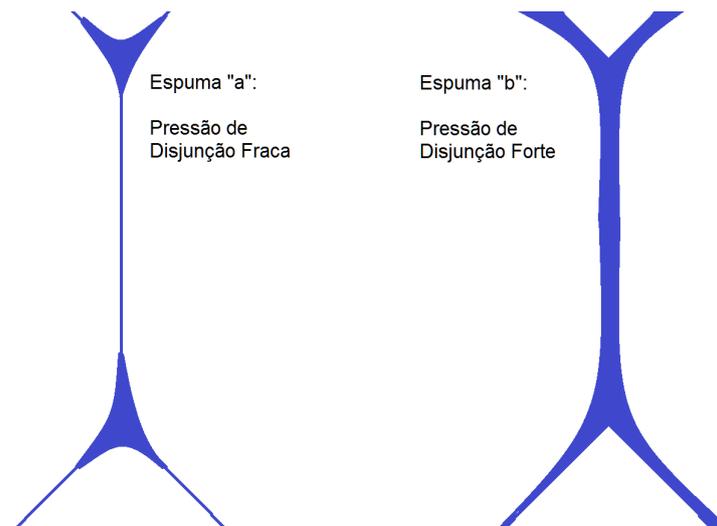


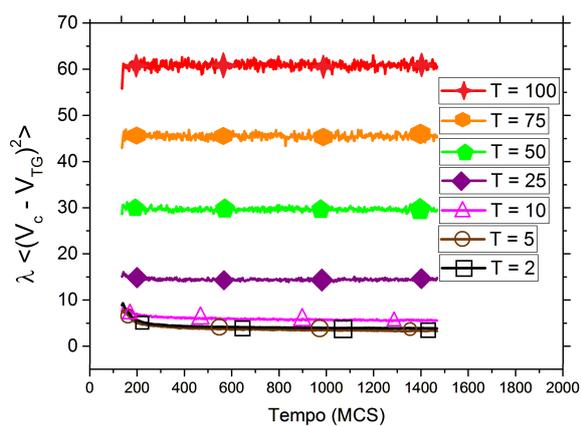
Fig. 1.3: Esquema de duas espumas com surfactantes diferentes. O surfactante da espuma "*a*" gera uma pressão de disjunção menor que a da espuma "*b*", permitindo que menos líquido adentre a interface.

Uma simulação de espuma completa é o próximo passo nessas investigações. Nela se poderá saber melhor como a pressão de disjunção muda a forma das bolhas. Também é necessário realizar a investigação sobre o volume alvo das gotículas nessas simulações.

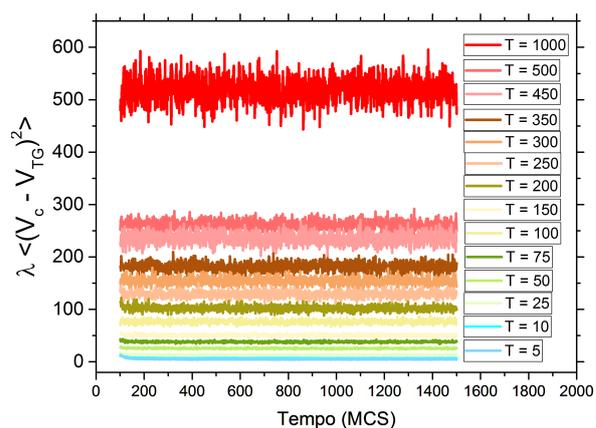
Apêndice

Graus de Liberdade do Modelo de *Potts* celular

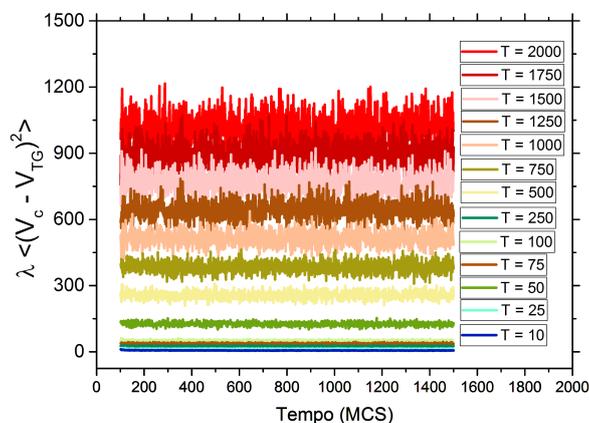
Na figura A.1 e A.2 apresentamos os resultados para o estudo dos graus de liberdade do Potts celular.



Volume alvo para as células é 18 voxels.

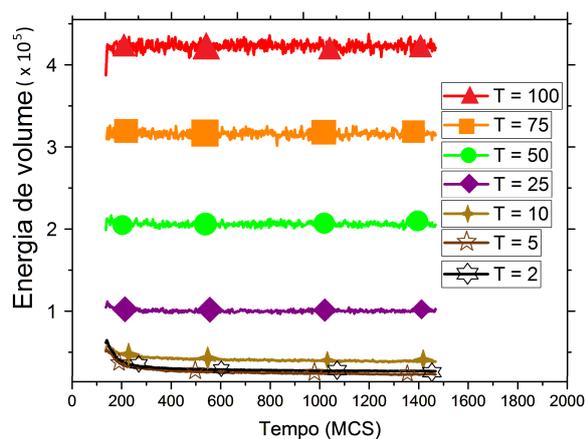


Volume alvo para as células é 125 voxels.

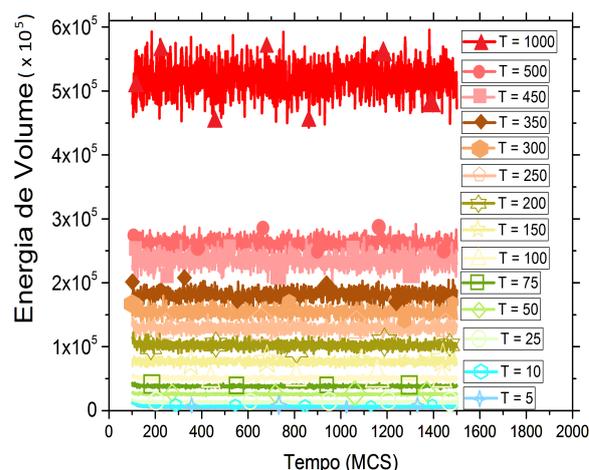


Volume alvo para as células é 250 voxels.

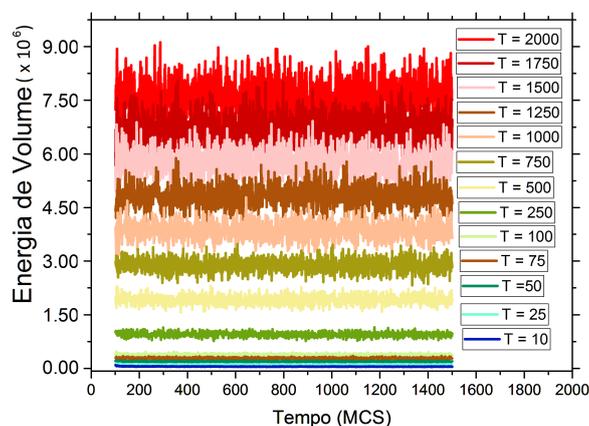
Fig. A.1: Como $\lambda \langle (V_c - V_{TG})^2 \rangle$ versus tempo para diversas temperaturas e volumes alvos das gotículas. Barras de erro omitidas por claridade. (a) $V_{TG} = 18$ voxels, (b) $V_{TG} = 125$ voxels, (c) $V_{TG} = 250$ voxels.



Volume alvo para as células é 18 voxels.

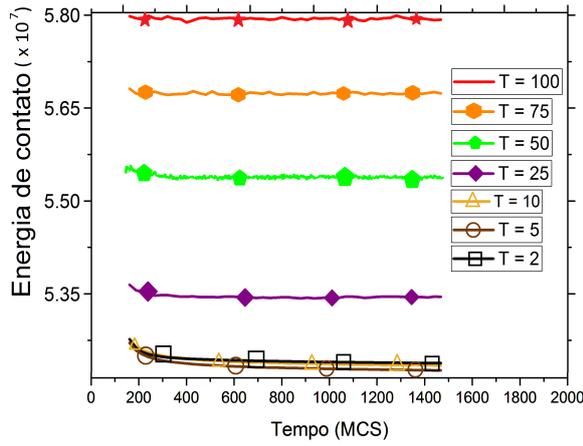


Volume alvo para as células é 125 voxels.

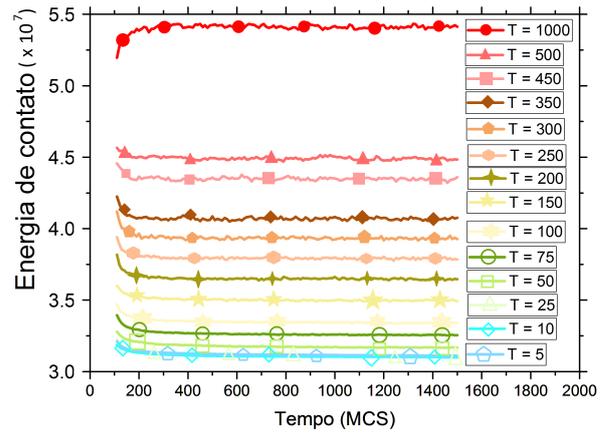


Volume alvo para as células é 250 voxels.

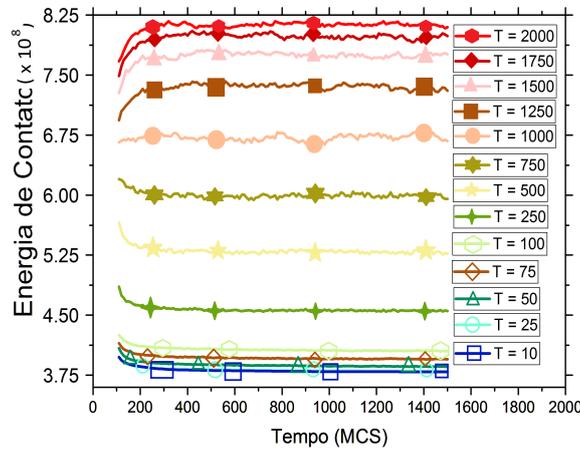
Fig. A.2: $\langle E_V \rangle$ versus tempo para diversas temperaturas e volumes alvos das células. Barras de erro omitidas por claridade. (a) $V_{TG} = 18$ voxels, (b) $V_{TG} = 125$ voxels, (c) $V_{TG} = 250$ voxels.



Volume alvo para as células é 18 voxels.



Volume alvo para as células é 125 voxels.



Volume alvo para as células é 250 voxels.

Fig. A.3: $\langle E_C \rangle$ versus tempo para diversas temperaturas e volumes alvos das células. Barras de erro omitidas por claridade. (a) $V_{TG} = 18$ voxels, (b) $V_{TG} = 125$ voxels, (c) $V_{TG} = 250$ voxels.

Fluxo de matéria no cilindro

Nas tabelas A.1 e A.2 apresentamos os valores de fluxo para os cilindros separados por um filme com gotículas de tamanho 50 e 100 voxels, respectivamente.

Espessura do Filme Líquido	J_{aa}	Fluxo (volume/mcs)
5 voxels	15	$572,082 \pm 0,009$
	20	$569,060 \pm 0,078$
	25	$572,064 \pm 0,034$
10 voxels	15	$447,919 \pm 0,055$
	20	$451,246 \pm 0,074$
	25	$453,979 \pm 0,212$
20 voxels	15	196.379 ± 0.009
	20	197.924 ± 0.013
	25	198.259 ± 0.017
30 voxels	15	153.003 ± 0.098
	20	153.700 ± 0.020
	25	154.005 ± 0.026
40 voxels	15	126.703 ± 0.009
	20	127.013 ± 0.014
	25	127.060 ± 0.021

Tab. A.1: Valores para a fluxo de matéria entre as bolhas com diferentes espessuras de filme e diferentes valores de J_{aa} . Valores similares, mostrando que o fluxo e, portanto, o estado de escala não depende da tensão superficial. $V_{TG} = 50\text{voxels}$

Espessura do Filme Líquido	J_{aa}	Fluxo (volume/mcs)
20 voxels	15	196.790 ± 0.002
	20	197.524 ± 0.295
	25	197.633 ± 0.124
30 voxels	15	153.511 ± 0.985
	20	153.610 ± 0.109
	25	153.220 ± 0.919
40 voxels	15	127.023 ± 0.389
	20	127.015 ± 0.907
	25	127.069 ± 0.204

Tab. A.2: Valores para a *fluxo de matéria* entre as bolhas com diferentes espessuras de filme e diferentes valores de J_{aa} . Valores similares, mostrando que o *fluxo* e, portanto, o estado de escala não depende da tensão superficial. $V_{TG} = 100\text{voxels}$

Referências Bibliográficas

- [1] Florence Elias François Graner Reinhard Höhler Opliver Pitois Florence Rouyer Arnaud Saint-Jalmes S.J. Cox Isabelle Cantat, Sylvie Cohen-Addad. *Foams, Structure and Dynamics*, volume 1 of 1. Oxford University Press, 1, 1 edition, 1 2013. 1.
- [2] François Graner. Two-dimensional fluid foams at equilibrium. *LECTURE NOTES IN PHYSICS-NEW YORK THEN BERLIN-*, pages 187–214, 2002.
- [3] Sebastien Marze, Dominique Langevin, and Arnaud Saint-Jalmes. Aqueous foam slip and shear regimes determined by rheometry and multiple light scattering. *Journal of rheology*, 52(5):1091–1111, 2008.
- [4] Zenaida Briceño-Ahumada and Dominique Langevin. On the influence of surfactant on the coarsening of aqueous foams. *Advances in colloid and interface science*, 244:124–131, 2017.
- [5] Joel Stavans. The evolution of cellular structures. *Reports on progress in physics*, 56(6):733, 1993.
- [6] John Von Neumann. Metal interfaces. *American Society for Metals, Cleveland*, 108, 1952.
- [7] Joel Stavans and James A Glazier. Soap froth revisited: dynamic scaling in the two-dimensional froth. *Physical review letters*, 62(11):1318, 1989.
- [8] V. Pignol. *Ph.D. thesis*. PhD thesis, 1996 (unpublished).
- [9] Jose Roberto Iglesias and Rita MC de Almeida. Statistical thermodynamics of a two-dimensional cellular system. *Physical Review A*, 43(6):2763, 1991.

- [10] Fumihiko Wakai, Naoya Enomoto, and Hiroshi Ogawa. Three-dimensional microstructural evolution in ideal grain growth—general statistics. *Acta Materialia*, 48(6):1297–1311, 2000.
- [11] CE Krill Iii and L-Q Chen. Computer simulation of 3-d grain growth using a phase-field model. *Acta materialia*, 50(12):3059–3075, 2002.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] Peter Streitenberger and Dana Zöllner. Effective growth law from three-dimensional grain growth simulations and new analytical grain size distribution. *Scripta materialia*, 55(5):461–464, 2006.
- [15] S Hilgenfeldt, AM Kraynik, DA Reinelt, and JM Sullivan. The structure of foam cells: Isotropic plateau polyhedra. *EPL (Europhysics Letters)*, 67(3):484, 2004.
- [16] Robert D MacPherson and David J Srolovitz. The von neumann relation generalized to coarsening of three-dimensional microstructures. *Nature*, 446(7139):1053–1055, 2007.
- [17] 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.
- [18] Peter W Voorhees. The theory of ostwald ripening. *Journal of Statistical Physics*, 38(1-2):231–252, 1985.
- [19] JA Marqusee. Dynamics of late stage phase separations in two dimensions. *The Journal of chemical physics*, 81(2):976–981, 1984.
- [20] Jian Hua Yao, KR Elder, Hong Guo, and Martin Grant. Ostwald ripening in two and three dimensions. *Physical Review B*, 45(14):8173, 1992.

- [21] Jérôme Lambert, Isabelle Cantat, Renaud Delannay, Anne Renault, François Graner, James A Glazier, Igor Veretennikov, and Peter Cloetens. Extraction of relevant physical parameters from 3d images of foams obtained by x-ray tomography. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 263(1):295–302, 2005.
- [22] S Hutzler, D Weaire, and F Bolton. The effects of plateau borders in the two-dimensional soap froth iii. further results. *Philosophical Magazine B*, 71(3):277–289, 1995.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] Jérôme Lambert, Isabelle Cantat, Renaud Delannay, Rajmund Mokso, Peter Cloetens, James A Glazier, and François Graner. Experimental growth law for bubbles in a moderately “wet” 3d liquid foam. *Physical review letters*, 99(5):058304, 2007.
- [26] Ismael Fortuna. Dinâmica de crescimento de espumas molhadas. Master’s thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, 2010.
- [27] Nathan Isert. *Dynamics of levitated foams*. PhD thesis, 2013.
- [28] James A Glazier and François Graner. Simulation of the differential adhesion driven rearrangement of biological cells. *Physical Review E*, 47(3):2128, 1993.
- [29] Ariel Balter James A. Glazier and Nikodem J. Poplawski. Ii. 1 magnetization to morphogenesis: A brief history of the Glazier-Greaner-Hogeweg model. *Single-cell-based models in biology and medicine*, page 79, 2007.
- [30] 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.
- [31] Jonathan F Li and John Lowengrub. The effects of cell compressibility, motility and contact inhibition on the growth of tumor cell clusters using the Cellular Potts Model. *Journal of theoretical biology*, 343:79–91, 2014.

- [32] Florence Elias François Graner Reinhard Höhler Opliver Pitois Florence Rouyer Arnaud Saint-Jalmes S.J. Cox Isabelle Cantat, Sylvie Cohen-Addad. *Foams, Structure and Dynamics*, volume 1 of 1, chapter 2 - Foam at Equilibrium. Oxford University Press, 1, 1 edition, 1 2013. 1.
- [33] Joseph Plateau. *Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires*, volume 2. Gauthier-Villars, 1873.
- [34] D Weaire, SJ Cox, and K Brakke. Liquid foams. *Cellular Ceramics*. Wiley, Weinheim, 2005.
- [35] W.W. Mullins and Jorge Viñals. Self-similarity and growth kinetics driven by surface free energy reduction. *Acta metallurgica*, 37(4):991–997, 1989.
- [36] 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.
- [37] WW Mullins. The statistical self-similarity hypothesis in grain growth and particle coarsening. *Journal of Applied Physics*, 59(4):1341–1349, 1986.
- [38] Ernst Ising. Beitrag zur theorie des ferromagnetismus. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 31(1):253–258, 1925.
- [39] Renfrey Burnard Potts. Some generalized order-disorder transformations. In *Mathematical proceedings of the cambridge philosophical society*, volume 48, pages 106–109. Cambridge University Press, 1952.
- [40] Elizabeth A Holm, James A Glazier, David J Srolovitz, and Gary S Grest. Effects of lattice anisotropy and temperature on domain growth in the two-dimensional Potts model. *Physical Review A*, 43(6):2662, 1991.
- [41] J Wejchert, D Weaire, and JP Kermode. Monte carlo simulation of the evolution of a two-dimensional soap froth. *Philosophical Magazine B*, 53(1):15–24, 1986.
- [42] 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, 2012.

-
- [43] Maciej H Swat, Julio Belmonte, Randy W Heiland, Benjamin L Zaitlen, James A Glazier, and Abbas Shirinifard. CompuCell3d reference manual version 3.7. 4.
- [44] Julius Ashkin and Edward Teller. Statistics of two-dimensional lattices with four components. *Physical Review*, 64(5-6):178, 1943.
- [45] 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.
- [46] Robert Phelan, Denis Weaire, and Kenneth Brakke. Computation of equilibrium foam structures using the surface evolver. *Experimental Mathematics*, 4(3):181–192, 1995.
- [47] Juliano Ferrari Gianlupi. Influência de características físicas ou computacionais na simulação de topologia e evolução temporal de espumas molhadas - programa de graduação em física - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.
- [48] Sílvio RA Salinas. *Introdução a física estatística vol. 09*. Edusp, 1997.